



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

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

Estudio de interacciones intermoleculares mediante
moléculas multifuncionales

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Rafael León Zárate

Dr. Jesús Valdés Martínez

Instituto de Química

Ciudad de México, Septiembre de 2021



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

**Estudio de interacciones intermoleculares
mediante moléculas multifuncionales**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Rafael León Zárate

Dr. Jesús Valdés Martínez

Instituto de Química



Ciudad de México, Septiembre de 2021

Este trabajo se realizó en el laboratorio 1-1 del Departamento de Química Inorgánica, en el Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Jesús Valdés Martínez y con el apoyo de la beca otorgada por el CONACYT con número de becario 295066.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este proyecto han sido documentados en el siguiente artículo y simposio:

- A) Rafael León-Zárata and Jesús Valdés-Martínez. Controlling π - π interactions through coordination bond formation: assembly of 1-D chains of acac-based coordination compounds. *Cryst. Growth Des.*, 2021, 21, 3756-3769.
- B) Rafael León-Zárata. *Aromatic interactions in crystal networks of 3-phenylethynyl-pyridine derivatives*. Simposio del Instituto de Química 2019.

Jurado asignado

Presidente	Dr. Anatoli Iatsimirski	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dra. María del Jesús Rosales Hoz	CINVESTAV, IPN
Vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Ivan Castillo Pérez	Instituto de Química, UNAM
Secretario	Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina	Instituto de Química, UNAM

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Instituto de Química donde realicé mis estudios de doctorado.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi tutor, el Dr. Jesús Valdés Martínez por la confianza y libertad para realizar los experimentos necesarios durante mis estudios.

A los miembros de mi comité tutor, la Dra. Martha V. Escárcega Bobadilla y el Dr. Braulio V. Rodríguez Molina por el tiempo dedicado a este proyecto, las aportaciones hechas y el apoyo experimental brindado.

A Dr. Andrés Aguilar Granda por el apoyo técnico para las síntesis hechas a través de acoplamientos de Sonogashira.

Al Dr. Rubén A. Toscano y al M. Simón Hernández Ortega por los experimentos de difracción de rayos X de monocristal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, número de becario 295066.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA), proyecto PAPIIT IN214919

A los miembros del jurado:

- Dr. Anatoli Iatsimirski
- Dra. María del Jesús Rosales Hoz
- Dr. Rafael Moreno Esparza[†]
- Dr. Ivan Castillo Pérez
- Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina

Índice

Compuestos sintetizados	x
Abreviaturas y acrónimos	xii
1. Introducción	1
2. Marco teórico.	2
2.1. Ingeniería de cristales.	2
2.1.1. Enlace de hidrógeno.	3
2.1.2. Enlace de halógeno.	5
2.1.3. Interacciones aromáticas.	7
2.1.4. El sintón supramolecular.	9
2.2. Caracterización de interacciones intermoleculares.	11
2.2.1. Caracterización geométrica.	12
2.2.1.1. Superficies de Hirshfeld.	12
2.2.2. Análisis de interacciones no-covalentes (NCIplot).	15
2.2.3. Análisis topológico de la densidad electrónica.	17
2.2.4. Energía de interacción intermolecular y corrección por superposición de base.	22
2.3. Software para el estudio de estructuras cristalinas.	23
2.3.1. Mercury y Olex ²	23
2.3.2. Crystal Explorer.	23
2.3.3. NCIPLLOT y CRITIC2.	24
2.3.4. Multiwfn.	24
2.3.5. Gaussian.	24
2.3.6. SHELX y ShelXle.	25
3. Antecedentes	26
3.1. Control sobre interacciones aromáticas en redes cristalinas.	26
3.1.1. Interacciones perfluorofenil···fenil.	26
3.1.2. Interacciones N-metilpiridinio···fenil.	27
3.1.3. Interacciones aromáticas y compuestos de coordinación.	27
3.2. Redes cristalinas derivadas de feniletinil-piridinas	29
3.3. Redes cristalinas de compuestos de coordinación derivados de acetilacetato.	31
4. Diseño de interacciones aromáticas para el autoensamble de compuestos de coordinación	33
5. Hipótesis	36

6. Objetivos	37
6.1. Objetivos particulares	37
7. Desarrollo experimental	38
7.1. Síntesis de 3-feniletinil-piridina y sus derivados.	38
7.2. Síntesis de compuestos de coordinación derivados de 3-feniletinil-piridina y acetilacetonato.	41
7.3. Cálculos computacionales.	43
7.3.1. Cálculo de la estructura electrónica.	43
7.3.2. Análisis NCIplot sobre celdas cristalinas.	44
7.3.3. Análisis AIM y NCIplot sobre compuestos de coordinación aislados.	44
7.3.4. Mapa de Potencial Electrostático Molecular.	44
8. Resultados y discusión.	45
8.1. Estructuras cristalinas derivadas de 3-feniletinil-piridina.	45
8.1.1. 3-(4-Clorofeniletinil)-piridina (3).	46
8.1.2. 3-(4-Bromofeniletinil)-piridina (4).	51
8.1.3. 3-(4-Iodofeniletinil)-piridina (5).	56
8.2. Estructuras cristalinas de compuestos de coordinación derivados de acetilacetonato y 3-(4-halofeniletinil)-piridinas.	62
8.2.1. Cadenas 1-D a través de interacciones aromáticas de compuestos de coordinación.	69
9. Conclusiones	78
9.1. Derivados de la 3-feniletinil-piridina	78
9.2. Compuestos de coordinación	78
Bibliografía	79
10. Anexos	88
A. Cocristales derivados de 3-feniletinil-piridina y ácidos benzoicos.	88
B. Espectrometría de Masas.	95
C. Resonancia Nuclear Magnética.	100
D. Espectroscopia Infrarroja.	105
E. Datos Cristalográficos.	115
F. Archivos de entrada para cálculos computacionales.	125

Resumen

Este proyecto contribuye con el entendimiento de la química supramolecular de moléculas derivadas de la 3-feniletinil-piridina y sus compuestos de coordinación en el contexto de la ingeniería de cristales.

Presentamos la síntesis a través del acoplamiento de Sonogashira de cinco derivados de la 3-feniletinil-piridina de los cuales en tres ocasiones se obtuvieron monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X. Las mismas moléculas se utilizaron en la síntesis mediante molienda asistida por gotas de disolvente (CH_2Cl_2) de compuestos de coordinación derivados de acetilacetonato en los cuales los derivados de la 3-feniletinil-piridina actúan como ligantes enlazados al centro metálico a través del átomo de nitrógeno del anillo de piridina.

En las redes cristalinas de los ligantes libres (3-feniletinil-piridinas) observamos una gran variedad de interacciones aromáticas sin una relación clara entre ellas y los sustituyentes ($X=\text{Cl}$, Br , I) en el grupo fenilo. Por otro lado, en las redes cristalinas de los compuestos de coordinación hay un comportamiento supramolecular muy homogéneo pues en todos los casos (7 redes cristalinas) se obtienen cadenas 1-D a través de interacciones aromáticas entre los ligantes derivados de piridina. La enorme diferencia entre la geometría de las interacciones aromáticas en las redes cristalinas de las 3-feniletinil-piridinas libres y cuando están coordinadas la explicamos a través de los mapas de Potencial Electroestático Molecular calculado sobre todos los compuestos cristalinos obtenidos y que muestran un potencial positivo sobre los anillos de piridina coordinados al centro metálico lo cual permite la formación de interacciones aromáticas con el anillo de fenilo de una manera controlada gracias a una complementaridad electrostática.

Abstract

This work contributes to the understanding of the supramolecular chemistry of 3-phenylethynyl-pyridine derivatives in the context of crystal engineering.

We present the synthesis of 3-phenylethynyl-pyridine derivatives through the Sonogashira coupling and we obtained single crystals in three occasions. We, also, used these molecules to synthesize acac-based coordination compounds through liquid assisted grinding where the pyridine derivatives were coordinated through the nitrogen atom of the pyridine ring.

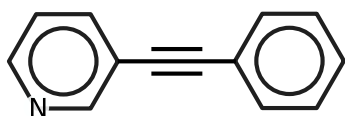
In the crystal networks of the free pyridines there is a wide variety of aromatic interactions and we do not see any logical trend relating the substituent in the phenyl ring with these interactions. On the other hand, the crystal networks of coordination compounds show a very homogeneous supramolecular behavior since in all of the seven crystals obtained we observe 1-D chains formed through similar aromatic interactions between the pyridine ligands.

We explained the gain in control over the geometries of aromatic interactions through the Molecular Electrostatic Potential (MEP) maps calculated over all of the obtained crystals which show that the coordinated pyridine rings have a positive MEP that allows interactions with the phenyl rings which have a negative MEP.

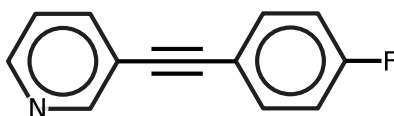
Compuestos sintetizados

Dentro de un recuadro morado están resaltados los compuestos de los cuales obtuve monocristales adecuado para su estudio por difracción de rayos X.

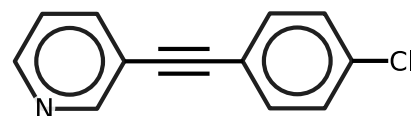
Estructuras químicas y nombres de las moléculas sintetizadas.



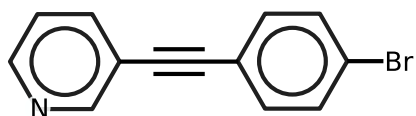
3-(feniletinil)-piridina
(1)



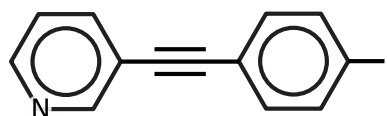
3-(4-fluorofeniletinil)-piridina
(2)



3-(4-clorofeniletinil)-piridina
(3)

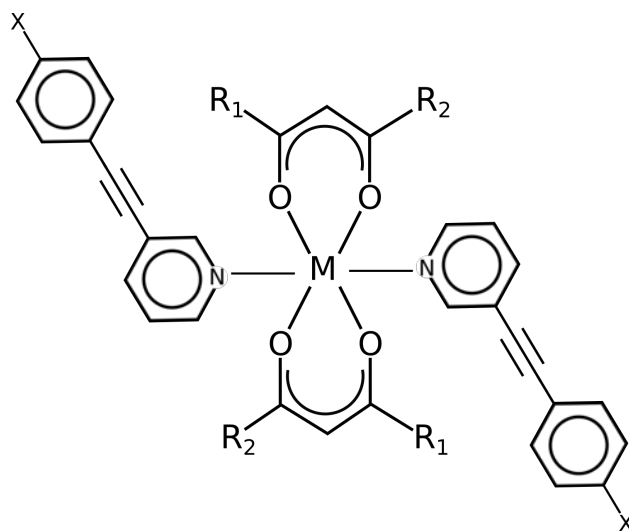


3-(4-bromofeniletinil)-piridina
(4)



3-(4-iodofeniletinil)-piridina
(5)

Compuestos de coordinación derivados de acetilacetonato.



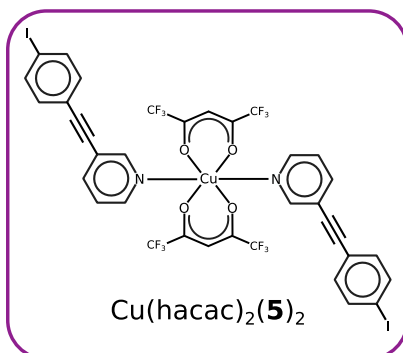
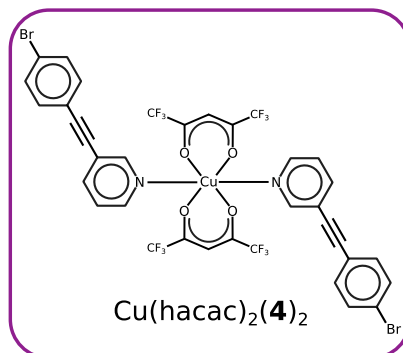
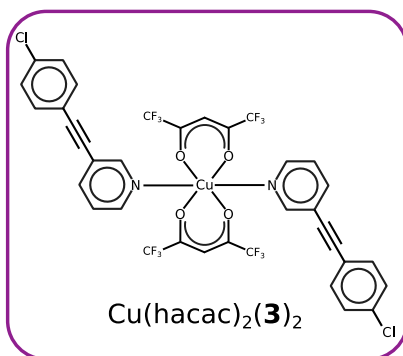
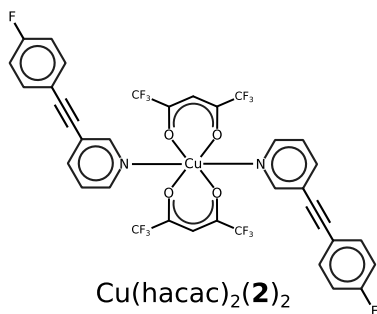
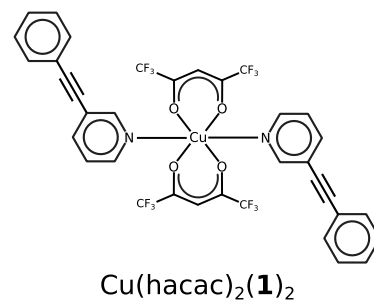
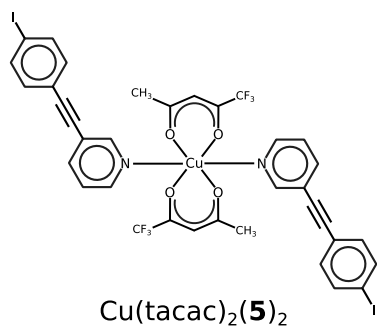
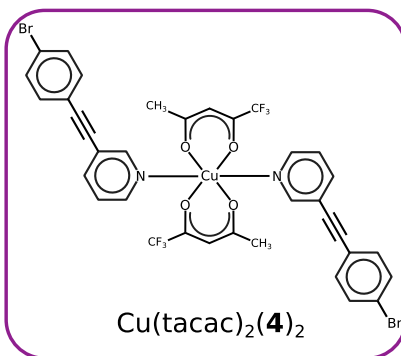
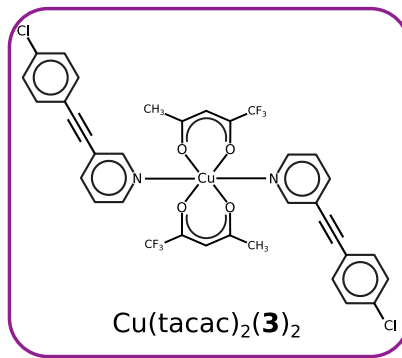
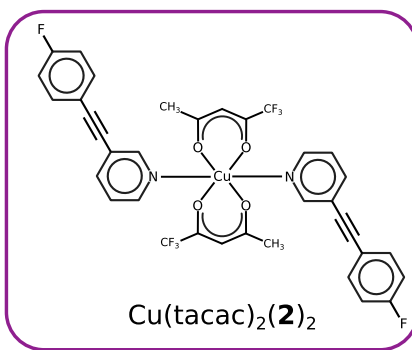
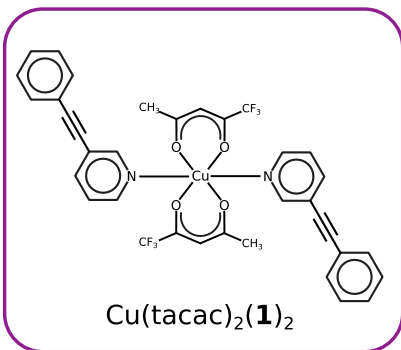
M=Cu(II), Ni(II), Co(II)

R₁=CH₃, CF₃

R₂=CH₃, CF₃

X=H, F, Cl, Br, I

Estructuras químicas y acrónimos de los compuestos de coordinación sintetizados derivados de cobre(II).



Abreviaturas y acrónimos

1-D	una dimensión
Å	Ángstrom, 1×10^{-10} m
acac	acetilacetato
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AIM	<i>Atoms In Molecules</i> / Átomos en Moléculas, análisis de
BCP	<i>Bond Critical Point</i> /Punto Crítico de Enlace
BSSE	<i>Basis Set Superposition Error</i> /Error por Superposición de Base
Cg(1)	centroide del anillo de piridina
Cg(2)	centroide del anillo de fenilo
Cg(1)-Cg(2)	centroide...centroide, distancia
CCP	<i>Cage Critical Point</i> /Punto Crítico de Caja
CP	<i>Critical Point</i> /Punto Crítico
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i> /base de datos estructurales de Cambridge
DART+	Direct Analysis in Real Time/Análisis Directo en Tiempo Real, en E. M.
d_e	distancia desde la superficie de Hirshfeld hacia el átomo exterior más cercano
d_i	distancia desde la superficie de Hirshfeld hacia el átomo interior más cercano
d_{norm}	distancia normalizada
D_e	energía de disociación del enlace de hidrógeno
δ	desplazamiento químico
$\nabla\rho(r)$	primera derivada de la densidad electrónica
E_{HB}	Energía del enlace de hidrógeno
E_{int}^{CP}	Energía de interacción con corrección por superposición de base
E.M.	Espectrometría de Masas
g	gramos
hacac	hexafluoroacetilacetato
HB	Hydrogen Bond/enlace de hidrógeno
IR	Espectroscopia Infrarroja
HBCP	Hydrogen Bond Critical Point/Punto Crítico de Enlace de hidrógeno
MEP	Molecular Electrostatic Potential/Potencial Electrostático Molecular
MOFs	Metal-Organic Frameworks/Estructuras Metal-Orgánicas
mg	miligramos
mmol	milimol
m/z	relación masa-carga
p. f.	punto de fusión
ppm	partes por millón

QTAIM	Quantum Theory of Atoms In Molecules/Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas
NCIplot	Interacciones No-covalentes, análisis de
r_i^{vdw}	radio de van der Waals del átomo i
RMN ^1H	Resonancia Nuclear Magnética de protón
RMN ^{13}C	Resonancia Nuclear Magnética de carbono
R_1	grado de concordancia entre los modelos observado y calculado
$\rho(r)$	densidad de probabilidad electrónica
s	gradiente reducido de la densidad
σ	firma, en el marco QTAIM
tacac	trifluoroacetilacetato
θ	ángulo entre los planos que contienen a dos anillos aromáticos que forman una interacción intermolecular
ω	rango, en el marco QTAIM
wR_2	grado de concordancia entre el cuadrado de los factores de estructura calculados y observados
XB	Halogen Bond/enlace de halógeno
$V(r)$	densidad de energía potencial
Z	número de moléculas por celda unidad
Z'	número de moléculas ó fragmentos moleculares cristalográficamente independientes en una estructura cristalina (unidad asimétrica)

1. Introducción

La ingeniería de cristales es una rama de la química supramolecular que se dedica al entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del estado sólido y la utilización de dicho entendimiento para la síntesis de redes cristalinas nuevas. Sin embargo, acomodar bajo diseño a las moléculas dentro de una red cristalina es un problema muy complejo pues el proceso de cristalización involucra un balance sutil entre diferentes interacciones intermoleculares.

Los enlaces de hidrógeno y halógeno han sido las interacciones intermoleculares más utilizadas en ingeniería de cristales pues son las más fuertes y direccionales, sin embargo, las interacciones aromáticas también han sido utilizadas a pesar de que no hay muchas estrategias para controlar su geometría de interacción.

Particularmente, las moléculas derivadas de piridina han sido utilizadas para sintetizar redes cocrystalinas pues el nitrógeno del anillo aromático puede ser un buen aceptor de enlaces de hidrógeno y halógeno pero también han sido sintetizadas con derivados perfluorados de las 3 y 4-feniletinil-piridinas a través de interacciones perfluorofenil-fenil. Cuando los derivados de piridina son utilizados como ligantes a través de la formación del enlace de coordinación entre el átomo de nitrógeno y el centro metálico, se ha podido dirigir el autoensamble de compuestos de coordinación a través de enlaces de hidrógeno ó halógeno que pueden establecer los grupos funcionales de los ligantes derivados de piridina.

Específicamente, el autoensamble de compuestos de coordinación en cadenas 1-D a través de interacciones exclusivamente aromáticas no ha sido reportado, pero en algunas redes cristalinas hay evidencia de que puede llevarse a cabo sobre todo si tomamos en cuenta que a través de la formación del enlace de coordinación los anillos de piridina de los ligantes se pueden polarizar de tal manera que establezca interacciones aromáticas con anillos no polarizados. En este trabajo exploramos esta nueva aproximación para controlar la geometría de las interacciones aromáticas a través de derivados de la 3-feniletinil-piridina a las que llamamos *moléculas multifuncionales* ya que pueden establecer diferentes interacciones intermoleculares y por que pueden ser utilizadas para la síntesis de redes cristalinas diversas.

2. Marco teórico.

2.1. Ingeniería de cristales.

La ingeniería de cristales es una rama de la química supramolecular y la han definido como “El entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino y la utilización de dicho entendimiento en el diseño de nuevos sólidos cristalinos con propiedades físicas y químicas específicas”^[1]. Entonces, la ingeniería de cristales tiene tres actividades principales:

- 1) Entender de las interacciones intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas dentro de un cristal.
- 2) Desarrollar de estrategias mediante las cuales se obtengan empaquetamientos cristalinos diseñados.
- 3) Ajustar de las propiedades cristalinas para lograr una función determinada.

Sabemos que la estructura cristalina, es decir, la forma en la que las moléculas se acomodan dentro de un cristal, está estrechamente relacionada con las propiedades físicas y químicas del cristal. La forma en que las moléculas se acomodan dentro de un cristal depende de como interactúan entre ellas, es decir, de que interacciones intermoleculares las unen.

Es evidente que las interacciones intermoleculares son un tema central en la ingeniería de cristales pues la construcción diseñada de un cristal a partir de componentes moleculares implica un conocimiento detallado y preciso de las propiedades químicas y geométricas de estas interacciones^[2].

Las interacciones intermoleculares más utilizadas en la ingeniería de cristales son las más fuertes y direccionales, por ejemplo, los enlaces de hidrógeno (HB), los enlaces de halógeno (XB) e interacciones dipolo-dipolo, pero no son las únicas pues también se han utilizado las interacciones aromáticas a pesar de que son menos fuertes y direccionales.

Interacción	Energía (kJ/mol)	Ejemplo
ión-ión	200-300	cloruro de tetrabutilamonio
ión-dipolo	50-200	[15]corona-5 sodio
dipolo-dipolo	5-50	acetona
enlace de hidrógeno	4-120	agua
cación- π	5-80	K ⁺ en benceno
π - π	0-50	grafito
van der Waals	< 5	empaquetamiento en cristales moleculares

Tabla 1: Interacciones intermoleculares (adaptada de “Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de J. W. Steed; D. R. Turner y K. J. Wallace^[3]).

En la Tabla 1 hay un resumen con las interacciones intermoleculares y su energía, ordenadas por la magnitud de la energía de interacción. A continuación describo las interacciones intermoleculares que son más importantes para este trabajo.

2.1.1. Enlace de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno ha sido llamado la “llave maestra en química supramolecular”^[4] y es, sin duda, la interacción no covalente más importante en el diseño de arquitecturas supramoleculares debido a su fuerza y direccionalidad^[3]. Es un tipo de interacción dipolo-dipolo y la IUPAC lo ha definido como *una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o un fragmento molecular, D-H donde D es más electronegativo que H, y un átomo o grupo de átomos, A, en la misma o diferente molécula y hay evidencia de la formación del enlace de hidrógeno*^[5]. D se conoce como el donador de enlace de hidrógeno y A es el aceptor. En el enlace covalente D-H el átomo D atrae parcialmente la densidad electrónica y desprotege al átomo H que ahora puede interactuar con pares de electrones libre ó electrones π polarizables^[6], Figura 1.

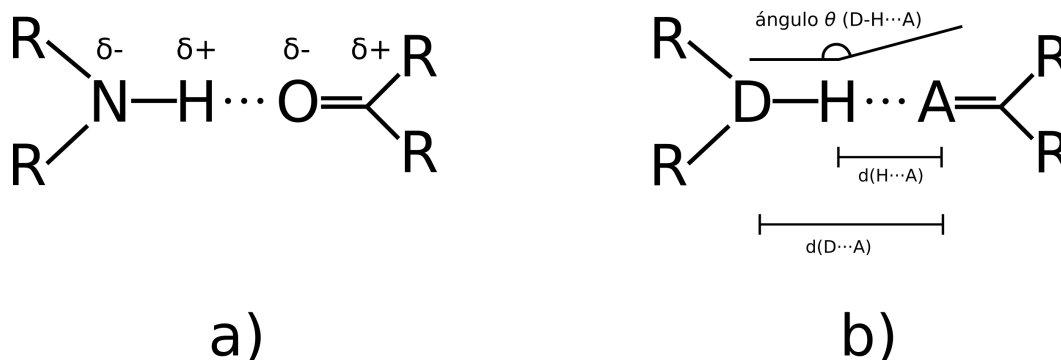


Figura 1: Enlace de hidrógeno: a) como producto de una interacción dipolo-dipolo y b) parámetros geométricos que lo caracterizan.

G. Jeffrey dividió a los enlaces de hidrógeno en tres categorías de acuerdo con la energía de la interacción, Tabla 2.

Tipo de enlace de hidrógeno	d(D...A) (Å)	d(H...A) (Å)	ángulo θ D-H...A (°)	ejemplos
fuerte	2.2-2.5	1.2-1.5	175-180	$[\text{F}-\text{H}-\text{F}]^-$, esponjas de hidrógeno
moderado	2.5-3.2	1.5-2.2	130-180	ácidos, alcoholes, ADN
débil	3.2-4.0	2.2-3.2	90-150	C-H...Y, O-H... π

Tabla 2: Características geométricas de los tres tipos de enlace de hidrógeno de acuerdo con G. Jeffrey (adaptada de “Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de J. W. Steed; D. R. Turner y K. J. Wallace^[3] y de “Crystal Engineering a Textbook de G. R. Desiraju; J. J. Vital y A. Ramanan^[4]).

Se ha observado que en los enlaces de hidrógeno moderados y fuertes (D-H...A) la distancia D...A es menor que la suma de sus radios de van der Waals^[4]. Este “acortamiento” de la distancia se puede tomar como un indicador confiable de la presencia de un enlace de hidrógeno.

Siguiendo con la geometría del enlace de hidrógeno pero ahora poniendo atención en el ángulo D-H...A, podemos ver que el ángulo de interacción tiende a 180° lo cual tiene mucho sentido si pensamos al enlace de hidrógeno como una interacción entre dipolos. En el enlace de hidrógeno D-H...A, la carga parcialmente positiva está sobre el átomo de hidrógeno y para que las dos cargas parciales negativas (D y A) se acerquen los más posible el átomo de hidrógeno tiene que apantallarlos efectivamente y eso se logra si se coloca justo en medio de los dos y, como consecuencia, genera un ángulo D-H...A de 180°.

Entre moléculas donde se puede formar más de un enlace de hidrógeno, además de los enlaces D-H...A, que se conocen como *interacciones primarias por enlace de hidrógeno* porque hay una interacción directa entre el donador y el aceptor del enlace, también pueden surgir las *interacciones secundarias por enlace de hidrógeno* pues se deben considerar los efectos que los grupos vecinos tienen sobre el enlace de hidrógeno. Las cargas parciales sobre grupos adyacentes pueden aumentar la fuerza del enlace por la atracción entre cargas diferentes ó disminuirla por la repulsión de cargas iguales^[3,7], Figura 2.

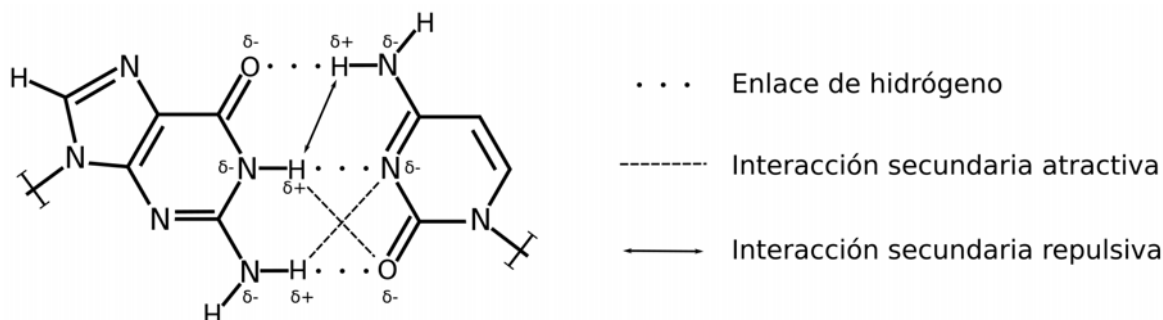


Figura 2: Interacciones primarias y secundarias de los enlaces de hidrógeno entre el par de bases guanina y citosina (adaptada de “Core concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry” de J. W. Steed; D. R. Turner y K. J. Wallace^[3]).

M. Etter describió tres reglas básicas sobre la formación de enlaces de hidrógeno en redes cristalinas, estas reglas surgieron gracias a la observación de muchas estructuras cristalinas y los enlaces de hidrógeno que contienen, las reglas de Etter^[8] son:

1. Todos los donadores y aceptores de protón fuertes formarán enlaces de hidrógeno.
2. Los enlaces de hidrógeno intramoleculares de seis miembros se formarán antes que los intermoleculares.
3. Después de la formación de enlaces de hidrógeno intramoleculares, los donadores y aceptores de protones restantes formarán enlaces de hidrógeno intermoleculares entre ellos.

2.1.2. Enlace de halógeno.

Cuando un átomo de halógeno está enlazado covalentemente a otro átomo ó grupo de átomos su densidad electrónica tiene una distribución anisotrópica^[9] y esto permite distinguir regiones electrofílicas y regiones nucleofílicas. Gracias a las regiones nucleofílicas, los átomos de halógeno pueden ser aceptores de enlaces de hidrógeno, pero en la región localizada a 180° del enlace covalente hay una región electrofílica que permite que los átomos de halógeno formen interacciones atractivas con átomos nucleofílicos. La región electrofílica se conoce como el hueco- σ y alrededor del átomo halógeno y ortogonalmente al enlace covalente hay una región nucleofílica que se conoce como el cinturón- π . De acuerdo con la IUPAC^[10], el enlace de halógeno se representa como: R-X \cdots Y, donde R-X es el donador de enlace de halógeno, X es cualquier halógeno con una región electrofílica y R es un grupo enlazado covalentemente a X. Y es el aceptor del enlace de halógeno, esta entidad molecular tiene, al menos, una región nucleofílica, Figura 3.

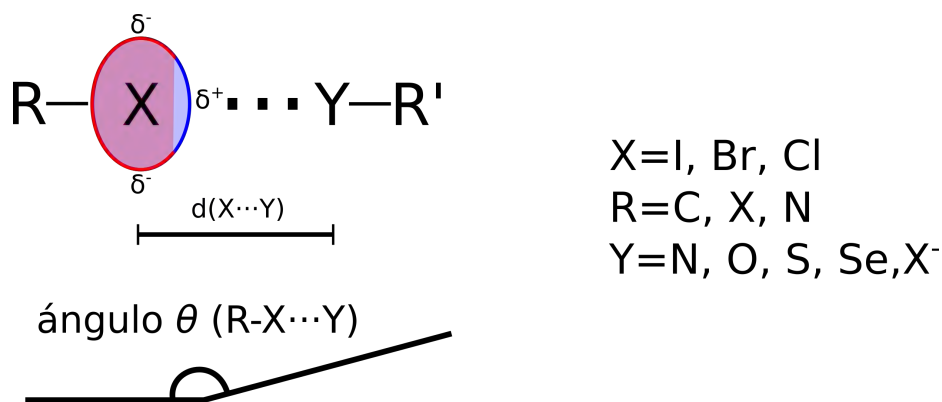


Figura 3: Representación del enlace de halógeno de acuerdo con la IUPAC^[10].

En el enlace de halógeno R-X \cdots Y, la distancia X \cdots Y debe ser menor a la suma de sus radios de van der Waals, el ángulo R-X \cdots Y tiende a 180°. R-X es, típicamente, I₂, Br₂, ICl, ClF, CBr₄, CHI₃, haloareno, haloheteroareno, 1-haloalquino, haloiminas, etc. Y es, típicamente, un átomo con pares de electrones libres, sistema π , anión, etc.

El hueco- σ aumenta de Cl hasta I, es decir, aumenta con la polarizabilidad del átomo de halógeno^[11] y la capacidad electrofílica de los átomos de halógeno se puede aumentar a través de grupos electroattractores.

En ingeniería de cristales, el enlace de halógeno ha sido ampliamente utilizado para sintetizar arquitecturas 1-D, 2-D y 3-D, para organizar cristales de un solo tipo de molécula ó más moléculas diferentes, Figura 4.

Cuando hay dos átomos de halógeno en contacto se pueden diferenciar dos geometrías de preferencia, Desiraju los clasificó como *contactos de halógeno*: tipo I ($\theta_1=\theta_2$, interacciones simétricas) y tipo II ($\theta_1 \approx 180^\circ$, $\theta_2 \approx 90^\circ$, interacción doblada). Los contactos de halógeno tipo I son una consecuencia del empaquetamiento compacto y no entran dentro de la definición del enlace de

halógeno de la IUPAC, por otro lado, el contacto de halógeno de tipo II es resultado de la interacción entre la región nucleofílica de un halógeno y la electrofílica de otro^[4] y este contacto se ajusta a la definición del enlace de halógeno de la IUPAC, Figura 5.

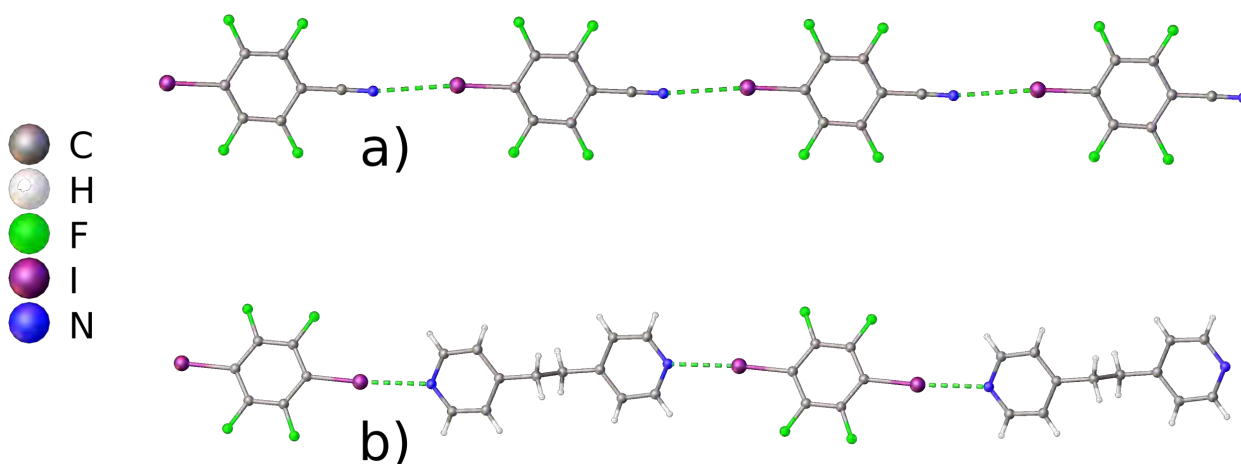


Figura 4: Enlace de halógeno dentro de redes cristalinas de: a) una molécula^[12] y b) un cocristal^[13].

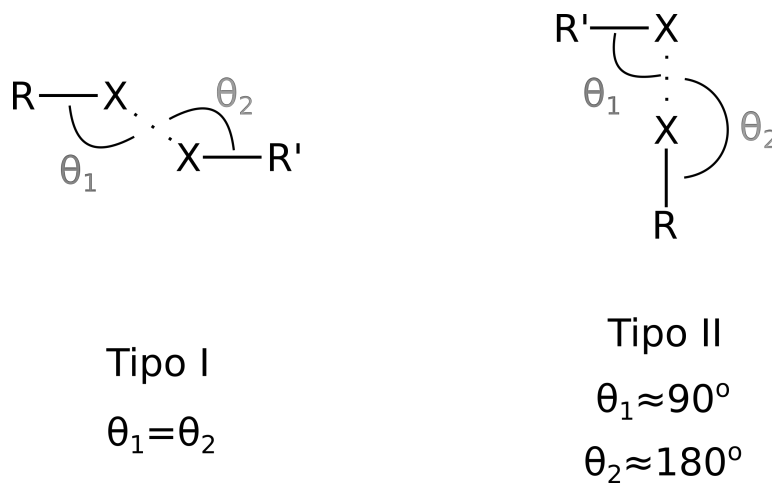


Figura 5: Tipos de contactos de halógeno^[4].

2.1.3. Interacciones aromáticas.

Las interacciones aromáticas son en contactos cortos entre anillos aromáticos y otros átomos o grupos de átomos. Podemos diferenciar fácilmente tres tipos de interacciones aromáticas^[14]: i) catión $\cdots\pi$, ii) anión $\cdots\pi$ y iii) $\pi\cdots\pi$ ^[3]. Estas interacciones surgen porque en los anillos aromáticos podemos encontrar diferentes regiones gracias a la distribución de la densidad electrónica. Por ejemplo, en el anillo de benceno encima y debajo del plano que forman los átomos de carbono hay regiones de mayor densidad electrónica que se conocen como nubes- π mientras en el propio anillo de átomos de carbono y los átomos de hidrógeno forman una región con falta de densidad electrónica que se conoce como el esqueleto- σ ^[7,15]. Gracias esto es sencillo explicar las geometrías de interacciones encontradas comúnmente en el estado sólido entre fragmentos aromáticos. En la Figura 6 podemos ver las interacciones que puede haber entre dos anillos de benceno, hay dos interacciones atractivas y una repulsiva. La interacción atractiva a) se conoce como interacción en forma de “T” y la interacción atractiva b) se conoce como “cara a cara desplazada”. En el inciso c) la interacción es repulsiva pues hay contacto entre las nubes- π de los anillos aromáticos, se conoce como interacción cara a cara eclipsada^[7].

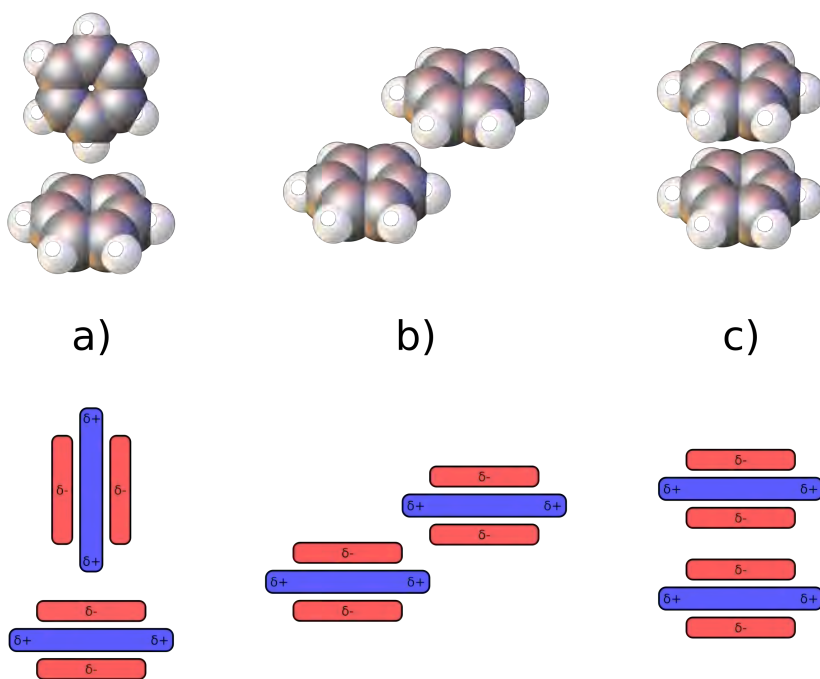


Figura 6: Geometría de interacción entre anillos aromáticos y su representación de acuerdo a la distribución de la densidad electrónica^[7,15].

En la configuración cara a cara desplazada la distancia típica centroide \cdots centroide está entre los 3.3 y 3.8 Å mientras que en la configuración en forma de “T” esa distancia puede llegar hasta los 5 Å^[7,14].

Para que la configuración en la Figura 6 c) sea atractiva un anillo aromático debe tener una nube- π rica en densidad electrónica y la nube- π del otro anillo debe ser deficiente en densidad

electrónica. Una aproximación para lograr esto es la perfluoración de un anillo aromático^[16–18], por ejemplo, el perfluorobenceno tiene una distribución de densidad electrónica diferente a la que tiene el benceno pues en la nube- π hay deficiencia de densidad electrónica ya que los átomos de flúor la atraen fuertemente, es decir, la nube- π es deficiente en densidad electrónica y el esqueleto- σ es rico en densidad electrónica. La distribución de la densidad electrónica se invierte con respecto al anillo de benceno, Figura 7.

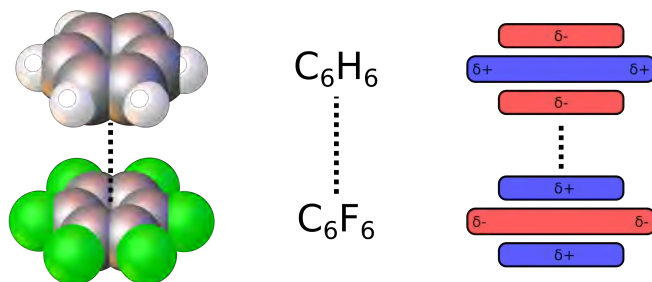


Figura 7: Interacción cara a cara entre un anillo de benceno y perfluorobenceno y su representación esquemática de acuerdo a la distribución de la densidad electrónica.

A través de estas geometrías de interacción entre anillos aromáticos, figuras 6 y 7, podemos describir cuatro tipos de empaquetamiento diferentes por la forma en que las moléculas se apilan a través de interacciones π - π aromáticas, Figura 8.

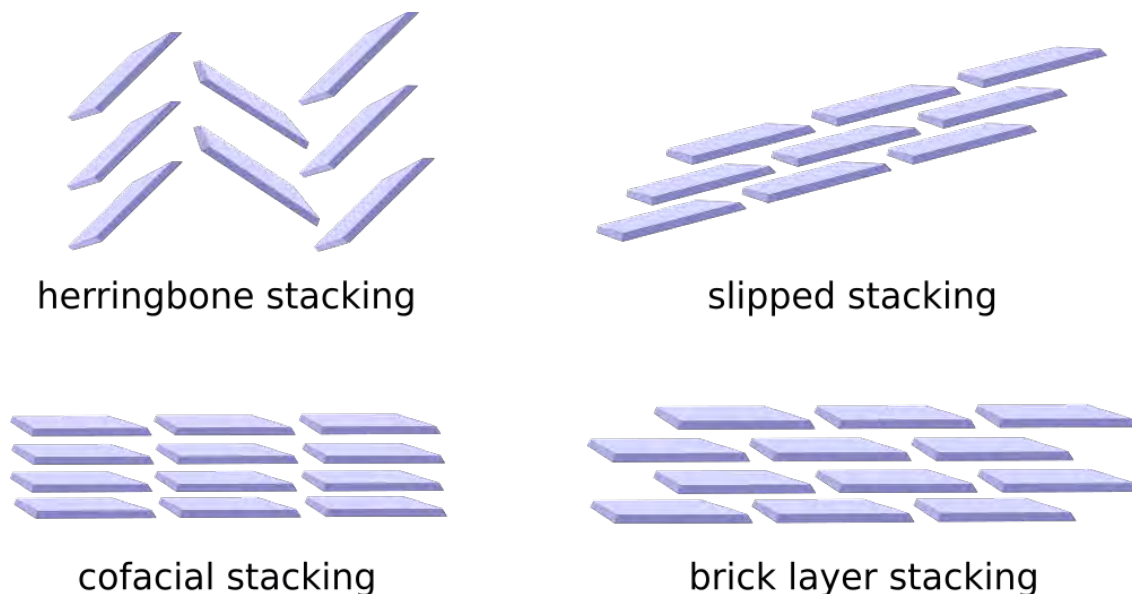


Figura 8: Los cuatro modos de empaquetamiento en cristales de moléculas aromáticas.

Geométricamente hay varios parámetros que pueden utilizarse para caracterizar a las interacciones aromáticas pero los más fáciles de determinar y los más utilizados son la distancia centroide...centroide (distancia $Cg(i)$ - $Cg(j)$), el ángulo (θ) que forman los planos que contienen a los anillos aromáticos que interactúan y la distancia de desplazamiento lateral, Figura 9.

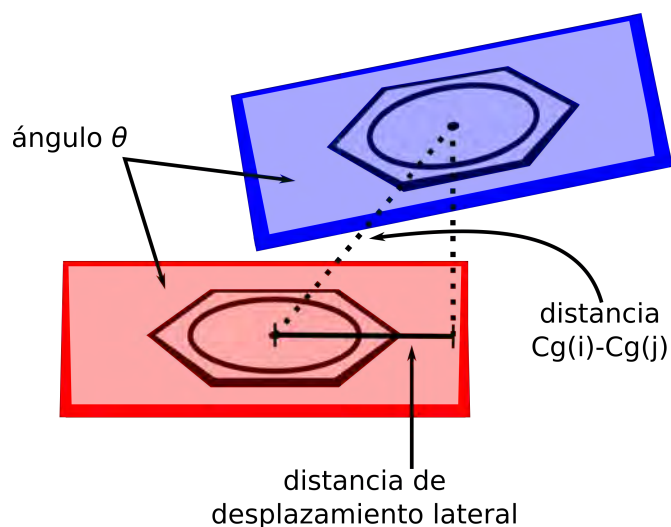


Figura 9: Parámetros geométricos para la caracterización de las interacciones entre anillos aromáticos, donde $Cg(i)-Cg(j)$ es la distancia centroide...centroide y θ es el ángulo entre los planos que contienen a los anillos aromáticos.

2.1.4. El sintón supramolecular.

En una red cristalina de moléculas discretas, las moléculas son nodos y estos nodos están unidos a través de interacciones intermoleculares. Es común que a las moléculas dentro de una red cristalina se les llame *tectones* y a las interacciones intermoleculares que los unen se les llame *sintones supramoleculares*^[7]. Entonces, un sintón supramolecular es un patrón de interacción recurrente en muchas redes cristalinas en las que aparezcan los mismos grupos funcionales^[3].

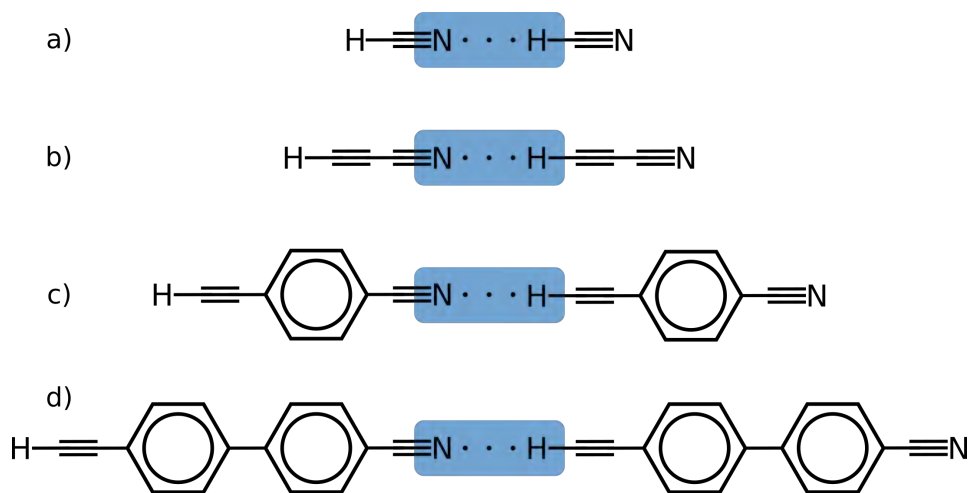


Figura 10: Sintón supramolecular presente en las redes cristalinas de a) cianuro de hidrógeno, b) cianoacetileno, c) 4-etinilbenceno y d) 4'-etinil-4-cianobifenil.

Por ejemplo, en la red cristalina del cianuro de hidrógeno (HCN) hay cadenas de moléculas unidas a través de enlaces de hidrógeno. En esta red, los nodos son las moléculas de $H-C \equiv N$ y la unión es la interacción $H^{\delta+} \cdots N^{\delta-}$. La misma interacción está presente en las redes cristalinas

del cianoacetileno, 4-etinilcianobenceno y el 4'-etinil-4-cianobifenil, Figura 10 . En este ejemplo, la conexión entre tectones (enlace de hidrógeno) es lo suficientemente robusta como para estar presente en diferentes redes cristalinas sin importar a que moléculas estén decorando los grupos funcionales alquino terminal y ciano. Por tanto, a la interacción $H^{\delta+} \cdots N^{\delta-}$ entre el grupo alquino y ciano lo podemos llamar sintón supramolecular^[4].

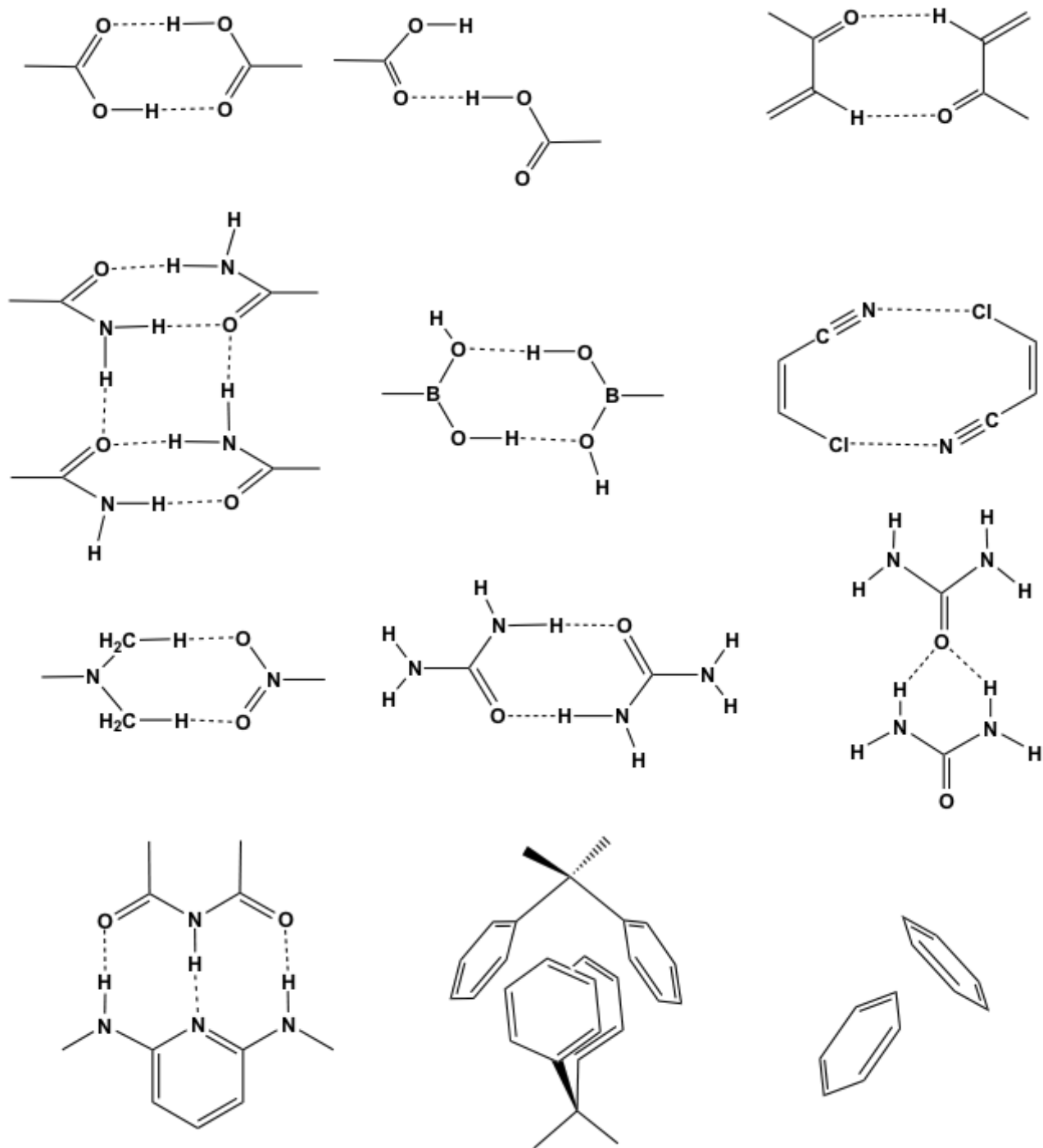


Figura 11: sintones supramoleculares utilizados comúnmente en ingeniería de cristales (tomada de “Crystal Engineering A Textbook” de G. Desiraju; J. J. Vittal y A. Ramanan^[4])

Los mejores sintones supramoleculares cuentan con las siguientes características^[4].

- Frecuentemente están presentes en un grupo dado de compuestos.
- Su formación es específica, es decir, la probabilidad de formación de un sintón particular es grande cuando están involucradas moléculas que contienen a los grupos funcionales adecuados.
- Si su desconexión produce grupos funcionales con alta probabilidad de formar un enlace intermolecular. Por ejemplo, el contacto corto C-H...H-C ocurre frecuentemente pero su desconexión no conduce a fragmentos útiles para la síntesis de nuevos cristales.

En la Figura 11, hay una muestra de los sintones supramoleculares más utilizados, podemos ver que están formados por grupos funcionales unidos por interacciones fuertes y direccionales, generalmente, el enlace de hidrógeno.

El concepto del sintón supramolecular, que fue propuesto por Desiraju, ha sido una herramienta muy poderosa para el diseño de sólidos cristalinos nuevos aunque, en principio, se puede aplicar en cualquier estado de la materia^[7].

2.2. Caracterización de interacciones intermoleculares.

En ingeniería de cristales la herramienta más útil y el sistema de estudio es el monocristal pues a partir de él podemos conocer, para una determinada sustancia, el sistema cristalino, el grupo espacial, la estructura y configuración molecular, las dimensiones de la celda, la red cristalina y, por supuesto, las interacciones intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas del cristal.

Puesto que el entendimiento de las interacciones intermoleculares y la utilización de dicho conocimiento para la síntesis de sólidos cristalinos nuevos es una parte clave en la ingeniería de cristales resulta muy útil caracterizar adecuadamente las interacciones intermoleculares en el estado sólido. A partir de las coordenadas atómicas obtenidas del experimento de difracción de rayos-X y su posterior solución y refinamiento, se pueden caracterizar las interacciones intermoleculares. En seguida están algunas formas de hacerlo:

- A partir de las coordenadas atómicas:
 - Geométrica: distancias y ángulos.
 - Análisis NCIplot: regiones de baja densidad electrónica y bajo gradiente reducido de la densidad. Aproximación promolecular. Sobre todo para interacciones intermoleculares pues el costo computacional es pequeño sin importar el número de moléculas de interés.

- A partir de la función de onda calculada sobre las coordenadas atómicas.
 - Análisis NCIPLOT: regiones de baja densidad electrónica y bajo gradiente reducido de la densidad. Análisis de la función de onda. Sobre todo para interacciones intramoleculares pues para sistemas de más de una molécula el costo computacional es muy grande.
 - Análisis topológico de la densidad electrónica: localización de puntos críticos y caminos de enlace.

2.2.1. Caracterización geométrica.

A partir de las coordenadas atómicas dentro de la celda unidad de un monocristal es sencillo medir distancias y ángulos entre átomos en la misma molécula o átomos en diferentes moléculas, de esta forma podemos saber si hay regiones o grupos funcionales en moléculas vecinas que tienen contactos cortos, es decir, si los átomos involucrados están a distancias menores a la suma de sus radios de van der Waals, lo cual se toma como criterio para decir que se forman interacciones intermoleculares atractivas^[4].

Muchos programas permiten la medición de distancias y ángulos, por ejemplo, Mercury-CSD^[19], Platon^[20], Olex2^[21], etc. En este trabajo lo hice con el programa Crystal Explorer 17.5^[22] porque los contactos cortos entre moléculas vecinas, es decir, las interacciones intermoleculares se pueden observar sobre la superficie de Hirshfeld como regiones con un color distinto o a través de complementariedad de colores y formas.

2.2.1.1. Superficies de Hirshfeld.

La superficie de Hirshfeld es el resultado de una partición de la densidad electrónica total de un cristal entre sus componentes moleculares^[23]. M. Spackman, basado en la partición propuesta por F. Hirshfeld^[24], define una función de peso para llevar a cabo dicha partición, Ecuación 1. En esta ecuación el numerador es la suma de las densidades electrónicas (ρ) de los átomos i en la molécula de interés (A) y el denominador es la misma suma pero sobre el cristal. Al numerador, Spackman, lo llama la densidad electrónica de la promolécula y al denominador la densidad electrónica del procrystal. La misma función de peso [$w_A(\mathbf{r})$] se puede escribir como en la Ecuación 2.

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\sum_{i \in \text{molécula } A} \rho_i^{at}(\mathbf{r})}{\sum_{i \in \text{cristal}} \rho_i^{at}(\mathbf{r})} \quad (1)$$

$$w_A(\mathbf{r}) = \rho_{\text{promolécula}}(\mathbf{r}) / \rho_{\text{procrystal}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

En las ecuaciones 1 y 2 las densidades electrónicas atómicas, $\rho_i(\mathbf{r})$, son funciones esféricas centradas en el núcleo, debido a esta aproximación surgen los términos densidad electrónica promolecular y procrystalina. Puesto que las densidades electrónicas atómicas tienen su máximo sobre

el núcleo y decaen exponencialmente lejos de él, la función de onda, $w_A(\mathbf{r})$, es continua y va desde 1 en el núcleo hasta cero lejos del núcleo. Cuando la función de peso es igual a 0.5, entonces surge la superficie de Hirshfeld. Si la función de peso es igual a 1, los volúmenes de moléculas vecinas se solaparían y no se podría distinguir entre regiones espaciales dominadas por una sola molécula.

Esta isosuperficie, $w_A(\mathbf{r}) = 0,5$, tiene varias ventajas^[25] pues envuelve a toda la molécula y garantiza la máxima proximidad entre moléculas vecinas pero sin solaparse y si hay huecos es por que la densidad electrónica en ese lugar no está dominada por ninguna molécula en particular. A diferencia otras superficies, como la de van der Waals o la de densidad electrónica, la superficie de Hirshfeld está definida por la molécula y por sus vecinas, es decir, contiene información acerca de las interacciones intermoleculares.

Sobre la superficie de Hirshfeld se pueden mapear diferentes propiedades, por ejemplo, la distancia desde la superficie hacia el átomo interior más cercano (d_i), la distancia desde la superficie hacia el átomo exterior más cercano (d_e), el índice de forma (*Shape Index*) y la distancia normalizada (d_{norm}).

Las propiedades *Shape Index* y d_{norm} son las más útiles para identificar las interacciones intermoleculares. Con la primera es fácil identificar interacciones $\pi \cdots \pi$ aromáticas gracias a que entre superficies vecinas se generan patrones complementarios tanto en color como en forma^[25]. Por otro lado, la propiedad d_{norm} da información acerca de todos los contactos cortos que una molécula específica tiene ya que se mapea gracias a las distancias hacia los átomos más cercanos en el interior y en exterior de la superficie de Hirshfeld pero esta distancia está normalizada por los radios de van der Waals de los átomos en cuestión, la distancia normalizada tiene la forma de la Ecuación 3. Donde r_i^{vdW} y r_e^{vdW} son los radios de van der Waals de los átomos más cercanos dentro y fuera de la superficie de Hirshfeld mientras que d_i y d_e son las distancias hacia dichos átomos^[26]. Además las distancias d_i y d_e se utilizan para generar una gráfica en dos dimensiones que es característica de cada cristal y, por ello, se conoce como *huella digital*^[27], a partir de esta gráfica se pueden cuantificar las diferentes interacciones intermoleculares.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad (3)$$

Sobre la superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} las regiones con color rojo indican contactos entre átomos dentro y fuera de la superficie con una distancia menor a la suma de sus radios de van der Waals y el color azul las regiones donde los contactos tienen distancias mayores comparados contra la misma suma.

En la Figura 12 está la estructura molecular de una imina derivada de piridina y la superficie de Hirshfeld generada alrededor de las moléculas de la celda unitaria.

Como ejemplo, en la Figura 13 mostramos las diferentes propiedades que se pueden mapear sobre la superficie de Hirshfeld.

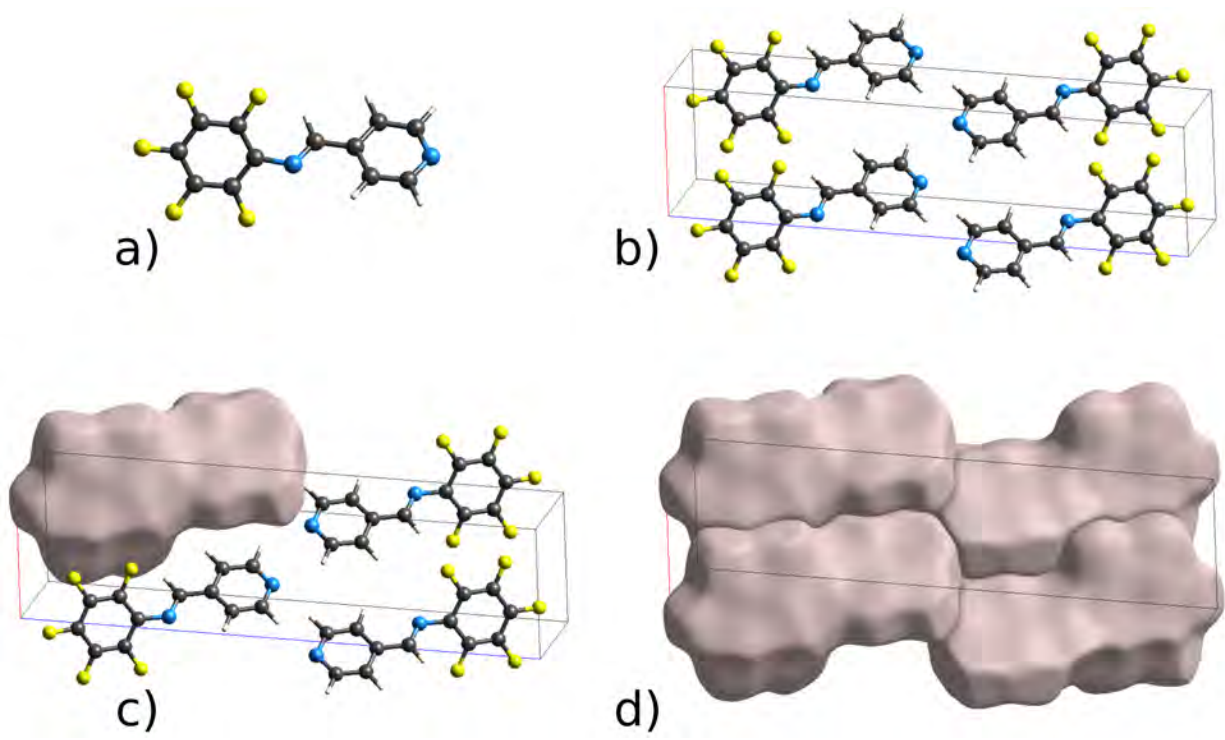


Figura 12: Imina derivada de piridina y pentafluorobenceno: a) estructura cristalina, b) celda unidad, c) superficie de Hirshfeld de una molécula dentro de la celda unidad y d) de todas las moléculas^[28].

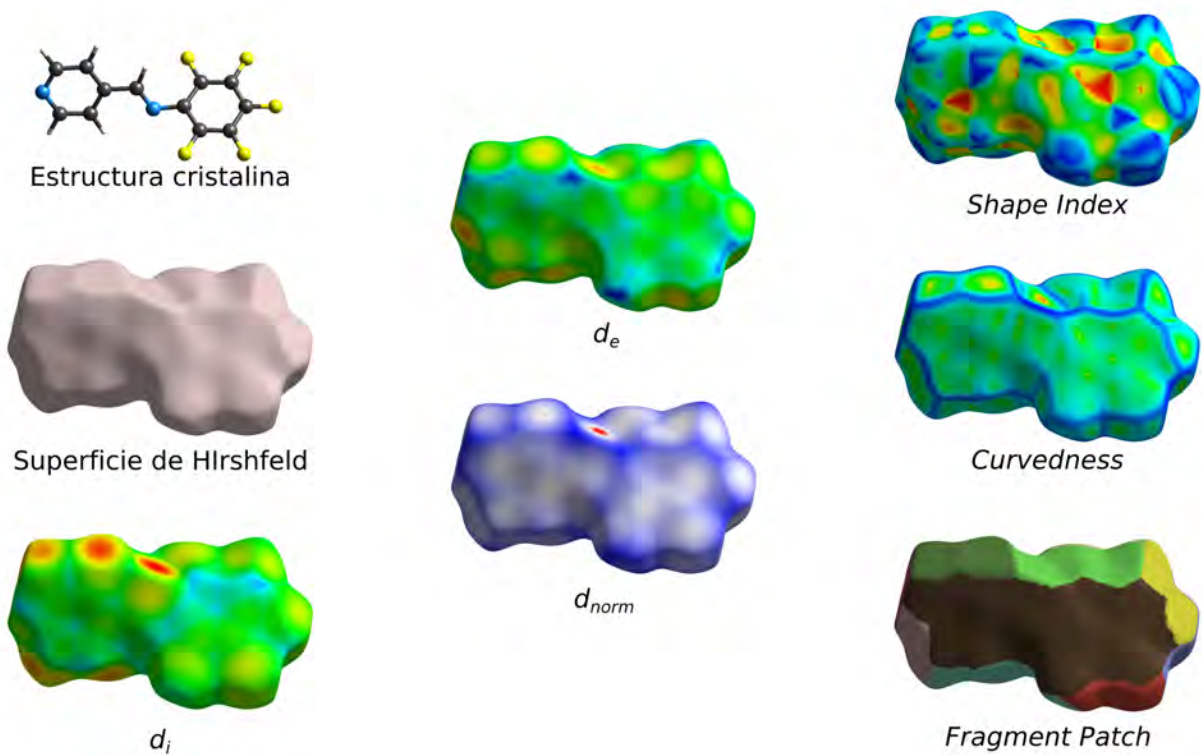


Figura 13: Estructura cristalina de una imina y su superficie de Hirshfeld mapeada con diferentes propiedades^[28].

2.2.2. Análisis de interacciones no-covalentes (NCIplot).

Otra manera de caracterizar las interacciones intermoleculares a partir de las coordenadas atómicas obtenidas del experimento de difracción rayos X es a través del análisis de interacciones no-covalentes. Este análisis está basado en la densidad electrónica y sus derivadas y proporciona una excelente representación de las interacciones de van der Waals, los enlaces de hidrógeno y la repulsión estérica en moléculas pequeñas^[29].

Este método de análisis solo requiere conocer la geometría de las moléculas que están interactuando y esta información es muy fácil de obtener a partir de los experimentos de difracción de rayos X.

La densidad electrónica (ρ) y el gradiente reducido de la densidad (s) son la parte central en el análisis NCIplot. De acuerdo con la teoría de funcionales de la densidad (DFT), de la densidad electrónica se pueden obtener todas las propiedades químicas de un sistema molecular. En la Ecuación 4 está definido el gradiente reducido de la densidad, y podemos ver que está relacionado con la primera derivada de la densidad electrónica^[30].

