



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Diseño de Cajas de Coordinación y Redes Metal-Orgánicas a partir de Ligantes
Policatiónicos

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA SOFÍA CRUZ NAVA

Dr. EDMUNDO GUZMÁN PERCÁSTEGUI
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, MAYO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

Diseño de Cajas de Coordinación y Redes Metal-Orgánicas a partir de Ligantes Policatiónicos

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LAURA SOFÍA CRUZ NAVA

Dr. EDMUNDO GUZMÁN PERCÁSTEGUI
Instituto de Química



Ciudad de México, Mayo 2023

El presente trabajo se realizó bajo la supervisión del Dr. Edmundo Guzmán Percástegui en el laboratorio de Inorgánica 1 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS), sede del Instituto de Química UNAM en Toluca, México.

Agradecimientos.

A mi tutor, el Dr. Edmundo Guzmán Percástegui, por su asesoría, consejo y dedicación.

A los honorables miembros de mi jurado, la Dra. Elizabeth Gómez Pérez, el Dr. Ivan Castillo Pérez, la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera, el Dr. Víctor Barba López y el Dr. Jorge Balmaseda Era, por su atenta asesoría y consejo en la escritura de este trabajo de investigación.

A los técnicos académicos de la UNAM en el CCIQS (Toluca, México). A la M. en C. María de la Nieves Zavala Segovia; M. en C. Lizbeth Triana Cruz; M. en C. Alejandra Núñez Pineda, a la L.I.A. María Citlalit Martínez Soto, a la M. en C. Melina Tapia Tapia, al Dr. Uvaldo Hernández Balderas y al Dr. Diego Martínez Otero por el apoyo técnico-científico en las caracterizaciones de los compuestos preparados y el acceso a la información científica.

Por financiamiento a PAPIIT UNAM, CONACYT MÉXICO y UC-MEXUS

Esta investigación fue realizada gracias al apoyo y financiamiento otorgado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (Proyecto IA202121). Asimismo, se agradece el apoyo por parte de UC-MEXUS (Proyecto CN-19-103). Esta investigación también fue realizada con financiamiento y patrocinio del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, México (Proyecto de Ciencia de Frontera CF-6395).

Laura Sofía Cruz Nava agradece a CONACYT México por la beca de posgrado otorgada durante los años 2021-2022 (CVU: 1099725) y por la beca por un semestre en 2023 al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (Beca para la obtención del grado, Proyecto IN212223).

Expreso toda mi gratitud a las personas que contribuyeron en la realización de este proyecto de investigación y quiero reconocer sinceramente el apoyo brindado, en especial a...

Q. Marco Vinicio Mena Valero, por su apoyo y consejo tanto práctico como teórico en todo el proceso de desarrollo de este trabajo de investigación.

Q. Sergio de Jesús Valencia, por compartir su conocimiento y experiencia en las rutas sintéticas llevadas a cabo.

Finalmente, la autora agradece al programa ESPORA psicológica UNAM, por el acompañamiento brindado a lo largo de dos semestres y por su valiosa derivación.

Dedicatoria.

Una vez más, a Uriel y Jennifer.

Y a Vinicio.

Contenido

Resumen.....	IV
1. Introducción y antecedentes.	1
1.1. Cajas metal-orgánicas.....	1
1.2. Armazones metal-orgánicos.....	2
2. Hipótesis.....	3
3. Objetivos.....	3
3.1. Objetivo general.	3
3.2. Objetivos específicos.	4
4. Resultados y discusión.....	4
4.1. Diseño de MOCs de la forma $[M_6L^a_8]^{36+}$	4
4.1.1. Estructura molecular de ACo	6
4.1.2. Estructura molecular de ACu	8
4.1.3. Síntesis de la Caja Molecular de AZn	9
4.2. Estudio de coordinación de L^b y Zn(II).	10
4.2.1. Estructuras moleculares BZn-1 y BZn-2	13
4.2.2. Estructuras unidimensionales BZn-3 y BZn-4	16
4.2.3. Estructura bidimensional BZn-5	17
5. Conclusiones.	19
6. Desarrollo experimental.	20
6.1. Materiales, Reactivos e Instrumentación	20
6.2. Síntesis de ligantes.	20
6.2.1. Síntesis del ligante L^a(PF₆)₃	20
6.2.2. Síntesis del ligante L^b	20
6.2.3. Método general de síntesis de MOCs de la forma $[M_6L^a_8]^{36+}$	21
6.2.4. Métodos generales de síntesis de los complejos M-L^b	21
7. Referencias.	22
8. Anexos	24

Resumen

El diseño de materiales porosos metal-orgánicos (Metal-Organic Materials, MOMs), inspirado en los principios de autoensamble dirigido por coordinación a metales continúa atrayendo gran interés. Dentro de este ámbito, las Cajas y Redes Metal Orgánicas –*Metal-Organic Cages MOCs* y *Metal-Organic Frameworks MOFs*, respectivamente– son dos clases de materiales que destacan debido a su atractivo estructural y sus potenciales aplicaciones tecnológicas como las que destacan en el área biomédica fungiendo como alternativa a los materiales biomédicos supliéndolos en fines terapéuticos, de detección y de imagen, así como sus inegables usos en el área de catálisis y fotocatálisis para la degradación de productos contaminantes. Hoy en día, es relativamente sencillo diseñar y predecir la forma en que unidades metálicas se unen a conectores orgánicos para producir poliedros moleculares (MOCs) o redes extendidas poliméricas (MOFs). Sin embargo, es evidente que la comprensión de los principios y condiciones específicas que rigen la formación selectiva de estas estructuras es un área que requiere una comprensión más profunda con miras a incorporar funciones específicas para aplicaciones futuras.

Con la finalidad de ampliar el conocimiento en el diseño de MOMs, en el presente trabajo se investigó el modo de coordinación hacia cationes divalentes del bloque *d* (Co(II), Cu(II) y Zn(II)) de dos ligantes tricationicos: el ligante N-donador (**L^a**) y un ligante O-donador (**L^b**), produciendo estructuras policatiónicas y porosas en ciertos casos.

El ligante **L^a**, funcionalizado con grupos coordinantes piridina, se autoensambla con iones de Co(II), Cu(II) o Zn(II) para formar las respectivas cajas metal-orgánicas **ACo**, **ACu** y **AZn**. Los análisis espectroscópicos disponibles indican que estas MOCs se componen de ocho unidades de **L^a** y seis iones metálicos que forman un prisma molecular tetragonal poroso ($V \approx 2700 \text{ \AA}^3$ de cavidad interna) y con carga global de +36.

En contraste, las reacciones del ligante **L^b**, funcionalizado con grupos carboxilato, no produjeron cajas metal-orgánicas moleculares. La coordinación de **L^b** hacia sales de Zn(II) bajo diversas condiciones de temperatura, disolvente y en presencia de distintos contraiones, promovió la formación de cinco estructuras diferentes: dos complejos moleculares (**BZn-1** y **BZn-2**), dos polímeros de coordinación unidimensionales (**BZn-3** y **BZn-4**) y el polímero de coordinación bidimensional **BZn-5**. Nuestras observaciones indican que el contraión involucrado es el factor determinante para controlar la estructura que se obtiene. Notablemente, **BZn-5** exhibe una estructura porosa, con cristalinidad permanente y en la que las unidades de **L^b** conjuntan cargas positivas y negativas tras coordinarse a Zn(II); en este contexto, **BZn-5** puede ser catalogado como un MOF Zwitteriónico.

Estos resultados corroboran el potencial de los ligantes tricationicos presentados para la obtención MOMs policatiónicos que podrían encontrar aplicación en la captura selectiva de especies aniónicas. Asimismo, las nociones presentadas acerca del rol de los contraiones en la formación de estructuras reticulares porosas basadas en carboxilatos es un aspecto que ha sido virtualmente inexplorado y podría ser de amplio interés para el desarrollo de nuevos sólidos porosos multicatiónicos.

1. Introducción y antecedentes.

Los Materiales Metal-Orgánicos (Metal-Organic Materials, MOMs) son materiales supramoleculares porosos que han fascinado a la comunidad científica en las últimas décadas debido a su capacidad para acumular gases tóxicos,^[1] atrapar contaminantes del agua, detectar especies moleculares y mediar catalíticamente transformaciones químicas dentro de sus poros.^[2] Algunos ejemplos de estos materiales son promesa para solucionar muchos de los desafíos actuales en materia ambiental y energética, como lo demuestran la caja [Zn(meso-{5,10,15,20-tetrakis(4-cyanophenyl)porphyrin})(H₂O)].3DMF reportada por Jafarizadeh(2021) en donde presenta sus notables aplicaciones en fotodegradación catalítica de fármacos contaminantes y el MOF (UiO-66) con electrolito de carbonato aplicado por Chilin Li y colaboradores (2018), el cual es capaz de mejorar la reversibilidad de las baterías de litio permitiendo un ciclo ultraestable de revestimiento/desprendimiento de ánodo de Li incluso sobre los 900 ciclos.^[3,4]

Dos categorías de MOMs están a la vanguardia en la investigación de materiales supramoleculares, las cajas metal-orgánicas de coordinación (MOCs) y los armazones metal-orgánicos (MOFs),^[5,6] ambos se dan como resultado de la combinación racional de metales y conectores orgánicos que se “autoensamblan” bajo control estequiométrico y termodinámico generando típicamente un producto único o principal de coordinación.^[7] De forma particular, las MOCs son entidades discretas, solubles y huecas con un solo poro o cavidad interna (porosidad intrínseca). Por su parte, las MOFs son redes poliméricas porosas (porosidad extrínseca), sólidas, infinitas e insolubles. Tales diferencias determinan sus capacidades, limitaciones y los desafíos para su funcionalización. Por ejemplo, aunque la solubilidad de las MOCs permite la investigación detallada de los eventos de reconocimiento molecular y catálisis en solución, una gran ventaja de los MOFs es que combinan multi-porosidad y mayor robustez para una operación óptima en diferentes condiciones.

Si bien los primeros reportes de polímeros de coordinación datan de la segunda mitad de la década de 1950 y los tempranos 1960's, estos no exhibían porosidad permanente, es decir, la red porosa colapsaba tras la evaporación de disolventes de cristalización^[5,8,9] Es así que los materiales metal-orgánicos (MOMs), MOCs y MOFs, no llamaron la atención sino hasta finales del siglo pasado gracias a que se corroboró que estos exhiben porosidad intrínseca o extrínseca permanente.^[5,7]

1.1. Cajas metal-orgánicas.

En contraste con los sólidos extendidos, las cajas metal-orgánicas (MOCs), poliedros metal-orgánicos (MOPs), cápsulas o simplemente cajas, son MOMs discretos o moleculares que poseen una cavidad interna capaz de almacenar huéspedes.^[1,6] En lo que respecta a las MOCs, su construcción relaciona iones metálicos de preferencias de coordinación definidas, con ligantes rígidos que puedan hacer que sus sitios de coordinación converjan en una dirección. Asimismo, la participación de ligantes de bloqueo, centros metálicos semisaturados y moléculas “plantilla” son clave para limitar la expansión estructural de los productos en 2 o 3 dimensiones (polímeros).^[1] El trabajo

pionero de Lehn, Stang, Fujita, y Raymond en los años 90's estableció la utilidad de este enfoque de unión direccional para la generación de numerosas moléculas discretas tridimensionales. Hoy en día, se han construido numerosas arquitecturas metal-orgánicas de diversas topologías y geometrías utilizando estos principios.

