



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**CONSTRUCCIÓN DE MATERIALES CRISTALINOS HÍBRIDOS ORGÁNICO-INORGÁNICO
POR MEDIO DE ENLACES DE HIDRÓGENO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. Juan Manuel Germán-Acacio



TUTOR: Dr. Jesús Valdés-Martínez
AÑO: 2009



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.

La presente tesis se realizó en el Instituto de Química en Ciudad Universitaria de la Universidad Nacional Autónoma de México, en el laboratorio 3 de Inorgánica

Parte de este trabajo se presentó en el Simposio “MOSSCS XIX” con el trabajo “Constructing Organic-Inorganic Hybrid Materials Using N-H---ClnM Hydrogen Bonds” celebrado en Kansas State University, junio de 2008.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado dentro del Instituto de Química, en el laboratorio 3 de Química Inorgánica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (No. de registro 166358) para realizar mis estudios de doctorado y por la beca mixta otorgada en el periodo abril-agosto de 2007 para una estancia doctoral

A mi asesor de tesis Dr. Jesús Valdés Martínez por el apoyo recibido durante mi trabajo doctoral (tanto económico, moral y de conocimientos).

Al Prof. Guy A. Orpen por permitirme realizar una estancia doctoral en su grupo de trabajo, en la Universidad de Bristol, UK. La cual resultó en la escritura de un capítulo en la presente tesis.

Al personal técnico-académico del Instituto de Química del UNAM por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación conformado por: M. en C. Simón Hernández-Ortega (RX), Rubén A. Toscano (RX) y Q. Eréndira García-Ríos (Análisis elemental e infrarrojo).

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Anatoli Iatsimirski (FQ, UNAM) y Dr. Hebert Höpfl Bachner (I Q, UAEM) por sus invaluable comentarios sobre el desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

El presente trabajo comprende la construcción de redes moleculares usando tectones iónico/neutro unidos por enlaces de hidrógeno.

La Ingeniería de Cristales ha recibido mucha atención los últimos diez años, y es importante connotar la importancia de este campo en la generación de materiales cristalinos hechos a la medida basados en el raciocinio en el uso de tectones (bloques de construcción), los cuales contienen sitios de reconocimientos que sirven para formar interacciones no covalentes, tales como enlace de hidrógeno, enlace de halógeno, interacciones π - π . Con esto en mente, escogimos tectones moleculares adecuados, conteniendo grupos funcionales específicos (por ejemplo, amida, oxima, piridinio-perclorometalato, etc), formando enlaces de hidrógeno y demostrando la confiabilidad mostrada por estos sitios de reconocimiento contenidos en los tectones para la construcción de redes extendidas.

Además, dentro de esta tesis presentamos el uso de reacciones amigables para el ambiente, sin el uso de disolventes. Mediante la molienda de los reactivos por medio de un simple mortero de ágata, caracterizadas por técnicas de difracción de rayos X de polvos. A pesar, de que las reacciones presentadas en este trabajo, no procedieron por completo, son un buen inicio para buscar el desarrollo de rutas alternativas inocuas para el ambiente.

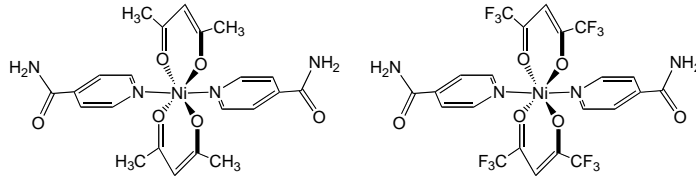
ABSTRACT

The present work comprises the construction of molecular networks using ionic/neutral tectons engaged by hydrogen bonds.

Crystal Engineering has received a lot of attention the last ten years, and it is important to remark the importance of this field in the generation of tailored molecular crystalline materials based-on the rationale use of tectons (building blocks) which bear recognition sites that serves to form non-covalent interactions such as hydrogen bonding, halogen bonding, π - π interactions. With this in mind, we chose suitable molecular tectons containing specific functional groups (e.g. amide, oxime, piridinium-perchlorometallate, etc), forming hydrogen bonds and demonstrating the reliability showed by these recognition sites bore by the building blocks, for the construction of extended networks.

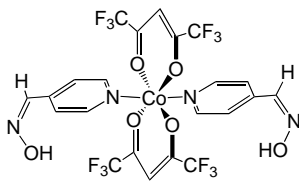
Furthermore, within this thesis we present the use of environmental friendly reactions without the usage of solvent. Kneading or grinding the reactants by a simple mortar and pestle and monitored by XRDP techniques. Albeit, the reactions presented in this work, did not proceed completely, are a good start to seek the development of alternative routes innocuous to the environment.

CAPÍTULO 3 (Estructuras cristalinas)

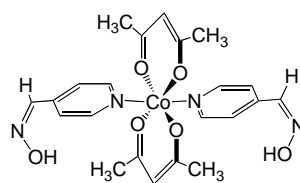


4

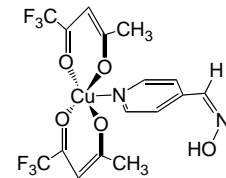
5



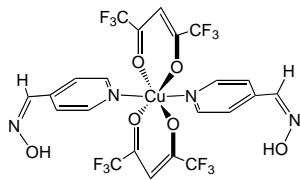
9



10



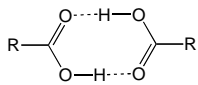
11



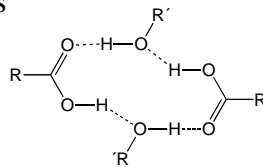
12

(Sintones)

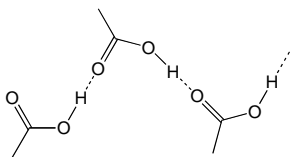
Ácidos Carboxílicos



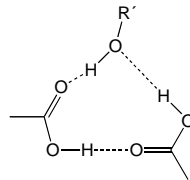
A



B

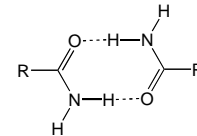


C

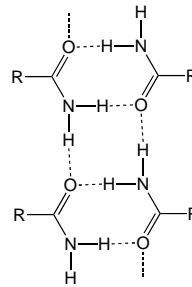


D

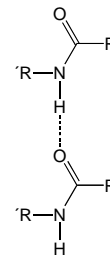
Carboxamidas



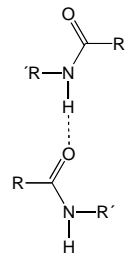
E



F

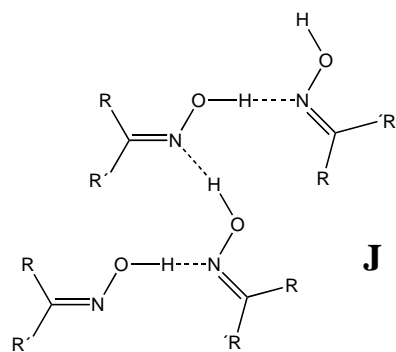
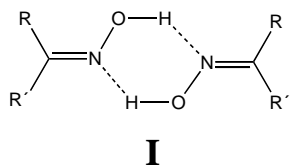


G



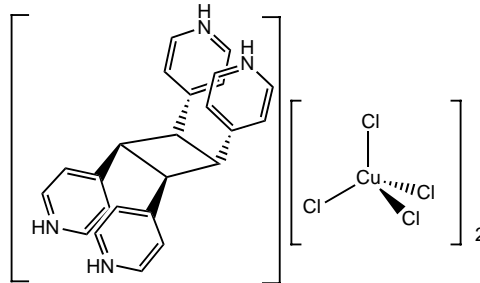
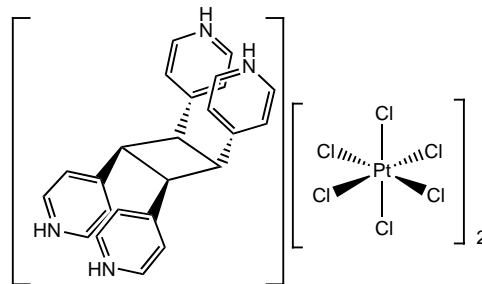
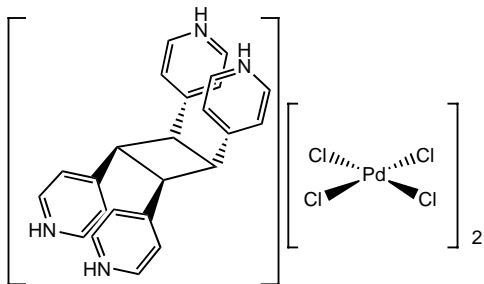
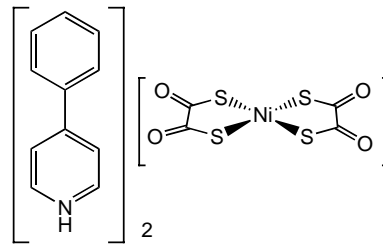
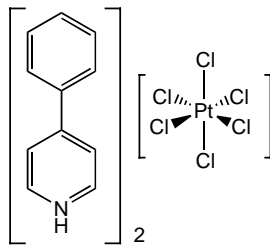
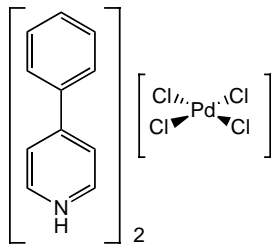
H

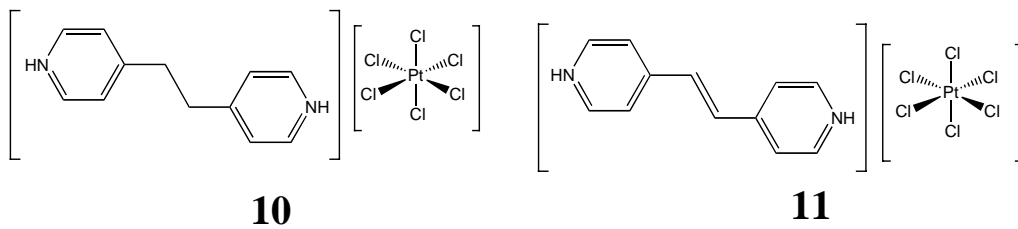
Oximas



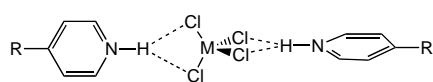
CAPÍTULO 4

(Estructuras cristalinas)





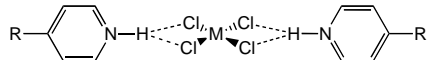
(Sintones)



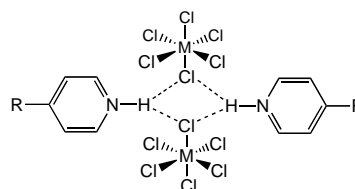
A



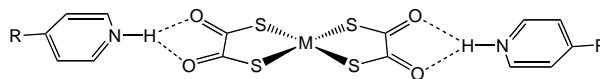
C



B

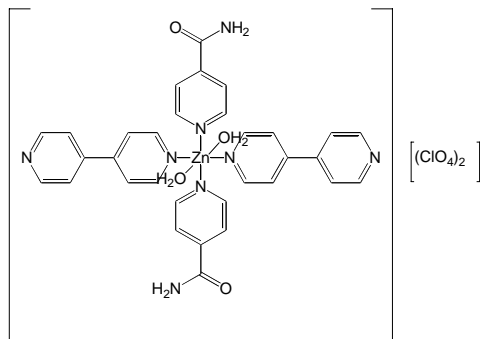


D

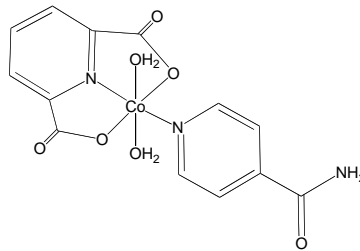


E

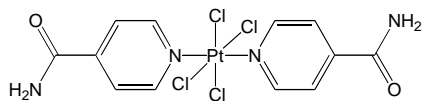
CAPÍTULO 6 (Estructuras cristalinas)



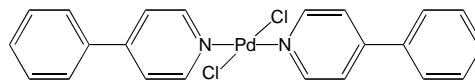
1



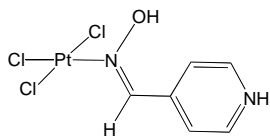
2



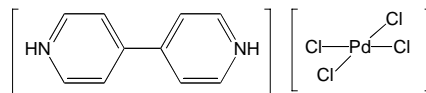
3



4



5



6

ÍNDICE

1	CAPÍTULO INTRODUCCIÓN	14
1.	Bibliografía	15
2	CAPÍTULO ANTECEDENTES	16
2.1	¿Qué es la Química Supramolecular?[1]	16
2.2	Naturaleza de las Interacciones Supramoleculares [1b]	17
2.2.1	Interacciones Ión-Ión (100-350 kJ/mol)	17
2.2.2	Interacciones ión-dipolo (50-200 kJ/mol)	18
2.2.3	Interacciones Dipolo-Dipolo (5-50 kJ/mol)	19
2.2.4	Enlace de Hidrógeno (4-120 kJ/mol)	19
2.2.5	Interacciones catión- π (5-80 kJ/mol)[27]	29
2.2.6	Interacciones π - π (0-50 kJ/mol)	30
2.2.7	Fuerzas de van der Waals (<5 kJ/mol; VARIABLE)	34
2.3	Fuerzas de empaquetamiento en Estado Sólido	35
2.3.1	Efectos Hidrofóbicos	35
2.4	Ingeniería de Cristales	37
2.4.1	Contexto Histórico de la Ingeniería de Cristales[41]	37
2.4.2	¿Cuál es la función de la Ingeniería de Cristales?	39
2.4.3	Ingeniería de Cristales Inorgánica usando Enlaces de Hidrógeno [56]	42
2.5	Instrumentos utilizados por la Ingeniería de Cristales [37,46]	45
2.5.1	Difracción de rayos X de monocristal [64]	45
2.5.2	Difracción de rayos X de polvos [64b]	46
2.6	Bibliografía	47
3	CAPÍTULO CONSTRUCCIÓN DE REDES MOLECULARES MEDIANTE	
	TECTONES NEUTROS	52
3.1	Introducción	52
3.2	Hipótesis	58
3.3	Objetivos Particulares	59
3.4	Parte Experimental	59
3.5	Discusión y Análisis de Resultados	62
3.5.1	Obtención de complejos $[\text{Cu}(\text{XC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Y}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{iNA})_x]$ (donde X = Y (simétricos) (CH_3 , CF_3), iNA = isonicotinamida), x = 1 ó 2)	62
3.5.2	Conclusiones	67
3.6	Obtención de complejos $[\text{M}(\text{XC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Y}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{4-aop})_x]$ (donde M = Ni(II), Co(II) ó Cu(II), X = Y (simétricos) (C_6H_5 , CH_3 , CF_3) ó X \neq Y (asimétricos) (CH_3 y CF_3), (4-aop = 4-aldoximapiridina), x = 1 ó 2)	67
3.6.1	Conclusiones	76
3.7	Bibliografía	76
4	CAPÍTULO CONSTRUCCIÓN DE REDES MOLECULARES MEDIANTE	
	TECTONES IÓNICOS	79
4.1	Introducción	79
4.2	Hipótesis	85
4.3	Objetivos Particulares	88
4.4	Parte Experimental	88

4.5	Discusión y Análisis de Resultados	92
4.5.1	Análisis de las estructuras Cristalinas [4-HpyPh] ₂ [anión] (1-6).....	92
4.5.2	Análisis de las Interacciones de las estructuras [4-HpyPh] ₂ [anión].....	95
4.5.3	Análisis de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras [4-HpyPh] ₂ [anión]	100
4.5.4	Conclusiones.....	102
4.6	Análisis de las estructuras cristalinas [H₄-tpcb]₂[MCl_n] (7-9)	103
4.6.1	Interacciones primarias N-H---Cl _n M y C-H---Cl-M de las estructuras cristalinas (7-9).....	106
4.6.2	Análisis de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras [H ₄ -tpcb] ₂ [MCl _n] (7-9)	110
4.6.3	Conclusiones.....	113
4.7	Análisis de las estructuras cristalinas [catión][PtCl₆] (10-11)	114
4.7.1	Análisis de las interacciones primarias N-H---Cl _n M, C-H---Cl-M y de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras cristalinas (10-11).....	115
4.7.2	Conclusiones.....	116
4.8	Bibliografía	116
5	CAPÍTULO REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO	119
5.1	Introducción	119
5.1.1	Contexto Histórico de las Reacciones en Estado Sólido [6].....	120
5.1.2	Postulado Topoquímico: Una Teoría General con poco poder predictivo.....	121
5.1.3	Reactividad entre Sólidos [18]	121
5.1.4	¿La Ingeniería de Cristales puede ser la respuesta a la reactividad química en Estado Sólido?.....	126
5.2	Planteamiento del problema e Hipótesis	127
5.3	Obejtivos Particulares	129
5.4	Parte Experimental	129
5.5	Resultados	134
5.5.1	Obtención de sales [4,4'-H ₂ bipy][MCl ₄] (M = Pd(II) y Pb(II)) mediante síntesis mecanoquímica (inciso (i)) y por absorción de vapores de HCl (inciso (iii)).....	136
5.5.2	Obtención de las redes [MCl ₂ {4,4'-bipy } _n] (M = Pd(II) y Pb(II)) mediante síntesis mecanoquímica (inciso (ii)) y por eliminación mecanoquímica usando una base (inciso (iv)).....	139
5.6	Discusión de Resultados	143
5.7	Conclusiones	147
5.8	Bibliografía	148
6	CAPÍTULO	153
6.1	Parte Experimental	153
6.2	Discusión y Análisis de Resultados	156
6.2.1	Tectones Neutros	156
6.2.2	Tectones Iónicos.....	164
6.2.3	Estructura [PtCl ₃ (4-Haop)] (5)	164
6.3	Bibliografía	168
7	APÉNDICES	169
7.1	APÉNDICE A	169
7.1.1	Datos cristalográficos del compuesto (4):	169
7.1.2	Datos cristalográficos del compuesto (5):	170
7.1.3	Datos cristalográficos del compuesto (9):	171
7.1.4	Datos cristalográficos del compuesto (10):	172
7.1.5	Datos cristalográficos del compuesto (11):	173
7.1.6	Datos cristalográficos del compuesto (12):	174
7.2	APÉNDICE B	175
7.2.1	Datos cristalográficos del compuesto (3):	175

7.2.2	Datos cristalográficos del compuesto (5):	176
7.2.3	Datos cristalográficos del compuesto (6):	177
7.2.4	Datos cristalográficos del compuesto (7):	178
7.2.5	Datos cristalográficos del compuesto (8):	179
7.2.6	Datos cristalográficos del compuesto (9):	180
7.2.7	Datos cristalográficos del compuesto (10):	181
7.2.8	Datos cristalográficos del compuesto (11):	182
7.3	APÉNDICE C	183
7.4	Espectros de Rayos X en polvos Calculados	184
7.4.1	PdCl ₂ Calculado.....	184
7.4.2	[K] ₂ [PdCl ₄] Calculado.....	184
7.4.3	PbCl ₂ Calculado.....	185
7.4.4	[4,4'-H ₂ bipy][Cl] ₂ Calculado.....	185
7.4.5	4,4'-bipy Calculado.....	186
7.4.6	[PbCl ₂ {4,4'-bipy} _n] (P-1) Calculado.....	186
7.4.7	[PbCl ₂ {4,4'-bipy} _n] (Cmmm) Calculado.....	187
7.5	APÉNDICE D	188
7.5.1	Datos cristalográficos del compuesto (1):	188
7.5.2	Datos cristalográficos del compuesto (2):	189
7.5.3	Datos cristalográficos del compuesto (3):	190
7.5.4	Datos cristalográficos del compuesto (4):	191
7.5.5	Datos cristalográficos del compuesto (5):	192
7.5.6	Datos cristalográficos del compuesto (6):	193
7.6	APÉNDICE E	194
ARTICULOS		196

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Química Supramolecular	16
Figura 2.2. Red iónica de NaCl	17
Figura 2.3. Ejemplificando las interacciones supramoleculares ión-ión	18
Figura 2.4. Ejemplos de interacciones ión-dipolo	18
Figura 2.5. Interacciones dipolo-dipolo en carbonilo	19
Figura 2.6. Definición de parámetros geométricos d , Δ , θ , r y ϕ para un enlace de hidrógeno. ...	20
Figura 2.7. Diferentes tipos de enlace de hidrógeno	21
Figura 2.8 Enlace de hidrógeno bifurcado	22
Figura 2.9 Parámetros geométricos del enlace de hidrógeno bifurcado	22
Figura 2.10 Representación esquemática del potencial de energía de un enlace de hidrógeno en función de la distancia.....	22
Figura 2.11 Esquematisando la naturaleza de las interacciones entre distintas situaciones.....	25
Figura 2.12Crecimiento del depósito de estructuras en la CSD (izquierda) y proyección esperada (derecha).....	26
Figura 2.13. A la izquierda se muestra el contacto catión- π ($K^+ \cdots$ benzeno), a la derecha el momento cuadrupolar del benzeno.....	29
Figura 2.14 Tipos de apilamiento π - π . Notar el desplazamiento del modo cara-cara (el traslape directo es repulsivo)	30
Figura 2.15 Estructura cristalina del benzeno mostrando la interacción borde-cara	31
Figura 2.16En el modelo de cara-cara se muestran las geometrías de repulsión y atracción dependiendo de la geometría de los anillos, en el modelo borde-cara se muestra que la geometría es atractiva	31
Figura 2.17 Mapa de interacciones electrostáticas entre anillos bencénicos en función de sus orientaciones relativas	32
Figura 2.18 Posibles orientaciones entre sistemas π polarizados, donde R_1 y R_2 son grupos polarizantes	33
Figura 2.19 Estructura de rayos X de un típico complejo <i>p-tert</i> -butilcalix[4]areno-tolueno	34
Figura 2.20Interacción hidrofóbica entre anfitrión-huésped orgánicos en disolución acuosa	36
Figura 2.21Ejemplo de efectos hidrofóbicos entre huésped-anfitrión	36
Figura 2.22 Paradigmas de la Ingeniería de Cristales	39
Figura 2.23Intervalo de energías de interacciones a explotar en Ingeniería de Cristales	40
Figura 2.24 Representación esquemática de Química de Coordinación Convergente y Química de Coordinación Periódica.....	41
Figura 2.25 Perfil energético sobre el proceso de cristalización gobernado por efectos cinéticos o efectos termodinámicos.....	42
Figura 2.26. Esquematisación de ensamblados orgánicos, , ensamblados híbridos y ensamblados organometálicos unidos a través de enlaces de hidrógeno y redes de coordinación.....	43
Figura 2.27 Geometrías de compuestos de coordinación comunes. Las líneas discontinuas sobre los sitios de coordinación señalan la propagación de la red mediante enlaces de hidrógeno.....	43
Figura 2.28 Modelo de dominio modificado por Brammer, para la formación de enlaces de hidrógeno involucrando complejos metálicos.	44
Figura 2.29 Celda unitaria (izquierda), mostrando sus parámetros. (Derecha) Celda unitaria como parte de la red cristalina	46
Figura 2.30 Fenómeno de difracción de rayos X	46
Figura 3.1 Tectones moleculares de Cu(II)-carboxilato dinucleares y mononucleares conteniendo <i>isonicotinamida</i>	57
Figura 3.2 Tectón que contiene <i>dbm</i> y permite la incorporación de iNA (izquierda). Arreglo 1D mediante motivos amida E (derecha)	58