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(\mathbf{r})^{4/3}} \quad (4)$$

Con estas dos cantidades se puede obtener la gráfica de s vs ρ en donde se puede identificar las interacciones intermoleculares pues se presentan como espigas que tienen valores de s y ρ pequeños y que son característicos de las interacciones intermoleculares.

Si además, se utiliza el signo de la segunda derivada de la densidad electrónica (el Laplaciano de la densidad, $\nabla^2\rho$), se logra una mayor caracterización de las interacciones intermoleculares. El Laplaciano tiene tres valores propios (λ_i) que surgen de la matriz Hessiana de la densidad electrónica, entonces $\nabla^2\rho = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$, ($\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$) y los signos de estas componentes son muy útiles para caracterizar todos los tipos de enlace químico^[29]. Por ejemplo, en el núcleo la densidad electrónica alcanza un máximo local y los tres valores propios tienen signo negativo. Las regiones interatómicas entre átomos enlazados, es decir el enlace covalente, se caracterizan por tener dos valores negativos y uno positivo. Mientras que para las interacciones no-covalentes que son atractivas hay dos valores positivos (λ_1 y λ_3) y uno negativo (λ_2) y para las interacciones repulsivas todos los valores propios tienen signo positivo. Entonces si multiplicamos la densidad electrónica por el signo de λ_2 se pueden clasificar las interacciones intermoleculares no covalentes entre atractivas y repulsivas. De esta forma se obtiene la gráfica característica de este tipo de análisis [s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$].

Por ejemplo, si tomamos el cocrystal formado entre la imina de la Figura 12 y un ácido benzoi-co^[28] y se lleva a cabo el análisis NCIplot se obtienen todas las interacciones inter e intramoleculares que hay dentro de la celda unitaria del monocristal. En la Figura 14 a) están las superficies de interacción intermolecular y en 14 b) su gráfica [s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$] respectiva. Entre dos moléculas cercanas surge una superficie de interacción intermolecular, sobre ella las regiones en color azul

indican interacciones atractivas mientras que las de color rojo muestran interacciones repulsivas. Por otro lado, en la gráfica las espigas muestran a las interacciones intermoleculares, los valores negativos del $\text{signo}(\lambda_2)\rho$ corresponden con las interacciones atractivas y los valores positivos muestran las interacciones repulsivas^[29].

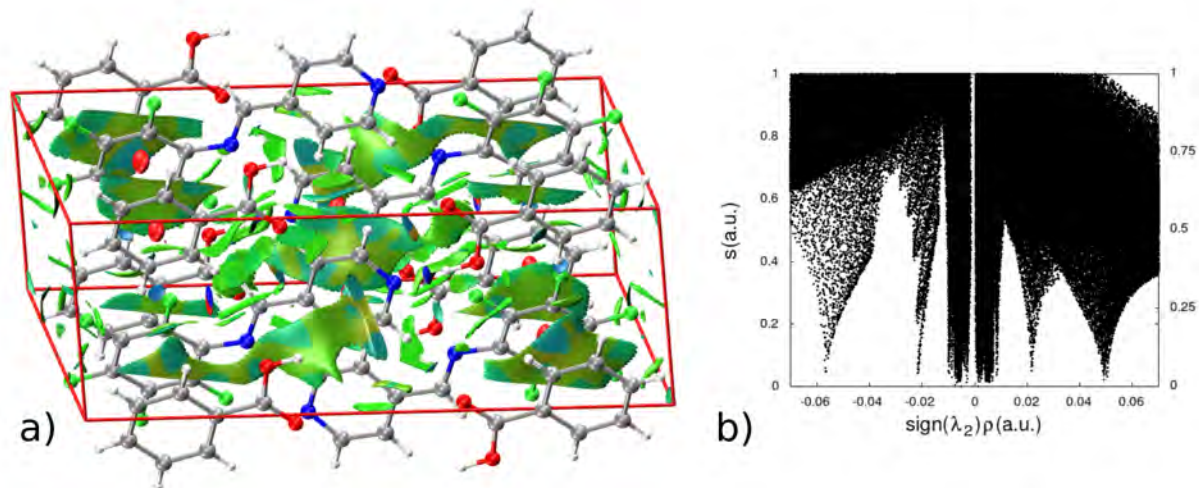


Figura 14: Análisis NCIplot de un cocrystal: a) superficies de interacción intermolecular y b) la gráfica correspondiente $[s \text{ vs } \text{signo}(\lambda_2)\rho]$.

Podemos ver en la gráfica anterior que hay una espiga muy desplazada hacia los valores negativos del $\text{signo}(\lambda_2)\rho$, si hacemos una inspección más detallada de la celda unitaria podemos asignar esa espiga a el enlace de hidrógeno entre el fragmento piridina de la imina y el grupo ácido del ácido benzoico, Figura 15.

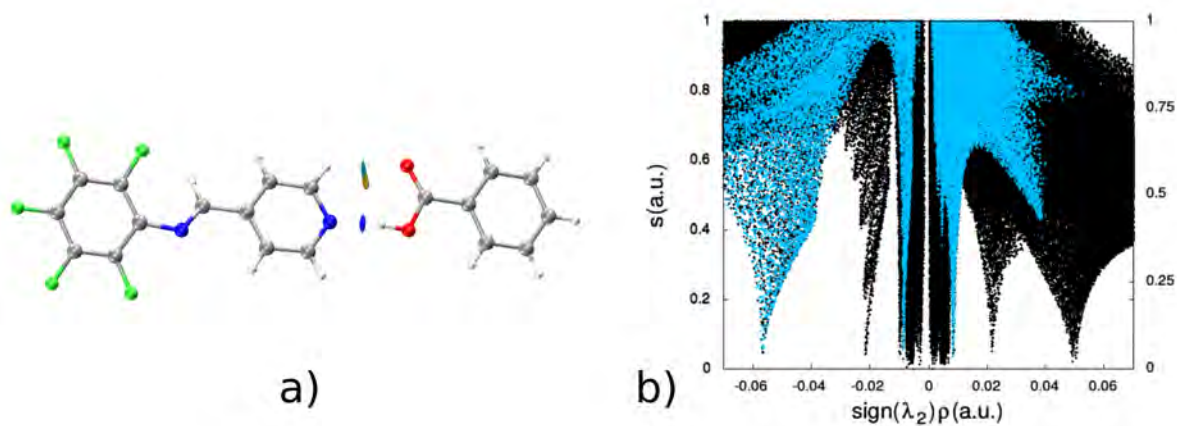


Figura 15: Enlace de hidrógeno entre el fragmento piridina y el ácido benzoico: a) superficie de interacción y b) la espiga resaltada en la gráfica de $s \text{ vs } \text{signo}(\lambda_2)\rho$.

En la figura anterior podemos ver que el enlace de hidrógeno entre el fragmento piridina y el ácido benzoico tiene tres componentes, dos atractivas y una repulsiva (de acuerdo con las espigas resaltadas en la gráfica). Las espigas atractivas corresponden con los enlaces de hidrógeno y la

repulsiva por la interacción secundaria $[H^{\delta+} \cdots C^{\delta+}]$ entre los átomos de hidrógeno y carbono. El enlace de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno y nitrógeno es el más fuerte pues la superficie de interacción es de color azul y corresponde con la espiga más desplazada hacia la izquierda, en la gráfica las interacciones intermoleculares más fuertes y atractivas son las que tienen valores del $signo(\lambda_2)\rho$ más negativos^[29].

El análisis anterior solamente requirió de las coordenadas geométricas de las moléculas en la celda unitaria (aproximación promolecular) pero también puede llevarse a cabo sobre la densidad electrónica calculada. Sin embargo el cálculo de la estructura electrónica de grupos de moléculas es, computacionalmente, muy costoso.

Si ahora el sistema de estudio no es una celda unitaria cristalina sino una sola molécula (por costos computacionales) y por cualquier medio se obtiene la función de onda que describe la estructura electrónica del sistema, también se puede llevar a cabo el análisis NCIplot. Aunque en sistemas de una sola molécula no se pueden analizar las interacciones intermoleculares si pueden analizarse las intramoleculares (atractivas y repulsivas).

En la Figura 16 está el análisis NCIplot hecho sobre la función de onda de la misma imina del cocristal del ejemplo anterior. Podemos ver las interacciones intramoleculares y su asignación en la gráfica de s vs $signo(\lambda_2)\rho$.

De acuerdo con J. Contreras-García^[29], no hay una diferencia significativa cuando se realiza el análisis NCIplot sobre la función de onda calculada o si se utiliza la aproximación promolecular. Ésta última tiende a sobrestimar ligeramente las interacciones repulsivas.

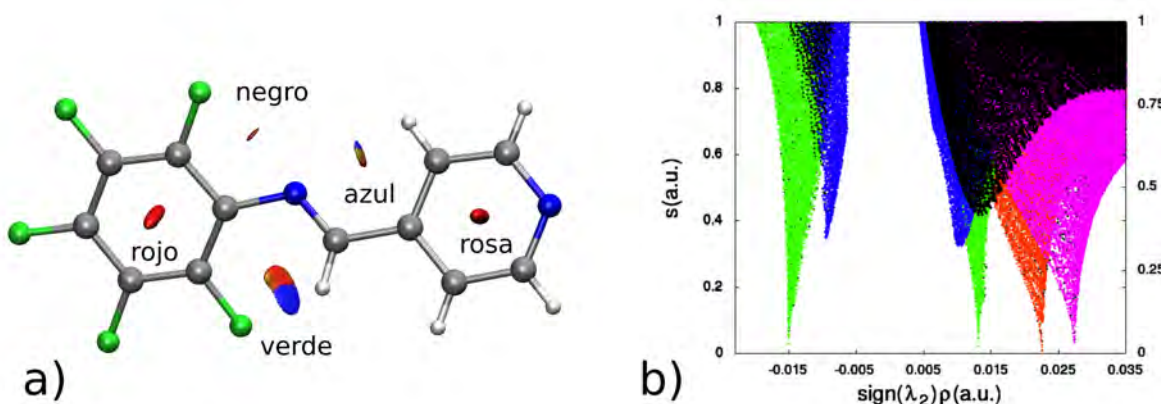


Figura 16: Análisis NCI sobre la función de onda calculada que describe la estructura electrónica de una imina.

2.2.3. Análisis topológico de la densidad electrónica.

La densidad de probabilidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, también puede ser analizada topológicamente, es decir, se puede analizar la forma que tiene en diferentes puntos del espacio en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés) de R. F. W. Bader. En

la teoría AIM todas las propiedades de un sistema molecular o cristal se pueden conocer a través de la función de onda y sus derivadas^[31].

De acuerdo con Bader, $\rho(r)$ es un campo escalar pues tiene un valor definido en cada punto en el espacio. Las propiedades topológicas de este campo escalar se pueden resumir a través del número y tipo de sus puntos críticos. En los puntos críticos, la primera derivada de $\rho(r)$ es igual a cero lo que quiere decir que los puntos críticos son máximos, mínimos o puntos de silla^[32].

En la Figura 17 a) está la distribución de densidad de probabilidad electrónica de la molécula de fosgeno, COCl_2 , para visualizar los máximos de probabilidad se eligió la proyección que está sobre el plano que contiene a los cuatro átomos de la molécula. En el inciso b) se encuentra la misma información pero en dos dimensiones a través de un mapa de contornos de $\rho(\mathbf{r})$. Es claro que la distribución de $\rho(\mathbf{r})$ tiene máximos sobre los átomos y también se pueden observar puntos de silla. Sin embargo se necesita un método para resumir todas las características topológicas de la distribución de carga.

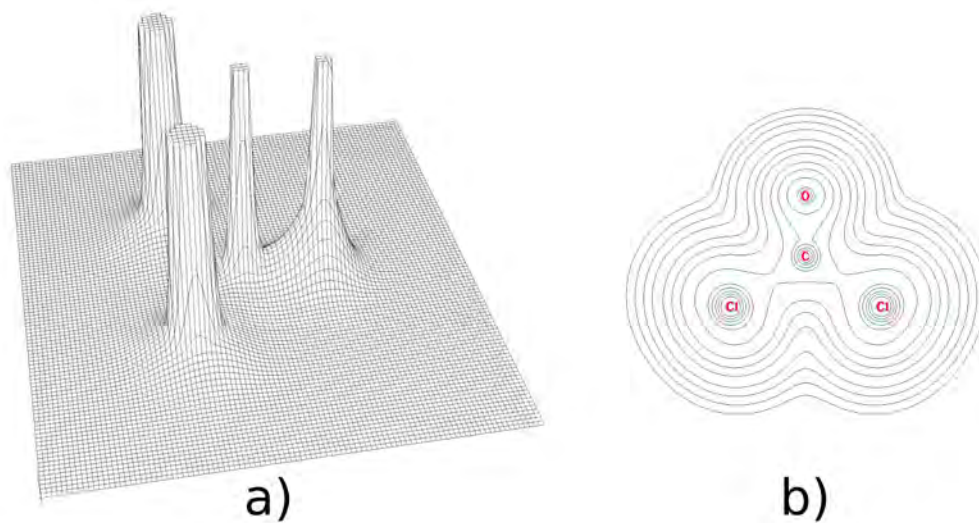


Figura 17: Molécula de fosgeno, COCl_2 : a) distribución de densidad de probabilidad electrónica y b) su mapa de contornos de $\rho(\mathbf{r})$ correspondiente, ambas proyectadas sobre el plano que contiene a los cuatro átomos.

Los máximos, mínimos y sillas de $\rho(\mathbf{r})$ están asociados con puntos críticos. En estos puntos la primera derivada es igual a cero y si se trata de un máximo la segunda derivada es negativa, si se trata de un mínimo, entonces es positiva. En los puntos de inflexión la segunda derivada es igual a cero. Un sistema de coordenadas arbitrario de tres dimensiones tiene nueve segundas derivadas para cada punto en el espacio, si estas se arreglan en una matriz de 3×3 se obtiene la *matriz Hessiana* y como todas las matrices se puede diagonalizar para obtener los valores propios de la matriz en un punto específico. Los valores propios de la matriz Hessiana pueden ser utilizados para describir las propiedades topológicas de cada punto crítico en $\rho(\mathbf{r})$. La suma de los valores propios de la matriz Hessiana es igual a zero pero su *rango* (ω) es igual al número de valores

proprios diferentes de cero en el punto crítico. La *firma* (σ) es la suma algebraica de los signos de los valores propios. Los puntos críticos se etiquetan con estos dos números (ω, σ) ^[33,34]. En un punto crítico que tiene tres valores propios diferentes de cero y dos de ellos son negativos y uno es positivo, la etiqueta es (3,-1).

En la Tabla 3 están los cuatro valores posibles de σ para puntos críticos con $\omega=3$.

Etiquetas de punto crítico con $\omega=3$.	
(3, -3)	Todos los valores propios son negativos y $\rho(\mathbf{rc})$ es un máximo local.
(3, -1)	Dos valores propios son negativos y $\rho(\mathbf{rc})$ es máxima en ese plano. $\rho(\mathbf{rc})$ es un mínimo en el eje perpendicular al plano anterior.
(3, +1)	Dos valores propios son positivos y $\rho(\mathbf{rc})$ es un mínimo en ese plano. $\rho(\mathbf{rc})$ es un máximo en el eje perpendicular al plano anterior.
(3, +3)	Todos los valores propios son positivos y $\rho(\mathbf{rc})$ es un mínimo local.

Tabla 3: Posibles etiquetas para puntos críticos con rango=3^[33,34].

Los puntos críticos (3, -3) en $\rho(\mathbf{r})$ son las posiciones nucleares (CP), entre dos posiciones nucleares se puede considerar un enlace químico si hay un punto crítico (3, -1) de silla entre ellos y se denota punto crítico de enlace (BCP, por sus siglas en inglés). Los PC con etiqueta (3, +1) son puntos críticos de anillo (RCP, por sus siglas en inglés), estos surgen dentro de un anillo de puntos BCP, y los PC (3, +3) son puntos críticos de caja (CCP, por sus siglas en inglés) que surgen cuando hay una interacción atractiva entre dos RCP.

Lo siguiente es analizar el campo de vectores gradientes asociado a $\rho(\mathbf{r})$ y que se denota $\nabla\rho(\mathbf{r})$. En este campo vectorial, las trayectorias inician en un punto crítico y terminan en otro, por ello se les conoce como *atractores*, los atractores más fuertes son los puntos críticos (3, -3), es decir, las posiciones nucleares. Podemos decir que las trayectorias fluyen entre los puntos críticos, nacen en los puntos críticos (3, -1) y fluyen hacia los puntos (3, -3) que son los atractores más fuertes. Si dos puntos críticos (3, -3) están unidos por líneas de flujo a través de un punto crítico (3, -1) y además sobre esta línea de flujo $\rho(\mathbf{r})$ es máxima con respecto a las líneas de flujo vecinas, entonces se puede llamar *línea de interacción atómica*^[31,34,35], Figura 18 b).

La existencia de un punto crítico (3, -1) y su línea de interacción atómica indica que hay acumulación de densidad electrónica entre los núcleos, es decir, están enlazados. Cuando los átomos que interactúan están en una geometría de equilibrio la línea de máxima densidad de carga que une a los núcleos se denomina *camino de enlace* y el punto crítico (3, -1) es un punto crítico de enlace (BCP).

Con el análisis topológico de la probabilidad de densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$, y su campo vectorial asociado, $\nabla\rho(\mathbf{r})$, se puede obtener el *grafo molecular* ó *gráfica molecular* en el espacio real a partir

de los puntos críticos y los caminos de enlace de un sistema molecular^[33].

En la Figura 18 podemos ver los pasos a seguir para obtener la gráfica molecular de un compuesto, en este ejemplo, el cianuro de hidrógeno (HCN). Una vez obtenida la función de onda del sistema, $\rho(\mathbf{r})$, se obtiene la gráfica de $\rho(\mathbf{r})$ en dos dimensiones en el plano de interés, Figura 18 a), el análisis topológico de esta densidad electrónica, a través de la primera y segunda derivada de $\rho(\mathbf{r})$ da como resultado los puntos críticos de $\rho(\mathbf{r})$. Los puntos críticos están puestos sobre el mapa de contorno de $\nabla\rho(\mathbf{r})$ sobre el cual podemos ver los vectores de dirección del flujo de la densidad electrónica, Figura 18 b). En el inciso c) están los caminos de enlace encontrados y en d) la gráfica molecular obtenida.

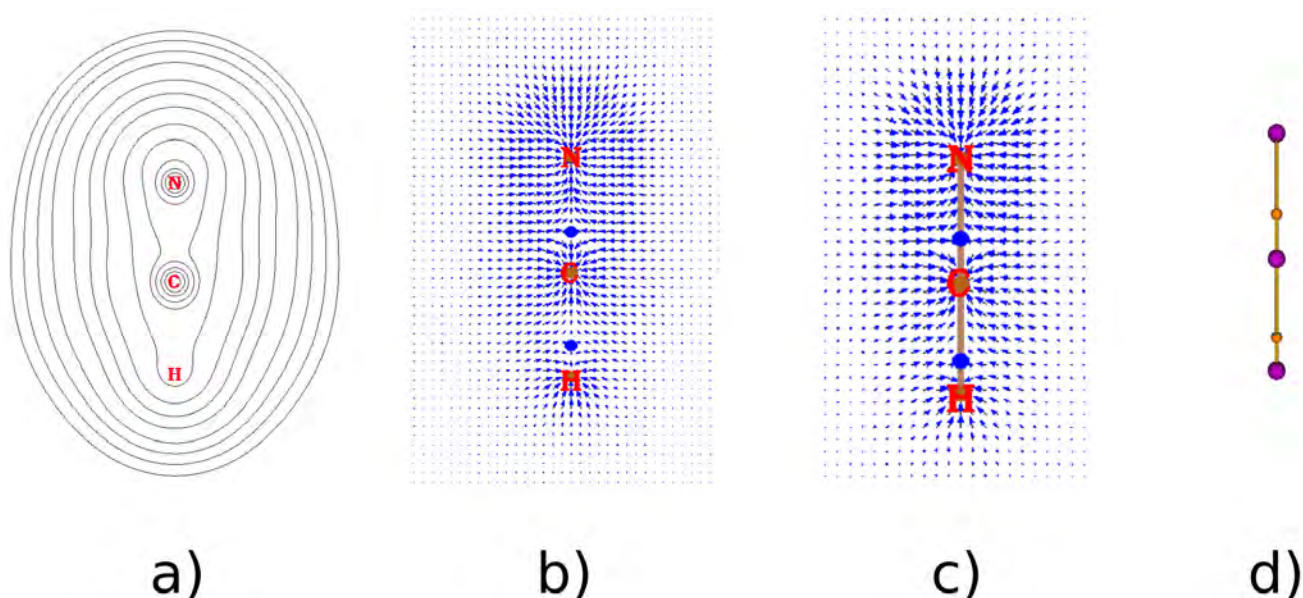


Figura 18: Análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ y $\nabla\rho(\mathbf{r})$ del cianuro de hidrógeno, HCN: a) $\rho(\mathbf{r})$, b) $\nabla\rho(\mathbf{r})$ y PCs, c) caminos de enlace y d) gráfica molecular.

Los BCP (3, -1) también aparecen entre pares de moléculas que establecen una interacción intermolecular^[30], por ejemplo, a través de enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno, interacciones aromáticas y/o interacciones de van der Waals. Los BCP, además, dan información cuantitativa de $\rho(\mathbf{r})$ y sus derivadas. En esos puntos se puede conocer, por ejemplo, el valor de la densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r}_c)$), la densidad de espín, la energía cinética del Lagrangiano ($G(\mathbf{r}_c)$) y el Hamiltoniano ($H(\mathbf{r}_c)$), la densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r}_c)$), el valor del Laplaciano ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$), etc. Lo anterior es muy útil pues a partir de algunos de estos datos se puede evaluar la energía de las interacciones intermoleculares, en particular, del enlace de hidrógeno. De acuerdo con Espinosa^[36], la densidad de energía potencial $V(\mathbf{r})$ en un punto crítico de enlace de hidrógeno (HBPC) tiene una dependencia lineal con respecto a la distancia H...O de diferentes enlaces de hidrógeno. Por otro lado, la energía de disociación del enlace de hidrógeno D_e tiene la misma dependencia con la distancia H...O. Aunque $V(\mathbf{r})$ y D_e tienen la misma dependencia no tienen el mismo factor de ajuste. Espinosa propone la Ecuación 5 para obtener la energía de un enlace de hidrógeno E_{HB} a

partir de $V(\mathbf{r})$ por la proporcionalidad que tiene con D_e y su dependencia de $\text{H}\cdots\text{O}$.

$$E_{HB} = \frac{1}{2}V(r_c) \quad (a.u.) \quad (5)$$

Por otro lado, T. Lu investigó la relación que hay entre energía del enlace de hidrógeno (E_{HB}) y la densidad electrónica en el punto crítico del enlace de hidrógeno $\rho(\mathbf{r}_c)$ para un conjunto de 42 pares de moléculas enlazadas por enlace de hidrógeno tanto neutros como asistidos por carga^[37]. Las E_{HB} las obtuvo mediante el método de cúmulos acoplados con excitaciones sencillas, dobles y triples (CCSD(T)). Entonces propuso la Ecuación 6 para enlaces de hidrógeno neutros y la Ecuación 7 para enlaces de hidrógeno asistidos por carga.

$$E_{HB} \approx -223,08 \times \rho(\mathbf{r}_c) + 0,7423 \quad (kcal/mol) \quad (6)$$

$$E_{HB} \approx -332,34 \times \rho(\mathbf{r}_c) - 1,0661 \quad (kcal/mol) \quad (7)$$

De acuerdo con T. Lu las ecuaciones 6 y 7 pueden tener hasta un 14.7% y 10.0% de error, respectivamente.

Un ejemplo.

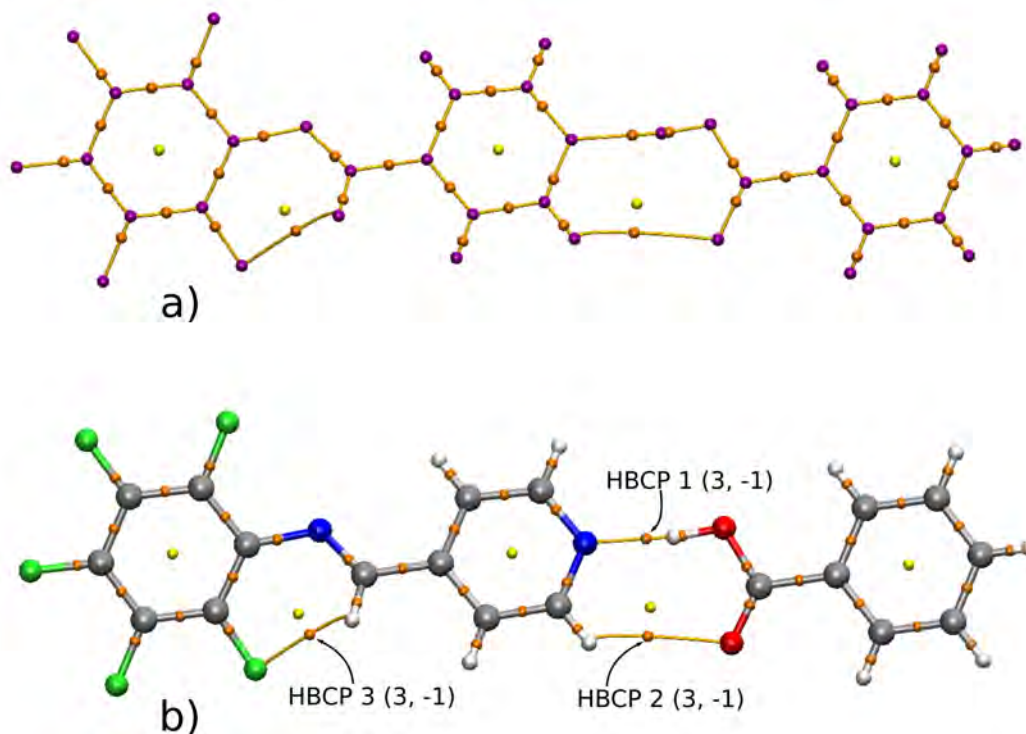


Figura 19: Dímero enlazado por dos enlaces de hidrógeno: a) gráfica molecular y b) HBCP y caminos de enlace.

Si tomamos de nuevo el cocrystal formado entre la imina derivada de pentafluorobenceno y el

ácido benzoico y con la geometría obtenida a partir del experimento de rayos X, por cualquier medio, obtenemos la función de onda del dímero formado por enlace de hidrógeno entre el fragmento piridina y el ácido carboxílico y hacemos el análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$, el resultado muestra que se forman dos enlaces de hidrógeno entre las dos moléculas, en la Figura 19 a) está la gráfica molecular del dímero, en el inciso b) están sustituidos los puntos críticos (3, -3) por los átomos respectivos por lo que solo quedan los caminos de enlace y los puntos críticos de los enlaces de hidrógeno (HBCP).

En la Tabla 4 está la energía de los dos enlaces de hidrógeno formado entre la 2-aminopiridina y la 2-piridona. Las energías de enlace de acuerdo con Espinosa y Lu son muy similares y tienen el mismo orden, es más fuerte el enlace HBCP 2 que el HBCP 1.

Punto crítico	$\rho(\mathbf{r}_c)$ (a.u.)	$V(\mathbf{r}_c)$ (a.u.)	Energía (kJ/mol)	
			Espinosa	Lu
HBCP 1	0.0545	-0.0527	-69.1	-47.7
HBCP 2	0.0061	-0.0034	-4.5	-2.5
HBCP 3	0.0151	-0.0121	-11.0	-15.9

Tabla 4: Energía de los enlaces de hidrógeno en el dímero formado entre la 2-aminopiridina y la 2-piridona.

2.2.4. Energía de interacción intermolecular y corrección por superposición de base.

Por otro lado, un método común para calcular la energía de interacción entre dos moléculas que formán una supramolécula es a través de la Ecuación 8, donde E_{int} es la energía de interacción intermolecular, E_{AB} es la energía de la supramolécula formada por las moléculas A y B , y E_A y E_B son las energías de las moléculas A y B aisladas, respectivamente.

$$E_{int} = E_{AB} - [E_A + E_B] \quad (8)$$

Si para calcular la energía de las moléculas A y B utilizamos conjuntos de bases α y β , respectivamente, y para la supramolécula utilizamos el conjunto de bases $\alpha + \beta$, entonces podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$E_{int} = E_{AB}^{\alpha+\beta} - [E_A^\alpha + E_B^\beta] \quad (9)$$

E_{int} tiene dos contribuciones, la primera es la energía de estabilización que mantiene unida a la supramolécula pero también tiene una contribución de la misma magnitud gracias a una mejor descripción de cada uno de los átomos en la supramolécula por el uso de un conjunto de bases más grande ($\alpha + \beta$) con respecto a los monómeros^[38]. El segundo factor no tiene sentido físico y se conoce como *Error por Superposición de Base* (BSSE, por sus siglas en inglés). Para corregir este error, S. F. Boys y F. Bernardi propusieron el método *counterpoise*^[39] (CP) a través del cual se reduce el BSSE porque la energía de los monómeros A y B se calculan con el conjunto de bases

$\alpha + \beta$ de igual forma que la supramolécula AB . Entonces, para obtener la energía corregida (E_{int}^{CP}) de interacción intermolecular utilizamos la ecuación 10.

$$E_{int}^{CP} = E_{AB}^{\alpha+\beta} - [E_A^{\alpha+\beta} + E_B^{\alpha+\beta}] \quad (10)$$

2.3. Software para el estudio de estructuras cristalinas.

2.3.1. Mercury y Olex².

Mercury 4.3.1^[19] es un programa desarrollado por el *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) y su principal función es la visualización 3D de estructuras cristalinas. Actualmente el programa permite generar imágenes de alta calidad, editar estructuras cristalinas, explorar las interacciones intermoleculares dentro de una red cristalina y medir sus distancias y ángulos, búsqueda de patrones de interacción entre grupos funcionales en las estructuras depositadas en la base de datos cristalográfica, etc.

Para poder trabajar en este *software* solo se necesita el `archivo.cif` obtenido tras el refinamiento de los datos del experimento de difracción de rayos X. El programa se puede descargar de manera gratuita desde la siguiente liga:

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>

Olex² es un programa desarrollado por *OlexSys* para la determinación, visualización y análisis de estructuras cristalinas^[21]. Este programa genera imágenes de alta calidad. Para poder trabajar con este *software* se necesita el `archivo.cif` ó el `archivo.res`, además se puede refinar la estructura cristalina si se cuenta con el `archivo.hkl` y el `archivo.ins`. El programa puede ser descargado desde la siguiente liga después de un registro gratuito:

<https://www.olexsys.org/Software>

2.3.2. Crystal Explorer.

El programa `CrystalExplorer17` es desarrollado por M. A. Spackman y D. Jayatilaka de la *University of Western Australia*, es una herramienta muy poderosa y versátil para el análisis de estructuras cristalinas^[22]. Con este programa se pueden calcular y visualizar las superficies de Hirshfeld a partir de las cuales se pueden caracterizar las interacciones intermoleculares, se puede mapear el potencial electrostático molecular y obtener la energía de interacción intermolecular. Con el `archivo.cif` es suficiente para trabajar en este programa.

`CrystalExplorer17` tiene distancias diferentes para los enlaces X-H (X=C, N, O, B), comparadas con otros programas para la visualización de estructuras cristalinas, pues normaliza estos enlaces a distancias de experimentos de difracción de neutrones. El programa se puede descargar gratuitamente desde la siguiente liga:

<https://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/downloads.html>

2.3.3. NCIPLLOT y CRITIC2.

El programa NCIPLLOT-4.0 fue desarrollado por J. Contreras-García y su grupo de investigación. Este programa permite la visualización de regiones de baja densidad y bajo gradiente reducido de la densidad, es decir, permite realizar el análisis NCIPLOT^[40]. Para el éste análisis NCIPLLOT-4.0 necesita la función de onda (`archivo.wfn`) o las coordenadas cartesianas (`archivo.xyz`) del sistema de estudio. Los resultados pueden ser visualizados con el programa *Visual Molecular Dynamics*, VMD.

El programa se puede descargar gratuitamente desde la siguiente liga:

<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/contrera/nci-programs.html>

El programa CRITIC2 fue desarrollado por los grupos de A. Otero-de-la-Roza y J. Contreras-García. Este *software* permite realizar el análisis NCIPLOT pero en sólidos periódicos^[41], además, permite la localización de los puntos críticos de la densidad electrónica y sus derivadas e integrar las propiedades atómicas en el marco de la Teoría Cuántica de Átomos en Molécula, etc.

Para realizar el análisis NCIPLOT en éste programa se necesita el `archivo.cif`. CRITIC2 puede ser descargado gratuitamente desde la siguiente liga:

<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/contrera/nci-solids.html>

2.3.4. Multiwfn.

El programa Multiwfn3.7 es desarrollado por T. Lu del *Beijing Kein Research Center for Natural Sciences*. Es un programa que, entre otras cosas, permite el análisis topológico de la densidad electrónica^[42], análisis NCIPLOT, revisar y modificar la función de onda, análisis poblacional, análisis de composición orbital, análisis NBO, calculo del espectro de IR, análisis cuantitativo de la superficie molecular, análisis de descomposición de energía (EDA), etc. Para trabajar en este programa se necesita la función de onda obtenida por cualquier método (`archivo.wfn`).

El programa y el manual de usuario se pueden descargar de manera gratuita desde la siguiente liga:

<http://sobereva.com/multiwfn>

2.3.5. Gaussian.

El programa Gaussian 16, Rev. A.03 es desarrollado por *Gaussian, Inc.* que tiene como presidente a M. Frisch de la *Carnegie-Mellon University*. Este programa permite resolver la ecuación de Schrödinger molecular a través de diferentes métodos^[43] (*ab initio*, DFT) y obtener diferentes propiedades moleculares como la energía, la geometría optimizada, la densidad electrónica, momentos dipolares y cuadrupolares, etc.

Gaussian 16 es un programa comercial y para su uso se requiere comprar la licencia.

2.3.6. SHELX y ShelXle.

SHELX es un conjunto de programas desarrollado por el grupo dirigido por G. M. Sheldrick de la *George-August University* en Göttingen. Estos programas sirven para la determinación de estructuras cristalinas pequeñas y macromoleculares a través de difracción de rayos-X de monocristal^[44]. Los programas incluyen: SHELXT, SHELXS, SHELXL, PDB2INS, CIFTAB, SHELXCX, SHELXD, SHELXE y AnoDe. Para trabajar en este programa se necesitan los archivos `archivo.ins` y `archivo.hkl` obtenido del experimento de difracción de rayos-X.

El programa es libre para uso académico y puede ser descargado, después de un registro, desde la siguiente liga:

<http://shelx.uni-goettingen.de/index.php>

El programa ShelXle^[45] es una interfaz gráfica para el conjunto de programas SHELX, es desarrollado por C. B. Hübschle en la *George-August University* en Göttingen. Es un programa libre y puede ser descargado desde la siguiente liga:

<https://www.shelxle.org/shelx/eingabe.php>

3. Antecedentes

3.1. Control sobre interacciones aromáticas en redes cristalinas.

Los esfuerzos para controlar la geometría de interacción entre anillos aromáticos consisten en promover interacciones entre un anillo con deficiencia de densidad electrónica y uno rico en densidad electrónica para obtener interacciones aromáticas con una geometría lo más cercana a cara a cara eclipsada, por lo que las estrategias para controlar la geometría de interacción aromática tienen mucho que ver con las estrategias para obtener anillos aromáticos deficientes en densidad electrónica.

3.1.1. Interacciones perfluorofenil...fenil.

La primera estrategia para controlar las interacciones aromáticas la presentó R. H. Grubbs. Él y su grupo utilizaron interacciones perfluorofenil...fenil para organizar moléculas derivadas de 1,3-dianos dentro de diversas redes cristalinas para una reacción posterior en el estado sólido pues gracias a las interacciones aromáticas hay una separación y orientación adecuada de las moléculas. En este ejemplo, el anillo perfluorado es el que tiene deficiencia de densidad electrónica y el anillo de fenilo es el rico en densidad electrónica y esta diferencia en la distribución de la densidad electrónica en los anillos es lo que promueve su interacción atractiva. Además, R. H. Grubbs y su grupo demostraron que esta interacción entre anillos aromáticos es robusta y podía considerarse un sintón supramolecular pues con ella se podían organizar redes cristalinas con un solo tipo de molécula o redes cocrystalinas con dos moléculas diferentes, Figura 20. Esta aproximación ha sido ampliamente utilizada desde entonces para organizar redes cristalinas de moléculas orgánicas^[18,46-54] y los grupos de investigación^{[de Y. Sonoda^[17] y L. R. MacGillivray^[55]} han utilizado esta aproximación para llevar a cabo reacciones de fotodimerización [2 + 2] en estado sólido.

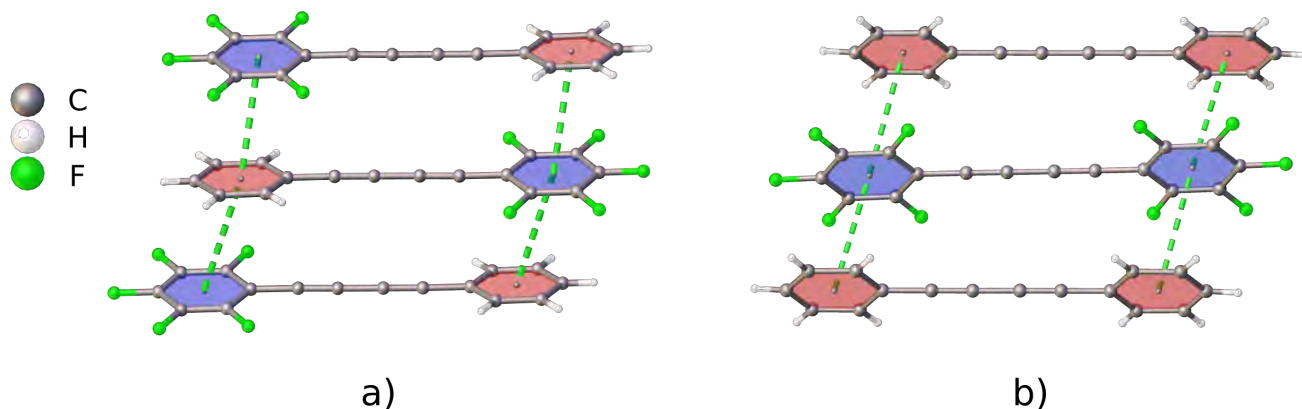


Figura 20: Interacciones aromáticas fenil...perfluorofenil en redes cristalinas de: a) una sola molécula y b) de dos moléculas diferentes^[16].

3.1.2. Interacciones N-metilpiridinio...fenil.

E. Bosch utilizó otra aproximación, pues sintetizó una red cristalina con un derivado metilado del difenilacetileno y el bis(4-N-metilpiridinio)etino en la que los anillos de piridinio interactúan con los anillos del 4-metil-difenilacetileno^[56]. En esta red cristalina las dos cargas positivas del catión son contrarrestadas por dos aniones triflato. En esta interacción aromática el anillo de N-metilpiridinio es el que tiene deficiencia de densidad electrónica mientras que los anillos de fenilo y tolueno son los ricos en densidad electrónica, Figura 21.

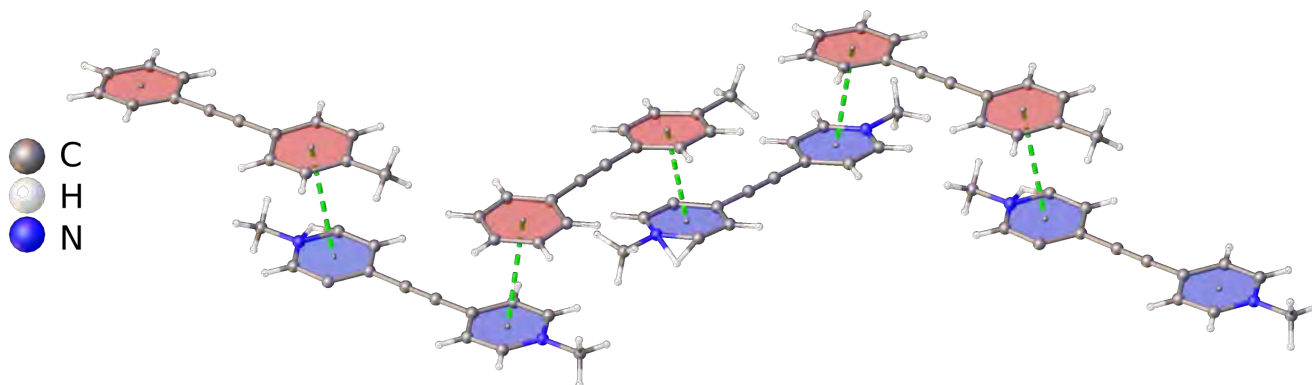


Figura 21: Interacciones aromáticas N-metilpiridinio...fenil reportadas por E. Bosch^[56].

Las distancias de interacción aromática centroide...centroide son de 3.677 y 3.647 Å. Como se puede observar en la Figura 21 a través de estas interacciones aromáticas se forman zig-zags supra-moleculares que están asociados a través de los aniones de triflato. La interacción entre los anillos aromáticos es lo suficientemente robusta como para formarse a pesar de la presencia de los aniones triflato pues, electrostáticamente, es más favorable la interacción N-metilpiridinio...triflato.

3.1.3. Interacciones aromáticas y compuestos de coordinación.

H. M. Khavasi y su grupo sugieren otra aproximación para el control de las interacciones aromáticas, encontraron que los compuestos de coordinación de Hg(II) derivados de 2-pirazin-carboxamida y naftaleno forman patrones de interacción π que se repiten en las redes cristalinas de los cristales que reportaron^[57]. Las interacciones π - π que reportan se dan entre anillos de pirazina y, uno o dos, anillos del fragmento naftaleno, Figura 22.

H. M. Khavasi y su grupo sugieren que este tipo de interacciones aromáticas pueden ser muy útiles en la síntesis de nuevas redes cristalinas de compuestos de coordinación pero no hablan más acerca del fenómeno que permite que estas interacciones aromáticas estén presentes en ese tipo de compuestos.

Además, en las redes cristalinas que ellos presentan hay otras interacciones intermoleculares que pueden ser más importantes en la construcción de la red y responsables de acercar a los anillos

aromáticos, por ejemplo, dentro de las redes hay interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Hg}$, $\text{Br}\cdots\text{Hg}$ y $\text{O}\cdots\text{Hg}$, Figura 23.

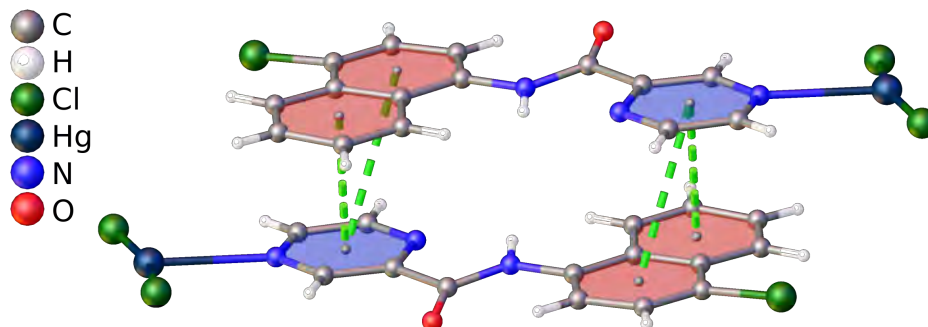


Figura 22: Interacciones aromáticas en compuestos de coordinación derivados de Hg(II) [57].

Además, el mismo H. M. Khavasi reportó este tipo de enlaces de coordinación “largos” para otra serie de compuestos similares [58–60] y R. J. Puddephatt y su grupo reportaron las redes cristalinas de una serie de compuestos de coordinación derivados de Hg(II) [61] y encontraron que estos enlaces de coordinación “largos” dirigen el autoensamble de polímeros de coordinación. Entonces, la cercanía de los anillos aromáticos en estos ejemplos no se debe, necesariamente, a una interacción atractiva entre ellos.

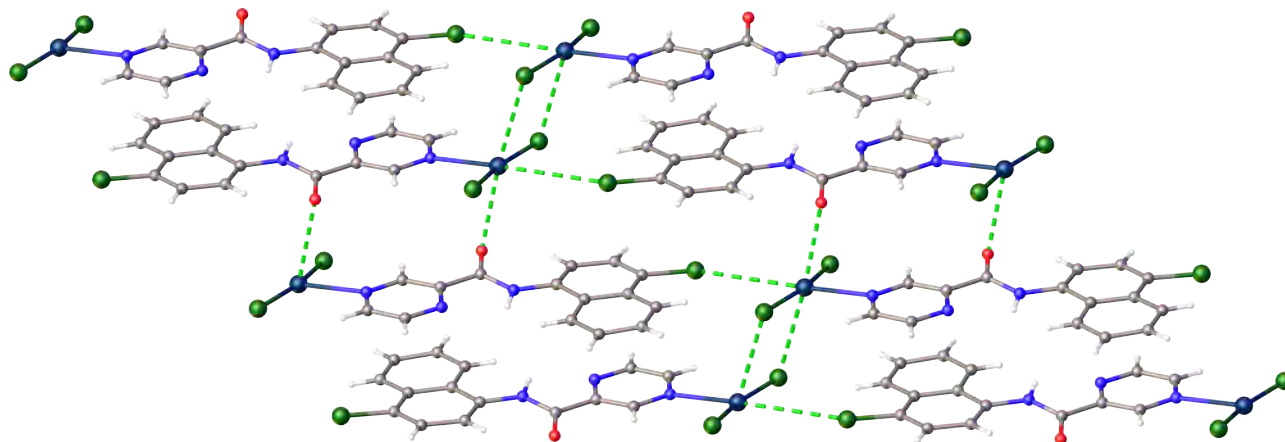


Figura 23: Interacciones $\text{Cl}\cdots\text{Hg}$ y $\text{O}\cdots\text{Hg}$ en una red cristalina de un compuesto de coordinación derivado de Hg(II) .

Por otro lado, C. B. Aakerøy trató de sintetizar redes cristalinas organizadas a través de enlaces ó contactos de halógeno con compuestos de coordinación derivados de acetilacetato y del estilbazol [62]. Entre las redes cristalinas reportadas en ese trabajo, hay una en la cual los compuestos de coordinación están asociados a través de interacciones aromáticas, Figura 24.

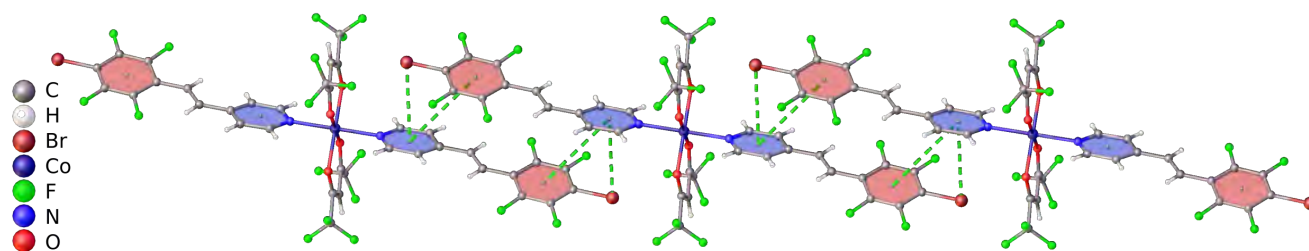


Figura 24: Interacciones aromáticas entre compuestos de coordinación derivados de Co(II)^[62].

En la figura anterior podemos ver que las interacciones aromáticas también incluyen interacciones $\text{Br} \cdots \pi_{\text{pyr}}$. Y aunque esta geometría de interacción no era el objetivo de ese estudio es una muestra de la utilización de interacciones aromáticas para organizar compuestos de coordinación en una red cristalina. Sin embargo, no hay un ejemplo claro y convincente en el que los complejos metálicos estén asociados únicamente a través de interacciones aromáticas, es decir, en los que la geometría de interacción aromática se controle a través del enlace de coordinación.

En los casos anteriores el control sobre la geometría de interacción aromática se logró gracias a la polarización de unos de los anillos aromáticos, premeditada o no por parte de los investigadores; a través de la perfluoración aromática, la N-metilación de los anillos de piridina o la formación de enlaces de coordinación.

3.2. Redes cristalinas derivadas de feniletinil-piridinas

E. Bosch sintetizó redes cristalinas derivadas de la 3 y 4-etinil-piridina y tetrafluorobenceno que obtuvo a través del acoplamiento de Sonogashira. Con éste tipo de moléculas, Bosch, demostró que los enlaces de hidrógeno no clásicos $C - H \cdots N$ son lo suficientemente fuertes y direccionales para guiar el ensamble de redes cristalinas diversas^[63]. A través de enlaces de hidrógeno débiles, $C - H \cdots N$, obtuvo cadenas dentro de redes cristalinas de un solo tipo de molécula o de dos tipos de moléculas (cocrystal), Figura 25. Además, también hay control sobre las interacciones aromáticas pues el anillo de benceno perfluorado interactúa con el anillo de piridina con una geometría cara a cara desplazada.

E. Bosch también sintetizó moléculas derivadas de la 2 y 3-etinil-piridina y bencenos halogenados^[64] también a través del acoplamiento de Sonogashira, con estas moléculas obtuvo redes cristalinas dentro de las cuales había dímeros gracias a la formación de enlaces de halógeno $C - X \cdots N$, donde $X = \text{Br}$ y I , Figura 26. En este caso no lograron control sobre las interacciones aromáticas pues no hay una interacción clara entre los anillos perfluorados y los de piridina, sin embargo, la perfluoración del anillo aumenta la capacidad electrofílica de los átomos de Br y I lo cual asegura la formación del enlace de halógeno, $C - X \cdots N$.

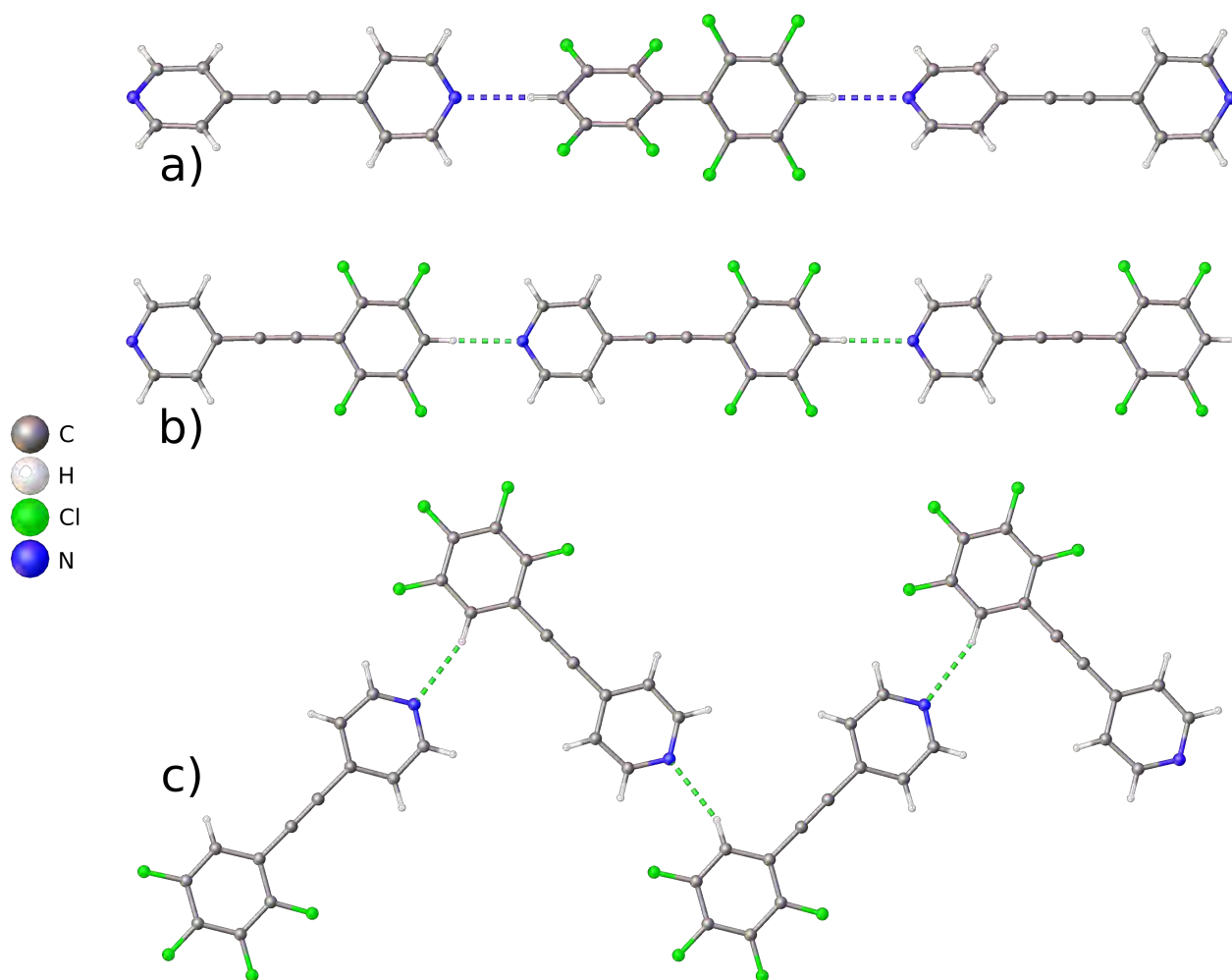


Figura 25: Enlaces de hidrógeno no clásicos presentes dentro de cadenas en redes cristalinas con: a) dos componentes moleculares, b) y c) un componente molecular^[63].

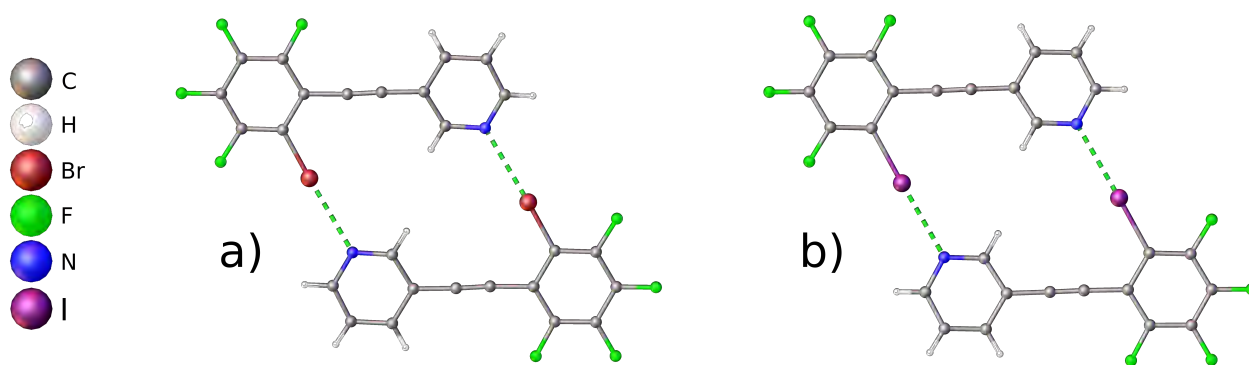


Figura 26: Dímeros entre derivados de etinil-piridina^[64] formados a través de enlaces $C - X \cdots N$: a) $X = \text{Br}$ y b) $X = \text{I}$.

E. Bosch, replicó la obtención de dímeros dentro de redes cristalinas con moléculas derivadas de etinil-piridinas más extendidas, es decir, que tienen un anillo de benceno más^[65]. Los dímeros formados por los derivados del 1,4-dietinilbenceno se ensamblan a través de enlaces de halógeno $C -$

$X \cdots N$, donde $X = \text{Br}$ y I . En estas redes cristalinas también hay control sobre las interacciones aromáticas pero son diferentes pues los anillos perhalogenados pueden establecer interacciones cara a cara desplazadas con el anillos de piridina, fenilo no halogenado o con los dos.

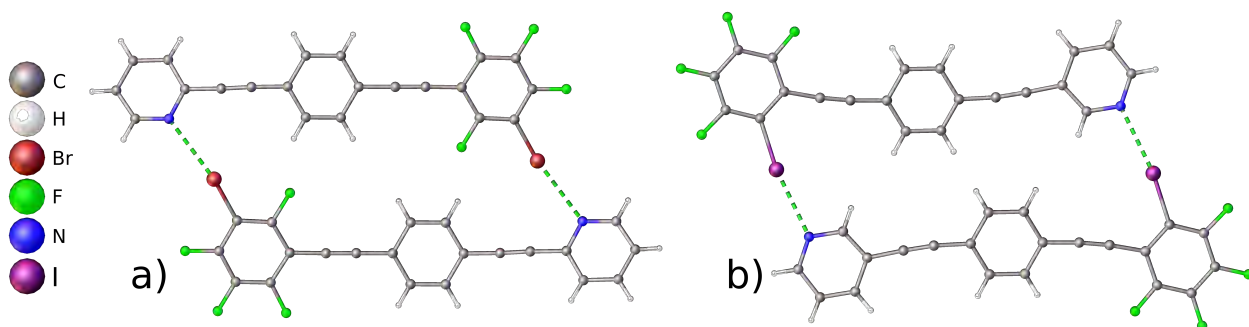


Figura 27: Dímeros formados por enlaces de halógeno entre derivados de 1,4-dietinilbenceno^[65].

M. E. van der Boom y su grupo sintetizaron dos redes cristalinas de derivados de la 4-etinilpiridina y bencenos halogenados^[66]. Dentro de las redes cristalinas obtenidas hay cadenas 1-D ensambladas a partir de enlaces de halógeno $C - \text{Br} \cdots N$. Las interacciones aromáticas entre anillos perhalogenados y piridina están presentes a pesar de que en un derivado tiene un grupo *terbutóxido* como sustituyente que es muy voluminoso y podría interrumpir la formación de estas interacciones intermoleculares, Figura 28.

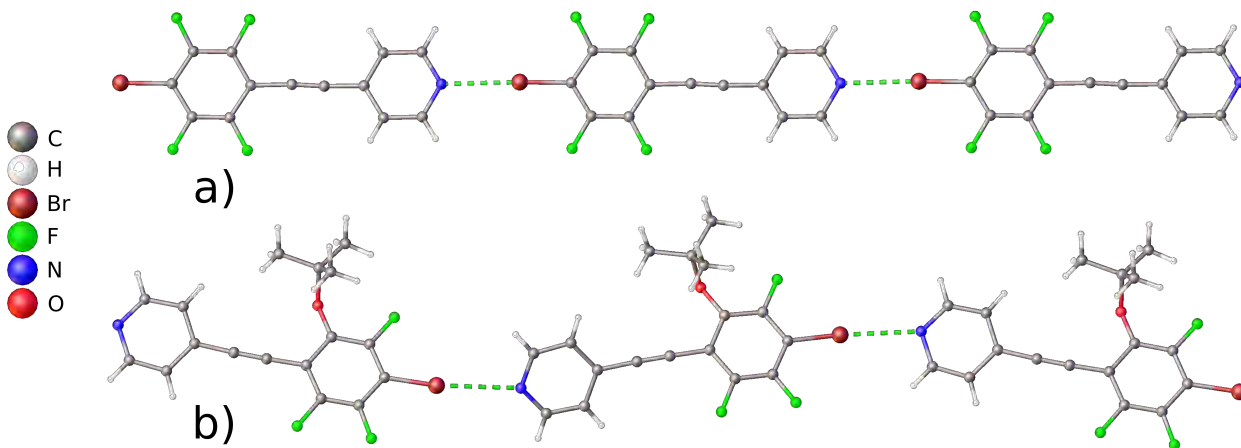


Figura 28: Cadenas ensambladas a través de enlaces de halógeno $C - \text{Br} \cdots N$ en derivados de la 4-etinilpiridina^[66].

3.3. Redes cristalinas de compuestos de coordinación derivados de acetilacetato.

Por otro lado, el diseño y síntesis de redes cristalinas que contienen complejos metálicos se ha hecho de manera extensiva a través de polímeros de coordinación^[67-71] y redes metal-orgánicas^[72-77] (MOFs), sin embargo, también se han sintetizado redes cristalinas en las que los com-

puestos de coordinación están unidos a través de interacciones intermoleculares. Específicamente, Aakeröy, Đaković y Valdés-Martínez han sintetizado redes cristalinas de compuestos de coordinación derivados de acetilacetato (*acac*) que están asociados a través de enlaces de hidrógeno^[78–84] ó enlaces de halógeno^[62,85–91]. Utilizaron ligantes derivados de piridina con diferentes sustituyentes, a éstas moléculas las llaman *bifuncionales* ya que a través del nitrógeno de la piridina se forman enlaces de coordinación con centros metálicos y a través de los sustituyentes son capaces de formar diferentes interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno) a través de las cuales se asocian los compuestos de coordinación dentro de la red cristalina.

La introducción de metales de transición dentro de redes cristalinas ayuda al control de la misma red, pues gracias a los centros metálicos se pueden obtener geometrías predecibles (lineal, cuadrada, tetraédrica, pirámide cuadrangular, octaédrica) y diferentes a las encontradas en compuestos puramente orgánicos^[83]. Sin embargo, no todos los metales de transición tienen la misma consistencia estructural, por ejemplo, el ion Cu(II) puede presentar compuestos de coordinación tetraédricos, pirámides de base cuadrada u octaédricos^[92]. Aakeröy y Đaković controlaron la geometría del ión Cu(II) a través del uso de ligantes derivados del acetilacetato (*acac*), ya que este ligante bidentado produce compuestos de coordinación octaédricos en los cuales los dos acetilacetatos se enlazan en las posiciones ecuatoriales del complejo y quedan libres las posiciones axiales para la coordinación de ligantes bifuncionales^[62,79,80]. Además, los derivados del acetilacetato funcionan como contraiones del Cu(II) lo que impide que la red cristalina contenga aniones indeseables, Figura 29.

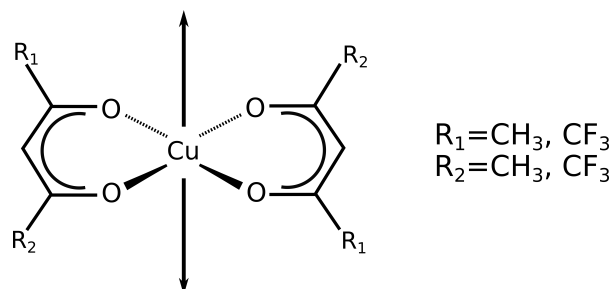


Figura 29: Compuestos de coordinación derivados de acetilacetato, las flechas muestran los sitios de coordinación vacíos en posición *trans*.

Utilizando hexafluoroacetilacetato de cobre(II) y oximas derivadas de piridina, Aakeröy, Đaković y Valdés-Martínez, obtuvieron redes cristalinas donde los complejos metálicos se asocian a través de enlaces de hidrógeno, $O - H \cdots N$, autocomplementarios, Figura 30. En este tipo de compuestos de coordinación, además de los ligantes bifuncionales, los átomos de oxígeno de los ligantes bidentados derivados de acetilacetato también pueden ser aceptores de enlaces de hidrógeno. A través de los valores de potencial electrostático sobre los sitios que pueden ser aceptores de enlaces de hidrógeno, Aakeröy, Đaković y Valdés-Martínez, logran predecir los sitios a través de los cuales se asociarán los compuestos de coordinación^[81].

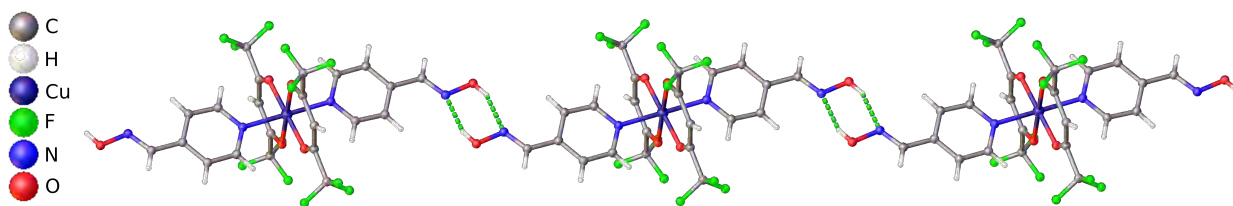


Figura 30: Compuestos de coordinación asociados por enlaces de hidrógeno, $O - H \cdots N$, auto-complementarios^[81].

También los enlaces de halógeno son útiles y han sido empleados para la asociación de compuestos de coordinación dentro de redes cristalinas. Con compuestos de coordinación derivados de acetilacetato de cobalto(II) y piridinas halogenadas, Aakeröy y Đaković, lograron asociar complejos metálicos a través de contactos de halógeno^[85], Figura 31.

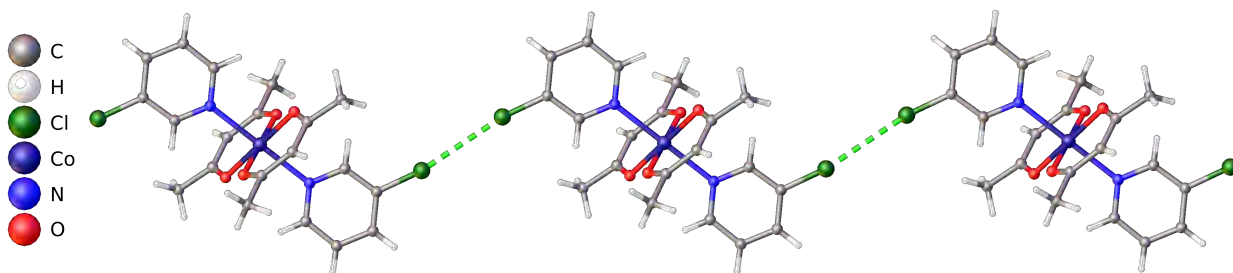


Figura 31: Compuestos de coordinación asociados a través de contactos de halógeno^[85].

4. Diseño de interacciones aromáticas para el autoensamblaje de compuestos de coordinación

La síntesis de cadenas 1-D, exclusivamente, a través de interacciones entre anillos aromáticos no ha sido reportada. Para sintetizarlas utilizaremos los compuestos de coordinación con fórmula $[M(\text{acac})_2(\mathbf{L})_2]$. El uso de compuestos de coordinación derivados de acetilacetato (acac) tiene diversas ventajas^[79,85,93], los ligandos derivados de acac actúan como ligandos bidentados que al coordinarse a cationes metálicos (II) producen unidades $[M^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ neutras pues también balancea la carga del catión. Si el centro metálico es hexacoordinado entonces quedan dos sitios de coordinación disponibles en posición *trans* a partir de los cuales se pueden obtener compuestos de coordinación con fórmula *trans*- $[M(\text{acac})_2(\mathbf{L})_2]$.

Como centros metálicos utilizamos Cu(II), Co(II) y Ni(II) para determinar si la estrategia es útil con metales que tienen diferentes geometrías y números de coordinación. Ni(II) puede ser tetracoordinado con una geometría cuadrada o hexacoordinado y octaédrico, Co(II) generalmente es hexacoordinado y octaédrico aunque también puede ser tetraédrico^[94] pero a través de ligandos derivados de acac, Aakeröy y Đaković, controlaron la geometría para obtener compuestos, exclusivamente, hexacoordinados^[85] y Cu(II) tiene una geometría y número de coordinación im-

predecibles pero también a través de ligantes derivados de acac se puede controlar la geometría del catión Cu(II) [78,81–84,95].