Las MOC encuentran su aplicación y atractivo en las particulares cavidades que poseen, las cuales envuelven a huéspedes moleculares que son absorbidos gracias a efectos entrópica y entálpicamente favorables.^[6] Dentro de la caja, el huésped se ve anclado por interacciones electrostáticas como enlaces de hidrógeno, catión-anión e interacciones de apilamiento $\pi \cdots \pi$.^[10] Estas importantes cualidades han hecho de las MOCs estructuras altamente funcionales para el reconocimiento molecular, estabilización de especies reactivas y el transporte de fármacos,^[11-14] con perspectivas en separación de mezclas y catálisis.^[6,15] Recientemente, nuestro grupo informó la síntesis de una caja policationica de coordinación $[\text{Pd}_6\text{L}_8](\text{NO}_3)_{36}$, la cual se forma mediante el autoensamble de un ligante tricationico con iones de paladio(II). Es interesante que esta MOC mostró ser capaz de quimisorber dióxido de azufre (SO_2) de forma irreversible (hasta 6.07 mmol g^{-1} a 1 bar de presión, 298 K, ver sección 4.1).^[15]

1.2. *Armazones metal-orgánicos.*

Los MOFs son materiales metal-orgánicos que podrían ser entendidos como polímeros de coordinación extendidos periódicamente a través de dos o tres dimensiones y que poseen poros a lo largo de toda la red en estado sólido.^[7,16] En 1999, Yaghi y colaboradores informaron la síntesis del llamado MOF-5, una referencia fundamental en esta área, y demostraron que este tipo de sólidos puede permanecer cristalino y poroso aún tras calentarse a 300°C y eliminar disolvente atrapado en sus poros.^[2] A partir de entonces, el diseño de estas arquitecturas extendidas, con base en la conectividad de ácidos carboxílicos y nodos multimetálicos como bloques de construcción, creció de manera exponencial y dio paso al desarrollo de la química reticular.^[16] Para finales de mayo de 2021, se habían contabilizado más de 100,000 estructuras de MOFs en la base de datos cristalográfica de Cambridge CCDC.^[17] Hoy en día, se tiene acceso a materiales con dimensionalidad y tamaño de poro diseñados a modo y conveniencia de acuerdo a aplicaciones específicas. El interés en la obtención de MOFs con estructuras específicas radica en que presentan importantes perspectivas en la industria y el desarrollo tecnológico debido a su importante papel en el almacenamiento y separación de gases, catálisis, aplicaciones biomédicas, detección química, conducción eléctrica, captura de aniones, entre otras funciones.^[18]

En los últimos años, los reportes de MOFs bidimensionales han llamado la atención,^[7] entre los cuales destaca una clase singular de materiales llamados MOF zwitteriónicos (MOF-ZW), los cuales a diferencia de la gran mayoría de MOFs, los MOF-ZW poseen grupos cargados positiva y negativamente en su constitución.^[19] La construcción de MOF-ZW se da a partir de nodos metálicos y ligantes zwitteriónicos, lo que significa que estos ligantes se encuentran funcionalizados con grupos cargados positiva y negativamente; a pesar de ello, los MOF-ZW son neutros en lo que respecta a la suma de sus cargas.^[20] Esta construcción genera gradientes de carga superficial a lo largo de

las placas metal-orgánicas del MOF-ZW. Dicha distribución de carga se da a través de zonas con carga en los ligantes ocupados, de manera que la distancia y distribución de dichas zonas de carga puede ser modulada mediante el diseño racional del ligante zwitteriónico a través de su funcionalización con grupos piridínicos y carboxilatos generalmente.^[19] Estos atributos le confieren a los MOF-ZW propiedades de adsorción, luminiscencia, magnetismo y aplicaciones en fotocromismo; asimismo, el potencial de estos materiales para formar fuertes interacciones electrostáticas enlazantes dentro de sus cavidades, los hace prometedores para adsorber huéspedes aniónicos.^{[20],[21]} Un ejemplo son los MOF ZW presentados por Wriedt y colaboradores, entre los cuales destaca un polímero de coordinación bidimensional generado por la reacción de coordinación entre un ligante tricatiónico con tres carboxilatos terminales y Cd(II), en presencia de bromuros y percloratos como contraiones, este polímero forma capas relacionadas mediante interacciones ligante-perclorato-ligante que generan cavidades fotoreactivas y que modifican la capacidad de este material para absorber CO₂.^[21] Otros ejemplos de MOF-ZW constatan que estos poseen propiedades luminiscentes y su capacidad para formar radicales en presencia de luz UV.^[22,23]

A pesar de que la preparación de MOCs y MOFs es un campo bastante maduro, aún se requieren nuevas estrategias de diseño para lograr la composición deseada, la conectividad y dimensiones de poro de manera predecible. Más importante aún, y más allá de la belleza y la relevancia geométrica de estas dos clases de MOMs, es aún muy difícil programar sus propiedades, funcionalidad y selectividad por huéspedes, en este sentido, superar estas limitaciones es crucial para optimizar su rendimiento en aplicaciones existentes y futuras. Es así que la presente investigación exploró la coordinación de los ligantes tricatiónicos **L^a** y **L^b** hacia metales de transición a fin de formar nuevos MOMs (MOCs y MOFs-ZW) policatiónicos con expectativas en reconocimiento de aniones que podrían ser de interés ambiental, como el naranja de metilo y el rojo Congo, los cuales son conocidos colorantes aniónicos usados en la industria textil y la agricultura.^[24,25]

2. Hipótesis.

Los ligantes tricatiónicos **L^a** y **L^b**, equipados con grupos coordinantes piridina y carboxilato respectivamente, serán capaces de formar estructuras de tipo MOC o MOF-ZW dirigidas mediante el autoensamble de enlaces de coordinación nitrógeno-metal u oxígeno-metal. Los complejos supramoleculares policatiónicos obtenidos exhibirán porosidad intrínseca o extrínseca, cuyos poros cargados positivamente, podrían servir para el reconocimiento de especies ricas en electrones como aniones de interés ambiental.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general.

Obtener estructuras policatiónicas porosas a través de reacciones de coordinación dirigidas por el autoensamble de metales del bloque *d* y dos ligantes catiónicos con grupos coordinantes piridina o carboxilato.

3.2. Objetivos específicos.

- i. Sintetizar el ligante tricationico \mathbf{L}^a a través de una reacción de sustitución nucleofílica entre el 1,3,5-tris(bromometil)benceno y la 4,4'-bipiridina para obtener su forma neutra tribromada ($\mathbf{L}^a(\text{Br})_3$) y posteriormente, mediante una reacción de intercambio iónico dar paso al ligante N-donador con hexafluorofosfato como contraión ($\mathbf{L}^a(\text{PF}_6)_3$).
- ii. Sintetizar el ligante tricationico \mathbf{L}^b a través de una reacción de sustitución nucleofílica entre el 1,3,5-tris(bromometil)benceno y el ácido isonicotínico para obtener su forma neutra tribromada ($\mathbf{L}^b(\text{Br})_3$) y posteriormente, mediante una serie de reacciones de intercambio iónico dar paso al ligante O-donador con hexafluorofosfato ($\mathbf{L}^b(\text{PF}_6)_3$) o nitrato ($\mathbf{L}^b(\text{NO}_3)_3$) como contraión.
- iii. Realizar reacciones de coordinación entre el ligante N-donador $\mathbf{L}^a(\text{PF}_6)_3$ y sales metálicas de $\text{M(II)} = \text{Co(II)}$, Cu(II) y Zn(II) a fin de favorecer la obtención de MOCs de composición general $[\text{M}^{\text{II}}_6\text{L}_8]^{36+}$. Los productos se caracterizarán a través de IR, RMN y DRX de monocristal.
- iv. Realizar pruebas de coordinación a través del ligante \mathbf{L}^b en presencia de distintas contraiones hacia la formación de MOCs o MOFs-ZW con sales de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Zn}(\text{NTf})_2$, esperando elucidar las condiciones sintéticas y específicas necesarias para controlar la formación los productos de coordinación.

4. Resultados y discusión.

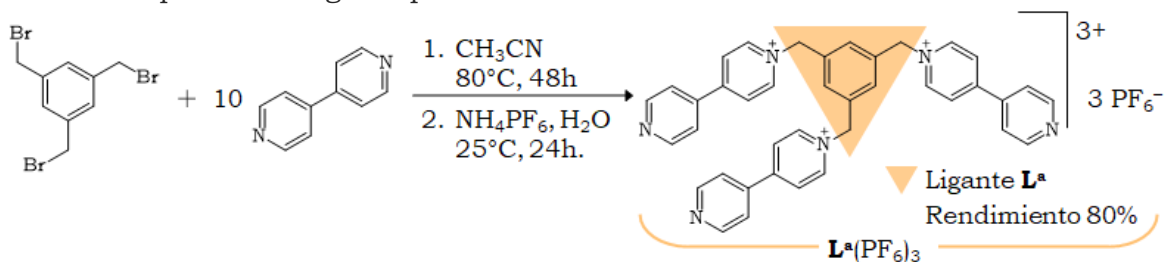
A continuación se describen y discuten los resultados obtenidos del proceso de síntesis de tres cajas de coordinación metal-orgánicas (**ACo**, **ACu** y **AZn**) y cinco polímeros de coordinación de zinc(II) (**BZn-1** a **BZn-5**) obtenidos a través de las respectivas reacciones de coordinación entre los ligantes tritópicos policationicos \mathbf{L}^a y \mathbf{L}^b con distintas sales metálicas de Co(II) , Cu(II) y Zn(II) . Los resultados de estos ensayos se expresan a continuación, divididos en dos secciones en función del ligante empleado.

4.1. Diseño de MOCs de la forma $[\text{M}_6\mathbf{L}_8]^{36+}$

Recientemente, nuestro grupo de investigación informó que el ligante tricationico \mathbf{L}^a estabilizado con tres unidades de NO_3^- como contraion ($\mathbf{L}^a(\text{NO}_3)_3$), el cual posee tres cationes piridinio y tres grupos coordinantes de piridina, puede ser combinado con $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para generar la caja de coordinación $[\text{Pd}_6\text{L}_8](\text{NO}_3)_{36}$, la cual puede ser descrita como un prisma tetragonal constituido por ocho unidades de \mathbf{L}^a , que ocupan las esquinas, y seis átomos de Pd(II) posicionados en el centro de cada una de las seis caras. Esta estructura demostró ser capaz de adsorber SO_2 de forma irreversible (hasta 6.07 mmol g^{-1} a 1 bar de presión, 298 K) debido a un novedoso proceso de quimisorción.^[15] Con miras a expandir en el corto plazo estos estudios y discernir la influencia de distintos metales en el proceso de adsorción, tres cajas metal orgánicas **ACo**, **ACu** y **AZn** fueron sintetizadas a partir de la reacción de coordinación de $\mathbf{L}^a(\text{PF}_6)_3$ con sales de Co(II) , Cu(II) y Zn(II) , respectivamente. Es pertinente señalar que la

caracterización de cajas/cápsulas/jaulas moleculares metal-orgánicas precisa de análisis de espectrometría de masas que corrobore el número de unidades de ligante y centros metálicos que componen la caja molecular en solución. Espectrómetros de masas de electrospray (HR ESI-MS) o con fuente de Cold-Spray (CS-ESI) de última generación han demostrado ser adecuados para tal fin. Los equipos disponibles con fuente de electrospray o cualquier otro método de ionización (ej. Impacto Electrónico (EI-MS), Bombardeo por átomos rápidos (FAB+), Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization-Mass Spectrometry (MALDI-TOF), o Direct Analysis in Real Time (DART)) no fueron útiles para caracterizar las MOCs obtenidas por lo que los datos recabados mediante estas técnicas no son reportados en este trabajo. Si bien se obtuvieron cristales de estos tres compuestos, es pertinente aclarar que la elucidación estructural ha sido desafiante y únicamente se lograron obtener modelos de conectividad en el caso de **ACo** y **ACu**. Los cristales producidos pierden disolvente y cristalinidad con facilidad a temperatura ambiente. Asimismo, éstos difractan débilmente, aún con tiempos de exposición mayores a 60s por “frame/cuadro”, las reflexiones se hallan en el rango de 1.5–2.5 Å, imposibilitando la colección de datos de calidad, obteniendo $R1 = 0.3050$ y 0.3085 y $GooF = 4.846$ y 3.306 .

El ligante $L^a(Br)_3$ (que corresponde al ligante L^a con tres moléculas de bromuro como contraión) fue sintetizado mediante la reacción de sustitución nucleofílica entre el 1,3,5-tris(bromometil)benceno y 4,4'-bipiridina (Esquema 4.1). El producto obtenido es soluble en agua e insoluble en acetona y acetonitrilo. Posteriormente, se realizó el intercambio aniónico usando NH_4PF_6 para producir el derivado $L^a(PF_6)_3$. La solubilidad de esta sal en disolventes orgánicos polares como acetonitrilo, metanol, acetona, DMF y DMSO, permitió llevar a cabo la formación de las MOCs en un medio distinto al agua, la cual compite con el ligante por la coordinación hacia estos metales.^[15,26]



Esquema 4.1 Síntesis del ligante $L^a(PF_6)_3$. Rendimiento final de 80%

Con la finalidad de obtener cajas análogas al precedente de paladio(II) con composición $[M_6L^a_8]^{36+}$, se combinaron 8 equiv. de $L^a(PF_6)_3$ y 6 equiv. de la sal metálica correspondiente en acetonitrilo y la mezcla de reacción se calentó a 60° durante 24h. Como resultado de la reacción de coordinación entre $L^a(PF_6)_3$ y $Co(BF_4)_2$ se obtuvo la caja **ACo**, mientras que el uso de $Cu(OTf)_2$ produjo la MOC **ACu**; ambas caracterizadas mediante análisis elemental, IR-ATR y DRX de monocristal. Finalmente, el producto de la reacción de $L^a(PF_6)_3$ y $Zn(OTf)_2$ fue caracterizado por análisis elemental, IR-ATR y 1H RMN; estos estudios sugieren la formación de la caja **AZn** (*vide infra*).