Figura 3.3 Estructura molecular del complejo [Cu(acac- κ^2 -O,O') ₂ (iNA- κ -N)] (4), elipsoides al 30% de probabilidad.....	62
Figura 3.4 Enlaces de hidrógeno que presenta la estructura (4).....	63
Figura 3.5 Estructura molecular del complejo [Cu(hfacac- κ^2 -O,O') ₂ (iNA- κ -N) ₂] (5), elipsoides al 30% de probabilidad.....	64
Figura 3.6 Arreglo supramolecular 2D de la estructura (5) mediante los sintones E y H. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad.....	66
Figura 3.7 Estructuras moleculares de los complejo octaédricos (6), (7) y (8), elipsoides al 30% de probabilidad.....	68
Figura 3.8 Arreglos supramoleculares de las estructuras (6-8), no se observa la formación del sintón I. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad.....	70
Figura 3.9 Estructuras moleculares de los complejos (9-12), se presentan elipsoides al 30% de probabilidad.....	73
Figura 3.10 Arreglos supramoleculares de las estructuras (9-12), en las estructuras (9 y 10) se observa la formación del sintón I.....	75
Figura 4.1 (Arriba) Potenciales electrostáticos negativos calculados para compuestos [PdX(CH ₃)(PH ₃) ₂], (a); X=F, (b); X=Cl, (c); X=Br y (d); X=I, contornos 10 kcal/mol. (Abajo) Se ponen los extremos en la donación de densidad electrónica del halógeno al metal.....	82
Figura 4.2 Potenciales electrostáticos negativos calculados para <i>cis</i> -[PdCl ₂ (PH ₃) ₂] (a-b) y <i>fac</i> -[RhCl ₃ (PH ₃) ₃] (c-d), identificando los sitios de reconocimiento (azul, valor mínimo de potencial) para formar el enlace de hidrógeno.....	83
Figura 4.3 Aniones perhalógenometalato como potenciales nodos para la formación de interacciones N-H...X _n M.....	84
Figura 4.4 Sales de composición [4-HpyPh] ₂ [anión]. Estructuras ORTEP al 30% de probabilidad de las elipsoides térmicas.....	92
Figura 4.5 Ángulo de desviación entre los planos A (anillo piridínico) y plano B (anillo fenílico).....	94
Figura 4.6 Principales interacciones primarias encontradas en las estructuras (1-6). Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H...Cl _n M ó N-H...(O) ₂ C ₂ . Se eliminaron algunos átomos de hidrógenos para mayor claridad.....	96
Figura 4.7 Sintones B; (a) acercamiento de borde, (b-c) acercamiento de cara, estructuras en modelo de esferas de van der Waals.....	99
Figura 4.8 Estructuras de composición [H ₄ -tpcb] ₂ [MCl _n]. Estructuras ORTEP al 30% de probabilidad de las elipsoides térmicas.....	103
Figura 4.9 Tetracaciones de las estructuras (7-9) donde se muestran las distancias centroide-centroide en Angstroms [Å], las estructuras se muestran sin átomos hidrógenos para mayor claridad.....	106
Figura 4.10 Principales contactos encontradas en las estructuras (7-9). Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H...Cl _n M. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad.....	107
Figura 4.11 Sintones B de la estructura (7), estructura en modelo de esferas de van der Waals.....	110
Figura 4.12 Arreglos supramoleculares 3D de la estructura (7): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de esferas de van der Waals visto a lo largo del eje <i>c</i> ; (b) Interpenetración de otra capa (en rojo) y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals.....	111
Figura 4.13 Arreglos supramoleculares 3D de la estructura (8): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de bastón visto a lo largo del eje <i>a</i> , se eliminaron átomos de hidrógeno para mayor claridad; (b) canales en estructura de esferas de van der Waals y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals.....	112
Figura 4.14 Arreglos supramoleculares 2D de la estructura (9): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de esferas de van der Waals; (b) Interpenetración de otra capa (en verde) y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals.....	112

Figura 4.15 Estructuras moleculares de los compuesto (10-11). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	114
Figura 4.16 Contactos más importantes de las estructuras (10-11). Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H---Cl-Pt	115
Figura 4.17 Arreglos 2D de las estructuras (10-11) mediante enlaces de hidrógeno N-H---(ClPt) ₂	116
Figura 5.1 Ejemplificación de reacciones en estado sólido según Braga	122
Figura 5.2 Diagrama esquemático de molienda por “agitación” (arriba) o del tipo “planetario” (abajo)	123
Figura 5.3 Esquemización acerca de la analogía entre absorción de moléculas por materiales porosos (arriba) y reacción gas-sólido entre un cristal molecular y un gas para dar lugar a un cocrystal o una sal (abajo).	125
Figura 5.4 Estructura en forma de cinta de la sal [4,4'-H ₂ bipy][PdCl ₄]	134
Figura 5.5 Estructura 2D de la sal [4,4'-H ₂ bipy][PbCl ₄]	134
Figura 5.6 Transformación topotáctica de la fase 1 α a 1 β	135
Figura 5.7 Transformación topotáctica de la fase 1 β a 1 γ	135
Figura 5.8 Patrones de polvos para la obtención de [4,4'-H ₂ bipy][PdCl ₄] mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de PdCl ₂	137
Figura 5.9. Patrones de polvos para la obtención de [4,4'-H ₂ bipy][PdCl ₄] mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de <i>trans</i> -[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].....	138
Figura 5.10 Patrones de polvos para la obtención de [4,4'-H ₂ bipy][PdCl ₄] mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de [K] ₂ [PdCl ₄].....	138
Figura 5.11 Patrones de polvos para la obtención de [4,4'-H ₂ bipy][PbCl ₄] mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de PbCl ₂	139
Figura 5.12 Patrones de polvos para la obtención de [PdCl ₂ {4,4'-bipy} _n] mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de PdCl ₂	140
Figura 5.13. Patrones de polvos para la obtención de [PdCl ₂ {4,4'-bipy} _n] mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de <i>trans</i> -[PdCl ₂ (CH ₃ CN) ₂].....	142
Figura 5.14 Patrones de polvos para la obtención de [PdCl ₂ {4,4'-bipy} _n] mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de [K] ₂ [PdCl ₄].....	143
Figura 5.15 Patrones de polvos para la obtención de [PbCl ₂ {4,4'-bipy} _n] mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de PdCl ₂	144
Figura 5.16. Distancia más corta entre capa y capa de la red [PbCl ₂ {4,4'-bipy} _n] (C2m) (4)....	145
Figura 6.1 Estructura molecular del compuesto (1). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	156
Figura 6.2 (a) Arreglo molecular 2D de (1), mediante enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno,, se omitieron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad; (b) arreglo molecular 2D en espacio llenado, no se incluyeron las moléculas de etanol y perclorato para mayor claridad	158
Figura 6.3 Estructura molecular del compuesto (2). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	159
Figura 6.4 Arreglo 3D de la estructura (2), mediante enlaces de hidrógeno O-H--H y N-H--O	160
Figura 6.5 Estructura molecular del compuesto (3). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	161
Figura 6.6 Sintones observados en la estructura (3): (a) interacción R ² ₂ (8) amida y (b) interacción N-H---ClPt, se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad. 7(c) arreglo 3D de la estructura (3).....	162
Figura 6.7 Estructura molecular del compuesto (4). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	163
Figura 6.8. Arreglo 2D de la estructura (4), mediante enlaces de hidrógeno C-H--O.....	164

Figura 6.9. Estructura molecular del compuesto (5). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	165
Figura 6.10. Arreglo 1D de la estructura (5), mediante enlaces de hidrógeno N-H---Cl ₂ Pt y enlaces de coordinación	166
Figura 6.11 Estructura molecular del compuesto (6). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad	167
Figura 6.12 Arreglo 1D de la estructura (6), mediante enlaces de hidrógeno N-H---Cl ₂ Pd.....	168

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Algunas propiedades de enlaces de hidrógeno muy fuertes, fuertes y débiles	24
Tabla 3.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (4)	63
Tabla 3.2 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos más importantes de (4)	64
Tabla 3.3 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (5).....	65
Tabla 3.4 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de (5)	66
Tabla 3.5 Distancias de enlace seleccionados para las estructuras (6), (7) y (8) están dadas en Å	68
Tabla 3.6 Ángulos de enlace seleccionados para las estructuras (6), (7) y (8) están dados en grados	69
Tabla 3.7 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de las estructuras (6-8)	70
Tabla 3.8 Distancias de enlace seleccionados para las estructuras (9-12) están dadas en Å.....	73
Tabla 3.9 Ángulos de enlace seleccionados para las estructuras (9-12) están dados en grados [°]	74
Tabla 3.10 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de las estructuras (6-8)	75
Tabla 4.1 Combinando direccionalidad del enlace de hidrógeno y fuerza con cargas iónicas	79
Tabla 4.2 Comportamiento de halógenos unidos a metales en interacciones M-X---H-D (X = F, Cl, Br y I y D = O, N, C).....	81
Tabla 4.3 Paquete de tectones catiónicos y aniónicos que se utilizarán en este capítulo	88
Tabla 4.4 Distancias de enlace seleccionadas de las estructuras (1-6), están dadas en Angstroms [Å]	93
Tabla 4.5 Ángulos de enlace seleccionados de las estructuras (1-6), están dados en grados [°]....	93
Tabla 4.6 Valores de los ángulo de desviación entre los planos A (anillo piridínico) y plano B (anillo fenílico)	94
Tabla 4.7 Parámetros geométricos de los contactos más importantes de las estructuras (1-6)	97
Tabla 4.8 Parámetros geométricos para considerar una interacción π cara-cara desplazada	100
Tabla 4.9 Parámetros geométricos de los contactos Y-X--- π en las estructuras (2-4, 6).....	100
Tabla 4.10 Arreglos supramoleculares de las estructuras (1-6).....	101
Tabla 4.11 Distancias de enlace seleccionadas de las estructuras (7-9), están dadas en Angstroms [Å]	104
Tabla 4.12 Ángulos de enlace seleccionados de las estructuras (7-9), están dados en grados [°]	104
Tabla 4.13. Ángulos de torsión (coloreados) de las estructuras (7-9), están dados en grados [°]	105
Tabla 4.14. Parámetros geométricos de los contactos más importantes de las estructuras (7-9) .	108
Tabla 4.15 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras (10 y 11).....	115
Tabla 4.16. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de las estructuras (10-11)	116
Tabla 5.1. Distancias interatómicas Pb---Pb más cortas y largas observadas, así como el espacio ocupado según la fase.....	136
Tabla 6.1. Estructuras cristalinas unidas mediante enlaces de hidrógeno	153
Tabla 6.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (1)	157
Tabla 6.3. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (1)	158
Tabla 6.4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (2)	159
Tabla 6.5. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (2)	160
Tabla 6.6 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para la estructura (3).....	161
Tabla 6.7 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (3)	162
Tabla 6.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (4).....	163
Tabla 6.9 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (4)	164
Tabla 6.10 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (5)	166
Tabla 6.11 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (5)	166
Tabla 6.12. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (6)	167

Tabla 6.13. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (6) 168

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 2.1 Ejemplos de enlaces de hidrógenos: (a) autocomplementarios (homoméricos) y (b) complementarios (heteroméricos)	26
Esquema 2.2 Ejemplos de los descriptores gráficos para distintos motivos de enlaces de hidrógeno	27
Esquema 2.3 Ejemplo de la tercera regla empírica de los patrones de enlace de hidrógeno.....	28
Esquema 2.4 Diseño de un <i>cocrystal</i> ternario usando enlaces de hidrógeno de forma jerárquica .	28
Esquema 2.5 Fotoreactividad en estado sólido de los polimorfos del Ácido <i>o</i> -etoxi- <i>trans</i> -cinámico	38
Esquema 2.6 Pasos propuestos por Schmidt para llevarse a cabo la fotodimerización	38
Esquema 3.1. Analogía entre la construcción de redes de coordinación y redes orgánico-inorgánica unidas por enlace de hidrógeno.....	52
Esquema 3.2 Ligantes bifuncionales, formadores de enlaces de coordinación y formadores de enlaces de hidrógeno (arriba), flexibilidad torsional (abajo).....	53
Esquema 3.3. Motivos de enlaces de hidrógeno en ácidos carboxílicos.....	55
Esquema 3.4 Motivos de enlaces de hidrógeno en carboxamidas	55
Esquema 3.5 Versatilidad del grupo funcional oxima (izquierda). Motivos de enlaces de hidrógeno en oximas (derecha).....	56
Esquema 3.6 Motivos de enlaces de hidrógeno en oximas poco comunes. Motivo tetramero (K) $R^4_4(12)$; motivo trímero (L) $R^3_3(9)$ y motivo dímero (M) $R^2_2(8)$	56
Esquema 3.7 Tectones propuestos para ser explotados en este capítulo	58
Esquema 3.8 Construcción de redes moleculares 1D unidos mediante enlaces de hidrógeno amida u oxima.....	59
Esquema 3.9 Sintón N encontrado en los tectones (6 y 7). Para mayor claridad sólo se muestra el fragmento $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2]$	71
Esquema 3.10 Probable efecto de resonancia que favorece el sintón N en las estructuras (6-8) ...	71
Esquema 3.11 Variaciones electrónicas al tectón (1) utilizando diferentes fuerzas de Lewis en los ligantes 2,4-dicetonícos, cambiando los sustituyentes X,Y	72
Esquema 4.1 Cationes utilizados para demostrar la importancia de los enlaces de hidrógeno asistidos por carga	80
Esquema 4.2 Alternando dicatión/dianión unidos por enlaces de hidrógeno asistidos por carga..	80
Esquema 4.3 Interacciones presentadas por diversos perhalógenometalatos con diferentes geometrías (I, cuadrado plano; II, tetraédrica y III, octaédrica) frente a donadores D-H.....	83
Esquema 4.4 Sintones N-H---Cl _n M que se buscan explotar en este capítulo.....	85
Esquema 4.5 Explotación de interacciones π - π mediante el tectón $[4-HpyPh]^+$	86
Esquema 4.6 Sintón E utilizando el tectón $[M(dto)_2]^{2-}$ en presencia de derivados de piridinio (arriba). Pares electrónicos endotópicos y exotópicos (abajo)	86
Esquema 4.7 Utilización del ligante tpcb para formar redes de coordinación 2D con cavidades definidas	87
Esquema 4.8 Parámetros geométricos para considerar una aproximación de borde o aproximación de cara en interacciones N-H---Cl ₂ M.....	98
Esquema 4.9 Parámetros geométricos para considerar interacciones π cara-cara desplazada. En la figura se muestran los valores máximos para cada parámetro	99
Esquema 4.10 Parámetros geométricos para definir el ángulo δ	109
Esquema 5.1 Reacción de Baeyer-Villiger en estado sólido	120
Esquema 5.2 Contexto histórico de las reacciones en estado sólido orgánicas. Para mayor información de las reacciones consultar las referencias	120
Esquema 5.3 Esquematización del punto de vista de que un enlace de hidrógeno puede ser visto como una incipiente transferencia de un protón.....	127

Esquema 5.4 Transformación de fases de una red de coordinación a una sal unida por enlace de hidrógeno en estado sólido	128
Esquema 5.5 Estrategias utilizadas por Orpen para demostrar la transformación de fases en estado sólido	128
Esquema 5.6 Reacciones en estado sólido de sistemas basados de Pd(II) y Pb(II) hechas en este capítulo	131
Esquema 5.7 Formación de KCl como fuerza motriz de la red $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$	141
Esquema 5.8 Reacción en estado sólido para obtener la sal (7)	145
Esquema 5.9 Ruta alternativa para la obtención de redes, utilizando carbonatos/hidróxidos metálicos de la primera serie	146
Esquema 5.10 Rutas de obtención de complejos <i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ y <i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ en ausencia de disolventes	147
Esquema 6.1 Complejo de coordinación octaédrico esperado para formar arreglos 2D	156
Esquema 6.2 Arreglo 1D esperado mediante el uso de los tectones A y B	164
Esquema 6.3. Arreglo 2D esperado mediante el uso de los tectones C y D	167

ABREVIATURAS

dcp	2,5-Dicarboxilatopiridina
iNA	Isonicotinamida
2,2'-bipy	2,2'-Dipiridina
4,4'-bipy	4,4'-Dipiridina
4-pyPh	4-Fenilpiridina
4-HpyPh	4-Fenilpiridinio
4-Haop	4-Aldoximapiridinio
H ₂ bipy	4,4'-Dipiridinio
CSD	Cambridge Structural Database
Ph	Fenilo
HDMAN	N,N,N',N'-Tetrametil-1,8-naftalendiamonio
dto	Ditiooxalato
H ₄ tpcb	<i>rctt</i> -Tetrakis-ciclobutano-4-piridinio
[H ₂ bpea] ²⁺	1,2-Bis(4-piridinio)-etano
[H ₂ bpee] ²⁺	<i>trans</i> -1,2-Bis(4-piridinio)-etano
Å	Ángstrom
dcc	Distancia centroide-centroide
dpp	Distancia plano-plano
ddcc	Distancia desplazamiento cara-cara
adpp	Ángulo de desplazamiento perpendicular-plano
<i>rctt</i>	referencia, <i>cis</i> , <i>trans</i> , <i>trans</i>
<i>pbc</i>	Pirámide de base cuadrada
<i>dbm</i>	1,3-Difenil-1,3-propandionato
<i>acac</i>	Acetilacetato
<i>hfacac</i>	Hexafluoroacetilacetato
4-aop	4-Aldoximapiridina
<i>tfacac</i>	Trifluoroacetilacetato
3-pfo	3-(((<i>E</i>)-3-piridinilmetilnamino)fenil)etanona oxima
4-pfo	(4-piridinilfenil)metanona oxima
RAHB	Efecto del enlace de hidrógeno asistido por resonancia
XRDP (siglas en inglés)	Difracción de rayos X de polvos

1 CAPÍTULO

INTRODUCCIÓN

“The discovery of the Hydrogen Bond could have won someone the Nobel Prize, but it didn't.”

George A. Jeffrey, Wolfram Saenger, 1991

La Ingeniería de Cristales ha recibido mucha atención en los últimos diez años. Este campo de estudio se centra en la obtención de materiales cristalinos que presentan arreglos extendidos (redes moleculares), mediante el uso de tectones (bloques de construcción) que contienen sitios de reconocimiento capaces de formar interacciones no covalentes que ayuden en el arreglo molecular deseado. De entre estas, se destaca el enlace de hidrógeno, la cual es una interacción altamente direccional. La existencia de este tipo de enlaces, juega un papel importante en procesos biológicos como el reconocimiento de pares de bases en el ADN, reconocimiento selectivo por donadores de hidrógeno en sitios activos de las enzimas, y la formación de hélices α o láminas β .

Las diferencias entre enlace covalente y enlace de hidrógeno, es que el primero participa en la unión de átomos y eventualmente en la formación de moléculas, y el enlace de hidrógeno intermolecular utiliza como bloques de construcción moléculas o iones. Por otra parte, las diferencias energéticas entre estas dos interacciones son muy marcadas, en la primera está en el intervalo de 35-135 kcal/mol, y la segunda 2-20 kcal/mol. El enlace covalente presenta una alta inercia cinética y en el enlace de hidrógeno es más lábil cinéticamente hablando, y podemos considerar la interacción D-H...A (donde D-H = donador de hidrógeno, A = aceptor de hidrógeno), como una incipiente transferencia de hidrógeno, que puede ser reversible. La formación de compuestos con enlaces covalentes generalmente involucran procesos irreversibles, ya que la formación de los enlaces covalentes están gobernados por el ΔH , mientras que en los enlaces de hidrógeno la contribución ΔH y ΔS es casi la misma, y debe existir una gran preorganización en el sistema para que la interacción pueda llevarse a cabo.[1,2]

Una polimerización covalente puede generar agregados de altos pesos moleculares (por ejemplo poliolefinas), los cuales tienen asociados pocos grados de flexibilidad estructural. Por otro lado, la naturaleza utiliza los enlaces de hidrógeno como una interacción que confiere alta flexibilidad molecular y alta especificidad (direccionalidad), tal es caso de las estructuras secundarias de los aminoácidos (péptidos), como son las hélices α o láminas β . La alta flexibilidad molecular de agregados unidos por enlaces de hidrógeno, se atribuye a la alta labilidad de estos enlaces, en otras palabras el enlace se puede romper o regenerar de forma selectiva, hasta que encuentre un mínimo de energía, siendo este un proceso autocorrectivo.[1]

Esta tesis presenta la construcción de materiales cristalinos híbridos orgánico-inorgánico unidos por enlaces de hidrógeno basados en la siguiente premisa general:

- El enlace de hidrógeno es una interacción altamente direccional dentro de la amplia gama de interacciones no covalentes y adicionalmente es un enlace cinéticamente lábil, es decir el enlace se puede escindir o reformar dependiendo de las necesidades del sistema en procesos de autoensamblaje. Se pueden obtener materiales cristalinos ordenados molecularmente por medio de esta interacción en condiciones de autoensamblaje suaves (temperatura ambiente), ya que la formación de redes de coordinación en muchos casos requieren condiciones más drásticas (hidrotérmicas).

Adicionalmente, la tesis presenta un capítulo que concierne a reacciones en estado sólido, libres o con un mínimo de disolvente, mediante la molienda de los reactivos en un mortero de ágata.

La tesis está dividida en los siguientes capítulos:

- Capítulo 2, Antecedentes;
- Capítulo 3, Construcción de redes moleculares mediante tectones neutros;
- Capítulo 4, Construcción de redes moleculares mediante tectones iónicos;
- Capítulo 5, Reacciones en estado sólido y por último
- Capítulo 6.

A partir del capítulo 3, cada capítulo presenta una introducción, hipótesis y objetivos particulares, parte experimental, discusión y análisis de resultados, conclusiones y bibliografía concernientes a cada capítulo.

En los casos de los capítulos 3, 4 y 6, los materiales cristalinos fueron caracterizados por análisis elemental, infrarrojo y difracción de rayos X de monocristal. Las fases obtenidas mediante las reacciones en estado sólido (polvos) en el capítulo 5, fueron caracterizadas por análisis elemental y difracción de rayos X de polvos. En el apéndice E se muestra una comparación de los parámetros geométricos r , d , Δ y θ de algunos enlaces de hidrógeno de los capítulos 3 (tectones neutros) y 4 (tectones iónicos).

1. Bibliografía

[1] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt and P. Timmerman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2382-2426.

[2] G. M. Whitesides, E. R. Simanek, J.P. Mathias, C. Seto, D. N. Chin, M. Mammen, and D. M. Gordon, *Acc. Chem. Res.*, **1995**, 28, 37-44.

2 CAPÍTULO ANTECEDENTES

2.1 ¿Qué es la Química Supramolecular?[1]

Jean Marie Lehn,[1a] uno de los expositores más destacados de la Química Supramolecular, ganador del premio Nóbel en 1987, la definió como: -“ la Química de los ensamblajes moleculares y del enlace intermolecular”-. Más coloquialmente esto ha sido expresado como “la Química más allá de la molécula”. Otras definiciones incluyen frases tales como “la Química del enlace no covalente” y “Química no molecular”, incluso se le ha descrito como “Química Lego”. Más recientemente Lehn (2002),[2] añadió una definición más funcional: -“la Química Supramolecular se centra en el desarrollo de sistemas químicos altamente complejos a partir de componentes que interactúan por fuerzas intermoleculares no covalentes”-. Este tipo de definiciones se puede representar en la figura 2.1, en donde se muestra la Química Molecular y la Química Supramolecular en términos de estructuras y su función.

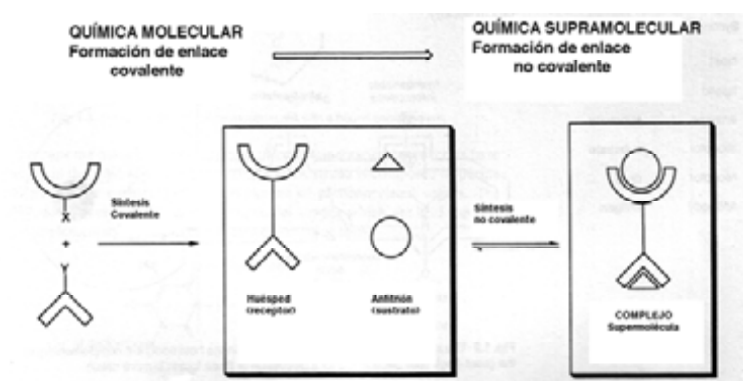


Figura 2.1 Química Supramolecular

En los principios de la Química Supramolecular, se consideraba que las supermoléculas estaban compuestas por un anfitrión y un huésped que interactuaban por medio de interacciones no covalentes.[3] El área rápidamente se desarrolló para incluir dispositivos y ensamblados moleculares.

A la Química Supramolecular le concierne fundamentalmente la interacción mutua entre moléculas o entidades moleculares con propiedades definidas. Estas interacciones usualmente son del tipo no covalente, tales como: enlaces de hidrógeno, interacciones dipolares o interacciones π - π). Las supermoléculas en un sentido amplio, son agregados en los cuales un número de componentes (de uno o más tipos), se unen, ya sea de forma espontánea o por diseño, formando una entidad mayor con propiedades derivadas de sus componentes.[3]

En este sentido es casi imposible dar una definición de la Química Supramolecular. El campo siempre se encuentra en constante cambio, y los investigadores siempre tienen su propio entendimiento y terminología. Para simplificar esto, la Química Supramolecular, comprende subcampos, de los cuales se destacan:[3]

- Química Molecular huésped-anfitrión
- Química del estado sólido huésped-anfitrión (también conocida como Química de clatratos)
- Ingeniería de Cristales
- Dispositivos Supramoleculares
- Autoensamblaje/auto-organización
- Materiales suaves/inteligentes
- Nanoquímica/ Nanotecnología
- Química Biológica

2.2 Naturaleza de las Interacciones Supramoleculares [1b]

En general, en Química Supramolecular se utilizan interacciones no covalentes. El término “no covalente” incluye un enorme intervalo de fuerzas atractivas y repulsivas. Cuando se considera un sistema supramolecular se debe tener en cuenta la interrelación que deben de tener estas interacciones en el sistema y su relación con los alrededores. A continuación se presentan, las interacciones supramoleculares más importantes indicando sus energías aproximadas.