Para completar la esfera de coordinación, usamos derivados de la 3-feniletinil-piridina (Figura 32). Estos ligantes tienen dos anillos aromáticos (fenilo y piridina) separados por un grupo alquino para favorecer las interacciones aromáticas pues a través del triple enlace hay una deslocalización de los electrones en las nubes π lo que se traduce en la planaridad de estas moléculas y una mejor asociación a través de interacciones aromáticas. Además, las moléculas no tienen grupos funcionales capaces de formar enlaces de hidrógeno fuertes que pudieran interrumpir la asociación diseñada, en lugar de eso, están *para*-sustituídos (H, F, Cl, Br, I) para evaluar la relación entre las interacciones aromáticas que se forman y el sustituyente.

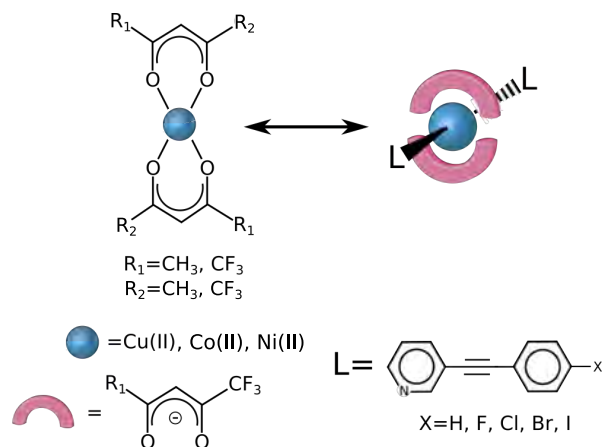


Figura 32: Reactivos utilizados para la síntesis de compuestos de coordinación derivados de acac.

Específicamente, usamos derivados de la 3-feniletinil-piridina pues la sustitución de la piridina en la posición *meta* permitiría que los anillos aromáticos se acerquen lo suficiente para tener una interacción atractiva a diferencia del ejemplo en la Figura 24 en el que el átomo de Br tiene un impedimento estérico muy importante con el ligante derivado de acac e impide que los anillos aromáticos estén más cercanos (Figura 33).

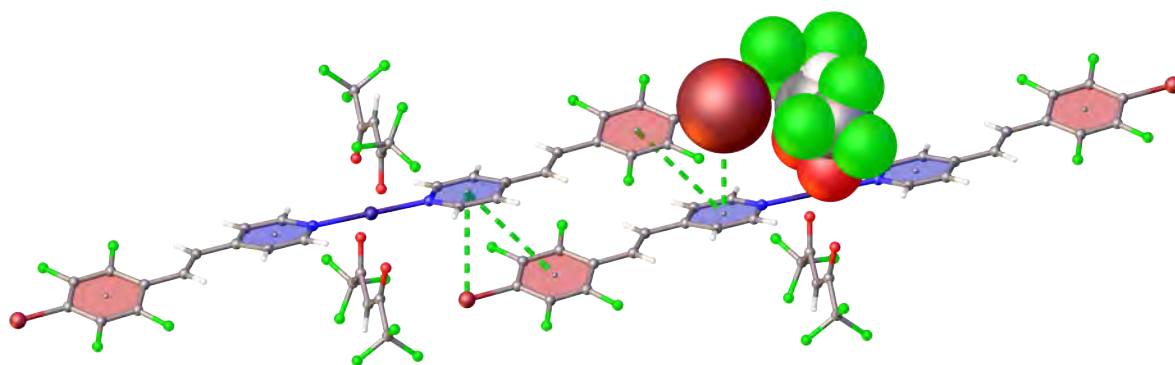


Figura 33: Impedimento estérico entre el átomo de Br del ligante derivado de piridina y el ligante acac.

A las moléculas derivadas de la 3-feniletinil-piridina las llamamos *moléculas multifuncionales* ya que pueden establecer diferentes interacciones intermoleculares y, también, porque pueden ser utilizadas para la síntesis de diferentes tipos de redes cristalinas (de las piridinas libres, cocris- tales, compuestos de coordinación). Las interacciones intermoleculares que estas moléculas pueden establecer son: enlaces de hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno, enlaces y contactos de halógeno (cuando $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), interacciones π -aromáticas sobre los anillos de piridina y fenilo halogenado y enlaces de coordinación sobre el nitrógeno de piridina.

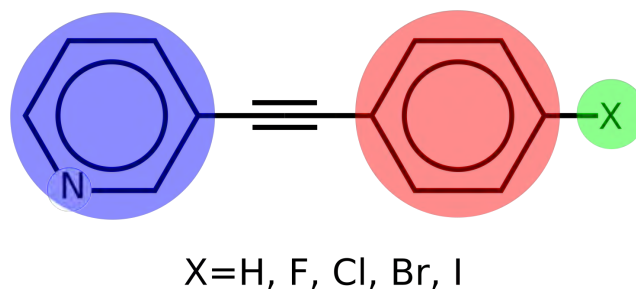


Figura 34: Moléculas multifuncionales, están resaltados los sitios sobre los cuales se pueden inter- acciones π , enlaces de hidrógeno, enlaces de halógeno y enlaces de coordinación.

5. Hipótesis

A través de la síntesis de compuestos de coordinación con fórmula $M(\text{acac})_2(\text{L})_2$ podremos propiciar cambios en la polaridad de los anillos aromáticos de las moléculas multifuncionales y obtener redes cristalinas en las que los ligantes derivados de 3-(4-X-feniletinil)-piridina presentarán interacciones aromáticas entre anillos de diferente polaridad. La sustitución con diferentes átomos de halógeno en las 3-(4-X-feniletinil)-piridinas permitirá establecer una relaciones entre el sustituyente y las interacciones aromáticas, es decir, si un solo átomo de halógeno modifica la geometría de interacción aromática tanto en la redes cristalinas de los compuestos de coordinación como de las moléculas multifuncionales puras.

6. Objetivos

Contribuir al estudio de la química supramolecular de derivados de la 3-(feniletinil)-piridina a través de la síntesis y caracterización de redes cristalinas de las moléculas multifuncionales puras y de compuestos de coordinación en las cuales se utilizarán como ligantes.

6.1. Objetivos particulares

- Síntesis y caracterización de moléculas multifuncionales 3-(4-X-feniletinil)-piridina, donde $X=H, F, Cl, Br, I$, a través del acoplamiento de Sonogashira.
- Síntesis y caracterización de redes cristalinas derivadas de compuestos de coordinación con fórmula $M(acac)_2(L)_2$, donde las moléculas multifuncionales actuarán como ligantes **L**.

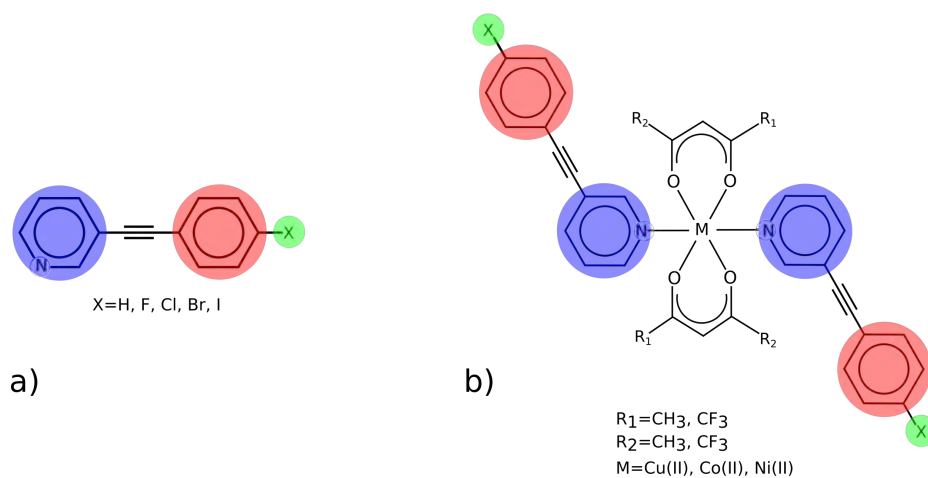
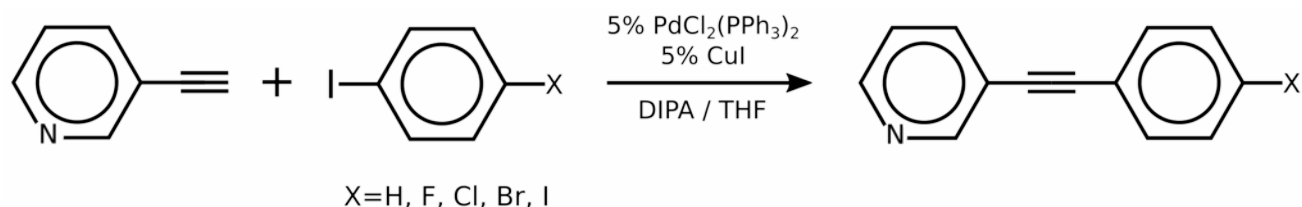


Figura 35: Compuestos objetivo de este trabajo: a) derivados de la 3-feniletinil-piridina y b) compuestos de coordinación.

7. Desarrollo experimental

7.1. Síntesis de 3-feniletinil-piridina y sus derivados.

En un matraz de fondo redondo de 100 mL se colocaron iodobenceno ó 4-X-iodobenceno (X= F, Cl, Br, I) (1.2 eq.), PdCl₂(PPh₃)₂ (5 % mol), CuI (5 % mol) y 10 mL de THF (tetrahidrofurano) bajo una atmósfera de nitrógeno, seguido de la adición de 3-etinil-piridina (1 eq.) disuelta en DIPA (diisopropilamina) (2 mL) a través de una jeringa, de acuerdo con la reacción en el Esquema 1.



Esquema 1: Síntesis de 3-feniletinil-piridina y sus derivados a través de un acoplamiento de Sonogashira.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante toda la noche. La reacción se para con 20 mL de agua saturada con K₂CO₃ y se extrae con CH₂Cl₂ (3 × 20 mL). La fase orgánica se separa y seca con Na₂SO₄ anhidro y se filtra, el disolvente se remueve en el rotavapor. El producto crudo se purifica mediante cromatografía en columna de alumina usando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo (9:1).

3-Feniletinil-piridina (1).

Iodobenceno (0.4 mL, 3.6 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.087 g), CuI (0.031 g) y THF (10 mL) fueron colocados en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno seguido de la adición de 3-etinil-piridina (0.301 g, 2.9 mmol) disuelta en DIPA (2 mL). El producto fue aislado como un sólido blanco (0.411 g, 78 %, M.P. 47-48°C). FT-IR (ATR) ν_{max} : 2219.3 (C≡C) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (s, 1H), 8.54 (dd, *J*=4.89, 1.68 Hz, 1H), 7.80 (dt, *J*=7.89, 1.93 Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.35 (m, 3H) y 7.26 (m, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.35 (C2), 148.65 (C6), 138.50 (C4), 131.78 (C10, C14), 128.90 (C12), 128.54 (C11, C13), 123.12 (C5), 120.56 (C9) y 86.05 (C7) ppm. HRMS (DART) *m/z* [C₁₃H₁₀N]⁺ calculada 180.08132, encontrada 180.08138 *m/z*.

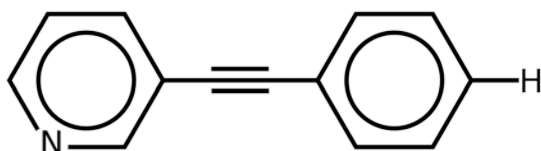


Figura 36: 3-Feniletinil-piridina, (1).

3-(4-Fluorofeniletinil)-piridina (2).

4-Fluoro-iodobenceno (0.312 g, 1.4 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.035 g), CuI (0.013 g) y THF (10 mL) fueron colocados en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno seguido de la adición de 3-etinil-piridina (0.162 g, 1.6 mmol) disuelta en DIPA (2 mL). El producto fue aislado como un sólido de color blanco (0.183 g, 59 %, M. P. 87-89 °). FT-IR (ATR) ν_{max} : 2216.5 (C≡C) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (s, 1H), 8.55 (dd, $J=4.97, 1.69$ Hz, 1H), 7.79 (dt, $J=7.92, 1.92$ Hz, 1H), 7.52 (dd, $J=8.81, 5.33$ Hz, 2H), 7.26 (m, 1H) y 7.06 (t, $J=8.68$ Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 162.90 (d, $J=250.28$ Hz, C12), 152.31 (C2), 148.74 (C6), 138.47 (C4), 133.74 (d, $J=8.42$ Hz, C10, C14), 123.15 (C5), 120.41 (C3), 118.74 (C9), 115.91 (d, $J=22.14$ Hz, C11, C13), 91.66 (C8) y 85.78 (C7) ppm. HRMS (DART) m/z [C₁₃H₉NF]⁺ calculada 198.07190, encontrada 198.07169 m/z .

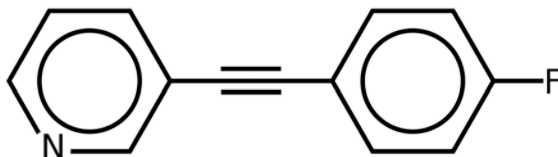


Figura 37: 3-(4-Fluorofeniletinil)-piridina, (2).

3-(4-Clorofeniletinil)-piridina (3).

4-Cloro-iodobenceno (0.462 g, 3.1 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.060 g), CuI (0.019 g) y THF (10 mL) fueron colocados en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno seguido de la adición de 3-etinil-piridina (0.237 g, 2.3 mmol) disuelta en DIPA (2 mL). El producto fue aislado como un sólido blanco (0.364 g, 88 %, M. P. 84-86 °) el cual fue recristalizado de tolueno.

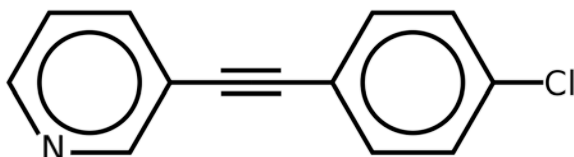


Figura 38: 3-(4-Clorofeniletinil)-piridina, (3).

FT-IR (ATR) ν_{max} : 2213.7 (C≡C) cm⁻¹. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (s, 1H), 8.54 (d, $J=3.28$ Hz, 1H), 7.78 (dt, $J=7.93, 1.87$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J=8.50$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J=8.50$ Hz, 2H) y 7.27 (dd, $J=8.03, 4.76$ Hz, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): 152.31 (C2), 148.84 (C6), 138.49 (C4), 134.98 (C14), 132.98 (C10, C14), 128.91 (C11, C13), 123.16 (C5), 121.10 (C9) y 120.25 (C3) ppm. HRMS (DART) m/z [C₁₃H₉NCl]⁺ calculada 214.04235, encontrada 214.04130 m/z .

3-(4-Bromofeniletinil)-piridina (4).

4-Bromo-iodobenceno (0.618 g, 2.2 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.073 g), CuI (0.021 g) y THF (10 mL) fueron colocados en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno seguido de la adición de 3-etinil-piridina (0.204 g, 2.0 mmol) disuelta en DIPA (2 mL). El producto fue aislado como un sólido blanco (0.344 g, 67%, M. P. 92-94° que se recristalizó de tolueno. FT-IR (ATR) ν_{max} : 2217.94 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.75 (m, 1), 8.55 (dd, $J=4.94$, 1.64 Hz, 1H), 7.79 (dt, $J=7.90$, 1.92 Hz, 1H), 7.50 (d, $J=8.47$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.51$ Hz, 2H) y 7.28 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152.35 (C2), 148.91 (C6), 138.54 (C4), 133.21 (C10, C14), 131.88 (C11, C13), 123.28 (C9), 123.30 (C5), 121.60 (C9), 120.27 (C3), 91.68 (C8) y 81.17 (C7) ppm. HRMS (DART) m/z $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NBr}]^+$ calculada 257.99184, encontrada 257.99110 m/z .

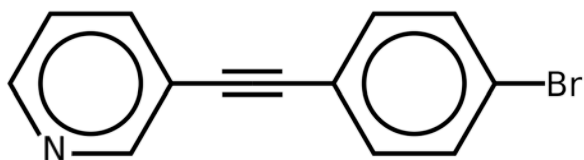


Figura 39: 3-(4-Bromofeniletinil)-piridina, (4).

3-(4-Iodofeniletinil)-piridina (5).

1,4-Diodobenceno (1.670 g, 5.1 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.164 g), CuI (0.089 g) y THF (20 mL) fueron colocados en un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno seguido de la adición de 3-etinil-piridina (0.498 g, 4.8 mmol) disuelta en DIPA (4 mL). El producto fue aislado como un sólido blanco (0.548 g, 37%, M. P. 133-135°) que fue recristalizado de tolueno. FT-IR (ATR) ν_{max} : 2213.69 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.77 (d, $J=1.55$ Hz, 1H), 8.57 (dd, $J=4.93$, 1.70 Hz, 1H), 7.81 (dt, $J=7.93$, 1.92 Hz, 1H), 7.72 (d, $J=8.36$ Hz, 2H) y 7.27 (m, 3H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152.35 (C2), 148.92 (C6), 138.54 (C4), 137.78 (C10, C14), 133.24 (C11, C13), 123.19 (C5), 122.15 (C9), 120.27 (C3), 95.00 (C14), 91.81 (C8) y 87.45 (C7) ppm. HRMS (DART) m/z $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NI}]^+$ calculada 305.97797, encontrada 305.97758 m/z .

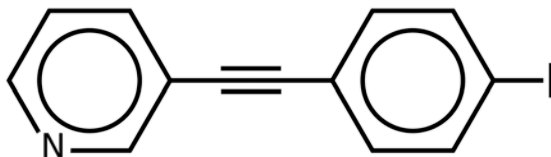
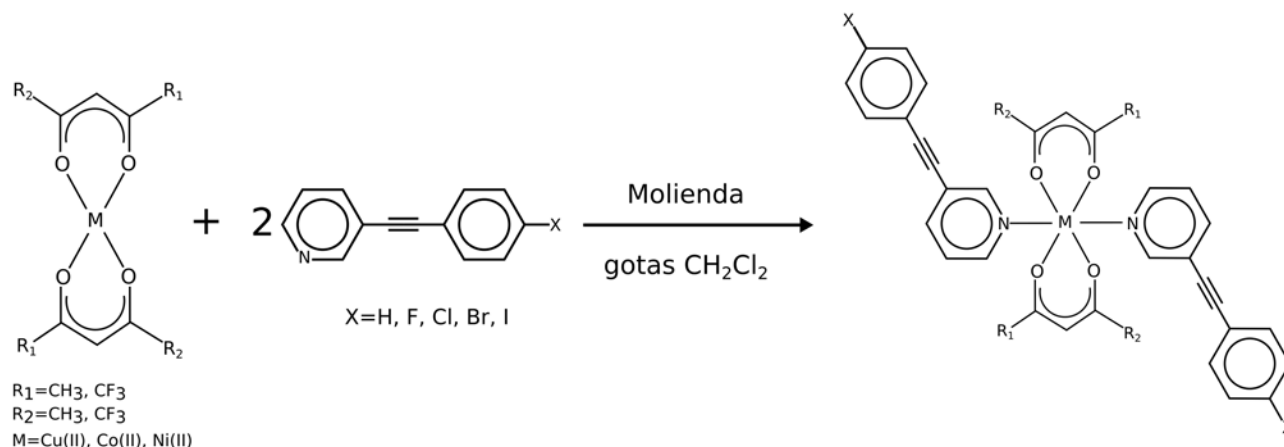


Figura 40: 3-(4-Iodofeniletinil)-piridina, (5).

7.2. Síntesis de compuestos de coordinación derivados de 3-feniletinil-piridina y acetilacetonato.



Esquema 2: Síntesis de compuestos de coordinación derivados de $\text{M}(\text{acac})_2$ y 3-feniletinil-piridina.

En un mortero de ágata se colocaron 50 mg del derivado de la 3-feniletinil-piridina y 0.5 equivalentes de la sal $[\text{M}(\text{acac})_2]$ deseada de acuerdo con el Esquema 2. Se agregan gotas de CH_2Cl_2 y la mezcla se muele hasta que se observa un cambio de color. Los productos obtenidos se disolvieron en CH_2Cl_2 y CHCl_3 , en algunos casos se obtuvieron cristales por evaporación lenta del disolvente. Los productos cristalinos obtenidos se caracterizaron por punto de fusión y espectroscopia infrarroja, FT-IR (ATR).

Tabla 5: Puntos de fusión de los compuestos de coordinación cristalinos obtenidos y de los reactivos utilizados en su síntesis.

Sal	Puntos de fusión ($^{\circ}\text{C}$)					
	3-Etinil-piridinas					
	1 (-H)	2 (-F)	3 (-Cl)	4 (-Br)	5 (-I)	
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	s	s	s	s	s	284-288
$\text{Cu}(\text{tacac})_2$	137-138	180-182	133-135	144-145	123-125	198-199
$\text{Cu}(\text{hacac})_2$	132-134	162-164	177-178	171-172	145-146	130-134
$\text{Co}(\text{acac})_2$	s	s	s	s	s	165-170
$\text{Co}(\text{hacac})_2$	143-145	287-289	203-204	193-195	180-183	197 (des.)
$\text{Ni}(\text{acac})_2$	s	s	s	s	s	230 (des.)
$\text{Ni}(\text{hacac})_2$	150-151	202-204	214-216	208-210	187-189	213 (des.)
	47-48	87-89	84-86	92-94	133-135	

En la Tabla 5 están los puntos de fusión de los productos cristalinos obtenidos y de los reactivos utilizados. En la Tabla 6 están las bandas seleccionadas de FT-IR de los productos cristalinos obte-

nidos y de los reactivos utilizados. En las tablas acac=acetilacetonato, tacac=trifluoroacetilacetonato y hacac=hexafluoroacetilacetonato. La letra “s” significa que los reactivos precipitaron segregados y no se formó el compuesto de coordinación por lo que en las siguientes tablas están caracterizados los productos cristalinos obtenidos.

En la tabla anterior podemos ver que en la mayoría de los casos los productos cristalinos obtenidos tienen un punto de fusión diferente al de los reactivos utilizados.

Por otro lado, en la Figura 41 están los espectros de FT-IR del producto cristalino obtenido y de los reactivos utilizados en la reacción entre el hexafluoroacetilacetonato de cobre(II), $\text{Cu}(\text{hacac})_2$, y la 3-(4-clorofeniletinil)-piridina (**3**). Se puede observar en el espectro del compuesto de coordinación, espectro de color azul, la presencia de la banda que corresponde con la vibración del enlace triple C-C centrada en 2229 cm^{-1} y la banda de vibración de los enlaces C-O del hexafluoroacetilacetonato que esta centrada en 1650 cm^{-1} , es decir, hay presencia de los dos ligantes en el compuesto de coordinación. Por lo anterior, en la Tabla 6 las bandas seleccionadas son las que corresponden los enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$ y C-O de los grupos alquino y acetilacetonato.

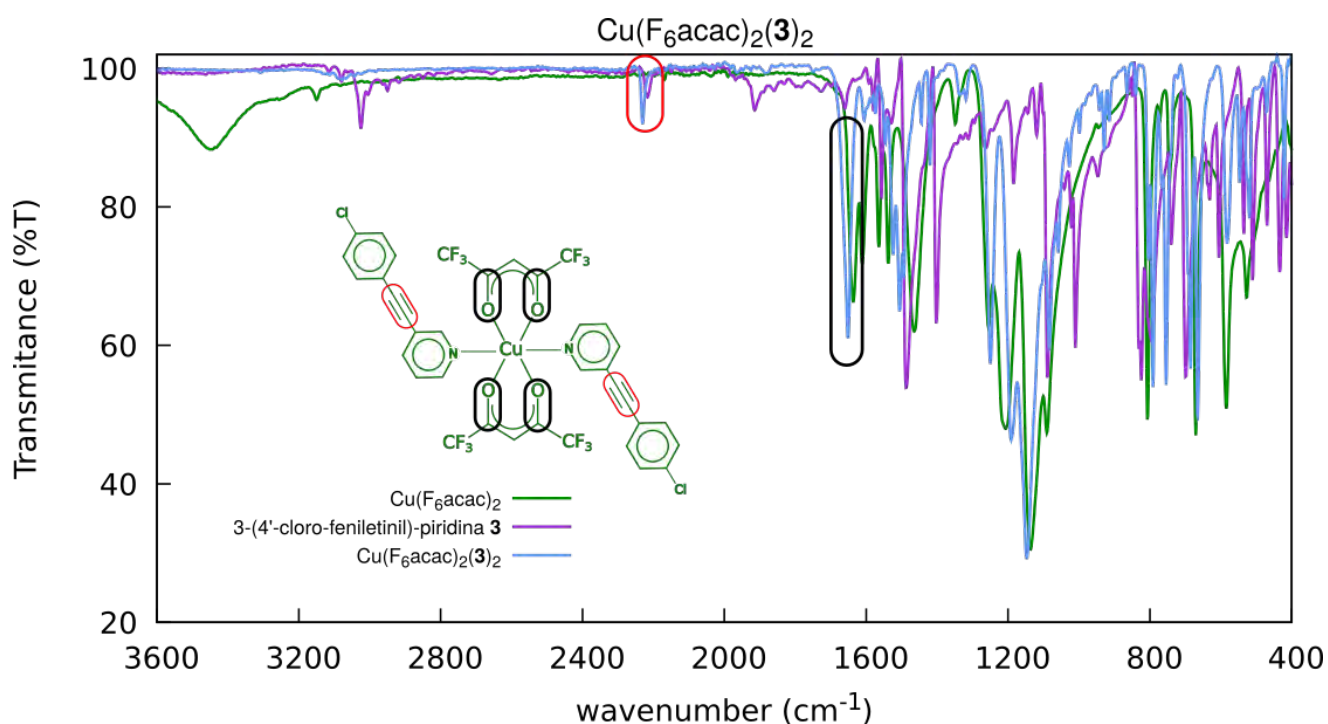


Figura 41: Espectros de FT-IR del compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{3})_2$ y de los reactivos utilizados en su síntesis.

Tabla 6: Bandas de FT-IR seleccionadas de los compuestos de coordinación cristalinos obtenidos y de los reactivos utilizados en su síntesis.

Bandas de FT-IR seleccionadas (cm ⁻¹)						
Sal	3-Etínil-piridinas					
	1 (-H)	2 (-F)	3 (-Cl)	4 (-Br)	5 (-I)	
Cu(acac) ₂	s	s	s	s	s	1574.1
Cu(tacac) ₂	2223.6	2226.2	2225.0	2223.6	2226.5	1605.3
	1622.3	1620.4	1619.5	1619.5	1616.6	
Cu(hacac) ₂	2229.3	2230.4	2230.7	2226.5	2224.9	1640.5
	1650.7	1650.9	1650.7	1650.7	1649.8	
Co(acac) ₂	s	s	s	s	s	1583.8
Co(hacac) ₂	2230.5	2231.8	2229.0	2226.2	2230.5	1636.3
	1641.9	1641.0	1640.5	1640.6	1640.6	
Ni(acac) ₂	s	s	s	s	s	1585.2
Ni(hacac) ₂	2230.5	2231.8	2229.0	2226.2	2230.5	1637.7
	1641.9	1641.0	1640.5	1640.6	1640.6	
	2219.5	2216.5	2213.7	2217.9	2213.6	

Hasta este momento solo he caracterizado por difracción de rayos X de monocristal a los compuestos de coordinación derivados de Cu(II). Los compuestos de coordinación derivados de Co(II) y Ni(II) que cristalizaron no fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal por falta de tiempo.

7.3. Cálculos computacionales.

7.3.1. Cálculo de la estructura electrónica.

Obtuve la función de onda (estructura electrónica) de los compuestos **3-5**, Cu(tacac)₂(**1**)₂-Cu(tacac)₂(**4**)₂ y Cu(hacac)₂(**2**)₂-Cu(hacac)₂(**5**)₂. Extraje las coordenadas de cada una de las moléculas de los `archivos.cif` que resultan de los experimentos de difracción de rayos-X y el refinamiento de los datos. En el programa **Gaussian 16**^[43] obtuve la función de onda con un nivel de teoría M062X/def2TZVP^[78,81] con corrección empírica por dispersión (GD3)^[78]. Los átomos diferentes de hidrógeno se dejaron fijos y las posiciones de los átomos de hidrógeno se optimizaron. Para el cálculo de la energía de interacción entre compuestos de coordinación, también, extraje las coordenadas de los dímeros del `archivo.cif` y el cálculo fue al mismo nivel de teoría pero, además, agregue una corrección por superposición de base (`counterpoise=2`).

7.3.2. Análisis NCIPLOT sobre celdas cristalinas.

Hice el análisis NCIPLOT de las celdas unitarias de compuestos **3-5** con el programa CRITIC2^[41] para caracterizar las interacciones intermoleculares. Primero sobre las celdas unitarias completas y luego por pares de moléculas para asignar de manera precisa las interacciones intermoleculares.

Para éstos cálculos es necesario contar con los `archivos.cif` que resultan de los experimentos de difracción de rayos-X y el refinamiento de los datos.

Con el programa `gnuplot v.5.2`^[96] grafiqué los datos obtenidos.

7.3.3. Análisis AIM y NCIPLOT sobre compuestos de coordinación aislados.

Para caracterizar las interacciones intramoleculares presentes en los compuestos de coordinación. Hice el análisis NCIPLOT y AIM con el programa *Multiwfn*^[42] y visualicé los resultados con el programa `VMD 1.9.4a38`^[97], la gráfica correspondiente al análisis NCIPLOT la elaboré con el programa `gnuplot v.5.2`^[96].

7.3.4. Mapa de Potencial Electroestático Molecular.

El mapa de Potencial Electroestático Molecular (MEP), lo obtuve con el módulo `cubegen` del programa `Gaussian 16`, con una malla fina de 12 puntos/Bohr. Los resultados los visualicé con el programa `Gaussview 6`^[98].

8. Resultados y discusión.

8.1. Estructuras cristalinas derivadas de 3-feniletinil-piridina.

Obtuve tres estructuras cristalinas derivadas de la 3-feniletinil-piridina:

→ 3-(4-Clorofeniletinil)-piridina (**3**).

→ 3-(4-Bromofeniletinil)-piridina (**4**).

→ 3-(4-Iodofeniletinil)-piridina (**5**).

Para la descripción de las interacciones aromáticas; en todos los compuestos Cg(1)=N1, C2, C3, C4, C5, C6 (anillo de piridina), Cg(2)=C9, C10, C11, C12, C13, C14 (anillo de fenilo), excepto para el compuesto **4** que tiene dos moléculas derivadas de piridina en la unidad asimétrica y para el cual Cg(1a)=N1, C2, C3, C4, C5, C6 (anillo de piridina de la molécula a), Cg(2a)=C9, C10, C11, C12, C13, C14 (anillo de fenilo de la molécula a), Cg(1b)=N2, C15, C16, C17, C18, C19 (anillo de piridina de la molécula b), Cg(2b)=C22, C23, C24, C25, C26, C27 (anillo de fenilo de la molécula b).

En las siguientes tablas que contienen algunos datos cristalográficos seleccionados, Z' es el número de moléculas ó fragmentos moleculares cristalográficamente independientes en una estructura cristalina (unidad asimétrica), Z es el número de moléculas por celda unidad, R_1 es una medida de la concordancia entre los modelos calculado y observado a través de los factores de estructura (idealmente es cero), wR_2 es similar a R_1 pero a través del cuadrado de los factores de estructura, R_{int} es una medida de la autoconsistencia de los datos experimentales, idealmente tiende a cero pues si los datos experimentales concuerdan entre ellos es más fácil que concuerden con el modelo, es importante tener en cuenta que el valor R_{int} pierde significado para conjuntos de datos pertenecientes a cristales con simetría espacial alta.

8.1.1. 3-(4-Clorofeniletinil)-piridina (**3**).

En la Tabla 7 hay algunos datos cristalográficos del compuesto **3** mientras que en la Figura 42 muestran la estructura cristalina y la celda unidad. En la estructura cristalina, el átomo de nitrógeno tiene desorden sobre dos posiciones con ocupaciones químicas de 0.65(2) y 0.35(2) para los átomos N1 y N1A, respectivamente.

Datos cristalográficos de 3	
Grupo espacial	$P2_1/c$
Z'	1
Z	4
R_1/wR_2	5.19 % / 12.53 %
R_{int}	0.059 %

Tabla 7: Datos cristalográficos seleccionados del compuesto **3**.

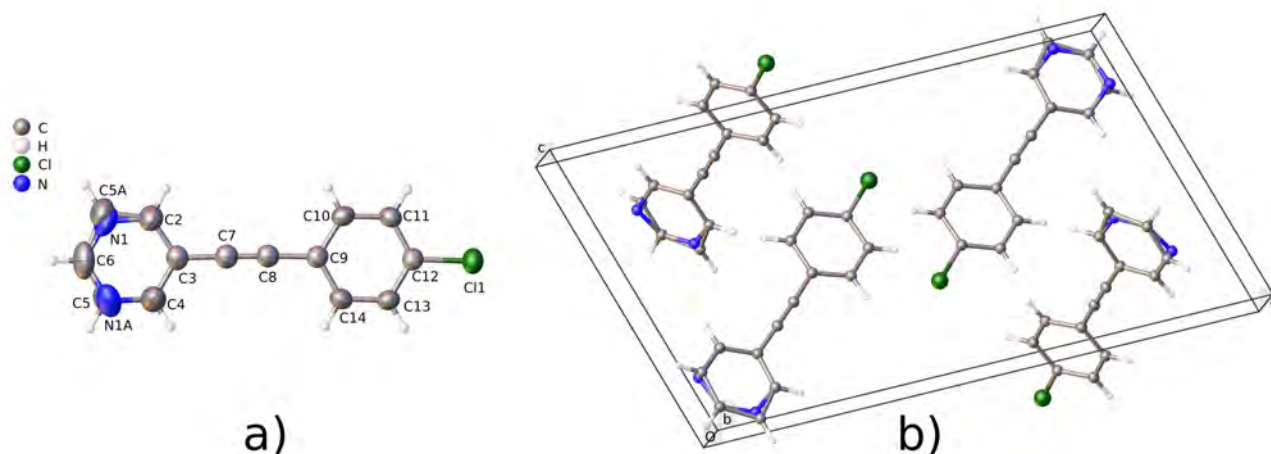


Figura 42: Compuesto **3**: a) estructura cristalina (elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad) y b) celda unidad.

Si tomamos en cuenta al nitrógeno con mayor ocupación química en el fragmento de piridina, podemos decir que la molécula es prácticamente plana pues el ángulo entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo es de 4.2° .

Calculé la superficie de Hirshfeld sobre la molécula de **3** y cuando se mapea con d_{norm} no hay ninguna región con color rojo lo que indica que no hay contactos cortos, Figura 43.

Por otro lado, si la superficie de Hirshfeld es mapeada con *Shape Index*, Figura 44, se pueden encontrar la formación de interacciones aromáticas gracias a la complementariedad de colores y formas entre superficies vecinas.

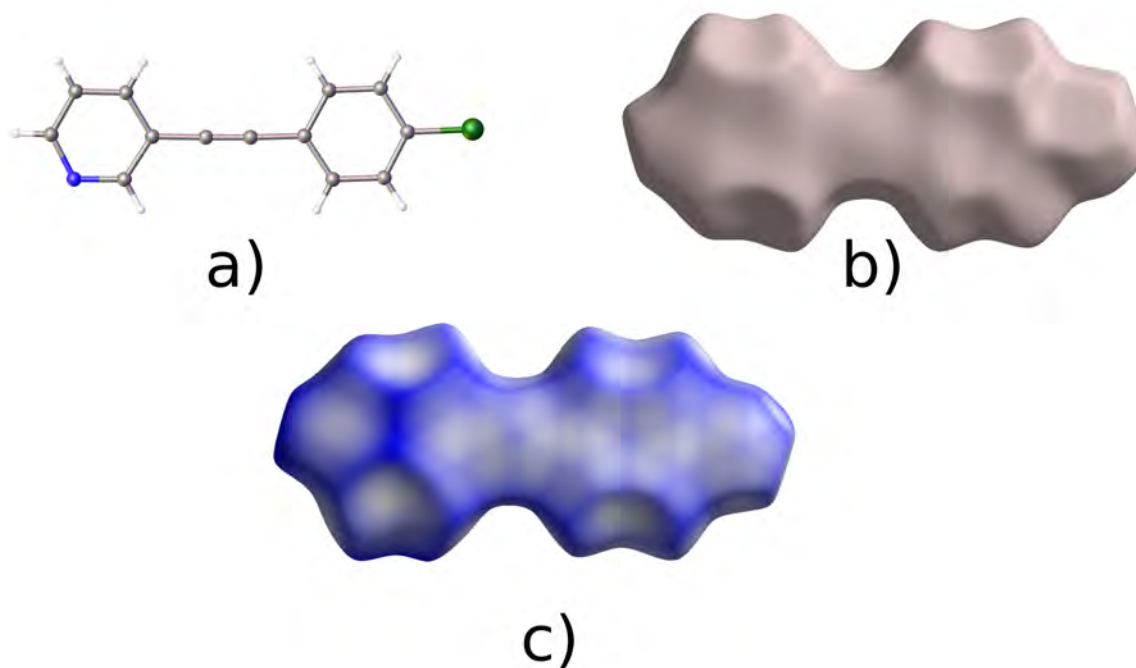


Figura 43: Compuesto **3**: a) estructura cristalina, b) superficie de Hirshfeld y c) superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} .

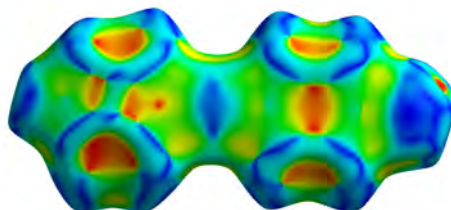


Figura 44: Superficie de Hirshfeld del compuesto **3** mapeada con *Shape Index*.

Las interacciones que encontré son: cloro \cdots fenilo (Cl1 \cdots Cg(2)), alquino \cdots fenilo (C \equiv C \cdots Cg(2)) y alquino \cdots piridina (C \equiv C \cdots Cg(1)). Las distancias de interacciones aromáticas son 3.577, 3.540 y 3.519 Å, respectivamente.

También encontré enlaces de hidrógeno no clásicos que establece el grupo alquino con los anillos aromáticos piridina y fenilo. Con el anillo de fenilo, Figura 46 a), el alquino forma dos enlaces de hidrógeno C-H \cdots π -alquino con distancias de 3.308 y 3.172 Å y con ángulos de 131 y 126°. Con el anillo de piridina, Figura 46 b), el grupo alquino forma un enlace de hidrógeno no-clásico C-H \cdots π -alquino con una distancia de 3.357 Å y un ángulo de 131°.

Sobre la misma superficie encontré una interacción entre dos átomos de cloro, Figura 47. La distancia del contacto Cl1 \cdots Cl1 es de 3.5108(7) Å y el ángulo C12-Cl1 \cdots Cl1 es de 91.12(6)°. Si comparamos las distancia de esta interacción Cl \cdots Cl con la suma de sus radios de van der Waals (1.75 + 1.75 = 3.50 Å) podemos ver que es ligeramente más larga, apenas 0.3% más larga.

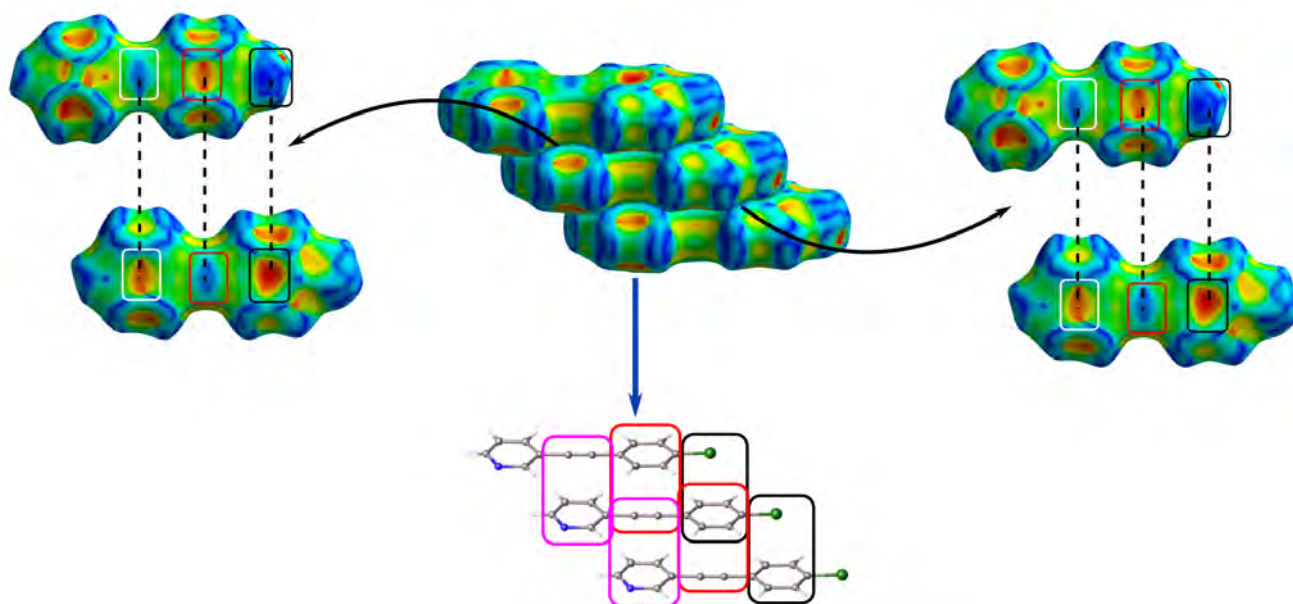


Figura 45: Complementaridad de colores y formas en superficies vecinas debido a interacciones intermoleculares, compuesto **3**.

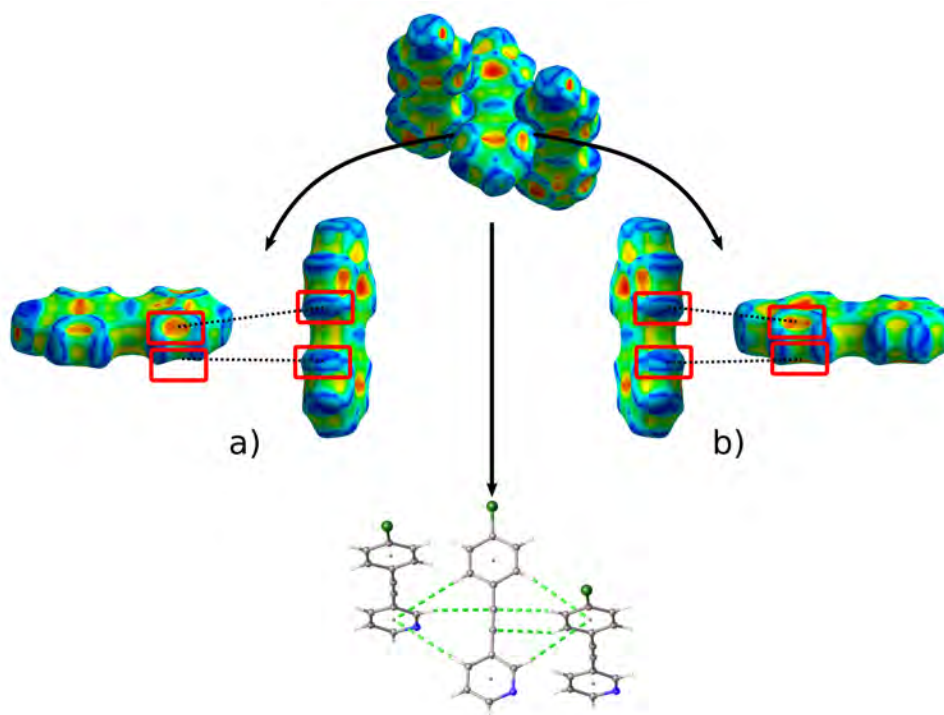


Figura 46: Compuesto **3**, superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* complementaridad de colores y formas gracias a las interacciones intermoleculares del grupo alquino.

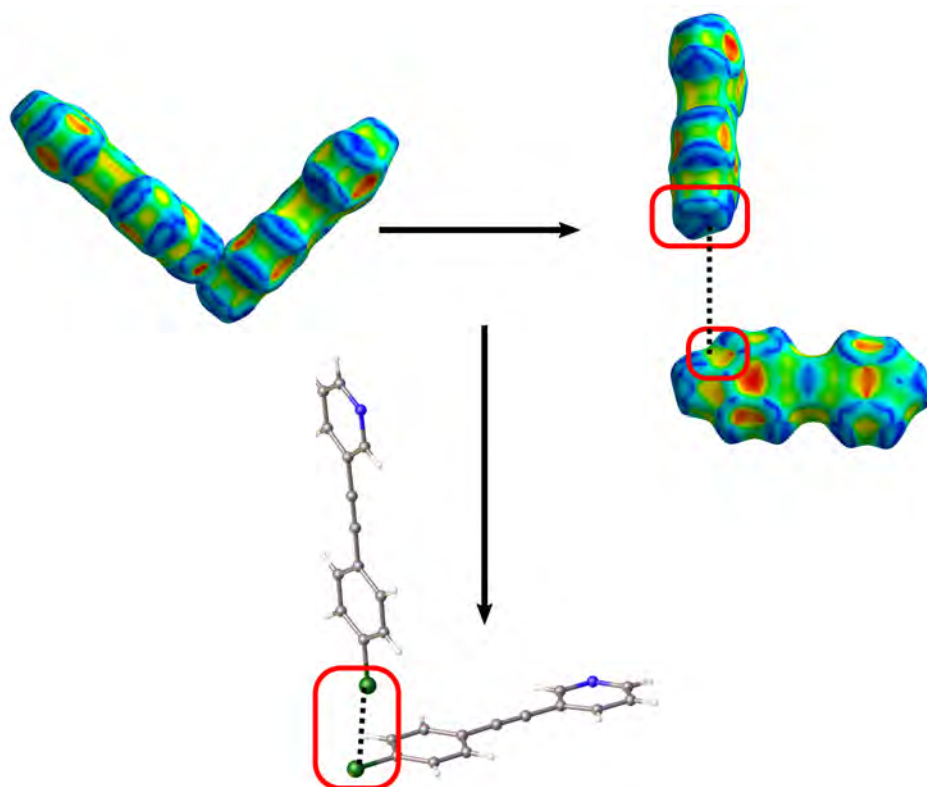


Figura 47: Superficie de Hirshfeld de **3** mapeada con *Shape Index*: se observa la presencia de un contacto de halógeno.

Si esta interacción Cl \cdots Cl es un poco más larga que la suma de sus radios de van der Waals es razonable preguntarse si es atractiva o no y si podemos utilizarla para describir la red cristalina de **3**.

Para clasificar las interacciones intermoleculares entre atractivas y repulsivas hice el análisis NCIplot de este compuesto, primero sobre toda la celda unitaria y después por pares de moléculas para clasificarlas a partir de la gráfica de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$.

En la Figura 48 muestro el análisis NCIplot del compuesto **3**, se puede observar que no hay alguna interacción intermolecular especialmente fuerte pues en la gráfica de la Figura 48 b) no hay espigas que se separen hacia valores más negativos, es decir, hacia donde están las interacciones intermoleculares más fuertes. Lo mismo puede observarse en la Figura 49 pero además están resaltadas las espigas que corresponden con cada una de las interacciones intermoleculares.

En el inciso d) de la Figura 49 podemos ver que la interacción Cl \cdots Cl es atractiva pues la espiga más profunda está del lado negativo de la gráfica y la superficie de interacción intermolecular tiene un color azul tenue.

Con las interacciones intermoleculares que hay en los incisos b), d) y e) de la Figura 49 podemos describir la formación de planos en los que las moléculas se acomodan con un arreglo tipo *herringbone*, Figura 50, y con las interacciones de los incisos a) y c) podemos describir la unión de estos planos.

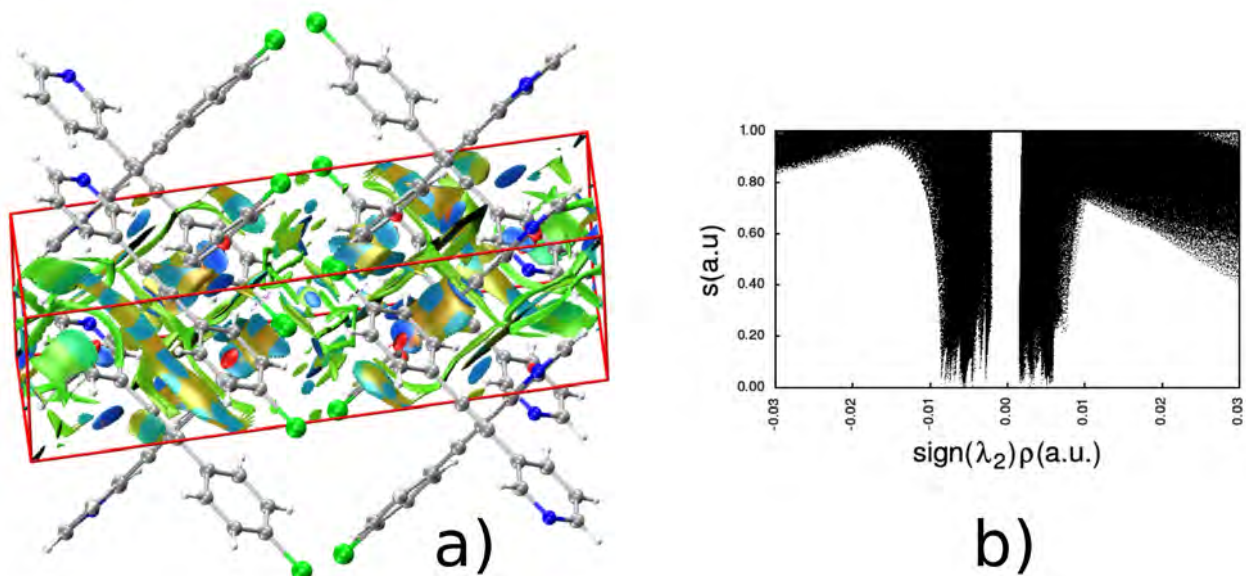


Figura 48: Análisis NCI para del compuesto **3**: a) superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y b) su gráfica correspondiente [s vs $sign(\lambda_2)\rho$].

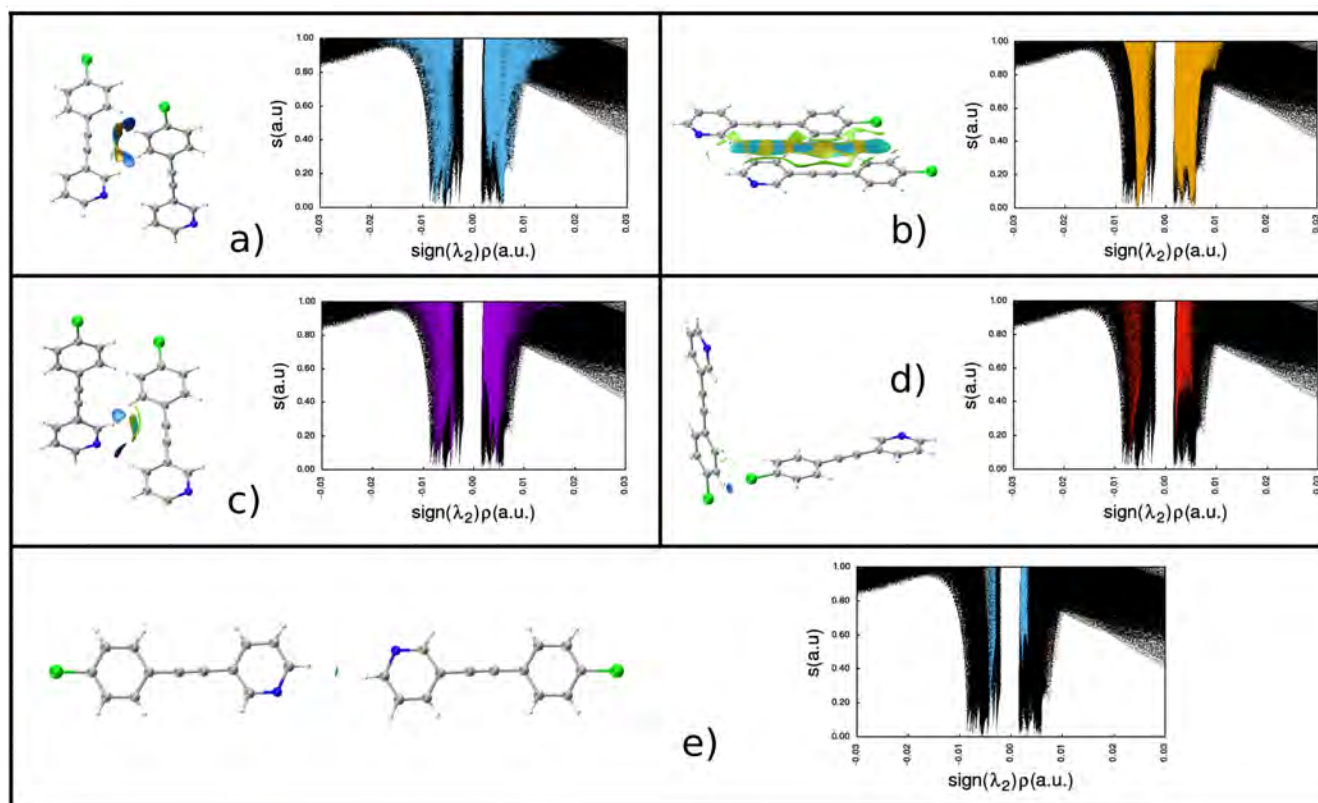


Figura 49: Superficies de interacción intermolecular en la red cristalina del compuesto **3** y sus respectivas gráficas de s vs $sign(\lambda_2)\rho$.

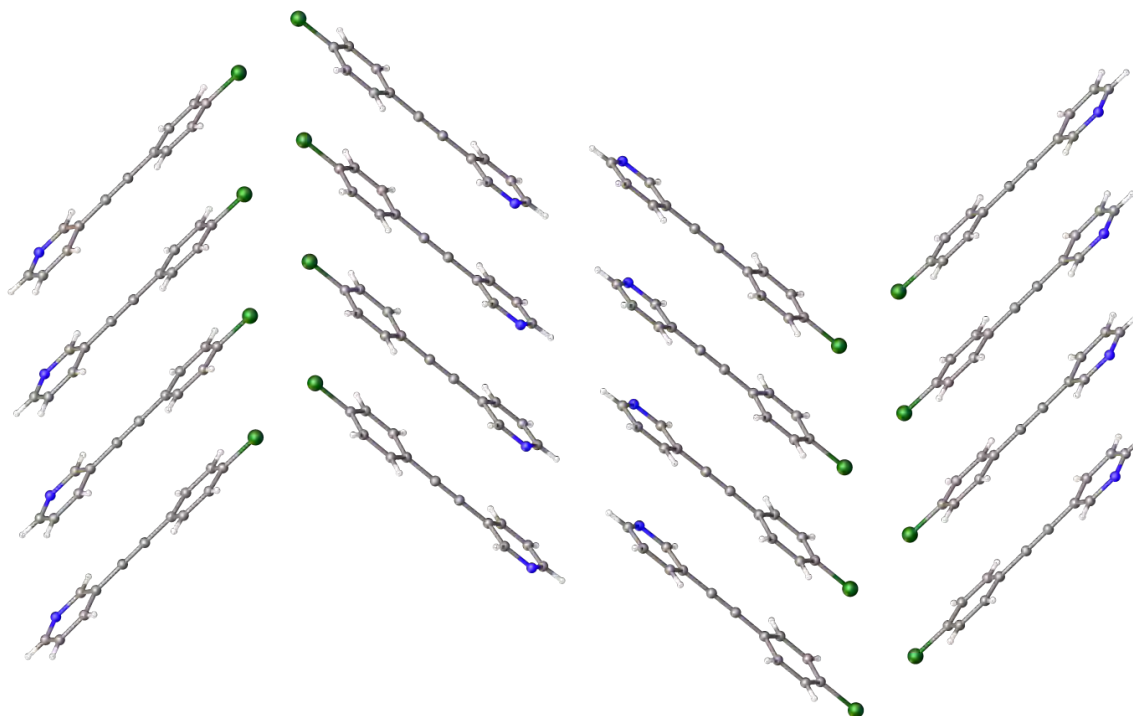


Figura 50: Arreglo tipo *herringbone* dentro de la red cristalina de **3**.

8.1.2. 3-(4-Bromofeniletinil)-piridina (**4**).

En la Tabla 8 están algunos datos cristalográficos del compuesto **4** y en la Figura 51 están la unidad asimétrica y la celda unidad. La unidad asimétrica, Figura 51 a), contiene dos moléculas de **4** cristalográficamente independientes. Las dos moléculas de **4** son prácticamente planas pero en la molécula “a” los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo forman un ángulo de 3.1° y en la molécula “b” el ángulo es de 7.6° .

Datos cristalográficos de 4	
Grupo espacial	$P2_1/c$
Z'	2
Z	8
R_1/wR_2	3.00 % / 7.39 %
R_{int}	0.029 %

Tabla 8: Datos cristalográficos seleccionados del compuesto **4**.

Desde la unidad asimétrica se pueden observar interacciones aromáticas entre anillos iguales, es decir, piridina \cdots piridina (Cg(1a)-Cg(1b)) y fenilo \cdots fenilo (Cg(2a)-Cg(2b)). Por éstas interacciones aromáticas, sobre la superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* se puede observar complementaridad de colores y formas, Figura 52. Las distancias entre centroides de los anillos de piridina es de 3.826 \AA y entre los de fenilo es de 3.874 \AA , los ángulos de interacción son 2.2° y 3.6° . Sobre la misma superficie se puede observar otra interacción entre anillos aromáticos pero

entre el anillo de piridina y fenilo (Cg(1b)-Cg(2a)), la distancia intercentroide es de 3.916 Å con un ángulo de 4.2°, Figura 53.

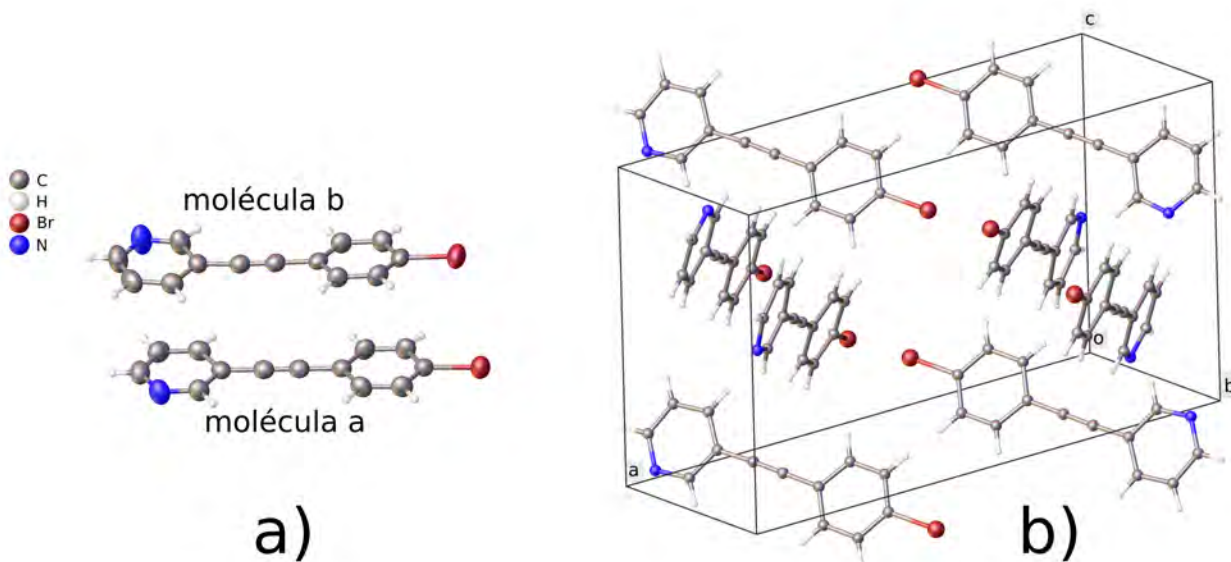


Figura 51: Compuesto 4: a) estructura cristalina (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad) y b) celda unidad.

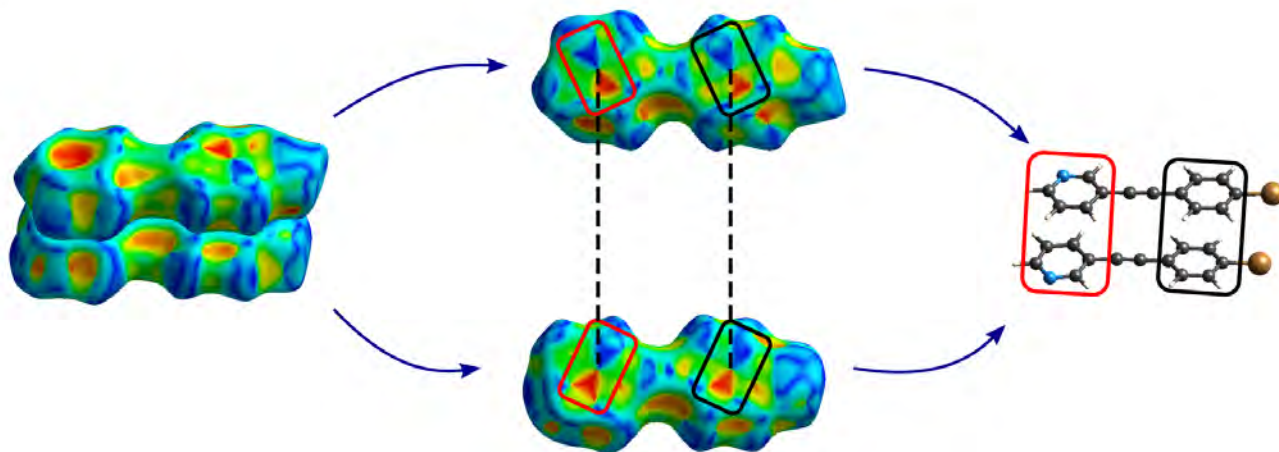


Figura 52: Superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* del compuesto 4, complementariedad de colores y formas por interacciones aromáticas entre anillos iguales.

Por otro lado, sobre la superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} hay seis regiones con color rojo, lo que significa contactos cortos. En la Figura 54 a) se pueden ver tres interacciones intermoleculares: C-H...piridina (C19-H19...Cg(1a)), bromo...fenilo (Br2...Cg(2b)) y un contacto de halógeno Br...Br. Las distancias de interacción aromáticas son 2.796 Å y 3.684 Å. El contacto

de halógeno tiene una distancia C12-Br1...Br2 de 3.6258(4) Å y un ángulo C12-Br1...Br2 de 82.42(7)°.

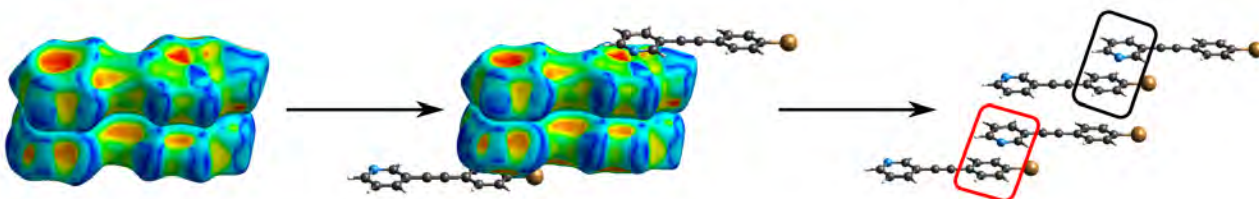


Figura 53: Superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* del compuesto 4, complementariedad de colores y formas por interacciones aromáticas entre anillos diferentes.

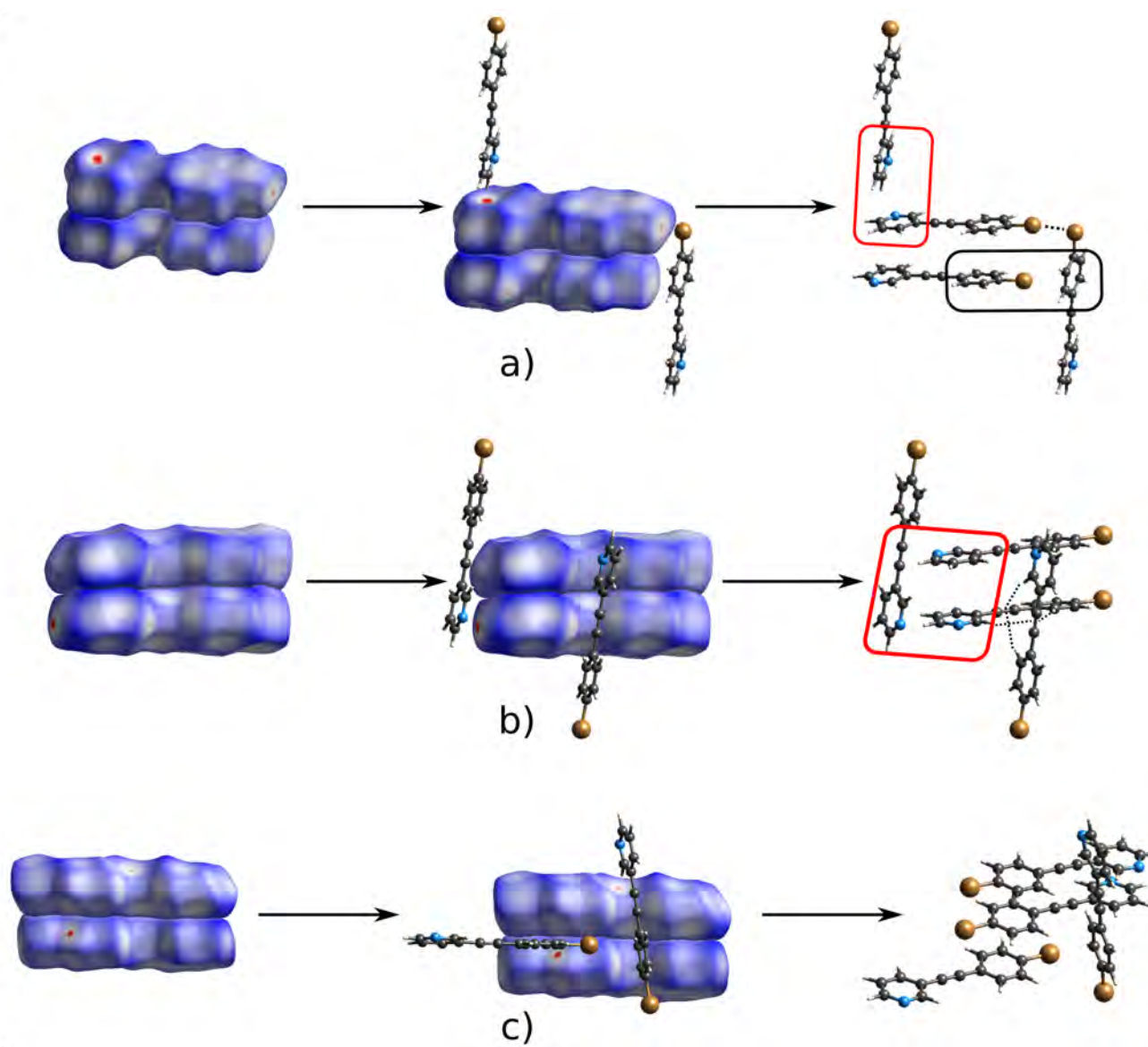


Figura 54: Superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} del compuesto 4, regiones con color rojo debido a interacciones intermoleculares.