En lo que respecta al análisis infrarrojo, la comparación del espectro del ligante como $L^a(PF_6)_3$ y las cajas **ACo**, **ACu** y **AZn** nos permitió advertir la presencia del ligante L^a en

todos los casos, así mismo, los contraiones provenientes de la sal metálica OTf⁻ y BF₄⁻ fueron ubicados en los espectros correspondientes, tal como se puede observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Frecuencias de vibración (cm⁻¹) más representativas para el ligante **L^a** y las MOC [M₆**L^a**₈]

	v(C-H)	δ(C-H ₂)	v(C=C)	v(C=N)	v(P-F) ^[27]	v(B-F)	v _{as,s} (S=O)
L^a (PF ₆) ₃	3132, 2983	1473	1644	1597	826	nv	nv
ACo	3043	1475	1642	1543	818	1313	nv
ACu	3068, 2980	1470	1643	1549	814	nv	1250, 1028
AZn	nv	1462	1643	1549	815	nv	1251, 1030

nv = no visible

4.1.1. Estructura molecular de **ACo**.

La caja metal orgánica **ACo** fue cristalizada por difusión lenta de vapor de éter isopropílico hacia una solución de **ACo** en CH₃CN, tras dos semanas en reposo, se obtuvieron monocristales anaranjados que se analizaron mediante DRX de monocristal a 200K. Tras numerosos intentos para llegar a una solución de la estructura, se obtuvieron dos modelos de conectividad, uno con solución en sistema cristalino cúbico y otro monoclinico. A pesar de las diferencias, a nivel molecular, ambas estructuras poseen la misma topología, composición y conectividad. Debido a la menor calidad de los datos de la estructura que cristaliza en el sistema monoclinico, en este informe, esta estructura no se describe.

La estructura **ACo** que cristalizó en el sistema cúbico y grupo espacial F3m̄3 exhibe 96 unidades asimétricas, cada una de ellas compuesta por: 1/3 del ligante **L^a**, 1/4 del centro metálico de Co(II), 1/2 de una molécula de acetonitrilo coordinante, una molécula del contraión PF₆⁻ y 1/2 del contraión BF₄⁻. Las unidades asimétricas están distribuidas en cuatro compuestos de coordinación discretos porosos que involucran seis átomos de Co(II) y ocho unidades del ligante **L^a** coordinados entre sí, lo que da lugar a la MOC **ACo** de composición [Co₆**L^a**₈](PF₆)₂₄(BF₄)₁₂. Cada uno de los ocho ligantes tricatiónicos de la caja **ACo** se encuentran coordinados a través de los átomos de nitrógeno libre de las unidades bipyridina y formando enlaces de coordinación (**L^a**)N→Co(II); los tres brazos conectores de **L^a** se encuentran dispuestos en forma de pinza y orientados hacia la misma dirección con respecto al plano del anillo aromático central (Figura 4.1a).

En lo que respecta a la esfera de coordinación, ésta se conforma por un centro de Co(II) hexacoordinado a seis átomos de nitrógeno de los cuales cuatro corresponden a ligantes **L^a** coplanares, las dos moléculas de acetonitrilo restantes ocupan la posición perpendicular al plano formado por los ligantes **L^a**, dando como resultado una geometría octaédrica (Figura 4.1c). En conjunto, las ocho unidades de **L^a** tricatiónico coordinadas de manera tridentada a los seis átomos de Co(II) dan como resultado una caja o jaula molecular (Figura 4.1b) con carga 36⁺ e isoestructural a la reportada a base de iones de Pd(II). Respecto del balance de cargas, esta MOC es estabilizada por doce moléculas de BF₄⁻ y 24 moléculas de PF₆⁻ (calculadas a partir de la ocupación en la unidad asimétrica), lo que a su vez implica la presencia de 144 moléculas aniónicas por celda unitaria que estabilizan las cuatro cajas de coordinación comprendidas

(Figura 4.1d). Sin embargo, en el modelo de conectividad, solo son visibles 96 unidades de PF_6^- y 32 moléculas de BF_4^- frente a las 48 esperadas por celda unitaria a pesar de que la unidad asimétrica refleja claramente la presencia de media molécula de BF_4^- ; esto está relacionado con el hecho de que no fue posible localizar toda la densidad electrónica con el experimento. En cuanto a la disposición de los contraiones, es posible destacar que todas las moléculas de BF_4^- visibles están localizadas dentro de la MOC y situados justo por detrás del anillo trisustituido de cada conector L^{a} , probablemente esto es motivado por posibles interacciones electrostáticas $\text{F}_3\text{B}-\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}_{(\text{anillo})}$. Las unidades de PF_6^- se encuentran fuera de la cavidad, próximas al nitrógeno de los cationes piridinio y sirviendo como puentes caja- PF_6^- -caja.

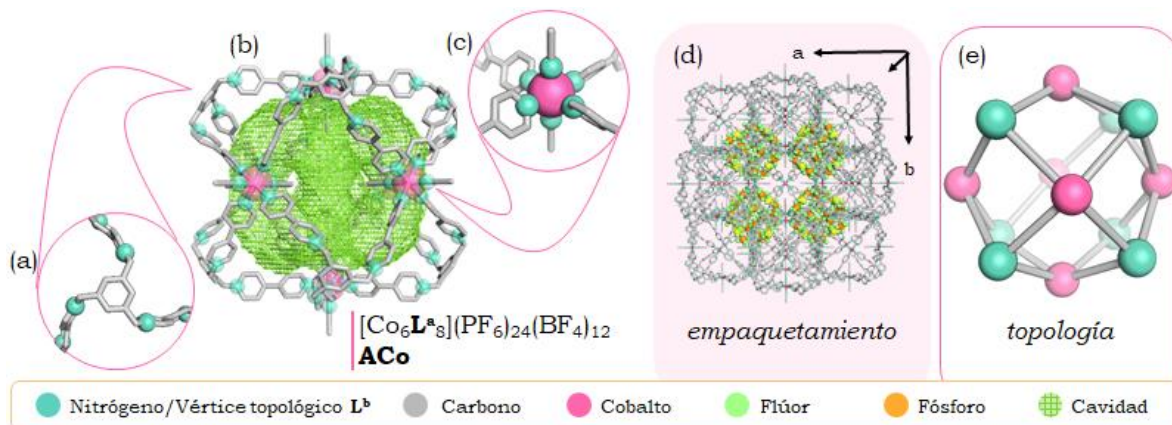


Figura 4.1 (a) Ampliación de **ACo** vista sobre una de las esquinas (anillo aromático, eje de rotación C_3) que muestra la disposición espacial del ligante L^{a} coordinado de manera tridentada. (b) Estructura molecular de **ACo** mostrando en verde el volumen disponible en la cavidad (átomos de hidrógeno y contraiones se omiten por claridad). (c) Perspectiva ampliada de la esfera de coordinación de Co^{II} octaédrica. (d) Vista del empaquetamiento cristalino de **ACo** sobre el plano ab (sistema cúbico y grupo espacial $F3\bar{m}3$). (e) Representación topológica de **ACo**; las líneas grises representan a los brazos de bipyridina de L^{a} , las esferas verdes a los anillos aromáticos del ligante y las de color rosa a los átomos de Co^{II}

Para profundizar en la descripción de la caja **ACo**, se recurrió al análisis topológico a través de la simplificación de sus componentes, traduciéndolos en conectores y vértices topológicos. De esta forma, el ligante L^{a} que forma tres enlaces de coordinación gracias a su naturaleza tridentada, fue sustituido por un conector tritópico, mientras que el centro metálico de Co^{II} , en su versión simplificada (sin considerar dos moléculas de acetonitrilo coordinadas) fue sustituido por un conector tetratópico que funge como vértices topológicos al no contribuir en la estructura del MOC en cuestión. Esta interpretación se llevó a cabo usando el programa ToposPro, el cual sugiere como resultado una topología *rdo* (dodecaedro rómbico),^[28] basado en los dos tipos de vértices definidos por los descriptores topológicos $[4^3]$ y $[4^4]$ que generan una forma única de cara de cuatro vértices (Figura 4.1e).^[29] Gracias a la descripción topológica de la estructura **ACo** podemos afirmar con mayor precisión la presencia de una cavidad interna accesible a través de doce ventanas romboedrales definidas por los brazos conectores del ligante L^{a} y las distancias de coordinación $(\text{L}^{\text{a}})\text{N}\rightarrow\text{Co}^{\text{II}}$. Para esta cavidad se estimó un volumen interno de 2756.9 \AA^3 (Figura 4.1c), el cual representa el 3.5% del volumen total de la celda unitaria y el 6.4% del espacio vacío existente en la celda, el cual corresponde al 55.4% del volumen total.^[30] Esto es particularmente

interesante ya que la presencia de cavidades intra-caja (porosidad intrínseca) suele conferir a estas estructuras propiedades de reconocimiento molecular,^[31] estabilización de huéspedes,^[11,14] catálisis y transporte,^[32,33] y hacen de **ACu** un sistema prometedor en este contexto.

4.1.2. Estructura molecular de **ACu**

Se crecieron cristales azules y prismáticos de la caja **ACu** y tras numerosos intentos para estudiarlos mediante DRX, únicamente fue posible obtener el modelo de conectividad. Al igual que en el caso de la caja **ACo**, la estructura de **ACu** corresponde a un prisma molecular de fórmula $[\text{Cu}_6\text{L}^{\text{a}}_8]^{36+}$ (Figura 4.2b). Esta MOC cristalizó en el sistema cristalino ortorrómbico y en el grupo espacial Fddd. Cada unidad asimétrica consta de dos unidades del ligante **L^a**, 1.5 átomos de Cu(II) y tres moléculas de acetonitrilo coordinantes. Las cajas de coordinación metal-orgánicas **ACu** están compuestas por seis centros metálicos, ocho ligantes **L^a**, 12 moléculas de acetonitrilo coordinado a Cu(II) y una combinación de contraiones triflato y hexafluorofosfato; la caja tiene la composición $[\text{Cu}_6\text{L}^{\text{a}}_8(\text{MeCN})_{12}](\text{PF}_6)_n(\text{OTf})_m$ (con $n+m=36$).

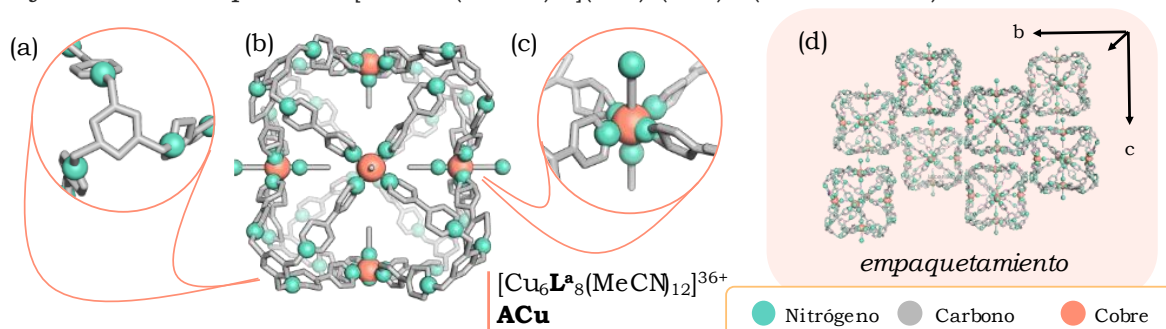


Figura 4.2 Estructura cristalina de **ACu**. (a) Vista sobre una de las esquinas (anillo aromático, eje de rotación C_3) que muestra la disposición espacial del ligante **L^a** coordinado de manera tridentada. (b) Estructura del MOC **ACu** con átomos de nitrógeno y Cu(II) resaltados como esferas, hidrógenos y contraiones omitidos por claridad. (c) Ampliación de la esfera de coordinación de Cu(II) con geometría octaédrica distorsionada. (d) Perspectiva del empaquetamiento cristalino de **ACu** vista sobre el plano bc .

El ligante se encuentra coordinado de manera tridentada a través de los átomos de nitrógeno donadores de los extremos bipyridina de cada brazo conector; encontrándose dispuesto en forma de pinza hacia la misma dirección con respecto al anillo aromático trisustituido (Figura 4.2a). En cada pared de la caja **ACu**, se puede apreciar la esfera de coordinación del centro de cobre(II). La ampliación en la Figura 4.2c permite observar que el ion Cu(II) se encuentra hexacoordinado y con geometría octaédrica distorsionada conformado por cuatro ligantes **L^a** coplanares coordinados a través de los átomos de nitrógeno y dos moléculas de acetonitrilo coordinado a través de los átomos de nitrógeno del fragmento -ciano, dispuestas en la perpendicular al plano formado por los ligantes **L^a**.

Con respecto a las interacciones supramoleculares, no se perciben conexiones directas caja-caja, todas aquellas interacciones que conectan las MOCs de **ACu** se dan a través de alguno de los contraiones. Existen 36 cargas por caja y ocho cajas en la celda unitaria con 32 unidades asimétricas por lo que es necesario que existan nueve

contraiones distinguibles no relacionables mediante operaciones de simetría, de estos nueve contraiones el modelo solo distingue claramente seis moléculas de PF_6^- , las tres moléculas cargadas restantes no fueron exitosamente elucidadas. Estas unidades son los puentes que relacionan las MOC porosas de **ACu** formando una estructura alternada como se puede ver en la Figura 4.2d en donde distinguimos como las MOCs no se encuentran relacionadas vértice–anión–vértice como en el caso de **ACo**, sino que existe un desplazamiento descrito por elementos de simetría de deslizamiento.