2.2.1 Interacciones Ión-Ión (100-350 kJ/mol)

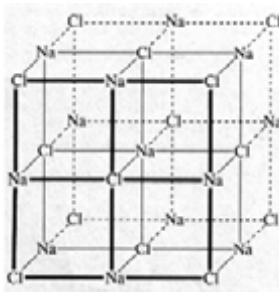


Figura 2.2. Red iónica de NaCl

El enlace iónico es comparable en fuerza al enlace covalente. Un sólido iónico típico es el cloruro de sodio, el cual presenta una celda cúbica en la cual cada catión Na^+ está rodeado por

seis aniones Cl^- (ver figura 2.2). Se requiere de una gran imaginación para considerar al NaCl como un compuesto supramolecular, pero esta red iónica ilustra perfectamente la forma en que un Na^+ es capaz de organizar seis átomos donadores Cl^- alrededor suyo en orden de maximizar las interacciones no covalente ión-ión. Hay que tomar en cuenta que la red cristalina se destruye en solución acuosa debido a efectos de solvatación para dar especies del tipo $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$

Un ejemplo de interacciones ión-ión claramente supramolecular, es la que existe en el compuesto iónico formado por el compuesto *tris*-(diazabicyclooctano), el cual tiene una carga 3+, con el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (ver figura 2.3).

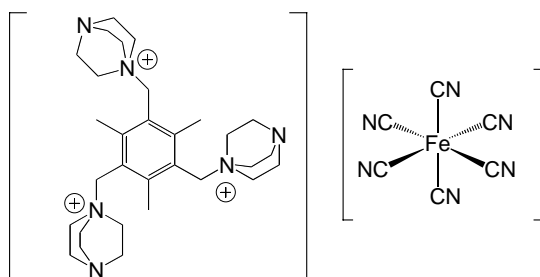


Figura 2.3. Ejemplificando las interacciones supramoleculares ión-ión

2.2.2 Interacciones ión-dipolo (50-200 kJ/mol)

La interacción de un ión como el Na^+ , con una molécula polar como el agua, es un ejemplo de una interacción ión-dipolo (ver figura 2.4). Este tipo de interacción puede ser vista en estado sólido y disolución. Estructuras supramoleculares análogas son las de complejos cationes de metales alcalinos con los éteres macrocíclicos llamados éteres corona (ver figura 2.4). En ellas los átomos de oxígeno desempeñan el mismo papel que en el caso de las moléculas de agua, ya que en ambos casos los pares electrónicos del oxígeno son atraídos por la carga positiva del catión.

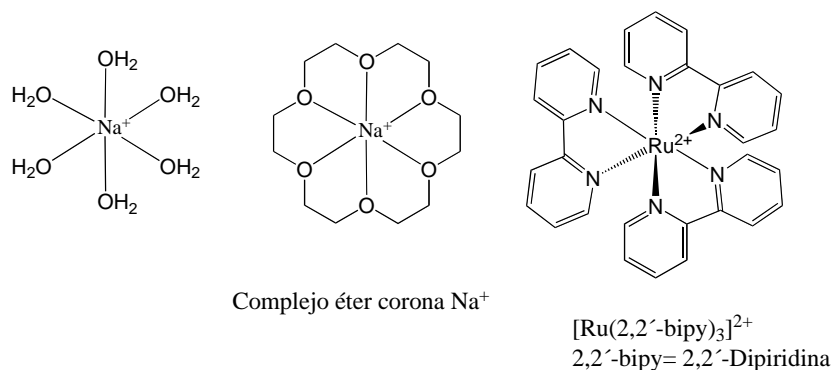


Figura 2.4. Ejemplos de interacciones ión-dipolo

Las interacciones ión-dipolo también incluyen a los enlaces de coordinación, ya que esta interacción puede presentar una importante componente electrostática, como es el caso de un catión metálico poco polarizable y bases duras. Enlaces de coordinación (dativos) con una

significativa componente covalente es el $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_3]^{2+}$, utilizado frecuentemente en ensamblajes supramoleculares (ver figura 2.4).

2.2.3 Interacciones Dipolo-Dipolo (5-50 kJ/mol)

La alineación de un dipolo con otro puede resultar en una significativa interacción atractiva, como se ejemplifica en la figura 2.5. Los compuestos carbonílicos orgánicos presentan este tipo de comportamiento en estado sólido. Cálculos teóricos sugieren que la interacción de tipo II presentan una energía cercana a 20 kJ/mol. Sin embargo, el bajo punto de ebullición de cetonas como la acetona (propanona: 56°C), demuestra que las interacciones dipolo-dipolo son relativamente débiles en disolución.

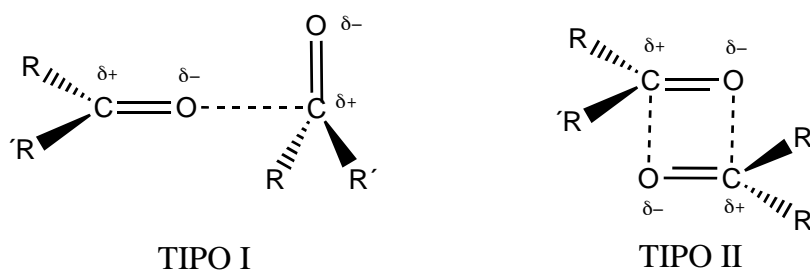


Figura 2.5. Interacciones dipolo-dipolo en carbonilo

2.2.4 Enlace de Hidrógeno (4-120 kJ/mol)

Un enlace de hidrógeno puede ser considerado como una interacción dipolo-dipolo en la cual un átomo de hidrógeno está enlazado a un átomo electronegativo (o un grupo electroattractor) y es atraído por un dipolo adyacente que puede pertenecer a una molécula o un grupo funcional.

Los enlaces de hidrógeno tienen un enorme impacto en nuestra vida diaria. Sin ellos, las estructuras de madera colapsarían, las construcciones de cemento se derrumbaría, los océanos se evaporarían y todos los seres vivos se desintegrarían en dispersiones aleatorias de materia inerte. Los enlaces de hidrógeno son parecidos a los seres humanos en el sentido de que presentan similitudes en el comportamiento grupal. De forma individual son débiles y fáciles de romper y algunas veces difíciles de detectar. Sin embargo, cuando actúan juntos se vuelven más fuertes. Este fenómeno, en términos científicos se denomina *cooperatividad*, en el hecho de que “1 + 1 es más que 2”. [4]

El enlace de hidrógeno es la interacción intermolecular direccional más importante. Es determinante en ciertos agregados moleculares, conformaciones moleculares y en un vasto nicho de funciones de sistemas químicos que incluyen desde inorgánicos hasta biológicos. [5]

Werner fue el primero en detectar los enlaces de hidrógeno, denominando al enlace observado como “*Nebervalenz*” (valencia cercana). [6] Sugerencias de que el enlace de hidrógeno era una interacción débil fueron hechas primero por Huggins en 1920 y posteriormente por Latimer y Rodebush. [7,8]

En 1939 L. Pauling, introduce el concepto de enlace de hidrógeno en su libro “La naturaleza del enlace químico”, donde dijo: -“*bajo ciertas condiciones un átomo de hidrógeno es atraído por ciertas fuerzas entre dos átomos, en lugar de uno, lo que puede ser considerado como un enlace entre ellos, este es llamado enlace de hidrógeno*”-. Pauling va más adelante y dice: -“ *Un átomo de hidrógeno con un sólo orbital estable no puede formar más que un enlace covalente puro y la atracción observada entre los dos átomos en el enlace de hidrógeno debe ser en gran medida debido a fuerzas iónicas*”-. [9]

Posteriormente, en 1960, Pimentel y McClellan definieron el enlace de hidrógeno de la siguiente manera: [10] -“ *Se dice que existe un enlace de hidrógeno cuando; (1) hay evidencia de un enlace y (2) hay la evidencia de que este enlace involucra estéricamente un átomo de hidrógeno ya enlazado a otro átomo*”-. Esta definición no especifica la naturaleza química, ni la polaridad o carga formal de los átomos participantes. No considera restricciones geométricas del átomo de hidrógeno, excepto qué, este debe estar involucrado de alguna manera en la interacción. El requerimiento crucial es la existencia de un enlace, el cual no es fácil definir. Por medio de experimentos de difracción de rayos X de materiales cristalinos es fácil de ver si el átomo de hidrógeno está involucrado en la interacción, aunque no garantiza que dicho contacto sea un enlace.

Los conceptos modernos del enlace de hidrógeno consideran que implicaciones tanto geométricas como energéticas son importantes para definirlo, como se mostrará en la sección 2.2.4.1.

2.2.4.1 Definición de un enlace de hidrógeno en parámetros geométricos y energéticos

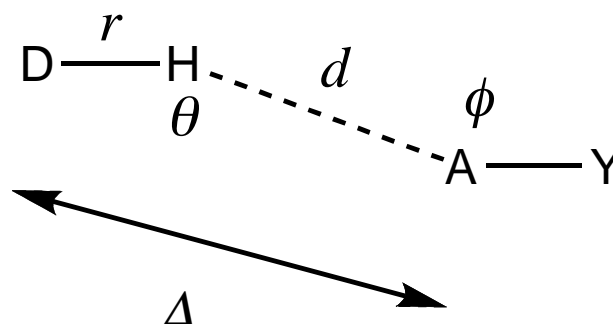


Figura 2.6. Definición de parámetros geométricos d , Δ , θ , r y ϕ para un enlace de hidrógeno.

Un enlace de hidrógeno puede ser definido como D-H...A, donde D-H es denominado el *donador* y A es llamado el *aceptor* (donador de protón y aceptor de protón respectivamente). Algunos autores prefieren otra nomenclatura (D-H = aceptor de electrones y A = donador de electrones), la cual es igual de justificada. [11, 12, 13] El enlace puede ser descrito en términos geométricos en función de: d , Δ , θ y r , como se muestra en la figura 2.6.

Claramente, sólo tres de estos parámetros son independientes, en literatura más antigua, Hamilton e Ibers (1968),[14] propusieron que el parámetro Δ se puede tomar en cuenta cuando la distancia de los átomos pesados D...A es menor a la suma de los radios de van der Waals, considerando esto como una condición suficiente, pero no necesaria, para un enlace de hidrógeno, esta idea fue adoptada por muchos años por diversos cristalógrafos, ya que los átomos de hidrógeno no podían ser determinados por difracción de rayos X de monocristal. Hoy en día es común usar los parámetros d , θ , y r como un conjunto independiente de parámetros y considerar a Δ como un parámetro auxiliar. Si nos extendemos al lado del aceptor el ángulo del aceptor ϕ , H...A-Y también debe ser definido. Para una descripción geométrica rigurosa, también se debe considerar el ángulo de elevación alrededor de H (ángulo de elevación del fragmento D-H con respecto al plano conformado por D, A₁ y A₂), convirtiéndolo en el parámetro número cinco.

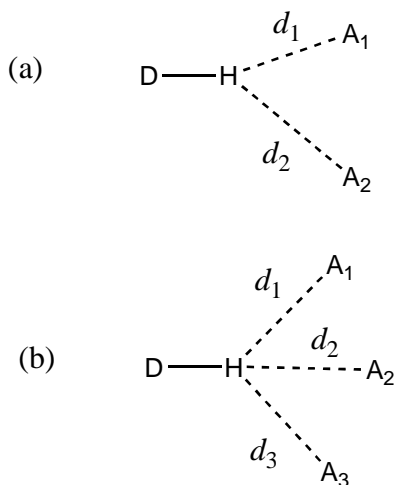


Figura 2.7. Diferentes tipos de enlace de hidrógeno

El enlace de hidrógeno puede ser muy versátil, ya que un donador puede interactuar con dos o tres aceptores simultáneamente (ver figuras 2.7(a) y 2.7(b)).

Los enlaces de hidrógeno con más de tres aceptores, pueden ser en principio posibles, pero es muy raro encontrarlos.[13] Los términos “bifurcado” y “trifurcado” son comúnmente usados para describir los arreglos (a) y (b) presentados en la figura 2.7. El término enlace de hidrógeno “dicéntrico”, es un descriptor alternativo para D-H...A (figura 2.6), donde el átomo de hidrógeno está enlazado a otros dos átomos, y él se encuentra en el centro de ambos. Consecuentemente, los arreglos de los enlace de hidrógeno 2.7a y 2.7b, se pueden denominar “tricéntrico” y “tetracéntrico”, respectivamente.

El término “bifurcado”, ha sido considerado desfavorablemente por Jeffrey y Saenger (1991), [15] quienes prefieren utilizar el término “tricéntrico”, indicando que el átomo de hidrógeno está unido a otros tres átomos. Sin embargo Desiraju y Steiner, [12] creen que es más pertinente utilizar el término “bifurcado” ya que permite diferenciar dos geometrías distintas, como *donador bifurcado* y *aceptor bifurcado*, ver figura 2.8.

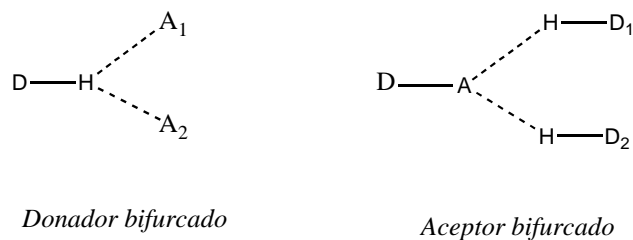


Figura 2.8 Enlace de hidrógeno bifurcado

Los enlaces de hidrógeno bifurcados están caracterizados por las distancias r , d_1 y d_2 y los ángulos θ_1 , θ_2 y θ_3 (ver figura 2.9). La elevación del átomo H del plano formado por los tres átomos pesados (D, A₁ y A₂), es un indicador de la eficacia del enlace bifurcado.

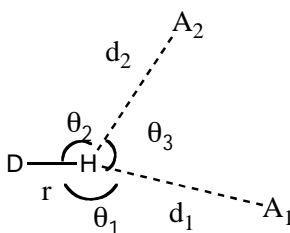


Figura 2.9 Parámetros geométricos del enlace de hidrógeno bifurcado

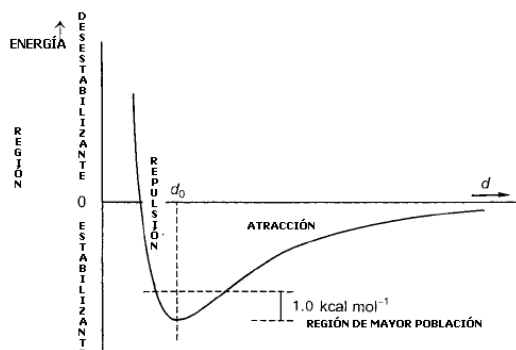


Figura 2.10 Representación esquemática del potencial de energía de un enlace de hidrógeno en función de la distancia

En la figura 2.10 se muestra un perfil de la energía potencial de un enlace de hidrógeno en función de la distancia.

En la figura anterior la línea de energía cero separa lo que se puede llamar las regiones “estabilizante” ($E < 0$) y “desestabilizante” ($E > 0$). Así que el punto de menor energía se encuentra

en la distancia al equilibrio d_0 , donde la energía es negativa para todas las distancias $d > d_0$ y también para algunas distancias más cortas que d_0 , posterior a estas distancias la energía es positiva. Cualquier desviación de la distancia de equilibrio tiene un costo entálpico, pero este costo es grande solo para desviaciones muy grandes de d_0 .

En el equilibrio el vector resultante es cero, pero para distancias fuera del equilibrio $d \neq d_0$, la contribución de fuerzas “atractivas” y “repulsivas” son determinantes en la geometría del sistema. Para todas las distancias $d > d_0$, la fuerza es “atractiva” y para todas las distancias $d < d_0$ son “repulsivas”. Las fuerzas “atractivas” más fuertes ocurren en el punto de inflexión de la curva. Las fuerzas “repulsivas” aumentan conforme “d” se vuelve más corta.

En estado cristalino, este perfil energético por sí mismo es una función de los alrededores y del ambiente y el fenómeno de cooperatividad puede ejercer una influencia pronunciada. En estado sólido sólo pocos enlaces de hidrógeno pueden adoptar distancias cercanas a d_0 , y muchas están distorsionadas en algún grado. Por otro lado, es poco probable que existan distorsiones severas, debido al costo entálpico que tienen.

El enlace de hidrógeno es una interacción compleja integrada por varios componentes que difieren en su naturaleza. Morokuma ha propuesto que la energía total de un enlace de hidrógeno (E_{tot}), se puede dividir en diferentes contribuciones,[16] tales como; electrostática (E_{el}), polarización (E_{pol}), transferencia de carga (E_{ct}) dispersión (E_{dis}) e intercambio repulsivo (E_{disp}). La distancia y características angulares de estos componentes son muy diferentes. El término electrostático es de largo alcance (disminuye lentamente de la forma $-r^3$ para interacciones dipolo-dipolo y $-r^2$ para interacciones dipolo-monopolo). El término de polarización disminuye rápidamente ($-r^4$) y el de transferencia de carga decrece aún más rápido, aproximadamente e^{-r} . La transferencia de carga ocurre de un par electrónico libre de A a un orbital de antienlace D-H, que es $n_A \rightarrow \sigma^*_{DH}$. El término de dispersión es isotrópico con una distancia dependiente de $-r^6$. El término de intercambio repulsivo aumenta rápidamente con la reducción de la distancia ($+r^{12}$). Los componentes de dispersión e intercambio son frecuentemente combinados en una contribución “van der Waals” isotrópica que es aproximadamente descrita por el potencial Lenard-Jones ($E_{vdW} \sim Ar^{-12} - Br^{-6}$). Dependiendo de la combinación donadora-aceptora, y de los detalles de la geometría del contacto, todos estos componentes contribuyen con diferentes pesos, por lo tanto no puede establecerse algún constituyente que domine globalmente sobre los demás.

De todos los componentes mencionados, la contribución electrostática disminuye lentamente con el incremento de la distancia, como puede observarse en la figura 2.10, el enlace de hidrógeno es dominado por fuerzas electrostáticas a largas distancias, aun si la transferencia de carga tiene un papel importante en la geometría óptima.

En los enlaces de hidrógeno “normales” el término E_{el} tiene mayor preponderancia, pero la contribución E_{ct} tiene cierta presencia. Los términos de van der Waals también están presentes, y para los casos de enlaces de hidrógeno más débiles el término de dispersión pueden contribuir tanto como el electrostático a la energía total del enlace. Los modelos que incluyen los términos electrostáticos más los de van der Waals, pueden ser eficientes para describir los enlaces de hidrógenos de fuerza débil a intermedia, a pesar de su simplicidad. Estos modelos fallan para

enlaces de hidrógenos fuertes, para los cuales su naturaleza cuasi-covalente se debe considerar plenamente.[13]

2.2.4.2 Clasificación de los enlaces de hidrógeno[12]

En la tabla 2.1, se muestra la clasificación de los enlaces de hidrógeno dependiendo de consideraciones geométricas, energéticas, termodinámicas y cuestiones de su naturaleza.

	Muy fuerte	Fuerte	Débil
Energía de enlace (-kJ/mol)	63-167	17-63	<17
Ejemplos	[F...H...F] ⁻ [N...H...N] ⁺ P-OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C O-H...O-H	C-H...O O-H...π Os-H...O
IR desplazamiento relativo ν_s	>25%	5-25%	<5%
Longitud de enlace	H-A~D-H	H...A>D-H	H...A>>D-H
Alargamiento D-H (Å)	0.05-0.2	0.01-0.05	≤0.01
Intervalo Δ(D...A) (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.0-4.0
Intervalo $d(D...A)$ (Å)	1.2-1.5	1.5-2.2	2.0-3.0
Enlaces más cortos que vdW	100%	Casi 100%	30-80%
Intervalo θ (D-H...A) (°)	175-180	130-180	90-180
kT (a temperatura ambiente)	>25	7-25	<7
Efecto en el empaquetamiento cristalino	Fuerte	Distintivo	Variable
Utilidad en Ingeniería de Cristales	Desconocido	Útil	Parcialmente útil
Covalencia	Pronunciada	Débil	Vana
Efecto electrostático	Significativo	Dominante	Moderado

Tabla 2.1 Algunas propiedades de enlaces de hidrógeno muy fuertes, fuertes y débiles

La tabla está hecha para ser usada como una guía y no está hecha como una referencia en la definición de un enlace de hidrógeno. Otros autores han empleado diferentes terminologías, como por ejemplo Jeffrey y Saenger [15] han clasificado los enlaces como “fuertes” y “débiles”, mientras que Jeffrey [5], utiliza “fuerte”, “moderado” y “débil”. Aunque recientemente Desiraju (2002) propuso una visión más amplia de los límites de los enlaces de hidrógeno (ver figura 2.11).[17]

Enlaces de hidrógeno *muy fuertes* están formados frecuentemente entre un ácido y su base conjugada, D-H...A⁻, o entre una base y su ácido conjugado D⁺-H...A. Los enlaces de hidrógeno *muy fuertes*, son muy importantes en el contexto de reactividad química y han sido estudiados por muchos años. La característica distintiva de estos enlaces es su sustancial carácter covalente, por tal motivo las distancias D-H y H...A son comparables, y por lo tanto son estudiados por métodos que son utilizados para enlaces covalentes. La transición de los enlaces *muy fuertes* a *fuertes* representa una transición cuasi-covalente a una de carácter electrostático. Todos los enlaces de hidrógeno son electrostáticos, pero en especial en los enlaces *fuertes* este efecto es dominante.

Para muchos químicos estructurales y biológicos las propiedades asociadas a esta categoría ejemplifican al enlace de hidrógeno como un todo. Las moléculas que contienen grupos funcionales, como los mostrados en la figura 2.11 (15 kcal/mol), son casi siempre capaces de formar enlaces de hidrógeno *fuertes*, a no ser por factores estéricos adversos.

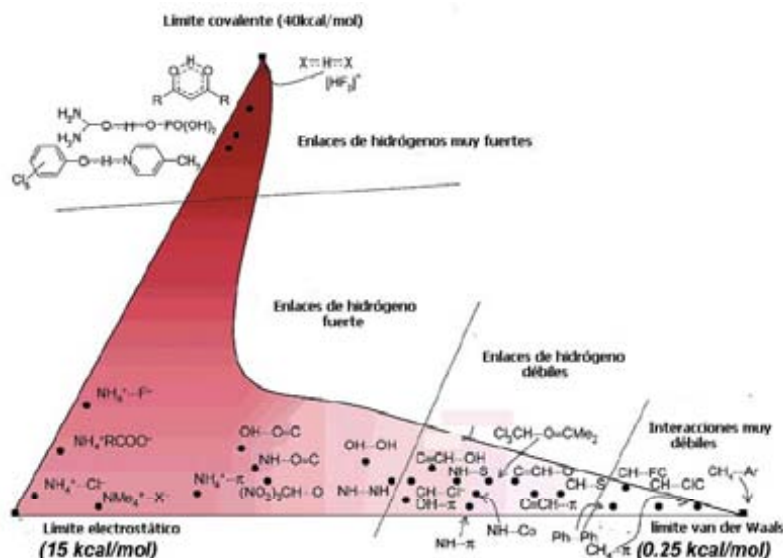


Figura 2.11 Esquematisando la naturaleza de las interacciones entre distintas situaciones

Los enlaces de hidrógeno *débiles*, son electrostáticos en carácter, pero esta característica se ve modificada por los términos dispersivos y de transferencia de carga que dependen sustancialmente de la naturaleza de los grupos donadores y aceptores.

2.2.4.3 Enlace de hidrógeno en estado sólido

La base de datos CSD (siglas en inglés), [18] Cambridge Structural Database, en la cual se encuentran depositadas hasta 2007, más de 400,000 estructuras cristalinas orgánicas y organometálicas y se espera que para 2010 supere las 500,000 (ver figura 2.12), puede resultar una poderosa herramienta para la predicción de patrones de enlace de hidrógeno en fase condensada. La aplicación de métodos estadísticos usando la base de datos es de gran importancia, ya que permite encontrar los patrones cristalográficos preferidos para ciertos grupos funcionales, ya sean autocomplementarios (homoméricos) o complementarios (heteroméricos), ver esquema 2.1.