En la Figura 54 b) se observan otras regiones en color rojo que corresponden con cinco interacciones intermoleculares: C-H...piridina el mismo que se observa en el inciso a) y cuatro enlaces de hidrógeno no-clásicos C-H...alquino. La distancia de interacción aromática es de 2.796 Å. Los enlaces de hidrógeno no-clásicos tienen distancias (C-H...alquino) entre 2.871-3.007 Å y ángulos (C-H...alquino) entre 161.4 -165.4°. En la Figura 54 c) hay otras dos regiones en color rojo que corresponden con enlaces de hidrógeno no-clásicos C-H...alquino (piridina...alquino) y a un contacto corto entre dos átomos de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno entre el fragmento piridina y el grupo alquino son los mismos que los del inciso b) de la misma figura, mientras que el contacto corto hidrógeno...hidrógeno tiene una distancia C-H...H-C es de 2.276 Å.

En la Figura 55 está el análisis NCIplot para este compuesto, en el inciso a) se muestran las superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y en el inciso b) se muestra su gráfica respectiva de s vs $signo(\lambda_2)\rho$, en la gráfica se pueden observar dos espigas hacia valores más negativos, es decir, las interacciones atractivas más fuertes.

El análisis NCIplot, Figura 56, por pares de moléculas dentro de la celda unidad muestra las tres interacciones intermoleculares que tienen las componentes más atractivas. Son el contacto corto entre átomos de hidrógeno C-H...H-C (fenilo...fenilo), la interacción aromática C-H... π -aromático (C19-H19...Cg(1a)), y el contacto de halógeno Br...Br, Figura 56 i), c) y j) respectivamente.

Dentro de la red cristalina de este compuesto (4) podemos distinguir, también, un empaquetamiento tipo *herringbone* gracias a interacciones aromáticas y contactos de halógeno.

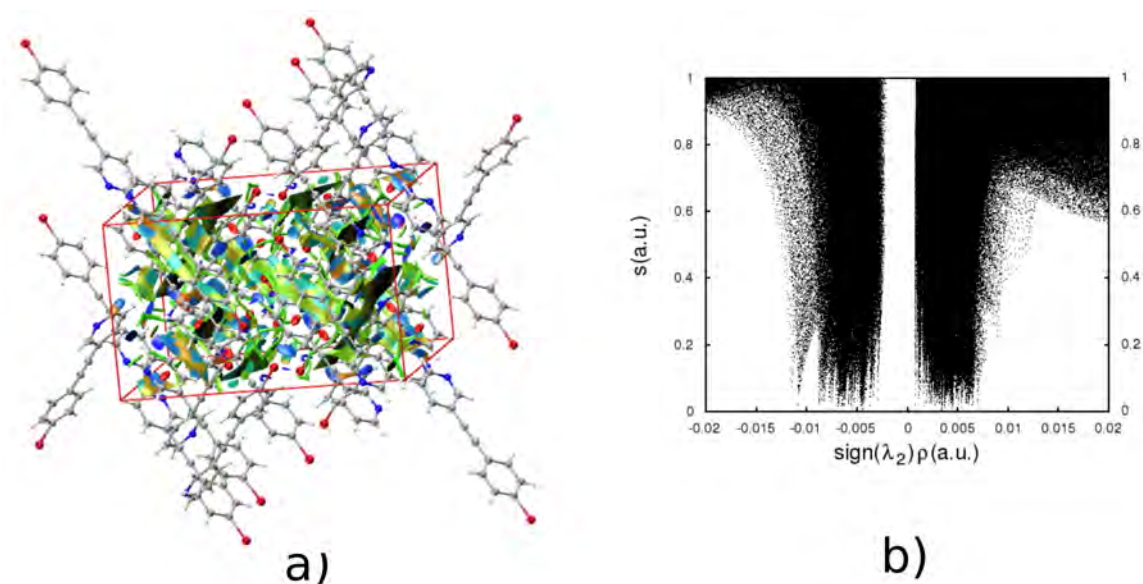


Figura 55: Análisis NCI para el compuesto 4: a) superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y b) su gráfica correspondiente [s vs $signo(\lambda_2)\rho$].

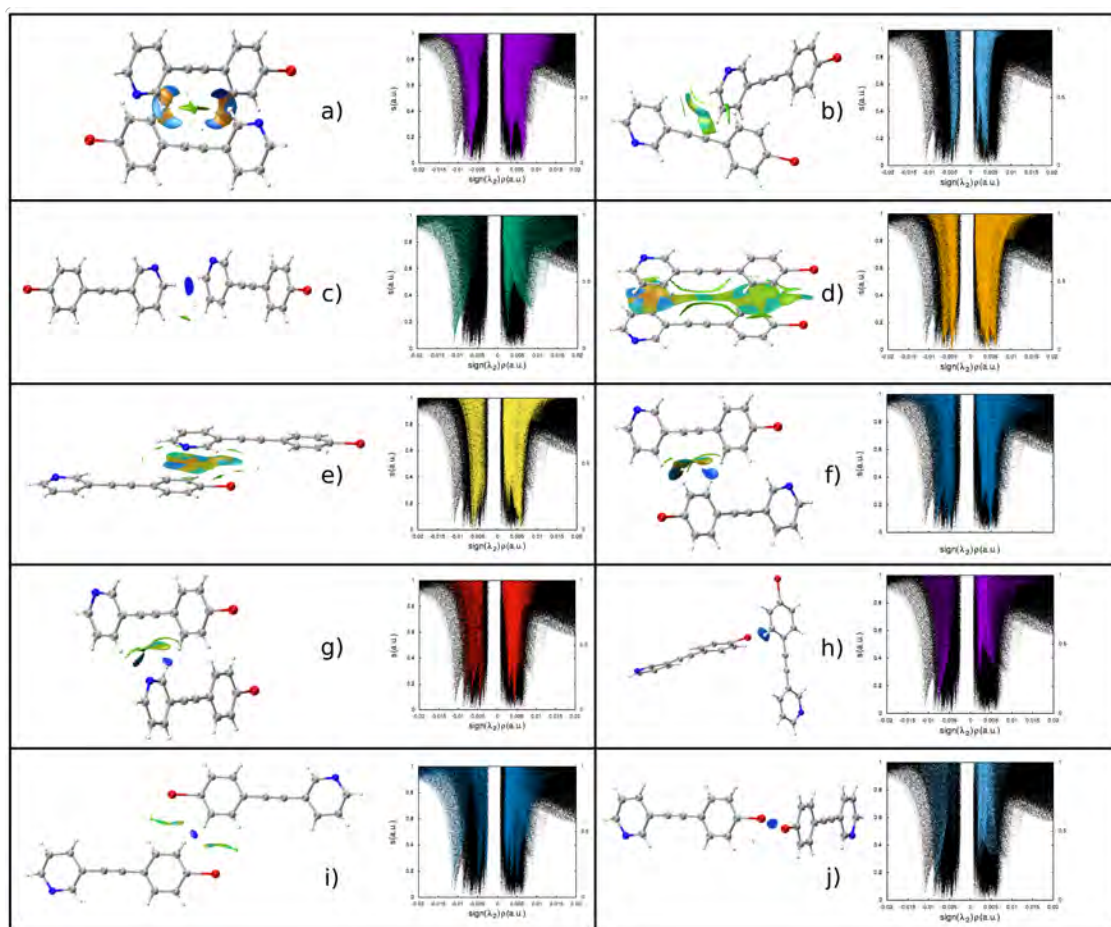


Figura 56: Superficies de interacción intermolecular en la red cristalina del compuesto **4** y sus respectivas gráficas de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$.

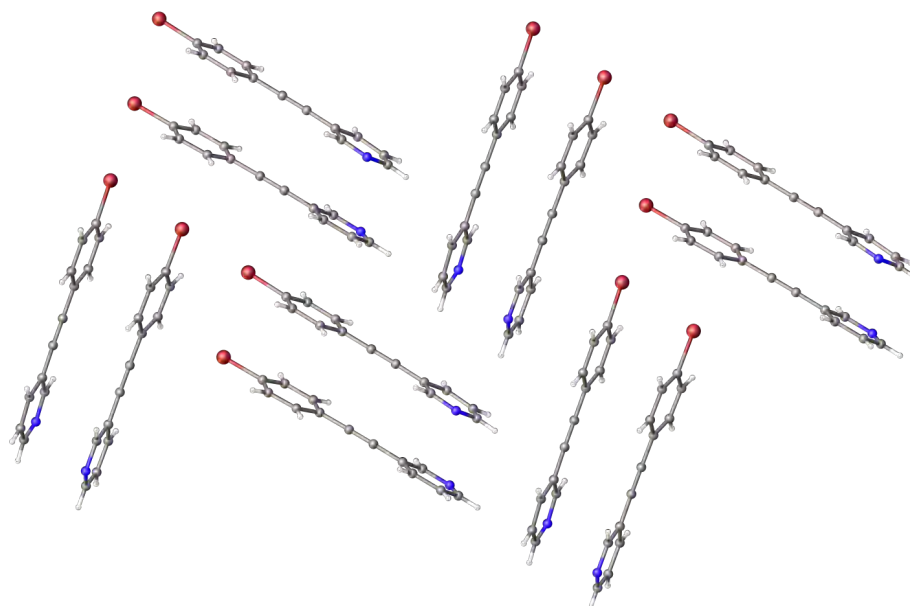


Figura 57: Arreglo tipo *herringbone* dentro de la red cristalina de **4**.

Con las interacciones intermoleculares entre moléculas de **4** podemos describir, también, un arreglo tipo *herringbone* dentro de la red cristalina, Figura 57.

8.1.3. 3-(4-Iodofeniletinil)-piridina (**5**).

En la Tabla 9 hay algunos datos cristalográficos de **5** y en la Figura 58 está su estructura cristalina y celda unidad. Entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo hay un ángulo de 1.4° , es decir, la molécula es prácticamente plana.

Datos cristalográficos de 5	
Grupo espacial	$Pca2_1$
Z'	1
Z	4
R_1/wR_2	2.95 %/ 5.71 %
R_{int}	0.035 %

Tabla 9: Datos cristalográficos seleccionados del compuesto **5**.

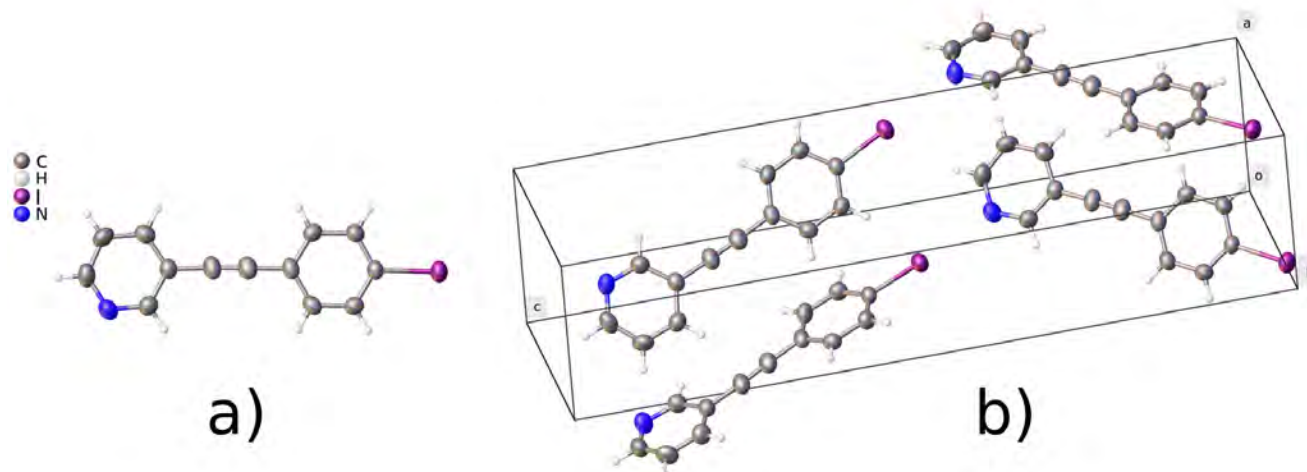


Figura 58: Compuesto **5**: a) estructura cristalina(elipsoides térmicas al 50 % de probabilidad) y b) celda unidad.

Sobre la superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} de este compuesto se pueden observar dos regiones en color rojo cerca de los átomos de yodo y nitrógeno, Figura 59.

Las regiones en color rojo se deben a enlaces de halógeno (C-I \cdots N) entre el anillo de fenilo y piridina. La interacción intermolecular tiene un ángulo C-I \cdots N de $177.84(2)^\circ$ y la distancia N \cdots I es de $3.083(5)$ Å, Figura 60.

También sobre la superficie de Hirshfeld pero mapeada con *Shape Index* se pueden ver colores y formas complementarios entre superficies vecinas. Esta complementariedad corresponde a interacciones C-H \cdots piridina (C5-H5 \cdots Cg(1)) y C-H \cdots fenilo (C14-H14 \cdots Cg(2)), Figura 61.

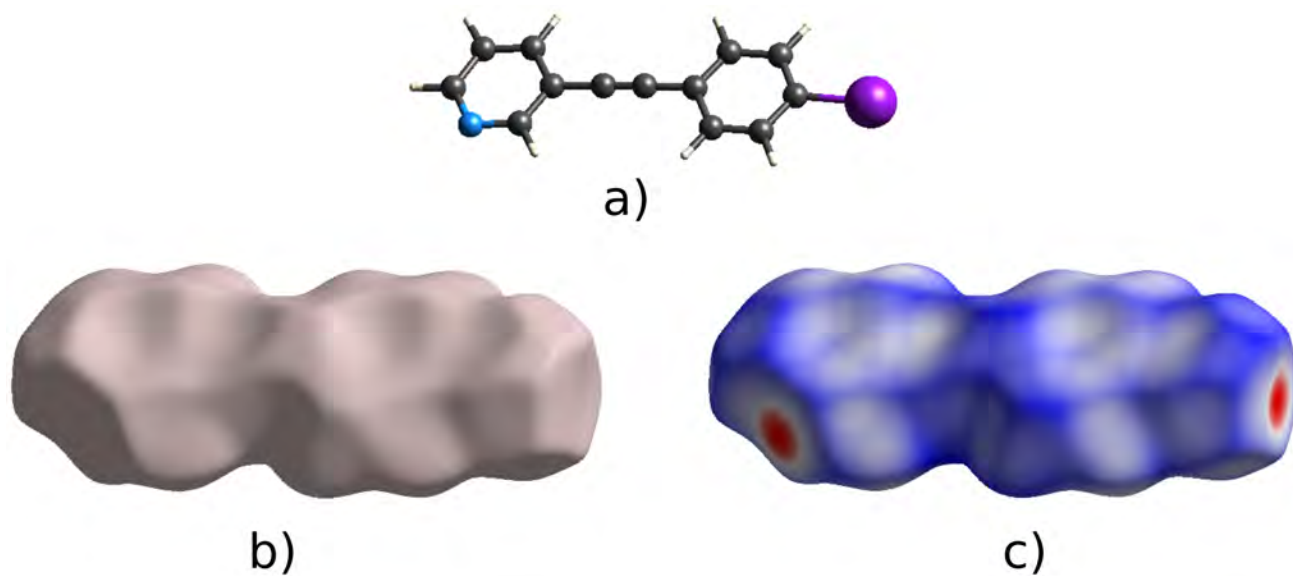


Figura 59: Compuesto **5**: a) estructura cristalina, b) superficie de Hirshfeld y c) superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} .

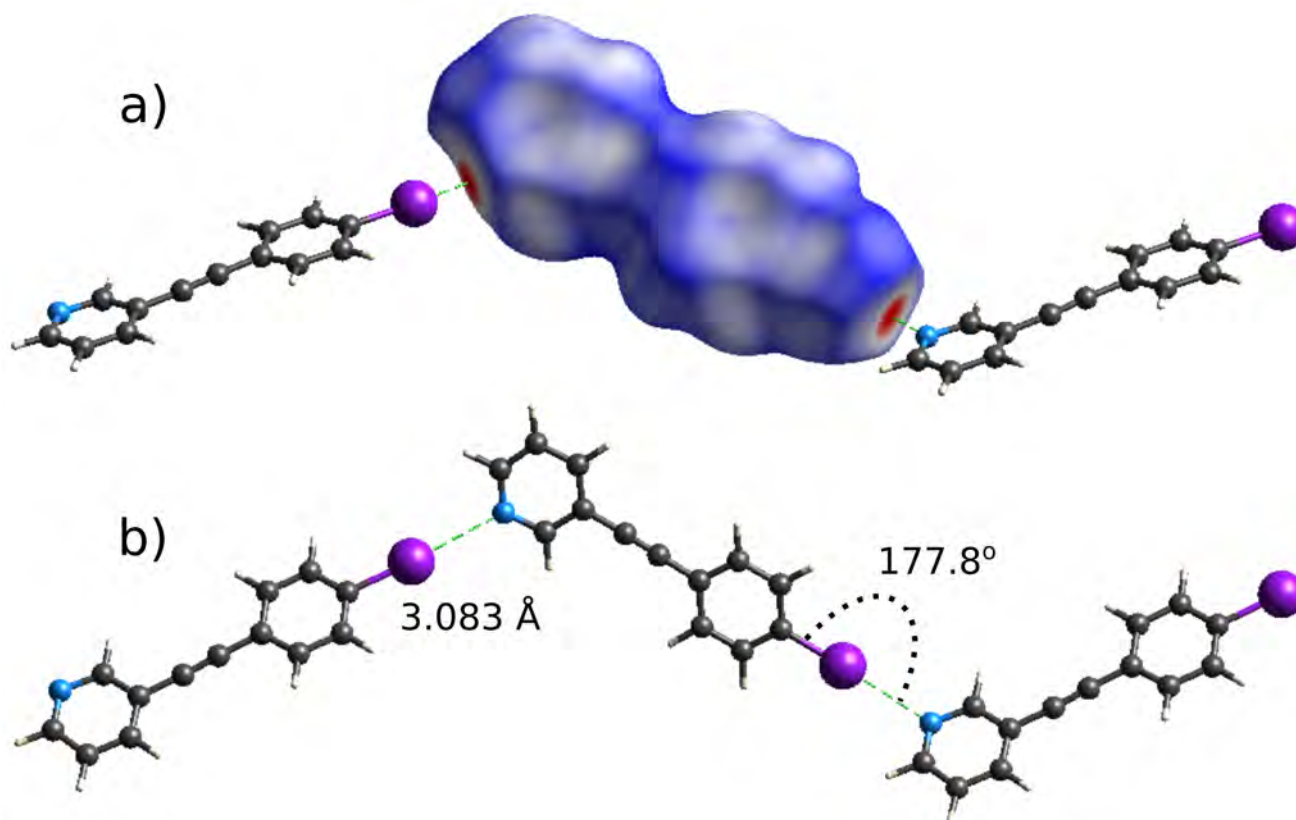


Figura 60: Enlace de halógeno en el compuesto **5**: a) superficie de Hirshfeld con regiones en color rojo y b) geometría de la interacción.

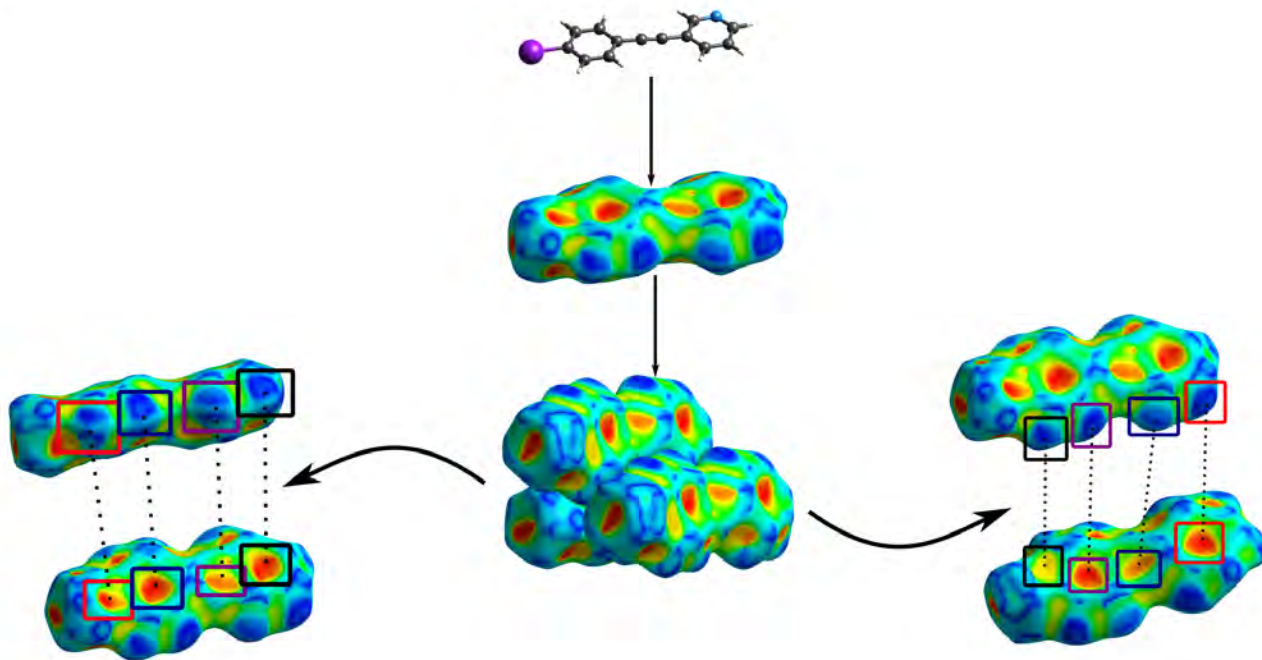


Figura 61: Superficie de Hirshfeld del compuesto **5** mapeada con *Shape Index*, los colores complementarios se deben a interacciones C-H... π .

En la Figura 62 muestro el análisis NCIplot de este compuesto, en el inciso a) están las superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y en el inciso b) su respectiva gráfica de s vs $signo(\lambda_2)\rho$. En la gráfica se puede observar que hay una espiga que se despega de las demás hacia valores más negativos de $signo(\lambda_2)\rho$, es decir, hay una interacción intermolecular claramente más fuerte y atractiva que las demás.

El análisis NCIplot por pares de moléculas dentro de la red cristalina y los resultados se muestran en la Figura 63, como puede verse, la interacción intermolecular atractiva más fuerte es el enlace de halógeno C-I...N.

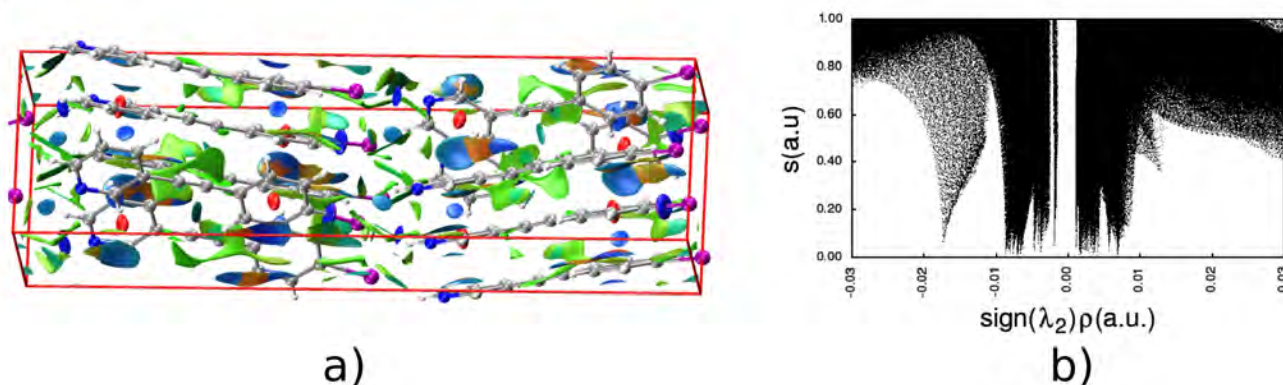


Figura 62: Análisis NCI para el compuesto **5**: a) superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y b) su gráfica correspondiente [$signo(\lambda_2)\rho$]

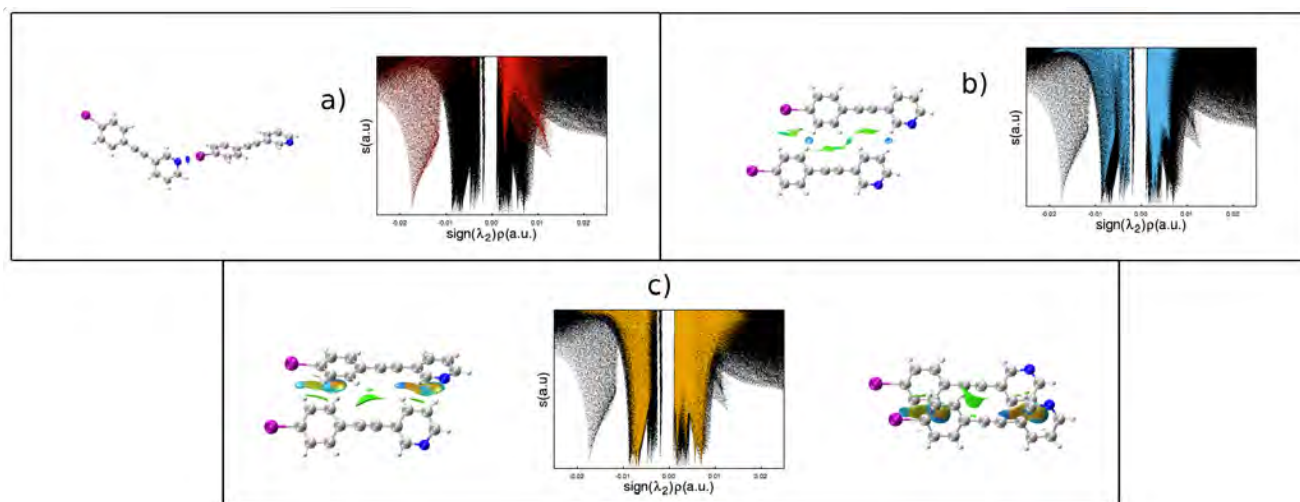


Figura 63: Superficies de interacción intermolecular en la red cristalina del compuesto **5** y sus respectivas gráficas de s vs $\text{sign}(\lambda_2)\rho$. Sobre las superficies las regiones azules indican interacciones atractivas y las rojas repulsivas.

A partir de las interacciones aromáticas entre moléculas de **5**, en esta red cristalina también podemos describir un arreglo tipo *herringbone* que resulta en la formación de planos, Figura 64, estos planos a su vez están asociados a través del enlace de halógeno C-I...N.

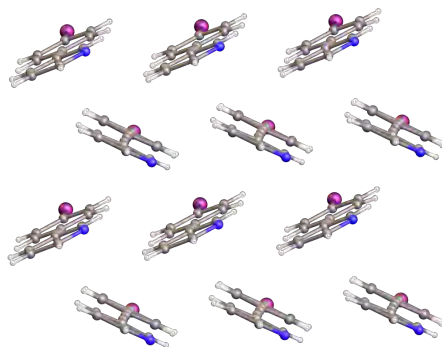


Figura 64: Arreglo tipo *herringbone* dentro de la red cristalina de **5**.

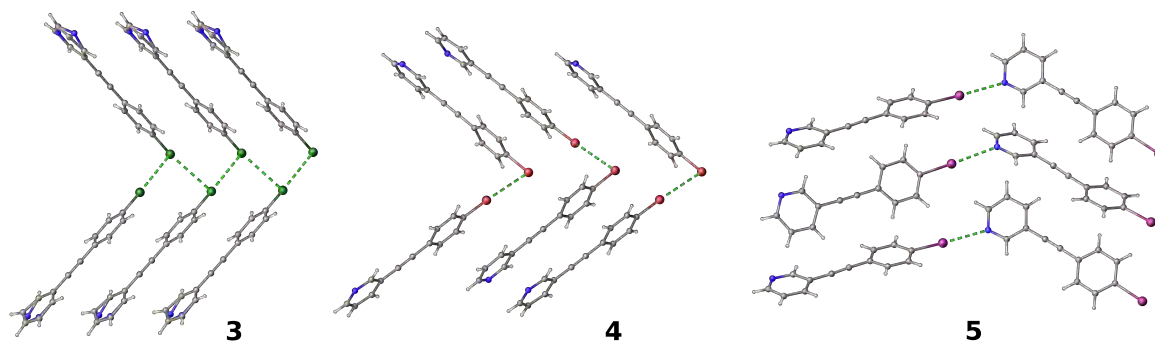


Figura 65: Resumen de los enlaces y contactos de halógeno encontrados en las redes cristalinas de los compuestos **3-5**.

Tabla 10: Enlaces y contactos de halógeno en los cristales **3-5**.

compuesto	interacción	distancia (Å)	ángulo (°)	código de simetría
3	C12-Cl1... Cl1	3.5108(7)	91.16(6)	1-x, 1/2+y, 3/2-z
4	C12-Br1... Br2	3.6258(4)	82.42(7)	1-x, 1/2+y, 3/2-z
5	C12-I1... N1	3.083(5)	177.8(2)	1/2+x, y, -1/2+z

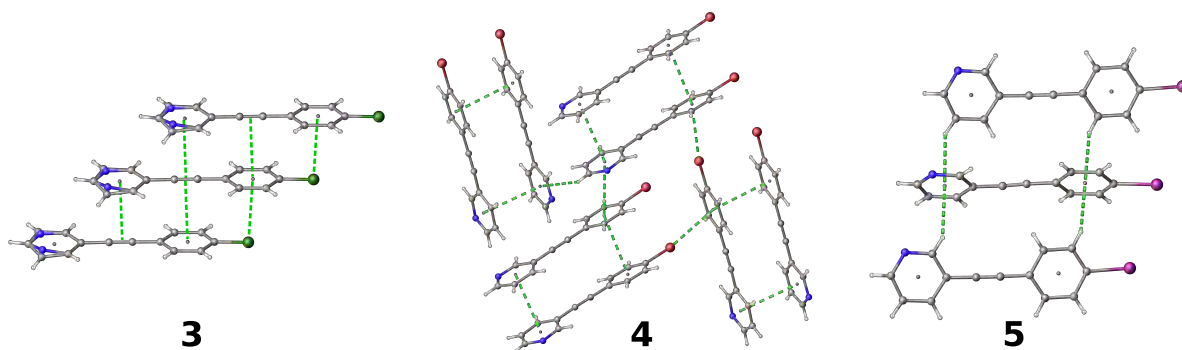

 Figura 66: Resumen de interacciones aromáticas dentro de las redes cristalinas de los compuestos **3-5**.

 Tabla 11: Geometría de las interacciones aromáticas en las redes cristalinas **3-5**.

interacción	distancia (Å)	ángulo (°)	código de simetría
3			
Cl1... Cg(2)	3.577	—	x, 1+y, z
C≡C... Cg(1)	3.519	—	x, 1+x, z
C≡C... Cg(2)	3.540	—	x, -1+y, z
4			
Cg(1a)-Cg(1b)	3.826	2.2	—
Cg(2a)-Cg(2b)	3.874	3.6	—
Cg(1b)-Cg(2a)	3.916	4.2	x, -1+y, z
C19-H19... Cg(1a)	2.796	—	-x, 1/2+y, 1/2-z
Br2... Cg(2b)	3.684	—	1-x, 1/2+y, 3/2-z
5			
C5-H5... Cg(1)	2.953	—	1/2+x, 1-y, z
C14-H14... Cg(2)	2.903	—	1/2+x, 1-y, z

En las figuras 65 y 66 hay in resumen de las interacciones que involucran átomos de halógeno, y también de las interacciones aromáticas encontradas en las redes cristalinas de los compuestos **3-5**.

Podemos ver que no hay una tendencia clara entre las interacciones aromáticas que establecen las 3-(4-X-feniletinil)-piridinas **3-5** y la sustitución del anillo de fenilo con los átomos de halógeno (X=Cl, Br, I). Pero si comparamos éstas moléculas con las que están reportadas en la literatura pero que están perfluoradas podemos ver que, éstas últimas, tienen un empaquetamiento tipo *bricklayer*. Mientras que las moléculas que sinteticé tienen un empaquetamiento tipo *herringbone*.

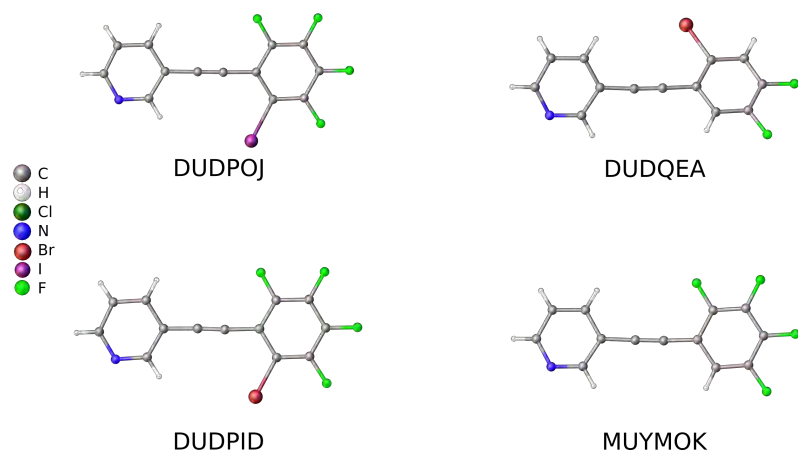


Figura 67: Derivados reportados de 3-(n-halofeniletinil)-piridina.

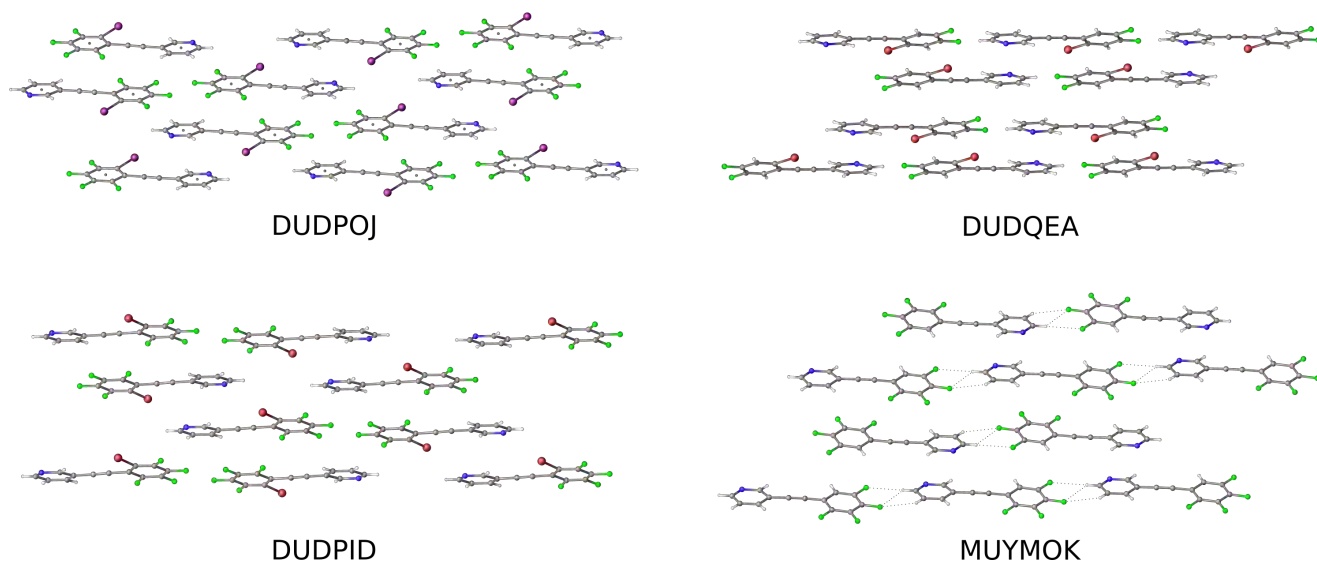


Figura 68: Apilamiento- π tipo *bricklayer* en derivados reportados de 3-(n-halofeniletinil)-piridina.

La perfluoración del anillo de fenilo promueve interacciones piridina \cdots perhalofenilo, lo que no sucede con la monohalogenación pues la polarización que provoca un solo átomo de halógeno no es suficiente para promover ese tipo de interacciones aromáticas (cara a cara desplazada - piridina \cdots perhalofenilo).

8.2. Estructuras cristalinas de compuestos de coordinación derivados de acetilacetato y 3-(4-halofeniletinil)-piridinas.

Las redes cristalinas que presento aquí son de compuestos de coordinación derivados de $M(\text{acac})_2$ [donde $M=\text{Cu(II)}$ y $\text{acac}=\text{acetilacetato}$] y 3-(4-X-feniletinil)-piridinas [donde $X=\text{H, F, Cl, Br, I}$]. En la Tabla 12 están las claves de los compuestos de coordinación obtenidos y los derivados de la 3-feniletinil-piridina que contienen. Obtuve siete estructuras cristalinas de compuestos de coordinación, cuatro de ellas con trifluoroacetilacetato y tres con hexafluoroacetilacetato de cobre(II). Con todos los derivados de 3-feniletinil-piridina se obtuvieron, al menos una vez, compuestos de coordinación cristalinos.

Compuesto de coordinación	3-(4-X-feniletinil)-piridina
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$	3-feniletinil-piridina (1)
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$	3-(4-fluorofeniletinil)-piridina (2)
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{3})_2$	3-(4-clorofeniletinil)-piridina (3)
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{4})_2$	3-(4-bromofeniletinil)-piridina (4)
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{3})_2$	3-(4-clorofeniletinil)-piridina (3)
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$	3-(4-bromofeniletinil)-piridina (4)
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$	3-(4-iodofeniletinil)-piridina (5)

Tabla 12: Clave de los compuestos de coordinación cristalinos obtenidos, la línea discontinua separa a los derivados de tacac y hacac .

En la Tabla 13 se encuentran algunos datos cristalográficos de los cristales que obtuve. Todos los cristales tienen el mismo grupo espacial excepto el compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$. La mayoría de los compuestos tienen buena calidad, como puede verse en los datos de R_1 , wR_2 y R_{int} , excepto el cristal $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$ que tiene los parámetros más grandes. El mismo cristal es el único que presenta desorden en su estructura. A través del índice de similitud de celda unitaria ($\Pi \sim 0$) puedo decir que hay tres grupos isoestructurales y están resaltados con diferente color en la siguiente tabla.

Compuesto de coordinación	grupo espacial	Z'	Z	R_1 (%)	wR_2 (%)	R_{int} (%)
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	6.11	17.14	0.084
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	5.21	14.86	0.044
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{3})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	6.47	17.13	0.072
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{4})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	5.05	13.22	0.041
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{3})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	5.75	16.07	0.022
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$	$P2_1/n$	0.5	2	10.13	23.11	0.072
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$	$C2/c$	0.5	4	3.62	7.74	0.036

Tabla 13: Datos cristalográficos seleccionados de los cristales de compuestos de coordinación obtenidos.

En todos los casos las unidades asimétricas contienen la mitad de los complejos de coordinación,

es decir, un ligante derivado de acetilacetato y un ligante derivado de 3-feniletinil-piridina coordinados al centro metálico. El centro metálico está en una posición cristalográfica especial, centro de inversión. Por ejemplo, la Figura 69 muestra la unidad asimétrica del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{3})_2$ y su esquema de numeración el cual es similar al de los demás compuestos de coordinación pues todos tienen la misma conectividad.

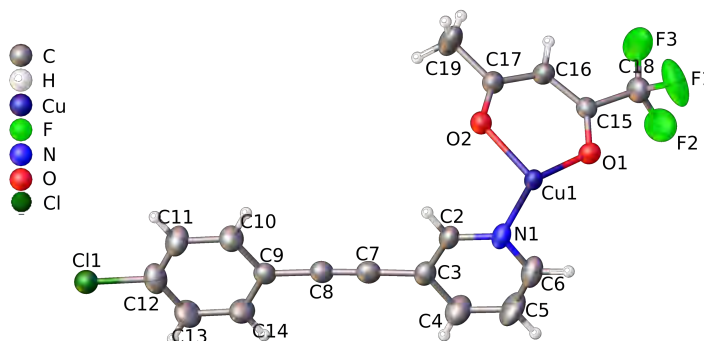


Figura 69: Unidad asimétrica del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{3})_2$, elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad.

En la Figura 70 están las unidades asimétricas del resto de los compuestos de coordinación. El compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$ tiene desorden sobre el sobre cinco átomos de carbono y el átomo de Br del grupo fenilo y los átomos de flúor de los fragmentos trifluorometilo. Las ocupaciones químicas del fenilo bromado son de 0.59(4) y 0.41(4). La ocupaciones químicas de los tres átomos de flúor enlazados al átomo de carbono C19 son de 0.63(2) y 0.37(2), mientras que para los que están enlazados al átomo de carbono C18 son de 0.54(4) y 0.46(4).

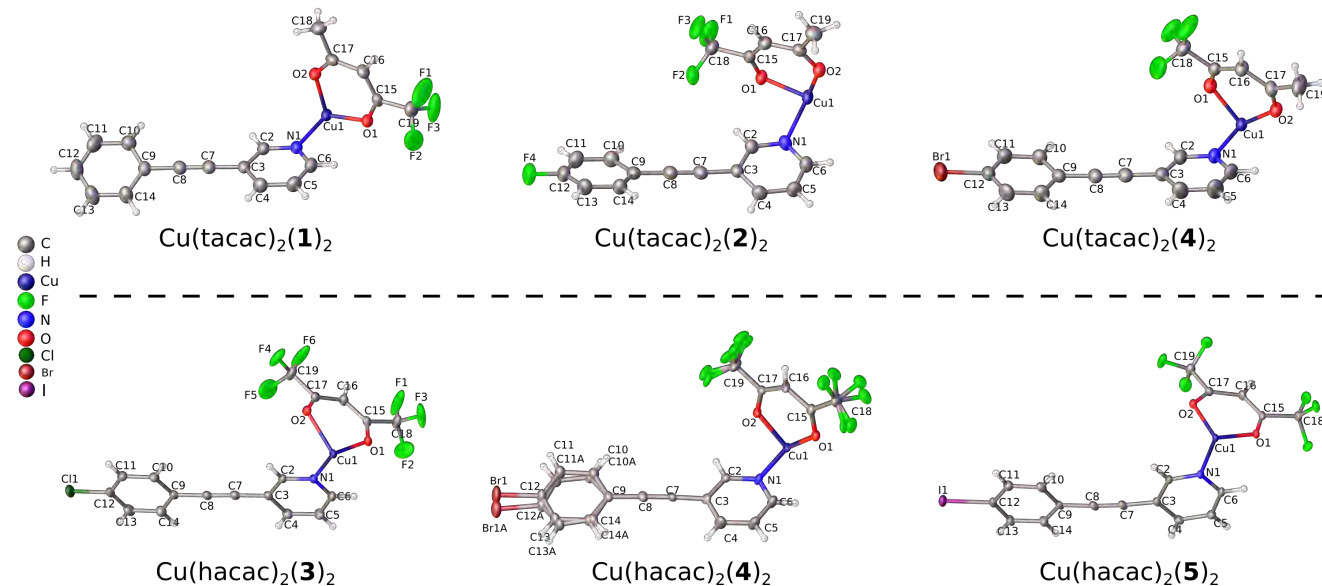


Figura 70: Unidades asimétricas de los compuestos de coordinación, elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad.

Todos los compuestos de coordinación tienen la misma geometría alrededor del centro metálico, octaédrica distorsionada, Figura 71. En todos los casos hay dos derivados de acetilacetato coordinados al centro metálico a través de los átomos de oxígeno y en posición *trans* hay dos derivados de la 3-feniletinil-piridina coordinados a través de los átomos de nitrógeno.

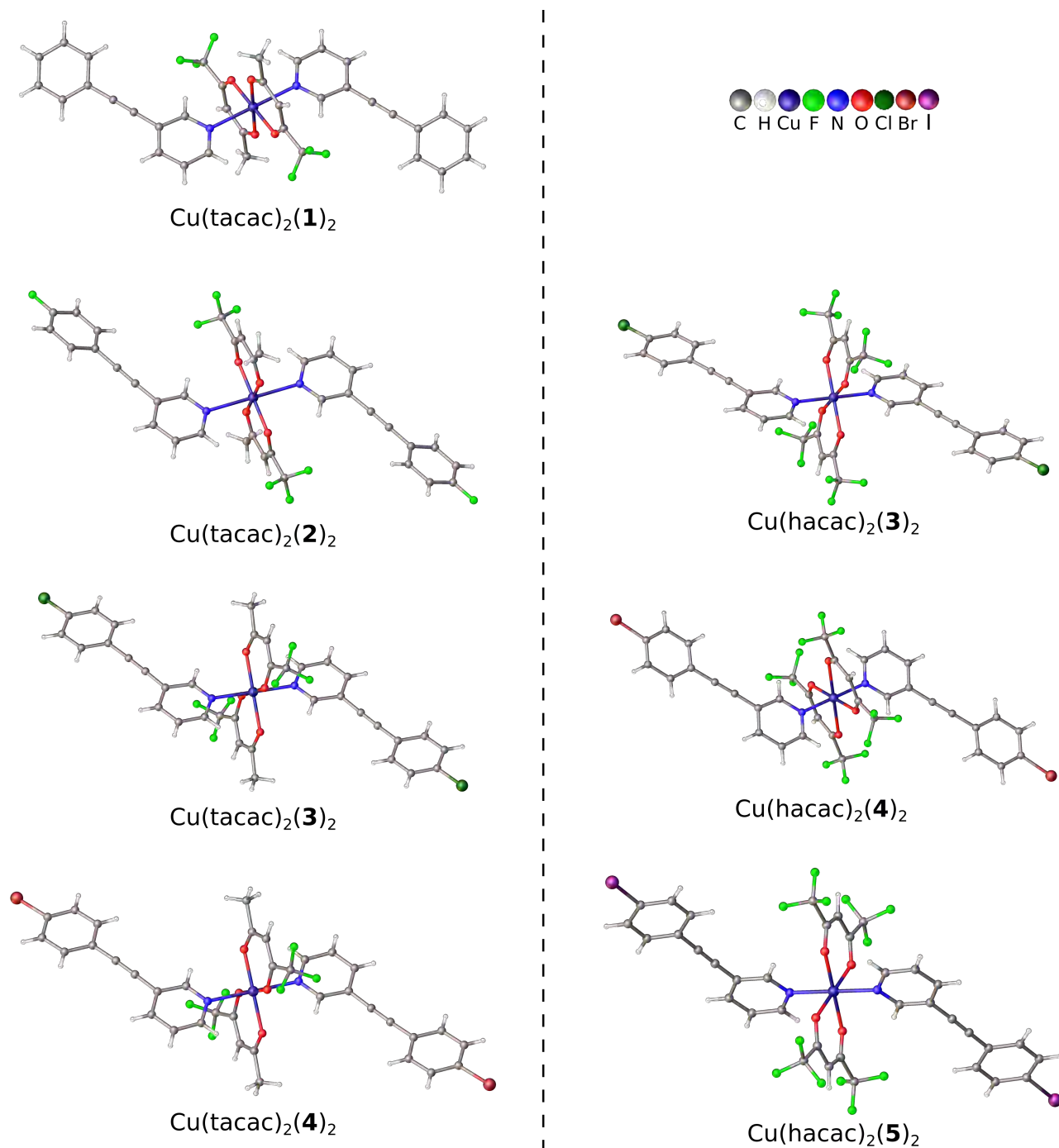


Figura 71: Estructura cristalina de todos los compuestos de coordinación, derivados de acetilacetato y 3-feniletinil-piridina, obtenidos.

Como muestra de las celdas unitarias de todos los compuestos de coordinación, en la Figura 72 están la celda unidad del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$ y como puede verse en la Tabla 13 todos los compuestos tiene la misma Z' y Z excepto el compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$ que tiene $Z=4$.

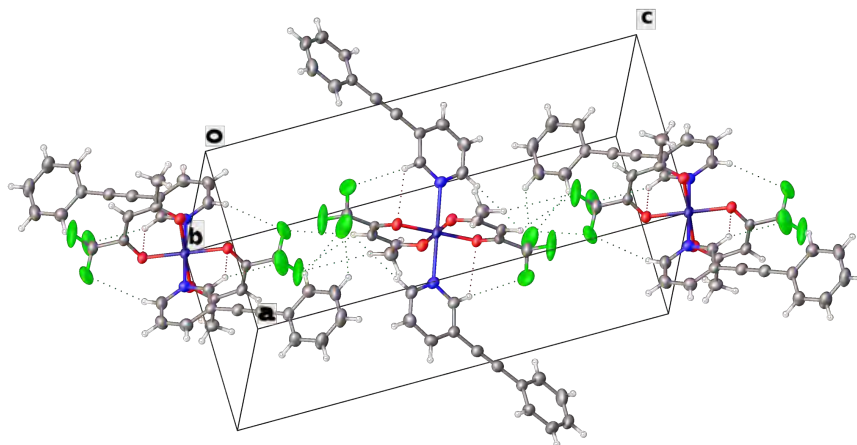


Figura 72: Celda unitaria del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$.

Todos los compuestos de coordinación tienen la misma conectividad pero la orientación relativa de los ligandos derivados de 3-feniletinil-piridina dentro de los compuestos de coordinación no es la misma en todos los casos. Por ejemplo, en el compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$ estos ligandos no están orientados hacia la región de menor impedimento estérico, es decir, exactamente a la mitad entre los ligandos derivados de acetilacetonato, Figura 73.

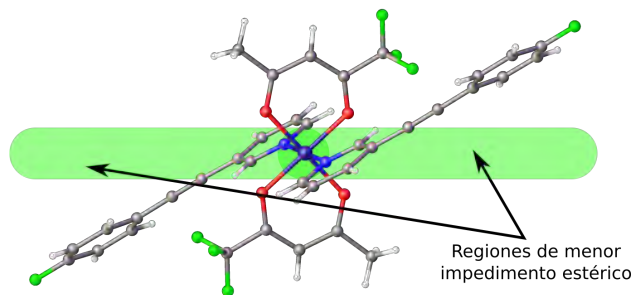


Figura 73: Orientación de los ligandos 3-(4-fluorofeniletinil)-piridina en el compuesto de coordinación $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$.

En la Figura 74 está el resto de los compuestos de coordinación y la orientación relativa de los ligandos derivados de la 3-feniletinil-piridina enlazados a los centros $\text{Cu}(\text{II})$. De los siete compuestos de coordinación, en tres casos los ligandos no están orientados hacia la región de menor impedimento estérico.

El análisis AIM de la función de onda de los compuestos de coordinación revela que hay enlaces de hidrógeno intramoleculares que pueden ser los responsables de las orientaciones relativas de los ligandos dentro de los compuestos de coordinación.

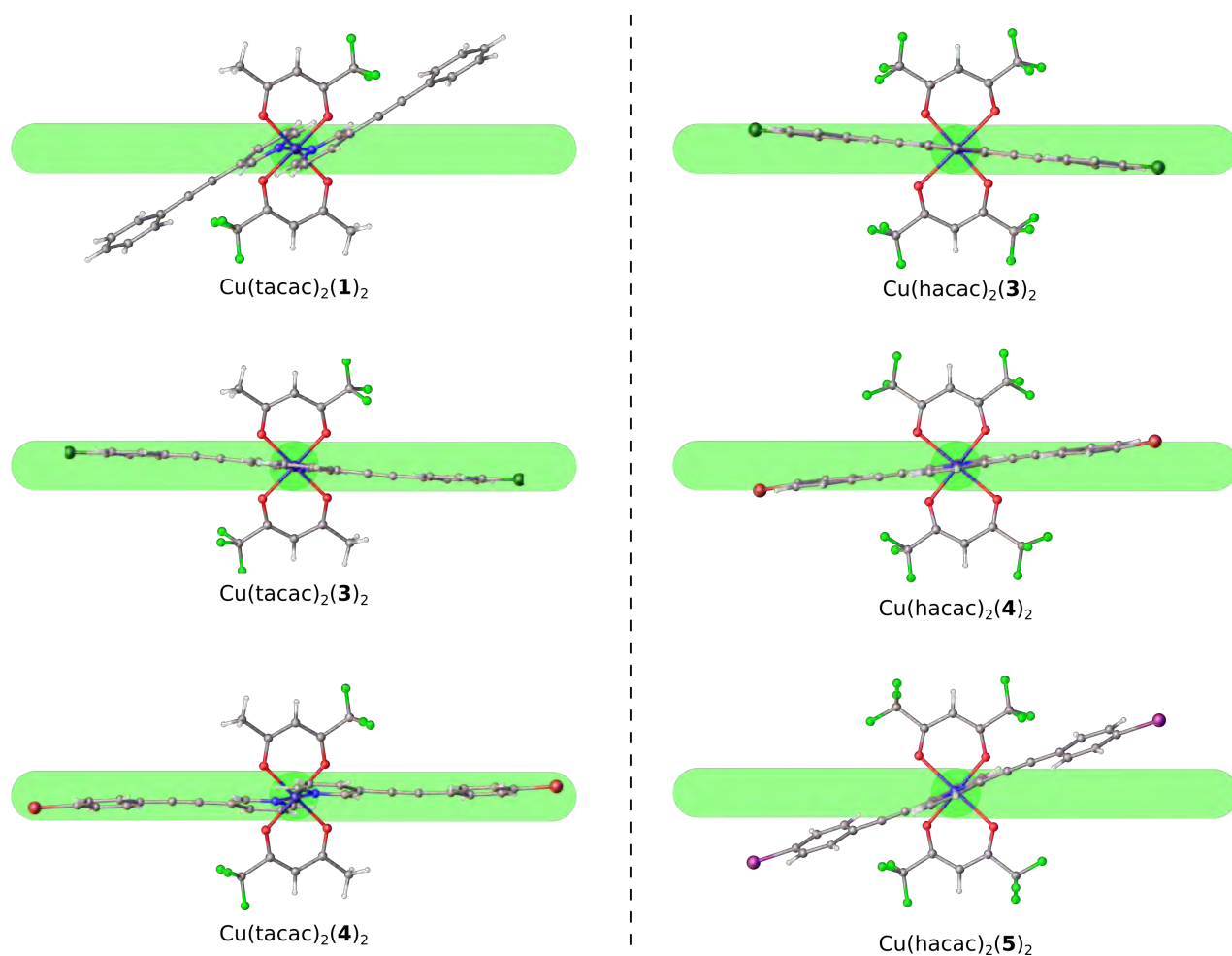


Figura 74: Orientación relativa de los ligandos derivados de piridina dentro de los compuestos de coordinación.

Por ejemplo, en el compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$ hay tres enlaces de hidrógeno intramoleculares diferentes de acuerdo al análisis AIM que muestra la formación de tres caminos de enlace y puntos críticos de enlace (BCP) entre átomos de hidrógeno y átomos electronegativos, Figura 75.

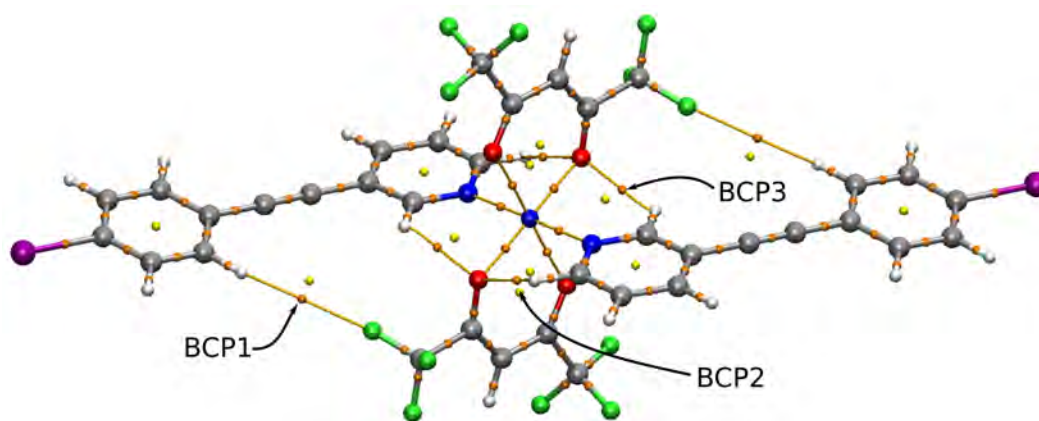


Figura 75: Análisis AIM del compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$: puntos críticos de enlace (BCP) y caminos de enlace correspondientes a los enlaces de hidrógeno intramoleculares.

Los mismos enlaces de hidrógeno intramoleculares también se pueden ver a través del análisis NCIplot, Figura 76. Las superficies de interacción intramolecular que corresponde con los puntos críticos de los enlaces de hidrógeno (BCP1, BCP2 y BCP3) de la Figura 75 están asignadas sobre la correspondiente gráfica de s vs $signo(\lambda_2)\rho$.

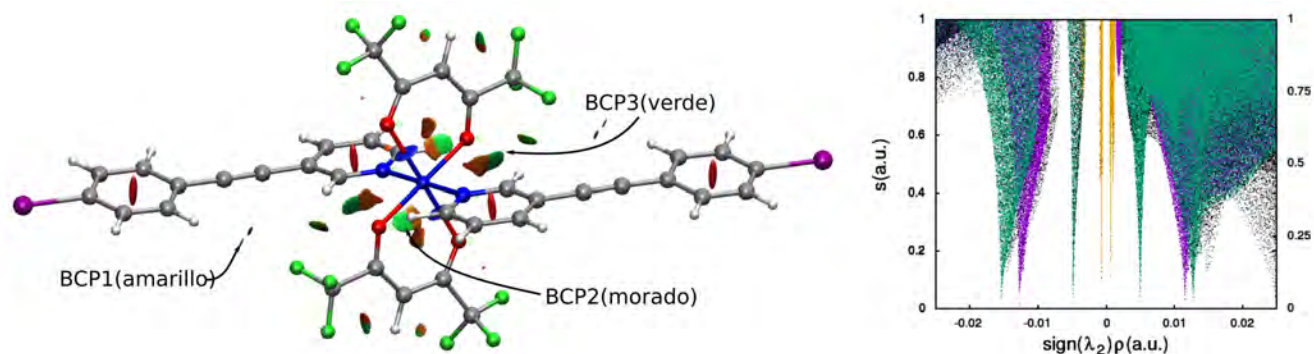


Figura 76: Análisis NCIplot del compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$, superficies de interacción intramolecular y su gráfica correspondiente [s vs $signo(\lambda_2)\rho$].

En la Tabla 14 están la densidad electrónica (ρ) y la densidad de energía potencial ($V(r)$) sobre los puntos críticos de los enlaces (BCP) de hidrógeno, también las energías de los enlaces de hidrógeno calculadas a partir de esos datos, las energías de enlace según Espinosa y Tian Lu, respectivamente. También están los valores del $signo(\lambda_2)\rho$ del análisis NCIplot y es claro que en los dos casos la energía relativa de los tres enlaces de hidrógeno intramoleculares tiene el mismo orden, es decir, el enlace de hidrógeno más fuerte es el que corresponde con CP3 luego CP2 y el más débil es el CP1, de acuerdo con los dos análisis (AIM y NCIplot).

Tabla 14: Energía de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en el compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$.

Punto crítico	ρ (a.u.)	$V(r)(E_h)$	Energía de enlace (kJ/mol)		NCIplot [$signo(\lambda_2 * \rho)$]
			Espinosa	Tian Lu	
BCP1	0.0007	-0.0004	-0.5	2.4	-0.0007
BCP2	0.0129	-0.0091	-11.9	-8.9	-0.0129
BCP3	0.0155	-0.0113	-14.9	-11.3	-0.0155

En el compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$ también hay enlaces tres de hidrógeno intramoleculares. En la Figura 77 a) está el análisis AIM y NCIplot visualizados en la misma región espacial y en el inciso b) está la gráfica correspondiente del análisis NCIplot. La visualización de los dos análisis en la misma región espacial es muy útil pues los puntos críticos de enlace (AIM) y las superficies de interacción intermolecular (NCIplot) comparten los mismos espacios, es decir, las superficies de interacción intermolecular contienen puntos críticos de enlace^[30].

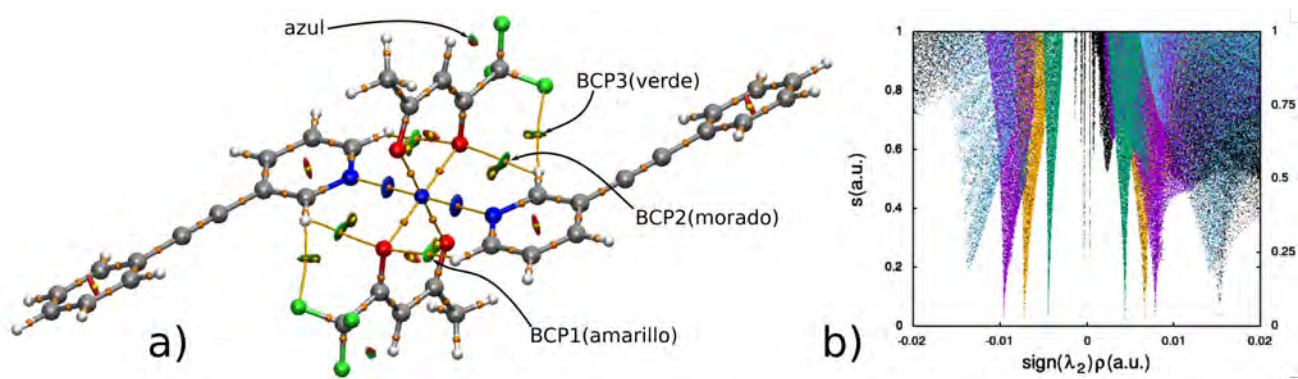


Figura 77: Compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$: a) análisis AIM+NCIplot y b) gráfica de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$.

En la Tabla 15 están las energías de los enlaces de hidrógeno intramoleculares, en este caso el enlace de hidrógeno marcado como BCP2 es el más fuerte y el BCP3 es el más débil. La energía determinada por los dos métodos mostrados en la misma tabla tienen la misma tendencia, $\text{BCP2} > \text{BCP3} > \text{BCP1}$.

Tabla 15: Energía de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en el compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$.

Punto crítico	$\rho(\text{a.u.})$	$V(r)(E_h)$	Energía de enlace (kJ/mol)		NCIplot [$\text{signo}(\lambda_2 * \rho)$]
			Espinosa	Tian Lu	
CP1	0.0073	-0.0044	-5.7	-3.7	-0.0073
CP2	0.0096	-0.0060	-7.9	-5.9	-0.0096
CP3	0.0045	-0.0025	-3.3	-1.1	-0.0045

Por último, en el compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$ hay dos enlaces de hidrógeno intramoleculares que pueden ser los responsables de la orientación relativa de los ligandos derivados de 3-feniletinil-piridina. En la Figura 78 a) está el análisis AIM y NCIplot y b) su respectiva gráfica de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$ donde se pueden ver los dos enlaces de hidrógeno intramoleculares, BCP1 y BCP2. De acuerdo con los datos de la Tabla 16 el enlace de hidrógeno marcado como BCP2 tiene mayor fuerza que enlace BCP1.

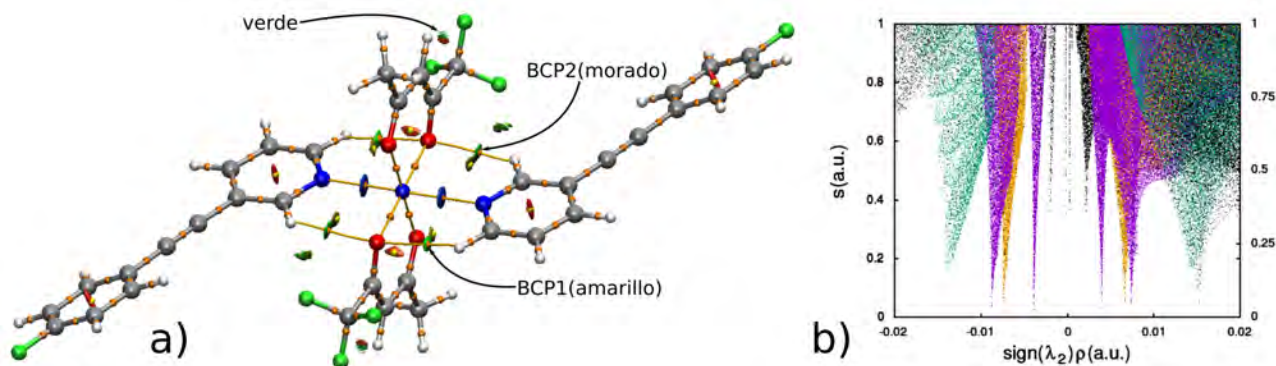


Figura 78: Compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$: a) análisis AIM+NCIplot y b) gráfica de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$.

Tabla 16: Energía de los enlaces de hidrógeno intramoleculares en el compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$.

Punto crítico	$\rho(\text{a.u.})$	$V(r)(E_h)$	Energía de enlace (kJ/mol)		NCI [$\text{signo}(\lambda_2 * \rho)$]
			Espinosa	Tian Lu	
CP1	0.0074	-0.0044	-5.8	-3.8	-0.0074
CP2	0.0088	-0.0054	-7.1	-5.1	-0.0088

De acuerdo con este análisis, el grupo trifluorometilo de los ligantes tacac tienen una influencia importante para determinar la orientación relativa de los ligantes derivados de la 3-feniletinil-piridina pues en dos de los tres casos donde estos ligantes no están orientados hacia la región de menor impedimento estérico, los enlaces de hidrógeno intramoleculares que forman el fragmento piridina es con los átomos de flúor del trifluorometilo.

8.2.1. Cadenas 1-D a través de interacciones aromáticas de compuestos de coordinación.

El comportamiento supramolecular de todos los compuestos de coordinación es muy homogéneo, dentro de todas las redes cristalinas de estos compuestos se forman cadenas 1-D a través de interacciones π - π aromáticas formadas entre los ligantes derivados de la 3-feniletinil-piridina. Las interacciones aromáticas se forman entre anillos diferentes, es decir, el anillo de piridina en un compuesto de coordinación interactúa con el anillo de fenilo en un compuesto de coordinación vecino y viceversa, excepto en la red cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$ donde las interacciones aromáticas que forman las cadenas 1-D se forman entre anillos de fenilo, Figura 79.