4.1.3. Síntesis de la Caja Molecular de **AZn**

Para la obtención de cristales para ser analizados mediante DRX de monocristal, la solución que resultó de la reacción entre ligante $\text{L}^{\text{a}}(\text{PF}_6)_3$ y la sal de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ fue expuesta a la difusión de vapor de éter etílico. Al cabo de dos semanas, los monocristales se formaron.

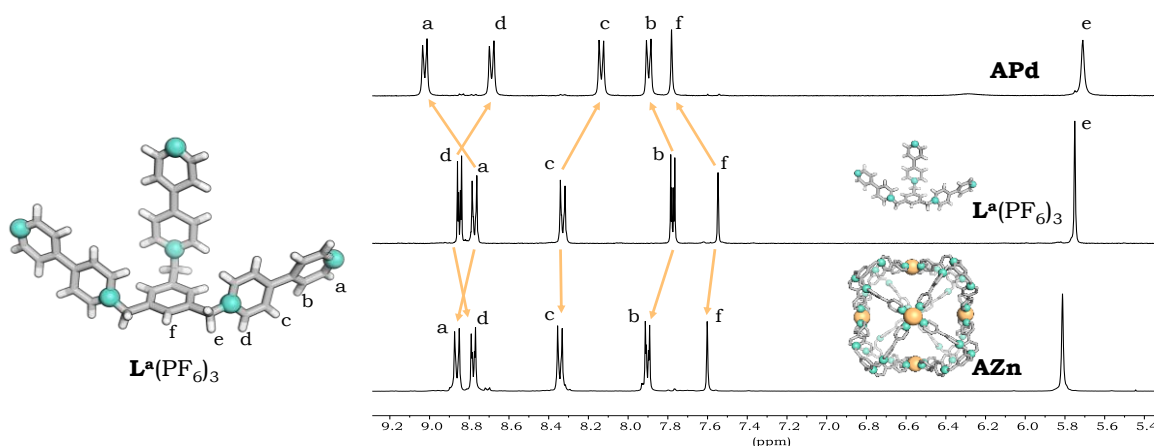
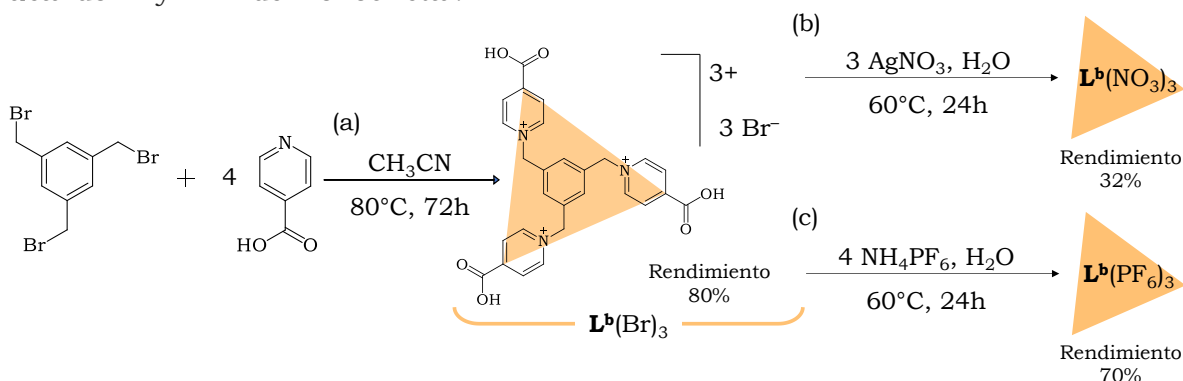


Figura 4.3 Comparación de espectros de ^1H RMN del ligante $\text{L}^{\text{a}}(\text{PF}_6)_3$ (centro) y las cajas de coordinación **APd** (tomado como referencia de un trabajo dentro del grupo de investigación, arriba) y **AZn** (este trabajo, abajo). Espectros obtenidos en CD_3CN a 25°C . La estructura de **AZn** es un modelo computacional (Merck Molecular Force Field, MMFF) basado en las estructuras cristalinas de **APd**, **ACu** y **ACo**.

A pesar de que se realizaron numerosos intentos de análisis mediante DRX de monocristal a 200K, debido a su bajo nivel de difracción, no fue posible obtener datos que permitieran por lo menos la obtención de un modelo de conectividad. Únicamente se pudo determinar que la celda unitaria es tetragonal primitiva (P) y de gran tamaño ($a = 41.73$, $b = 42.00$ y $c = 38.9$ Å). Estas observaciones y características hacen posible asumir que la caja de coordinación **AZn** existe en el cristal. Típicamente, los cristales de cajas metal-orgánicas amplias y porosas exhiben grandes dimensiones de celda, difractan débilmente y pierden cristalinidad con facilidad. Por otro lado, considerando el precedente de una estructura **APd** ($[\text{Pd}_6\text{L}_8](\text{NO}_3)_{36}$, reportada en nuestro grupo), cuyo espectro de ^1H RMN (Figura 4.3), presenta características espectrales y desplazamientos similares de las señales visibles en el espectro de **AZn**, se puede inferir que **AZn** se obtiene como un compuesto único y altamente simétrico. La obtención de las cajas **ACo** y **ACu**, bajo condiciones similares, también sustenta la preparación de la MOC **AZn**.

4.2. Estudio de coordinación de **L^b** y Zn(II).

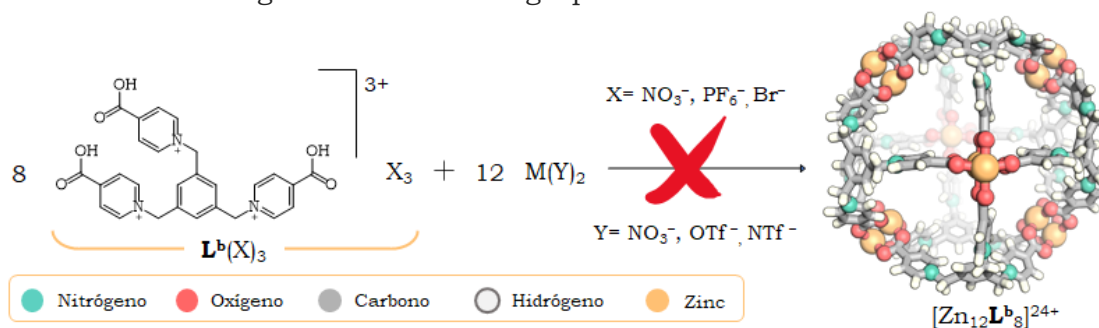
Inspirados por los resultados observados con el ligante **L^a** y la obtención de las cajas metal-orgánicas **ACo**, **ACu** y **AZn**, se propuso el uso de un ligante relacionado a **L^a** que mantuviera la característica de ser policationico tritópico y constituido por un anillo aromático trisustituido en las posiciones 1, 3, 5. Fue así que se diseñó el conector tricationico **L^b**, cuya forma neutra estabilizada por tres contraiones de bromuro fue sintetizada a través de la reacción entre el 1,3,5-bromometil-benceno y ácido isonicotínico (Esquema 4.2a). El producto correspondiente **L^b(Br)₃** es soluble en H₂O y DMSO e insoluble en MeOH, acetona, DMF y acetonitrilo. Posteriormente el ligante **L^b(Br)₃** fue sometido a reacciones de metátesis aniónica para obtener los compuestos **L^b(NO₃)₃** y **L^b(PF₆)₃** que corresponden al ligante **L^b** con contraiones de nitrato y hexafluorofosfato, respectivamente. Mientras que **L^b(NO₃)₃** (Esquema 4.2b) es soluble en H₂O y DMSO e insoluble en DMF, MeOH, MeCN y acetona, **L^b(PF₆)₃** (Esquema 4.2c) es insoluble en DMSO, H₂O, DMF, DMA, MeOH, acetona y MeCN. El ligante **L^b(Br)₃** fue caracterizado mediante IR y RMN, **L^b(NO₃)₃** a través de IR, RMN, AE y TGA y **L^b(PF₆)₃** usando IR y DRX de monocristal.



Esquema 4.2 Ruta sintética de los ligantes (a) **L^b(Br)₃**, (b) **L^b(NO₃)₃** y (c) **L^b(PF₆)₃**.

Tras la elucidación del ligante **L^b** procedimos con las reacciones de coordinación con sales de Cu(II) y Zn(II). Las pruebas de coordinación se realizaron siguiendo el método heurístico de ensayo y error, manteniéndolas dentro del esquema de condiciones ya probadas (ej. síntesis solvotermal en DMF) para la formación de cajas de coordinación y armazones metal-orgánicos construidos con ligantes carboxilatos y iones de cobre(II) y zinc(II).^[34,35] En principio, se puede pensar que el grupo carboxilato es capaz de coordinarse de múltiples maneras ya sea como ligando quelante o puente, de manera monodentada o bidentada y capaz de unirse e inducir diferentes números de coordinación a varios cationes metálicos; estas posibilidades resultarían en una variedad de compuestos.^[36,37] Sin embargo, diversos estudios demuestran una predisposición de ligantes carboxilato multitópicos a formar clústeres a partir de enlaces de coordinación tipo puente bidentado en forma de una rueda de paletas [M^{II}₂(μ-O₂CR)₄] (“*metal paddle wheel clusters*”) en presencia de distintos metales del bloque d (M(II) = Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II)),^[38,39] los cuales en este arreglo exhiben una geometría de pirámide de base cuadrada. Debido a esta tendencia es común encontrar ejemplos de MOCs con ligantes donadores de oxígeno en carboxilatos terminales que formen ruedas de paletas.^[34,40] Con base en este comportamiento, se

esperaba que el ligante \mathbf{L}^b fuese capaz de formar una caja de coordinación metal-orgánica con composición $[\text{M}^{II}_{12}\mathbf{L}^b_8]^{24+}$ ($\text{M}(\text{II}) = \text{Cu}(\text{II})$ o $\text{Zn}(\text{II})$) incorporando unidades tipo *metal paddle wheel clusters* con átomos de cobre(II)/zinc(II) pentacoordinados, los cuales a su vez presentarían una esfera de coordinación con geometría pirámide de base cuadrada (los oxígenos de los carboxilatos en la base y la posición axial ocupada por una molécula de disolvente). Todas las reacciones realizadas con sales de $\text{Cu}(\text{II})$ produjeron sólidos amorfos e insolubles, soluciones coloridas y aparentemente mezclas de productos. En algunos casos se obtuvieron cristales de compuestos monometálicos sin relevancia en el contexto del presente proyecto de maestría. Por otro lado y con la intención de obtener la MOC $[\text{Zn}_{12}\mathbf{L}^b_8]^{24+}$ se realizaron numerosas pruebas de coordinación con $\mathbf{L}^b(\text{NO}_3)_3$, $\mathbf{L}^b(\text{PF}_6)_3$ y $\mathbf{L}^b(\text{Br})_3$ en presencia de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Zn}(\text{NTf})_2$ y usando mezclas de disolventes como DMF, H_2O , MeCN, MeOH y formamida en condiciones variadas de temperatura y pH. En varios casos, de estas primeras pruebas se obtuvieron cristales que se analizaron mediante DRX de monocristal, IR y RMN (un par de casos de productos solubles). Los resultados de las reacciones de coordinación para la obtención de la MOC $[\text{Zn}_{12}\mathbf{L}^b_8]^{24+}$ aunque infructíferos no fueron insatisfactorios (Esquema 4.3), ya que el control de las reacciones y los análisis realizados nos permitieron vislumbrar el potencial del ligante \mathbf{L}^b para formar redes metal-orgánicas catiónicas o zwitteriónicas y amplía las posibilidades de investigación de sistemas metal-orgánicos en nuestro grupo.



Esquema 4.3. Representación del esquema de reacciones realizadas para llegar a la MOC $[\text{Zn}_{12}\mathbf{L}^b_8]^{24+}$.

Los sistemas contemplados en este estudio de coordinación están basados en las pruebas de síntesis y combinaciones de condiciones previamente mencionadas. Considerando los resultados que se obtuvieron de cada una de ellas, se mantuvieron y extendieron los estudios sobre aquellas rutas que mostraron resultados espectroscópicos deseables y alentadores; por ejemplo, entendiéndose como deseable aquellas soluciones traslúcidas con potencial de formar cristales óptimos para ser analizados mediante DRX de monocristal. De esta manera, integramos un estudio de coordinación constituido, en términos generales, por once distintas reacciones metal-ligante que produjeron cinco complejos metal-orgánicos distintos (Tabla 4.2): dos compuestos de coordinación molecular definidos como **BZn-1** y **BZn-2**, dos polímeros de coordinación unidimensionales **BZn-3** y **BZn-4** y un polímero de coordinación bidimensional **BZn-5** (considerado como MOF-ZW “Zwitterionic Metal-Organic Framework”). Estos fueron obtenidos a través de cuatro metodologías distintas, identificadas por la temperatura de reacción a la que fueron sometidas. Los cinco

compuestos de coordinación fueron caracterizados mediante FTIR ATR y DRX de monocristal.