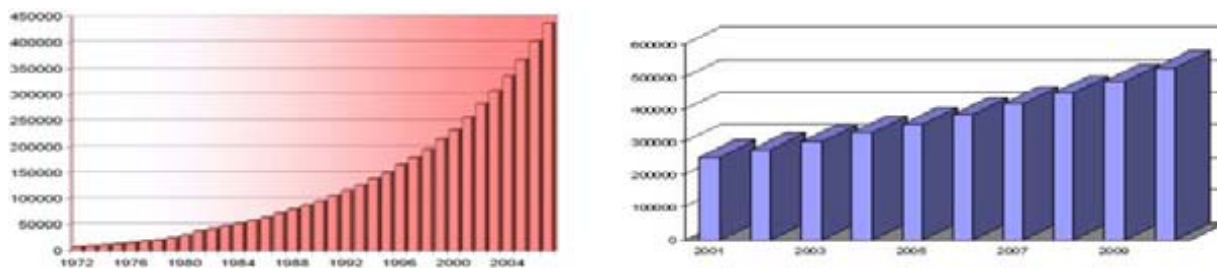
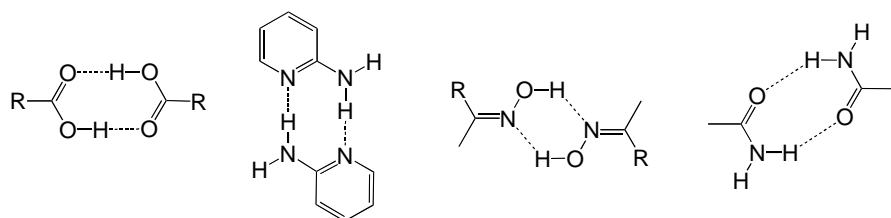
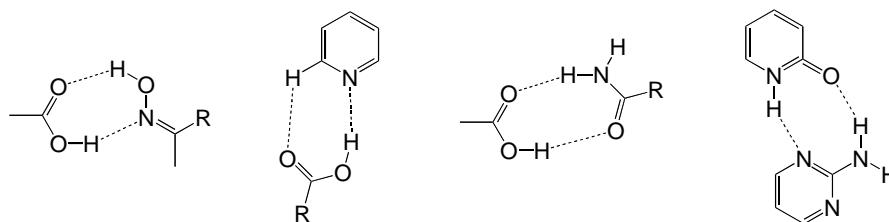


Figura 2.12 Crecimiento del depósito de estructuras en la CSD (izquierda) y proyección esperada (derecha)



(a) Homoméricos



(b) Heteroméricos

Esquema 2.1 Ejemplos de enlaces de hidrógenos: (a) autocomplementarios (homoméricos) y (b) complementarios (heteroméricos)

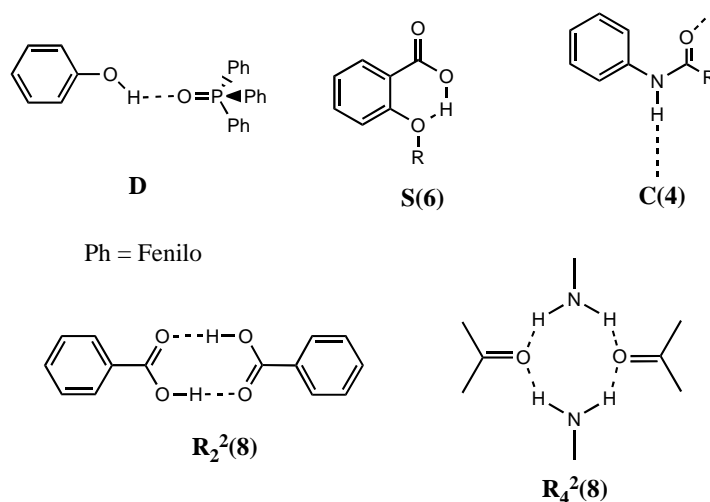
2.2.4.4 Descripción de motivos de enlaces de hidrógeno mediante descriptores gráficos.

Una contribución muy importante, hecha por Etter, Bernstein y colaboradores, fue la introducción de un lenguaje basado en la teoría de descriptores gráficos para representar y analizar las redes de enlaces de hidrógeno en sólidos.[19] El proceso de asignación de este conjunto gráfico, comienza por identificar los diferentes tipos de enlace de hidrógeno presentes en la estructura, para entonces definir los enlaces dependiendo de la naturaleza de los donadores y aceptores que participan (ver esquema 2.2).

Un conjunto de moléculas conectadas vía enlaces de hidrógeno presentando un motivo en común de forma repetida, puede ser caracterizado por uno o cuatro descriptores, **C** (cadena), **R** (anillo), **D** (dímero) o **S** (enlace de hidrógeno intramolecular). El número de aceptores y donadores usado en cada motivo son asignados como subíndices y superíndices respectivamente, y el número total de átomos que se repiten en el motivo es indicado en el paréntesis (ver esquema 2.2). El beneficio de utilizar estos descriptores gráficos es enfatizar un motivo como un patrón y no simplemente describir el enlace de hidrógeno en base a los parámetros geométricos descritos en la sección 2.2.4.1.

$$G_d^a(n)$$

Descriptor gráfico genérico



Esquema 2.2 Ejemplos de los descriptores gráficos para distintos motivos de enlaces de hidrógeno

2.2.4.5 Estrategias para favorecer de forma preferencial la formación de patrones de enlace hidrógeno

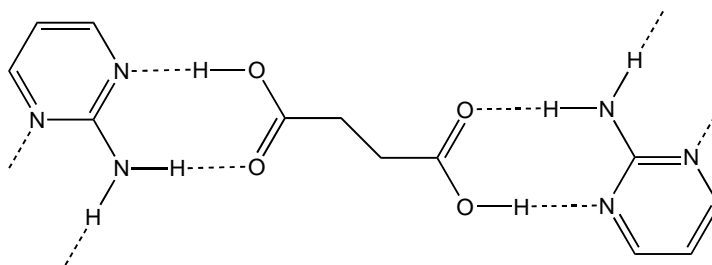
La predicción para formar ciertos patrones de enlace de hidrógeno, puede ser determinada a través de un análisis sistemático de estructuras cristalinas, Leiserowitz[20] y Etter[21] fueron pioneros en esta área. Etter junto con Donohue,[22] realizaron extensos estudios de patrones de enlaces de hidrógeno en cristales orgánicos, elaborando reglas empíricas que pueden ser usadas como guía para el diseño deliberado de sólidos cristalinos que presenten enlaces de hidrógeno;

(a) Todos los buenos protones donadores y aceptores están involucrados en la formación de enlaces de hidrógeno.[22]

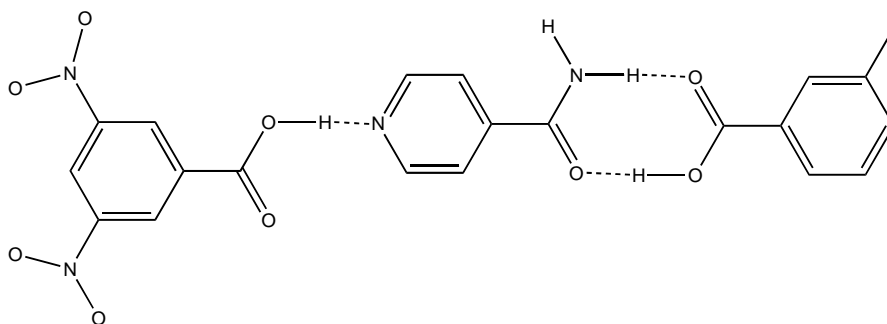
(b) Los enlaces de hidrógeno intramoleculares de seis miembros se forman preferentemente en lugar de enlaces de hidrógeno intermoleculares.

(c) Después de formarse los enlaces de hidrógeno intramoleculares se formarán los enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los mejores donadores y aceptores de hidrógeno.

Estas reglas están basadas en correlaciones observadas entre patrones de enlaces de hidrógeno y grupos funcionales. En general cuando un protón incrementa su acidez sus propiedades donadoras mejoran. La segunda regla se deriva de estudios que muestran que los enlaces de hidrógeno intramoleculares son más difíciles de romper comparándolos con enlaces intermoleculares formados con donadores similares. La tercera regla puede ser ilustrada a partir de las estructuras moleculares de los *cocristales* de la 2-aminopirimidina/ácidos carboxílicos, ver esquema 2.3, donde los mejores donadores (protones ácidos) forman un arreglo $R_2^2(8)$ con los mejores aceptores.[23]



Esquema 2.3 Ejemplo de la tercera regla empírica de los patrones de enlace de hidrógeno



Esquema 2.4 Diseño de un *cocrystal* ternario usando enlaces de hidrógeno de forma jerárquica

Un *cocrystal* orgánico se define como un compuesto cristalino que contiene dos o más componentes orgánicos neutros unidos por enlaces de hidrógeno.[24] Aakeröy ha demostrado elegantemente el uso de estas reglas empíricas, mediante la construcción de estructuras (*cocristales*) heteroméricas multicomponentes, ver esquema 2.4.[25]

La aproximación para la construcción de este *cocrystal* está basada en dos simples principios:

- Los enlaces de hidrógeno frecuentemente se forman de manera jerárquica (mejor donador con el mejor aceptor, el segundo mejor donador, etc).[22]
- Un pequeño número de interacciones intermoleculares contribuye con una gran

parte de la energía de estabilización de los cristales moleculares.[26]

La parte central de este sistema es la *isonicotinamida*, la cual es un bloque de construcción adecuado para *cocristales* ternarios, conteniendo un grupo funcional amida, excelente para formar enlaces de hidrógeno, y el nitrógeno del anillo piridina que puede funcionar como aceptor de hidrógeno. Utilizando dos ácidos carboxílicos que puedan interactuar con la *isonicotinamida*, uno de estos ácidos es un ácido fuerte (Ácido 3,5-dinitrobenzoico), el cual se espera que interactúe preferentemente con el mejor aceptor (el nitrógeno de la piridina), y un ácido débil (Ácido 3-metilbenzoico) que interactúe con la amida formando un motivo heteromérico. Los cristales de este sistema ternario, se obtuvieron poniendo los tres componentes equimolarmente en agua. El ácido mas fuerte ($pK_a = 2.8$) interactúa con el nitrógeno de la piridina, y el ácido más débil ($pK_a = 4.3$), compite exitosamente por la amida y forma el enlace de hidrógeno en forma de anillo heteromérico.

2.2.5 Interacciones catión- π (5-80 kJ/mol)[27]

Cationes de metales de transición tales como Fe^{2+} , Pt^{2+} etc. son bien conocidos por formar complejos con compuestos aromáticos, así como con olefinas, tales como el ferroceno [$Fe(C_5H_5)_2$] y la sal de Zeise $K[PtCl_3(C_2H_4)]$. El enlace en los compuestos antes mencionados es fuerte y no puede ser considerado de naturaleza no covalente, ya que en esta interacción participan orbitales d de metales parcialmente ocupados. Especies como $Ag^+ \cdots C_6H_6$ tienen un importante carácter covalente. La interacción de cationes alcalinos y alcalinos térreos con dobles enlaces $C=C$ es, sin embargo, una interacción mucho más débil y de carácter no covalente. Por ejemplo, la energía de la interacción del catión K^+ y el benceno en fase gas es 80 kJ/mol, ver figura 2.13. Comparando con la asociación de K^+ con una sola molécula de agua es de 75 kJ/mol. La razón por la que K^+ es más soluble en agua que en benceno, se debe a que muchas moléculas de agua pueden interactuar con el catión potasio, mientras que muy pocas moléculas de benceno, que son más grandes, pueden rodear al K^+ . La interacción de cationes no metálicos como RNH_3^+ con dobles enlaces puede ser considerado de la forma de un enlace de hidrógeno $D-H \cdots \pi$.

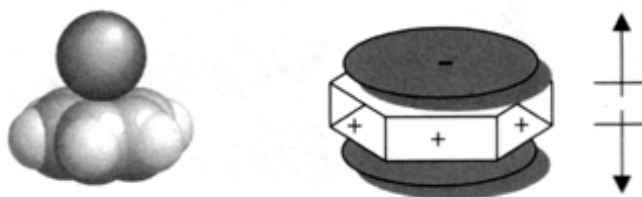


Figura 2.13. A la izquierda se muestra el contacto catión- π ($K^+ \cdots$ benceno), a la derecha el momento cuadrupolar del benceno, a lo largo de la figura se representa los dos dipolos opuestos

2.2.6 Interacciones π - π (0-50 kJ/mol)

La interacción entre sistemas π ha sido observada desde hace mucho tiempo en las estructuras cristalinas de moléculas aromáticas, por ejemplo este tipo de interacciones tienen un importante papel en la estabilización del ADN a través de las interacciones de los pares de bases. También están involucrados en la intercalación de moléculas en las ranuras del ADN y en el reconocimiento biológico. [28]

Hay dos tipos generales de interacciones π - π : cara-cara y borde-cara, ver figura 2.14.

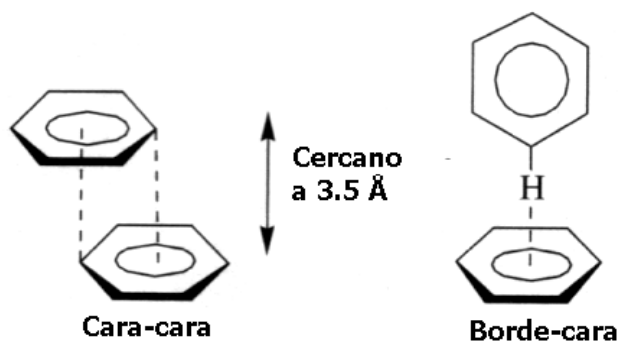


Figura 2.14 Tipos de apilamiento π - π . Notar el desplazamiento del modo cara-cara (el traslape directo es repulsivo)

Los apilamientos cara-cara son los responsables de la sensación resbaladiza del grafito y sus propiedades lubricantes. Las interacciones borde-cara pueden ser vistas como enlaces de hidrógenos débiles entre un hidrógeno electrónicamente deficiente dirigido a la nube π de un anillo aromático. Este tipo de interacciones son responsables del característico empaquetamiento de patrón de espina, como es el caso del benceno, ver figura 2.15.

Sanders y Hunter [29] han propuesto un modelo basado en la competición de fuerzas electrostáticas y de van der Waals, con el objeto de explicar la variedad de geometrías observadas en las interacciones π - π y predecir cualitativamente las energías asociadas en cada interacción. El modelo está basado en un conjunto de interacciones de van der Waals atractivas (sección 2.2.7), las cuales son proporcionales a la superficie de contacto entre los dos sistemas π , estas interacciones atractivas dominan la energía total de la interacción π - π y puede ser vista como una atracción entre una nube electrónica π cargada negativamente de una molécula y un fragmento σ^* cargado positivamente de una molécula adyacente. La relativa orientación de dos moléculas que están interactuando es determinada por las repulsiones electrostáticas entre dos sistemas π cargados negativamente, ver figura 2.16.

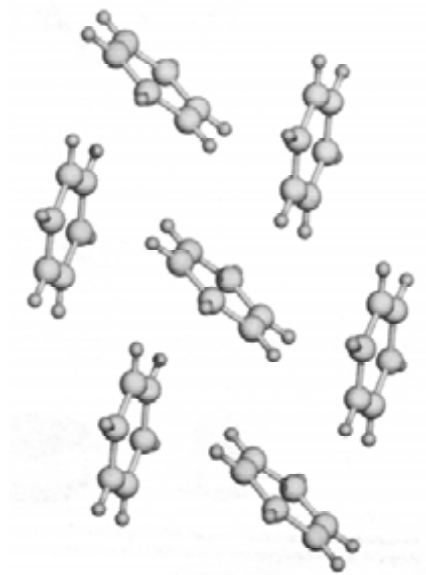


Figura 2.15 Estructura cristalina del benceno mostrando la interacción borde-cara

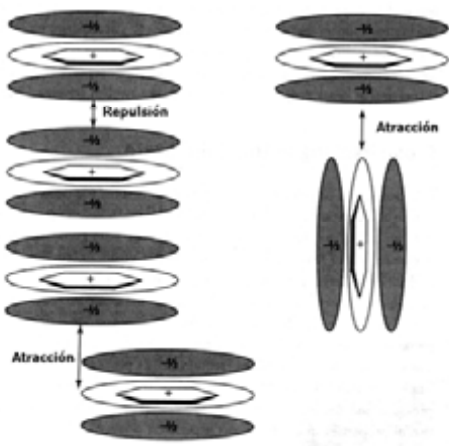


Figura 2.16 En el modelo de cara-cara se muestran las geometrías de repulsión y atracción dependiendo de la geometría de los anillos, en el modelo borde-cara se muestra que la geometría es atractiva

De los cálculos hechos por Sanders y Hunter, encontraron las geometrías preferidas en las interacciones π - π anillos de bencenos, a partir de un mapa de interacción electrostática en función de sus orientaciones relativas, ver figura 2.17, las interacciones atractivas son las que se encuentran en las regiones coloreadas.

Cuando dos átomos π se orientan en una forma cara-cara (ángulo = 0, desplazamiento = 0), se observan efectos de repulsión, sin embargo, cuando se encuentran en un ángulo de 90°, se establece una geometría atractiva. Otra geometría atractiva es formada cuando un átomo π es desplazado lateralmente con respecto al otro.

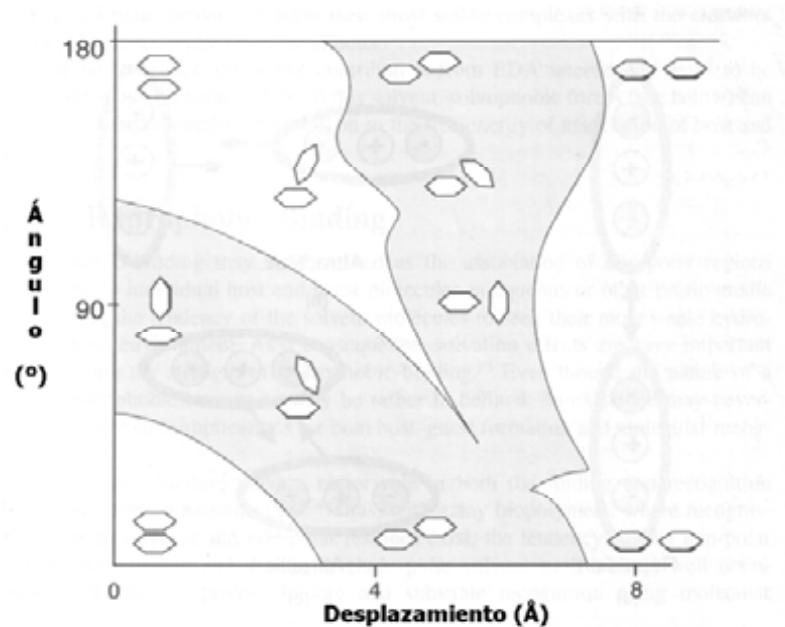


Figura 2.17 Mapa de interacciones electrostáticas entre anillos bencénicos en función de sus orientaciones relativas

A partir de esto los autores, formularon tres simples reglas para aplicar en sistemas aromáticos π .

- (a) Repulsión π - π es predominante en geometrías alineadas cara-cara, ver figura 2.16.
- (b) Atracción σ - π domina la geometría borde-cara (T), ver figura 2.16.
- (c) Atracción π - π domina la geometría desplazada cara-cara, ver figura 2.16

En presencia de grupos polarizables (por ejemplo grupos donadores o aceptores de densidad electrónica) las interacciones pueden adoptar seis posibles orientaciones como se muestra en la figura 2.18.

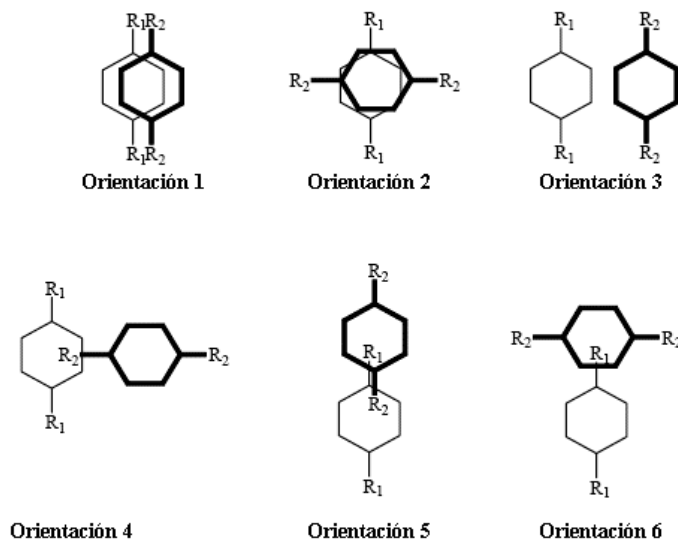


Figura 2.18 Posibles orientaciones entre sistemas π polarizados, donde R_1 y R_2 son grupos polarizantes

Basados en las tres reglas anteriores, las orientaciones de apilamiento desplazado son atractivas (orientaciones 3-6), mientras que las geometrías cara-cara son repulsivas (orientaciones 1-2). Sin embargo, se puede formular una cuarta regla para los grupos polarizados: el traslape se favorece cuando los átomos que se encuentran en el sitio de contacto tienen deficiencia de densidad electrónica π . Y por otro lado, se desfavorece si el sistema es rico en densidad π , es decir, en la interacción π entre anillos con átomos cargados, domina la interacción cara-cara.

Últimamente se han reportado artículos que sugieren que el modelo puramente electrostático acerca de las interacciones π tipo sandwich y borde-cara de Hunter-Sanders hace mucho énfasis entre pares individuales de átomos más que a moléculas como un todo y no parece ser capaz de explicar completamente este tipo de interacciones.[30] De hecho Sherrill sugiere que componentes electrostáticas, de dispersión, inducción e intercambio-repulsión deben ser consideradas, ya que todas son significativas. [30b] Aunque Grimme ha sido más tajante, al cuestionar ¿qué hace especial a las interacciones de apilamiento π - π ?, ¿realmente existen?-[30c] Y apunta datos interesante como: tanto el benceno como el ciclohexano existen como fluidos a temperatura ambiente, lo cual indica que tienen interacciones intermoleculares similares; de acuerdo a cálculos precisos el arreglo de apilamiento desplazado en el dímero de benceno tiene una energía de enlace menor que el dímero de pentano (-2.8 vs -3.9 kcal mol⁻¹) [31, 32], esto parece incompatible con el hecho de considerar a las interacciones π especiales. Recalca que la componente de dispersión en interacciones de apilamiento son más favorables que la componente electrostática, y este efecto desfavorable es minimizado por el desplazamiento de un anillo sobre el otro, favoreciéndose el apilamiento desplazado. Así que sugiere, utilizar el término interacción π - π con cuidado para sistemas de menos de diez carbonos, y utilizar el término apilamiento π - π como un descriptor geométrico.

Una aproximación distinta a la formación de este tipo de arreglos es la desarrollada por Desiraju y Gavezzotti, [33] donde hacen un estudio sistemático utilizando sistemas cristalinos de

hidrocarburos aromáticos polinucleares, donde pueden predecir el tipo de arreglo molecular que presentarán (apilamiento o borde-cara), basados en: el tamaño molecular, forma, estequiometría y topología, no importando los aspectos energéticos que conllevan estas interacciones. Así que señalan que mientras mayor sea el número de carbonos de estos sistemas, mayor será la superficie molecular, favoreciendo este tipo de interacciones, debido a efectos de dispersión como lo señala Grimme. [30c]

2.2.7 Fuerzas de van der Waals (<5 kJ/mol; VARIABLE)

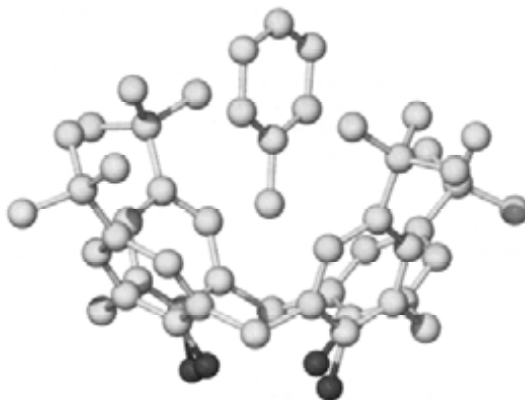


Figura 2.19 Estructura de rayos X de un típico complejo *p-tert*-butilcalix[4]areno-tolueno

Las interacciones de van der Waals surgen de la polarización de una nube electrónica por la aproximación de un núcleo adyacente, resultando en una débil interacción electrostática. Son fuerzas no direccionales y que poseen un limitado uso en el diseño de anfitriones selectivos para la complejación de determinados huéspedes. En general, en especies “blandas” (polarizables) las interacciones de van der Waals presentan una interacción de carácter atractivo. Este tipo de interacciones se ven involucradas entre gases nobles. En Química Supramolecular, son importantes en la formación de compuestos de inclusión, en los cuales se incorporan pequeñas moléculas orgánicas dentro de las redes cristalinas o cavidades moleculares, como por ejemplo la inclusión del tolueno en la cavidad del *p-tert*-butilcalix[4]areno, ver figura 2.19.

Estrictamente, las interacciones de van der Waals deben ser divididas en términos de fuerzas de dispersión (London) e intercambio-repulsión. La interacción de dispersión tiene una componente atractiva resultante de las interacciones entre multipolos fluctuantes (cuadrupolos, octupolos etc.) de moléculas adyacentes. La atracción disminuye muy rápidamente en función de la distancia (r^{-6}) y es atractiva con cada enlace de la molécula que contribuya en la interacción. El término intercambio-repulsión está dado a distancias cortas y este define la forma molecular y el balance de las fuerzas de dispersión, disminuyendo a la doceava potencia de la separación interatómica (r^{-12}).