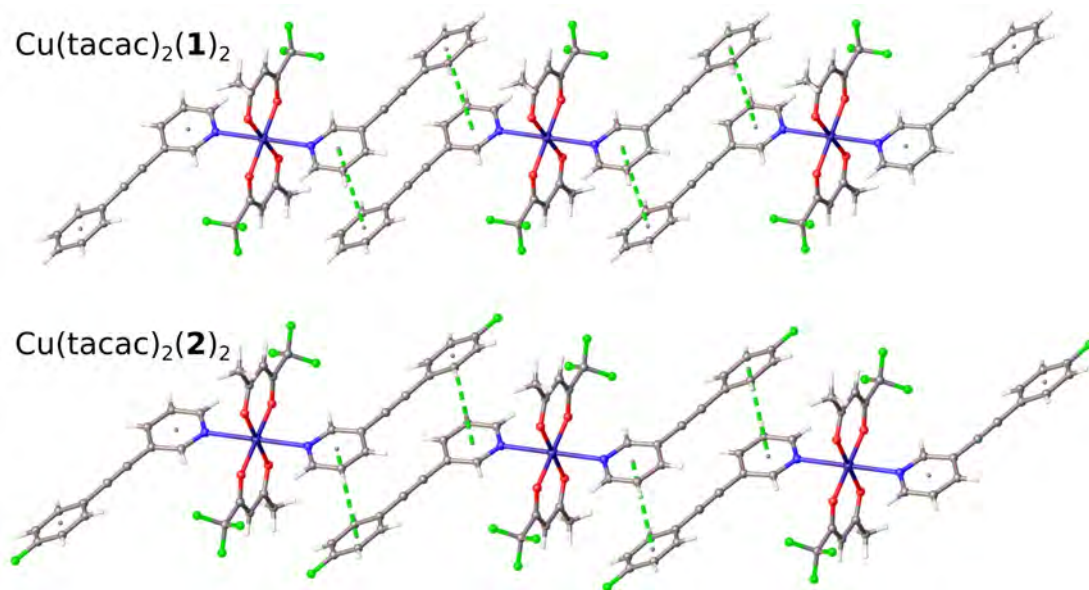


Figura 79: Cadenas 1-D dentro de las redes cristalinas de los compuestos de coordinación formadas a través de interacciones aromáticas.

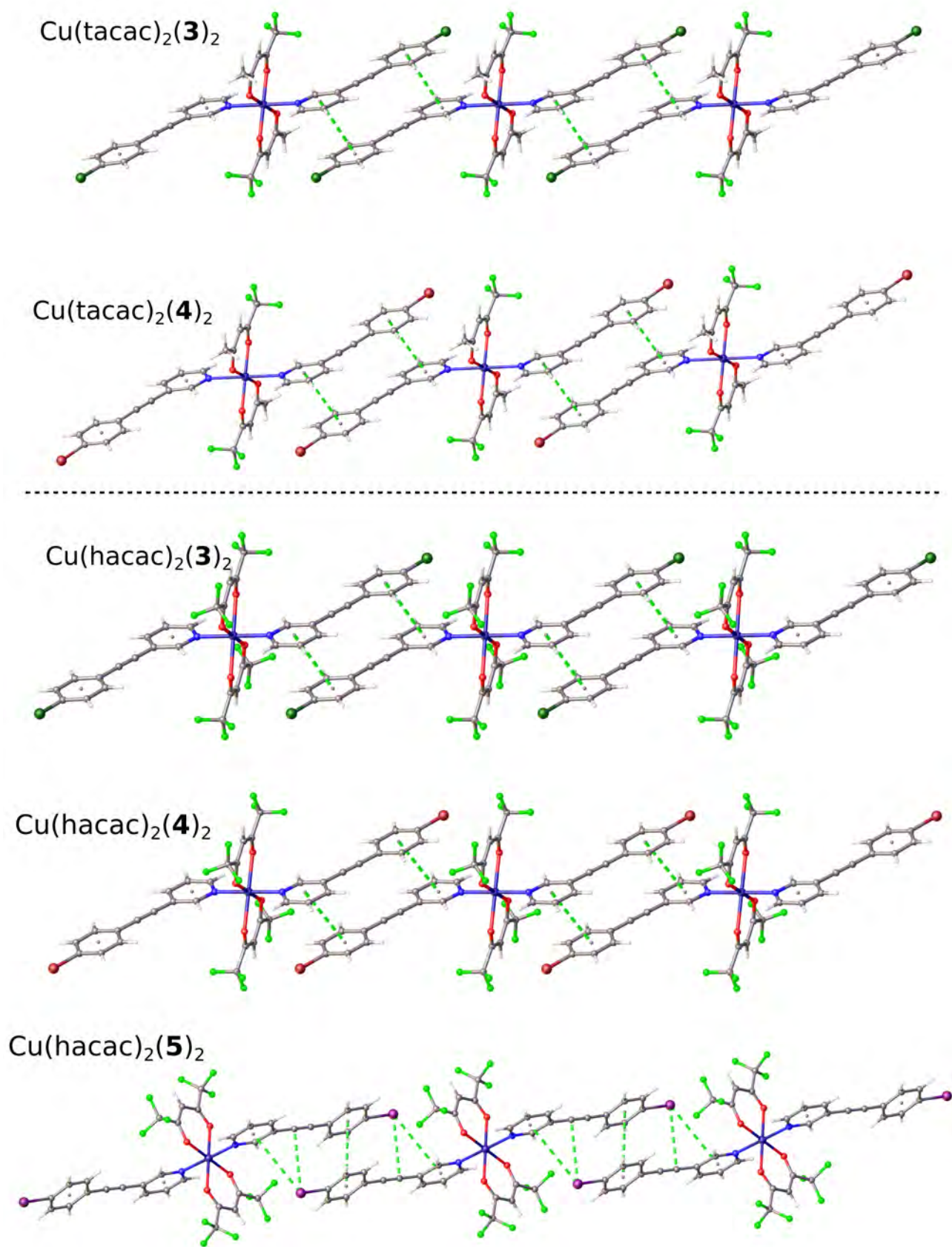


Figura 79 (cont.): Cadenas 1-D dentro de las redes cristalinas de los compuestos de coordinación formadas a través de interacciones aromáticas.

Sobre las superficies de Hirshfeld mapeadas con *Shape Index* de todos los compuestos de coordinación se puede observar la complementariedad de colores y formas que indican la presencia de las interacciones aromáticas cara a cara desplazadas entre anillos diferentes (Cg(1)⋯Cg(2)) como en el ejemplo de la Figura 80, excepto en el compuesto Cu(hacac)₂(**5**)₂, además, se observa la interacción iodo-piridina (I⋯Cg(1)), Figura 81, con una distancia de 4.481 Å.

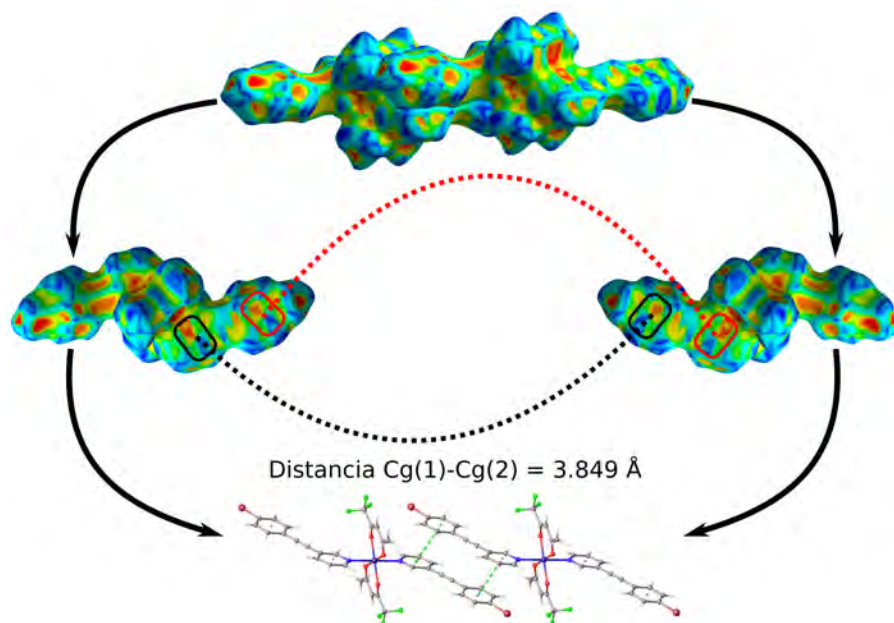


Figura 80: Superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* de Cu(tacac)₂(**4**)₂, se puede ver la complementariedad de colores y formas debidas a interacciones aromáticas Cg(1)-Cg(2).

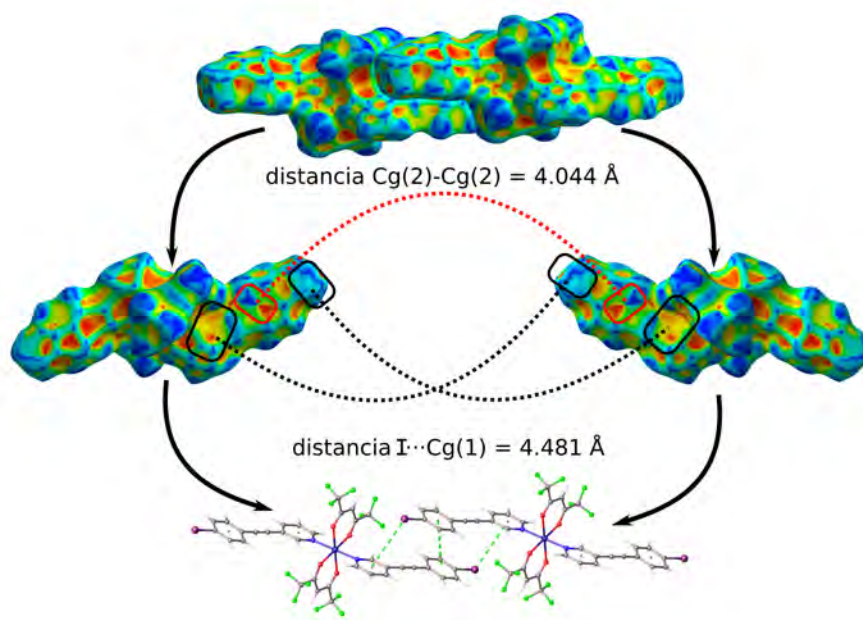


Figura 81: Superficie de Hirshfeld mapeada con *Shape Index* de Cu(hacac)₂(**5**)₂, se puede ver la complementariedad de colores y formas debidas a diversas interacciones aromáticas.

En la Figura 82 están los parámetros que utilicé para caracterizar geoméricamente estas interacciones aromáticas. Donde Cg(1)-Cg(2) es la distancia centroide-centroide, θ es el ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos que interactúan, la distancia de desplazamiento lateral y Cu...Cu es la distancia a la que están dos centros metálicos dentro de las cadenas 1-D.

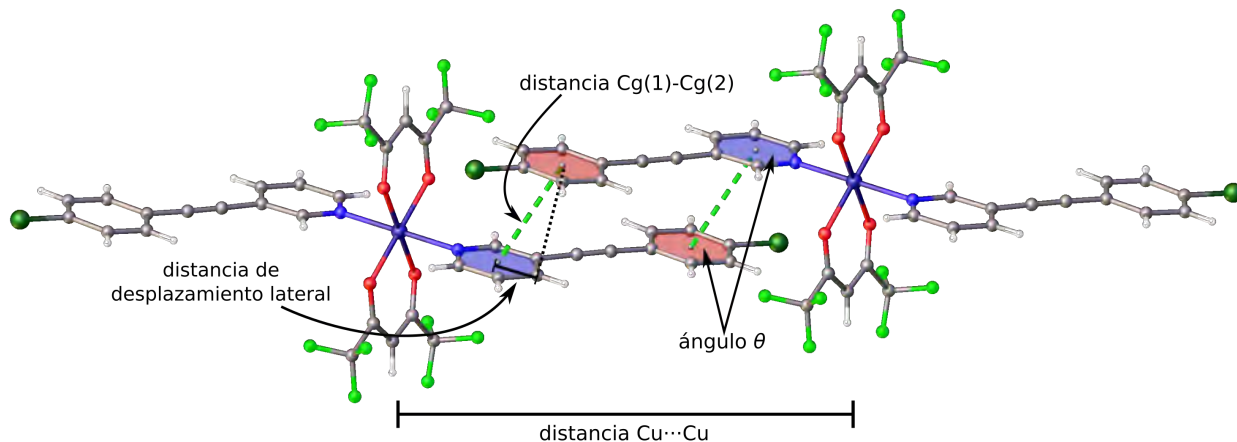


Figura 82: Caracterización geométrica de las interacciones aromáticas entre ligandos 3-(4-clorofeniletinil)-piridina en el compuesto de coordinación Cu(hacac)₂(**3**)₂.

Compuesto de coordinación	distancia Cg(1)-Cg(2) (Å)	ángulo θ (°)	desplazamiento lateral (Å)	distancia Cu...Cu (Å)
Cu(tacac) ₂ (1) ₂	4.02	22.5	1.63	12.7534(9)
Cu(tacac) ₂ (2) ₂	4.06	23.2	1.29	12.792(1)
Cu(tacac) ₂ (3) ₂	3.80	4.0	1.13	13.742(3)
Cu(tacac) ₂ (4) ₂	3.85	6.3	1.12	13.9606(8)
Cu(hacac) ₂ (3) ₂	3.79	2.9	1.39	13.8073(4)
Cu(hacac) ₂ (4) ₂	3.84	4.4	1.43	13.9668(9)
Cu(hacac) ₂ (5) ₂	4.04*	0.0	2.03	16.5951(7)

*Interacción aromática Cg(2)-Cg(2)

Tabla 17: Geometría de las interacciones aromáticas entre los anillos de fenilo y piridina de los ligandos derivados de la 3-feniletinil-piridina y la distancia entre átomos de cobre(II) de las cadenas supramoleculares.

En la Tabla 17 están los valores obtenidos de la caracterización geométrica de los siete compuestos de coordinación cristalinos obtenidos. Podemos observar que, en general, la sustitución con átomos de halógeno sobre los anillos de fenilo de los ligandos derivados de la 3-(4-X-feniletinil)-piridina acorta ligeramente la distancia Cg(1)-Cg(2) y, también, se vuelven más coplanares pues el ángulo entre los planos que contienen a los anillos aromáticos es menor, excepto en el compuesto Cu(hacac)₂(**3**)₂ que a pesar de que el anillo de fenilo está sustituido con flúor el ángulo es el más grande de toda la serie.

La distancia entre centros metálicos, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$, dentro de las cadenas 1-D no se ve afectada de manera importante por la sustitución del anillo de fenilo desde $\text{X}=\text{H}$, F , Cl hasta Br pero hay un ligero aumento que sigue la misma tendencia que el aumento en el tamaño del sustituyente, es decir, la mayor distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ es cuando el ligante está sustituido con Br entre los compuestos de coordinación que tienen la misma geometría de interacción. El compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$, que también forma cadenas 1-D, tiene interacciones aromáticas diferentes pues en este caso se forman entre anillos de fenilo, es decir, el anillo de fenilo del ligante 3-(4-iodofeniletinil)-piridina en un compuesto de coordinación interactúa con otro anillo de fenilo en un compuesto de coordinación vecino. Además el átomo de yodo interactúa con los fragmentos piridina y alquino, Figura 79 (cont.). Lo anterior provoca que este compuesto tenga la mayor distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$.

Por otro lado, los ligantes trifluoroacetilacetato y hexafluoroacetilacetato no afectan el comportamiento supramolecular de estos compuestos de coordinación pues sin importar cual este presente siempre se obtienen cadenas 1-D.

En la Figura 83 están las interacciones aromáticas que encontré en las redes cristalinas derivadas de 3-feniletinil-piridina. El comportamiento supramolecular de estos tres compuestos no es muy homogéneo pues en las tres redes cristalinas hay interacciones aromáticas diferentes. Por otro lado, cuando los derivados de 3-feniletinil-piridinas están coordinados al centro metálico $\text{Cu}(\text{II})$ el comportamiento supramolecular de las redes cristalinas es muy homogéneo, Figura 79.

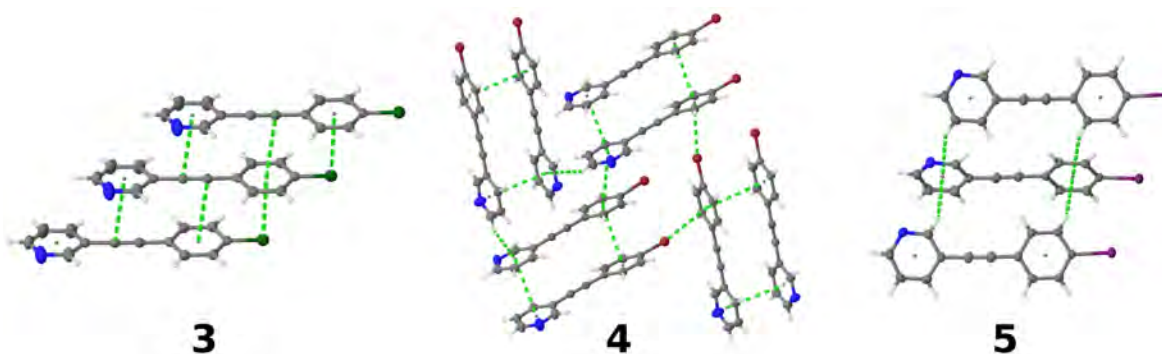


Figura 83: Interacciones aromáticas en las redes cristalinas de 3-feniletinil-piridinas derivadas de Cl (**3**), Br (**4**) y I (**5**).

El mayor control supramolecular es gracias a la formación del enlace de coordinación entre los fragmentos piridina y los centros metálicos $\text{Cu}(\text{II})$ ya que la piridina dona densidad electrónica para la formación del enlace de coordinación (los enlaces de coordinación tienen una componente electrostática y una covalente), lo que resulta en una polarización diferente a la que podemos encontrar en los anillos aromáticos de los ligantes libres. A través del mapa de Potencial Electroestático Molecular (MEP) calculado sobre los ligantes libres y sobre los compuestos de coordinación podemos observar los cambios que ocurren gracias a la formación del enlace de coordinación.

En la Figura 84 están los mapas MEP de los ligantes libres (**3**, **4** y **5**) y de los compuestos de coordinación $[\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{3})_2]$, $[\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2]$ y $[\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2]$. Se pueden observar los cambios

sobre el MEP que promueve la formación del enlace de coordinación pues el valor del MEP sobre los centroides de los anillos de piridina y fenilo son diferentes, el cambio más dramático se da sobre el anillo de piridina, por ejemplo, en el ligante **4** libre el valor del MEP sobre el centroide del anillo de piridina es igual a -16.5 kJ/mol pero cuando está coordinado al catión Cu(II) en el compuesto $\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$ el valor MEP en el mismo lugar es igual a 23.5 kJ/mol. Por otro lado, los cambios en el MEP sobre los centroides de los anillos de fenilo son pequeños.

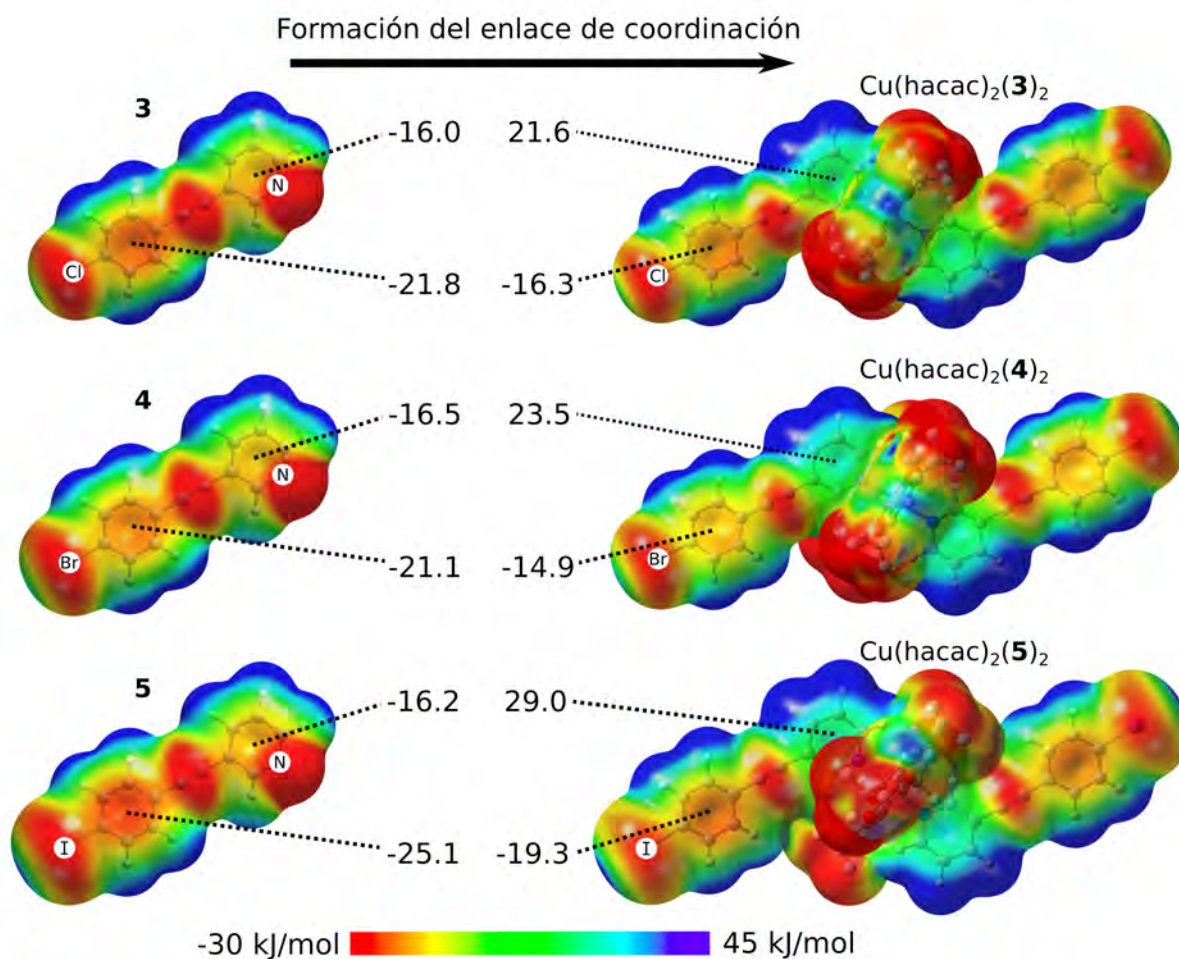


Figura 84: Mapa de MEP de los ligantes libres y los compuestos de coordinación, resaltados están los valores (kJ/mol) de MEP sobre el centroide de los anillos aromáticos.

Estos cambios en la polarización de los anillos aromáticos de los ligantes provoca que, en los complejos, haya interacciones entre anillos aromáticos diferentes. Entre compuestos de coordinación vecinos, el anillo aromático menos polarizado (fenilo) interactúa con el anillo aromático más polarizado (piridina) y de esta manera se forman en todos los casos cadenas 1-D a través de interacciones aromáticas Cg(1)-Cg(2).

En la Tabla 18 están los valores del potencial electrostático sobre los centroides de los anillos de piridina y fenilo y sobre el átomo de halógeno del anillo de fenilo de todos los cristales obtenidos. Podemos ver el cambio en los valores del potencial electrostático cuando pasamos de los ligantes

libres a los coordinados. El cambio es mayor en los compuestos de coordinación donde, además, está presente el ligante hexafluoroacetilacetato (hacac), esto, seguramente porque la presencia de los cuatro grupos trifluorometilo hacen que el hacac sea un ligante con mayor capacidad para polarizar al anillo de piridina de los ligantes derivados de la 3-feniletinil-piridina a través del centro metálico.

Tabla 18: Valores de MEP calculado de los ligantes libres y los compuestos de coordinación, valores sobre los centroides de los anillos aromáticos y el halógeno del fenilo.

Valores de potencial electrostático sobre puntos seleccionados.			
compuesto	centroide piridina	centroide fenilo	halógeno del fenilo
3	-16.0	-21.8	-34.8
4	-16.5	-21.1	-35.4
5	-16.2	-25.1	-32.6
Cu(tacac) ₂ (1) ₂	-14.2	-52.0	N/A
Cu(tacac) ₂ (2) ₂	-8.2	-26.1	-53.3
Cu(tacac) ₂ (3) ₂	-4.5	-19.7	-37.7
Cu(tacac) ₂ (4) ₂	-3.6	-19.1	-36.1
Cu(hacac) ₂ (3) ₂	21.6	-16.3	-36.1
Cu(hacac) ₂ (4) ₂	23.5	-14.9	-31.1
Cu(hacac) ₂ (5) ₂	29.0	-19.3	-30.2

En la Tabla 18 también están los valores de potencial electrostático sobre los átomos de halógeno del anillo de fenilo y podemos ver que el que tiene el valor menos negativo es el átomo de iodo en el compuesto Cu(hacac)₂(**5**)₂ por lo que las interacciones aromáticas que este compuesto establece (Cg(2)-Cg(2) y I···Cg(1)), Figura 81, para la formación de las cadenas 1-D en la red cristalina no se deben a que hay un potencial electrostático más negativo que el centroide de fenilo y solo se debe al mayor tamaño del átomo de iodo que impide que estos compuestos de coordinación se acerquen más y establezcan las mismas interacciones aromáticas que el resto de los compuestos de coordinación, Cg(1)-Cg(2).

Una pregunta obvia es, ¿con qué energía interactúan un par de compuestos de coordinación?, es decir, ¿cuál es la energía de estas interacciones aromáticas?. Si tomamos un par de compuestos de coordinación de cualquier cadena 1-D, podemos obtener la energía de interacción del dímero, Figura 85. Para el cálculo de esta energía de interacción, hice una corrección por dispersión (GD3) para evaluar correctamente las interacciones aromáticas y también una corrección por superposición de base (counterpoise=2) para describir correctamente la energía de interacción.

En la Tabla 19 están las energías de interacción para los dímeros de las siete redes cristalinas obtenidas. Podemos ver que la energía de interacción entre dos compuestos de coordinación es mayor cuando la distancia centroide···centroide, Cg(1)-Cg(2), es menor y cuando los anillos aromáticos interactuantes son más coplanares, $\theta \rightarrow 0$. También podemos ver que, la energía de interacción es mas grande entre compuestos de coordinación derivados de hacac que los de tacac.

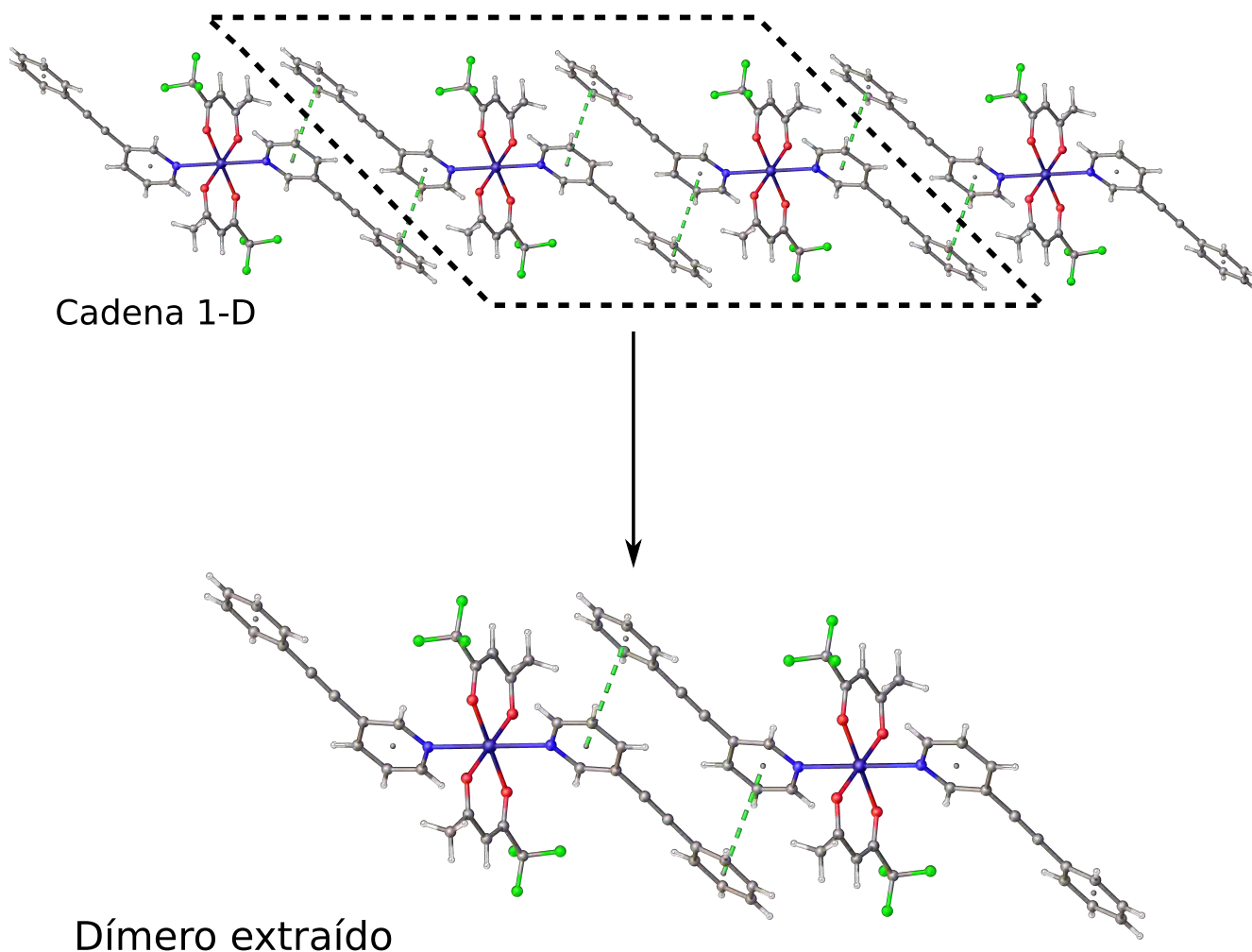


Figura 85: Dímero extraído de una cadena 1-D en la red cristalina del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$.

compuesto de coordinación	energía de interacción (kJ/mol)	distancia Cg(1)-Cg(2) (Å)	ángulo θ (°)
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$	-42.26	4.02	22.5
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{2})_2$	-36.90	4.06	23.2
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{3})_2$	-51.84	3.80	4.0
$\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{4})_2$	-52.72	3.85	6.3
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{3})_2$	-66.57	3.79	2.9
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{4})_2$	-71.55	3.84	4.4
$\text{Cu}(\text{hacac})_2(\mathbf{5})_2$	-51.21*	4.04*	0.0

*Interacción π - π aromática Cg(2)-Cg(2)

Tabla 19: Energía de interacción entre pares de compuestos de coordinación.

Debemos tener en cuenta que la energía de interacción entre anillos aromáticos diferentes (piridina...fenilo) es ligeramente menor a la mitad de la energía de interacción pues entre dos compuestos de coordinación hay dos interacciones aromáticas entre anillos diferentes, y si hacemos

un análisis AIM de la función de onda que describe al dímero podemos ver que hay interacciones débiles que pueden tener una pequeña contribución. Por ejemplo, en la Figura 86 se pueden observar los caminos de enlace que surgen por la interacción entre dos compuestos de coordinación de $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$. Podemos ver al centro los caminos de enlace por la formación de interacciones aromáticas y también los caminos de enlace por contactos $\text{H}\cdots\text{H}$, lo cuales pueden tener una aportación muy pequeña a la energía de interacción entre dos compuestos de coordinación.

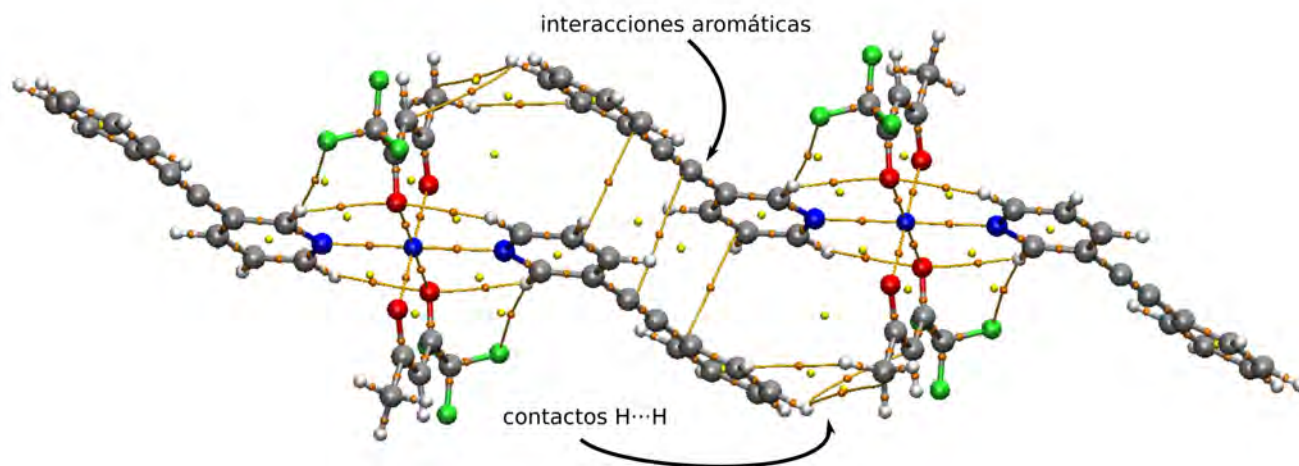


Figura 86: Análisis AIM del dímero de compuestos de coordinación en la red cristalina de $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$.

9. Conclusiones

9.1. Derivados de la 3-feniletinil-piridina

A partir de las redes cristalinas de las 3-feniletinil-piridinas puras, es claro que la sustitución del anillo de fenilo con diferentes átomos de halógeno no es suficiente para introducir control sobre las interacciones aromáticas que pueden establecer. Si hablamos de las interacciones intermoleculares que involucran átomos de halógeno, la interacción $I \cdots N$ es sustancialmente mas fuerte que las interacciones $Br/Cl \cdots N$ por lo que solo en ese caso se obtienen cadenas ensambladas a través de enlaces de halógeno.

Sin embargo, las tres estructuras cristalinas presentan un arreglo tipo *herringbone* aunque no siempre es a través de las mismas interacciones intermoleculares, a diferencia de sus análogas perfluoradas que están reportadas en la literatura que presentan un empaquetamiento tipo *bricklayer* gracias al control sobre las interacciones aromáticas por la perfluoración de uno de los anillos aromáticos.

9.2. Compuestos de coordinación

A través de la formación del enlace de coordinación y los cambios en la polarización de los anillos aromáticos que conlleva, ganamos control sobre la geometría de las interacciones aromáticas que los ligantes derivados de la 3-(4-X-feniletinil)-piridina establecen.

Gracias a la complementaridad electrostática en los ligantes, en las redes cristalinas se obtuvieron interacciones aromáticas con una geometría “cabeza con cola” lo que permitió la síntesis de cadenas 1-D en todos los casos.

La interacciones aromáticas se vuelven más cortas y coplanares cuando los ligantes derivados de la 3-(4-X-feniletinil)-piridina están sustituidos con un átomo de halógeno ($X=Cl, Br, I$) y cuando el ligante auxiliar es hexafluoroacetilacetato (hacac). Sin embargo, el gran volumen del átomo de yodo no permite la asociación de los ligantes multifuncionales en la misma forma que en las demás redes cristalinas y, en su lugar, se obtiene interacciones aromáticas diferentes ($I \cdots$ piridina y fenilo \cdots fenilo).

La energía de interacción entre dos compuestos de coordinación dentro de las cadenas 1-D es mas grande para los compuestos derivados de hacac (-66 a -72 kJ/mol) que para los derivados de tacac (-36 a -53 kJ/mol) pues el hexafluoroacetilacetato promueve una mayor polarización del anillo de piridina lo que favorece la interacción, principalmente electrostática, fenilo-piridina ($Cg(1)-Cg(2)$).

Esta aproximación permite ganar control sobre las interacciones aromáticas que este tipo de moléculas pueden establecer sin tener que modificarlas químicamente, es decir, sin tener que perfluorar uno de los anillos aromáticos.

Bibliografía

- [1] G. R. Desiraju and G. W. Parshall. Crystal engineering: the design of organic solids. *Mater. Sci. Monogr.*, 54, 1989.
- [2] G. R. Desiraju, editor. *The crystal as a supramolecular entity*. Number 2 in Perspectives in supramolecular chemistry. Wiley, New York, 1996.
- [3] J. W. Steed, D. R. Turner, and K. J. Wallace. *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*. John Wiley, Inglaterra, 2007.
- [4] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, and A. Ramanan. *Crystal Engineering: A Textbook*. Co-Published with Indian Institute of Science (IISc), Bangalore, India, June 2011.
- [5] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, and P. Hobza. Definition of the hydrogen bond (iupac recommendations 2011). *Pure Appl. Chem.*, 83(8):1637–1641, 2011.
- [6] G. A. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bonding*, volume 12. Oxford university press New York, 1997.
- [7] J. W. Steed and J. L. Atwood. *Supramolecular chemistry*. Wiley, UK, 2nd ed edition, 2009.
- [8] M. C. Etter. Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds. *Acc. Chem. Res.*, 23(4):120–126, 1990.
- [9] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, and G. Terraneo. The halogen bond. *Chem. Rev.*, 116(4):2478–2601, 2016.
- [10] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, and K. Rissanen. Definition of the halogen bond (iupac recommendations 2013). *Pure Appl. Chem*, 85(8):1711–1713, 2013.
- [11] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, and G. Terraneo. Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(33):6114–6127, 2008.
- [12] A. D. Bond, J. Griffiths, J. Hulliger, and J. M. Rawson. 4-iodo-2,3,5,6-tetrafluorobenzonitrile. *Experimental Crystal Structure Determination*, 2002.
- [13] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo, and G. Resnati. Halogen bonding versus hydrogen bonding in driving self-assembly processes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39(10):1782–1786, 2000.
- [14] E. R. T. Tiekink and J. Zukerman-Schpector. *The importance of PI-interactions in crystal engineering: Frontiers in crystal engineering*. John Wiley & Sons, 2012.

- [15] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The nature of pi.-pi. interactions. *JACS*, 112(14):5525–5534, 1990.
- [16] G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, D. A. Dougherty, and R. H. Grubbs. Phenyl-perfluorophenyl stacking interactions: A new strategy for supermolecule construction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36(3):248–251, 1997.
- [17] Y. Sonoda, M. Goto, S. Tsuzuki, H. Akiyama, and N. Tamaoki. [2+ 2] photodimerization and photopolymerization of diphenylhexatriene crystals utilizing perfluorophenyl–phenyl stacking interactions. *J. Fluor. Chem.*, 130(2):151–157, 2009.
- [18] A. Schwarzer and E. Weber. Penta-and decafluorinated dibenzalacetones: Synthesis, crystal structure, and cocrystallization experiments. *Cryst. Growth Des.*, 14(5):2335–2342, 2014.
- [19] C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. Shields, J. S. Stevens, and M. Towler. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Chem.*, 53(1):226–235, 2020.
- [20] A. L. J. Spek. Single-crystal structure validation with the program platon. *J. Appl. Cryst.*, 36(1):7–13, 2003.
- [21] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, and H. Puschmann. Olex2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Chem.*, 42(2):339–341, 2009.
- [22] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman. Crystal explorer17. 2017. *University of Western Australia. Available online: <http://hirshfeldsurface.net> (accessed on 3 June 2020).*
- [23] M. A. Spackman and P. G. Byrom. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chem. Phys. Lett.*, 267(3-4):215–220, 1997.
- [24] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta*, 44(2):129–138, 1977.
- [25] M. A. Spackman and D. Jayatilaka. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11(1):19–32, 2009.
- [26] J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with hirshfeld surfaces. *ChemComm*, (37):3814–3816, 2007.
- [27] M. A. Spackman and J. J. McKinnon. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm*, 4(66):378–392, 2002.

- [28] E. Jaime-Adan, J. M. Germán-Acacio, R. A. Toscano, S. Hernández-Ortega, and J. Valdés-Martínez. Imine-benzoic acid cocrystals as a tool to study intermolecular interactions in schiff bases. *Cryst. Growth Des.*, 20(4):2240–2250, 2020.
- [29] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, and W. Yang. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(18):6498–6506, 2010.
- [30] R. A. Boto, J. Contreras-García, J. Tierny, and J.-P. Piquemal. Interpretation of the reduced density gradient. *Mol. Phys.*, 114(7-8):1406–1414, 2016.
- [31] R. F. W. Bader and H. Essén. The characterization of atomic interactions. *J. Chem. Phys.*, 80(5):1943–1960, 1984.
- [32] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules a Quantum Theory*. Oxford University Press, UK, 1st ed edition, 1994.
- [33] R. F. W. Bader. A bond path: a universal indicator of bonded interactions. *J. Phys. Chem. A*, 102(37):7314–7323, 1998.
- [34] G. R. Runtz, R. F. W. Bader, and R. R. Messer. Definition of bond paths and bond directions in terms of the molecular charge distribution. *Can. J. Chem.*, 55(16):3040–3045, 1977.
- [35] R. F. W. Bader and M. E. Stephens. Spatial localization of the electronic pair and number distributions in molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 97(26):7391–7399, 1975.
- [36] E. Espinosa, E. Molins, and C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.*, 285(3-4):170–173, 1998.
- [37] S. Emamian, T. Lu, H. Kruse, and H. Emamian. Exploring nature and predicting strength of hydrogen bonds: A correlation analysis between atoms-in-molecules descriptors, binding energies, and energy components of symmetry-adapted perturbation theory. *J. Comput. Chem*, 40(32):2868–2881, 2019.
- [38] A. Galano and J. R. Alvarez-Idaboy. A new approach to counterpoise correction to bsse. *J. Comput. Chem.*, 27(11):1203–1210, 2006.
- [39] S. F. Boys and F. Bernardi. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, 19(4):553–566, 1970.
- [40] J. Contreras-García, E. R. Johnson, S. Keinan, R. Chaudret, J.-P. Piquemal, D. N. Beratan, and W. Yang. Nciplot: a program for plotting noncovalent interaction regions. *J. Chem. Theory Comput.*, 7(3):625–632, 2011.

- [41] A. Otero-de-la Roza, E. R. Johnson, and V. Luaña. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.*, 185(3):1007–1018, 2014.
- [42] T. Lu and F. Chen. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.*, 33(5):580–592, 2012.
- [43] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. J. R. A. Nakatsuji, et al. Gaussian 16, 2016.
- [44] G. M. Sheldrick, C. J. Gilmore, H. A. Hauptman, C. M. Weeks, R. Miller, and I. Usón. Shelx. 2012.
- [45] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, and B. Dittrich. Shelxle: a qt graphical user interface for shelxl. *J. Appl. Chem.*, 44(6):1281–1284, 2011.
- [46] M. Gdaniec, W. Jankowski, M. J. Milewska, and T. Połośki. Supramolecular assemblies of hydrogen-bonded carboxylic acid dimers mediated by phenyl–pentafluorophenyl stacking interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42(33):3903–3906, 2003.
- [47] F. Ponzini, R. Zagha, K. Hardcastle, and J. S. Siegel. Phenyl/pentafluorophenyl interactions and the generation of ordered mixed crystals: sym-triphenethynylbenzene and sym-tris(perfluorophenethynyl) benzene. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39(13):2323–2325, 2000.
- [48] V. R. Vangala, A. Nangia, and V. M. Lynch. Interplay of phenyl–perfluorophenyl stacking, C–H \cdots F, C–F \cdots π and F \cdots F interactions in some crystalline aromatic azines. *ChemComm*, (12):1304–1305, 2002.
- [49] E. Ripaud, C. Mallet, M. Allain, P. Leriche, P. Frère, and J. Roncali. Extended triphenylamine conjugated systems derivatized by perfluorophenyl groups. *Tetrahedron Lett.*, 52(49):6573–6577, 2011.
- [50] S. Bhandary and D. Chopra. Assessing the significance of hexafluorobenzene as a unique guest agent through stacking interactions in substituted ethynylphenyl benzamides. *Cryst. Growth Des.*, 18(5):3027–3036, 2018.
- [51] T. Okamoto, K. Nakahara, A. Saeki, S. Seki, J. H. Oh, H. B. Akkerman, Z. Bao, and Y. Matsuo. Aryl- perfluoroaryl substituted tetracene: induction of face-to-face π - π stacking and enhancement of charge carrier properties. *Chem. Mater.*, 23(7):1646–1649, 2011.
- [52] J. C. Collings, K. P. Roscoe, E. G. Robins, A. S. Batsanov, L. M. Stimson, J. A. K. Howard, S. J. Clark, and T. B. Marder. Arene–perfluoroarene interactions in crystal engineering 8: structures of 1:1 complexes of hexafluorobenzene with fused-ring polyaromatic hydrocarbons. *New J. Chem*, 26(12):1740–1746, 2002.

- [53] R. Xu, V. Gramlich, and H. Frauenrath. Alternating diacetylene copolymer utilizing perfluorophenyl- phenyl interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(16):5541–5547, 2006.
- [54] K. B. Woody, J. E. Bullock, S. R. Parkin, and M. D. Watson. Alternating arene- perfluoroarene poly (phenylene ethynylenes). *Macromolecules*, 40(13):4470–4473, 2007.
- [55] M. A. Sinnwell, J. Baltrusaitis, and L. R. MacGillivray. Combination of argentophilic and perfluorophenyl-perfluorophenyl interactions supports a head-to-head [2+ 2] photodimerization in the solid state. *Cryst. Growth Des.*, 15(2):538–541, 2015.
- [56] E. Bosch, R. Radford, and C. L. Barnes. Donor- acceptor interactions in crystal engineering. *Org. Lett.*, 3(6):881–883, 2001.
- [57] H. R. Khavasi and S. Kavand. π -stacking synthon repetitivity in coordination compounds. *CrystEngComm*, 18(25):4760–4764, 2016.
- [58] H. R. Khavasi and N. Rahimi. Fluorine-substituted ligands induce structural diversity of coordination compounds. *ChemistrySelect*, 2(34):11314–11321, 2017.
- [59] H. R. Khavasi and B. M. M. Sadegh. Influence of N-heteroaromatic π - π stacking on supramolecular assembly and coordination geometry; effect of a single-atom change in the ligand. *Dalton Trans.*, 44(12):5488–5502, 2015.
- [60] H. R. Khavasi and F. M. Azizpoor. π - π interactions affect coordination geometries. *Cryst. Growth Des.*, 10(4):1892–1896, 2010.
- [61] M. A. Fard, A. Behnia, and R. J. Puddephatt. Coordination chemistry of mercury (II) with 2-pyridylnitrones: monomers to polymers. *Dalton Trans.*, 46(11):3579–3587, 2017.
- [62] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, and C. Moore. Attempted assembly of discrete coordination complexes into 1-D chains using halogen bonding or halogen \cdots halogen interactions. *CrystEngComm*, 9(5):421–426, 2007.
- [63] E. Bosch, N. P. Bowling, and J. Darko. The power of nonconventional phenyl C–H \cdots N hydrogen bonds. *Cryst. Growth Des.*, 15(4):1634–1641, 2015.
- [64] S. M. Oburn, N. P. Bowling, and E. Bosch. Formation of Self-Complementary Halogen-Bonded Dimers. *Cryst. Growth Des.*, 15:1112–1118, 2015.
- [65] L. M. Kirchner, N. P. Bowling, and E. Bosch. Extended Self-complementary Halogen Bonded Dimers. *Journal of Chemical Crystallography*, 45:466–475, 2015.

- [66] T. Shirman, J.-F. Lamere, L. J. W. Shimon, T. Gupta, J. M. L. Martin, and M. E. van der Boom. Halogen-Bonded Supramolecular Assemblies Based on Phenylethynyl Pyridine Derivatives: Driving Crystal Packing through Systematic Chemical Modifications. *Cryst. Growth Des.*, 8:3066–3072, 2008.
- [67] M. J. Plater, M. R. St. J. Foreman, and A. M.Z. Slawin. One-dimensional structures of manganese(II), copper(II) and cobalt(II) coordination complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{hfac})2\text{L}]$ (hfac=hexafluoroacetylacetonate anion; L=4,4-bipyridyl), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{hfac})2\text{L}]$ (L=1,3-dipyridylpropane or 4,4-bipyridyl-N,N'-dioxide) and $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})2\text{L}]$ (L=4,4-bipyridyl-N,N'-dioxide). *Inorganica Chim. Acta*, 303:132–136, 2000.
- [68] F. Dumitru, U. Englert, and B. Braun. Orientational disorder in the one-dimensional coordination polymer *catena*-poly[[bis(acetylacetonato- $\kappa^2 O, O'$)cobalt(II)]- μ -1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane- $\kappa^2 N^1: N^4$]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 72(4):548–551, 2016.
- [69] J. Yoshida, S.-I. Nishikiori, and H. Yuge. Bis(3-cyano-pentane-2,4-dionato) Co(II) as a linear building block for coordination polymers: combinations with two polypyridines. *J COORD CHEM*, 66(12):2191–2200, 2013.
- [70] J. Yoshida, S.-I. Nishikiori, and H. Yuge. A porous coordination polymer with a fourfold interpenetrating β -hydroquinone framework constructed from bis(dibenzoylmethanato) cobalt(II) and tridentate quaterpyridine ligand. *J COORD CHEM*, 66(24):4344–4354, 2013.
- [71] M. Zahedi, B. Shaabani, M. Aygün, and C. Kazak. Construction of one dimensional Co(II) and Zn(II) coordination polymers based on expanded N,N'-donor ligands. *Inorganica Chim. Acta*, 469:461–468, 2018.
- [72] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science*, 329(5990):424–428, 2010.
- [73] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science*, 341(6149):1230444–1230444, 2013.
- [74] N. Hanikel, M. S. Prévot, F. Fathieh, E. A. Kapustin, H. Lyu, H. Wang, N. J. Diercks, T. G. Glover, and O. M. Yaghi. Rapid Cycling and Exceptional Yield in a Metal-Organic Framework Water Harvester. *ACS Central Science*, 5(10):1699–1706, 2019.
- [75] O. M. Yaghi, M. J. K., and C. S. Diercks. *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*. Wiley, 1 edition, 2019.

- [76] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941):705–714, 2003.
- [77] J. Jiang, H. Furukawa, Y.-B. Zhang, and O. M. Yaghi. High Methane Storage Working Capacity in Metal–Organic Frameworks with Acrylate Links. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(32):10244–10251, 2016.
- [78] M. Borovina, I. Kodrin, and M. Đaković. Predicting Supramolecular Connectivity of Metal-Containing Solid-State Assemblies using Calculated Molecular Electrostatic Potential Surfaces. *Cryst. Growth Des.*, 19(3):1985–1995, 2019.
- [79] B.-M. Kukovec, M. Malik, I. Kodrin, C. B. Aakeröy, and M. Đaković. Directed Assembly of acac-Based Complexes by Deliberately Fine-Tuning Electrostatic Molecular-Recognition Events. *Cryst. Growth Des.*, 16(12):7308–7317, 2016.
- [80] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, and J. Desper. Directed Supramolecular Assembly of Infinite 1-D M(II)-Containing Chains (M = Cu, Co, Ni) Using Structurally Bifunctional Ligands. *Inorg.*, 44(14):4983–4991, 2005.
- [81] I. Kodrin, M. Borovina, L. Šmital, J. Valdés-Martínez, C. B. Aakeröy, and M. Đaković. Exploring and predicting intermolecular binding preferences in crystalline cu(II) coordination complexes. *Dalton Trans.*, 48(43):16222–16232, 2019.
- [82] C. B. Aakeröy, I. Hussain, S. Forbes, and J. Desper. Versatile Ligands for the Construction of Layered Metal-Containing Networks. *Aust. J. Chem.*, 62(8):899, 2009.
- [83] J. M. Germán-Acacio, S. Hernández-Ortega, C. B. Aakeröy, and J. Valdés-Martínez. Using Lewis acidity differences in chelating ligands to control molecular structure and supramolecular assembly of Cu(II) complexes. *Inorganica Chim. Acta*, 362(11):4087–4090, 2009.
- [84] C. B. Aakeröy, B. M. T. Scott, M. M. Smith, J. F. Urbina, and J. Desper. Establishing Amide···Amide Reliability and Synthron Transferability in the Supramolecular Assembly of Metal-Containing One-Dimensional Architectures. *Inorg.*, 48(9):4052–4061, 2009.
- [85] M. Borovina, I. Kodrin, and M. Dakovic. Testing the limits of halogen bonding in coordination chemistry. *CrystEngComm*, 20(5):539–549, 2018.
- [86] J. Gamekkanda, A. Sinha, J. Desper, M. Đaković, and C. B. Aakeröy. The Role of Halogen Bonding in Controlling Assembly and Organization of Cu(II)-Acac Based Coordination Complexes. *Crystals*, 7(7):226, 2017.
- [87] G. Lapadula, N. Judaš, T. Friscic, and W. Jones. A Three-Component Modular Strategy to Extend and Link Coordination Complexes by Using Halogen Bonds to O, S and π Acceptors. *Chem. Eur. J.*, 16(25):7400–7403, 2010.

- [88] A. V. Rozhkov, D. M. Ivanov, A. S. Novikov, I. V. Ananyev, N. A. Bokach, and V. Yu. Kukushkin. Metal-involving halogen bond Ar–I···[d_{z²} Pt^{II}] in a platinum acetylacetonate complex. *CrystEngComm*, 22(3):554–563, 2020.
- [89] V. Stilinovic, T. Grguric, T. Piteša, V. Nemeč, and D. Cincic. Bifurcated and Monocentric Halogen Bonds in Cocrystals of Metal(II) Acetylacetonates with *p*-Dihalotetrafluorobenzenes. *Cryst. Growth Des.*, 19(2):1245–1256, 2019.
- [90] A. V. Rozhkov, A. S. Novikov, D. M. Ivanov, D. S. Bolotin, N. A. Bokach, and V. Y. Kukushkin. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of [M^{II}(acac)₂] Species into Three-Dimensional Networks. *Cryst. Growth Des.*, 18(6):3626–3636, 2018.
- [91] P. E. Kruger and T. Gunnlaugsson. Self-assembly in inorganic chemistry. *Dalton Trans.*, 40(45):12003, 2011.
- [92] 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*, 10(1):86–94, 2008.
- [93] C. B. Aakeröy, J. Desper, and J. Valdés-Martínez. Controlling molecular and supramolecular structure of hydrogen-bonded coordination compounds. *CrystEngComm*, 6(69):413–418, 2004.
- [94] A. G. Blackman. Cobalt: inorganic & coordination chemistry. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, 2006.
- [95] C. A. Gunawardana, A. S. Sinha, J. Desper, M. Đaković, and C. B. Aakeröy. Supramolecular chemistry of some metal acetylacetonates with auxiliary pyridyl sites. *Cryst. Growth Des.*, 18(11):6936–6945, 2018.
- [96] T. Williams, C. Kelley, C. Bersch, H.-B. Bröker, J. Campbell, R. Cunningham, D. Denholm, G. Elber, R. Fearick, C. Grammes, et al. gnuplot 5.2, 2017.
- [97] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten. Vmd: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph. Model.*, 14(1):33–38, 1996.
- [98] R. Dennington, T. A. Keith, and J. M. Millam. Gaussview, version 6.0. 16. *Semichem Inc. Shawnee Mission KS*, 2016.
- [99] C. B. Aakeröy, P. D. Chopade, C. Ganser, A. Rajbanshi, and J. Desper. Exploring the structural landscape of 2-aminopyrazines via co-crystallizations. *CrystEngComm*, 14:5845–5853, 2012.

- [100] C. B. Aakeröy, T. K. Wijethunga, and J. Desper. Molecular electrostatic potential dependent selectivity of hydrogen bonding. *New J. Chem.*, 39:822–828, 2015.

10. Anexos

A. Cocristales derivados de 3-feniletinil-piridina y ácidos benzoicos.

Traté de sintetizar cocristales con las moléculas multifuncionales y ácidos benzoicos *para*-sustituídos, sin embargo, solo obtuve un producto cristalino adecuado para su estudio por difracción de rayos X de monocristal.

En la Tabla 20, se encuentran los puntos de fusión de los productos obtenidos y de las materias primas utilizadas. Podemos ver que el punto de fusión de la mayoría de los productos está entre los puntos de fusión de los reactivos utilizados en cada una de las síntesis.

Tabla 20: Puntos de fusión de las materias primas y de los productos obtenidos en la síntesis de cocristales.

Puntos de fusión de los compuestos obtenidos (°C)						
Ácidos	3-Etinil-piridinas					ácidos puros
	1 (-H)	2 (-F)	3 (-Cl)	4 (-Br)	5 (-I)	
A (-H)	líquido	52-53	68-70	77-79	81-85	121-125
B (-F)	130-134	72-75	92-95	102-105	109-112	182-184
C (-Cl)	47-50	106-110	89-93	97-100	120-124	238-241
D (-Br)	160-164	74-76	75-78	95-98	113-116	252-254
E (-I)	147-150	83-85	75-77	88-92	123-125	270-273
F (-CH ₃)	28-31	71-73	75-78	87-90	115-118	177-180
G (-OCH ₃)	47-50	79-81	72-75	85-88	120-122	182-185
H (-CF ₃)	54-57	73-76	85-87	77-80	125-128	219-220
I (-NH(CH ₃))	55-58	73-77	53-55	78-80	110-113	160-162
J (-N(CH ₃) ₂)	57-60	86-90	82-85	87-90	123-125	241-243
3-Etinil-piridinas puras	47-48	87-89	84-86	92-94	133-135	

Los productos obtenidos también fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja pues de acuerdo con C. B. Aakeröy^[99,100] a través de la comparación y análisis de los espectros de FT-IR se puede determinar si los derivados de piridina y ácidos benzoicos se asociaron a través de enlaces de hidrógeno, COOH \cdots N_{pyr}, gracias a la aparición de dos bandas anchas y poco intensas centradas en 2500 y 1850 cm⁻¹. Estas bandas solo aparecen cuando se forman sales o cocristales pero no cuando se trata de mezclas sólidas de los reactivos. En la Figura 87 se puede observar la aparición de las bandas asociadas con la formación del síntón supramolecular COOH \cdots N_{pyr} en el espectro del producto obtenido. En el espectro también se observa el corrimiento hacia números de onda mayores de la banda que corresponde a los enlaces C=O del grupo ácido. Es importante notar que este par de caracterizaciones no permiten distinguir entre la formación una sal o un

cocrystal, simplemente nos permite decir que hay una interacción entre el grupo ácido de los ácidos carboxílicos y el fragmento de piridina.

En la Tabla 21 se muestran las bandas seleccionadas de IR de los productos obtenidos y de los reactivos utilizados. Podemos ver las ocasiones en las que hubo la aparición del par de bandas que corresponden con la formación de la interacción $\text{COOH} \cdots \text{N}_{\text{pyr}}$.

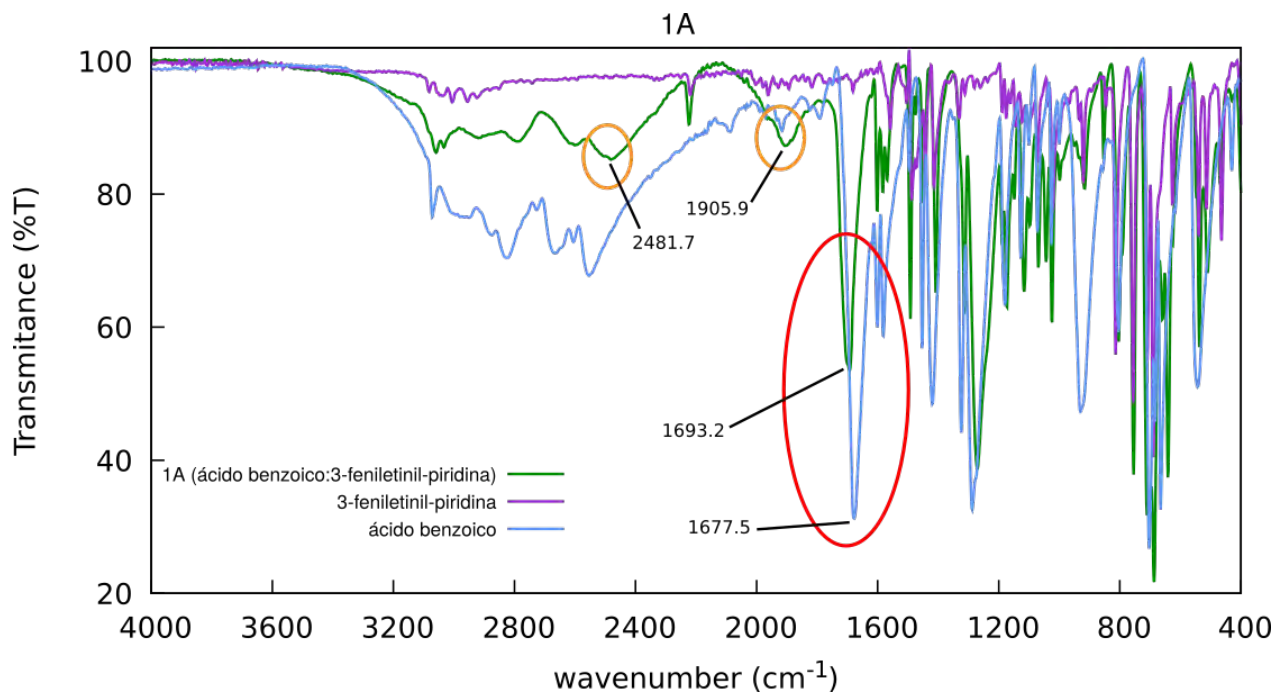


Figura 87: Espectros de FT-IR (ATR) del producto “1A” y las materias primas utilizadas.

Bandas de FT-IR (cm^{-1})					
3-Etinil-piridinas					
Ácido	1 (-H)	2 (-F)	3 (-Cl)	4 (-Br)	5 (-I)
A (-H)	2482/1906	2435/1883	2449/1906	2460/1906	–
B (-F)	–	2434/1852	2404/1869	2399/1866	–
C (-Cl)	–	2436/1890	2443/1887	2441/1880	–
D (-Br)	–	2500/1890	–	2476/1890	–
E (-I)	–	–	–	–	–
F ($-\text{CH}_3$)	2490/1903	2503/1910	2426/1874	2425/1872	–
G ($-\text{OCH}_3$)	–	–	–	2469/1097	–
H ($-\text{CF}_3$)	2425/1879	–	2458/1906	2553/1916	–
I ($-\text{NH}(\text{CH}_3)$)	2498/1917	2520/1893	–	–	2533/1911
J ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	–	–	–	–	–

Tabla 21: Bandas seleccionadas de FT-IR en los productos obtenidos.

De acuerdo con los datos en las tablas 20 y 21 se obtuvieron cocristales en 23 ocasiones. La 3-(4-iodofeniletinil)-piridina solo formó enlaces de hidrógeno en una ocasión y fue con el ácido

4-metilamino-benzoico. El ácido 4-dimetilamino-benzoico no formo enlaces de hidrógeno con los derivados de 3-etinil-piridina en ninguna ocasión. Sin embargo, solo en una ocasión se obtuvo un monocristal adecuado para su estudio por difracción de rayos X. Si bien, la metodología es buena para crear interacciones entre los ácidos y las piridinas, no es buena para la obtención de monocristales.

Estructura cristalina derivada de ácido benzoico y 3-feniletinil-piridina.

Cocristal 3-(4-fluorofeniletinil)-piridina : ácido 4-metilbenzoico.

Algunos datos cristalográficos del compuesto **2F** se encuentran en la Tabla 22 y en la Figura 88 se muestran la unidad asimétrica y la celda unidad. En la unidad asimétrica hay dos moléculas cristalográficamente diferentes, una molécula de ácido 4-metilbenzoico (**F**) y una molécula de 3-(4-fluorofeniletinil)-piridina (**2**). Entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo de **2** hay un ángulo de 0.8° , la molécula es prácticamente plana.

Datos cristalográficos de 2F	
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Z'	1
Z	2
R_1	4.44 %
wR_2	11.43 %

Tabla 22: Datos cristalográficos seleccionados del compuesto **2F**.

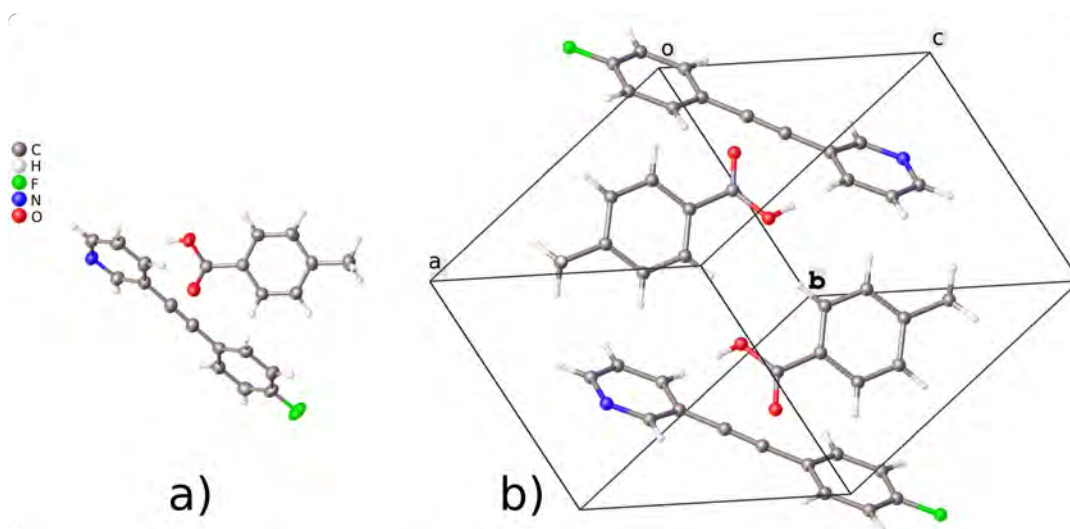


Figura 88: Cocristal **2F**: a) estructura cristalina (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad) y b) celda unidad.

Si tomamos como referencia a la molécula **2** y observamos su superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} , Figura 89, hay tres regiones con color rojo lo que significa que sobre esas áreas hay

contactos cortos con moléculas vecinas.

En la Figura 90 a) muestro las moléculas vecinas que tienen contactos cortos con la molécula **2** y en el inciso b) la geometría de las interacciones intermoleculares que los provocan. Se trata de tres enlaces de hidrógeno diferentes. Un enlace de hidrógeno entre el nitrógeno de la piridina

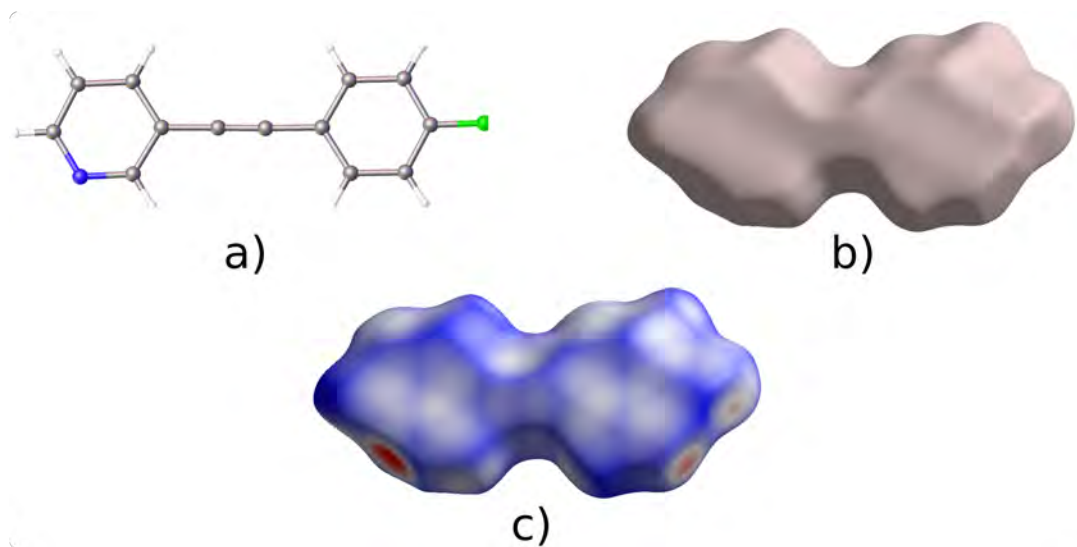


Figura 89: 3-(4-Fluorofeniletinil)-piridina **2** del cocrystal **2F**: a) estructura cristalina, b) superficie de Hirshfeld y c) superficie de Hirshfeld mapeada con d_{norm} .