Tabla 4.2. Relación de las reacciones realizadas y el producto obtenido, especificando la temperatura de reacción y los precursores empleados $L^b(NO_3)_3$, $L^b(PF_6)_3$ o $L^b(Br)_3$ y $Zn(NO_3)_2$, $Zn(OTf)_2$ o $Zn(NTf)_2$

	$L^b(PF_6)_3$	$L^b(Br)_3$		$L^b(NO_3)_3$
	80°C	25°C	60°C	80°C
$Zn(NO_3)_2$	BZn-1	BZn-4	BZn-4	BZn-5
$Zn(OTf)_2$		BZn-2	BZn-3	BZn-4*

*Reacción realizada usando $Zn(OTf)_2$ y $Zn(NTf)_2$ como precursores metálicos

Este análisis nos permitió vislumbrar que las condiciones, como temperatura y disolvente, no son los únicos factores que influyen en la construcción de sólidos extendidos formados por L^b , y que incluso, el papel de los contraiones parecer ser el determinante en el diseño controlado de las arquitecturas de coordinación metal-orgánicas **BZn-1–BZn-5**. Por otro lado, cabe resaltar que, para cada sistema, se identificó un producto único y todas las veces que fueron repetidas estas reacciones no se observaron variaciones en la estructura final; de ello, podemos afirmar que estas son altamente selectivas y reproducibles bajo las condiciones específicas encontradas. Los compuestos de coordinación **BZn-1–BZn-5**, fueron analizados mediante RMN, IR, análisis elemental y DRX de monocristal.

El análisis de espectroscopía infrarroja en los ligantes usados nos confirmó la presencia del ligante a través de sus señales representativas, así como el fortuito cambio de contraíón realizado. La comparación de estas señales con las obtenidas de los compuestos **BZn-1–BZn-5**, nos confirma la presencia del ligante L^b y su coordinación, al observar la desaparición de la señal $\nu(C=O)$ alrededor de 1700 cm^{-1} y la presencia de las señales entre 1655 cm^{-1} y 1556 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carboxilato coordinado. Por otro lado, las señales alrededor de 1350 cm^{-1} corresponden a un estiramiento $\nu(C-O)$, no visible en los ligantes libres. Esta señal nos habla de un modo de coordinación no homogéneo en los brazos del ligante, sugiriendo que solo uno o dos de los tres carboxilatos coordinantes se encuentra enlazado. Cabe destacar que la diferencia entre las señales $\nu_{as,s}(COO)$ nos permiten predecir el modo de coordinación presente en los carboxilatos al compararlos con el Δ iónico.^[36,41,42]

Tabla 4.3 Frecuencias de vibración (cm^{-1}) más representativas para los ligantes $L^b(Br)_3$, $L^b(NO_3)_3$ y $L^b(PF_6)_3$.

	$\nu(C-H)$	$\nu(C=O)$	$\nu_{as,s}(COO)$	$\nu(C-O)$	$\nu(N-O)$	$\nu(P-F)$
$L^b(NO_3)_3$	3063, 2997	1717	Nv	nv	1280	nv
$L^b(PF_6)_3$	3057	1718	Nv	nv	nv	833
$L^b(Br)_3$	3035	1725	Nv	nv	nv	nv
BZn-1	3059	nv	1612, 1510	1362	1310	814
BZn-2	3047	nv	1655, 1506	1358	nv	nv
BZn-3	3041	nv	1623, 1505	1362	nv	nv
BZn-4	3038	nv	1622, 1506	1355	1240	nv
BZn-5	3038	nv	1622, 1504	1360	1298	nv

nv: no visibles.

4.2.1. Estructuras moleculares **BZn-1** y **BZn-2**

El complejo de coordinación molecular **BZn-1** fue sintetizado a partir del ligante $\mathbf{L}^b(\text{PF}_6)_3$ y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ en $\text{H}_2\text{O}:\text{DMF}$ 1:1 a 80°C . **BZn-2** produce monocristales a partir de la reacción de $\mathbf{L}^b(\text{Br})_3$ y $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, esto demuestra que la fuerza directriz que define la dimensionalidad del complejo está fuertemente relacionada con la identidad del contraión. Por otro lado es interesante destacar que todos los experimentos con $\mathbf{L}^b(\text{PF}_6)_3$ dan como resultado únicamente compuestos de coordinación discretos; este comportamiento podría estar relacionado con una aparente gran afinidad del sistema benceno-tricatiónico por el anión PF_6^- . Existen diversos cationes orgánicos tripodales que funcionan como receptores eficientes del anión PF_6^- . En nuestro caso, se observó que en los compuestos **BZn-1** y la estructura de $\mathbf{L}^b(\text{PF}_6)_3$, los tres brazos carboxilato del ligante poseen una distribución de pinza (todos orientados por encima o por debajo del anillo aromático central). En estos cristales se encontraron dos unidades de ligante encapsulando el anión PF_6^- , este patrón estructural no está presente en ningún compuesto de mayor dimensionalidad. Esto último sugiere que la afinidad del ligante por el anión PF_6^- impide la formación de estructuras poliméricas y extendidas.

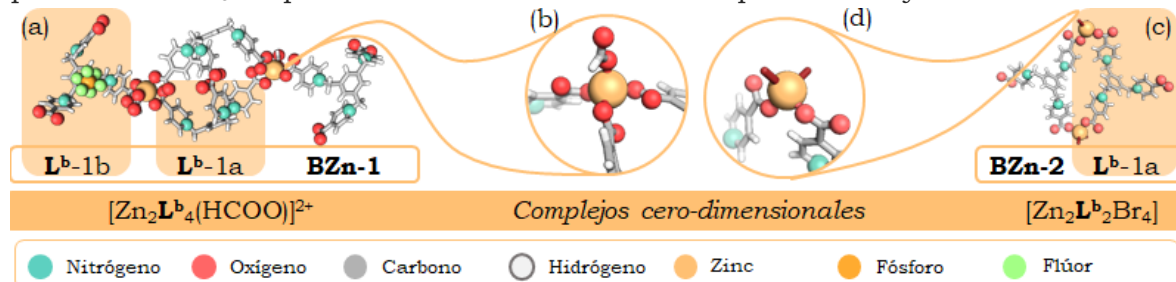


Figura 4.4 Complejos moleculares. (a) dos unidades de **BZn-1** resaltando la presencia de ligantes con conectividad desigual \mathbf{L}^b-1a y \mathbf{L}^b-1b . (b) Acercamiento a la esfera de coordinación tetraédrica distorsionada. (c) Ampliación de la esfera de coord. (d) Estructura de **BZn-2** remarcando la presencia de un único ligante \mathbf{L}^b-1a .

El compuesto de coordinación denotado como **BZn-1** cristalizó en un sistema monoclinico bajo el grupo espacial $P 2_1/c$, dicho grupo se repite en todos los complejos de **BZn-1** a **BZn-4**. La celda unitaria de **BZn-1** contempla cuatro unidades asimétricas relacionadas mediante un plano de deslizamiento c , un eje tornillo 2_1 y un centro de inversión; las unidades asimétricas están constituidas por dos moléculas de \mathbf{L}^b (\mathbf{L}^b-1a y \mathbf{L}^b-1b), un centro metálico de $\text{Zn}(\text{II})$, una unidad de formiato coordinante, media molécula de PF_6^- y disolvente acuoso (Figura 4.4a).

Para la descripción del ligante \mathbf{L}^b en este compuesto y los posteriores, mencionamos que la posición de los tres brazos conectores estará definida por dos factores: el ángulo $\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}$ y la torsión del fragmento piridinio con respecto al anillo aromático central trisustituido. En \mathbf{L}^b-1a los metilenos sustituyentes poseen un ángulo de 111° , 111° y 111° ; mientras que la torsión para cada uno de estos brazos corresponde a 74° , 148° y 106° , respectivamente. La segunda unidad \mathbf{L}^b-1b posee tres metilenos con ángulos de 111° , 108° y 112° ; los ángulos de torsión de estos brazos son de 90° , 115° y 156° , respectivamente. Lo que implica que tanto en \mathbf{L}^b-1a como en \mathbf{L}^b-1b existe una

distribución tipo pinza de los brazos conectores del ligante, es decir, todos se mantienen sobre el mismo plano (torsión < 180°).

La conectividad de los ligantes L^b en el complejo de coordinación está definida por los carboxilatos terminales, de manera que para L^b -1a existen dos extremos conectores enlazados a Zn(II) mediante enlace de coordinación monodentado a través de dos oxígenos pertenecientes a dos extremos de carboxilato; mientras que L^b -1b se encuentra enlazado únicamente a través de un oxígeno mediante un enlace monodentado O-Zn. Adicionalmente destacamos la presencia de un segundo ligante de “bloqueo” correspondiente a una molécula de formiato coordinada a través de un átomo de oxígeno monodentado al átomo de zinc. La presencia de formiato puede ser atribuida a la reacción de hidrólisis de DMF bajo las condiciones de reacción (agua, 80°C).^[43]

Ahora que conocemos todos los ligantes y átomos conectores es posible describir la esfera de coordinación de Zn(II), visible en la Figura 4.4b, la cual está formada por dos enlaces de coordinación de zinc a los oxígenos del ligante L^b -1a, un enlace dirigido al átomo de oxígeno proveniente de L^b -1b y un último enlace O-Zn al formiato coordinado, formando una esfera tetraédrica distorsionada. El grado de distorsión será evaluado a lo largo de este trabajo a través de la suma de los seis ángulos independientes que describen a una conformación tetraédrica, de manera que un tetraedro ideal posee un ángulo interno de 109° por lo que la suma de sus ángulos descriptores es de 657°; en el caso de **BZn-1** la suma de los ángulos es de 656.61 con una desviación estándar de 6°.^[44]

En lo que respecta a la composición del complejo **BZn-1**, este consta de cuatro ligantes L^b identificados como L^b -1a y L^b -1b (en donde L^b -1a corresponde al ligante bidentado y L^b -1b se refiere al ligante monodentado) y dos centros metálicos de cobre(II). La estructura de **BZn-1** está descrita por dos L^b -1a centrales cuyos brazos conectores se ven encontrados en dos átomos de Zn(1) formando una pequeña cavidad L^b -1a-Zn(1)- L^b -1a-Zn(1) que envuelve el centro de inversión que relaciona a las dos unidades L^b -1a. Adicionalmente existen dos moléculas de L^b -1b conectadas por un único extremo dejando los dos carboxilatos restantes libres formando el complejo $[Zn_2L^b_4(HCOO)]^{2+}$; es interesante observar que, aunque el compuesto de coordinación es una estructura discreta cuyos enlaces se ven limitados a los previamente mencionados, este forma una segunda cavidad análoga a L^b -1a-Zn(1)- L^b -1a-Zn(1) con una molécula de PF_6^- central cuyas interacciones electrostáticas funcionan como fuerza de unión, formando una estructura unidimensional (Figura 4.5a) que entrelaza los complejos puntuales a través de interacciones electrostáticas que aprovechan la característica catiónica del compuesto coordinado. Otra interacción supramolecular presente en **BZn-1** son las interacciones tipo $\pi \cdots \pi$, las cuales son capaces de formar una red bidimensional que se extiende a lo largo de los ejes b y c, formando una placa (Figura 4.5b) con curvaturas en zigzag. Esta interacción $\pi \cdots \pi$ desplazada se da entre dos moléculas de L^b -1b entre el anillo central trisustituido y un fragmento piridinio adyacente que no se encuentra coordinado por el extremo carboxilato.

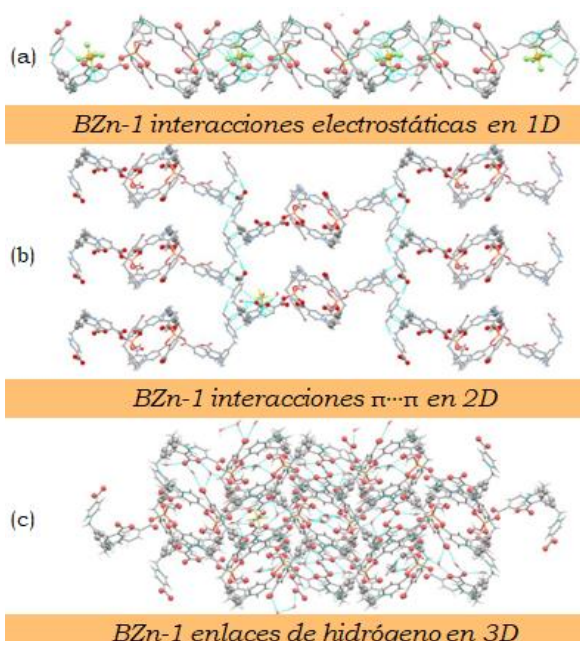


Figura 4.5. Relación de la dimensionalidad supramolecular en **BZn-1** a partir de interacciones a) electrostáticas, b) $\pi \cdots \pi$ y c) de enlace de hidrógeno

Es interesante mencionar que, en lo que respecta a los enlaces de hidrógeno, estos existen en dos tipos, ambos protagonizados por moléculas de agua como especies donadoras de enlace de hidrógeno dado que la molécula **L^b** no posee hidrógenos enlazados a átomos electronegativos, los aceptores de estas interacciones son los oxígenos de los carboxilatos terminales de **L^b** y otras moléculas de agua adyacentes. Ya que cada molécula de agua forma de uno a tres enlaces de hidrógeno con otras moléculas de agua o con unidades del ligante, estas interacciones dan como resultado una red tridimensional supramolecular (Figura 4.5c) a través de enlaces de hidrógeno ligante-agua-ligante.