2.3 Fuerzas de empaquetamiento en Estado Sólido

Parménides en su único trabajo conocido, titulado “En la naturaleza”, usa razonamiento verbal para postular que los espacios vacíos, esencialmente lo que conocemos como vacío, no ocurre en la naturaleza.[34] Esto ha sido trasladado al término “La naturaleza aborrece el vacío”, que de acuerdo a la teoría de empaquetamiento de Kitaigorodsky, es una simple manifestación de la maximización de interacciones de van der Waals isotrópicamente favorables.[35] La teoría de Kitaigorodsky dice que las moléculas pasan por una forma de simplificación, mientras vayan formando dímeros, trímeros, oligómeros y por último el cristal. Lo que significa que una molécula encaja dentro del hueco de sus vecinos lo que maximiza el número de contactos intermoleculares que pueden ser llevados a cabo, esto de manera similar a lo que sucede en el popular juego de computadora *Tetris*. Pocas estructuras en estado sólido exhiben importantes espacios vacíos, como son las zeolitas, ya que poseen una estructura rígida que evita que se colapsen debido a la enorme diferencia de presión atmosférica con la presión interna del canal o poro. Tales materiales presentan interesantes y útiles propiedades en catálisis, aspectos de separación y almacenamiento químico.

2.3.1 Efectos Hidrofóbicos

Erróneamente, en muchas ocasiones a estos efectos se les considera como una fuerza. Los efectos hidrofóbicos generalmente se relacionan a la exclusión de partículas en disolventes polares, como por ejemplo partículas poco solvatadas en sistemas acuosos. Este efecto se observa claramente en la inmiscibilidad de un aceite mineral en agua. Esencialmente, las moléculas de agua se atraen fuertemente unas con otras, resultando en una natural aglomeración de otras especies (tales como moléculas orgánicas no polares), las cuales son obligadas a salir de este medio debido a fuertes interacciones interdisolvente. Los efectos hidrofóbicos son de crucial importancia en la unión de huéspedes orgánicos entre ciclodextrinas y anfitriones como ciclofanos en agua y estos pueden ser divididos en dos componentes termodinámicas: entálpicas y entrópicas. Los efectos entálpicos involucran la estabilización de moléculas de agua que son dirigidas de la cavidad del anfitrión hacia fuera, ya que las cavidades de estos anfitriones son frecuentemente hidrofóbicas, las moléculas de agua no interactúan tan fuertemente con las paredes del anfitrión, saliendo fácilmente para interactuar con otras moléculas de agua. El efecto hidrofóbico entrópico surge del hecho de la presencia de dos moléculas en disolución (frecuentemente orgánicas), creando dos hoyos en el seno del disolvente. Cuando se combinan el anfitrión y el huésped formando el complejo (figura 2.20), se tiene como resultado una menor perturbación en la estructura original del disolvente y por lo tanto en una ganancia entrópica (resultando en una disminución de la energía libre total), el proceso se representa en la figura 2.20.

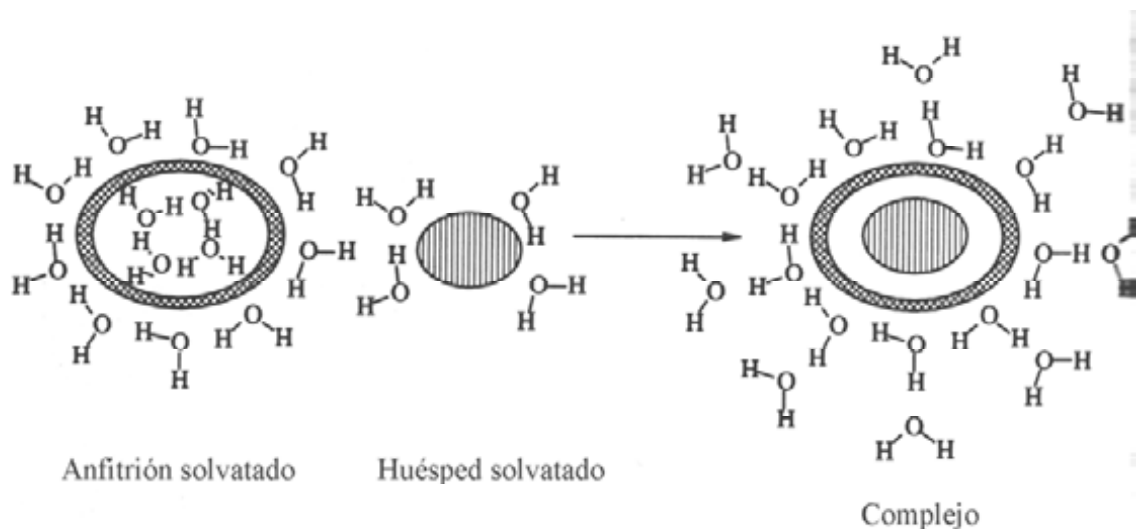


Figura 2.20 Interacción hidrofóbica entre anfitrión-huésped orgánicos en disolución acuosa

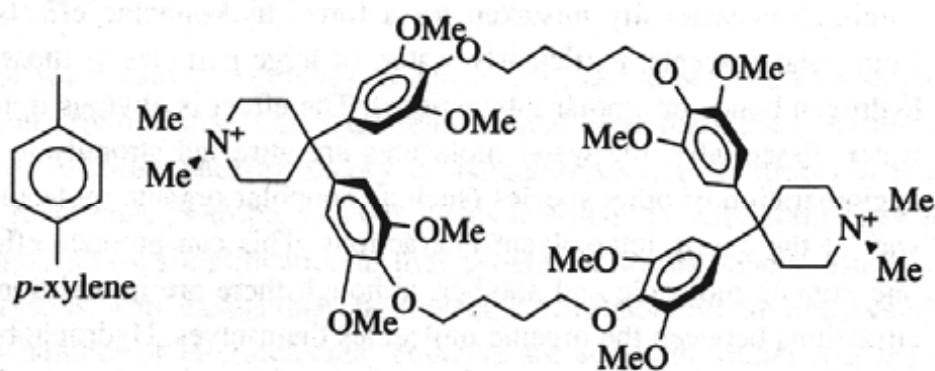


Figura 2.21 Ejemplo de efectos hidrofóbicos entre huésped-anfitrión

Como ejemplo, se puede considerar la interacción del huésped *p*-xileno con el ciclofano mostrado en la figura 2.21, como anfitrión. [36] La constante de afinidad en agua es de $9.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$, a 293 K. La energía libre de complejación, ΔG° es de -22 kJ/mol , el cual se divide en una favorable estabilización entálpica, $\Delta H^\circ = -31 \text{ kJ/mol}$, y una desfavorable componente entrópica $T\Delta S^\circ = -9 \text{ kJ/mol}$. En este caso la contribución entálpica de la afinidad hidrofóbica es la que domina, esta contribución es tan grande que resulta de fuerzas atractivas anfitrión-huésped (interacciones π - π e interacciones de van der Waals), que deben provenir de fuerzas específicas disolvente-disolvente. Cuando el disolvente se cambia a metanol, la componente entálpica se reduce considerablemente debido a interacciones disolvente-disolvente débiles.

2.4 Ingeniería de Cristales

En 1990, en un encuentro italo-israelí, Margaret Etter formuló la siguiente pregunta –“¿cuándo fue la primera vez que hicimos nuestro primer cristal por diseño?”-, mostrando que el benceno puede ser utilizado como horma para formar ciclámeros hexaméricos con la 1,3-ciclohexanodiona por medio de enlaces de hidrógeno. [37, 38]

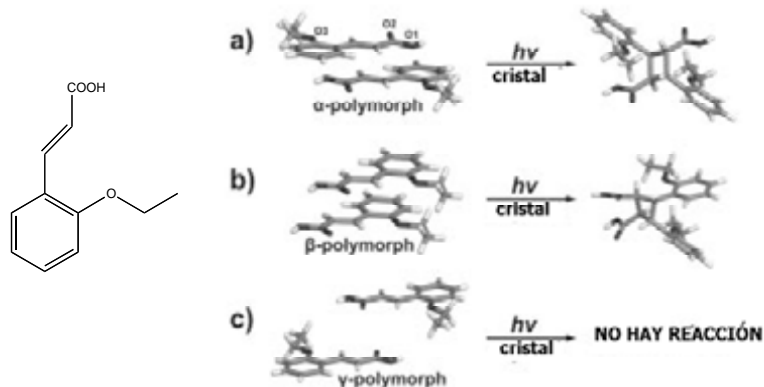
Con la Ingeniería de Cristales Molecular es la construcción de materiales funcionales comenzando con bloques moleculares neutros o iónicos ensamblados por interacciones no covalentes mediante el proceso de autoensamblaje.[39] Sin embargo, hay que diferenciar la Ingeniería de Cristales de la Predicción de Estructuras Cristalinas. La segunda es precisa (por ejemplo grupo espacial, detalles de empaquetamiento bien definidos), y trata principalmente con moléculas conocidas. En cambio, la Ingeniería de Cristales, es menos precisa (predicción de redes), y no necesariamente involucra moléculas bien conocidas. [40]

2.4.1 Contexto Histórico de la Ingeniería de Cristales[41]

Se puede decir formalmente que la Ingeniería de Cristales nació con la “Topoquímica” desarrollada por Schmidt,[42] o propiamente con las ideas sobre el control en el empaquetamiento cristalino de Pepinsky.¹ [43]

Schmidt, utilizando polimorfos del ácido cinámico, ver esquema 2.5, observó que el Ácido *o*-etoxi-*trans*-cinámico adopta tres distintos modos de empaquetamiento cristalino, la forma α , la forma β y la forma γ . Llevó a cabo extensivos estudios cristalográficos y fotoquímicos de estos cristales y observó que solamente la forma α y β eran fotoactivos para una reacción de cicloadición [2+2], la forma γ no lo era. A partir de esto formuló los postulados topoquímicos que pueden ser usados para predecir si una reacción de cicloadición [2+2] puede ocurrir en estado sólido.

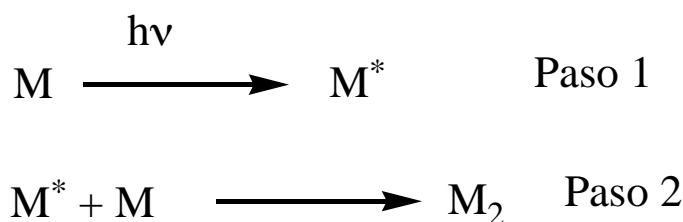
¹ Dario Braga, ha defendido fervientemente la idea de que Pepinsky fue el primero en acuñar el término de Ingeniería de Cristales, D. Braga, *Chem. Commun.*, **2003**, 2751-2754.



Esquema 2.5 Fotoreactividad en estado sólido de los polimorfos del Ácido *o*-etoxi-*trans*-cinámico

De acuerdo a estos postulados, para que pueda existir una fotodimerización, los fragmentos C=C se deben encontrar paralelos o antiparalelos a una distancia centro a centro de $< 4.2 \text{ \AA}$. En los tres sólidos los alquenos se encuentran empaquetados en una dimensión, apilados de forma desplazada. Las formas α y β , los fragmentos C=C se encuentran a una separación de 4 \AA . En el caso del polimorfo α , las moléculas se encuentran orientadas en una forma antiparalela, y están relacionados por un centro de inversión cristalográfico, esta geometría da lugar a la formación del Ácido α -truxílico “cabeza-cola”. En el caso de la forma β , los C=C se encuentran relacionados por eje de traslación y orientados de forma paralela formando el Ácido β -truxílico “cabeza-cabeza”. Se destaca que los productos obtenidos después de la irradiación presentan estereoquímicas distintas debido a su forma de empaquetamiento. El polimorfo γ es fotoestable, pero los fragmentos C=C se encuentran muy lejos para reaccionar.

Schmidt propuso que estas reacciones se llevan a cabo en dos pasos: 1) formación de una molécula excitada proveniente de una molécula en estado basal después de ser irradiada con luz ultravioleta, y 2) ataque de la molécula excitada a otra que se encuentra en estado basal, ver esquema 2.6.



Esquema 2.6 Pasos propuestos por Schmidt para llevarse a cabo la fotodimerización

Si los orbitales *p* del sistema π en los dobles enlaces se encuentran desalineados, o se encuentran muy lejos uno de otro la fotodimerización no se lleva a cabo después de la irradiación. Estas condiciones son conocidas como reglas topoquímicas.

2.4.2 ¿Cuál es la función de la Ingeniería de Cristales?

Hacer cristales bajo diseño, es la función de quienes se dedican a la Ingeniería de Cristales, a partir del ensamblaje de componentes moleculares unidos por interacciones no covalentes, y que presenten propiedades supramoleculares colectivas como pueden ser magnetismo, óptica no lineal, conductividad, nanoporosidad, etc., que resultan de la convolución de propiedades físicas y químicas conferidas por los bloques moleculares. [44]

El químico dedicado a la Ingeniería de Cristales, tiene intereses mezclados entre la Química Sintética, Cristalografía y Química del Estado Sólido. [38] Esto puede quedar representado en la figura 2.22, donde se muestran los paradigmas de la Ingeniería de Cristales, en donde se busca mediante el uso de tectones² o bloques de construcción moleculares que contengan sitios de reconocimiento formar interacciones no covalentes, decidiendo que tipo interacción(es) utilizar para autoensamblar estos bloques; esto sería el paradigma de la Química Supramolecular, la periodicidad en el arreglo u ordenamiento molecular es el paradigma del Estado Cristalino, y la explotación de la distribución periódica de las interacciones no covalentes es el paradigma de la Ingeniería de Cristales. [38,44]

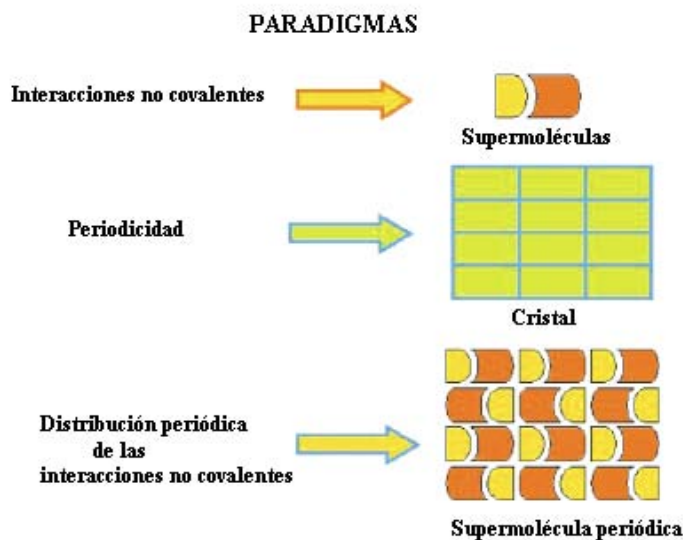


Figura 2.22 Paradigmas de la Ingeniería de Cristales

² Tectón (*τεκτων*, *constructor*), término utilizado por James D. Wuest para describir bloques de construcción moleculares con sitios de reconocimiento intermolecular para la formación de redes moleculares mediante autoensamblaje, M. Simard, D. Su, and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696-4698.

El uso apropiado de interacciones no covalentes es fundamental para la construcción de redes moleculares, debe de considerarse la amplia gama de éstas (descritas en la sección 2.2), tomándose en cuenta que muchas son isotrópicas o anisotrópicas, y que existe un enorme intervalo de energías, [45] ver figura 2.23. Básicamente en la elección de éstas debe de considerarse interacciones que sean confiables y reproducibles, formando el sintón³ deseado.

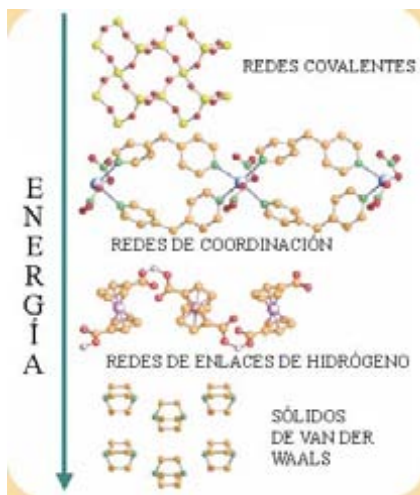


Figura 2.23 Intervalo de energías de interacciones a explotar en Ingeniería de Cristales

Mientras que a la Ingeniería de Cristales Orgánica principalmente le concierne el ensamblaje de cristales moleculares con tectones orgánicos mediante el uso de enlaces no covalentes (principalmente fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno con la utilización algunas veces de cargas iónicas),[46] la Ingeniería de Cristales Inorgánica utiliza metales de transición y átomos del grupo principal, ya que iones metálicos presentan geometrías más variadas que no son comunes en Química Orgánica, y que también introduce propiedades inherentes del metal, como pueden ser catalíticas, o propiedades fotofísicas o magnéticas. Esta área utiliza interacciones más fuertes como son enlaces de coordinación y enlaces covalentes. [47] La parte de Ingeniería de Cristales que genera redes de coordinación, también puede ser descrita como Química de Coordinación Periódica. [44b, 48] Ya que mediante el uso de ligantes polidentados divergentes, opuestos a la Química de Coordinación Convergente mediante el uso de ligantes quelatantes, los primeros se extienden a través del espacio en arquitecturas 1D, 2D y 3D de redes de coordinación, ver figura 2.24.

³ Sintón, término utilizado por G. Desiraju para describir el arreglo geométrico que adoptan las interacciones de los sitios de reconocimiento de los tectones, como puede ser los arreglos homoméricos descritos en la esquema 2.1, basado en la idea de Corey (Retrosíntesis), G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2311-2327

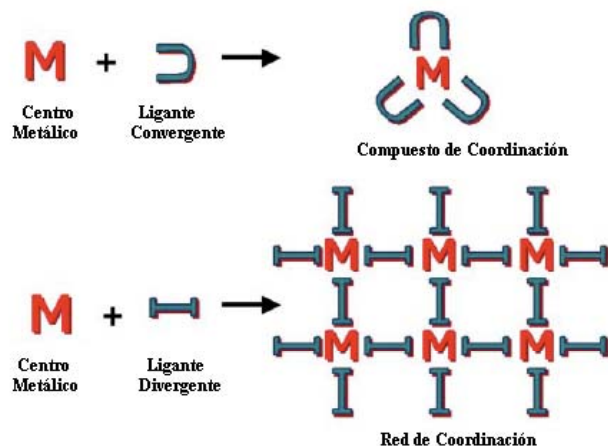


Figura 2.24 Representación esquemática de Química de Coordinación Convergente y Química de Coordinación Periódica

Como ya se había mencionado, la Ingeniería de Cristales genera cristales bajo diseño, ¿pero cuáles son las implicaciones para obtener cristales adecuados para difracción de rayos X? A este respecto se puede citar lo dicho por Maddox –“Es continuo el escándalo en las ciencias físicas, que es imposible en forma general predecir la estructura de sólidos cristalinos aun conociendo su composición química”-[49] Recientemente Dunitz, ha lanzado nuevamente la pregunta -¿Son las estructuras cristalinas predecibles?-[50], hecha anteriormente por Gavezzotti, [50b] la respuesta inmediata de Dunitz es “no”, aunque en ciertos niveles de discusión puede ser “tal vez”, o un condicionado “sí”, [50a] y es que ciertamente, la formación de un cristal parece un proceso más difícil de entender que la formación del universo.

Bürgi y Hulliger han comentado que para que la cristalización sea optimizada se deben considerar dos factores: (a) los bloques de construcción elegidos deben ser decisivos en las propiedades del cristal deseado y (b) asegurar la agregación de estos dentro de la estructura cristalina deseada.[51]

Desiraju ha apuntado que mientras mejor sea conocido el proceso de cristalización, el diseño en la construcción de un cristal será más preciso, viéndose reflejado en la estructura y función de este. La cristalización es una reacción supramolecular. [52] Las reacciones supramoleculares que tienen lugar en disolución están gobernadas termodinámicamente (autoensamblaje)⁴, y tienen

⁴ Autoensamblaje, asociación espontánea y reversible de dos o más componentes formando un agregado molecular unido por interacciones no covalentes, (a) L. F. Lindoy and I. M. Atkinson, *Self-Assembly in Supramolecular Systems*, 2000, Monographs in Supramolecular Chemistry, Cambridge, Cap. 2; (b) J. W. Steed, D. R. Turner and K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, 2007, Wiley & Sons, Chipenham, Cap.1.

lugar bajo condiciones cercanas al equilibrio. [53] Pero la cristalización es diferente, ya que está controlada cinéticamente, y depende de otras variables tales como temperatura, disolvente, concentración, impurezas, velocidades de calentamiento y enfriamiento.[53b] Debido a que la cristalización esté dictada por estos factores da lugar a otro problema en la Ingeniería de Cristales la aparición de polimorfos, estructuras cristalinas de un mismo compuesto, pero empaquetados de forma distinta.

En la figura 2.25 se presenta un perfil energético basado en el principio Curtin-Hammet, el cual establece que los productos cinéticos pueden dominar casi de forma exclusiva en las reacciones químicas. [54]

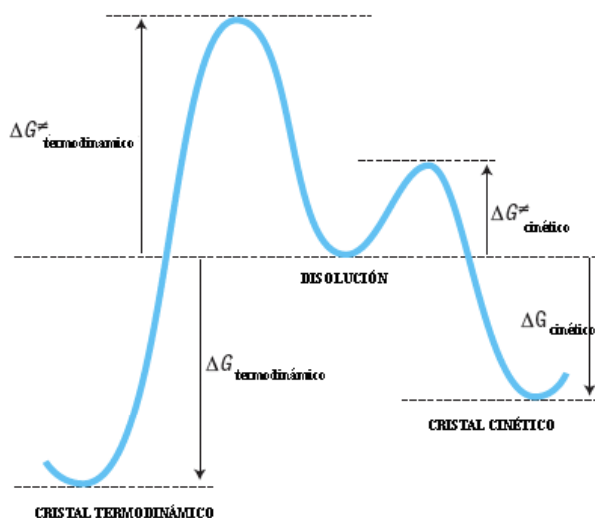


Figura 2.25 Perfil energético sobre el proceso de cristalización gobernado por efectos cinéticos o efectos termodinámicos

En base al perfil, Desiraju ha propuesto que, si tanto los perfiles energéticos termodinámicos como cinéticos son iguales, la formación del cristal dependerá exclusivamente del proceso más rápido siendo este el más estable, ya que en el proceso de cristalización, las moléculas se agregan de forma que encuentren un mínimo de energía que permita que el proceso de nucleación (serie de eventos autocorrectivos), eventualmente encuentran el mínimo global energético.[55] Al parecer, la obtención de un cristal es un proceso inminentemente más de fe, que un proceso que pueda ser controlado por completo.

2.4.3 Ingeniería de Cristales Inorgánica usando Enlaces de Hidrógeno [56]

La idea de combinar un centro metálico/complejo de coordinación y ligantes que contengan un sitio que forme enlaces de hidrógeno ha sido recientemente introducido, denominado ensamblaje de materiales híbridos orgánico-inorgánico.[56a] Hay algunas ventajas en esta aproximación, ya que permite la incorporación de un enlace fuerte como puede ser un enlace de coordinación, y el de flexibilidad impartida por enlaces de hidrógeno que es una interacción más débil, pero que

dentro de las interacciones no covalentes usadas en Química Supramolecular es de las más importantes por su alta anisotropía, ver figura 2.26.

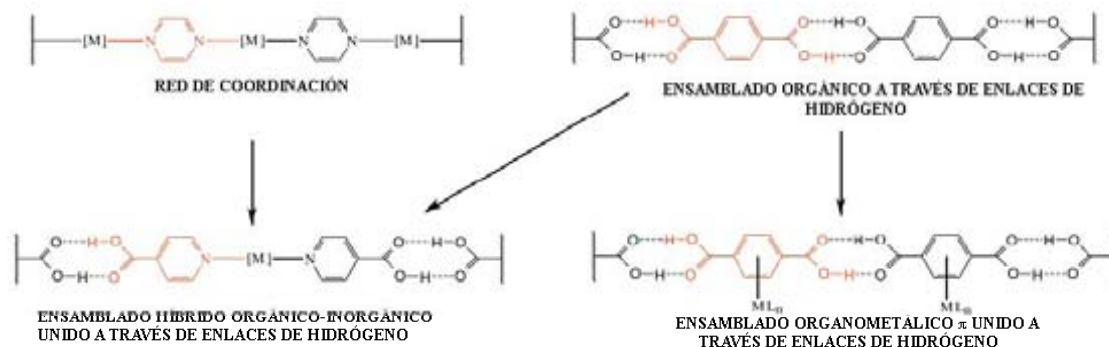


Figura 2.26. Esquematación de ensamblados orgánicos, ensamblados híbridos y ensamblados organometálicos unidos a través de enlaces de hidrógeno y redes de coordinación.

Como ha señalado Brammer,[56d] el utilizar tectones que tengan un centro metálico y unido a un ligante que contenga grupos funcionales que formen enlaces de hidrógeno, la geometría adoptada por el compuesto de coordinación ayudará a orientar al ligante a otro grupo funcional formando enlaces de hidrógeno, propagándose en una red. Como ya ha sido mencionado, la ventaja de utilizar metales es que cuentan con una mayor diversidad de geometrías moleculares, que en el caso de la Química Orgánica, ver figura 2.27.