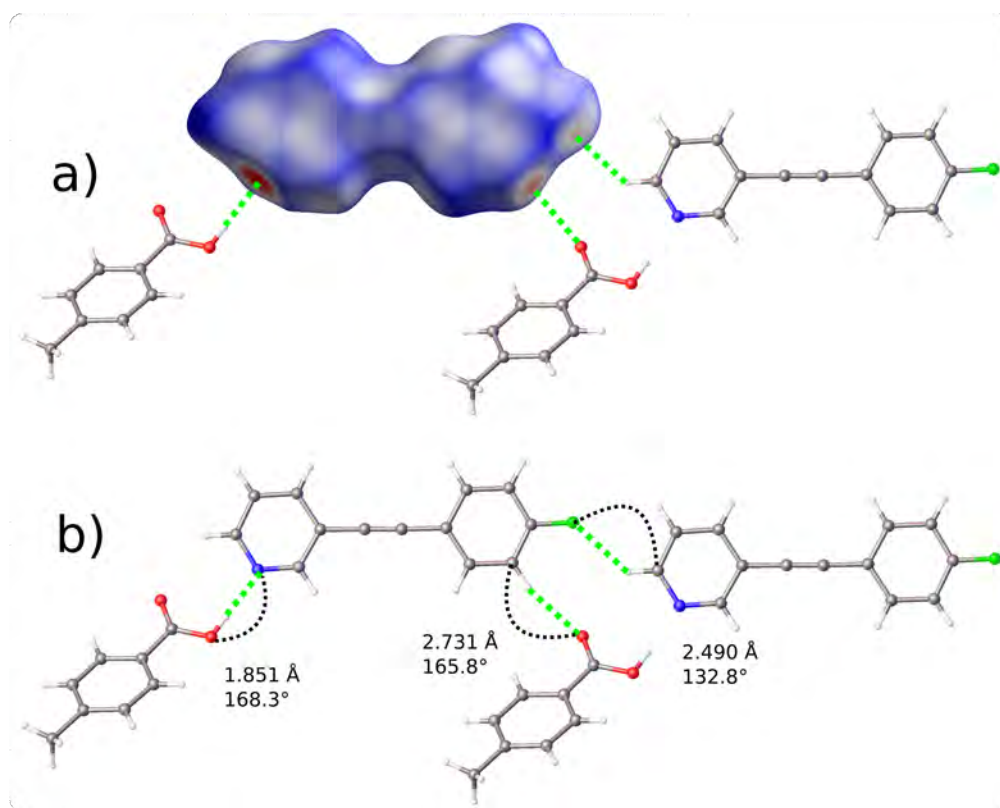


Figura 90: Contactos cortos sobre la molécula **2** del cocrystal **2F**: a) superficie de Hirshfeld y b) geometría de las interacciones.

y el grupo ácido carboxílico donde la distancia $H \cdots N$ es de 1.851 Å y el ángulo $O-H \cdots N$ es de 168.3°. Otra región de color roja se debe a un enlace de hidrógeno no-clásico, $C-H \cdots O$, entre el anillo de fenilo halogenado y un átomo de oxígeno del grupo ácido carboxílico, la distancia $H \cdots O$ es de 2.731 Å y el ángulo $C-H \cdots O$ es de 165.2°. La tercer región de color rojo corresponde con un enlace de hidrógeno no-clásico, $C-F \cdots H-C$, entre el anillo de fenilo halogenado y el fragmento piridina. La distancia $H \cdots F$ es de 2.490 Å y el ángulo $C-H \cdots F$ es de 132.8°.

Sobre la misma superficie de Hirshfeld pero mapeada con *Shape Index* encontré tres interacciones aromáticas diferentes gracias a la complementariedad de colores y formas entre superficies vecinas. Entre dos moléculas de **2** hay dos interacciones aromáticas cara a cara desplazadas entre anillos diferentes, es decir, piridina \cdots fenilo y fenilo \cdots piridina ($Cg(1) \cdots Cg(2)$) que tienen la misma geometría y tienen una distancia intercentroide de 4.077 Å.

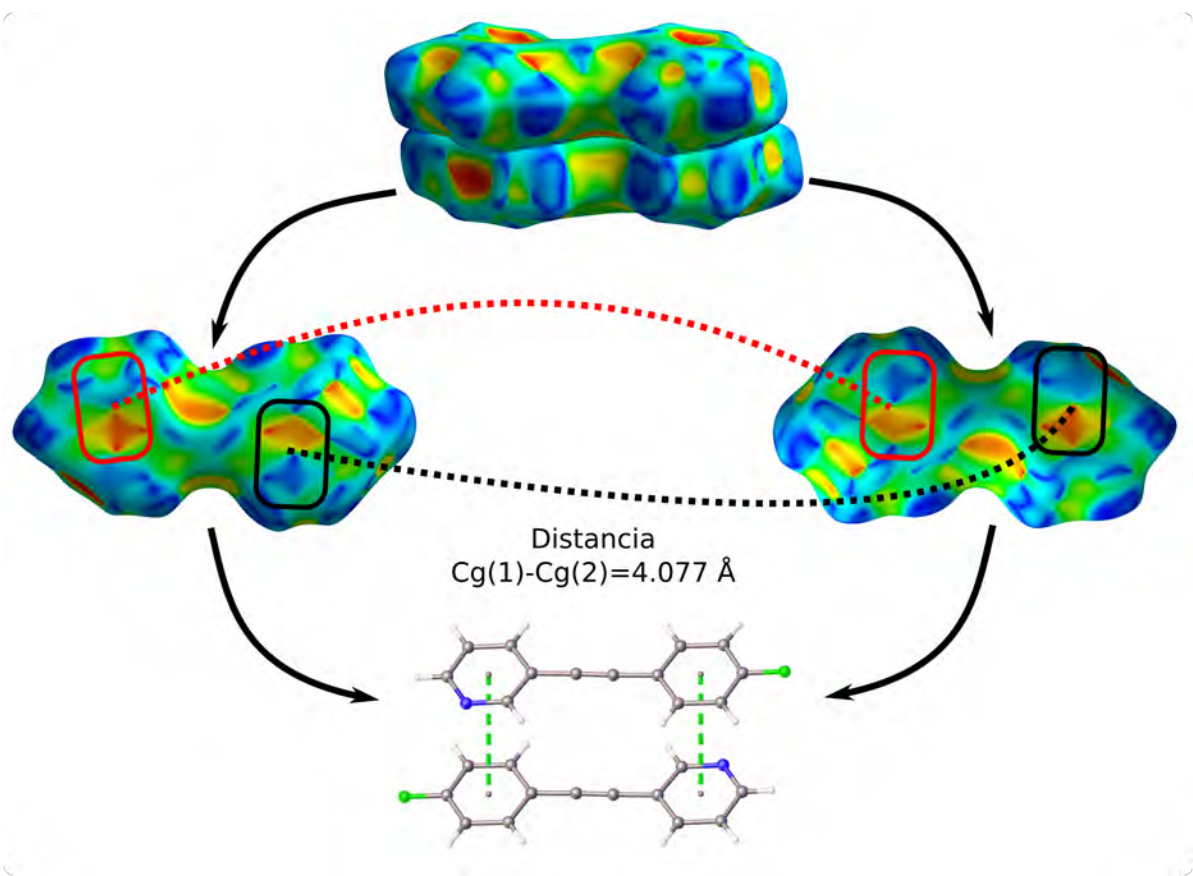


Figura 91: Superficie de Hirshfeld de **2** en el cocrystal **2F** mapeada con *Shape Index*, hay complementariedad de colores y formas por interacciones aromáticas cara a cara desplazadas entre anillos diferentes, $Cg(1) \cdots Cg(2)$.

Por el lado opuesto de la superficie de **2** hay regiones en color rojo que se complementan con el color azul en las superficies de moléculas vecinas, las moléculas vecinas son de ácido 4-metilbenzoico. Tanto el anillo de piridina como el de fenilo forman interacciones aromáticas $C-H \cdots \pi$ con etiqueta $C-H \cdots Cg(1)$ y $C-H \cdots Cg(2)$ respectivamente, Figura 92.

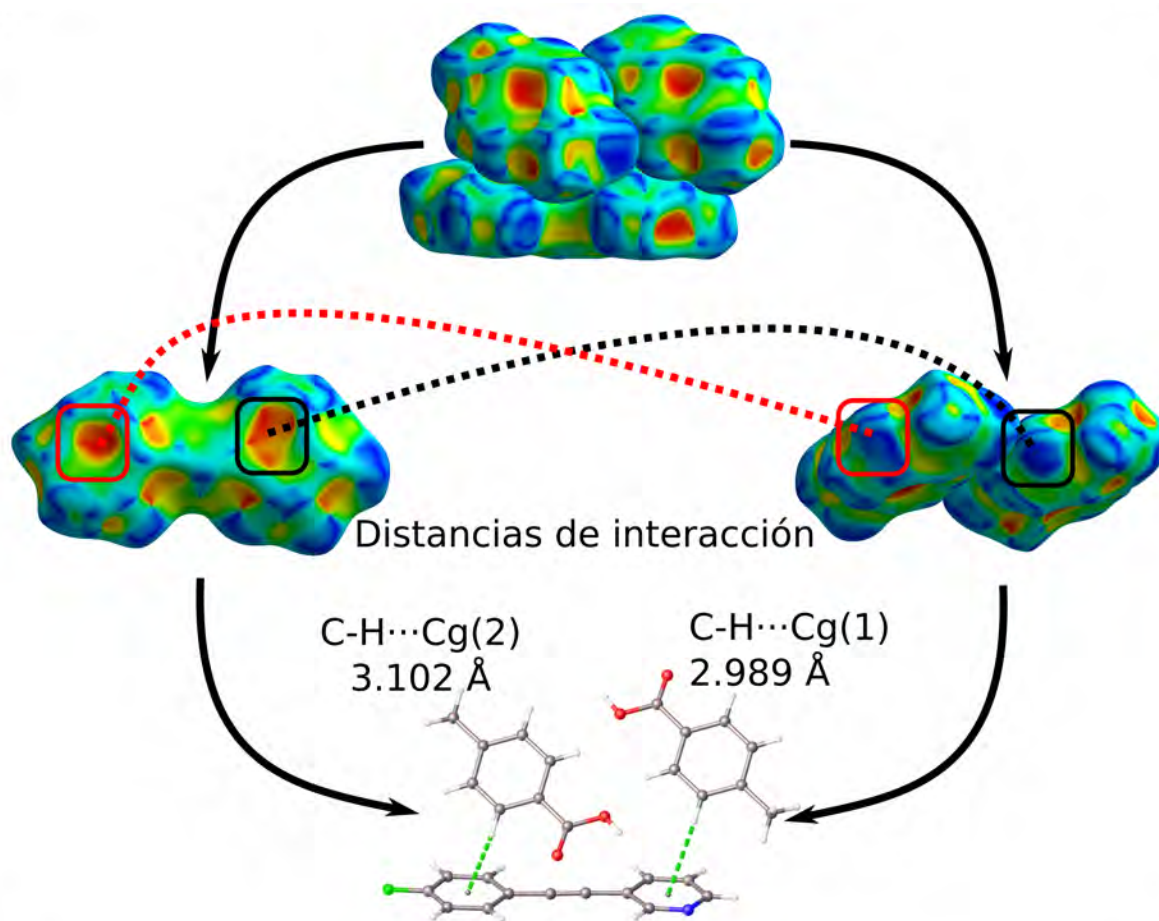


Figura 92: Superficies de Hirshfeld de **2** y **F** mapeadas con *Shape Index*, la complementariedad de colores y formas se debe a interacciones C-H \cdots π .

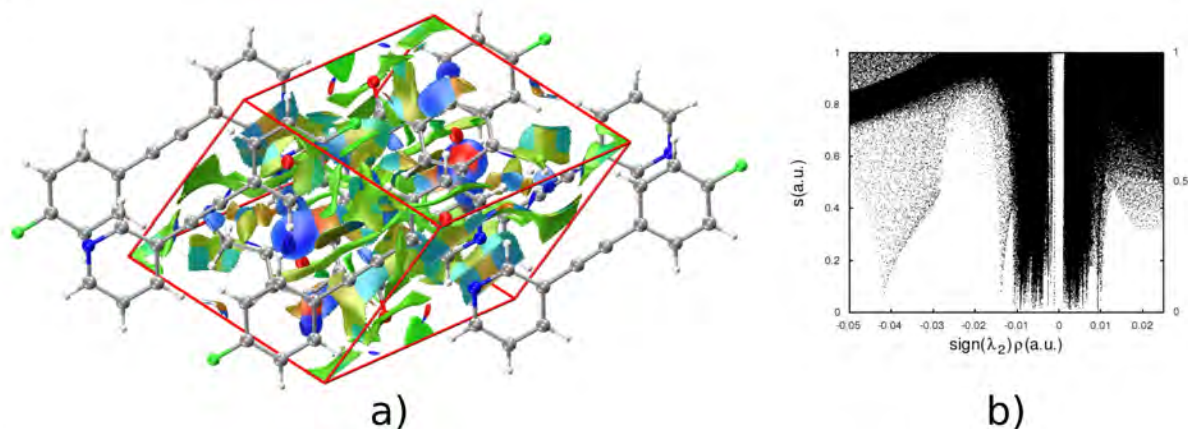


Figura 93: Análisis NCIplot del cocrystal **2F**: a) superficies de interacción intermolecular dentro de la celda unidad y b) su gráfica correspondiente [s vs $\text{sign}(\lambda_2)\rho$].

En la Figura 93 muestro el análisis NCIplot de este cocrystal, **2F**, y se puede observar que hay dos espigas que se separan de las demás hacia la parte izquierda de la gráfica de s vs $\text{sign}(\lambda_2)\rho$,

es decir, hacia donde se encuentran las interacciones intermoleculares atractivas más fuertes. Los mismo puede verse en la Figura 94 a partir de la cual podemos decir que las dos interacciones más fuertes son el enlace de hidrógeno entre el fragmento piridina y el grupo ácido carboxílico, Figura 94 a), y el enlace de hidrógeno no-clásico C-H \cdots O entre el fenilo halogenado y un átomo de oxígeno del ácido carboxílico, Figura 94 b).

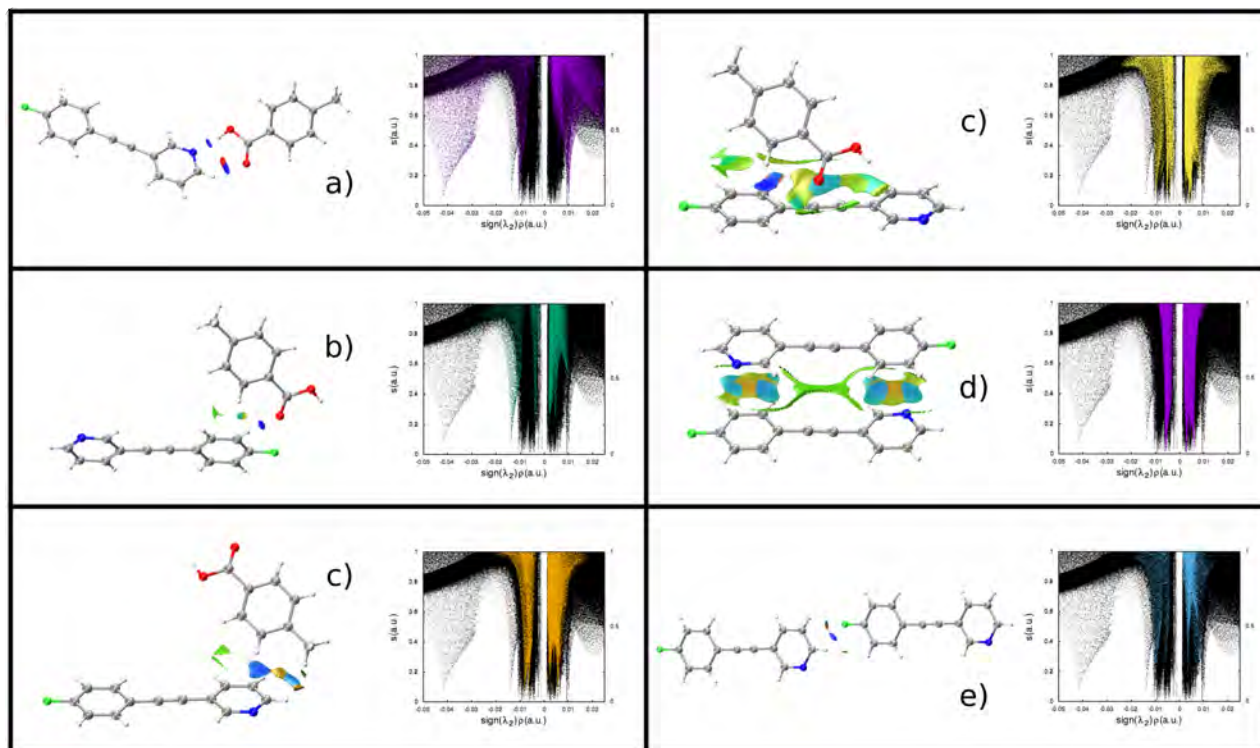
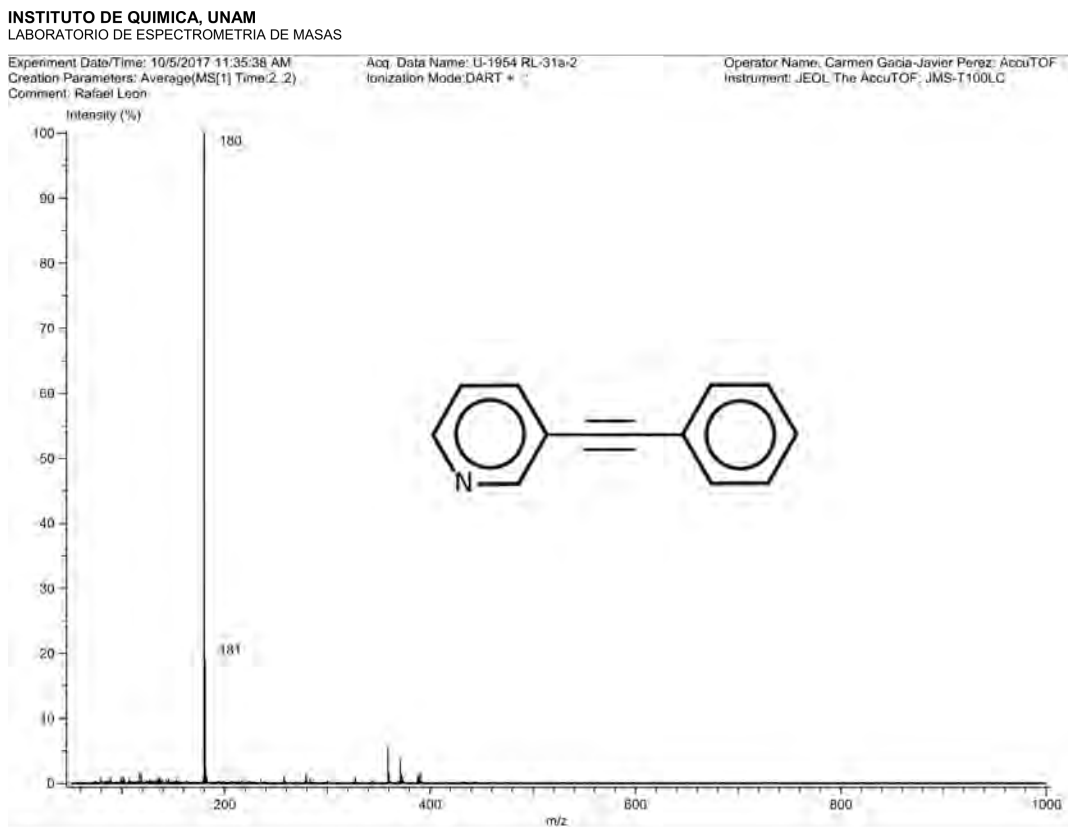


Figura 94: Superficies de interacción intermolecular en la red cristalina de **2F** y sus respectivas gráficas de s vs $\text{signo}(\lambda_2)\rho$. Sobre las superficies de interacción las regiones azules indican fuerzas atractivas y las rojas repulsivas.

B. Espectrometría de Masas.

3-Feniletinil-piridina, 1.



Data:U-1954 RL-31a-2
 Sample Name:Rafael Leon
 Description:
 Ionization Mode:ESI+
 History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[10.0%]];Corre...

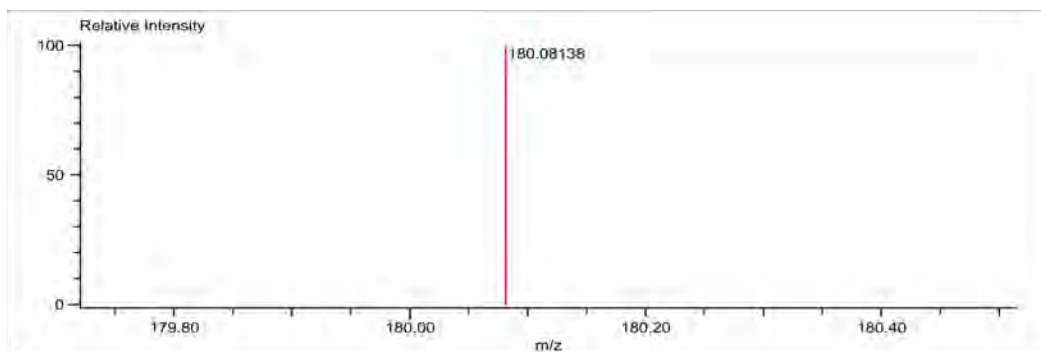
Acquired:10/5/2017 11:35:38 AM
 Operator:AccuTOF
 Mass Calibration data:Cal Peg 600
 Created:10/25/2017 10:47:22 AM
 Created by:AccuTOF

Charge number:1

Tolerance:10.00(mmu)

Unsaturation Number:5.0 .. 16.0 (Fracti...

Element:¹²C:5 .. 35, ¹H:1 .. 40, ¹⁴N:1 .. 4



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula
180.08138	271050.75	180.08132	0.05	0.30	¹² C ₁₃ ¹ H ₁₀ ¹⁴ N ₁

Figura 95: Espectros de masas de baja y alta resolución de 1.

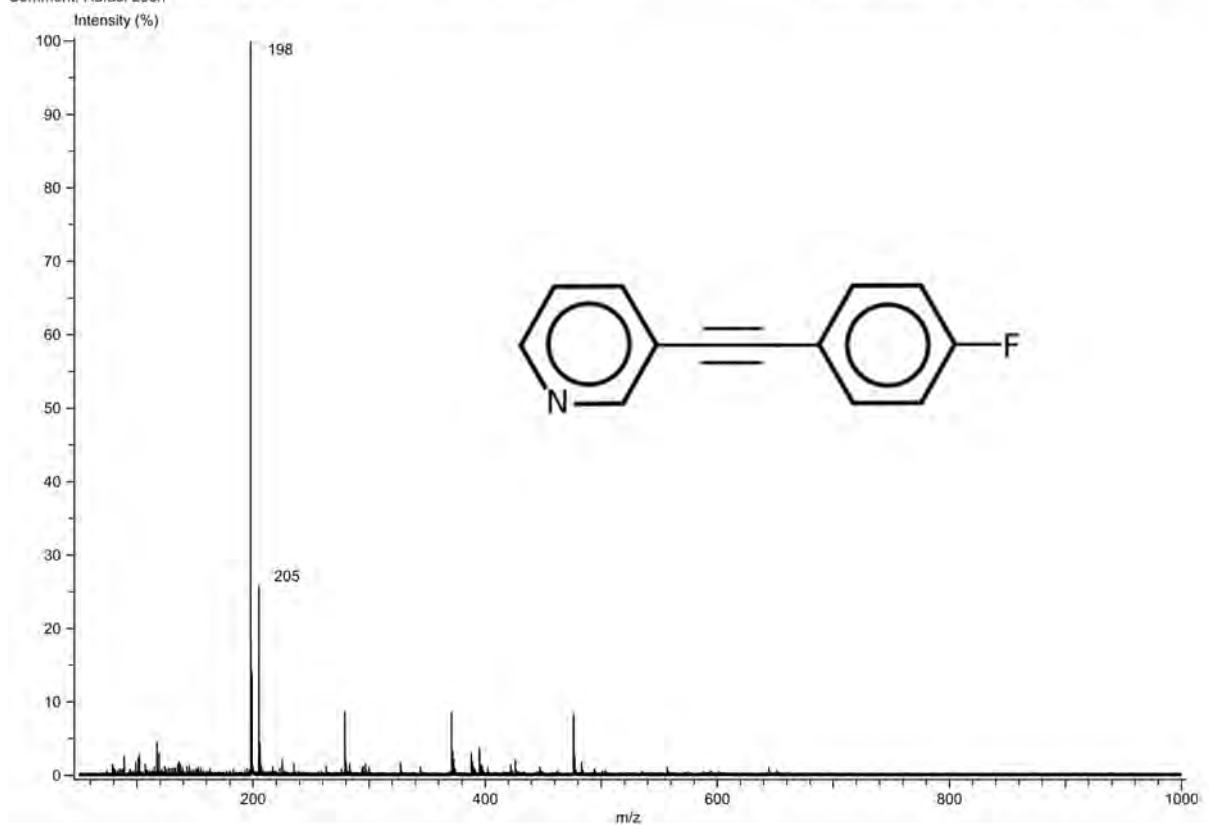
3-(4-Fluorofeniletinil)-piridina, **2**.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Experiment Date/Time: 10/5/2017 11:41:09 AM
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:0.7..0.8)
Comment: Rafael Leon

Acq. Data Name: U-1955 RL-31-2
Ionization Mode:DART +

Operator Name: Carmen Gacia-Javier Perez: AccuTOF
Instrument: JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC



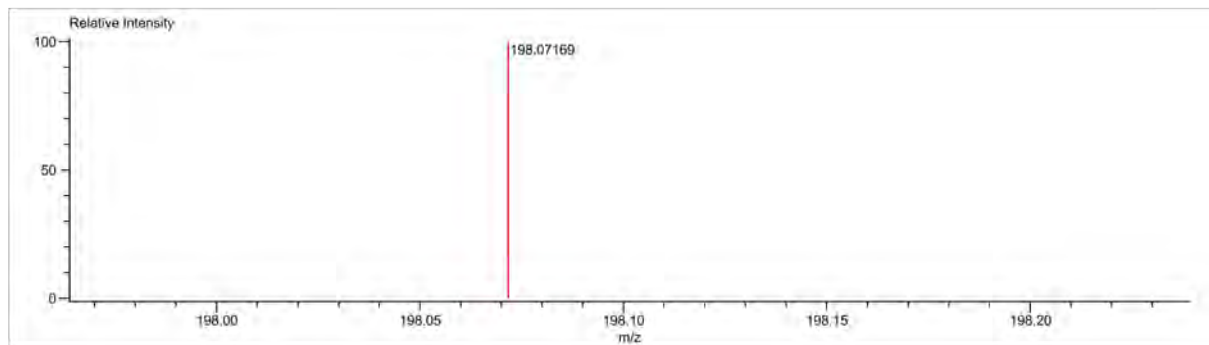
Data:U-947 RL-48a-2
Sample Name:Valdes Jesus 2018
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[1.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 2..2)

Acquired:5/8/2018 2:18:06 PM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:Cal Peg 600
Created:5/9/2018 3:02:28 PM
Created by:

Charge number:1
Element:¹²C:10 .. 14, ¹H:1 .. 11, ¹⁹F:0 .. 4, ¹⁴N:1 .. 4

Tolerance:10.00(mmu)

Unsaturation Number:1.0 .. 50.0 (Fraction:Both)



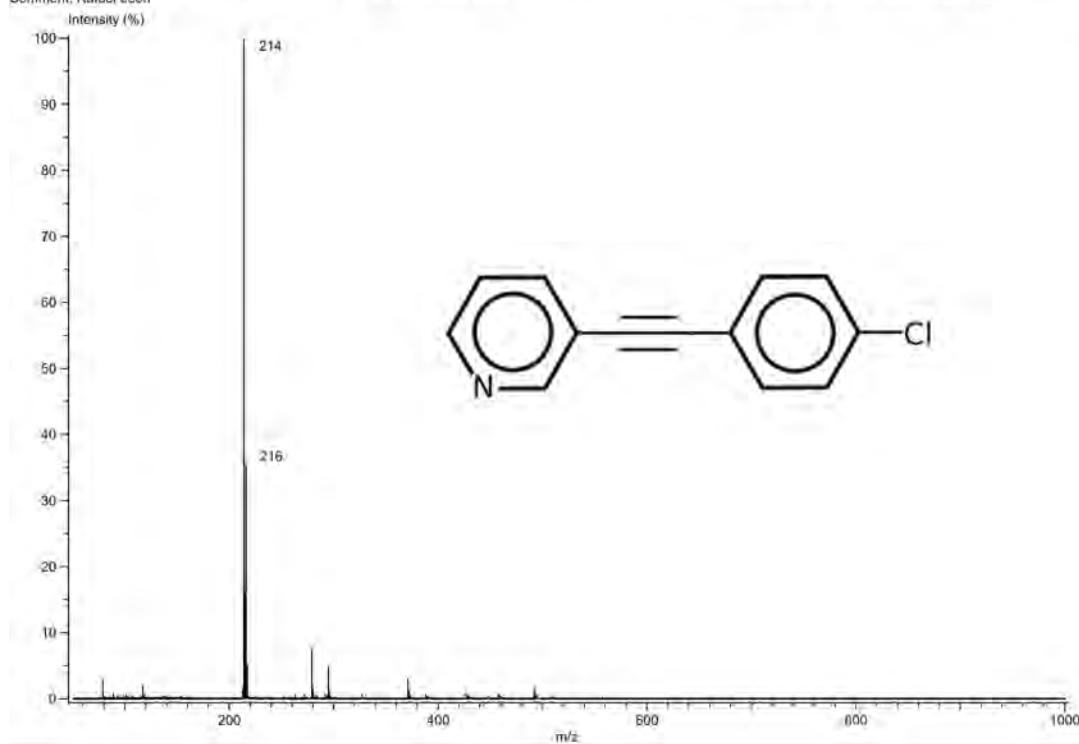
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
198.07169	182673.50	198.07190	-0.21	-1.08	¹² C ₁₃ ¹ H ₉ ¹⁹ F ₁ ¹⁴ N ₁	9.5

Figura 96: Espectros de masas de baja y alta resolución de **2**.

3-(4-Clorofeniletinil)-piridina, **3**.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Experiment Date/Time: 10/5/2017 11:44:54 AM Acq. Data Name: U-1956 RL-30a-2 Operator Name: Carmen Gacia-Javier Perez; AccuTOF
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:0.6, 0.7) Ionization Mode:DART+ Instrument: JEOL The AccuTOF JMS-T100LC
Comment: Rafael Leon

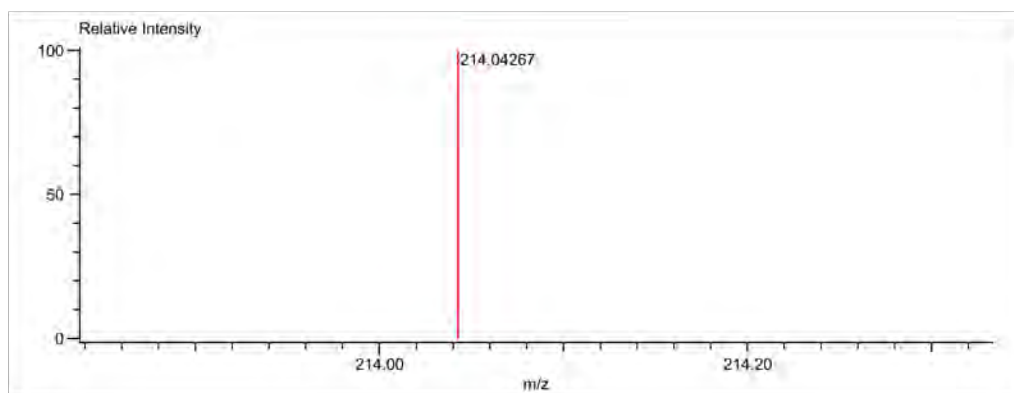


Data:U-1956 RL-30a-2
Sample Name:Rafael Leon
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[10.0%]];Corre...

Acquired:10/5/2017 11:44:54 AM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:Cal Peg 600
Created:10/25/2017 10:53:10 AM
Created by:AccuTOF

Charge number:1 Tolerance:10.00(mmu)
Element:¹²C:5 .. 35, ¹H:1 .. 40, ³⁵Cl:1 .. 1, ¹⁴N:1 .. 4

Unsaturation Number:5.0 .. 16.0 (Fracti...



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula
214.04267	454516.00	214.04235	0.32	1.47	¹² C ₁₃ ¹ H ₉ ³⁵ Cl ₁ ¹⁴ N ₁

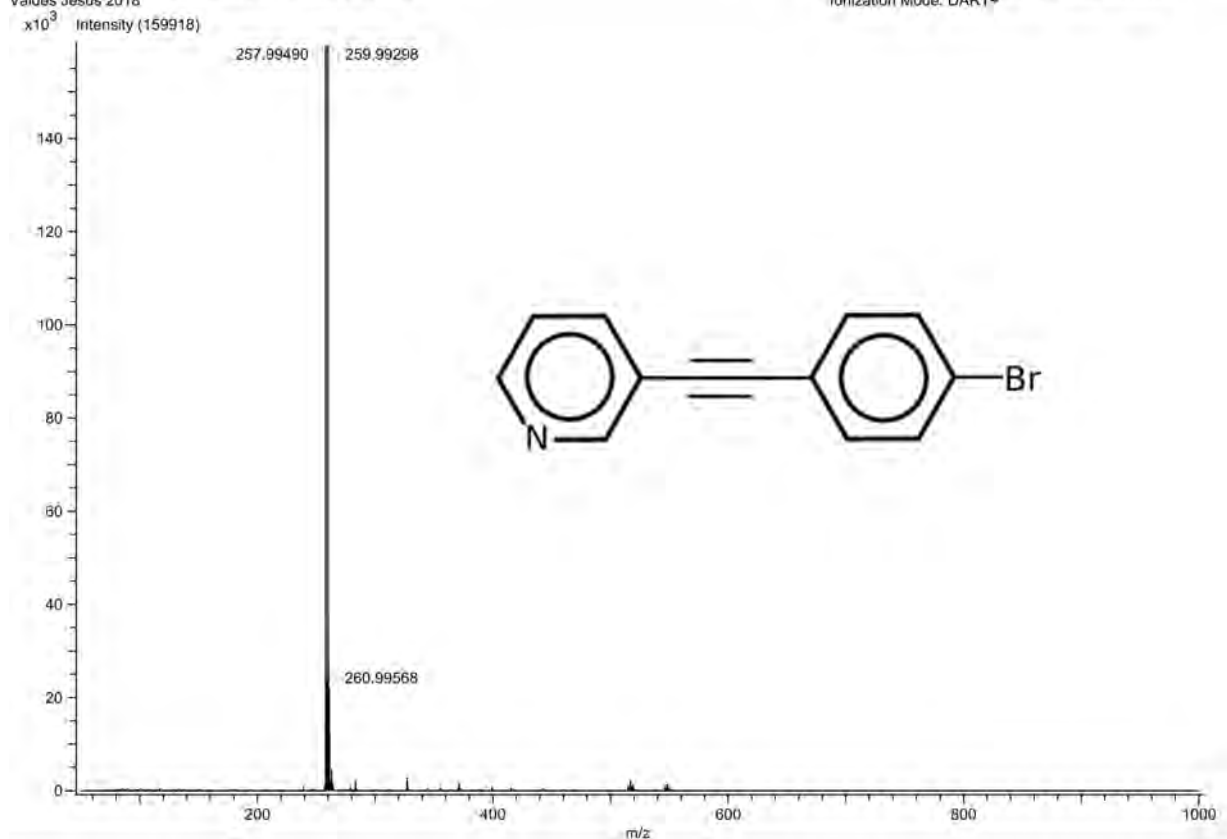
Figura 97: Espectros de masas de baja y alta resolución de **3**.

3-(4-Bromofeniletinil)-piridina, 4.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Acq. Data Name: U-543 RL-44-2CL
Creation Parameters: Average(MS[1] Time:0.6450..0.7100)
Valdes Jesus 2018

Experiment Date/Time: 4/3/2018 12:30:13 PM
Instrument : JEOL The AccuTOF : JMS-T100LC
Ionization Mode: DART+



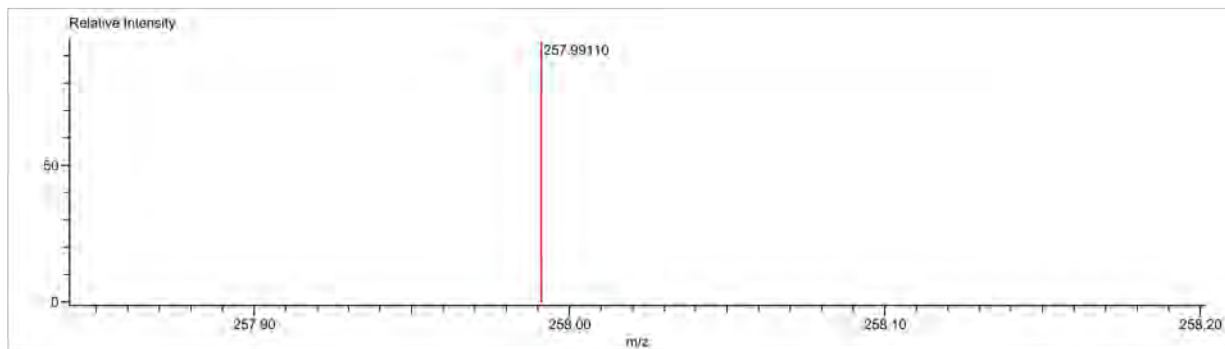
Data:U-543 RL-44-2CL
Sample Name:Valdes Jesus 2018
Description:
Ionization Mode:ESI+
History:Determine m/z[Peak Detect[Centroid,30,Area];Correct Base[1.0%];Correct Base[5.0%];Average(MS[1] 0..0)

Acquired:4/3/2018 12:30:13 PM
Operator:AccuTOF
Mass Calibration data:Cal Peg 600
Created:5/9/2018 2:37:33 PM
Created by:

Charge number:1
Element:¹²C:10 .. 13, ¹H:1 .. 10, ⁷⁹Br:1 .. 2, ¹⁴N:1 .. 3

Tolerance:10.00(mmu)

Unsaturation Number:1.0 .. 50.0 (Fraction:Both)



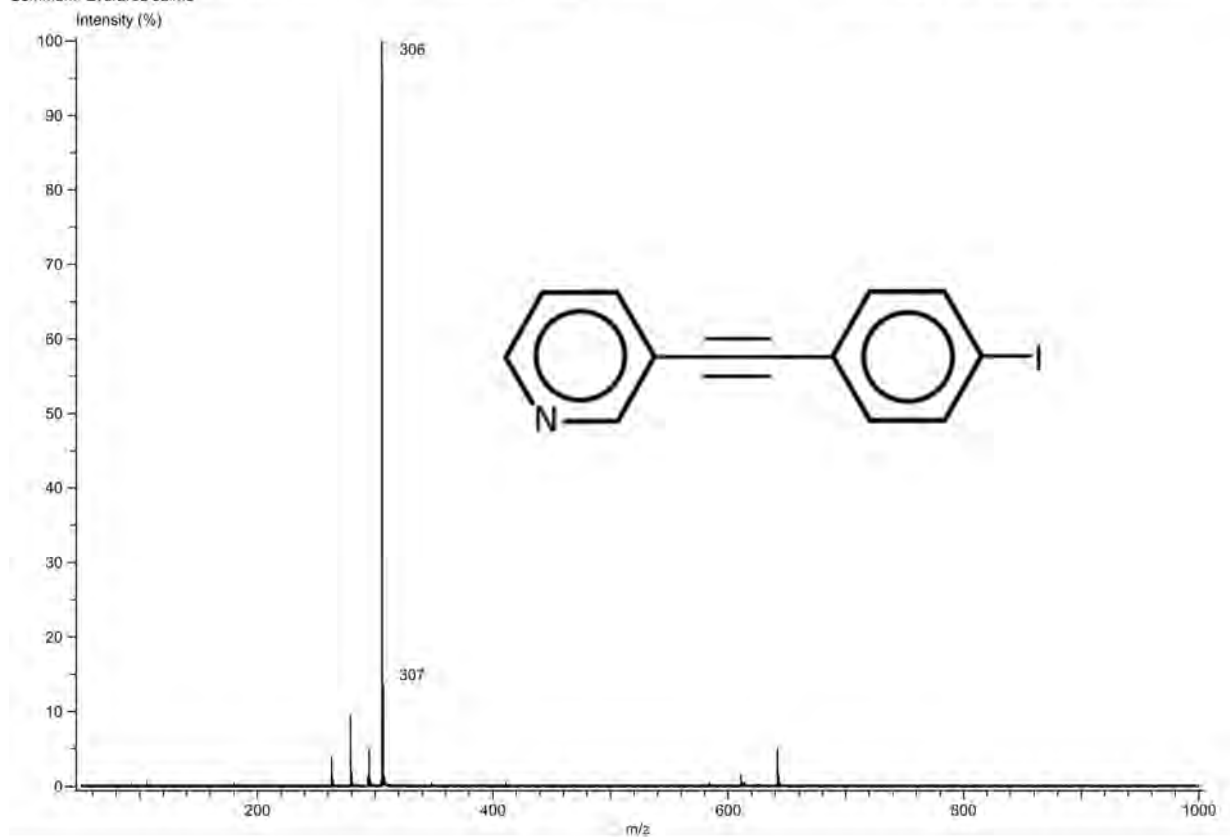
Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
257.99110	314799.25	257.99184	-0.74	-2.86	¹² C ₁₃ ¹ H ₉ ⁷⁹ Br ₁ ¹⁴ N ₁	9.5

Figura 98: Espectros de masas de baja y alta resolución de 4.

3-(4-Iodofeniletinil)-piridina, 5.

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM
LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS

Experiment Date/Time: 10/4/2017 11:14:59 AM Acq. Data Name: U-1935 RL-34-2 Operator Name: Carmen Gacia-Javier Perez: AccuTOF
Creation Parameters: Average(MS[1] Time: 2..2) Ionization Mode: DART * Instrument: JEOL The AccuTOF: JMS-T100LC
Comment: Everardo Jaime



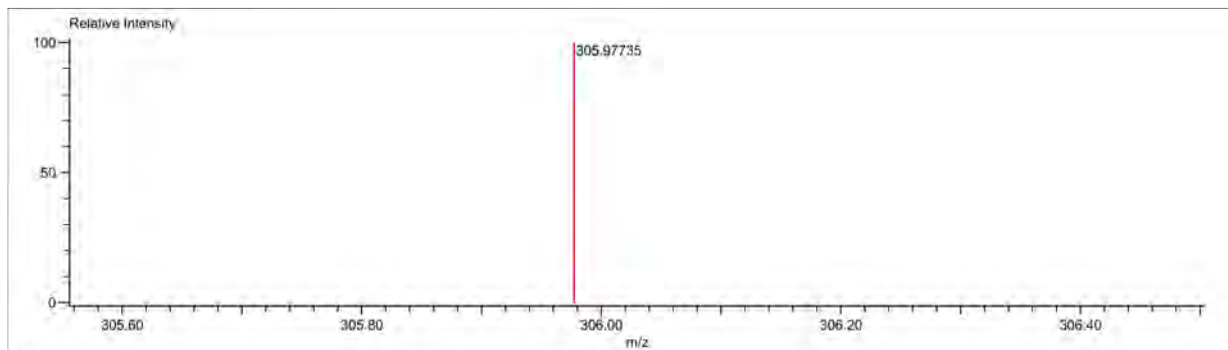
Data: U-1935 RL-34-2
Sample Name: Everardo Jaime
Description:
Ionization Mode: ESI+
History: Determine m/z [Peak Detect (Centroid, 30, Area); Correct Base (10.0%); Correct Base (5.0%); Average (MS[1] 1..1)]

Acquired: 10/4/2017 11:14:59 AM
Operator: AccuTOF
Mass Calibration data: Cal Peg 600-sep-2017
Created: 10/4/2017 11:55:54 AM
Created by:

Charge number: 1
Element: ^{12}C : 1 .. 22, ^1H : 1 .. 20, ^{127}I : 0 .. 1, ^{14}N : 1 .. 2

Tolerance: 10.00 (mmu)

Unsaturation Number: 0.0 .. 20.0 (Fraction: Both)



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
305.97735	8189.97	305.97797	-0.62	-2.02	$^{12}\text{C}_{13}\text{H}_9\text{I}^{127}\text{I}^{14}\text{N}_1$	9.5

Figura 99: Espectros de masas de baja y alta resolución de 5.

C. Resonancia Nuclear Magnética.

3-Feniletinil-piridina, **1**.

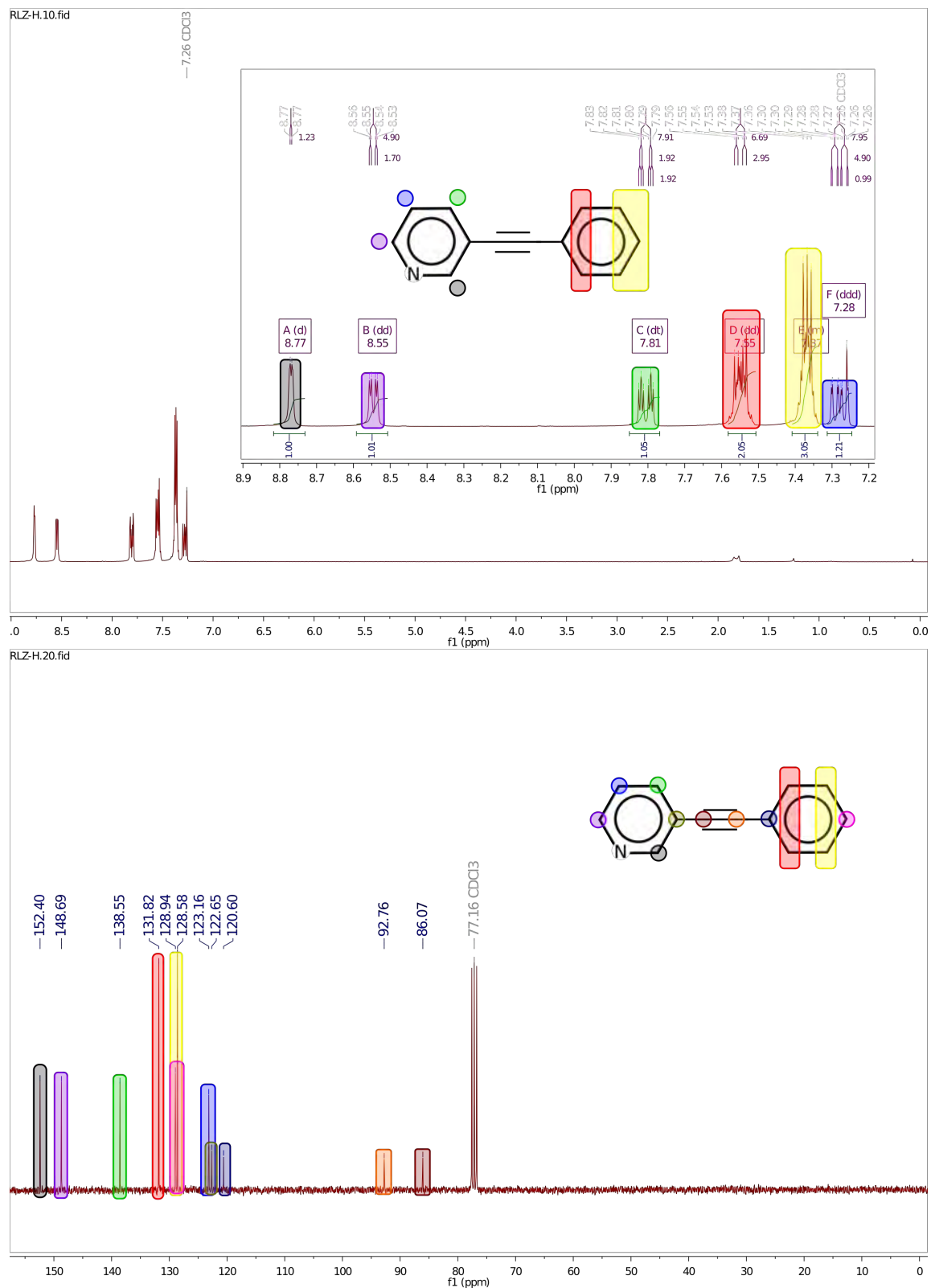


Figura 100: Espectros de RNM de ^1H y ^{13}C de **1**.

3-(4-Fluorofeniletinil)-piridina, **2**.

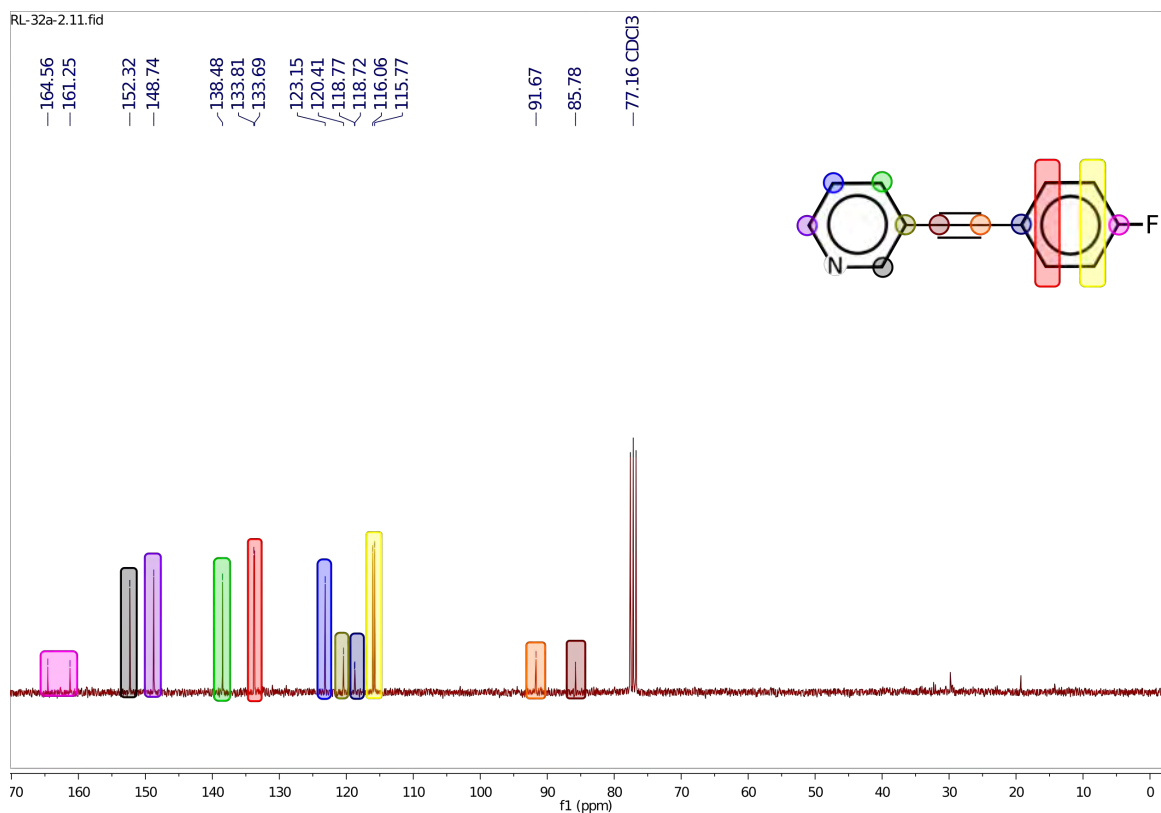
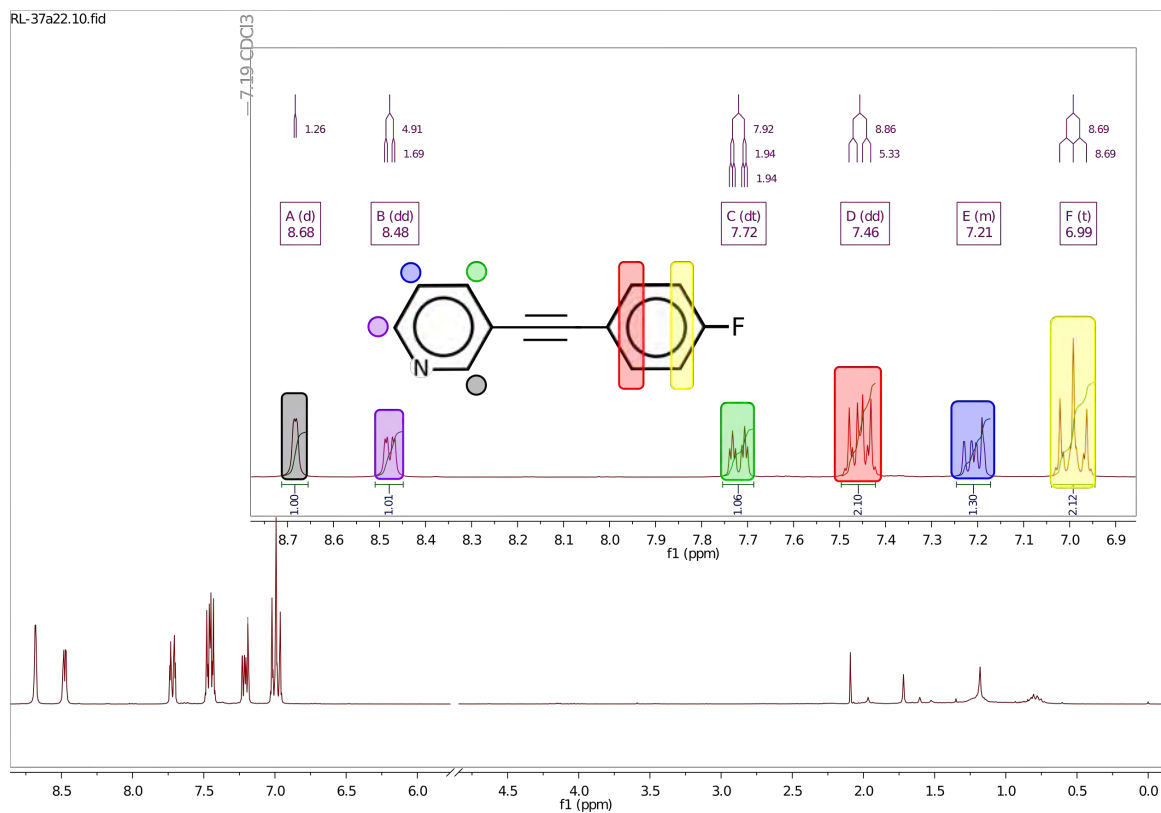


Figura 101: Espectros de RNM de ^1H y ^{13}C de **2**.

3-(4-Chlorofeniletinil)-piridina, **3**.

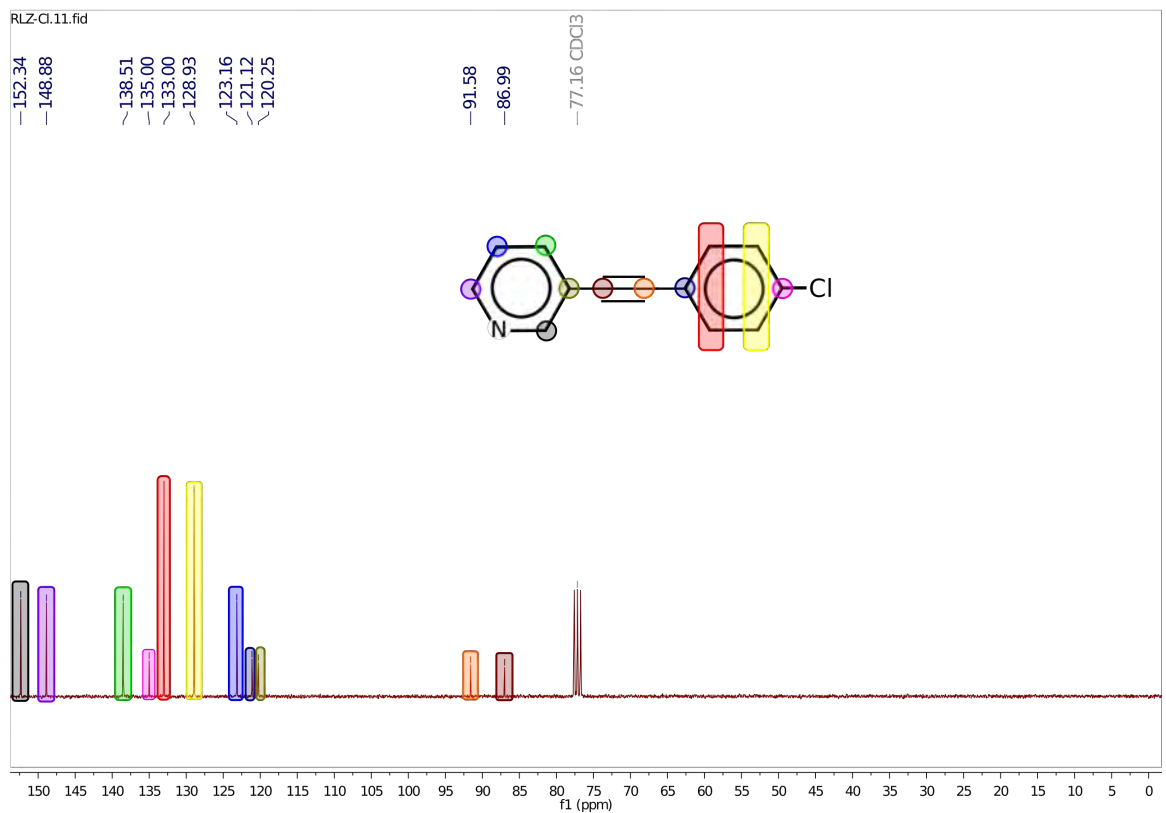
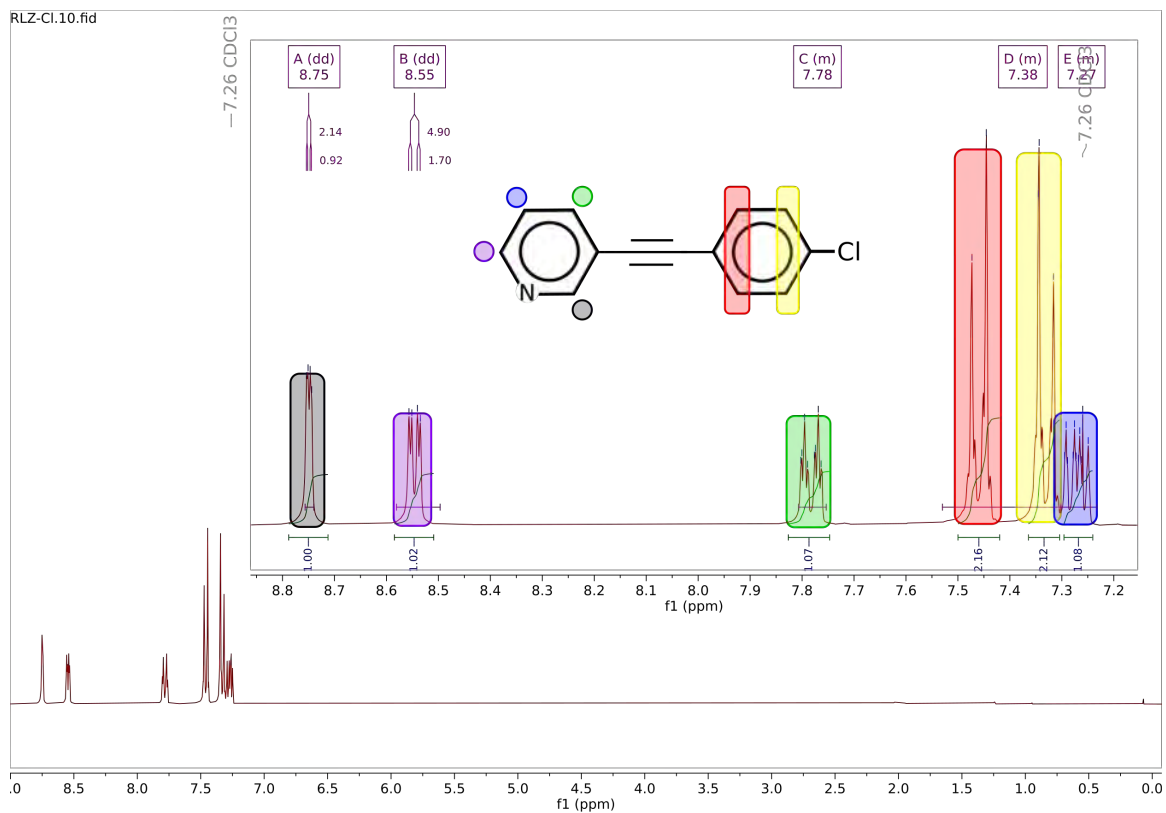


Figura 102: Espectros de RNM de ¹H y ¹³C de **3**.

3-(4-Bromofeniletinil)-piridina, 4.

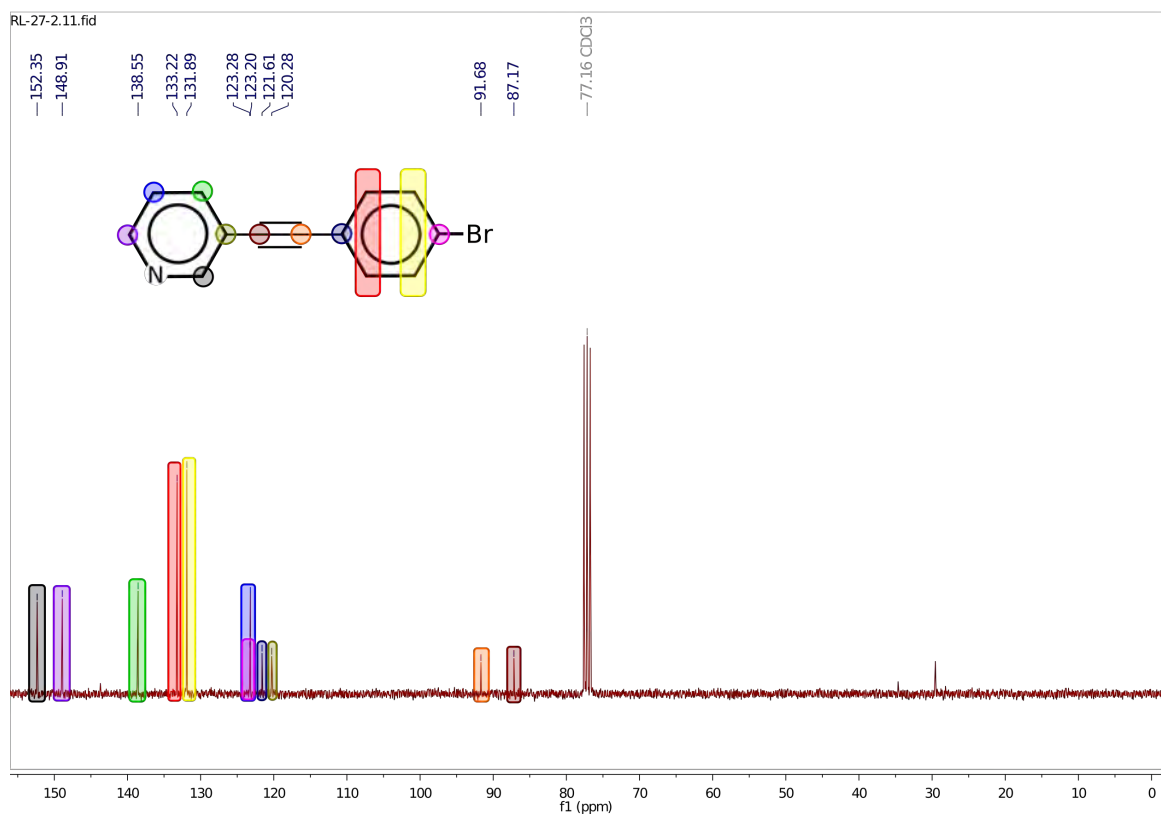
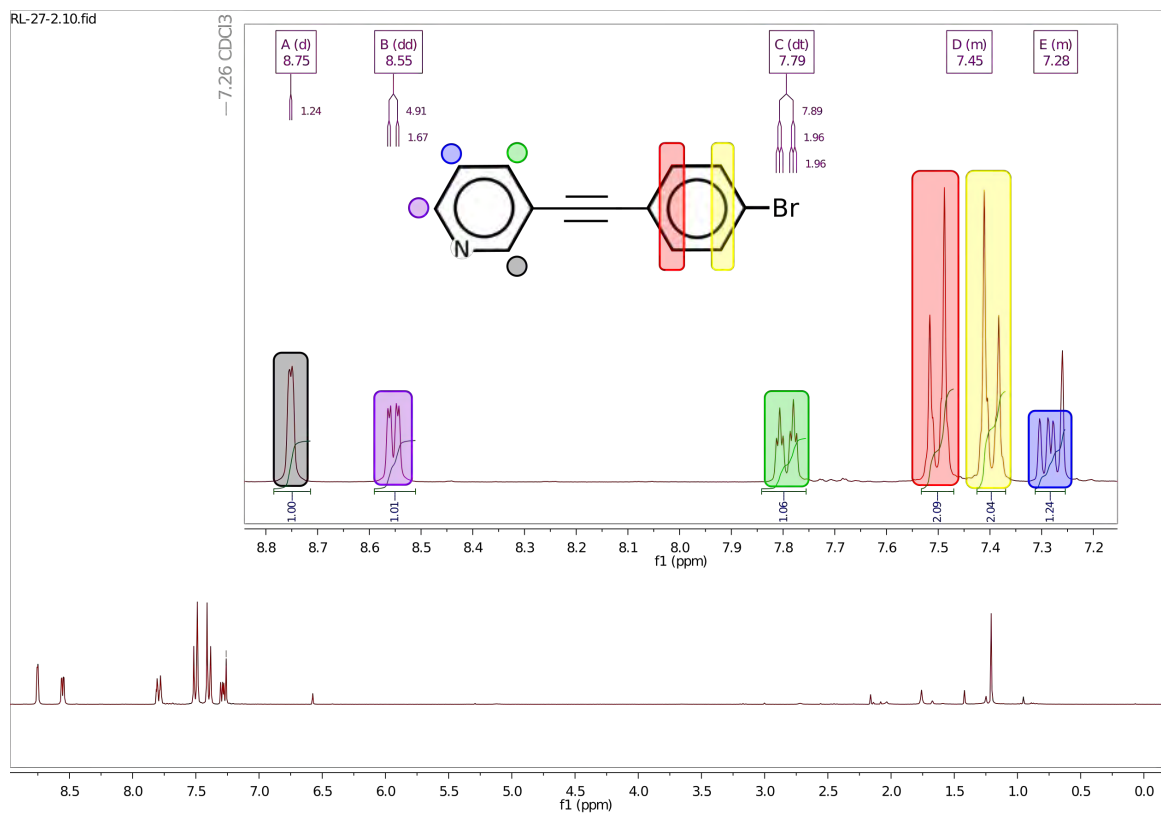


Figura 103: Espectros de RNM de ¹H y ¹³C de 4.