Finalmente, y como análisis de carga y contraiones en el sólido extendido, reconocemos que el complejo $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{b}}_4(\text{HCOO})]^{2+}$ posee un único contraión PF_6^- . Un análisis más detallado a partir de FTIR ATR nos permite proponer la posibilidad de que exista nitrato en la muestra y que durante el refinamiento de la estructura no se haya podido ubicar y asignar densidad electrónica para este anión; la eliminación de densidad electrónica residual ocurrió debido al uso de la herramienta SQUEEZE. El espectro de infrarrojo de **BZn-1** muestra la señal correspondiente a $\nu(\text{N}-\text{O})$ en 1362 cm^{-1} , la cual domina el espectro (Figura 8.1).

Por otro lado, el complejo molecular **BZn-2** puede ser descrito como un macrociclo dinuclear de fórmula general $[\text{Zn}(\text{Br}_2)_2\text{L}^{\text{b}}_2]$, el cual posee cuatro unidades asimétricas relacionadas a través de un plano de deslizamiento c , un eje de tornillo 2_1 y un centro de inversión generado por los dos primeros. Cada unidad asimétrica está constituida por una molécula de ligante **L^b-2a**, un centro metálico de Zn(II), dos bromuros coordinantes y dos moléculas de agua (Figura 4.4d). La conectividad del ligante está definida por la unión de dos carboxilatos que forman un enlace de coordinación monodentado con el centro metálico. La esfera de coordinación de Zn(II) (Figura 4.4c) exhibe una geometría tetraédrica distorsionada conformada por los oxígenos O(1) y O(6) de **L^b** y dos bromuros Br(1) y Br(2) coordinantes. La suma de los ángulos que definen la conformación es de 655° con una desviación de 6° en contraste con los 657° que se aprecian en una geometría tetraédrica ideal.

En el cristal, la estructura macrocíclica con fórmula $[\text{Zn}_2\text{L}^{\text{b}}_2\text{Br}_4]$ está rodeada de moléculas de agua que sirven de puentes **L^b-H₂O-L^b** asociados mediante enlaces de hidrógeno liderados por moléculas de H₂O a lo largo de los tres ejes cristalográficos; cabe destacar que aunque no es posible medir con certeza los enlaces de hidrógeno

presentes en el complejo **BZn-2** (debido a que los átomos de hidrógeno se modelan), es importante destacar que la distancia $O_{\text{donador}} \cdots O_{\text{aceptor}}$ de todas las interacciones H_2O-L^b-2a no supera los 2.9 Å, lo cual sugiere que estas interacciones son de intensidad moderada a fuerte.^[45]

4.2.2. Estructuras unidimensionales **BZn-3** y **BZn-4**

Los polímeros de coordinación **BZn-3** y **BZn-4** cristalizan bajo el mismo grupo espacial ($P2_1/c$) y poseen volúmenes de celda equivalentes (3004.99 Å³ y 2977.4 Å³ respectivamente), la diferencia más apreciable entre estos compuestos es que **BZn-3** posee una geometría en zig-zag y **BZn-4** tiene una distribución helicoidal. El polímero de coordinación **BZn-4** destacó durante el proceso de síntesis por ser aquel arreglo que más veces se repetía; mostrándose en sistemas que contenían nitratos en el medio (a excepción de sistemas con NO_3^- y PF_6^-) tanto a temperatura ambiente como en calentamiento a 60° y 80°. En la esfera de coordinación de estas estructuras helicoidales es posible observar la prevalencia de una molécula de NO_3^- coordinado. Por su parte **BZn-3** es observado en sistemas en los que no existe NO_3^- ni PF_6^- en el medio, por lo que la posición vacante en la esfera de coordinación se ve sustituida por una molécula de bromuro coordinante. Esta diferencia en ligantes de bloqueo generada por los contraiones en la mezcla de reacción nos lleva a intuir que la distribución helicoidal o zig-zag del polímero está fuertemente influenciada por los contraiones.

El polímero unidimensional en zig-zag **BZn-3** (Figura 4.6a) está dispuesto en una celda unitaria cuya unidad asimétrica comprende una unidad del ligante **L^b-3a**, un átomo de zinc, un bromuro coordinante, una molécula de agua coordinada y un contraión no identificado. El ligante **L^b-3a** posee una distribución desigual en la dirección de los tres brazos conectores del ligante **L^b-3a**, de manera que los dos extremos que se encuentran sobre el plano definido por el anillo aromático trisustituido, se encuentran coordinados a zinc, mientras que el conector dispuesto por debajo del plano no presenta enlaces de coordinación.

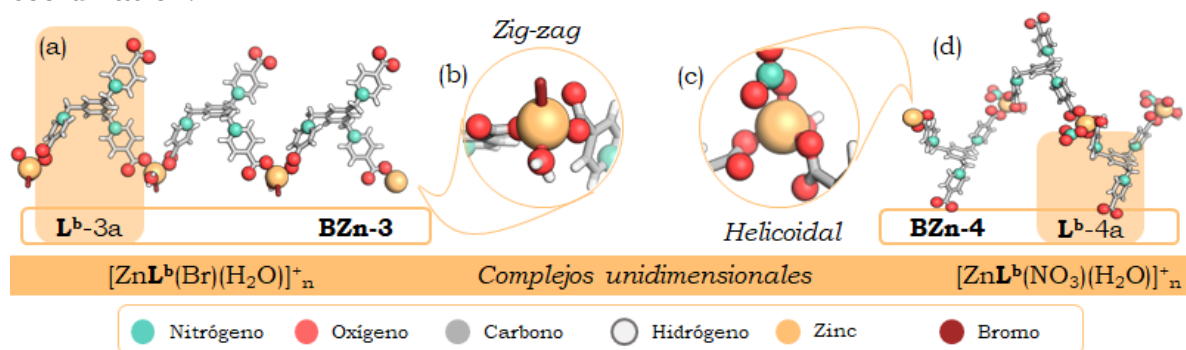


Figura 4.6 Complejos unidimensionales. (a) Fragmento de la estructura unidimensional en zig-zag **BZn-3** representado por tres unidades asimétricas enlazadas. (b) Acercamiento a la esfera de coordinación tetraédrica de **BZn-3**. (c) Acercamiento a la esfera de coordinación de **BZn-4**. Átomos de nitrógeno, oxígeno y zinc resaltados como esferas. (d) Fragmento del polímero unidimensional helicoidal **BZn-4**, que comprende tres unidades asimétricas enlazadas.

En lo referente a la esfera de coordinación (Figura 4.6b), esta posee una geometría tetraédrica distorsionada, cuyos enlaces de coordinación corresponden a dos enlaces

Zn–O provenientes de dos de los carboxilatos de **L^b-3a**, un enlace Zn–OH₂ y una última conexión Zn–Br. El grado de distorsión no puede ser evaluado dado que se trata de un modelo de conectividad. En lo que respecta a las interacciones supramoleculares, **BZn-3** forma un enrejado bidimensional a través de un enlace de hidrógeno dado entre el carboxilato no coordinante de **L^b-3a** y la molécula de agua coordinada.

El polímero de coordinación helicoidal **BZn-4** (Figura 4.6d) presenta un único ligante **L^b-4a** con conectores con disposición desigual con respecto al anillo aromático central; esta distorsión está descrita por la torsión de 91°, 294° y 114°, para cada brazo conector. En cuanto a la esfera de coordinación (Figura 4.6c), esta es tetraédrica distorsionada y posee una suma de ángulos de 657° con una desviación de 9°. A nivel supramolecular destacan los enlaces de hidrógeno, los cuales se extienden en las tres dimensiones a través de una compleja red de cuatro tipos de interacciones según la naturaleza de los donadores (H₂O libre y H₂O coordinado) y los aceptores (H₂O libre, NO₃⁻ y COO⁻ de **L^b-4a**).

4.2.3. Estructura bidimensional **BZn-5**.

El compuesto de coordinación bidimensional **BZn-5** fue obtenido por primera vez tras la reacción de coordinación de **L^b-Zn** en presencia de bromuros y nitratos en un sistema de rampa de calentamiento a 80°C. Tras una serie de experimentos y repeticiones observamos que la formación de este polímero es reproducible y está condicionado a la presencia de nitratos en un medio sometido a rampa de calentamiento a 80°C; **BZn-5** no pudo ser obtenido en presencia de hexafluorofosfato, triflato o triflimida. Al mismo tiempo, la temperatura es un factor clave, ya que favorece la formación de formiatos a partir de DMF; esta molécula parece ser de vital importancia ya que forma parte de la esfera de coordinación en todos los ejemplos obtenidos. Adicionalmente, se menciona que los cristales analizados mediante DRX de monocristal fueron logrados en un sistema diferente a todos los usados previamente (H₂O:DMF 1:1).

El polímero **BZn-5** es la única estructura obtenida en un sistema diferente a los mencionados anteriormente, este compuesto monoclinico con grupo espacial $P2_1/n$, por lo que tenemos una celda unitaria compuesta por cuatro unidades asimétricas relacionadas por un eje 2₁, un plano de deslizamiento n y un centro de inversión. Cada unidad asimétrica consiste en un ligante **L^b-5a**, un átomo de Zn(II), una molécula de formiato coordinante y una molécula de nitrato como contraión. La conectividad de **L^b-5a** resulta discordante a todos los ejemplos previos. En esta ocasión se muestra una coordinación monodentada en el átomo de oxígeno de cada uno de los tres carboxilatos disponibles. La esfera de coordinación del átomo de zinc posee una geometría tetraédrica distorsionada, compuesta por los tres oxígenos provenientes de tres unidades de **L^b-5a** y un cuarto enlace de coordinación en el que participa un átomo de oxígeno de una molécula de formiato. La distorsión de la esfera de coordinación fue menor que en todos los ejemplos mostrados, con una suma de 656° y una desviación de 4°.

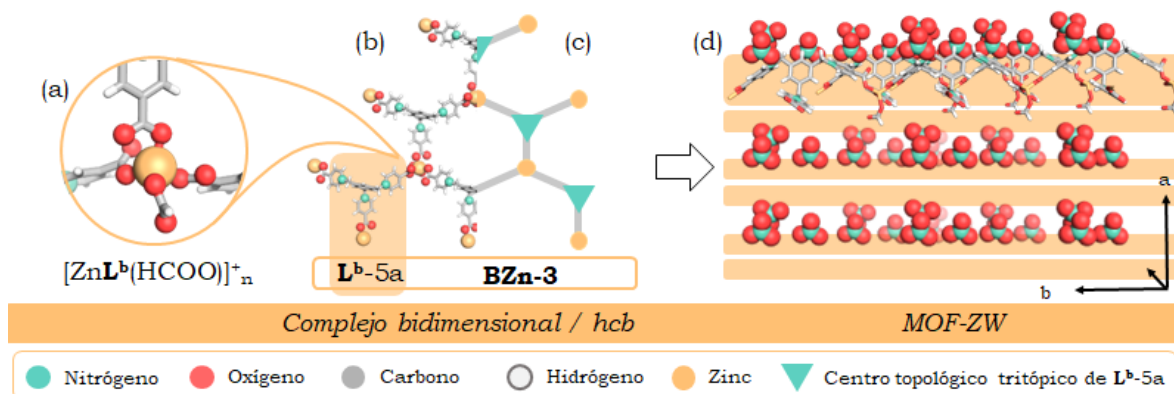


Figura 4.7. Complejo bidimensional. (a) Acercamiento a la esfera de coordinación de **BZn-5**. (b) Estructura bidimensional con el ligante **L^b-5a** resaltado con fondo obscurecido. (c) Topología de **BZn-5** conector de **L^b-5a** representado por triángulos azules. (d) Representación del MOF-ZW evidenciando la presencia de dos placas de **BZn-5** encontradas. Átomos de nitrógeno, oxígeno y zinc resaltados como esferas.

La distribución de esta estructura corresponde a un polímero de coordinación bidimensional que se extiende sobre el plano *ac* obedeciendo una topología *hcb* (por su abreviación en inglés “*honeycomb*”). El arreglo “*honeycomb*” se caracteriza por formar ciclos de seis miembros (descriptor topológico [6³]), en donde la molécula de **L^b-5a** está representada por un conector tritópico al igual que el centro metálico de Zn(II), a pesar de que posee cuatro enlaces, esto es debido a la presencia de la molécula de formiato la cual tiene un papel de vértice topológico. Este enrejado bidimensional posee una deficiencia de carga correspondiente a una unidad de carga positiva por unidad asimétrica.