Dance ha propuesto un modelo de las regiones o dominios de estos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, donde pueden ser explotados los enlaces de hidrógeno según la región de estos complejos.[57] Posteriormente Brammer refinó este modelo que resuelve algunas ambigüedades del modelo de Dance, ver figura 2.28.[56c]

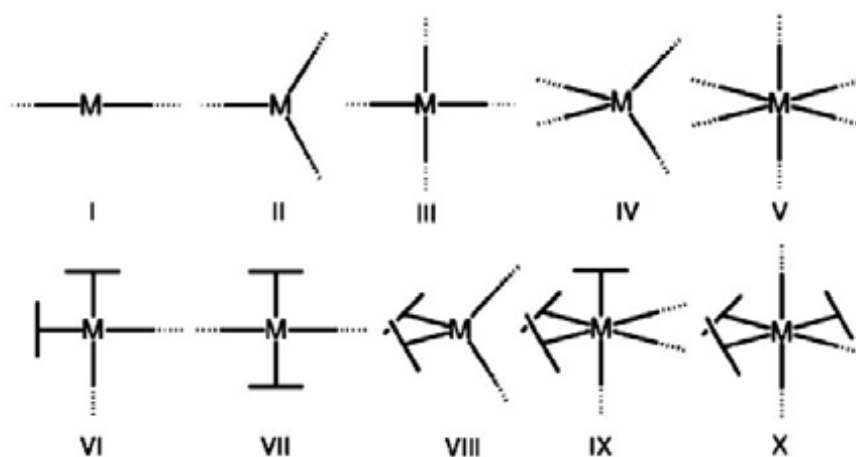


Figura 2.27 Geometrías de compuestos de coordinación comunes. Las líneas discontinuas sobre los sitios de coordinación señalan la propagación de la red mediante enlaces de hidrógeno.

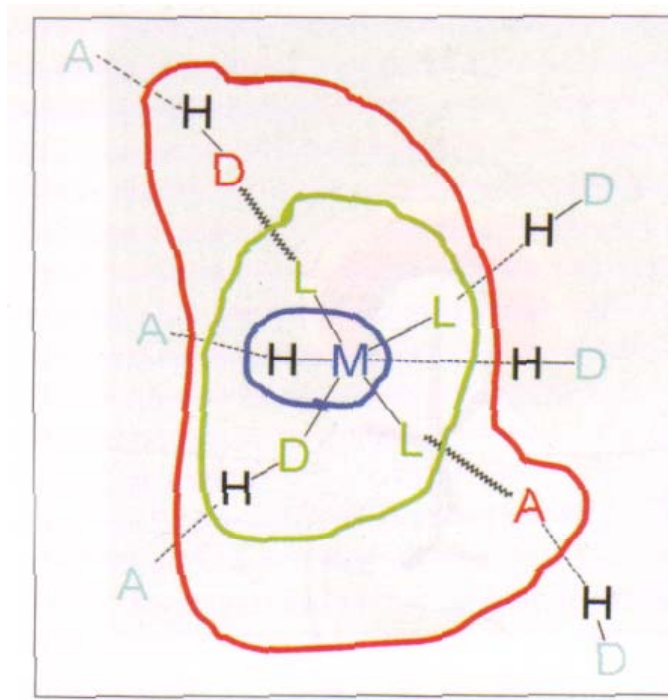


Figura 2.28 Modelo de dominio modificado por Brammer para la formación de enlaces de hidrógeno involucrando complejos metálicos.

El modelo modificado de Brammer, está delimitado en cuatro regiones, *dominio del metal* (azul), *dominio del ligante* (verde), *dominio de la periferia* (rojo) y *dominio de los alrededores* (azul claro).

En el *dominio del metal*, el metal por si mismo es parte del enlace de hidrógeno M-H---A, donde el donador es el fragmento M-H (M = metal) y A cualquier aceptor, y la formación de este enlace está inminentemente ligado a las propiedades electrónicas del metal. En el caso del *dominio del ligante*, el metal ejerce influencia electrónica en la formación del enlace de hidrógeno, donde existen dos posibilidades, el metal puede funcionar como donador M-D-H---A, o el metal actúa como aceptor D-H---A-M, y ambos casos la propiedades electrónicas pueden ser moduladas, la acidez en el primer tipo o la basicidad en el segundo. En el *dominio de la periferia*, la dependencia electrónica del metal es menor, y es la parte más externa del metal/compuesto de coordinación estando en posición de interactuar en el *dominio de los alrededores*, región donde la injerencia del fragmento metálico es casi nula electrónicamente hablando. Considerando este modelo, se puede delimitar y diseñar las regiones para la formación de enlaces de hidrógeno, donde la influencia electrónica del metal puede ser determinante para la formación de este interacción.

2.5 Instrumentos utilizados por la Ingeniería de Cristales [37,46]

Como ya se ha mencionado, el interés de la Ingeniería de Cristales radica en la obtención de cristales, aunque muchas veces es difícil obtener cristales apropiados, obteniéndose materiales policristalinos. Así que, las técnicas ampliamente utilizadas en Ingeniería de Cristales son la utilización de difracción de rayos X de monocristal y difracción de rayos X de polvos e instrumentación menos disponible son la difracción de neutrones⁵[58] y radiación de sincrotrón⁵[59]

Ya que los sólidos obtenidos de un proceso de cristalización muchas veces no representan el producto más estable termodinámicamente hablando, se usan técnicas calorimétricas como barrido diferencial calorimétrico (DSC, siglas en inglés),[60] para poder observar si existe la posibilidad de transiciones de fase, o también se utilizan técnicas termoanalíticas como análisis termogravimétrico (TGA, siglas en inglés),[61] para entender la estabilidad termodinámica de estos materiales cristalinos. La investigación de superficies o depósitos químicos requiere de otras técnicas como microscopia de emisión de campo (FEM, por sus siglas en inglés), [62] y microscopia electrónica de barrido (SEM, siglas en inglés), [63].

Cuando no es posible obtener cristales adecuados para difracción de rayos X y se obtienen materiales policristalinos, la difracción de rayos X de polvos (XRPD, siglas en inglés) es una técnica apropiada. Debido a los intereses de esta tesis, se describirá un poco acerca de las técnicas difracción de rayos X de monocristal y difracción de rayos X de polvos.

2.5.1 Difracción de rayos X de monocristal [64]

Un cristal, es un objeto sólido en el cual hay un patrón básico de átomos que se repiten una y otra vez en tres dimensiones.[64a] El motivo repetitivo en una estructura cristalina se denomina celda unitaria. Existen siete sistemas cristalinos, los cuales se caracterizan por tener seis parámetros de celda unitaria, ver figura 2.29.

De acuerdo con Bragg, la difracción ocurre cuando la radiación electromagnética (de longitud de onda λ), pasa a través del espacio entre los planos de los cristales separados a una distancia similar a λ . Los átomos se encuentran separados a una distancia de angstroms, rayos X ($0.1 \text{ \AA} < \lambda < 100 \text{ \AA}$), y frecuentemente se usa radiación Mo-K α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Cada átomo en la celda unitaria contribuye en el patrón de difracción, pero átomos como el hidrógeno son mucho más difíciles de detectar. En la figura 2.30, se muestra la difracción de rayos X, los cuales pasan a través de los planos cristalinos separados por una distancia d .

⁵ La disponibilidad de estas técnicas son más limitadas, ya que existen pocos centros de investigación que cuenten con estos aparatos.

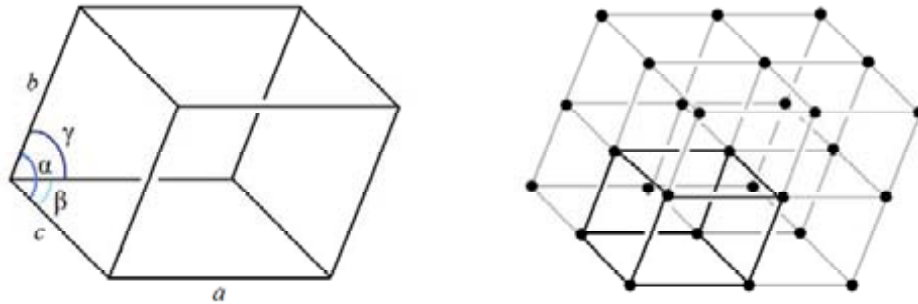


Figura 2.29 Celda unitaria (izquierda), mostrando sus parámetros. (Derecha) Celda unitaria como parte de la red cristalina

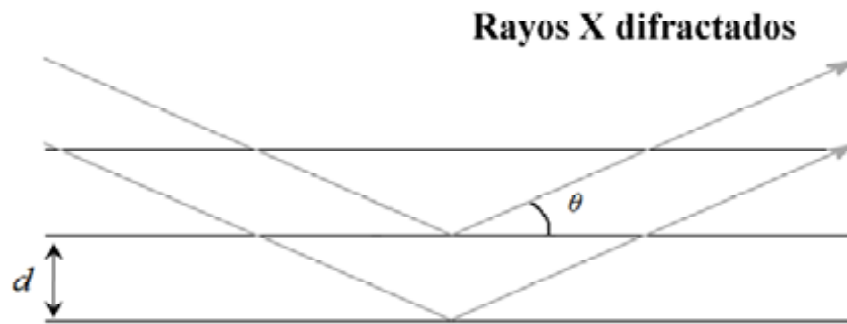


Figura 2.30 Fenómeno de difracción de rayos X

Para una longitud de onda dada de rayos X y una distancia d entre los planos, la difracción sólo ocurre en un ángulo incidente específico θ . La relación entre la longitud de onda del rayo X incidente y el ángulo de difracción se da cuando se cumple la ecuación de Bragg.

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

Ecuación de Bragg

Una vez que se obtiene el patrón de difracción, la posición de los átomos en las moléculas y la estructura cristalina puede ser resuelta por métodos directos, para cristales que contienen pequeñas moléculas, o el método de Patterson, para moléculas más grandes como proteínas o que contienen átomos pesados.

2.5.2 Difracción de rayos X de polvos [64b]

En una muestra de polvos hay un gran número de microcristales orientados aleatoriamente. Algunos planos hkl en algunos cristales están orientados en el ángulo apropiado según la ecuación de Bragg. Los rayos difractados forman conos circulares con el eje del rayo incidente y un medio ángulo de 2θ . Los ángulos de estos conos son determinados por los respectivos espacios

interplanares (y λ). Para este experimento, el patrón de difracción tiene un perfil de picos, y la información disponible es la posición angular, las intensidades y las formas de difracción de los picos. La posición angular depende de la geometría de la celda unitaria (y la longitud de onda λ). La intensidad depende de la naturaleza de los átomos difractados, su arreglo y orientación de los microcristales en la muestra. La forma de los picos depende de la anchura del instrumento, dimensiones de la partícula y tensión de la misma, es decir que tan bien se encuentra empacada la muestra.

Esta técnica puede ser utilizada para diferentes propósitos, para analizar mezclas y detectar fases cristalinas. Los diagramas de fase se pueden determinar utilizando los parámetros de celda unitaria en función de la temperatura o presión. Un patrón de difracción de polvos se puede utilizar como la huella dactilar de una fase cristalina en particular.

Si se determina la estructura cristalina de un monocristal, se puede generar un perfil de patrón de polvos a partir de estos datos y compararlo con el patrón de una muestra experimental, para saber la pureza de la fase del material en bruto.

2.6 Bibliografía

[1] (a) J. M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89-112; (b) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Germany, **1995**, Cap. 1; (c) P. D. Beer, P. A. Gale and D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry*, **1999**, Oxford University Press, Great Britain, Cap. 1; (d) J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Great Britain, **2000**, Cap. 1; (e) I. Dance, *New. J. Chem*, **2003**, 27, 1-2.; (f) A. J. Goshe, I. M. Steele, C. Ceccarelli, A. L. Rheingold and B. Bosnich, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99, 4823-4829.

[2] J. M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99, 4763-4768.

[3] J. D. Steed, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker Inc., United States of America, **2004**, vol. 2, 1401-1411.

[4] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt and P. Timmerman, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 2382-2426.

[5] G. A Jeffrey, *An Introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, United States of America, **1997**, Cap. 1.

[6] A. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, **1902**, 322, 261.

[7] M. L. Huggins, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1971**, 10, 147-152 y las referencias ahí citadas.

[8] W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419-1433.

[9] L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, Oxford University Press, **1939**, United States of America, Cap. 9.

- [10] G. C. Pimentel and A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, United States of America, **1960**, Cap. 3.
- [11] I. Olovsson and P. G. Jonsson, *The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments*, North Holland, **1976**, Amsterdam, vol.2, Cap.8.
- [12] G. R. Desiraju and T. Steiner, *The weak hydrogen bond. In Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Great Britain, **1999**, Cap.1.
- [13] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 48-76.
- [14] W. C. Hamilton and J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in solids*, Benjamin, **1968**, United States of America, Cap.1.
- [15] G. A. Jeffrey and W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, **1991**, Ed. Springer, Germany, Cap. 2.
- [16] K. Morokuma, *Acc. Chem. Res.*, **1977**, 10, 294-300.
- [17] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 565-573.
- [18] (a) F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, **2002**, 58, 380-388; (b) I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Cryst. B*, **2002**, 58, 389-397.
- [19] (a) M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst. B*, **1990**, 46, 256-262; (b) J. Bernstein, R. E. Davies, L. Shimoni, N. L. Shang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1555-1573.
- [20] (a) L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B*, **1976**, 32, 775-802; (b) L. Leiserowitz and F. Nader, *Acta Cryst. B*, **1977**, 33, 2719-2733; (c) L. Leiserowitz and M. Tuval, *Acta Cryst. B*, **1978**, 34, 1230-1247; (d) Z. B. Yellin, *Acta Cryst. B*, **1984**, 40, 159-165.
- [21] (a) M.C. Etter and G. M. Frakenbach, *Chem. Mat.*, **1989**, 1 10-12; (b) M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120-126.
- [22] J. Donohue, *J. Phys. Chem.*, **1952**, 56, 502-510.
- [23] M. C. Etter and D. A. Adsmond, *Chem. Commun.*, **1990**, 589-591.
- [24] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4601-4610.
- [25] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty and B. A Helfrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2001**, 40, 3240-3242.
- [26] P. Dauber and A. T. Hagler, *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 105-112.

- [27] J. C. Ma and D. Dougherty, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1303-1324.
- [28] E. A. Meyer, R. K. Castellano and F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1210–1250.
- [29] J. K. M. Sanders and C. A. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525-5534.
- [30] (a) M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8377-8379; (b) M. O. Sinnokrot and C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 7690-7697; (c) S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3430–3434 y (d) S. E. Wheeler and K. N. Houk, *J. Chem. Am. Soc.*, **2008**, ASAP.
- [31] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, *J. Phys. Chem. A*, **2006**, 110, 10656 – 10668.
- [32] S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimarui, M. Mikami, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 124, 114304.
- [33] G. R. Desiraju and A. Gavezzotti, *Chem. Commun.*, **1989**, 621-623.
- [34] http://en.wikipedia.org/wiki/History_of_thermodynamics
- [35] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, **1973**, Academic Press, New York, Cap. 1.
- [36] D. B. Smithrud, E. M. Sanford, I. Chao, S. B. Ferguson, D. R. Carnague, J. D. Evanseck, K. N. Houk and F. Diederich, *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 2227-2236.
- [37] M. C. Etter, Z. U. Lipkowska, D. A. Jahn and J. S. Frye, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 5871-5885.
- [38] D. Braga, *Chem. Commun.*, **2003**, 2751-2754.
- [39] D. Braga and F. Grepioni, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker Inc., USA, **2004**, vol. 1, 357-363.
- [40] B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629-1658.
- [41] L. R. MacGillivray and G. S. Papaefstahiou, *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker Inc., USA, **2004**, vol. 2, 1316-1321.
- [42] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647-678.
- [43] R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **1955**, 100, 952
- [44] (a) D. Braga and F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601-608; (b) D. Braga and F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2005**, 3635–3645.
- [45] Ian Dance, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 208–221.

- [46] (a) W. Panunto, Z. Urbanczyk-Lipkowska, R. Johnson and M. C. Etter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7786-7797; (b) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1989, Cap. 1.; (c) C. B. Aakeröy, *Acta Cryst. B*, **1997**, 53, 569-586
- [47] D. Braga, *Dalton Trans.*, **2000**, 3705–3713.
- [48] a) S. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460 – 1494; b) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2638 – 2684; c) R. Robson, *Dalton Trans.*, **2000**, 3735–3744; d) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reinke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319 – 330; e) B. J. Holliday and C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2022 – 2043; f) C. Janiak, *Dalton Trans.* 2003, 2781 – 2804; g) O. M. Yaghi, M. O. Keffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 423, 705 – 714; h) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334 – 2375; i) S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 109 – 119; j) M. Kawano, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, 251, 2592 – 2605; k) M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth & Des.*, **2007**, 7, 4-9.
- [49] J. Maddox, *Nature*, **1988**, 335, 201.
- [50] (a) J. D. Dunitz, *Chem. Commun.*, **2003**, 545- 548; (b) A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, 27, 309-314.
- [51] H. B. Bürgi, J. Hulliger, P. J. Langle, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 425-430.
- [52] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8342 – 8356.
- [53] (a) S. J. Rowan, S. J. Cantrill, G. R. L. Cousins, J. K. M. Sanders, & J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 898–952; (b) G. R. Desiraju, *Nat. Mater.*, **2002**, 1, 77 –79.
- [54] D. Y. Curtin, *Rec. Chem. Prog.*, **1954**, 15, 111–128.
- [55] (a) R. J. Davey, K. Allen, N. Blagden, W. I. Cross, H. F. Lieberman, M. J. Quayle, S. Righini, L. Seton and G. J. T. Tiddy, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 257–264; (b) A. Ramanan and M. S. Whittingham, *Cryst. Growth & Des.*, **2006**, 6, 2419-2421.
- [56] (a) C. B. Aakeröy and A. M. Beatty, *Aust. J. Chem.*, **2001**, 54, 409-421; (b) A. M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 131-143; (c) L. Brammer, *Crystal Design, Structure and Function. Perspectives in Supramolecular Chemistry*. **2003**, John Wiley & Sons, Chichester, v. 7, Cap. 1; (d) L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 476–489; (e) D. Braga, L. Brammer and N. R. Champness, *CrystEngComm*, **2005**, 7, 1–19.
- [57] I. Dance, *The Crystal as Supramolecular Entity. Perspectives in Supramolecular Chemistry*, **1996**, John Wiley & Sons, New York, p.137-233.
- [58] G. E. Bacon, *Neutron Scattering in Chemistry*, **1977**, Butterworth, London.

- [59] (a) A. Moset and J. Galy, *Top. Curr. Chem.*, **1988**, 145,; (b) G. Margaritondo, *J. Synchrotron Rad.*, **1995**, 2, 148-154.
- [60] (a) D. A. Skoog y J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, **1994**, Cuarta Edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid, Cap. 23; (b) http://en.wikipedia.org/wiki/Differential_scanning_calorimetry
- [61] (a) D. A. Skoog y J. J. Leary, *Análisis Instrumental*, **1994**, Cuarta Edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid, Cap. 23; (b) http://en.wikipedia.org/wiki/Thermogravimetric_analysis
- [62] (a) (a) K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov and M. Katayama, *Surface Science, An Introduction*, Ed. Springer Berlin Heidelberg **2003**; (b) http://en.wikipedia.org/wiki/Field_emission_microscope
- [63] (a) G. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, **1981**, New York: Plenum Press; (b) http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_Electron_Microscope
- [64] (a) W. Massa, *Crystal Structure Determination*, **2004**, Ed. Springer, Germany, Cap. 2.; (b) C. Giacovazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography, IUCr Text on Crystallography 2*, **1992**, Oxford Science Pub., Great Britain; (c) W. Clegg, *Crystal Structure Determination*, **1999**, Oxford University Press, Great Britain; (d) P. Coppens and J. Penner-Hahn, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1567-1568.

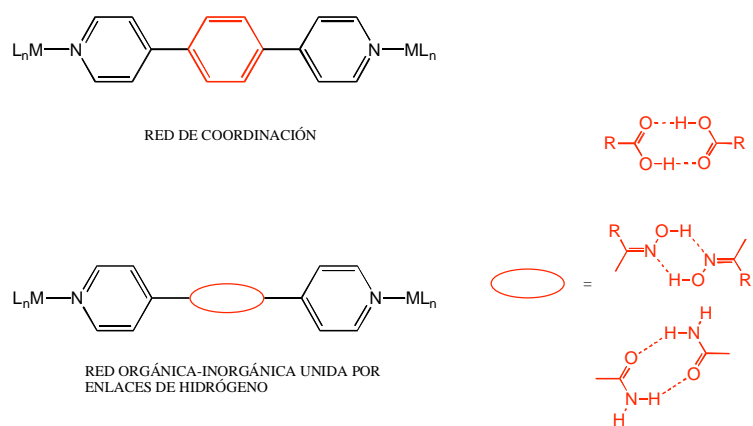
3 CAPÍTULO

CONSTRUCCIÓN DE REDES MOLECULARES MEDIANTE TECTONES NEUTROS

3.1 Introducción

Como ya se mencionó en la sección 2.4.3, el uso del modelo de regiones para explotar la formación de enlaces de hidrógeno, mediante bloques de construcción orgánico-inorgánicos, puede ser empleado para racionalizar el tipo de ordenamiento molecular y que interacciones quieren ser utilizadas. La región a explotar en este capítulo es el *dominio de la periferia*, donde el papel del metal en la formación del enlace de hidrógeno es menos prominente que, por ejemplo, en el *dominio del ligante*, aunque algunas veces puede ejercer cierta influencia electrónica en la formación del enlace de hidrógeno.

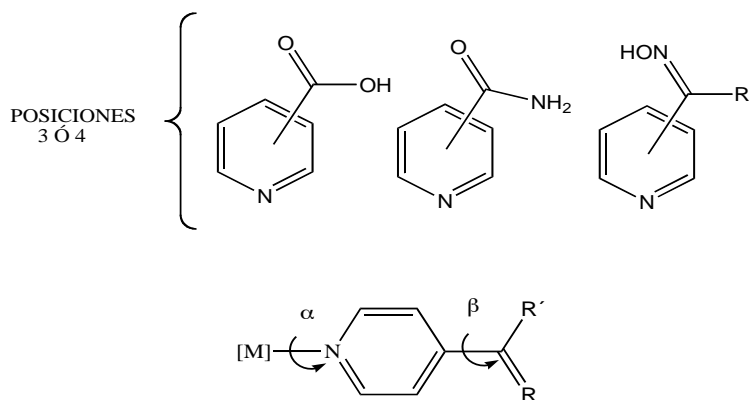
El uso de ligantes monodentados, que sean capaces de unirse a un sitio de coordinación de un centro metálico, pero que también sean capaces de presentar un grupo funcional exterior (periferia), que potencialmente forme enlaces de hidrógeno con otro tectón, representa una analogía a la construcción de redes de coordinación por medio de enlaces de hidrógeno, ver esquema 3.1.



Esquema 3.1. Analogía entre la construcción de redes de coordinación y redes orgánico-inorgánica unidas por enlace de hidrógeno

El uso de ligantes piridina que contengan grupos funcionales en la posición 4 (también pueden utilizarse en la posición 3), ver esquema 3.2, tales como ácidos carboxílicos (ácido *isonicotínico* o ácido *nicotínico*), amidas (*isonicotinamida* o *nicotinamida*) u oximas (3 ó 4-aldoximapiridina),

pueden ser utilizados para formar arreglos homoméricos, que ayuden a extender redes moleculares. Este tipo de ligantes también presentan alta flexibilidad torsional, rotación a lo largo de los enlaces descritos en las posiciones α y β , esquema 3.2 abajo. Esta flexibilidad tiene consecuencias en la formación de la red, ya que permite en ciertos casos observar cambios en los arreglos supramoleculares cuando se modifica el tamaño del anión en compuestos que contienen este tipo de ligantes.[1] Una de las ventajas de materiales unidos por enlaces de hidrógeno, es que pueden ser más solubles que materiales basados en redes de coordinación, y la flexibilidad conferida por este enlace, permite que la estructura se autocorrija dependiendo del ambiente, y puede ser explotado en aplicaciones como el acomodo de huéspedes en anfitriones moleculares, que en contraste con estructuras más rígidas resulta más complicado.