3-(4-Iodofeniletinil)-piridina, **5**.

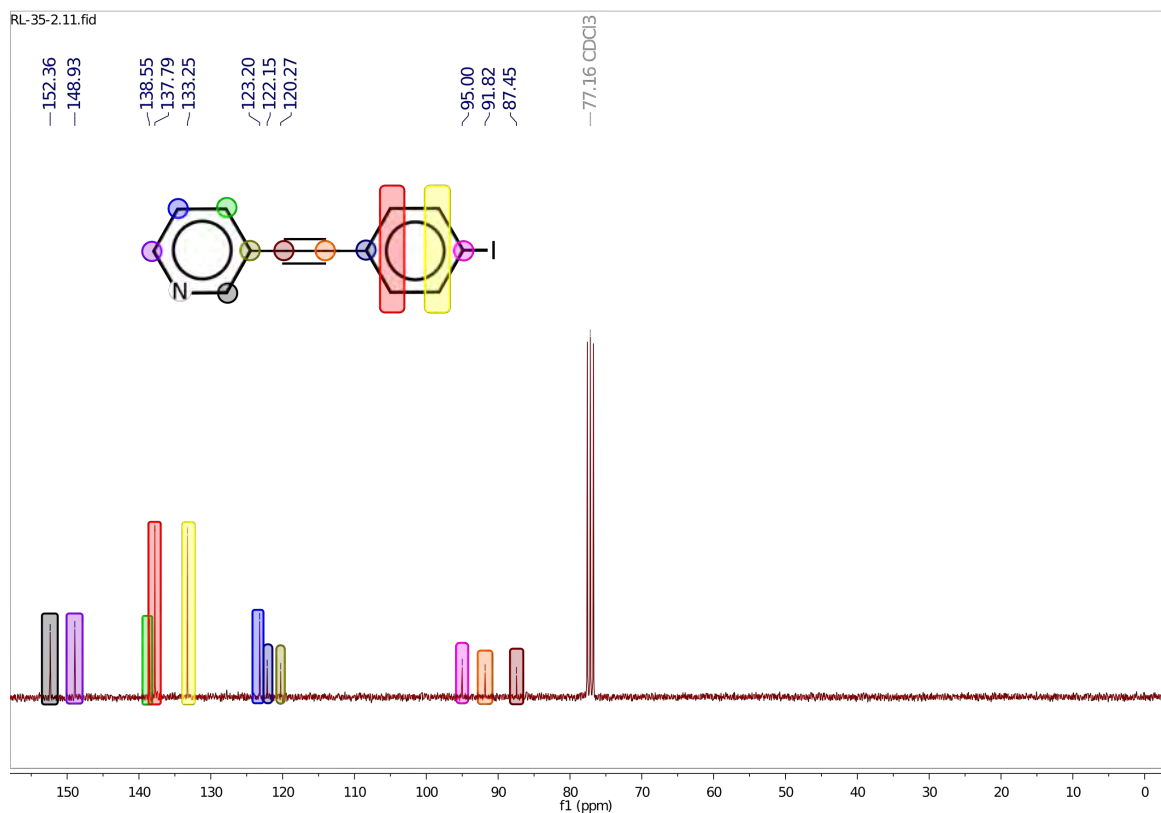
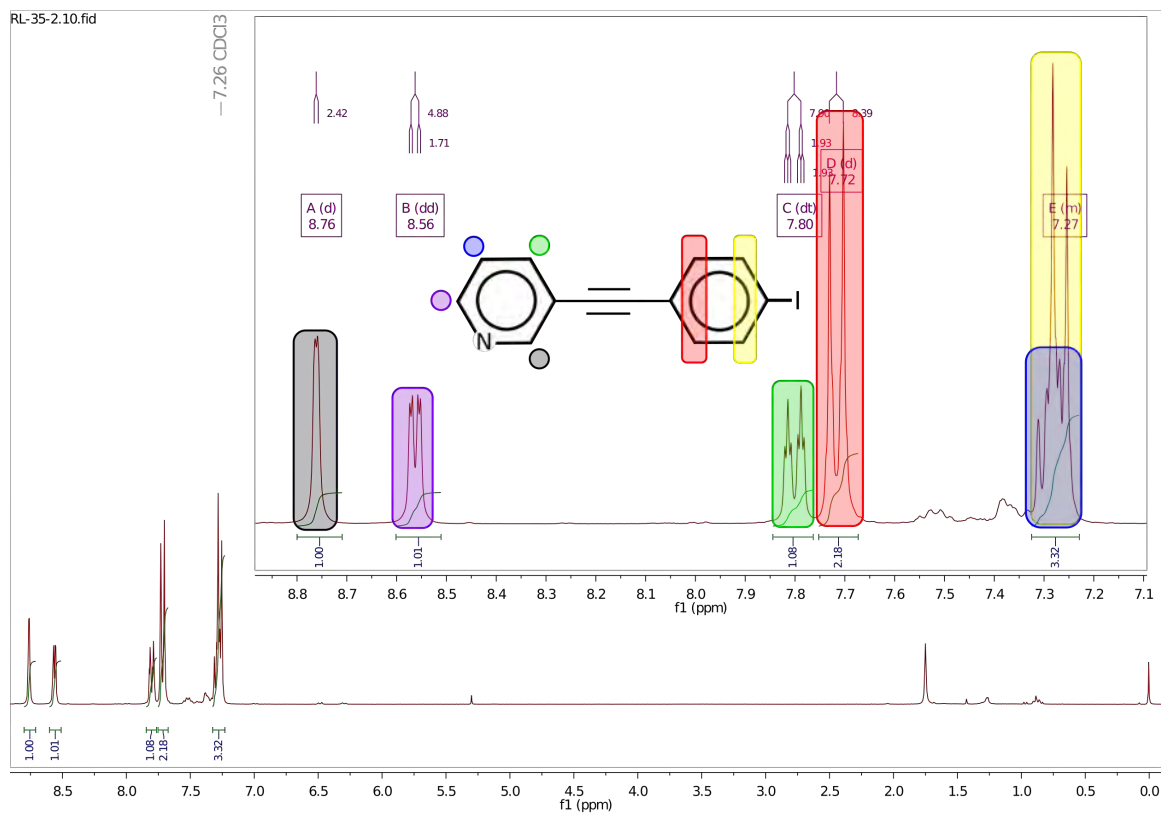
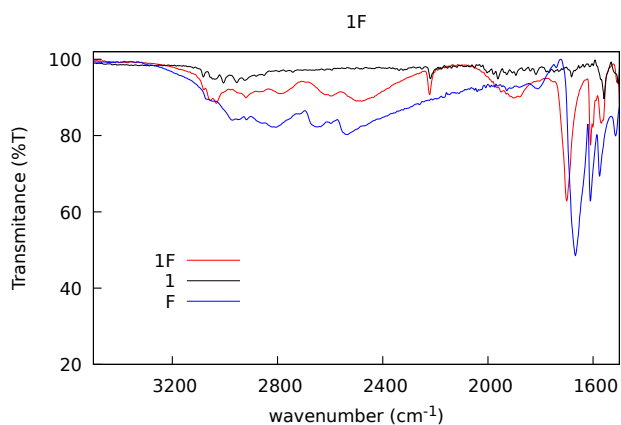
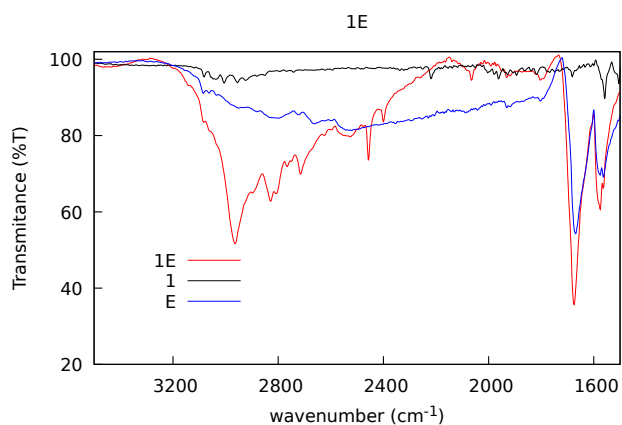
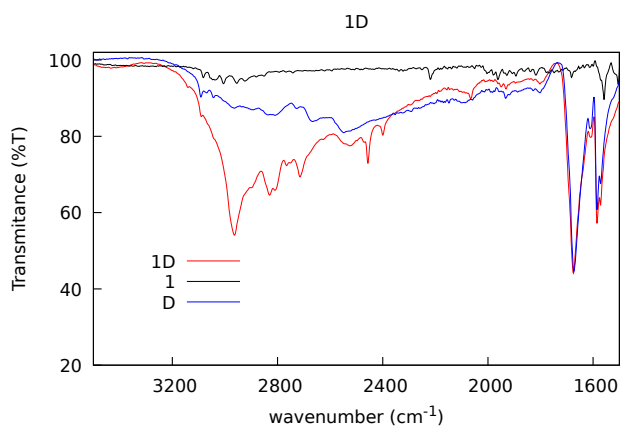
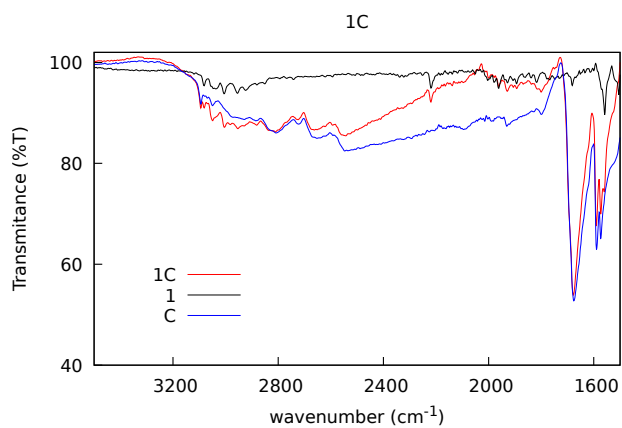
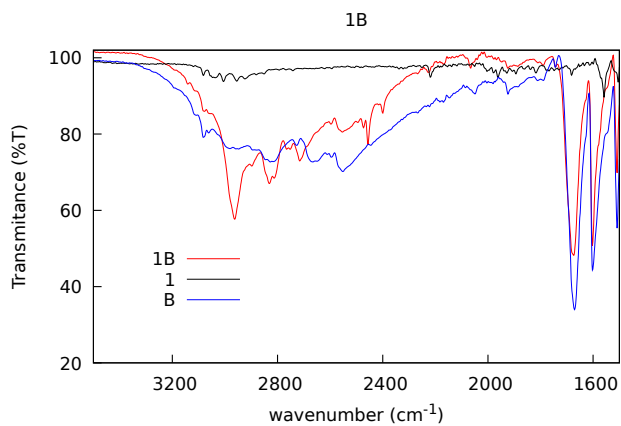
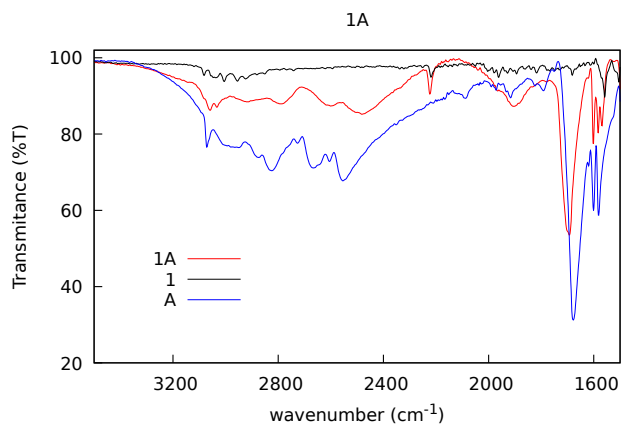


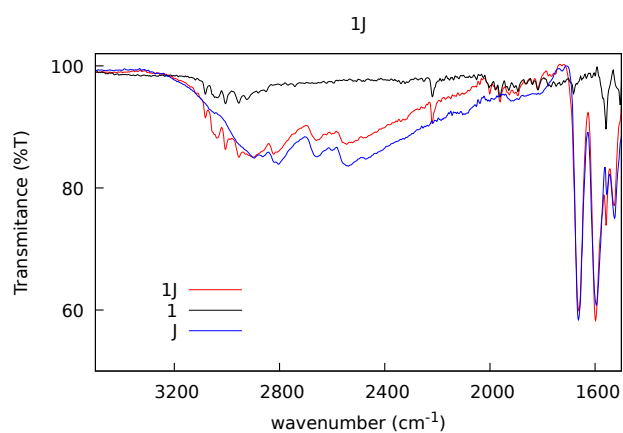
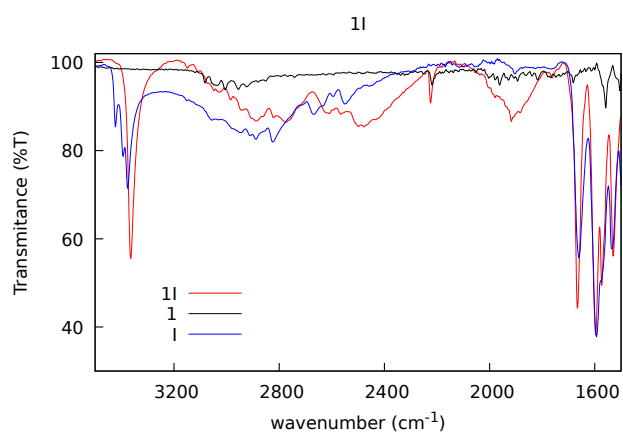
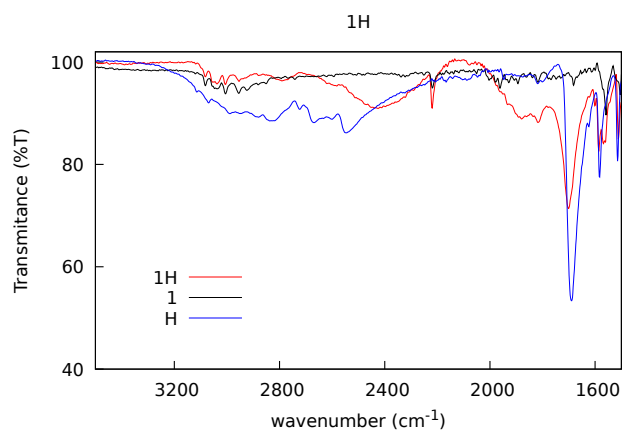
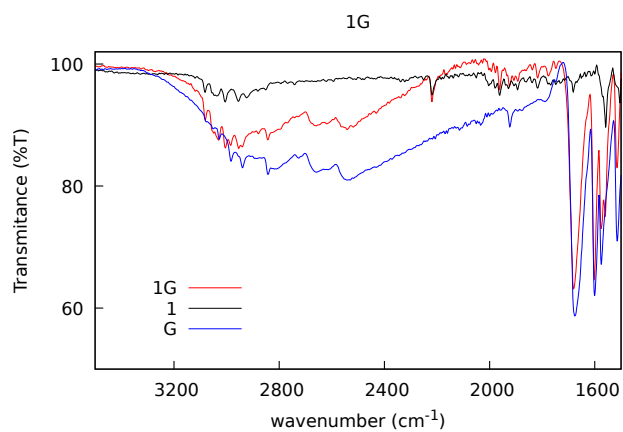
Figura 104: Espectros de RNM de ¹H y ¹³C de **5**.

D. Espectroscopia Infrarroja.

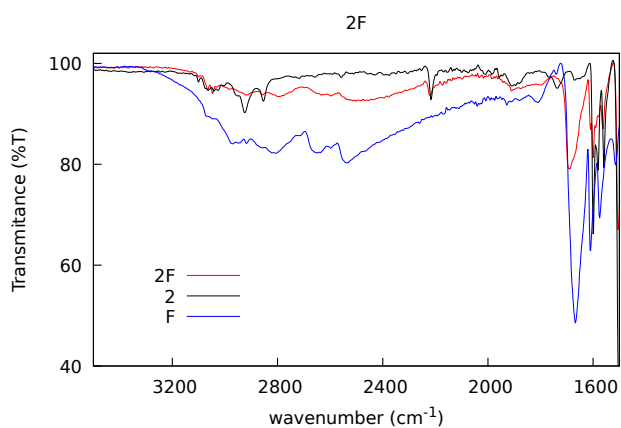
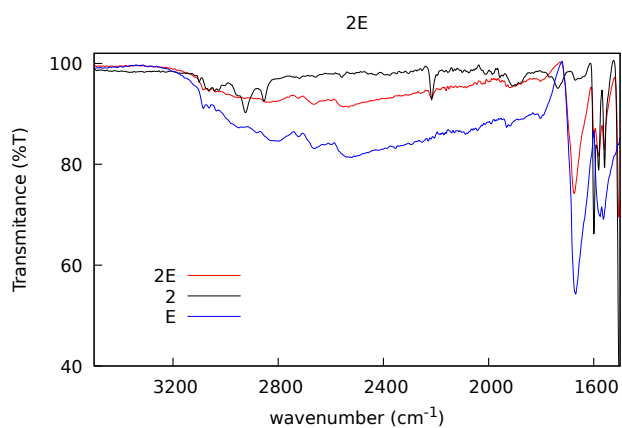
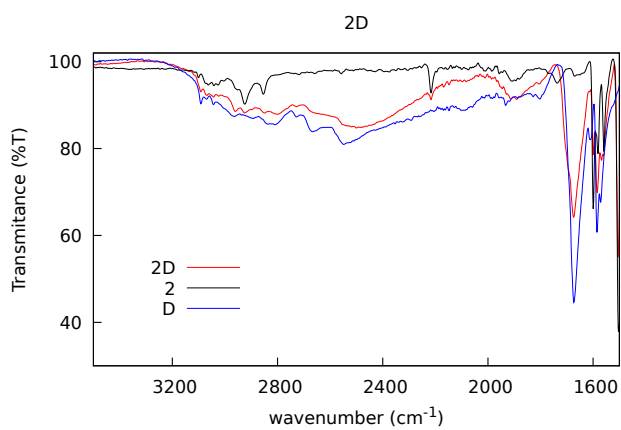
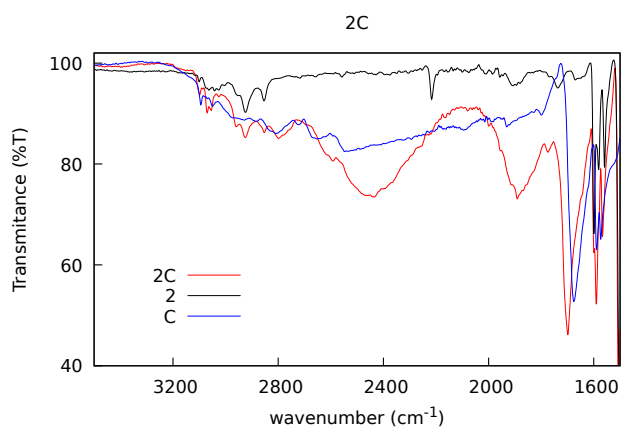
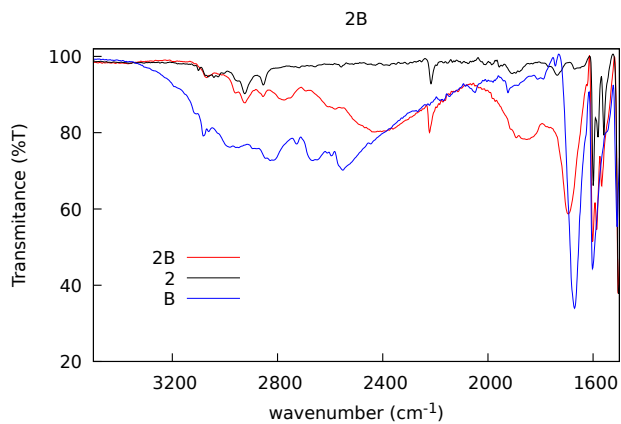
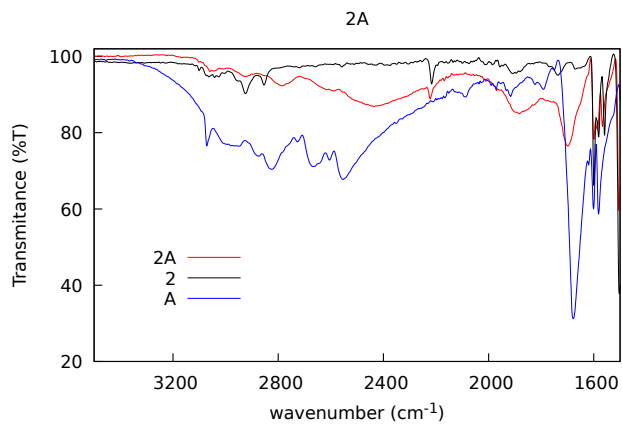
Espectros de infrarrojo del compuesto **1**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (1A-1J).



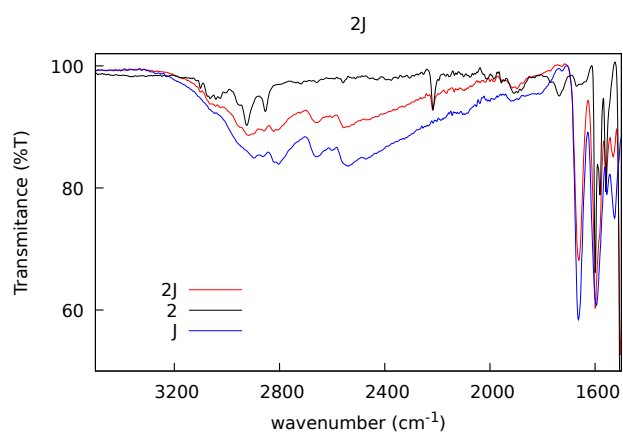
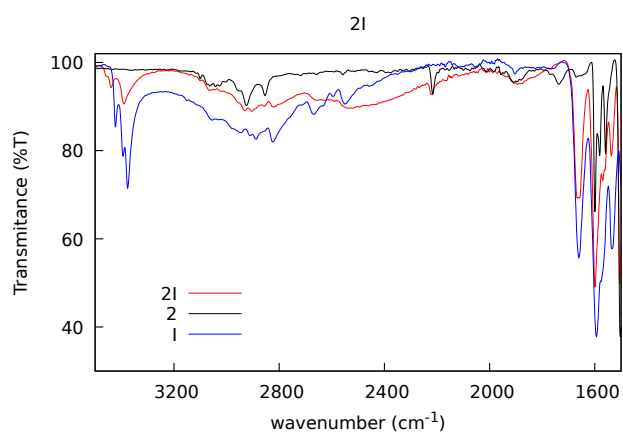
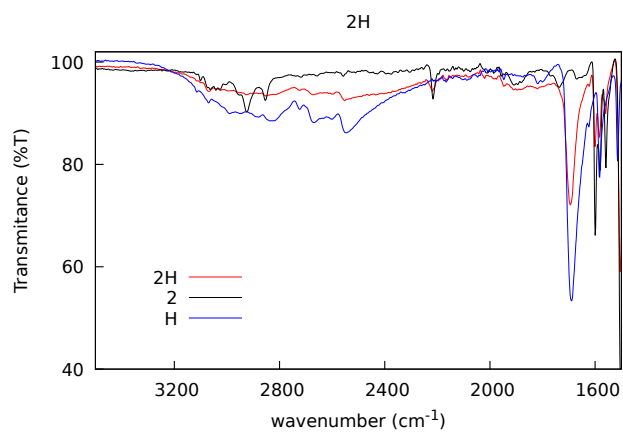
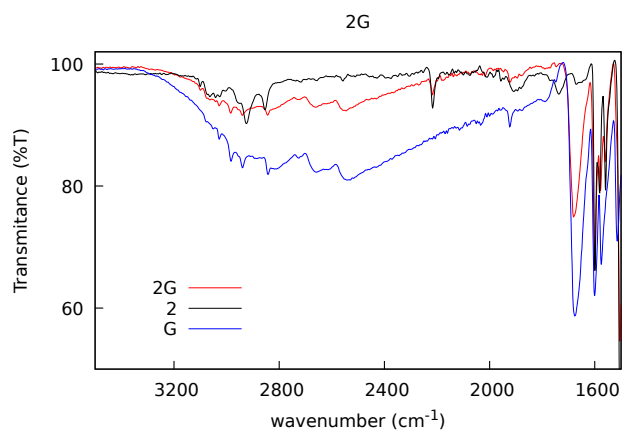
Espectros de infrarrojo del compuesto **1**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (1A-1J), continuación.



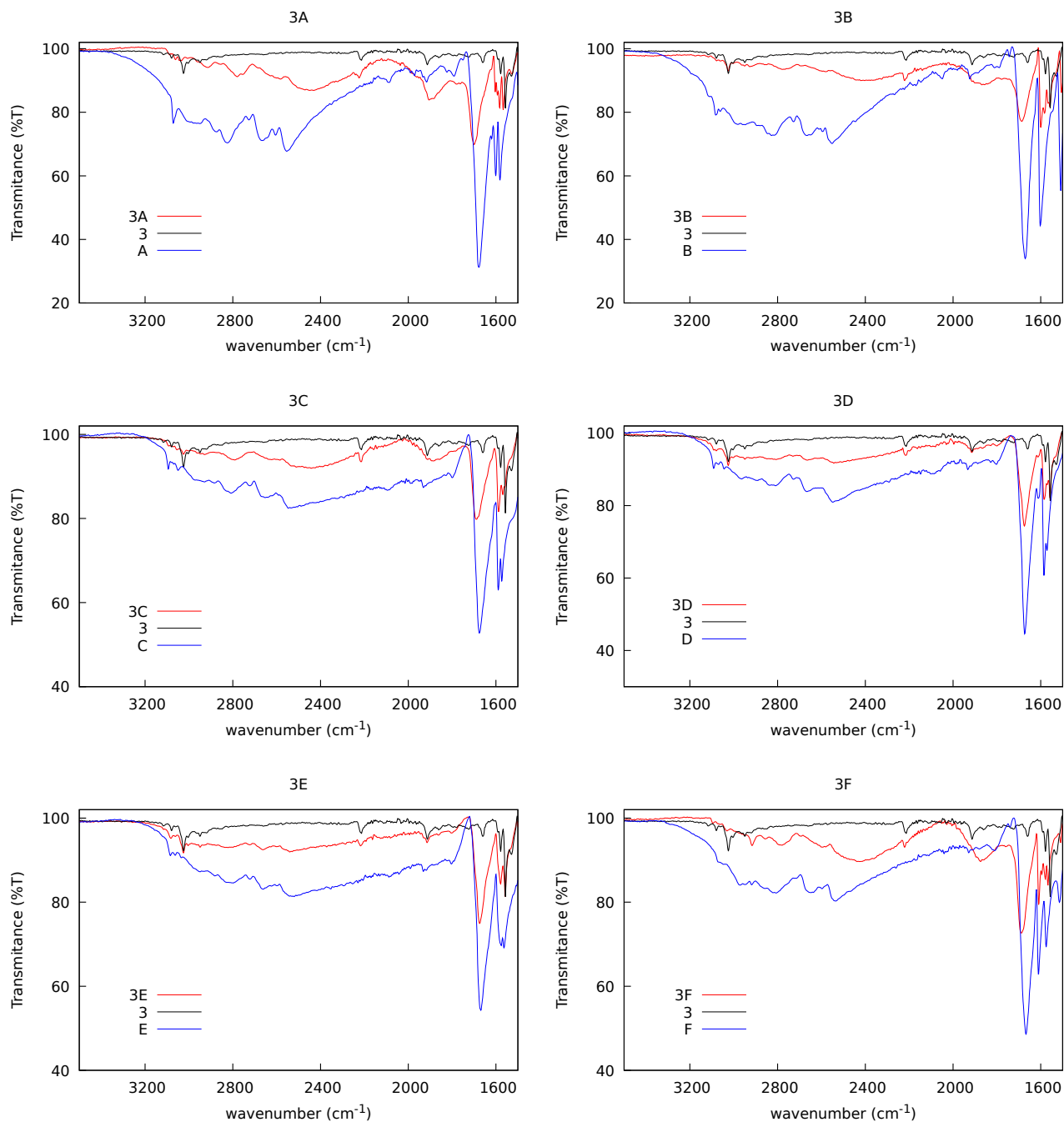
Espectros de infrarrojo del compuesto **2**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (2A-2J).



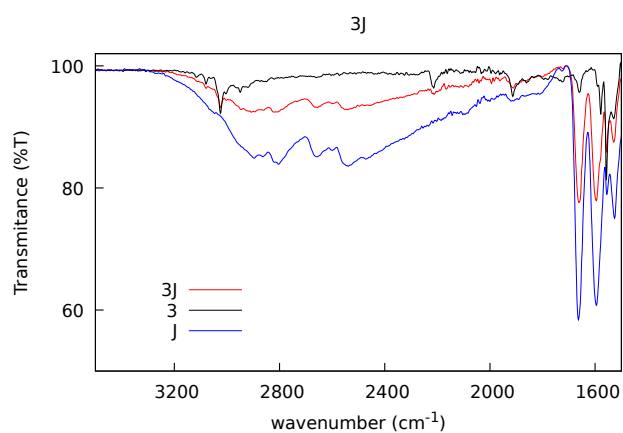
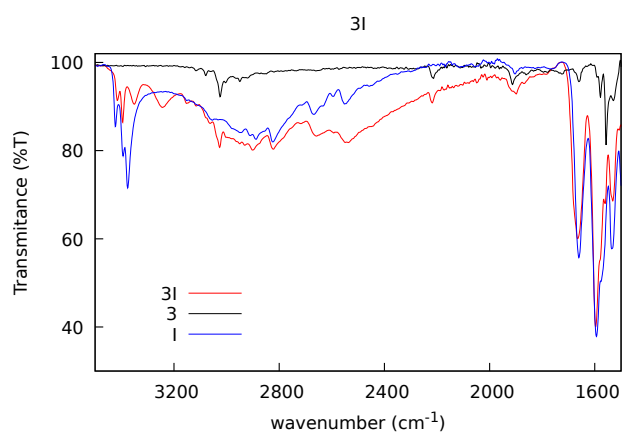
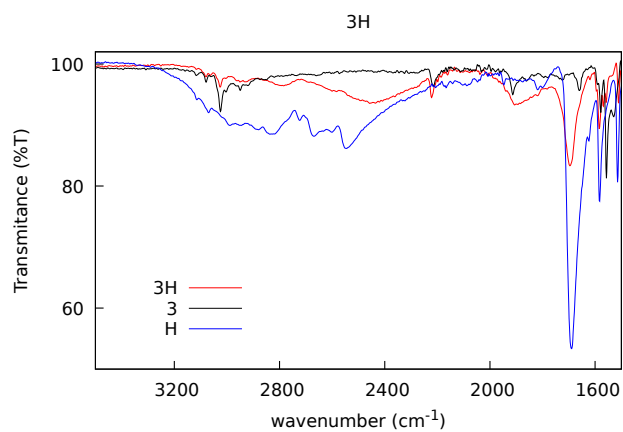
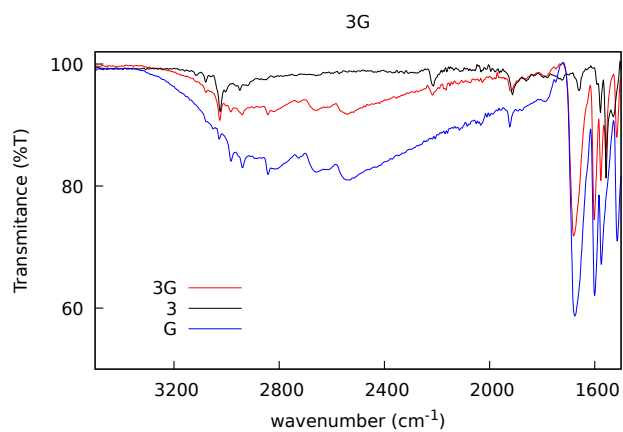
Espectros de infrarrojo del compuesto **2**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (2A-2J), continuación.



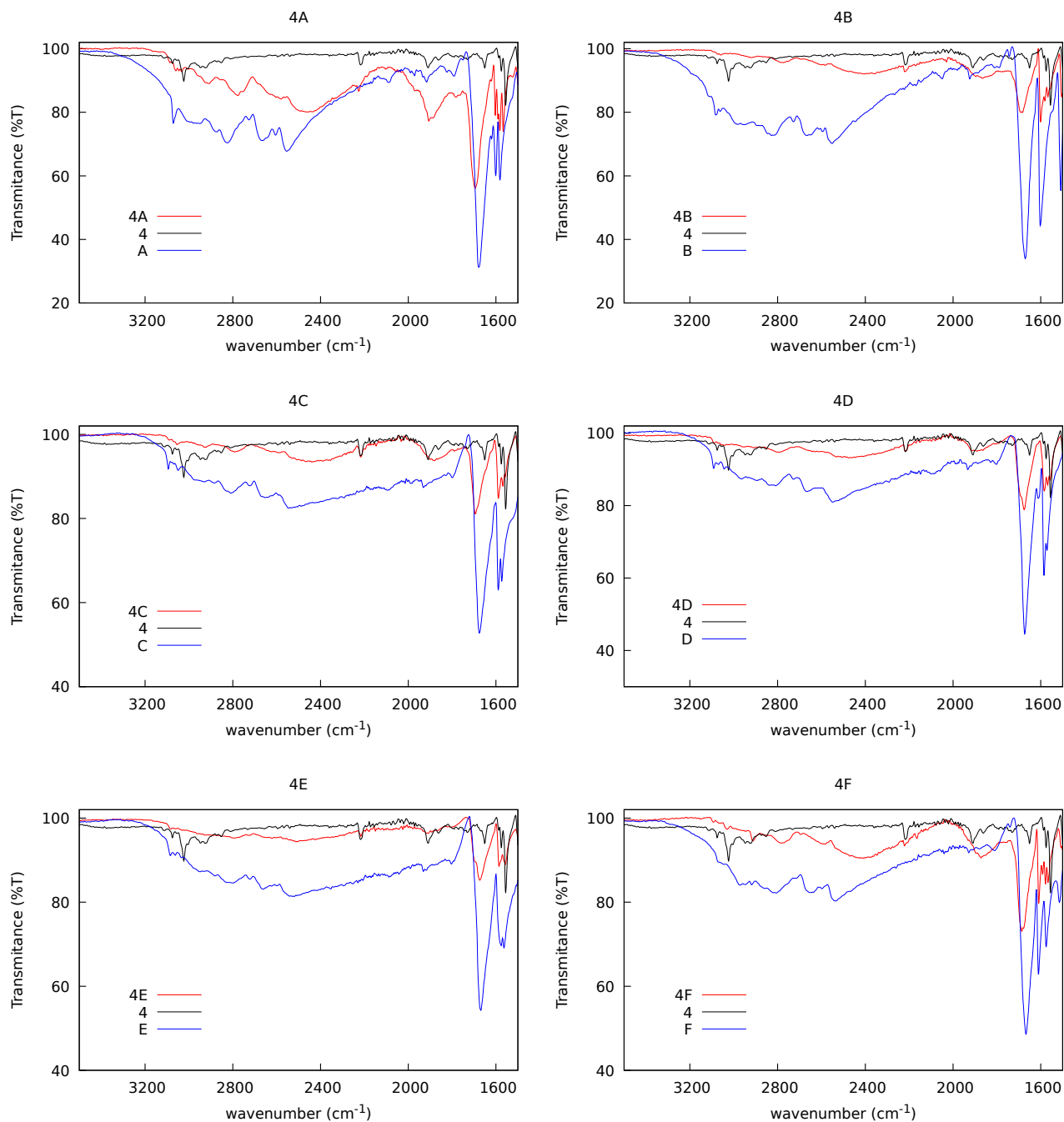
Espectros de infrarrojo del compuesto **3**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (3A-3J).



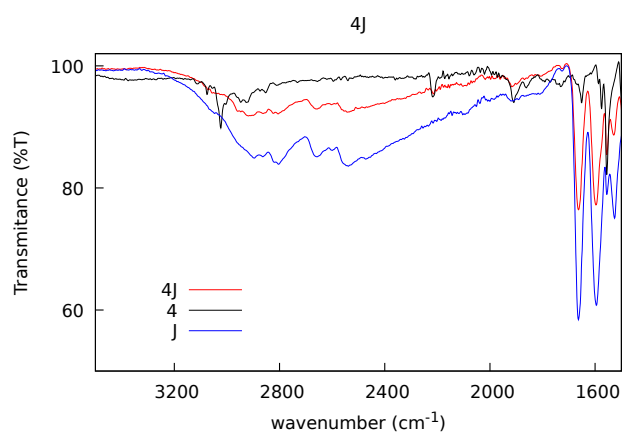
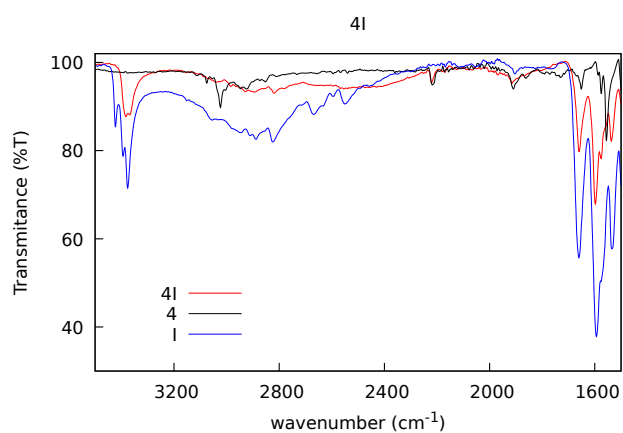
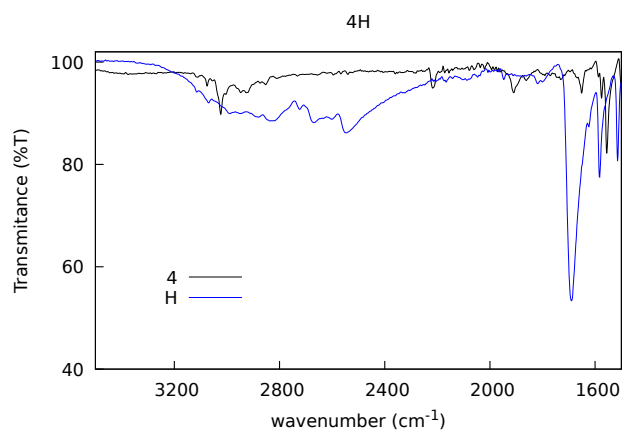
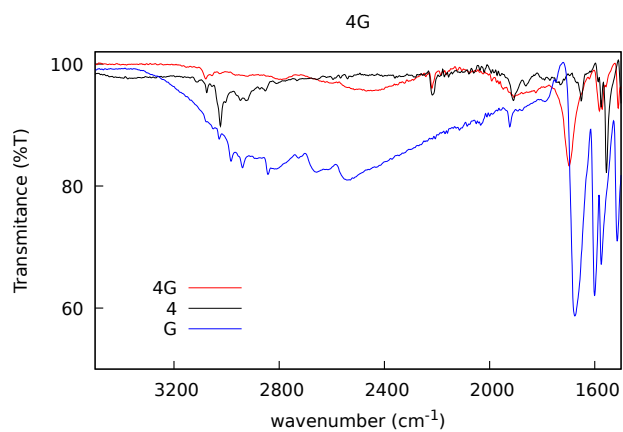
Espectros de infrarrojo del compuesto **3**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (3A-3J), continuación.



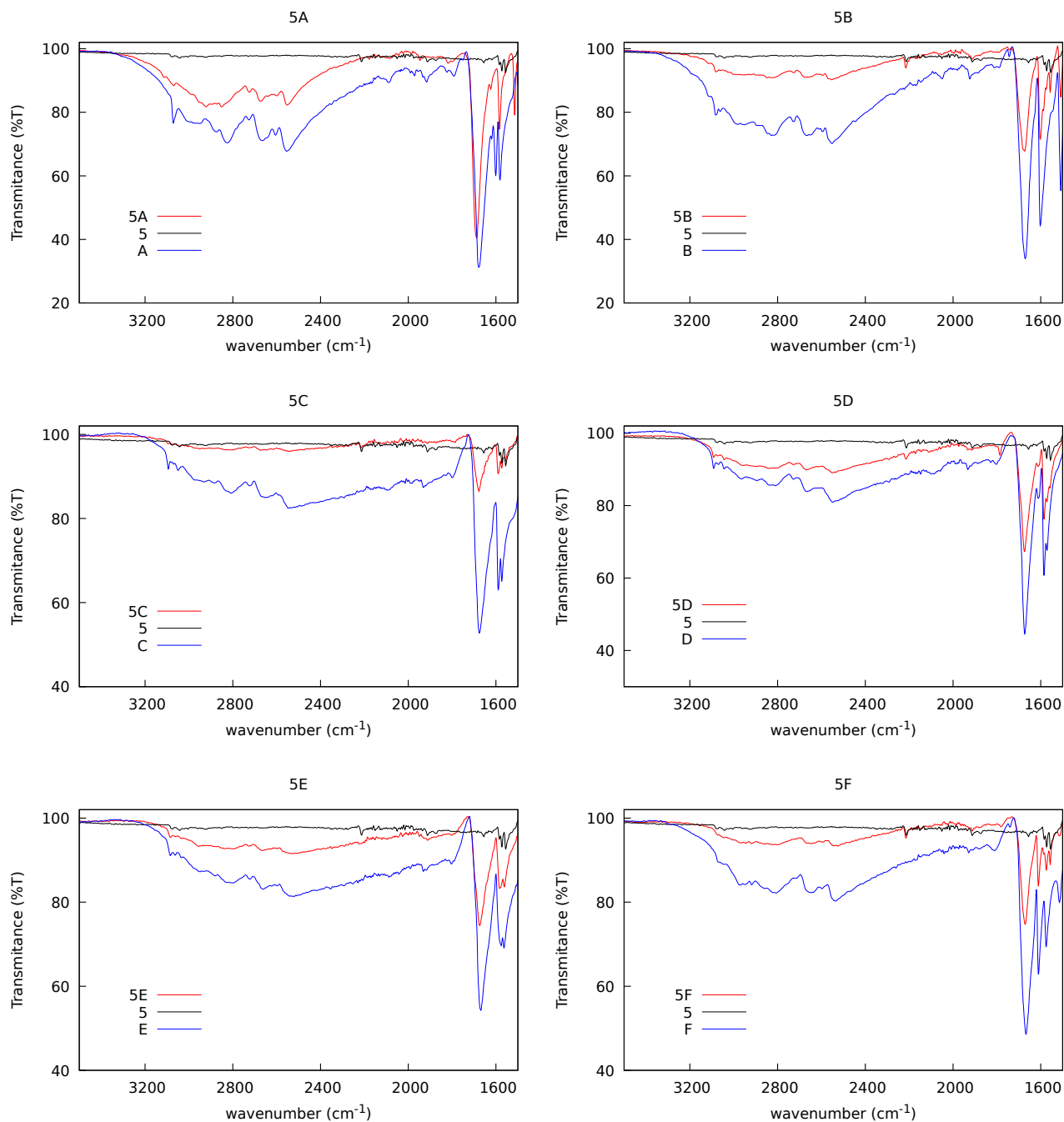
Espectros de infrarrojo del compuesto **4**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (4A-4J).



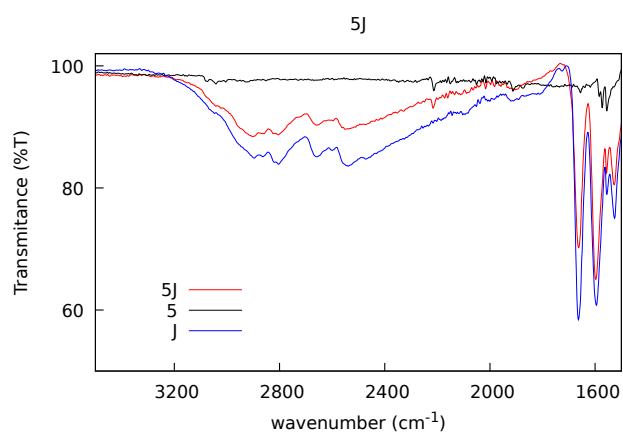
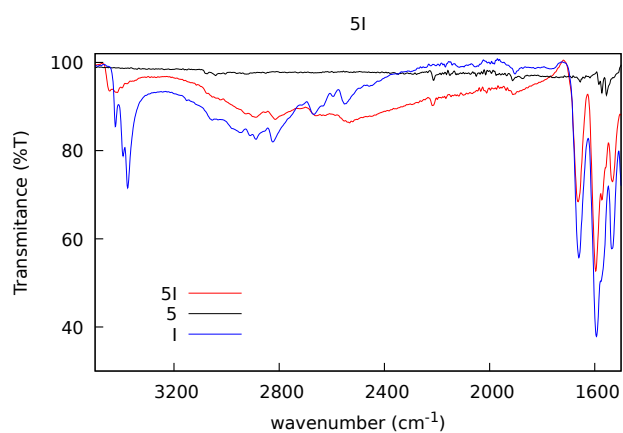
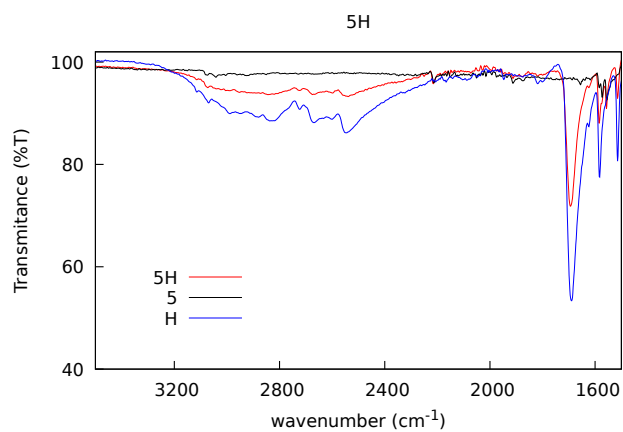
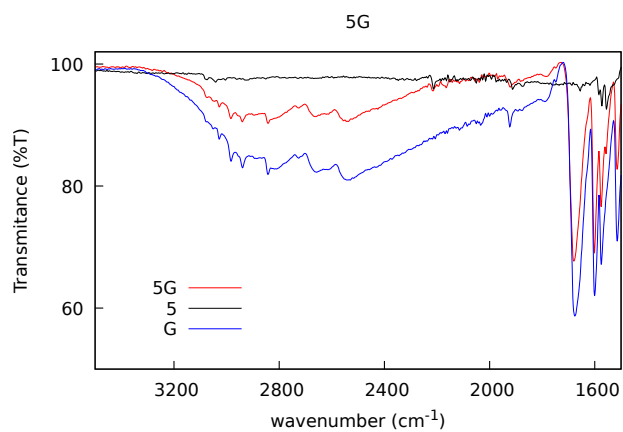
Espectros de infrarrojo del compuesto **4**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (4A-4J), continuación.



Espectros de infrarrojo del compuesto **5**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (5A-5J).



Espectros de infrarrojo del compuesto **2**, los ácidos benzoicos (A-J) y los productos obtenidos de sus mezclas (5A-5J), continuación.



E. Datos Cristalográficos.

3-(4-Clorofeniletinil)-piridina, **3**.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto 3 .	
Fórmula Química	C ₁₃ H ₈ ClN
Masa Molar (g/mol)	213.65
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>C</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	19.8137(5), 4.8866(1), 11.2506(2)
α, β, γ (°)	90, 106.5474(8), 90
Volumen (Å ³)	1043.92(4)
Z, Z'	4, 1
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	2809
No. de Parámetros	155
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	5.19 %
wR(F ²)	12.32 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias. El parámetro de posición variable (ocupancia) se normalizó a la unidad.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 3 .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
N1-C2	1.31(2)	C8-C9	1.439(3)
C2-C3	1.374(3)	C9-C10	1.393(3)
C3-C4	1.377(4)	C10-C11	1.377(3)
C4-C5	1.37(1)	C11-C12	1.377(3)
C5-C6	1.36(2)	C12-C13	1.378(3)
C6-N1	1.29(2)	C13-C14	1.377(3)
C3-C7	1.437(3)	C12-C11	1.744(2)
C7-C8	1.195(3)		
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
6.1°			

3-(4-Bromofeniletinil)-piridina, **4**.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto 4 .	
Fórmula Química	C ₁₃ H ₈ BrN
Masa Molar (g/mol)	258.11
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	17.7299(6), 11.1098(4), 11.1060(4)
α, β, γ (°)	90, 99.829(2), 90
Volumen (Å ³)	2155.5(2)
Z, Z'	8, 2
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	3967
No. de Parámetros	271
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	3.00 %
wR(F ²)	7.39 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica tiene dos moléculas de 4 cristalográficamente independientes.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 4 .							
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
N1-C2	1.324(3)	C8-C9	1.431(3)	N2-C15	1.322(4)	C21-C22	1.434(3)
C2-C3	1.394(3)	C9-C10	1.390(4)	C15-C16	1.382(4)	C22-C23	1.391(3)
C3-C4	1.390(4)	C10-C11	1.373(1)	C16-C17	1.387(3)	C23-C24	1.377(3)
C4-C5	1.367(3)	C11-C12	1.375(3)	C17-C18	1.375(3)	C24-C25	1.375(4)
C5-C6	1.367(4)	C12-C13	1.373(4)	C18-C19	1.361(5)	C25-C26	1.370(3)
C6-N1	1.336(4)	C13-C14	1.374(3)	C19-N2	1.324(4)	C26-C27	1.361(3)
C3-C7	1.431(3)	C14-C91	1.395(3)	C16-C20	1.426(3)	C27-C22	1.388(4)
C7-C8	1.194(3)	C12-Br1	1.896(2)	C20-C21	1.194(3)	C25-Br2	1.897(2)
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.							
N1=3.1° y N2=7.6°							

3-(4-Iodofeniletinil)-piridina, **5**.

Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto 5 .	
Fórmula Química	C ₁₃ H ₈ IN
Masa Molar (g/mol)	305.10
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>Pca</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	6.0773(1), 7.2569(1), 25.6017(5)
α, β, γ (°)	90, 90, 90
Volumen (Å ³)	1129.1(3)
Z, Z'	4, 1
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	3163
No. de Parámetros	137
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	2.95 %
wR(F ²)	5.71 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
El cristal fue refinado como un gemelo de inversión.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto 3 .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
N1-C2	1.335(7)	C8-C9	1.428(9)
C2-C3	1.379(7)	C9-C10	1.396(8)
C3-C4	1.381(8)	C10-C11	1.383(7)
C4-C5	1.38(1)	C11-C12	1.374(7)
C5-C6	1.37(1)	C12-C13	1.380(7)
C6-N1	1.331(8)	C13-C14	1.406(9)
C3-C7	1.441(8)	C14-C9	1.377(9)
C7-C8	1.173(9)	C12-I1	2.102(5)
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
1.2°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(tacac) ₂ (1) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₂₆ CuF ₆ N ₂ O ₄
Masa Molar (g/mol)	728.13
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	9.887(1), 8.0559(7), 21.180(2)
α, β, γ (°)	90, 98.272(3), 90
Volumen (Å ³)	1669.4(3)
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	3978
No. de Parámetros	224
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	6.11 %
wR(F ²)	17.14 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(tacac) ₂ (1) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.411	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	1.949	N1-Cu1-O1	90.0
Cu1-O2	1.984	N1-Cu1-O2	89.5
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
22.5°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(tacac) ₂ (2) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₂₄ F ₈ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	764.11
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	9.981(2), 8.0013(9), 21.358(3)
α,β,γ (°)	90, 97.229(4), 90
Volumen (Å ³)	1692.1
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo Kα
Refinamiento	
No. de Reflexiones	4978
No. de Parámetros	233
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2σ(F ²)]	5.21 %
wR(F ²)	14.86 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(tacac) ₂ (2) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.442	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	1.948	N1-Cu1-O1	90.5
Cu1-O2	1.972	N1-Cu1-O2	90.5
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
23.2°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(tacac) ₂ (3) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₂₄ F ₆ Cl ₂ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	797.01
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	10.567(3), 13.742(3), 12.612(3)
α, β, γ (°)	90, 90.278(8), 90
Volumen (Å ³)	1831.5
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	5125
No. de Parámetros	233
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	6.47 %
wR(F ²)	17.13 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(tacac) ₂ (3) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.171	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	2.028	N1-Cu1-O1	88.0
Cu1-O2	2.040	N1-Cu1-O2	90.3
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
4.0°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(tacac) ₂ (4) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₂₄ F ₆ Br ₂ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	885.93
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	298
a, b, c (Å)	10.5099(7), 13.9606(8), 12.6200(8)
α, β, γ (°)	90, 90.171(2), 90
Volumen (Å ³)	1851.7(2)
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	3871
No. de Parámetros	233
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	5.05 %
wR(F ²)	13.22 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(tacac) ₂ (4) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.260	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	2.016	N1-Cu1-O1	87.1
Cu1-O2	2.003	N1-Cu1-O2	90.0
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
6.3°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(hacac) ₂ (3) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₂₄ F ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	904.96
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	150
a, b, c (Å)	10.4079(4), 13.8073(4), 13.1861(4)
α,β,γ (°)	90, 92.304(2), 90
Volumen (Å ³)	1893.4(2)
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo Kα
Refinamiento	
No. de Reflexiones	3472
No. de Parámetros	259
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2σ(F ²)]	5.75 %
wR(F ²)	16.07 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(hacac) ₂ (3) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.030	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	1.979	N1-Cu1-O1	90.3
Cu1-O2	2.268	N1-Cu1-O2	89.0
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
2.9°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(hacac) ₂ (4) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₁₈ F ₁₂ Br ₂ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	993.88
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P2₁/n</i>
Temperatura (K)	150
a, b, c (Å)	10.3102(8), 13.9668(9), 13.260(2)
α, β, γ (°)	90, 92.284(3), 90
Volumen (Å ³)	1907.9(2)
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	4043
No. de Parámetros	325
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	10.13 %
wR(F ²)	23.11 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial. El desorden fue refinado en dos contribuciones mayoritarias.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(hacac) ₂ (4) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.031	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	2.264	N1-Cu1-O1	91.3
Cu1-O2	1.966	N1-Cu1-O2	89.4
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
4.4°			



Datos cristalográficos y detalles de refinamiento de la estructura cristalina del compuesto Cu(hacac) ₂ (5) ₂ .	
Fórmula Química	C ₃₆ H ₁₈ F ₁₂ I ₂ N ₂ O ₄ Cu
Masa Molar (g/mol)	1087.86
Sistema Cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura (K)	150
a, b, c (Å)	32.553(2), 6.4726(3), 19.4340(9)
α, β, γ (°)	90, 112.933(2), 90
Volumen (Å ³)	3771.1(3)
Z, Z'	2, 0.5
Tipo de radiación	Mo K α
Refinamiento	
No. de Reflexiones	5270
No. de Parámetros	259
No. de Restricciones	—
R[F ² > 2 σ (F ²)]	3.62 %
wR(F ²)	7.74 %
Tratamiento de hidrógenos	Agregados geoméricamente en posiciones idealizadas y refinados con el modelo rígido
La unidad asimétrica contiene la mitad del compuesto de coordinación. El átomo de cobre esta en posición especial.	

Parámetros geométricos de enlaces seleccionados del compuesto Cu(hacac) ₂ (5) ₂ .			
Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu1-N1	2.046	N1-Cu1-N1'	180.0
Cu1-O1	1.976	N1-Cu1-O1	89.5
Cu1-O2	2.270	N1-Cu1-O2	93.7
Ángulo formado entre los planos que contienen a los anillos de piridina y fenilo.			
10.5°			

F. Archivos de entrada para cálculos computacionales.

Obtención de la función de onda (estructura electrónica).

El siguiente es el archivo .gjf de entrada para el programa Gaussian 16[cita] del compuesto $\text{Cu}(\text{tacac})_2(\mathbf{1})_2$.

```
%chk=Cu-f3-1.chk
%nproc=12
%mem=16GB

# M062X/Def2TZVP EmpiricalDispersion=GD3 opt output=wfx
(nivel de teoría, tarea y archivo de salida)

410VMJ19 (clave del archivo.cif de donde se obtiene la geometría inicial)

0 2 (carga del compuesto y multiplicidad de espín)

Cu -1 3.419803 4.027950 10.480071
(átomo, -1 = no optimizar posición, coordenadas)
N -1 5.644317 4.696590 9.834289
O -1 2.775525 5.880001 10.178455
C -1 1.784298 7.742525 9.182639
H 2.514426 8.312400 9.435544
H 1.073706 7.829972 9.821818
H 1.465909 7.997994 8.313338
C -1 2.139287 3.567153 6.516508
C -1 2.249493 6.323882 9.145120
.
.
.

Cu-f3-1.wfx (archivo de salida)
```

Análisis NCIplot sobre celdas cristalinas.

Los siguientes son los archivo.cri para llevar a cabo el análisis NCIplot con el programa CRITIC2[cita] con la aproximación promolecular, primero para toda la celda unitaria y después por pares de moléculas para caracterizar las interacciones intermoleculares entre dichas moléculas.

```
crystal 120VMJ18.cif (tipo de archivo, nombre del archivo.cif)
```

```
nciplot (inicio del trabajo que realizará CRITIC2)
```

```
molmotif
```

```
(comando para que se muestren correctamente todas las moléculas  
dentro de la celda unitaria)
```

```
endnciplot (fin del trabajo que realizó CRITIC2)
```

```
crystal 120VMJ18.cif (tipo de archivo, nombre del archivo.cif)
```

```
nciplot (inicio del trabajo que realizará CRITIC2)
```

```
fragment (primera molécula del par interactuante)
```

```
6.976289    6.934623    6.937689
```

```
4.662735    3.846732    4.598135
```

```
5.886992    4.326596    4.136241
```

```
6.233135    3.999448    3.337489
```

```
6.593844    5.275573    4.839218
```

```
7.405598    5.594448    4.516129
```

```
(coordenadas de los átomos de la primera molécula)
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

```
.
```

```
CONTINUA
```

CONTINUACIÓN

endfragment

fragment (segunda molécula del par interactuante)

8.016896	4.491323	9.235086
10.330450	1.403432	11.574639
9.106193	1.883296	12.036534
8.760051	1.556148	12.835285
8.399341	2.832273	11.333557
7.587587	3.151148	11.656646

(coordenadas de la segunda molécula)

.
. .
. .
. .
. .
. .

endfragment

endnciplot (fin del trabajo que realizó CRITIC2)

Gráficas del análisis NCIplot.

Con el programa gnuplot v.5.2. obtuve las gráficas del análisis NCIplot. En este ejemplo se obtiene la gráfica para resaltar una interacción intermolecular del resto de las que hay en la celda unitaria.