Lo interesante de **BZn-5** radica en que siendo un polímero bidimensional metal-orgánico, el arreglo supramolecular generado a través de interacciones electrostáticas y enlaces de hidrógeno mediados por los aniones nitrato, resulta en una estructura tridimensional aparentemente porosa y permanentemente cristalina como ocurre con los enrejados metal-orgánicos, MOFs. En este sentido, los análisis de difracción de polvos (PXRD) de sólido microcristalino y monocristales triturados de **BZn-5** exhiben difractogramas análogos. Asimismo, se obtuvieron los difractogramas de muestras de **BZn-5** calentadas a 60°C bajo vacío dinámico y otras expuestas a intercambio de disolvente con acetona, los difractogramas indican que la cristalinidad es retenida. Aunado a esto, este MOF clasifica como un enrejado metal-orgánico zwitteriónico (MOF-ZW) debido a que los conectores orgánicos son zwitteriónicos, coexisten grupos carboxilato y piridinio. Entonces, el MOF-ZW consiste en un enrejado bidimensional policatiónico estabilizado electrostáticamente por un manto de iones NO₃⁻ fijados por enlaces de hidrógeno, formando una estructura de capas que alterna dos unidades extendidas del polímero policatiónico **BZn-5** y una capa de NO₃⁻ que compensan la carga de las dos redes que los cubren. La distribución de las moléculas de NO₃⁻ permite la formación de canales de 565.93 Å por celda unitaria, correspondiente al 18% en volumen de espacio vacío. Estos atributos sugieren perspectivas interesantes para este MOF-ZW, relacionadas con la captura o remoción de contaminantes; tales aplicaciones

han sido observadas en ejemplos de enrejados de la misma naturaleza los cuales han demostrado ser capaces de adsorber fármacos,^[46] gases y contaminantes.^[22,47]

5. Conclusiones.

Los ligantes tricatiónicos **L^a** y **L^b** resultaron capaces de formar estructuras metal-orgánicas policatiónicas mediante enlaces de coordinación nitrógeno-metal u oxígeno-metal. Resaltando que, aunque el ligante **L^a** genera cajas de coordinación (MOCs), no se observaron estructuras de este tipo al emplear el ligante **L^b**, sino que se obtuvieron primordialmente polímeros.

Primeramente, fue demostrado que el ligante **L^a** tiende a formar MOCs en presencia de metales del bloque d, esto a pesar de que las condiciones de reacción para formar los complejos con iones de Co(II), Cu(II) y Zn(II) no fueron idénticas. En este sentido, es relevante que la formación de prismas moleculares formados por 6 iones metálicos y 8 unidades de **L^a**, que se había observado por nuestro grupo para Pd(II), se puede extender a otros metales de transición. Esto abre la posibilidad para introducir nuevas propiedades en este tipo de MOCs únicamente mediante la incorporación de distintos metales como Ni(II).

Por su parte, cinco complejos de coordinación fueron obtenidos a partir de la coordinación de **L^b** y Zn(II), los cuales incluyen dos compuestos moleculares, dos polímeros unidimensionales y un polímero bidimensional que se asocia en tres dimensiones gracias a interacciones con contraiones; ésta última estructura puede ser considerada como un MOF-ZW. Los resultados estructurales obtenidos están indudablemente determinados por las condiciones empleadas, aniones y temperatura. En el caso de MOF-ZW **BZn-5**, fue posible reconocer el papel de la temperatura ya que variar entre 60° y 80° hace la diferencia para generar, ya sea los polímeros **BZn-4** o **BZn-5**, cuando hay nitratos en el medio. Particularmente, nuestras observaciones señalan la importancia de considerar la naturaleza e identidad de los contraiones presentes en el medio de reacción, ya que el cambio de estos dio paso a alteraciones en la estructura de los compuestos. Por ejemplo, **BZn-5** no puede obtenerse en ausencia del ion nitrato. Vale la pena mencionar que el análisis del rol de contraiones en la formación de MOF-ZW's no es un tema de investigación en la actualidad (ya que la mayoría de MOFs son neutros); sin embargo, la generación de nuevo conocimiento en esta área podría estimular el desarrollo de metodologías para construir nuevos MOFs con carga y propiedades relacionadas. Finalmente, la disonancia entre los resultados obtenidos entre **L^a** y **L^b** son atribuidos a la naturaleza del grupo conector, en donde, los múltiples modos de coordinación del ligante O-donador, sumado a sus propiedades de solubilidad, impidieron obtener las cajas metal-orgánicas propuestas. Asimismo, la alteración del proceso de autoensamble, hacia la formación de cajas, se puede ver dirigida en función de la oxofilicidad o la afinidad por nitrógeno que cada metal presenta.

6. Desarrollo experimental.

6.1. Materiales, Reactivos e Instrumentación

Los datos porcentuales de Análisis Elemental para N, C, H, y S se obtuvieron mediante métodos convencionales usando un analizador marca ELEMENTAR, modelo Vario Micro-Cube. Los espectros de IR (ATR) se obtuvieron en el intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} en un equipo Tensor 27, Bruker. Los espectros de RMN se midieron en un equipo Bruker Avance 300 a 298K. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm utilizando como referencia las señales reportadas para los disolventes deuterados ($\delta^1\text{H} = 1.94$ y $\delta^{13}\text{C} = 1.32$ y 118.26 para acetonitrilo y $\delta^1\text{H} = 4.79$ para D_2O ajustado con tert-butanol $\delta^1\text{H} = 1.25$).^[48] El estudio de sólidos policristalinos se realizó usando un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de $\text{CuK}\alpha$, y detector Linxeye.

La estructura molecular o conectividad atómica en el estado sólido cristalino de **ACu** y **ACo**, así como de **BZn-1** a **BZn-5** se obtuvieron a partir de los datos cristalográficos recabados usando un difractómetro Bruker APEX II DUO con goniómetro D8 de tres círculos de alta precisión, equipado con un detector APEX II con CCD (16Mpx), microfuentes Incoatec I μ S de 30 W con radiación Mo-K α ($k = 0.71073\text{ \AA}$) y un generador de rayos X (20-60 kV, 5-80 mA, max. 3000 W, precisión 1 kV, 1 mA) equipado con un dispositivo Oxford Cryosystem que permite alcanzar temperaturas de 100K. Los cristales fueron seleccionados con base en su capacidad reflectiva con ayuda de un microscopio de luz polarizada Meiji; en el caso de las cajas de coordinación **ACo**, **ACu** y **AZn** el experimento se realizó a 200K, mientras que, para los compuestos de coordinación, el análisis se llevó a cabo a baja temperatura (100K), las estructuras se resolvieron usando métodos directos (SHELXS-97) y se refinaron mediante el método de mínimos cuadrados de matriz completa en F2 utilizando shelXle GUI. Los átomos de hidrógeno se colocaron en posiciones idealizadas o fueron localizados a partir del mapa de densidad electrónica y sus posiciones fueron refinadas isotrópicamente Uiso con dependencia al átomo directamente unido usando adicionalmente restricciones de distancia y disposición. Los compuestos **ACo**, **ACu** y **BZn-3** fueron evaluados únicamente a través de sus modelos de conectividad.

6.2. Síntesis de ligantes.

Los ligantes **L^a**(PF₆) y **L^b**(Br) fueron sintetizados de acuerdo a modificaciones hechas por nuestro grupo a métodos informados.^[15]

6.2.1. Síntesis del ligante **L^a**(PF₆)₃

L^a(PF₆)₃: Rendimiento 1.855g, rendimiento 97%. Punto de fusión= > 250 °C (descomposición). IR (cm⁻¹)= 3132, 3035, 2983, 1473 (C-H); 1644, 1597 (C=N, C=C); 826 (P-F). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.85 (dd, $J = 6.2, 1.7\text{ Hz}$, 4H), 8.77 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 4H), 8.33 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 5H), 7.78 (dd, $J = 6.2, 1.7\text{ Hz}$, 4H), 7.55 (s, 3H), 5.75 (s, 7H). Análisis Elemental (%) para C₃₉H₃₃N₉O₉·2H₂O: calc., C=57.99, H=4.62, N=15.61; encont., C 57.79, H 4.45, N 15.54.

6.2.2. Síntesis del ligante **L^b**

L^b(NO₃)₃: (rendimiento 41%). Punto de fusión=. IR (cm⁻¹)= 3117, 3063, 2997 (C-H); 1717 (C=O); 1639, 1574 (C=C, C=N); 1450 (-CH₂-); 1280 (N-O). ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.85 (d, $J = 6.2\text{ Hz}$, 6H), 8.77 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 6H), 8.33 (d, $J = 7.0\text{ Hz}$, 6H), 7.78 (d, $J = 6.2\text{ Hz}$, 6H), 7.55 (s, 3H), 5.75 (s, 6H). Análisis Elemental (%) para C₂₇H₂₄N₆O₁₅: calc., C=48.22, H=3.59, N=12.49; encont., C=47.7, H=3.90, N=11.65.

L^b(PF₆)₃: Rendimiento 88%. IR (cm⁻¹)= 3117, 3057 (C-H); 1718 (C=O); 1641, 1574 (C=C, C=N); 1460 (-CH₂-); 833 (P-F).

6.2.3. Método general de síntesis de MOCs de la forma [M₆L^a₈]³⁶⁺

Las MOCs fueron sintetizadas a través de un procedimiento común cuya única variable es la sal metálica empleada: Una cantidad de **L^a(PF₆)₃** se disuelve en 2mL de CH₃CN anhidro y bajo un flujo suave de N₂ gas. En otro contenedor se coloca una cantidad en proporción 8:6 en mol (respecto a **L^a**) de sal metálica (Zn(OTF)₂, Cu(OTF)₂ o Co(BF₄)₂), la sal se disuelve en 1mL de CH₃CN anhidro y se añade al matraz con la solución de **L^a**, la mezcla se calienta a 60°C durante 24h.

6.2.3.1. Compuesto [Co₆L^a₈(CH₃CN)₂](PF₆)₂₄(BF₄)₁₂ (**ACo**).

El complejo **ACo** fue cristalizado en un sistema a difusión de vapor de éter isopropílico durante dos semanas. Rendimiento 88%. Punto de fusión= 278.2°C (descomposición). IR: 3043, 1475 (C-H); 1642, 1543 (C=C, C=N); 818 (P-F); 1313 (B-F).

6.2.3.2. Compuesto [Cu₆L^a₈(CH₃CN)₂](PF₆)_n(OTF)_m (**ACu**).

El complejo **ACu** fue cristalizado en un sistema a difusión de vapor de éter etílico durante dos semanas. Rendimiento 82%. Punto de fusión= 244.3°C (descomposición). IR: 3068, 2980, 1470 (C-H); 1643 1549 (C=C, C=N); 814 (P-F); 1250, 1028 (S=O).

6.2.3.3. Compuesto [Zn₆L^a₈(CH₃CN)₂](PF₆)_n(OTF)_m (**AZn**).

El complejo **AZn** fue cristalizado en un sistema a difusión de vapor de éter etílico durante dos semanas. Rendimiento 70%. Punto de fusión= 214.5°C (descomposición). IR: 1462 (C-H); 1643, 1549 (C=C, C=N); 815 (P-F); 1250, 1028 (S=O). ¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ 8.86 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 8.78 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 8.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H), 7.90 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H), 7.60 (s, 3H), 5.81 (s, 6H).

6.2.4. Métodos generales de síntesis de los complejos M-L^b

Los compuestos de coordinación de **L^b(X)₃** y ZnY₂ (con X= NO₃⁻, PF₆⁻, Br⁻ y Y=NO₃⁻, OTF⁻, NTF⁻) fueron obtenidos bajo un procedimiento general que varía únicamente en la temperatura y el contraión empleado. Una cantidad de **L^b(X)₃** se mezcla con 2mL de DMF en un vial con una barra de agitación magnética. Por otro lado, una cantidad en proporción de 8:12 de ZnX₂ es adicionada se disuelve en 2mL de H₂O, una vez disuelto se mezcla con el ligante. La solución final es colocada en tres viales de 3mL en sistemas a difusión de vapor de acetona.

6.2.4.1. Compuesto BZn-1

Ligante **L^b(PF₆)₃** (30mg, 0.032 mmol, 8 eq.), Zn(NO₃)₂ (9mg, 0.048mmol, 12 eq.), H₂O:DMF (4mL, 1:1), 80°C. IR (cm⁻¹)= 3117, 3059 (C-H); 1612, 1510 (C=O); 1456 (-CH₂-); 1310 (N-O); 814 (P-F).

6.2.4.2. Compuesto BZn-2

Ligante **L^b(Br)₃** (30mg, 0.041 mmol, 8 eq.), Zn(OTF)₂ (22mg, 0.061mmol, 12 eq.), H₂O:DMF (4mL, 1:1). IR (cm⁻¹)= 3111, 3047 (C-H); 1655, 1506 (C=O); 1456 (-CH₂-); 1297 (N-O).

6.2.4.3. Compuesto BZn-3

Ligante **L^b(Br)₃** (30mg, 0.041 mmol, 8 eq.), Zn(OTF)₂ (22mg, 0.061mmol, 12 eq.), H₂O:DMF (4mL, 1:1), 60°C. IR (cm⁻¹)= 3117, 3041 (C-H); 1623, 1505 (C=O); 1452 (-CH₂-).