Esquema 3.2 Ligantes bifuncionales, formadores de enlaces de coordinación y formadores de enlaces de hidrógeno (arriba), flexibilidad torsional (abajo)

El uso de bloques constructores del tipo ML_2 ($[Ag(L)_2]^+$); donde L= ligante piridina funcionalizada, da lugar a la formación de arreglos lineales o en zig-zag, conectados vía ácido carboxílico/carboxilato (ácido *isonicotínico/isonicotinato*). [2] Existen también ejemplos con *isonicotinamida*, [3] 3-aldoximapiridina,[4] y 3-acetoximapiridina,[4] en presencia de contraiones poco coordinantes como ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- ó $CF_3SO_3^-$. También cuando se utilizan bloques del tipo $[Ag(\text{nicotinamida})_2][X]$ ($X=CF_3SO_3^-$, BF_4^- y PF_6^-), se forman arreglos de escalera 1D en presencia de triflato, y arreglos de láminas 2D con BF_4^- y PF_6^- , lo cual ilustra la flexibilidad torsional de estos sistemas (diferentes dimensionalidades de las redes), en todos los casos se observan enlaces de hidrógeno amida-amida centrosimétricos. [5]

Aakeröy preparó tectones del tipo $[ML_3]$ ($[Ag(L)_3][X]$; donde $X= ClO_4^-$ y BF_4^-), los cuales forman arreglos diméricos amida-amida que resultan en redes interpenetradas 3D, parecidos a arreglos α -ThSi.[6]

Las redes basadas en bloques homolépticos catiónicos del tipo $[ML_4]^{2+}$, con geometrías cuadradas planas con centros Pd(II), Ni(II), Pt(II), etc, generan arreglos 2D mediante piridinas funcionalizadas y éstas han sido preparadas por los grupos de Aakeröy y de Brammer,[1,7,8]. Bloques homolépticos del tipo $[ML_4]^+$ tetraédricos, mediante centros de Cu(I) y 3-ciano-6-metil-2(1H)piridiona dan lugar a arreglos 3D unidos por enlaces de hidrógeno, [9] donde el tamaño del

anión utilizado influye en la topología, ya que con aniones pequeños da lugar a canales abiertos ($X = \text{ClO}_4^-$ o BF_4^-), mientras que, con aniones más grandes ($X = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ o PF_6^-) resulta en arreglos tipo diamante interpenetrados.

El uso de tectones heterolépticos del tipo $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ ($X =$ halógeno y $L =$ piridina funcionalizada), ha sido ampliamente usados por Puddephatt, quién utilizó complejos cuadrado planos conteniendo Pt(II) ó Pd(II) y ácido nicotínico e *isonicotínico*, nicotinamida e *isonicotinamida* [10] y ligantes similares [11], dando lugar a arreglos zigzag y escalera 1D. Stang también ha obtenido arreglos 1D con bloques del tipo $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{L})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Rh}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{L})_3](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 0.5\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ ($L =$ *isonicotinamida*). [12]

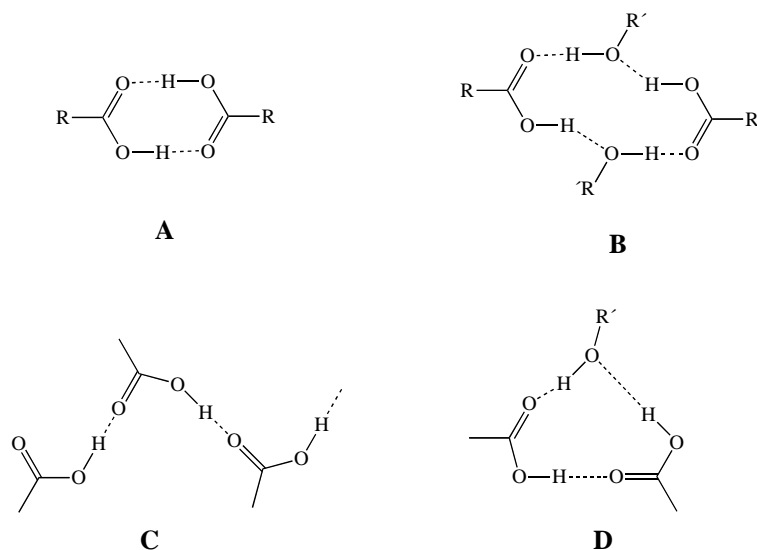
El uso de un complejo metálico con la geometría adecuada es fundamental para controlar la organización molecular en este tipo de arreglos. Pero, por otro lado, es importante utilizar grupos funcionales periféricos que sean capaces de formar los sintones deseados de forma confiable.

Por ello, Allen y colaboradores,[13] realizaron un estudio con la base de datos CSD, en el cual determinaron la probabilidad de formación de 75 motivos bimoleculares formados a través de enlace de hidrógeno de tipo anillo, tanto homoméricos como heteroméricos. El estudio mostró que la probabilidad de formación de un enlace homomérico entre ácidos carboxílicos es del 33%, y el de oxima-oxima es del 27% y uno amida-amida es menor a 8%.

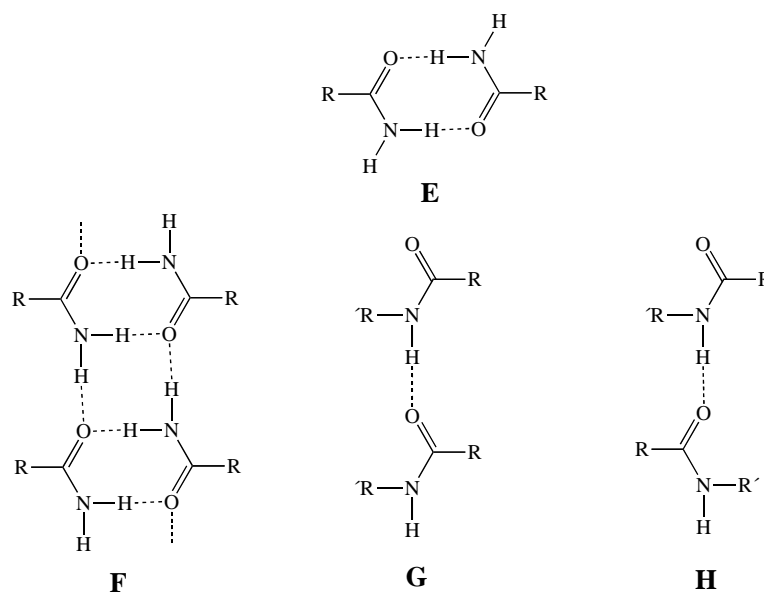
Es bien sabido que estos tres grupos funcionales pueden formar enlaces centrosimétricos diméricos $R_2^2(8)$, pero también pueden formar otro tipo de motivos en sus enlaces de hidrógeno, ver esquemas 3.3 a 3.5.

La formación de los motivos $R_2^2(8)$ de ácidos carboxílicos, se puede ver interrumpido por la presencia de moléculas de agua, alcoholes (motivos **B** y **D**, esquema 3.3), y en algunos casos por moléculas que contengan átomos que pueden servir como aceptores (N, S, O, halógenos y aceptores π). [10b-c,14]

Los motivos **E** (dimérico) y **F** (escalera) en las carboxamidas, se forman preferentemente en presencia de amidas primarias, [16] mientras que los motivos **G** y **H**, con amidas secundarias, las cuales forman arreglos más abiertos, debido a requerimientos estéricos.[17]

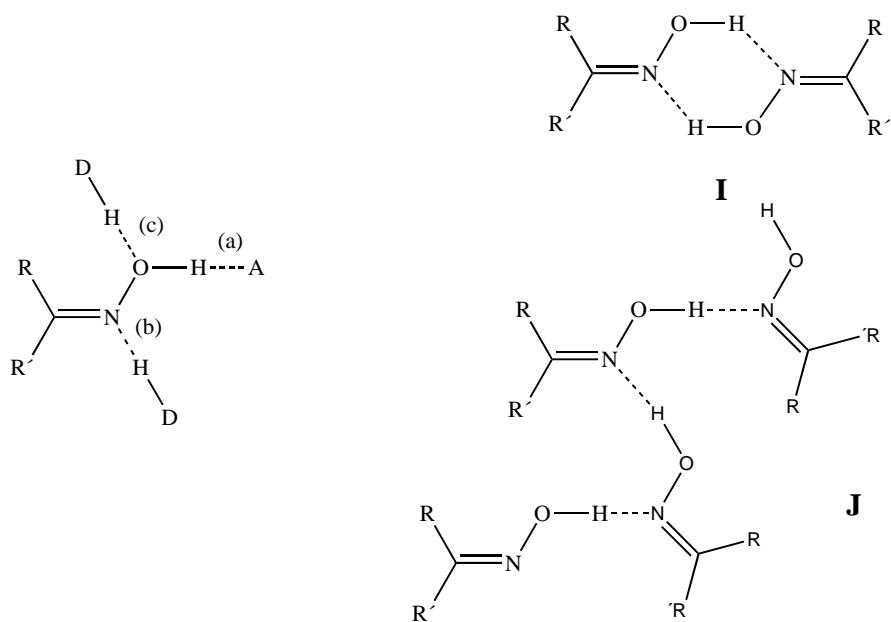


Esquema 3.3. Motivos de enlaces de hidrógeno en ácidos carboxílicos

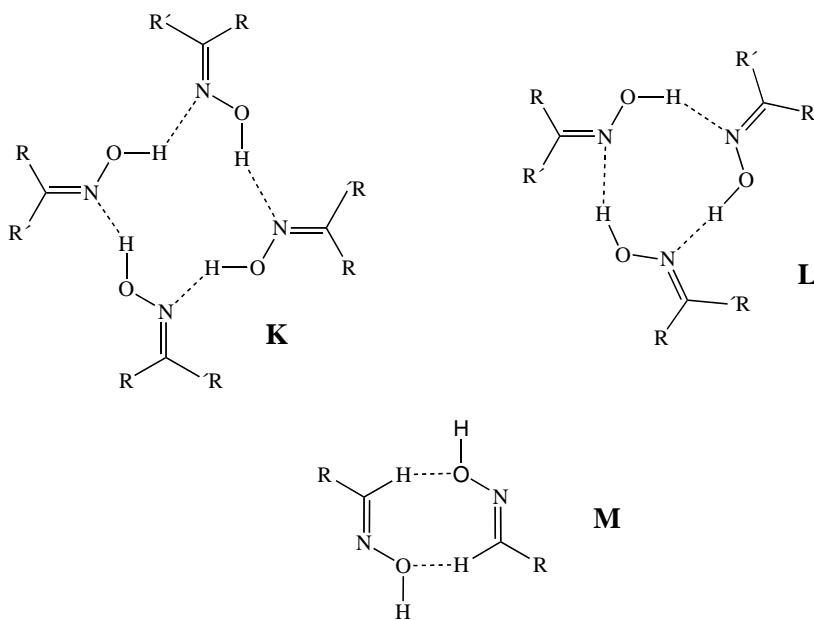


Esquema 3.4. Motivos de enlaces de hidrógeno en carboxamidas

Las oximas son capaces de formar los sintones **I** (autocomplementario) o **J** (cadena), esquema 3.5.[17] Aunque Aakeröy y Brammer, hicieron una búsqueda en la base de datos CSD, y encontraron patrones de enlace de hidrógeno menos comunes, ver esquema 3.6, debido a que, en el grupo existen, un donador de hidrógeno (esquema 4.5, izquierda inciso (a)) y dos posibles aceptores (esquema 3.5 izquierda, incisos (b) y (c)).[17a] Un gran potencial que presentan las oximas, es que puede ser modificada la naturaleza tanto electrónica como estérica de R', ver esquema 3.5 izquierda, el cual no está presente en ácidos carboxílicos y amidas primarias. La elección cuidadosa de este sustituyente, permite modificar la solubilidad del ligante que contiene la oxima, facilitando la síntesis supramolecular en un amplio intervalo de disolventes.[17a,b]



Esquema 3.5 Versatilidad del grupo funcional oxima (izquierda). Motivos de enlaces de hidrógeno en oximas (derecha)



Esquema 3.6 Motivos de enlaces de hidrógeno en oximas poco comunes. Motivo tetrámero (K) $R^4_4(12)$; motivo trímero (L) $R^3_3(9)$ y motivo dímero (M) $R^2_2(8)$.

Aunque para los ácidos carboxílicos el motivo de enlace de hidrógeno **A**, es el de mayor probabilidad de formación,[12] estos son más susceptibles de desprotonarse ante cambios de pH o en presencia de centros metálicos. Los motivos centrosimétricos **E** (amida) e **I** (oxima), aunque tienen una menor probabilidad de formación, no se ven afectados de forma tan drástica por estos efectos.

En un estudio previo se encontró que compuestos dinucleares y mononucleares Cu(II)-carboxilatos, ver figura 3.1, conteniendo ligantes *isonicotinamida* (iNA) forman redes 1D mediante sintones amida tipo **E**. [18]

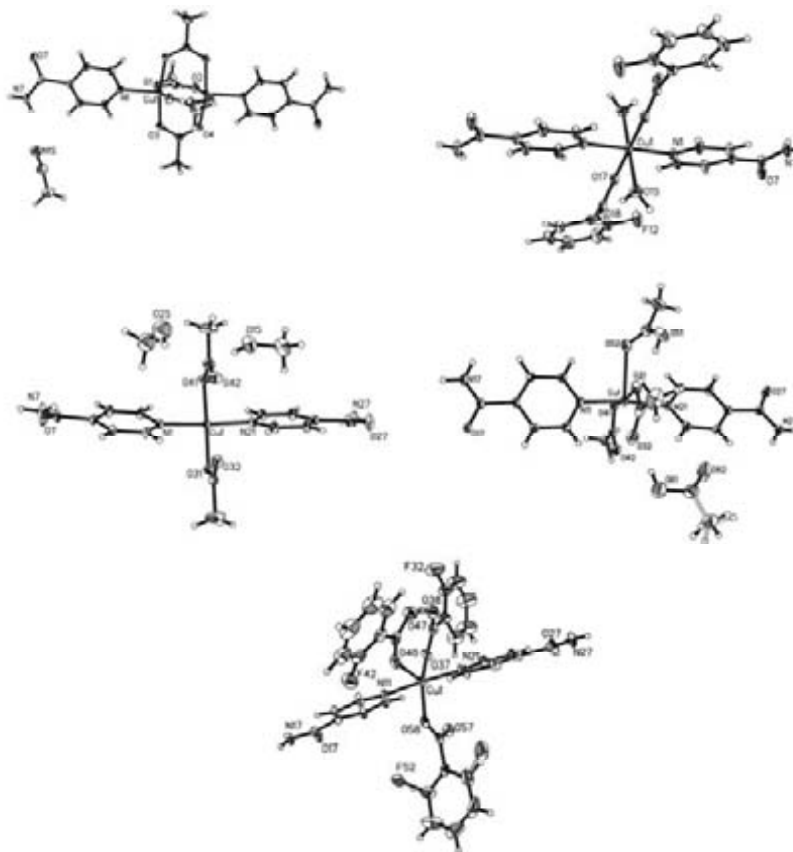


Figura 3.1 Tectones moleculares de Cu(II)-carboxilato dinucleares y mononucleares conteniendo *isonicotinamida*

Cabe destacar que, aunque en estos compuestos se logró un control en el ordenamiento supramolecular, el uso de carboxilatos, no ayuda a controlar molecularmente el tectón basado en compuestos de Cu(II), ya que se obtuvieron complejos de distintas geometrías y nuclearidades.

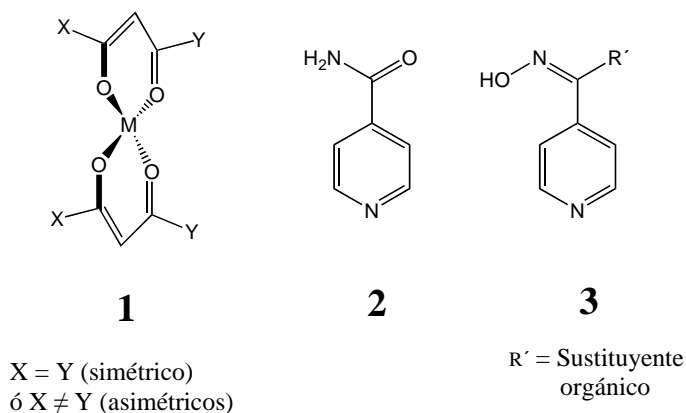
Posteriormente, para controlar el arreglo molecular de los tectones, se utilizaron compuestos de Ni(II) y Co(II), conteniendo dibenzoilmetano (1,3-difenil-1,3-propandionato-*O,O'*, *dbm*), ver figura 3.2. La disposición de los dos ligandos dibenzoilmetano, dejan dos posiciones libres mutuamente *trans*, para que puedan coordinarse dos moléculas de *isonicotinamida*, para formar arreglos 1D, con lo que se logró un control molecular y supramolecular, ver figura 3.2. [19]



Figura 3.2 Tectón que contiene *dbm* y permite la incorporación de iNA (izquierda). Arreglo 1D mediante motivos amida E (derecha)

3.2 Hipótesis

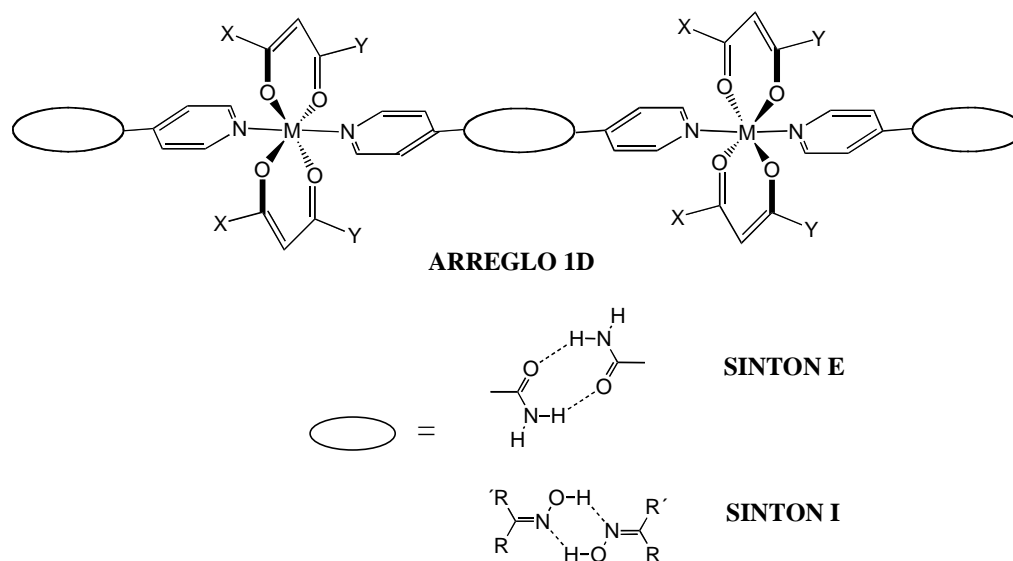
Los bloques moleculares $[M(XC(O)CHC(O)Y-\kappa^2-O,O)_2]$ (donde $X = Y$ (simétrico) ó $X \neq Y$ (asimétricos)) tectón **1** y ligantes piridina funcionalizados con grupos amida u oxima en la posición 4, tectones **2** y **3**, pueden ser utilizados para construir redes 1D, ver esquema 3.7.



Esquema 3.7 Tectones propuestos para ser explotados en este capítulo

Estos bloques pueden resultar muy versátiles, ya que, se puede variar la naturaleza tanto electrónica como estérica de los sustituyentes X y Y en el tectón **1**, así como la naturaleza electrónica y estérica del sustituyente R' en el tectón **3**, ya que como ha mencionado Brammer la elección cuidadosa de este sustituyente, permite modificar la solubilidad del ligante que contiene la oxima, facilitando la síntesis supramolecular en un amplio intervalo de disolventes.[17a,b] Adicionalmente en el caso del tectón **1**, se pueden utilizar diferentes iones metálicos, tales como Cu(II), ión muy interesante desde el punto de vista magnético y biológico, aunque puede resultar un reto estructuralmente hablando, ya que este ión presenta una variada y no predecible química de coordinación.[20] En el caso del tectón **2**, se considera el uso de *isonicotinamida*, ya que el uso de una amida primaria puede garantizar la formación del sintón R₂(8) amida.[16]

Se piensa que la utilización del tectón **1** en presencia de los tectones **2** ó **3**, pueden generar compuestos de coordinación octaédricos, los cuales se pueden unir mediante enlaces de hidrógeno (sintones **E** e **I**) en condiciones de auto-ensamblaje, para formar arreglos 1D, como se muestra en el esquema 3.8.



Esquema 3.8 Construcción de redes moleculares 1D unidos mediante enlaces de hidrógeno amida u oxima

3.3 Objetivos Particulares

- Obtener complejos del tipo $[M(XC(O)CHC(O)Y-\kappa^2-O,O')_2(L)_x]$ (donde M = Cu(II), Co(II) ó Ni(II); X = Y (simétricos) (CH₃, CF₃, C₆H₅) ó X ≠ Y (asimétricos) (R = CH₃ y R' = CF₃) y L = *isonicotinamida* y 4-aldoximapiridina; X = 1 ó 2).
- Obtener arreglos moleculares 1D mediante enlaces de hidrógeno complementarios del tipo R²₂(8) (motivos amida **E** y oxima **I**).

3.4 Parte Experimental

Todos los reactivos comerciales (Sigma-Aldrich) y disolventes (JT Baker) se utilizaron como se recibieron.

Los productos fueron caracterizados por análisis elemental, infrarrojo y difracción de rayos X en monocristal. Los datos cristalográficos de las estructuras cristalinas se encuentran en el apéndice A.

Los programas X-Seed 2.00[21] y mercury 1.1.2[22] se utilizaron para visualizar las estructuras cristalinas. El programa Platón se utilizó para hacer cálculos geométricos.

Análisis Elemental. Aparato Exeter Analytical CE440, temperatura de combustión 980°C, temperatura de reducción 700°C, gas acarreador He, calibración con acetanilida.

Rayos X de monocristal. Los datos se colectaron en un aparato Bruker SMART APEX CCD-based, con un difractómetro de tres círculos, con monocromador de grafito, radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293(2) K con el programa SMART. Los datos se corrigieron por los efectos de absorción con barrido analítico. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) y refinadas con todos los datos, por el método de matriz total de mínimos cuadrados usando SHELXL. Todos los átomos no hidrógenos se localizaron a partir de la diferencia del mapa de densidad electrónica (mapa de Fourier) y refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre heteroátomos se localizaron en el mapa de densidad electrónica de Fourier y se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre carbonos se colocaron en posiciones ideales [0.97 \AA (CH₂) y 0.96 \AA (CH₃)], unido al átomo correspondiente con $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^2)$ y $1.5U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^2)$ y se refinaron con el modelo de cabalgata.

Síntesis de las estructuras cristalinas:

- **Bis-(acetilacetato) (isonicotinamida) de cobre (II)**, [Cu(acac- κ^2 -O,O')₂(iNA- κ -N)], (4). Se disuelven 20 mg (0.070 mmol) de *bis*-acetilacetato de cobre en 10 mL de CH₂Cl₂. Se le agrega gota a gota una disolución de isonicotinamida 18.7 mg (0.150 mmol) disuelta en 5.0 ml de etanol. Se obtiene una disolución de color azul y se calienta suavemente hasta reducir el volumen a la mitad y se deja evaporar a temperatura ambiente usando parafilm. Se obtienen cristales de color azul, 23.9 mg (rendimiento 81%). Análisis elemental C₁₆H₂₀CuN₂O₅: Calc. C, 50.06; H, 5.25 y N, 7.30. Encontrado C, 50.26; H, 5.18 y N, 8.05. IR (pastilla KBr): 3370 mf, 3182f, 3062 m, 1689 mf, 1592 mf, 1521 mf, 1401 mf, 1276 m, 1022 m, 935 m, 859 d, 781 m, 659 d, 604 m.

- **Bis-(hexafluoroacetilacetato)-bis-(isonicotinamida) de cobre (II)**, [Cu(hfacac- κ^2 -O,O')₂(iNA- κ -N)₂], (5). Se disuelven 300 mg (0.60 mmol) de *bis*-hexafluoroacetilacetato de cobre en 25 mL de CHCl₃ y se calienta a ebullición. Cinco minutos después se agrega en sólido isonicotinamida 147.8 mg (1.20 mmol). Se obtiene un precipitado verde claro el cual se lava con dimetil éter. Se obtienen cristales apropiados para rayos X, disolviendo el polvo en 30 ml de CH₃CN a ebullición y dejando evaporar la solución a temperatura ambiente tapando el vaso con parafilm, 260.7 mg (rendimiento 58%). Análisis elemental C₂₂H₁₄CuF₁₂N₄O₆: Calc. C, 36.60; H, 1.95 y N, 7.76. Encontrado C, 36.34; H, 2.06 y N, 7.65. IR (pastilla KBr): 3492 d, 3465 d, 3263 d, 3178 d, 1703 f, 1680 m, 1657 m, 1561 m, 1489 f, 1383 m, 1259 mf, 1224 f, 1201 f, 1136 mf, 805 m, 669 m, 488m.