```
set terminal png font "Helvetica, 12"
set encoding iso_8859_1
set output "contacto-Cl-Cl.png" (nombre del archivo de salida)
set title "contacto-Cl-Cl" font "Helvetica,25" (titulo de la gráfica)
set xlabel "sign({/Symbol l}_2){/Symbol r}(a.u.)" font "Helvetica, 24"
(etiqueta del eje x)
set ylabel "s(a.u)" font "Helvetica, 24"
(etiqueta del eje y)
set format y "%.2f"
set format x "%.2f"
set format cb "%.2f"
set border lw 2
set xtic -0.03,0.01,0.03 nomirror rotate font "Helvetica"
set ytic 0.0,0.2,1.0 nomirror font "Helvetica"
set yrange [0.0:1.0] (rango del eje y)
set xrange [-0.03:0.03] (rango del eje x)
plot "3.dat" u 1:2:1 w dots lt -1 lw 2
(puntos que corresponden a todas las superficies de interacción
en la celda unitaria)
plot "Cl-Cl.dat" u 1:2:1 w dots lt 3 lw 2
(puntos que corresponde a la interacción seleccionada)
replot
```


Controlling π - π Interactions through Coordination Bond Formation: Assembly of 1-D Chains of acac-Based Coordination Compounds

Rafael León-Zárate* and Jesús Valdés-Martínez*

Cite This: *Cryst. Growth Des.* 2021, 21, 3756–3769

Read Online

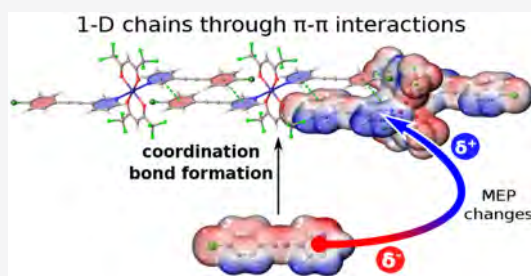
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: We present a new approach for the construction of 1-D chains of acac-based copper coordination compounds assembled through π - π aromatic interactions. We use 3-(phenylethynyl)pyridine derivatives as ligands that can establish aromatic interactions to intermolecularly bind the coordination compounds. The crystal networks of the free pyridines show that there is no control over aromatic interactions, since different interactions are present. On the other hand, the supramolecular behavior of the coordination compounds is very homogeneous since, in all of the crystal networks, the intended 1-D chains are present. Given the polarization of the aromatic rings due to coordination, reflected in the calculated molecular electrostatic potential maps, we gain control over the π - π interaction geometry, promoting a head to tail interaction between the coordinated 3-(phenylethynyl)pyridines. This strategy to constructing 1-D chains is reliable and reproducible; thus, these types of π - π aromatic interactions are a useful supramolecular tool to control the molecular assembly in the solid state.



INTRODUCTION

Understanding and controlling intermolecular interactions are fundamental in the design and synthesis of new crystalline materials. Hydrogen^{1,2} and halogen^{3–6} bonds have been studied and used extensively for this process due to their strength and directionality; on the other hand, aromatic interactions are a less explored and understood tool, and so, they have been used in a smaller proportion. Control over aromatic interactions in crystal networks has been carried out through a variety of approaches. In his seminal paper, Grubbs used phenyl–perfluorophenyl interactions to organize diphenylbutadiene derivatives in crystal networks for a subsequent solid-state reaction.⁷ This approach has been widely used ever since; the MacGillivray⁸ and Sonoda⁹ groups used it to organize alkene derivatives in the solid state and subsequently carry out a [2 + 2] photocyclodimerization, and Valdés-Martínez¹⁰ along with his group reported the synthesis of a designed asymmetric crystal network using geometric considerations and this favored interaction.

Bosch synthesized a crystal network using a different approach; he used aromatic interactions between *N*-methylpyridinium and phenyl rings.¹¹ This aromatic interaction is present even though the *N*-methylpyridinium moiety has a stronger attraction to the triflate anion present in the crystal network.

Khavasi reported that Hg(II) coordination compounds derived from *N*-naphthalenyl(pyrazine)-2-carboxamide organize in the crystal network through aromatic interactions;¹² this kind of ligand has three aromatic rings, and one of them (pyrazine ring) forms a coordination bond with the Hg(II) cation. The coordination compounds organize in the solid state

through aromatic interactions (Figure 1). It was suggested that this kind of aromatic interaction can be useful in the synthesis of

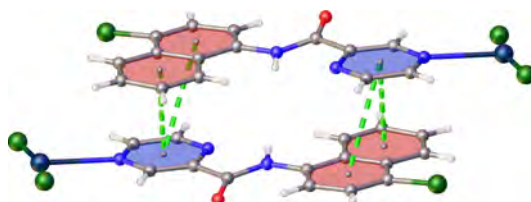


Figure 1. Aromatic interactions between Hg(II) coordination compounds derived from *N*-naphthalenyl(pyrazine)-2-carboxamide.¹²

new crystal networks. However, the phenomenon that allows its presence was not explored; instead, other interactions seem to be more critical in the construction of those crystal lattices. A careful examination of the reported crystal networks shows that there are Cl···Hg, Br···Hg, and O···Hg interactions that can be responsible for bringing together the aromatic rings (Figure 2).

Received: January 22, 2021

Revised: May 4, 2021

Published: June 3, 2021



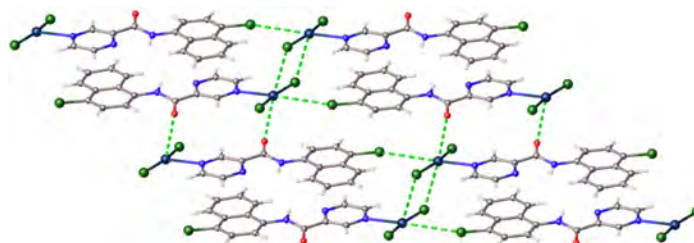


Figure 2. Cl...Hg and O...Hg interactions in a crystal network of a Hg(II) coordination compound.¹²

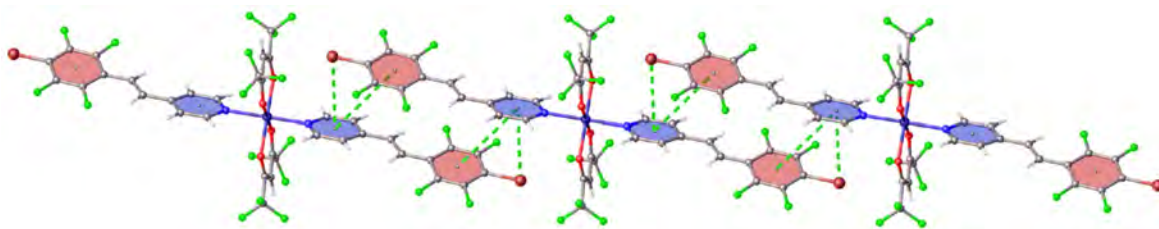


Figure 3. Aromatic interactions between acetylacetonate-derived coordination compounds.¹⁷

Khavasi reported these long coordination bonds for similar compounds,^{13–15} and Puddephatt and his group reported a series of Hg(II) coordination compounds which reveal that long coordination bonds direct the assembly of coordination polymers.¹⁶ Therefore, the closeness of aromatic rings in the crystal networks is not necessarily due to an attractive interaction between them.

On the other hand, Aakeröy and his group attempted to synthesize crystal networks of coordination compounds organized through halogen bonds.¹⁷ Even though they were unsuccessful, among their reported crystal structures there was one in which the coordination compounds are held together by aromatic interactions: phenyl–pyridine and bromine–pyridine (Figure 3). Although this interaction geometry was not the goal of that research, it is an example of the usefulness of aromatic interactions as organizing tools in the solid state.

In addition, several authors have reported the synthesis of extended metal-containing crystal networks through metal–organic frameworks^{18–21} and coordination polymers^{22–24} and, in a smaller proportion, through the use of intermolecular interactions.

Particularly, the design and synthesis of 1-D chains of acac-based coordination compounds (acac = acetylacetonate) has been achieved with the use of hydrogen^{25–31} and halogen^{32–36} bonds, but its synthesis purposely made exclusively through π – π aromatic interactions has not been done yet, to the best of our knowledge.

■ RATIONALE

We attempt to fill this gap and design 1-D chains of coordination compounds organized through π – π aromatic interactions. We decided to use $[M(\text{acac})_2]$ units and (phenylethynyl)pyridines as ligands to obtain *trans*- $[M(\text{acac})_2(\text{L})_2]$ coordination compounds and use them as building blocks. The use of acac-based coordination compounds has various advantages, as noted by Valdés-Martínez,²⁵ Aakeröy,³⁰ and others:³³ i.e., acac-based ligands act as bidentate chelates and with hexacoordinated M(II) cations form the neutral square-planar compounds

$[M^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ leaving two coordination sites available in a *trans* geometry to obtain $[M^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{L})_2]$ complexes. These charge-balancing anions will not disrupt the intended supramolecular connectivity.

We decided to use Cu(II) cations as metal centers for their interesting magnetic properties.^{37–39} Their usually unpredictable coordination geometry can be controlled very well through acac-based ligands^{26,27,29,31,40,41} to give hexacoordinated and octahedral complexes.

To complete the coordination sphere, we used (phenylethynyl)pyridine derivatives as ligands for several reasons. They contain two aromatic rings (phenyl (Ar) and pyridine (Py)) separated by an alkyne group; due to the alkyne, the distance between rings is large enough to minimize steric crowding if the pyridine fragment coordinates to the bulky $[M^{\text{II}}(\text{acac})_2]$ unit. The phenyl ring lacks functionalities capable of establishing strong hydrogen bonds (Figure 4); instead, it is *para*-substituted (H, F, Cl, Br, I) to see if there is a relationship between the aromatic interactions formed and the substituent.

We used pyridine ligands substituted in the *meta* position; i.e., 3-(phenylethynyl)pyridine derivatives. Pyridines substituted in the *para* positions would have other aromatic interactions; i.e., halogen– π and acetylene– π , because of the steric hindrance between the halogen atom and the acac derivative ligands, as shown in Figure 3. With *ortho*-substituted pyridines, the steric hindrance with acac ligands would not allow the presence of aromatic interactions as designed for the construction of 1-D chains because the aromatic rings would not be close enough to interact in a head to tail fashion (Figure 5).

This paper reports the crystal structures of three (phenylethynyl)pyridines (ligands) and seven coordination compounds. We studied the crystal networks of the ligands and coordination compounds to evaluate the effect of coordination bond formation on the intermolecular aromatic interactions between ligands.

■ EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Iodobenzene (98%), 4-fluorobenzene (99%), 4-chloriodobenzene (99%), 4-bromiodobenzene (98%), 1,4-diiodo-

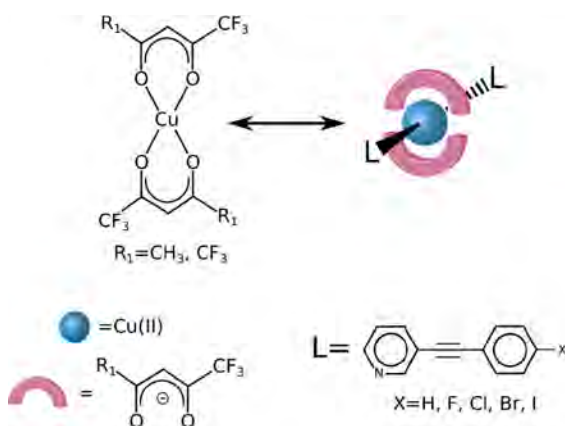


Figure 4. Reactants used for the synthesis of metal-containing 1-D chains.

benzene (99%), 3-ethynylpyridine (98%), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (99%), CuI (98%), copper(II) trifluoroacetylacetonate ($\text{Cu}(\text{tacac})_2$, 97%), copper(II) hexafluoroacetylacetonate ($\text{Cu}(\text{hacac})_2$, hydrate), diisopropylamine (DIPA, 98%), and tetrahydrofuran (THF, 99%) were purchased from commercial sources. All chemicals and solvents were used as received.

Synthesis. General Procedure for the Synthesis of 3-(Phenylethynyl)pyridine Derivatives. 4-X-iodobenzene (X = H, F, Cl, Br, I; 1.2 equiv), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 mol %), CuI (5 mol %), and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (1 equiv) dissolved in DIPA (2 mL); the reaction was carried out at room temperature overnight⁴² (Scheme 1). The reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 (50 mL) and washed with K_2CO_3 -saturated water (3 × 50 mL). The organic layer was separated and filtered over anhydrous Na_2SO_4 . The crude product was purified using an alumina

chromatography column with a mixture of hexane and ethyl acetate (9/1) as eluent.

3-(Phenylethynyl)pyridine (1). Iodobenzene (0.40 mL, 3.6 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.087 g), CuI (0.031 g), and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (0.301 g, 2.92 mmol) dissolved in DIPA (2 mL). The product was isolated as an off-white solid (0.411 g, 78%, mp 47–48 °C). FT-IR (ATR): ν_{max} 2219 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.77 (s, 1H), 8.54 (dd, $J = 4.89, 1.68$ Hz, 1H), 7.80 (dt, $J = 7.89, 1.93$ Hz, 1H), 7.55 (m, 2H), 7.35 (m, 3H) and 7.26 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 152.35 (C2), 148.65 (C6), 138.50 (C4), 131.78 (C10, C14), 128.90 (C12), 128.54 (C11, C13), 123.12 (C5), 120.56 (C9), 92.75 (C8) and 86.05 (C7) ppm. HRMS (DART): m/z [$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}$]⁺ calculated 180.08132, found 180.08138.

3-(4-Fluorophenyl)ethynyl)pyridine (2). 4-Fluoroiodobenzene (0.312 g, 1.41 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.035 g), CuI (0.013 g), and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (0.162 g, 1.57 mmol) dissolved in DIPA (2 mL). The product was isolated as an off-white solid (0.183 g, 59%, mp 87–89 °C). FT-IR (ATR): ν_{max} 2216 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.75 (s, 1H), 8.55 (dd, $J = 4.97, 1.69$ Hz, 1H), 7.79 (dt, $J = 7.92, 1.92$ Hz, 1H), 7.52 (dd, $J = 8.81, 5.33$ Hz, 2H), 7.26 (m, 1H) and 7.06 (t, $J = 8.68$ Hz, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 162.90 (d, $J = 250.28$ Hz, C12), 152.31 (C2), 148.74 (C6), 138.47 (C4), 133.74 (d, $J = 8.42$ Hz, C10, C14), 123.15 (C5), 120.41 (C3), 118.74 (C9), 115.91 (d, $J = 22.14$ Hz, C11, C13), 91.66 (C8) and 85.78 (C7) ppm. HRMS (DART): m/z [$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NF}$]⁺ calculated 198.07190, found 198.07169.

3-(4-Chlorophenyl)ethynyl)pyridine (3). 4-Chloroiodobenzene (0.462 g, 1.94 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.060 g), CuI (0.019 g), and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (0.237 g, 2.30 mmol) dissolved in DIPA (2 mL). The product was isolated as an off-white solid (0.364 g, 88%, mp 84–86 °C) that was recrystallized from toluene. FT-IR (ATR): ν_{max} 2214 ($\text{C}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.75 (s, 1H), 8.54 (d, $J = 3.28$ Hz, 1H), 7.78 (dt, $J = 7.93, 1.87$ Hz, 1H), 7.45 (d, $J = 8.50$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 8.50$ Hz, 2H) and 7.27 (dd, $J = 8.03, 4.76$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 152.31 (C2), 148.84 (C6), 138.49 (C4), 134.98 (C14), 132.98 (C10,

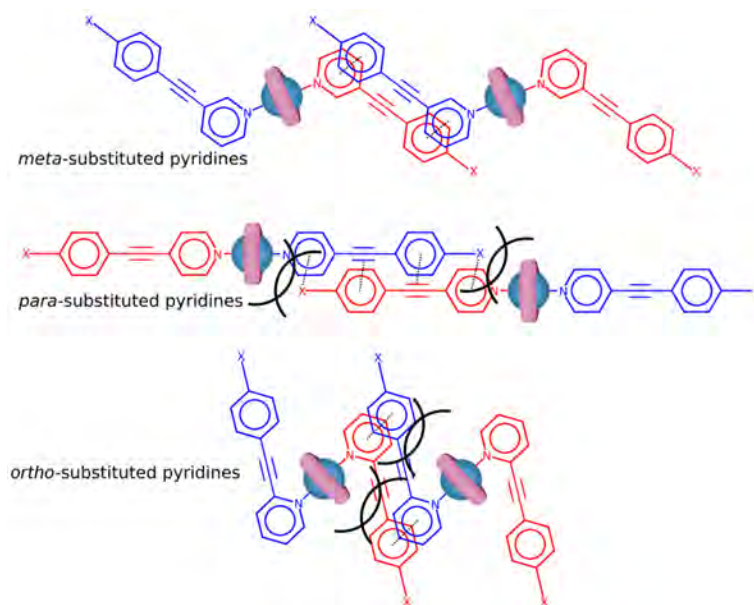
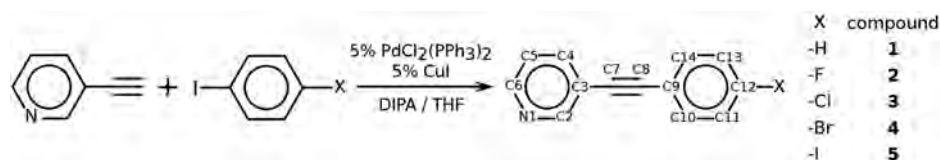
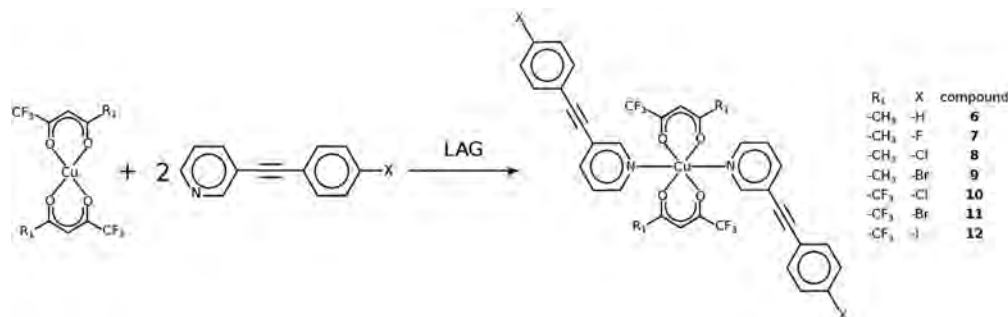


Figure 5. Possible 1-D chains of acac-based coordination compounds binding through π - π aromatic interactions. Pyridines substituted in *ortho* and *para* positions have steric hindrance.

Scheme 1. Synthesis of 3-(Phenylethynyl)pyridine and Its Derivatives^{42,a}

^aThe numbering scheme is the same for all of the free and coordinated pyridines.

Scheme 2. Synthesis of acac-Based Coordination Compounds Derived from 3-(Phenylethynyl)pyridines



C14), 128.91 (C11, C13), 123.16 (C5), 121.10 (C9) and 120.25 (C3) ppm. HRMS (DART) m/z [C₁₃H₉NCl]⁺ calculated 214.04235, found 214.04130 m/z .

3-((4-Bromophenyl)ethynyl)pyridine (4). 4-Bromiodobenzene (0.618 g, 2.18 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.073 g), CuI (0.021 g) and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (0.204 g, 1.98 mmol) dissolved in DIPA (2 mL). The product was isolated as an off-white solid (0.344 g, 67%, mp 92–94 °C) which was recrystallized from toluene. FT-IR (ATR): ν_{\max} 2218 (C≡C) cm^{-1} . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.75 (m, 1H), 8.55 (dd, J = 4.94, 1.64 Hz, 1H), 7.79 (dt, J = 7.90, 1.92 Hz, 1H), 7.50 (d, J = 8.47 Hz, 2H), 7.40 (d, J = 8.51 Hz, 2H) and 7.28 (m, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.35 (C2), 148.91 (C6), 138.54 (C4), 133.21 (C10, C14), 131.88 (C11, C13), 123.28 (C9), 123.20 (C5), 121.60 (C9), 120.27 (C3), 91.68 (C8) and 81.17 (C7) ppm. HRMS (DART): m/z [C₁₃H₉NBr]⁺ calculated 257.99184, found 257.99110.

3-((4-Iodophenyl)ethynyl)pyridine (5). 1,4-Diiodobenzene (1.670 g, 5.06 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (0.164 g), CuI (0.089 g) and THF (10 mL) were placed in a round-bottom flask under a nitrogen atmosphere followed by the addition of 3-ethynylpyridine (0.498 g, 4.83 mmol) dissolved in DIPA (2 mL). The product was isolated as an off-white solid (0.548 g, 37%, mp 133–135 °C) which was recrystallized from toluene. FT-IR (ATR): ν_{\max} 2214 (C≡C) cm^{-1} . ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 8.77 (d, J = 1.55 Hz, 1H), 8.57 (dd, J = 4.93, 1.70 Hz, 1H), 7.81 (dt, J = 7.93, 1.92 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 8.36 Hz, 2H) and 7.27 (m, 3H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 152.35 (C2), 148.92 (C6), 138.54 (C4), 137.78 (C10, C14), 133.24 (C11, C13), 123.19 (C5), 122.15 (C9), 120.27 (C3), 95.00 (C14), 91.81 (C8) and 87.45 (C7) ppm. HRMS (DART): m/z [C₁₃H₉NI]⁺ calculated 305.97797, found 305.97758.

General Procedure for the Synthesis of Coordination Compounds. The desired copper(II) salt (1 equiv) and 3-(phenylethynyl)pyridine derivative (2 equiv) were placed in an agate mortar, and drops of CH₂Cl₂ were added to assist in grinding (liquid-assisted grinding, LAG) (Scheme 2). The grinding was stopped when a change of color was observed. The products were dissolved in CH₂Cl₂, and crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after few days.

Cu(tacac)₂(3-(phenylethynyl)pyridine)₂ (6). Cu(tacac)₂ (0.051 g, 0.14 mmol) and 1 (0.050 g, 0.28 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals

were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 137–138 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1651 (C–O) and 2231 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(tacac)₂(3-((4-fluorophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (7). Cu(tacac)₂ (0.049 g, 0.14 mmol) and 2 (0.054 g, 0.27 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 180–182 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1620 (C–O) and 2226 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(tacac)₂(3-((4-chlorophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (8). Cu(tacac)₂ (0.043 g, 0.12 mmol) and 3 (0.050 g, 0.23 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 133–135 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1619 (C–O) and 2225 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(tacac)₂(3-((4-bromophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (9). Cu(tacac)₂ (0.051 g, 0.14 mmol) and 4 (0.071 g, 0.27 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 171–172 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1619 (C–O) and 2224 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(hacac)₂(3-((4-chlorophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (10). Cu(hacac)₂ hydrate (0.059 g, 0.12 mmol anhydrous basis) and 3 (0.052 g, 0.24 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 177–178 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1649 (C–O) and 2229 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(hacac)₂(3-((4-bromophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (11). Cu(hacac)₂ hydrate (0.045 g, 0.09 mmol anhydrous basis) and 4 (0.049 g, 0.19 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 171–172 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1651 (C–O) and 2227 (C≡C) cm^{-1} .

Cu(hacac)₂(3-((4-iodophenyl)ethynyl)pyridine)₂ (12). Cu(hacac)₂ hydrate (0.052 g, 0.10 mmol anhydrous basis) and 5 (0.063 g, 0.21 mmol) were used. The product dissolved in CH₂Cl₂ was placed in a screw-cap vial, and green crystals were obtained by slow evaporation of the solvent after a few days (mp 145–146 °C). FT-IR (ATR): ν_{\max} 1650 (C–O) and 2225 (C≡C) cm^{-1} .

The mixtures corresponding to Cu(tacac)₂ + 5, Cu(hacac)₂ + 1 and Cu(hacac)₂ + 2 did not produce the expected products: i.e., after the

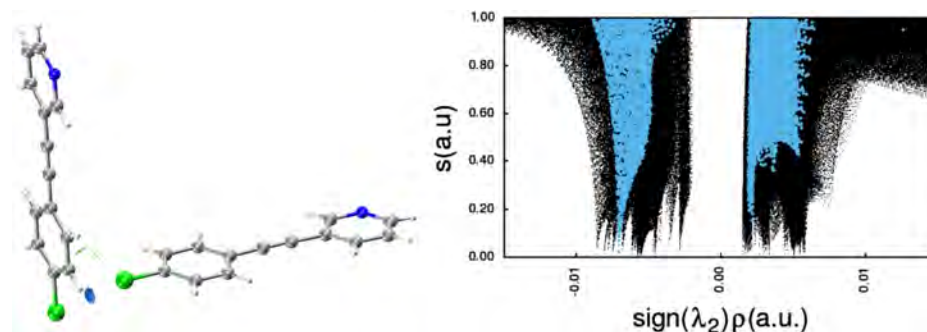


Figure 6. Reduced density gradient isosurface ($s = 0.5$) of the Cl...Cl interaction and its spike (blue dots) highlighted from all of the intramolecular interactions in the unit cell (black dots) in the plot.

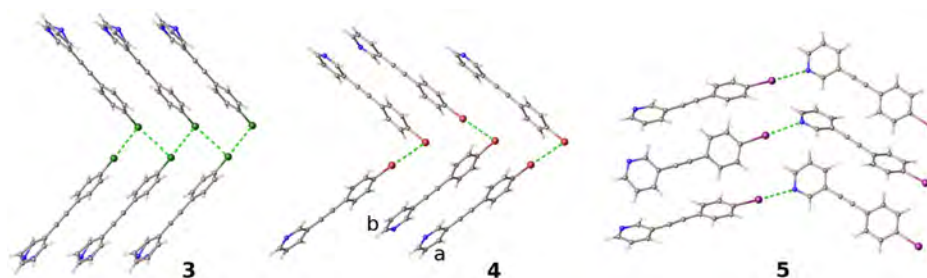


Figure 7. Halogen contacts and bonds in crystal networks of 3–5.

synthesis procedure we observed the segregated reactants in the bottom of the screw-cap vials after slow evaporation of the CH_2Cl_2 solvent.

X-ray Crystallography. Single crystals of the compounds were mounted in a random orientation on the tip of a glass fiber using epoxy resin. Crystallographic data were collected using monochromatic $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation at 293(2) K for compounds 3–9 and 150(2) K for compounds 10–12 on a Bruker D8 Venture 208039-1 κ -geometry diffractometer. Data were collected and refined using APEX2 v2014.1-1 for 3 and 5, APEX3 v2016.1 for 4 and 10, and APEX3 v2018.1-0⁴³ for 6–9, 11, and 12 and reduced with SAINT v8.34A for 3, 5, and 11, SAINT v8.37A for 4 and 10, and SAINT v8.38A⁴⁴ for 6–9 and 12. Structures were solved by direct methods using SHELXS-2012 for 8 and 12, SHELXS-2014⁴⁵ for 4 and 10, SHELXT 2014 for 3 and 5, and SHELXT 2014/5⁴⁶ for 6, 7, 9, and 11. All crystals were refined against F^2 by full-matrix least squares with SHELXL-2018/3.⁴⁵ In all cases, the non-hydrogen atoms were located in a difference electron density map and refined anisotropically. Hydrogen atoms were included at geometrically idealized positions and refined with the rigid model. Table S1 in the Supporting Information provides crystallographic details. Geometric values and figures were obtained with OLEX2.⁴⁷

For 3, the pyridine fragment of the 3-((4-chlorophenyl)ethynyl)pyridine is disordered in two positions; the first position has a chemical occupancy equal to 57%.

For 4, the asymmetric unit has two crystallographically independent 3-((4-bromophenyl)ethynyl)pyridine molecules. For the computational procedure the geometry of one molecule was chosen arbitrarily, since they are similar.

For 6–12, the Cu(II) cation of the coordination compound is in a special position (inversion center). The asymmetric units contain half of the coordination compound.

For 11, the 4-bromophenyl fragment is disordered in two positions; the first position has a chemical occupancy equal to 59%. The two trifluoromethyl groups are disordered in two positions, with the main positions having chemical occupancies equal to 54% and 63%. For the

computational procedures and geometric measurements we used the molecular structure with higher chemical occupancy.

Figures S21–S23 and S27 in the Supporting Information provide the atom-numbering scheme of all crystallized compounds.

Computational Procedures. Geometries of single organic molecules and coordination compounds were extracted from experimental crystallographic data (3–12). For all molecules, hydrogen atom positions were optimized while the other atoms were fixed for the calculation of electron structures in Gaussian 16⁴⁸ at the M062X/defTZVP⁴¹ level of theory with empirical dispersion (GD3),^{30,31} and the results were visualized in GaussView 6.⁴⁹ The molecular electrostatic potential (MEP) at a specific point on the 0.002 au isodensity surface is given by the potential energy (kJ/mol) that a positive charge would experience at that point (on the surface, negative values are shown in red and positive values in blue). MEP mapped on the electron density surface was obtained with the cubegen utility of Gaussian on a fine rectangular grid with 12 points/bohr.

To characterize the intramolecular interactions, AIM^{50,51} and NCIplot^{52,53} analyses of the wave functions obtained in Gaussian 16⁴⁸ were carried out with Multiwfn 3.7⁵⁴ for compounds 6, 7, and 12 and the results were visualized in VMD 1.9.4a38.⁵⁵

To characterize the intermolecular interactions, the NCIplot⁵⁶ analysis of the experimental X-ray structures of compounds 3–5 was carried out with CRITIC2⁵⁷ through the promolecular approximation, first over the complete unit cell and then over selected pairs of molecules, allowing us to assign precisely the spikes that correspond to a selected intermolecular interaction.

With CrystalExplorer17,⁵⁸ we carried out calculations of Hirshfeld surfaces for the experimental X-ray structures of compounds 6–12 (using Tonto⁵⁹) and mapped them with the *Shape Index*^{60,61} property to find aromatic interactions.

RESULTS AND DISCUSSION

Ligands 1–4 were prepared in good yields, and 5 was prepared in modest yield via Pd-catalyzed Sonogashira cross-coupling

Table 1. Halogen Bonds and Contacts in Crystals 3–5

compound	interaction	distance (Å)	angle (deg)	symm code
3	C12–Cl1...Cl1	3.5108(7)	91.16(6)	1 - x, 1/2 + y, 3/2 - z
4	C12–Br1...Br2	3.6258(4)	82.42(7)	1 - x, 1/2 + y, 3/2 - z
5	C12–I1...N1	3.083(5)	177.8(2)	1/2 + x, y, -1/2 + z

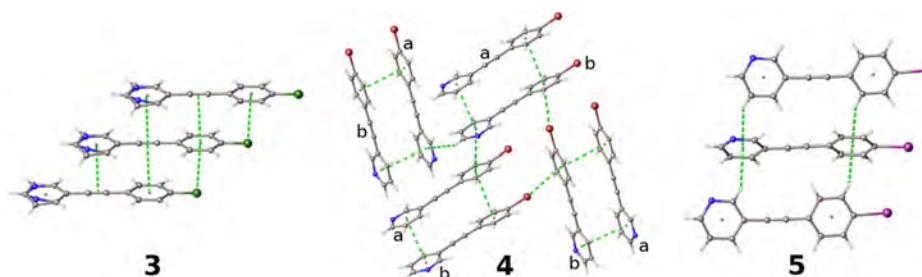


Figure 8. Aromatic interactions found in the crystal networks of 3–5.

reactions (Scheme 1). We were able to grow single crystals and determine the structures of three (3–5) ligands.

Crystal Structure of Ligands. In the crystal networks of 3 and 4, there are halogen–halogen interactions (Cl...Cl and Br...Br, respectively). The Cl...Cl interaction is 0.3% longer than the sum of their van der Waals radii. However, according to the NCIplot⁵⁶ analysis of 3, the Cl...Cl contact is nevertheless a stabilizing interaction, because it appears as a spike in the low-density, low-gradient negative region of the s vs $\text{sing}(\lambda_2)\rho$ plot, where s is the reduced density gradient ($s = 1/2(3\pi^2)^{1/3}|\nabla\rho|/\rho^{4/3}$) and ρ is the electron density (Figure 6). In the plot, the black dots correspond to all of the intermolecular interactions in the unit cell and the Cl...Cl interaction is highlighted in blue.

In the crystal network of 5, the iodine atom of the phenyl fragment forms a halogen bond with the nitrogen atom in the pyridine fragment of an adjacent molecule (C12–I1...N1). This interaction forms halogen-bonded chains. Figure 7 and Table 1 show the geometries of intermolecular interactions involving halogen atoms in crystals 3–5. In these type of molecules the I...N interaction is substantially stronger than Cl/Br...N; thus, in the supramolecular outcome we observe halogen-bonded chains in 5, unlike the case for compounds 3 and 4.

The aromatic interactions in crystals 3–5 are different in the three cases. In the crystal network of 3, there are three different aromatic interactions and none of them are between aromatic rings. These intermolecular interactions are halogen– π (Cl1...Cg(2)), alkyne– π (C≡C...Cg(1)), and alkyne– π (C≡C...Cg(2)). In the crystal network of 4, there is also a wide variety of aromatic interactions. There are three π – π interactions between aromatic rings: two between equal rings, i.e., pyridine–pyridine (Cg(1a)–Cg(1b)) and phenyl–phenyl (Cg(2a)–Cg(2b)) fragments, and one between different aromatic rings, i.e. pyridine–phenyl (Cg(1b)–Cg(2a)). There are halogen– π (Br2...Cg(2b)) and C–H... π (C19–H19...Cg(1a)) interactions. In the crystal network of 5, there are two different aromatic interactions; both are C–H... π and are between equal rings, i.e. pyridine–pyridine (C5–H5...Cg(1)) and phenyl–phenyl (C14–H14...Cg(2)) fragments. In Figure 8 and Table 2 are shown the geometries of aromatic interactions found in crystals 3–5.

We do not observe a clear trend relating the aromatic interactions formed with the substitution with halogens (–Cl,

Table 2. Geometries of Aromatic Interactions in the Crystal Networks of 3–5

interaction	distance (Å)	angle (deg)	symm code
3			
C≡C...Cg(1) ^a	3.519		x, 1 + x, z
Cl1...Cg(2) ^b	3.577		x, 1 + y, z
C≡C...Cg(2)	3.540		x, -1 + y, z
4			
Cg(1a)–Cg(1b) ^c	3.826	2.2	
Cg(2a)–Cg(2b) ^d	3.874	3.6	
Cg(1b)–Cg(2a)	3.916	4.2	x, -1 + y, z
C19–H19...Cg(1a)	2.796		-x, 1/2 + y, 1/2 - z
Br2...Cg(2b)	3.684		1 - x, 1/2 + y, 3/2 - z
5			
C5–H5...Cg(1)	2.953		1/2+x, 1-y, z
C14–H14...Cg(2)	2.903		1/2+x, 1-y, z

^aCg(1) = Py. ^bCg(2) = Ar. ^cCg(1a) = Py (4a), Cg(1b) = Py (4b). ^dCg(2a) = Ar (4a), Cg(2b) = Ar (4b).

–Br, –I) in the crystal networks of 3–5. In the three cases, these interactions are different and it is not easy to establish the effect that each halogen has on them.

Crystal Structure of Coordination Compounds. On the other hand, the coordination compounds (6–12) have similar molecular and supramolecular structures. The seven coordination compounds are neutral and are hexacoordinated with an octahedral geometry. They have two acetylacetonate derivatives as ligands coordinated to the Cu(II) ion through the oxygen atoms, and the two remaining coordination sites in *trans* positions are occupied by 3-(phenylethynyl)pyridine derivatives bonded through the nitrogen atom in the pyridine fragment. All of these coordination compounds crystallize in the monoclinic system in space group $P2_1/n$ except for 12, which crystallizes in space group $C2/c$. In all seven cases, the asymmetric units contain half of the coordination compound with the Cu(II) ion in a crystallographic special position (inversion center). According to the unit-cell similarity index⁶² ($\Pi \approx 0$) we can categorize these coordination compounds into three groups: 6 and 7 are isostructural⁶³ with each other, the series 8–11 is isostructural, and compound 12 is the third group. Four of the seven coordination compounds are tacac derivatives, and three

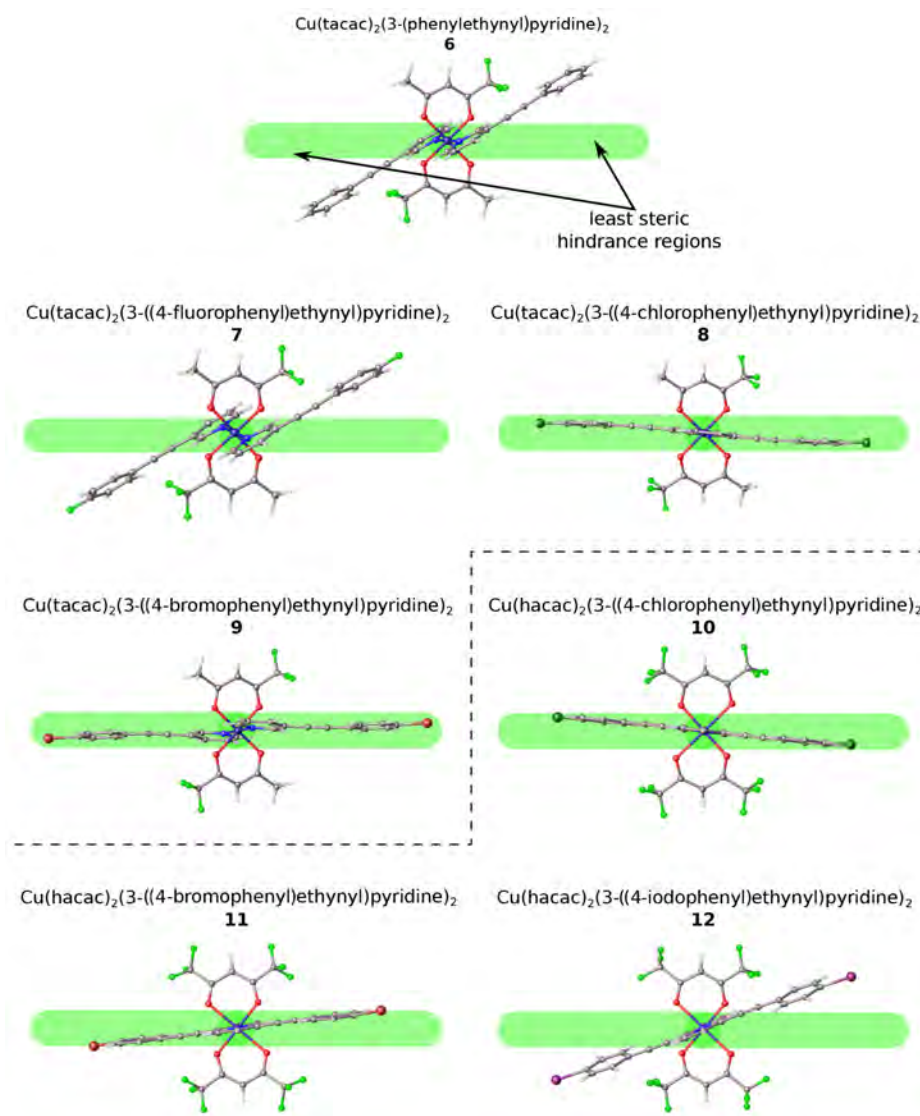


Figure 9. Relative orientation of ligands 1–5 in coordination compounds 6–12.

are hacac derivatives (tacac = trifluoroacetylacetonate, hacac = hexafluoroacetylacetonate). We obtained single crystals with all 3-(phenylethynyl)pyridine derivatives at least once.

Even though all of the complexes have the same coordination geometry, the relative orientation of ligands 1–5 is not the same in all of the cases: i.e., in the coordination compound 6 the 3-(phenylethynyl)pyridine (1) ligand is not oriented toward the region of least steric hindrance, and the same thing happens in compounds 7 and 12 (Figure 9).

The AIM and NCIPLOT^{52,53} analyses of the wave functions of the coordination compounds 6, 7, and 12 reveal the intramolecular interactions responsible for the relative orientation, toward the region of greater steric hindrance, of the ligands. These analyses are visualized in the same spatial region, since they complement each other. In Figure 10 the bond critical points of the AIM analysis are labeled as BCP#; each relevant

interaction isosurface of the NCIPLOT analysis is assigned a color in parentheses that corresponds to the spikes in their respective plots.

According to these analyses, in coordination compound 6 there are six intramolecular hydrogen bonds. By symmetry, there are three different types of intramolecular hydrogen bonds labeled as BCP1, BCP2, and BCP3. In 7, there are two intramolecular hydrogen bonds (BCP1 and BCP2), while in 12 there are three different intramolecular hydrogen bonds (BCP1, BCP2, and BCP3) (Figure 10).

Table 3 shows the interaction energy of each intramolecular hydrogen bond calculated according to the approximations of Lu⁶⁴ and Espinosa⁶⁵ in the context of AIM analysis for coordination compounds 6, 7, and 12. The NCIPLOT analyses show the same energy trend for the intramolecular hydrogen bonds since the $sign(\lambda_2)\rho$ value is related to the interaction

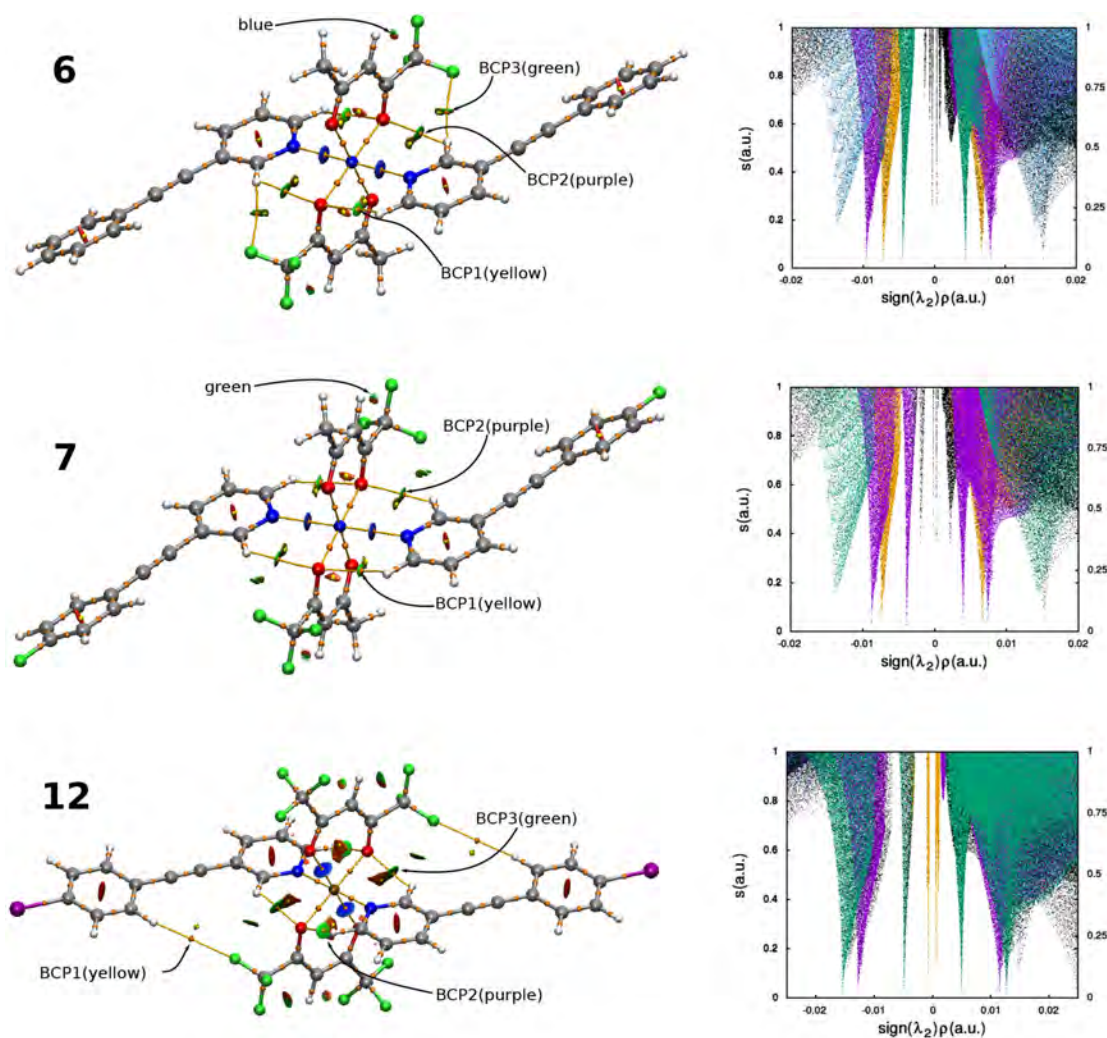


Figure 10. Intramolecular hydrogen bonds revealed by AIM+NCIplot analyses in compounds 6, 7, and 12.

Table 3. Energy Values of BCPs and Electron Densities (ρ) of the Intramolecular Interaction Surfaces

compound	AIM analysis					NCI plot analysis $sign(\lambda_2)\rho$ (au)
	BCP	ρ (au)	$V(r)(E_h)$	energy (kJ/mol)		
				Espinosa	Lu	
6	BCP1	0.0073	-0.0044	-5.7	-3.7	-0.0073
	BCP2	0.0096	-0.0060	-7.9	-5.9	-0.0096
	BCP3	0.0045	-0.0025	-3.3	-1.1	-0.0045
7	BCP1	0.0074	-0.0044	-5.8	-3.8	-0.0074
	BCP2	0.0088	-0.0054	-7.1	-5.1	-0.0088
12	BCP1	0.0007	-0.0004	-0.5	2.4	-0.0007
	BCP2	0.0129	-0.0091	-11.9	-8.9	-0.0129
	BCP3	0.0155	-0.0113	-14.9	-11.3	-0.0155

energy:⁵³ i.e., the most negative value has the highest interaction energy. The energy trend for the intramolecular hydrogen bonds

in compound 6 is BCP2 > BCP3 > BCP1, in compound 7 it is BCP2 > BCP1, and in 12 it is BCP3 > BCP2 > BCP1.

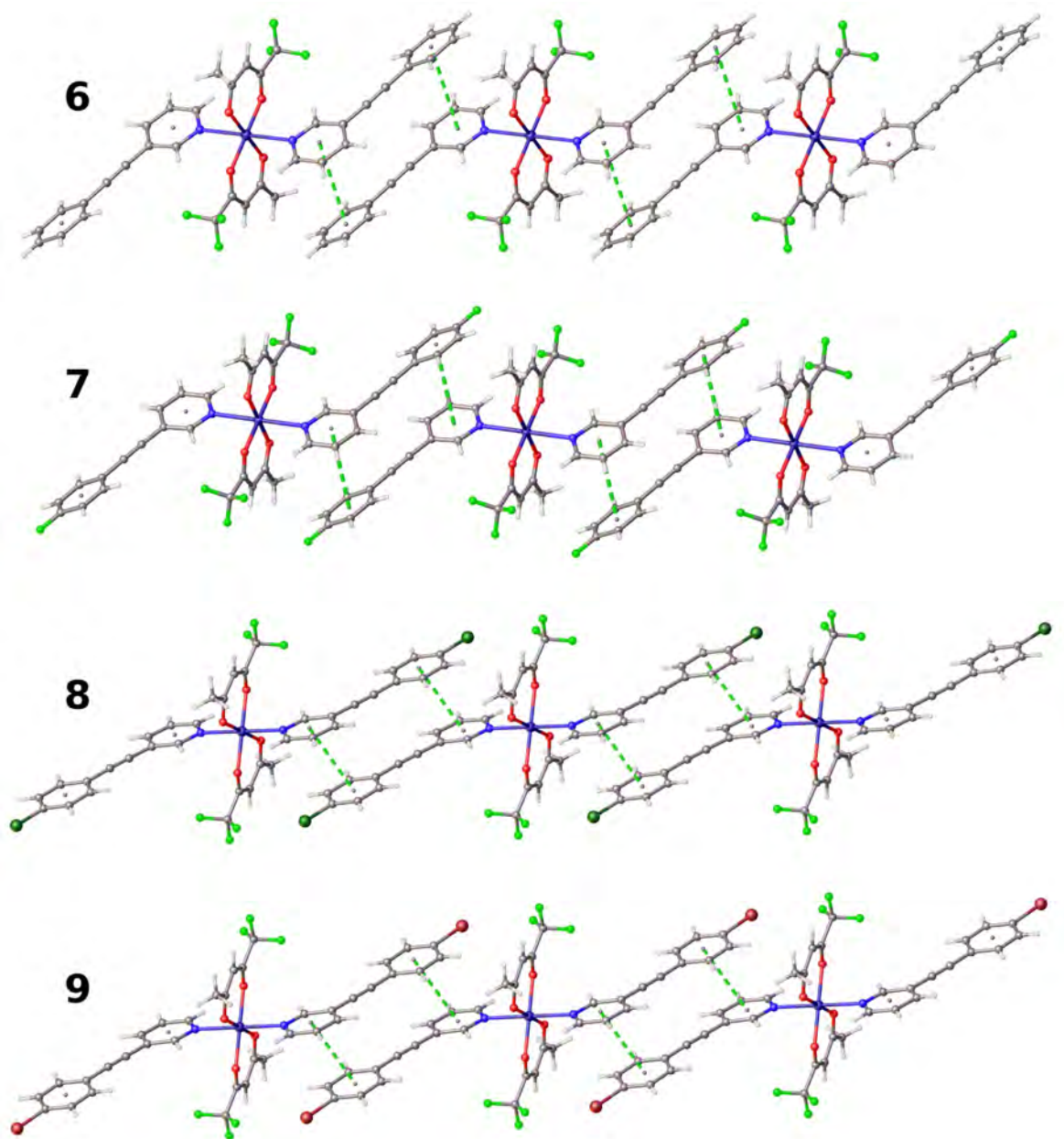


Figure 11. 1-D chains assembled through head to tail π - π interactions in crystal networks of tacac-based coordination compounds.

In these cases (6, 7, and 12) the hydrogens in positions *ortho* to the nitrogen atom in the pyridine fragment form nonclassical hydrogen bonds with the oxygen atoms of the acac-based ligands. In compounds 6 and 7, the intramolecular hydrogen bonds are established with the oxygens closer to the trifluoromethyl groups because a second intramolecular interaction is formed with the fluorine atoms in the trifluoromethyl fragment as well.

Although the coordination compounds have different conformations, their supramolecular behavior is very homoge-

neous. In the crystal networks of compounds 6–12, the metal-containing building units; i.e. coordination compounds, are assembled into 1-D chains through aromatic interactions between the 3-(phenylethynyl)pyridine derivative ligands.

In compounds 6–11, the ligands engage in π - π interactions in a head to tail fashion: i.e., the pyridine fragment in one compound interacts with the phenyl fragment of another and *vice versa*, while in complex 12 the π - π interactions are established between phenyl rings. In Figures 11 and 12 are

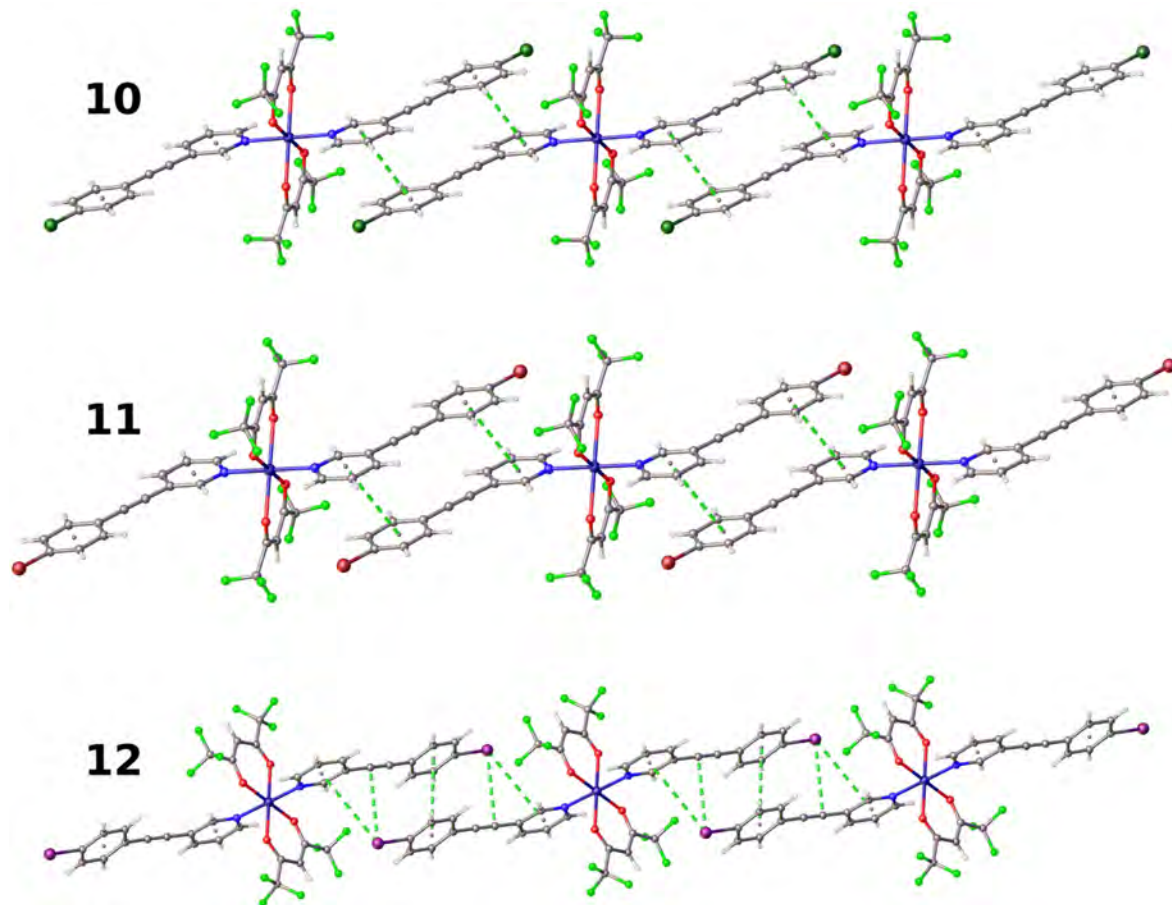


Figure 12. 1-D chains assembled through head to tail π - π interactions in crystal networks of hacac-based coordination compounds.

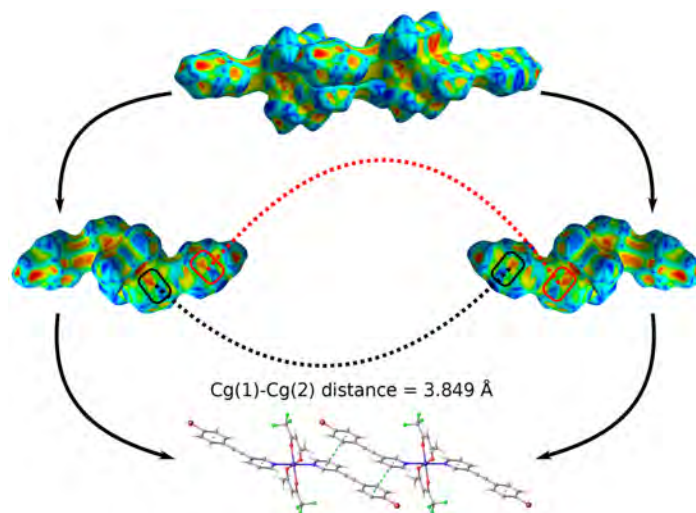


Figure 13. Hirshfeld surface mapped with Shape Index of compound 9, with the color and shape complementarity due to π - π aromatic interactions, Cg(1)-Cg(2).

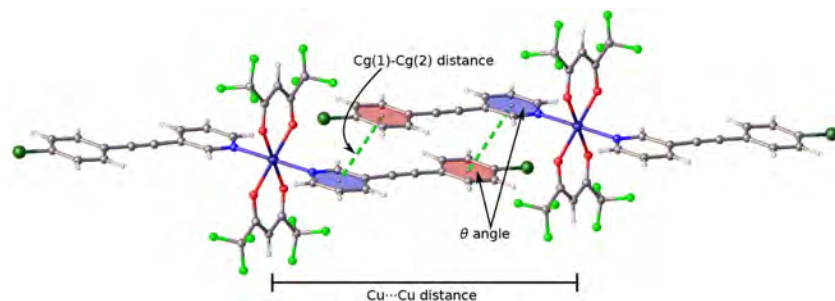


Figure 14. Head to tail π - π interactions between ligands 3 in the crystal network of compound 10.

Table 4. Geometric Parameters of the Head to Tail π - π Aromatic Interactions and the Cu...Cu Distances for Compounds 6–12^a

coordination compound	Cg(1)–Cg(2) distance (Å) ^b	θ angle (deg) ^c	Cu...Cu distance (Å) ^d	symm code
6	4.02	22.5	12.7534(9)	$-x, -y, 1 - z$
7	4.06	23.2	12.792(1)	$-x, -y, 1 - z$
8	3.80	4.0	13.742(3)	$x, 1 + y, z$
9	3.85	6.3	13.9606(8)	$x, 1 + y, z$
10	3.79	2.9	13.8073(4)	$x, 1 + y, z$
11	3.81	4.0	13.9668(9)	$x, 1 + y, z$
12	4.04 ^e	0.0	16.5951(7)	$-1/2 + x, -1/2 + y, z$

^aThe empty row separates tacac- and hacac-based coordination compounds. ^bCg(1)–Cg(2) is the centroid to centroid distance. ^c θ is the angle between the interacting ring planes. ^dCu...Cu is the distance between Cu(II) ions inside the 1-D chains. ^eCg(2)–Cg(2) π - π aromatic interaction.

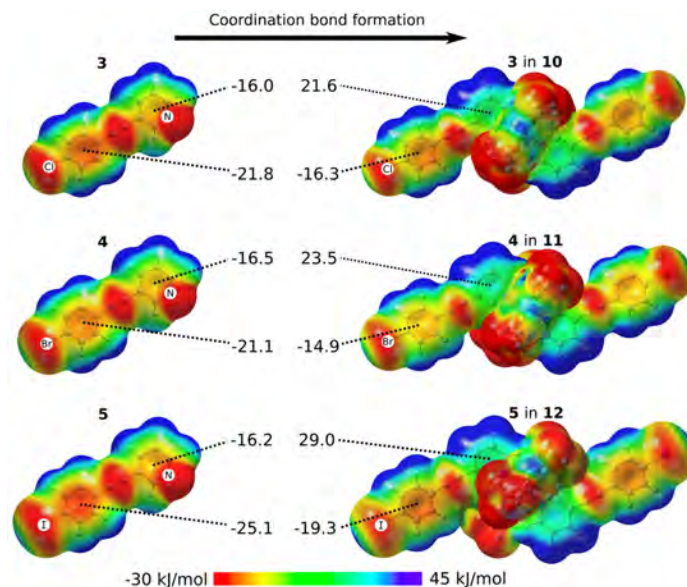


Figure 15. MEP maps of the free ligands 3–5 and coordination compounds 10–12.

shown the 1-D chains formed through these interactions in all of these coordination compounds.

We observed these interactions on the Hirshfeld surface mapped with *Shape Index* thanks to the color and shape complementarity between neighboring surfaces. For compounds 6–11, the interaction geometries are the same and is exemplified in Figure 13 by compound 9. The figure displays at the top two adjacent Hirshfeld surfaces, which involve two neighboring coordination compounds. In the middle of the

figure are shown those surfaces so that the regions in contact are visible. This view allows a determination of the color and shape complementarity due to π - π aromatic interactions.⁶⁰ At the bottom, the figure presents the dimer of coordination compounds bound through these interactions, Cg(1)–Cg(2).

In Figure 14 are shown the π - π interactions in detail with the geometric parameters used to characterize them.

In Table 4 are given the values of geometric characterization of the π - π aromatic interactions found in the crystal networks of

these coordination compounds. In general, substitution with halogen atoms on the phenyl fragment slightly shortens the aromatic interaction distance, $C_g(1)-C_g(2)$. The same happens with the θ angle, which is smaller when there is a halogen on the phenyl fragment: i.e., the interacting rings tend to become coplanar. The Cu...Cu distance shows a slight increase as the halogen atom increases in size. In complex **12** the distance is the longest because the aromatic interaction formed is different, $C_g(2)-C_g(2)$.

In Figures 8, 11, and 12 are shown the differences in aromatic interactions found in the crystal networks of the free ligands and coordination compounds. While in the first case we do not have control over aromatic interactions and we do not see any logical trend through substitution with different halogens, in the second case we observe the assembly of 1-D chains in all cases due to the presence of the same aromatic interaction between the coordination compounds. This gain in control is due to the formation of the coordination bond, since the pyridine fragment has to donate electron density to the copper(II) ion (coordination bonds have an electrostatic and a covalent component), which results in a polarization of the aromatic rings different from that found in the free ligands.

The molecular electrostatic potential (MEP) maps calculated over the free ligands and the coordination compounds evince the changes due to the coordination bond. In Figure 15 are shown the MEP maps of the free ligands 3–5 and the coordination compounds 10–12, and the values in the centroids of the aromatic rings are highlighted. For example, the pyridine fragment of the free ligand 3 has a value of -16 kJ/mol, while the same fragment coordinated to the Cu(II) ion in complex 10 has a value of 21.6 kJ/mol. The same happens with the free ligands 4 and 5, where the pyridine fragment negative electrostatic potential changes to a positive value on coordination.

In Table 5 are given the values of the electrostatic potential on the surface over the ring centroids of pyridine and phenyl

Table 5. MEP Values (kJ/mol) on the Surface of the Free Ligands and the Coordination Compounds^a

compound	fragment		
	pyridine	phenyl	halogen
3	-16.0	-21.8	-34.8
4	-16.5	-21.1	-35.4
5	-16.2	-25.1	-32.6
6	-14.2	-52.0	N/A
7	-8.2	-26.1	-53.3
8	-4.5	-19.7	-37.7
9	-3.6	-19.1	-36.1
10	21.6	-16.3	-36.1
11	23.5	-14.9	-31.1
12	29.0	-19.3	-30.2

^aThe empty rows separate the free ligands and tacac- and hacac-based compounds.

fragments and the halogen substituent on the phenyl fragment. In the pyridine-fragment centroid, the values become less negative for tacac-based coordination compounds and finally become positive for the hacac-based complexes. It is clear that hexafluoroacetylacetonate (hacac) promotes a greater polarization of the pyridine fragment through the Cu(II) ion. In the phenyl fragment, the electrostatic potential remains negative in

all of the compounds. We can see that in all of the cases the most negative electrostatic potential is over the halogen atom of the phenyl fragment. This leads to the conclusion that the geometry of the $\pi-\pi$ interactions in compound **12** is due to the size of the iodine atom, which does not allow coordination compounds to approach each other closely and form a head to tail aromatic interaction in the same way as for the other coordination compounds.

We think that these electrostatic complementary aromatic interactions can be used to synthesize new crystal networks with pyridine derivatives different from those used here: i.e., we could use various functional groups to bind the pyridine and phenyl rings and it could be an interesting approach to control the metrics of 1-D chains, that is, to control the Cu...Cu distance. The phenyl ring must not be electron deficient, since the pyridine fragment is an electron-deficient aromatic ring due to coordination bond formation with the metal center. Finally, as an auxiliary ligand there must be a charge-balancing anion with a high electron-withdrawing effect and without the possibility to disrupt aromatic interactions.

CONCLUSIONS

We synthesized metal-containing 1-D chains through $\pi-\pi$ aromatic interactions with *meta*-substituted pyridines and acac-based ligands regardless of the orientation of the 3-(phenylethynyl)pyridine ligands within the coordination compounds or the changes in the acac-based ligands. However, we found that the aromatic interactions are slightly sensitive to substitution with halogen atoms: i.e., the interacting ring planes tend to become coplanar and the centroid to centroid distance shortens when there is a halogen atom on the phenyl fragment.

Through the formation of coordination bonds and the changes in the polarization of aromatic rings that it entails, we gain control over the $\pi-\pi$ interaction geometry, promoting a head to tail interaction between 3-(phenylethynyl)pyridine derivatives ligands, thanks to electrostatic complementarity. This approach to constructing 1-D chains is reliable and reproducible. Thus, despite the lack of directionality, this type of $\pi-\pi$ aromatic interaction can be used as a supramolecular tool to control molecular assembly in the solid state.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.1c00083>.

FT-IR, NMR, and MS spectra of 1–5, crystal, collection, and refinement data of 3–12, NCIPLOT analysis of 3–5, Hirshfeld surfaces of 6–12 mapped with *Shape Index*, aromatic interactions on Hirshfeld surfaces of 6–8, 10, and 11, and MEP maps of 6–9 (PDF)

Accession Codes

CCDC 2039668–2039670 and 2053862–2053868 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Rafael León-Zárate – Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad México, México; orcid.org/0000-0003-3040-202X; Phone: +52 56224420; Email: raleon@comunidad.unam.mx

Jesús Valdés-Martínez – Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 Ciudad México, México; orcid.org/0000-0002-8511-9662; Email: jvaldes@unam.mx

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.cgd.1c00083>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the UNAM-DGAPA PAPIIT (IN214919) program. R.L.-Z. acknowledges CONACYT for the scholarship received. We thank Andrés Aguilar-Granda for technical support and Simón Hernández-Ortega and Rubén A. Toscano for crystal data collection.

■ REFERENCES

- (1) Beatty, A. M. Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 131–143.
- (2) Aakeröy, C. B.; Beatty, A. M. Crystal engineering of hydrogen-bonded assemblies—a progress report. *Aust. J. Chem.* **2001**, *54*, 409–421.
- (3) Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Milani, R.; Pilati, T.; Priimagi, A.; Resnati, G.; Terraneo, G. The halogen bond. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2478–2601.
- (4) Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R. Halogen bonds in crystal engineering: like hydrogen bonds yet different. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2514–2524.
- (5) Priimagi, A.; Cavallo, G.; Metrangolo, P.; Resnati, G. The halogen bond in the design of functional supramolecular materials: recent advances. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2686–2695.
- (6) Metrangolo, P.; Meyer, F.; Pilati, T.; Resnati, G.; Terraneo, G. Halogen bonding in supramolecular chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- (7) Coates, G. W.; Dunn, A. R.; Henling, L. M.; Dougherty, D. A.; Grubbs, R. H. Phenyl-perfluorophenyl stacking interactions: A new strategy for supermolecule construction. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 248–251.
- (8) Sinnwell, M. A.; Baltrusaitis, J.; MacGillivray, L. R. Combination of argentophilic and perfluorophenyl-perfluorophenyl interactions supports a head-to-head [2+2] photodimerization in the solid state. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 538–541.
- (9) Sonoda, Y.; Goto, M.; Tsuzuki, S.; Akiyama, H.; Tamaoki, N. [2+2] Photodimerization and photopolymerization of diphenylhexatriene crystals utilizing perfluorophenyl-phenyl stacking interactions. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *130*, 151–157.
- (10) Serrano-Becerra, J. M.; Hernández-Ortega, S.; Morales-Morales, D.; Valdés-Martínez, J. Bottom-up design and construction of a non-centrosymmetric network through π - π stacking interactions. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 226–228.
- (11) Bosch, E.; Radford, R.; Barnes, C. L. Donor-Acceptor Interactions in Crystal Engineering. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 881–883.
- (12) Khavasi, H. R.; Kavand, S. π -Stacking synthon repetitivity in coordination compounds. *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4760–4764.
- (13) Khavasi, H. R.; Rahimi, N. Fluorine-Substituted Ligands Induce Structural Diversity of Coordination Compounds. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 11314–11321.
- (14) Khavasi, H. R.; Sadegh, B. M. M. Influence of N-heteroaromatic π - π stacking on supramolecular assembly and coordination geometry; effect of a single-atom change in the ligand. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5488–5502.
- (15) Khavasi, H. R.; Azizpoor Fard, M. π - π interactions affect coordination geometries. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1892–1896.
- (16) Azizpoor Fard, M.; Behnia, A.; Puddephatt, R. J. Coordination chemistry of mercury (II) with 2-pyridyl nitrones: monomers to polymers. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3579–3587.
- (17) Aakeröy, C. B.; Schultheiss, N.; Desper, J.; Moore, C. Attempted assembly of discrete coordination complexes into 1-D chains using halogen bonding or halogen...halogen interactions. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 421–426.
- (18) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- (19) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science* **2010**, *329*, 424–428.
- (20) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* **2003**, *423*, 705–714.
- (21) Hanikel, N.; Prévot, M. S.; Fathieh, F.; Kapustin, E. A.; Lyu, H.; Wang, H.; Diercks, N. J.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Rapid cycling and exceptional yield in a metal-organic framework water harvester. *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 1699–1706.
- (22) Dorazco-González, A.; Martínez-Vargas, S.; Hernández-Ortega, S.; Valdés-Martínez, J. Directed self-assembly of mono and dinuclear copper (II) isophthalates into 1D polymeric structures. Design and an unusual cocrystallization. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5961–5968.
- (23) Dumitru, F.; Englert, U.; Braun, B. Orientational disorder in the one-dimensional coordination polymer catena-poly [[bis (acetylacetonato- κ^2 O, O’) cobalt (II)]- μ -1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane- κ^2 N¹:N⁴]. *Acta Crystallogr.* **2016**, *E72*, 548–551.
- (24) Zahedi, M.; Shaabani, B.; Aygün, M.; Kazak, C. Construction of one dimensional Co (II) and Zn (II) coordination polymers based on expanded N, N’-donor ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *469*, 461–468.
- (25) Aakeröy, C. B.; Desper, J.; Valdés-Martínez, J. Controlling molecular and supramolecular structure of hydrogen-bonded coordination compounds. *CrystEngComm* **2004**, *6*, 413–418.
- (26) Germán-Acacio, J. M.; Hernández-Ortega, S.; Aakeröy, C. B.; Valdés-Martínez, J. Using Lewis acidity differences in chelating ligands to control molecular structure and supramolecular assembly of Cu (II) complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4087–4090.
- (27) Aakeröy, C. B.; Scott, B. M. T.; Smith, M. M.; Urbina, J. F.; Desper, J. Establishing amide...amide reliability and synthon transferability in the supramolecular assembly of metal-containing one-dimensional architectures. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4052–4061.
- (28) Aakeröy, C. B.; Schultheiss, N.; Desper, J. Directed supramolecular assembly of infinite 1-D M(II)-containing chains (M= Cu, Co, Ni) using structurally bifunctional ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4983–4991.
- (29) Aakeröy, C. B.; Hussain, I.; Forbes, S.; Desper, J. Versatile Ligands for the Construction of Layered Metal-Containing Networks. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 899–908.
- (30) Kukovec, B.-M.; Malik, M.; Kodrin, I.; Aakeröy, C. B.; Đaković, M. Directed assembly of acac-based complexes by deliberately fine-tuning electrostatic molecular-recognition events. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 7308–7317.
- (31) Borovina, M.; Kodrin, I.; Đaković, M. Predicting supramolecular connectivity of metal-containing solid-state assemblies using calculated molecular electrostatic potential surfaces. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1985–1995.
- (32) Gamekkanda, J. C.; Sinha, A. S.; Desper, J.; Đaković, M.; Aakeröy, C. B. The Role of Halogen Bonding in Controlling Assembly and Organization of Cu (II)-Acac Based Coordination Complexes. *Crystals* **2017**, *7*, 226.
- (33) Borovina, M.; Kodrin, I.; Đaković, M. Testing the limits of halogen bonding in coordination chemistry. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 539–549.

- (34) Rozhkov, A. V.; Novikov, A. S.; Ivanov, D. M.; Bolotin, D. S.; Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. Structure-Directing Weak Interactions with 1,4-Diiodotetrafluorobenzene Convert One-Dimensional Arrays of $[M^I(acac)_2]$ Species into Three-Dimensional Networks. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3626–3636.
- (35) Stilinovic, V.; Grguric, T.; Pitesa, T.; Nemec, V.; Cincic, D. Bifurcated and monocentric halogen bonds in cocrystals of metal (II) acetylacetonates with p-dihalotetrafluorobenzenes. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 1245–1256.
- (36) Aakeröy, C. B.; Sinha, A. S.; Chopade, P. D.; Desper, J. Halogen bonding or close packing? Examining the structural landscape in a series of Cu (II)-acac complexes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12160–12168.
- (37) Kahn, O. Chemistry and physics of supramolecular magnetic materials. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647–657.
- (38) Kusamoto, T.; Hattori, Y.; Tanushi, A.; Nishihara, H. Intramolecular Ferromagnetic Radical-CuII Coupling in a CuII Complex Ligated with Pyridyl-Substituted Triarylmethyl Radicals. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4186–4188.
- (39) Kimura, S.; Uchida, H.; Kusamoto, T.; Nishihara, H. One-dimensional magnetic chain composed of Cu II and polychlorinated dipyridylphenylmethyl radical: temperature-dependent Jahn-Teller distortion correlated to π -conjugation and magnetic properties. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 7090–7093.
- (40) Gunawardana, C. A.; Sinha, A. S.; Desper, J.; Đaković, M.; Aakeröy, C. B. Supramolecular Chemistry of Some Metal Acetylacetonates with Auxiliary Pyridyl Sites. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6936–6945.
- (41) Kodrin, I.; Borovina, M.; Šmítal, L.; Valdés-Martínez, J.; Aakeröy, C. B.; Đaković, M. Exploring and predicting intermolecular binding preferences in crystalline Cu (II) coordination complexes. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 16222–16232.
- (42) Bosch, E.; Bowling, N. P.; Darko, J. The power of nonconventional phenyl C-H... N hydrogen bonds: Supportive crystal-packing force and dominant supramolecular engineering force. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1634–1641.
- (43) APEX2 v2014.1-1, APEX3 v2016.1, APEX3 v2018.1-0; Bruker AXS: Madison, WI, USA.
- (44) SAINT v8.34A, SAINT v8.37A, SAINT v8.38A; Bruker AXS: Madison, WI, USA.
- (45) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- (46) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- (47) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- (48) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. et al. *Gaussian 16, rev. a.03*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2016, 2.
- (49) Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. *GaussView, ver. 6.0.16*; Semicem Inc.: Shawnee Mission, KS, 2016.
- (50) Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893–928.
- (51) *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Oxford University Press: New York, 1990.
- (52) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. Revealing noncovalent interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498–6506.
- (53) Contreras-García, J.; Yang, W.; Johnson, E. R. Analysis of hydrogen-bond interaction potentials from the electron density: integration of noncovalent interaction regions. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12983–12990.
- (54) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- (55) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- (56) Otero-De-La-Roza, A.; Johnson, E. R.; Contreras-García, J. Revealing non-covalent interactions in solids: NCI plots revisited. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 12165–12172.
- (57) Otero-de-la Roza, A.; Johnson, E. R.; Luaña, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 1007–1018.
- (58) Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. *CrystalExplorer17*; 2017.
- (59) Jayatilaka, D.; Grimwood, D. J. *Tonto: a fortran based object-oriented system for quantum chemistry and crystallography*; International Conference on Computational Science, 2003; pp 142–151.
- (60) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
- (61) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2004**, *B60*, 627–668.
- (62) Kalman, A.; Párkányi, L.; Argay, G. Classification of the isostructurality of organic molecules in the crystalline state. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1993**, *49*, 1039–1049.
- (63) https://dictionary.iucr.org/Isostructural_crystals.
- (64) Emamian, S.; Lu, T.; Kruse, H.; Emamian, H. Exploring Nature and Predicting Strength of Hydrogen Bonds: A Correlation Analysis Between Atoms-in-Molecules Descriptors, Binding Energies, and Energy Components of Symmetry-Adapted Perturbation Theory. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 2868–2881.
- (65) Espinosa, E.; Molins, E.; Lecomte, C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 170–173.