6.2.4.4. Compuesto BZn-4

Ligante **L^b(Br)₃** (30mg, 0.041 mmol, 8 eq.), Zn(NO₃)₂ (11mg, 0.061mmol, 12 eq.), H₂O:DMF (4mL, 1:1), 60°C. IR (cm⁻¹)= 3117, 3038 (C-H);, 1622, 1506 (C=O); 1448 (-CH₂-); 1297 (N-O). ¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ 8.94 (d, *J* = 6.3 Hz, 6H), 8.30 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H), 7.62 (s, 3H), 5.89 (s, 6H).

6.2.4.5. Compuesto BZn-5

Ligante **L^b**(NO₃)₃ (30mg, 0.044 mmol, 8 eq.), Zn(NO₃)₂ (12mg, 0.066mmol, 12 eq.), formamida:DMF (4mL, 1:1), 80°C. IR (cm⁻¹)= 3117, 3038 (C-H); 1622, 1504 (C=O); 1447 (-CH₂-); 1298 (N-O). ¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ 8.93 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 7.61 (s, 0H), 5.88 (s, 1H).

7. Referencias.

- [1] B. S. Pilgrim, N. R. Champness, *Chempluschem* **2020**, *85*, 1842–1856.
- [2] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [3] T. Jafarizadeh, P. Hayati, H. Z. Neyrizi, Z. Mehrabadi, M. H. Farjam, A. Gutiérrez, N. N. Adarsh, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1228*, 129448.
- [4] F. Chu, J. Hu, C. Wu, Z. Yao, J. Tian, Z. Li, C. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3869–3879.
- [5] Z. Zhang, M. J. Zaworotko, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5444–5455.
- [6] A. E. Martín Díaz, J. E. M. Lewis, *Front. Chem.* **2021**, *9*, DOI 10.3389/fchem.2021.706462.
- [7] G. Chakraborty, I.-H. Park, R. Medishetty, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 3751–3891.
- [8] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1952**, 319–328.
- [9] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546–1554.
- [10] E. Raee, Y. Yang, T. Liu, *Giant* **2021**, *5*, 100050.
- [11] S. Cruz-Nava, S. de Jesús Valencia-Loza, E. G. Percástegui, *European J. Org. Chem.* **2022**, *2022*, DOI 10.1002/ejoc.202200844.
- [12] E. G. Percástegui, T. K. Ronson, J. R. Nitschke, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13480–13544.
- [13] T. R. Schulte, J. J. Holstein, G. H. Clever, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 5562–5566.
- [14] A. Galan, P. Ballester, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1720–1737.
- [15] S. de J. Valencia-Loza, A. López-Olvera, E. Martínez-Ahumada, D. Martínez-Otero, I. A. Ibarra, V. Jancik, E. G. Percástegui, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 18658–18665.
- [16] B. S. Pilgrim, N. R. Champness, *Chempluschem* **2020**, *85*, 1842–1856.
- [17] R. Freund, S. Canossa, S. M. Cohen, W. Yan, H. Deng, V. Guillerme, M. Eddaoudi, D. G. Madden, D. Fairen-Jimenez, H. Lyu, L. K. Macreadie, Z. Ji, Y. Zhang, B. Wang, F. Haase, C. Wöll, O. Zaremba, J. Andreo, S. Wuttke, C. S. Diercks, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 23946–23974.
- [18] R. Freund, O. Zaremba, G. Arnauts, R. Ameloot, G. Skorupskii, M. Dincă, A. Bavykina, J. Gascon, A. Ejsmont, J. Goscianska, M. Kalmutzki, U. Lächelt, E. Ploetz, C. S. Diercks, S. Wuttke, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2021**, *60*, 23975–24001.
- [19] D. Aulakh, A. P. Nicoletta, J. R. Varghese, M. Wriedt, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 2189–2202.
- [20] C. Zhang, Y. Liu, L. Sun, H. Shi, C. Shi, Z. Liang, J. Li, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 2718–2724.
- [21] W. An, D. Aulakh, X. Zhang, W. Verdegaal, K. R. Dunbar, M. Wriedt, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7825–7832.
- [22] D. Aulakh, J. R. Varghese, M. Wriedt, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1756–1764.
- [23] G. Q. Kong, C. De Wu, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4590–4595.
- [24] K. Yazaki, Y. Sei, M. Akita, M. Yoshizawa, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 17557–17561.
- [25] G. Zhang, R. Wo, Z. Sun, G. Hao, G. Liu, Y. Zhang, H. Guo, W. Jiang, *Nanomaterials* **2021**, *11*, 1917.
- [26] L. Feng, K. Y. Wang, G. S. Day, M. R. Ryder, H. C. Zhou, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13087–13133.
- [27] D. S. Lakshmi, T. Cundari, E. Furia, A. Tagarelli, G. Fiorani, M. Carraro, A. Figoli, *Macromol. Symp.* **2015**, *357*, 159–167.
- [28] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–

- 3586.
- [29] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*, Wiley, **2019**.
- [30] J. B. Maglic, R. Lavendomme, *J. Appl. Crystallogr.* **2022**, *55*, 1033–1044.
- [31] A. Blanco-Gómez, P. Cortón, L. Barravecchia, I. Neira, E. Pazos, C. Peinador, M. D. García, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 3834–3862.
- [32] M. D. Ward, C. A. Hunter, N. H. Williams, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2073–2082.
- [33] Y. Li, J. Dong, W. Gong, X. Tang, Y. Liu, Y. Cui, Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 20939–20951.
- [34] Z.-J. Zhang, W. Shi, Z. Niu, H.-H. Li, B. Zhao, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6425.
- [35] Y. Zou, M. Park, S. Hong, M. S. Lah, *Chem. Commun.* **2008**, 2340.
- [36] V. Zelenák, Z. Vargová, K. Györyová, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *66*, 262–272.
- [37] X.-M. Hao, G. Chen, C.-S. Gu, J.-W. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2014**, *70*, 712–714.
- [38] H. Chung, P. M. Barron, R. W. Novotny, H.-T. Son, C. Hu, W. Choe, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 3327–3332.
- [39] V. Posligua, D. Pandya, A. Aziz, M. Rivera, R. Crespo-Otero, S. Hamad, R. Grau-Crespo, *J. Phys. Energy* **2021**, *3*, 034005.
- [40] M. Eddaoudi, J. Kim, J. B. Wachter, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4368–4369.
- [41] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanesaka, Y. Kitagawa, K. T. Nakamura, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1998**, *54*, 1827–1835.
- [42] D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorganica Chim. Acta* **2002**, *333*, 72–82.
- [43] T. Cottineau, M. Richard-Plouet, J.-Y. Mevellec, L. Brohan, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12269–12274.
- [44] D. G. Vargas-Pineda, T. Guardado, F. Cervantes-Lee, A. J. Metta-Magana, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 960–968.
- [45] T. Steiner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [46] X. Li, S. Zhang, L. Zhang, Y. Yang, K. Zhang, Y. Cai, Y. Xu, Y. Gai, K. Xiong, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 3991–3997.
- [47] A. V. Desai, B. Manna, A. Karmakar, A. Sahu, S. K. Ghosh, *Angew. Chemie* **2016**, *128*, 7942–7946.
- [48] N. R. Babij, E. O. McCusker, G. T. Whiteker, B. Canturk, N. Choy, L. C. Creemer, C. V. D. Amicis, N. M. Hewlett, P. L. Johnson, J. A. Knobelsdorf, F. Li, B. A. Lorsbach, B. M. Nugent, S. J. Ryan, M. R. Smith, Q. Yang, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 661–667.

8. Anexos

Tabla 8.1 Datos cristalográficos de los ligantes $L^a(PF_6)_3$ y $L^b(PF_6)_3$ y los complejos **BZn-1**, **BZn-2**, **BZn-4** y **BZn-5**

	$L^a(PF_6)_3$	$L^b(PF_6)_3$	BZn-1	BZn-2	BZn-4	BZn-5
Fórmula Empírica	C39 H33 F18 N6 P3	C54 H63 F6 N6 O22 P	C112 H125 F6 N13 O46 P Zn2	C54 H50 Br4 N6 O16 Zn2	C110.9 H118.3 Cl0.3 N16.7 O59.7 Zn4	C28 H22 N4 O11 Zn
M (g/mol)	1021.62	1293.07	2664.95	1489.38	2915.88	655.86
Temp. (K)	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Sistema cristalino	Triclinico	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	a = 8.3561 Å b = 11.4805 Å c = 23.0809 Å α = 91.4079°. β = 94.7407°. γ = 110.9604°.	a = 11.2253 Å b = 12.2609 Å c = 12.4386 Å α = 101.9432°. β = 94.7407°. γ = 110.9604°.	a = 22.8297 Å b = 18.6038 Å c = 14.4398 Å α = 90°. β = 101.7248°. γ = 90°.	a = 8.0287 Å b = 13.5749 Å c = 25.3939 Å α = 90°. β = 93.3834°. γ = 90°.	a = 7.7883 Å b = 20.7383 Å c = 18.5354 Å α = 90°. β = 95.9938°. γ = 90°.	a = 7.6472 Å b = 28.5473 Å c = 14.5536 Å α = 90°. β = 102.3096°. γ = 90°.
Volumen (Å ³)	2071.12	1398.8(2)	6004.9(6)	2762.8(2)	2986.43(16)	3104.1(2)
Z	2	1	2	2	1	4
Densidad calculada (mg/m ³)	1.648	1.535	1.474	1.790	1.626	1.403
Coefficiente de Absorción (mm ⁻¹)	0.267	0.158	0.518	3.837	0.917	0.855
F(000)	1032	674	2770	1488	1505	1344
Tamaño del cristal (mm ³)	0.310 x 0.162 x 0.148	0.256 x 0.194 x 0.102	0.649 x 0.302 x 0.204	0.299 x 0.187 x 0.102	0.453 x 0.106 x 0.083	0.376 x 0.183 x 0.084
Intervalo θ para la colección de datos (°)	1.903 a 27.511.	1.833 a 27.445	1.809 a 27.446	2.198 a 27.445	2.210 to 27.446	2.022 a 27.442
Reflexiones colectadas	9549	30562	95458	38561	30270	61714
Reflexiones únicas	9549	6380	13723 [R(int) = 0.0250]	6321 [R(int) = 0.0253]	6784 [R(int) = 0.0373]	7080 [R(int) = 0.0261]
Complejidad a θ=25.242°	99.8 %	99.9 %	100.0 %	100.0 %	100.0 %	99.9 %
Datos/restricciones/parámetros	9549 / 1037 / 768	6380 / 62 / 435	13723 / 120 / 910	6321 / 6 / 382	6784 / 345 / 554	7080 / 584 / 516

Calidad de ajuste en F^2	1.048	1.085	1.046	1.093	1.050	1.205
Índices finales R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0422 wR2 = 0.1128	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1028	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1143	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0750	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0815	R1 = 0.0692, wR2 = 0.1751
Índices R para todos los datos	R1 = 0.0441 wR2 = 0.1145	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1069	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1179	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0768	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0849	R1 = 0.0709, wR2 = 0.1759
Coefficiente de extinción	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Máximo y mínimo de densidad electrónica ($e \text{ \AA}^{-3}$)	0.653 y -0.489	0.425 y -0.402	1.204 y -0.818	1.022 y -0.369	0.559 y -0.703	1.482 y -1.534

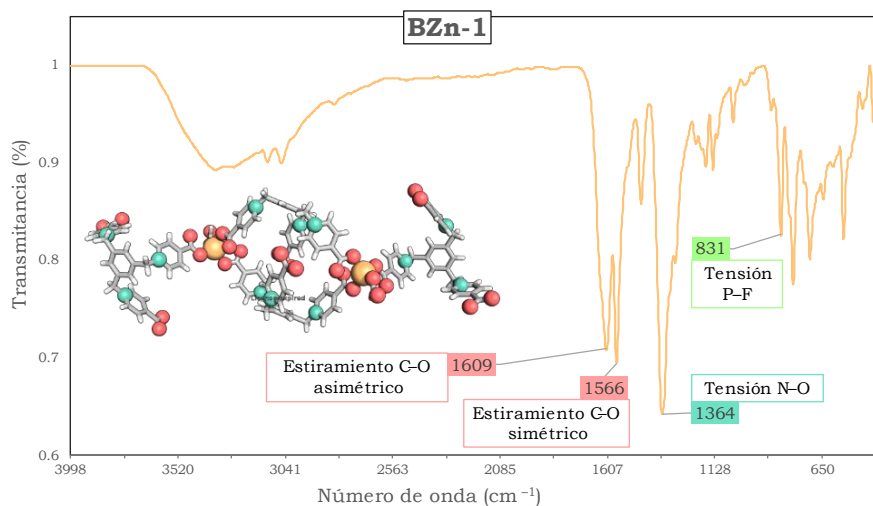


Figura 8.1 Espectro de infrarrojo del complejo **BZn-1**. Señales representativas remarcadas