- **Bis-(hexafluoroacetilacetato)-bis-(4-aldoximapiridina) de cobalto (II)**, [Co(hfacac- κ^2 -O,O')₂(4-aop- κ -N)₂], (9). Se ponen 50 mg (0.10mmol) de [Co(hfacac- κ^2 -O,O')₂] en 20 mL de CHCl₃ y se pone a ebullición, posteriormente se le agrega en sólido 25.81 mg (0.20 mmol) de 4-aop, no se observó cambio de color. Se deja agitando a ebullición por 30 s, y precipitó un sólido naranja, 60.9 mg (rendimiento 85%). Se obtuvieron cristales adecuados, disolviendo el

compuesto de cobalto en CHCl_3 y poniéndolo en una H, cuidadosamente se agrega una disolución acuosa de 4-aop formando dos capas. En la interfase se formaron los cristales. Análisis elemental $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CoF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$: Calc. C, 36.84; H, 1.97 y N, 7.81. Encontrado C, 36.65; H, 2.01 y N, 7.61. IR (pastilla KBr): 3335 f, 1646 f, 1615 m, 1557 m, 1527m, 1497 f, 1419 d, 1257 mf, 1219 mf, 1140 mf, 1095 m, 984 f, 799 m, 666 f.

- **Bis-(hexafluoroacetilacetato)-bis-(4-aldoximapiridina) de cobre (II)**, $[\text{Cu}(\text{hfacac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2(\text{4-aop}-\kappa-\text{N})_2]$, (10). Se ponen 50 mg (0.10mmol) de $[\text{Cu}(\text{hfacac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ en 20 mL de CHCl_3 y se pone a ebullición, posteriormente se le agrega en sólido 24.63 mg (0.20 mmol) de 4-aop, no se observó cambio de color. Se deja agitando a ebullición por 2 min, y se deja enfriando lentamente, se obtuvieron cristales verdes, 62.4 mg (rendimiento 84%). Análisis elemental $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{CuF}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$: Calc. C, 36.60; H, 1.95 y N, 7.76. Encontrado C,36.45; H,1.96 y N,7.66. IR (pastilla KBr): 3341 f, 3125 d, 3006 md, 1672 f, 1617 f, 1555 f, 1528 f, 1495 f, 1421 d, 1257 mf, 1219mf, 1136 mf, 1080 m, 985 f, 796 m, 668 f.

- **Bis-(trifluoroacetilacetato)-(4-aldoximapiridina) de cobre (II)**, $[\text{Cu}(\text{tfacac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2(\text{4-aop}-\kappa-\text{N})]$, (11). Se ponen 50 mg (0.13mmol) de $[\text{Cu}(\text{tfacac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2]$ en 20 mL de CHCl_3 y se pone a ebullición, posteriormente se le agrega en sólido 33.03 mg (0.27 mmol) de 4-aop, observándose un cambio de color de lila a verde. Se deja agitando a ebullición por 2 min, y se deja enfriando lentamente. Después de 5 min se forma un precipitado blanco, el cual se filtra. Se obtuvieron cristales verdes, 58.8 mg (rendimiento 92%). Análisis elemental $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CuF}_6\text{N}_2\text{O}_5$: Calc. C, 39.07; H, 2.87 y N, 5.70. Encontrado C,39.64; H,3.00 y N,6.06. IR (pastilla KBr): 3417 m, 1617 mf, 1528 f, 1470 f, 1416 m, 1301 mf, 1229 m, 1995 m, 1143 mf, 982 m, 788 d.

- **Bis-(acetilacetato)-bis-(4-aldoximapiridina) de cobalto (II)**, $[\text{Co}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2(\text{4-aop}-\kappa-\text{N})_2]$, (12). Se ponen 50 mg (0.19mmol) de $[\text{Co}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O})_2]$ en 20 mL de CHCl_3 y se pone a ebullición, posteriormente se le agrega en sólido 47.49 mg (0.38 mmol) de 4-aop, observándose un cambio de color de violeta a café oscuro. Se deja agitando a ebullición por 2 min, y precipitó un sólido ocre, 68.5 mg (rendimiento 72%). Se obtuvieron cristales adecuados, disolviendo el compuesto de cobalto en CHCl_3 y poniéndolo en una H, cuidadosamente se agrega una disolución acuosa de 4-aop formando dos capas. En la interfase se formaron los cristales. Análisis elemental $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_6$: Calc. C, 52.70; H, 5.23 y N, 11.17. Encontrado C, 51.45; H, 5.09 y N, 10.63. IR (pastilla KBr): 3193 mf, 3065 f, 2992 f, 2884 m, 2748 m, 1583 mf, 1519 mf, 1441 f, 1402 mf, 1302 m, 1255 m, 1015 m, 984 f, 930 m, 830 m, , 772 m, 659 m, 540 m.

3.5 Discusión y Análisis de Resultados

3.5.1 Obtención de complejos $[\text{Cu}(\text{XC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{Y}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{iNA})_x]$ (donde X = Y (simétricos) (CH_3 , CF_3), iNA = isonicotinamida), x = 1 ó 2)

Estamos interesados en utilizar el ión Cu(II), ya que materiales conteniendo este metal pueden presentar propiedades tales como: magnetismo,[23] fotoluminiscencia,[24], etc. Uno de los principales problemas de utilizar estos iones metálicos Cu(II) es que pueden presentar una gran diversidad estructural, lo que representa un gran reto tratar de predecir la estereoquímica que presenten estos complejos. Los complejos Cu(II) presentan una variada riqueza estereoquímica, observándose compuestos tetra, penta y hexacoordinados. Por otra parte, nos interesa variar la naturaleza electrónica y estérica de los sustituyentes X,Y del tectón (1), en este caso utilizando sustituyentes menos voluminosos y con propiedades de Lewis distintas a las del ligante dibenzoilmetano, para estudiar su posible influencia en el ensamblaje de estas redes 1D. En este caso probamos con $[\text{Cu}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2]$ (acac = acetilacetonato) en presencia de dos equivalentes de iNA, lo que produjo la formación del complejo de pirámide de base cuadrada (pbc) $[\text{Cu}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{iNA})]$ (4), cuya estructura molecular se muestra en la figura 3.3.

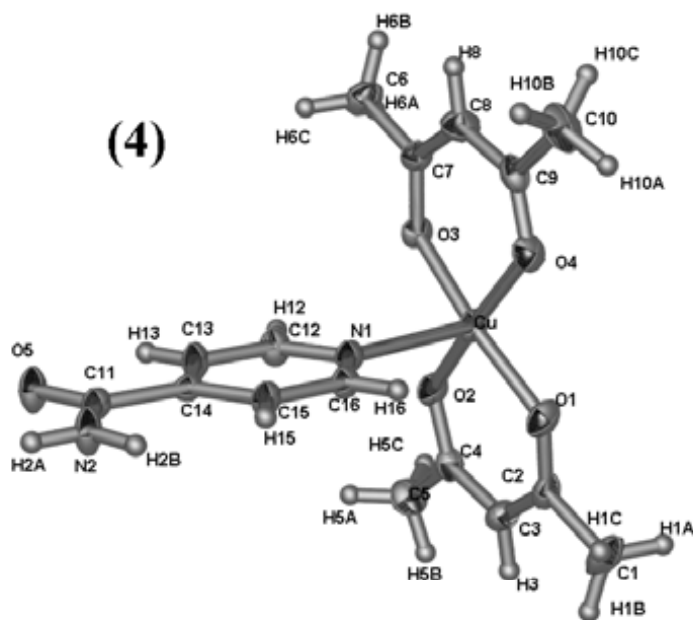


Figura 3.3 Estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{iNA}-\kappa-\text{N})]$ (4), elipsoides al 30% de probabilidad

La estructura (4) presenta un complejo $[\text{Cu}(\text{acac}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')_2(\text{iNA})]$ en la unidad asimétrica. El complejo muestra una geometría pbc con un valor $\tau = 0.0$. [25] Los valores de las distancias y ángulos de enlace seleccionados de esta estructura se encuentra en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (4)

Distancia de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Cu-O1	1.921(2)	O1-Cu-O4	87.66(9)
Cu-O4	1.930(2)	O1-Cu-O3	171.13(8)
Cu-O3	1.932(2)	O4-Cu-O3	93.46(8)
Cu-O2	1.935(2)	O1-Cu-O2	92.22(8)
Cu-N1	2.384(2)	O4-Cu-O2	170.87(8)
		O3-Cu-O2	84.30(7)
		O1-Cu-N1	96.95(8)
		O4-Cu-N1	95.19(8)
		O3-Cu-N1	91.72(7)
		O2-Cu-N1	93.72(7)

El átomo Cu1 se encuentra 0.1486(3) Å arriba del plano formado por los átomos (O1, O2, O3, O4). Los metalaciclos [Cu(O1, C2, C3, C4, O2)] y [Cu(O3, C7, C8, C9, O4)] son casi planos, los planos de los metalaciclos forman un ángulo de 6.97°. La molécula iNA se encuentra coordinada al centro metálico de forma apical por el átomo de nitrógeno de la piridina. La molécula iNA no es totalmente plana, ya que tiene un ángulo de desviación de 2.19° entre los planos (N1/C12-C16) y (O5, C11, N2).

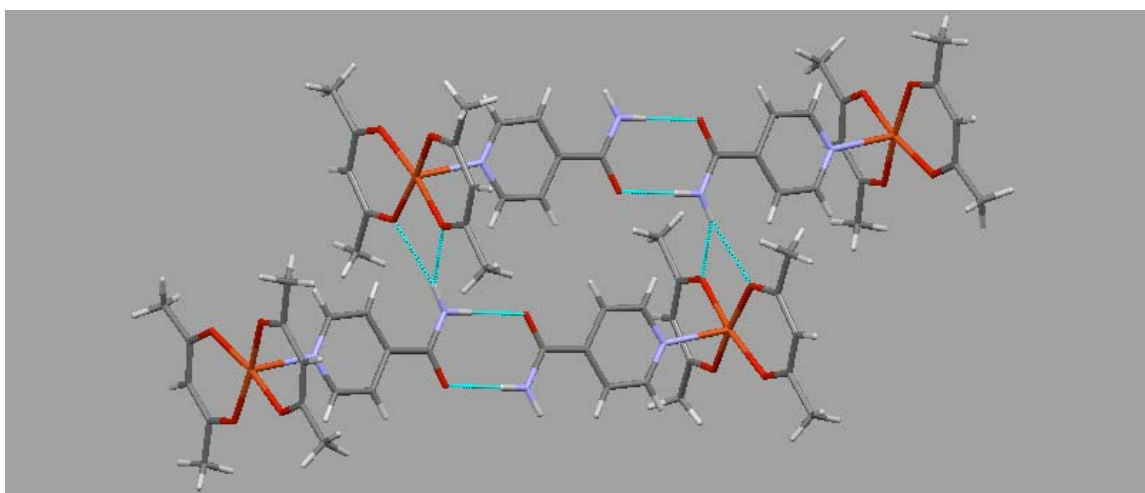


Figura 3.4 Enlaces de hidrógeno que presenta la estructura (4)

El grupo amida de un complejo está unido a otro complejo mediante el sintón autocomplementario **E**, como se muestra en la figura 3.4.

Adicionalmente se observa un enlace de hidrógeno bifurcado entre el hidrógeno axial de la amida y dos átomos de oxígeno de un complejo contiguo. Los parámetros de estos enlaces se encuentran en la tabla 3.2. En la figura 3.4 la distancia Cu-Cu más corta es de 8.39 Å y la más larga 17.52 Å.

Tabla 3.2 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos más importantes de (4)

E. H. ^a	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
N2-H2A---O5	0.90(3)	2.08(3)	2.973(4)	180(3)	-x,y,1/2-z
N2-H2B---O2	0.89(2)	2.41(2)	3.172(3)	145(2)	x,-y,1/2+z
N2-H2B---O3	0.89(2)	2.36(2)	3.140(3)	145(2)	x,-y,1/2+z

^a Enlace de hidrógeno

Como se observa en la estructura de (4), sólo se incorpora una base nitrogenada al centro metálico dando lugar a un complejo pentacoordinado, formando redes discretas o de dimensión 0, mediante el sintón E. Una búsqueda bibliográfica reveló que, complejos metálicos de Cu(II) que contienen ligantes 2,4-dicetonícos y donadores de nitrógeno reportados,[26] más del 83% de estos compuestos presentan geometrías pentacoordinadas y el resto hexacoordinadas. En esta misma búsqueda, se encontró que la adición de una segunda base nitrogenada a centros de Cu(II), para formar complejos octaédricos en estos tipos de sistemas es utilizando ligantes 2,4-dicetonícos fluorados. [27] El uso de $[Cu(hfacac-\kappa^2-O,O)_2]$ (donde *hfacac* = hexafluoroacetilacetato), un ácido de Lewis más fuerte que complejos $[Cu(acac-\kappa^2-O,O)_2]$, permite la incorporación de dos bases nitrogenadas. [27]

El uso del bloque de construcción $[Cu(hfacac-\kappa^2-O,O)_2]$ en presencia de dos equivalentes de iNA dio lugar a la formación del compuesto (5)⁶, con geometría octaédrica como se muestra en la figura 3.5.

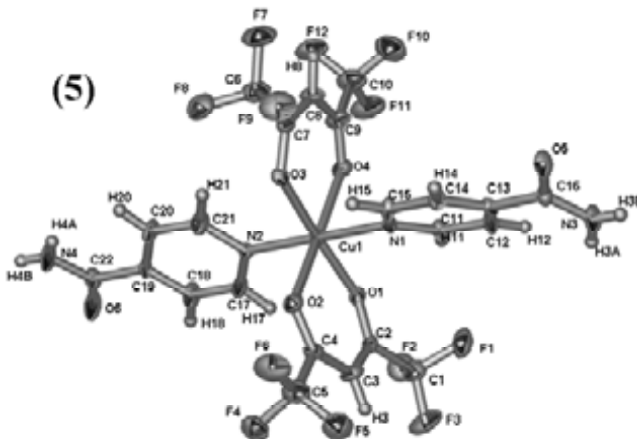


Figura 3.5 Estructura molecular del complejo $[Cu(hfacac-\kappa^2-O,O)_2(iNA-\kappa-N)_2]$ (5), elipsoides al 30% de probabilidad

⁶ La estructura de (5) presenta desorden en los trifluorometanos del ligante *hfacac*, se eliminaron átomos para mayor claridad

La estructura de (5) presenta un complejo $[\text{Cu}(\text{hfacac}-\kappa^2\text{-O,O})_2(\text{iNA})_2]$ en la unidad asimétrica. La estructura presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. Los valores de las distancias y ángulos de enlace seleccionados de esta estructura se encuentra en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (5)

Distancia de enlace [Å]	Ángulos de enlace [°]
Cu1-O1 2.006(3)	O1-Cu1-O2 87.2(1)
Cu1-O4 2.270(4)	O2-Cu1-N2 90.6(1)
Cu1-O2 2.256(4)	O1-Cu1-O3 176.3(1)
Cu1-N1 2.034(4)	O3-Cu1-O4 85.6(1)
Cu1-O3 2.014(3)	O1-Cu1-O4 95.7(1)
Cu1-N2 2.036(4)	O3-Cu1-N1 87.8(1)
	O1-Cu1-N1 88.8(1)
	O3-Cu1-N2 91.1(1)
	O1-Cu1-N2 92.3(1)
	O4-Cu1-N1 89.5(1)
	O2-Cu1-O3 91.4(1)
	O4-Cu1-N2 91.7(1)
	O2-Cu1-O4 176.3(1)
	N1-Cu1-N2 178.3(2)
	O2-Cu1-N1 88.2(1)

Los ligantes iNA se encuentran mutuamente *trans* y están unidos al centro metálico por el nitrógeno de la piridina. Los ligantes iNA no son totalmente planos, existe un ángulo de desviación de 12.99°, entre los planos (N2/ C17-C21) y (C22, N4, O6), y de 24.23° entre los planos (N1/ C11-C15) y (C16, N3, O5). Los ligantes *hfacac* forman dos metalaciclos de seis miembros con el centro metálico Cu(II). Estos metalaciclos no son totalmente planos, y presentan una conformación cercana al bote torcido.

La estructura (5) presenta un arreglo supramolecular 2D, mediante los sintones **E** y **H**. como se presenta en la figura 3.6.

Los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno y contactos más importantes de la estructura (5) se encuentran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de (**5**)

E, H.^a y contacto	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
N3-H3B---O5	0.69(6)	2.33(6)	3.016(6)	174(8)	5/2-x,-1/2+y,3/2-z
N4-H4A---O4	0.87(6)	2.58(6)	3.425(6)	167(5)	x,1+y,z
N4-H4B---O6	0.76(6)	2.17(6)	2.918(7)	173(6)	1-x,2-y,2-z
C12-H12---O2	0.93	2.59	3.439(6)	152	x,-1+y,z
C14-H14---O5	0.93	2.50	3.337(6)	150	5/2-x,1/2+y,3/2-z
C20-H20---O4	0.93	2.50	3.356(6)	152	x,1+y,z

^a Enlace de hidrógeno

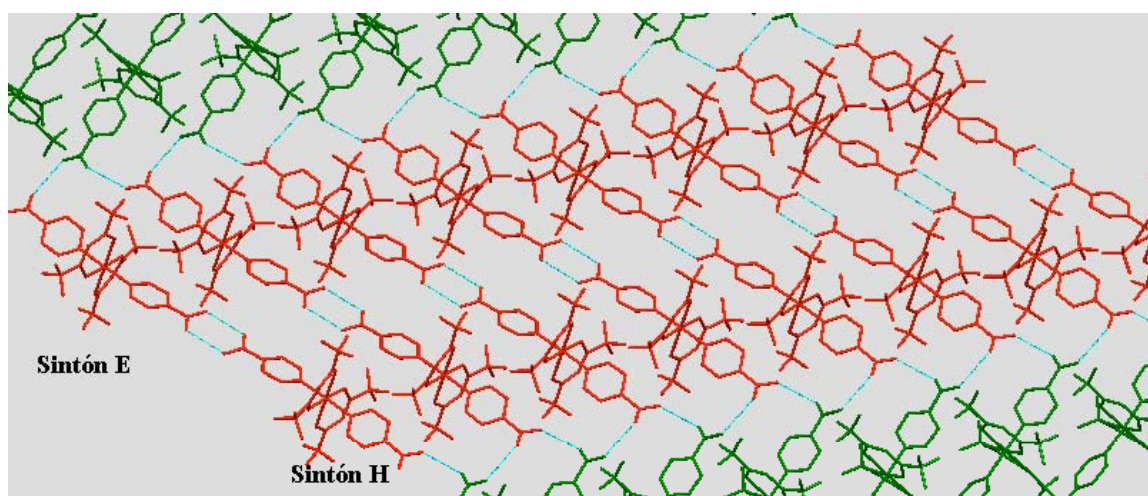


Figura 3.6 Arreglo supramolecular 2D de la estructura (**5**) mediante los sintones **E** y **H**. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad.

Resulta particularmente interesante el arreglo supramolecular de la estructura (**5**), ya que las estructuras reportadas por Aakeröy, [19] mostradas en la figura 3.2, presentan un arreglo 1D mediante el sintón **E**, mientras que la estructura (**5**) presenta los sintones **E** y **H** formando redes 2D. Un estudio en la base de datos CSD, [28] de compuestos de coordinación que contienen el ligante iNA y que están unidos mediante el sintón **E** ó el sintón **H**, mostró que hay una clara preferencia por el primer sintón, ya que esta interacción se observa en 28 de 35 estructuras (80%) y el sintón **H**, sólo está presente en 7 de 35. En ninguno de los casos anteriores se observó estructuras que presentaran ambos sintones (**E** y **H**) en la misma estructura. En la figura 3.6, la distancia Cu-Cu más corta es de 12.95 Å y la más larga 16.78 Å.

3.5.2 Conclusiones

La selección de los sustituyentes X,Y del tectón (1), es fundamental para que exista un control tanto estructural como supramolecular en la formación de los compuestos de coordinación de esta sección. Ya que, utilizando ligantes quelatantes como el *hfacac*, el cual es un ácido de Lewis más fuerte que *acac*, se promueve la formación de complejos octaédricos en lugar de geometrías pentacoordinadas. Este simple cambio en el efecto electrónico de los sustituyentes de estos ligantes 2,4-dicetónicos, tiene un profundo impacto en la adición de bases nitrogenadas en los centros metálicos Cu(II), lo que puede constituir una manera de controlar estructuralmente el bloque de construcción y su arreglo molecular. Supramolecularmente la elección de los sustituyentes X,Y representó un impacto en el ordenamiento molecular, ya que, en el caso del uso del ligante *acac* compuestos de Cu(II) con geometría *pbu* se forman arreglos 0D y con el ligante *hfacac* se obtuvieron compuestos octaédricos que forman arreglos 2D.

3.6 Obtención de complejos $[M(XC(O)CHC(O)Y-\kappa^2-O,O)_2(4-aop)_x]$ (donde M = Ni(II), Co(II) ó Cu(II), X = Y (simétricos) (C₆H₅, CH₃, CF₃) ó X≠Y (asimétricos) (CH₃ y CF₃), (4-aop = 4-aldoximapiridina), x = 1 ó 2)

Aakeröy demostró que el uso del tectón $[M(dbm-\kappa^2-O,O)_2]$ (M = Ni(II) ó Co(II) y *dbm* = dibenzoilmetano), en presencia del tectón iNA, resultaron efectivos para la construcción de redes 1D,[19] mediante el sintón amida **E**. Quisimos trasladar estos resultados utilizando el tectón $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2]$ pero en presencia de dos equivalentes de 4-aop, para obtener redes 1D, unidas mediante el sintón **I** (oxima R²₂(8)), resultando en la formación del complejo octaédrico ligeramente distorsionado (6) $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2(4-aop-\kappa-N)_2]$ como se muestra en la figura 3.7. Adicionalmente en esta figura se muestran las estructuras octaédricas ligeramente distorsionadas (7) $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2(3-pfo-\kappa-N)_2]$ (3-pfo = (3-((E)-3-piridinilmetileno)amino)fenil)etanona oxima) y (8) $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2(4-pfo-\kappa-N)_2]$ (4-pfo = (4-piridinilfenil)metanona oxima).⁷ Los valores de las distancias y ángulos de enlace seleccionados para cada estructura se encuentra en las tablas 3.5 y 3.6.

⁷ (a) Las estructuras cristalinas de (6), (7) y (8) ya habían sido obtenidas previamente por nuestro grupo de trabajo, y se utilizan para compararlas con las estructuras de este trabajo. La estructura cristalina (8) contiene en la celda unitaria los complejos (8) y $[Ni(dbm-\kappa^2-O,O)_2(2-ethanol-\kappa-O)_2]$. En la estructura (8) el complejo que tiene coordinado las moléculas de etanol, presentan desorden en los metilenos y metilos del etanol, algunos átomos fueron eliminados para mayor claridad.

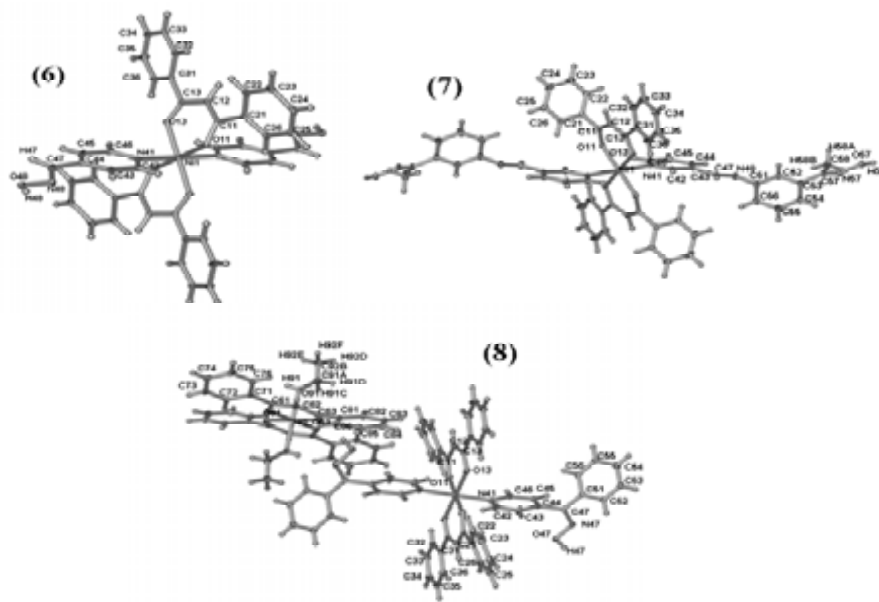


Figura 3.7 Estructuras moleculares de los complejo octaédricos **(6)**, **(7)** y **(8)**, elipsoides al 30% de probabilidad

Tabla 3.5 Distancias de enlace seleccionados para las estructuras **(6)**, **(7)** y **(8)** están dadas en Å

(6)		(7)		(8)	
Ni1-O11	2.023(11)	Ni1-O11	2.029(2)	Ni1-O11	2.014(15)
Ni1-O13	1.990(12)	Ni1-O13	2.008(2)	Ni1-O13	2.019(16)
Ni1-N41	2.122(14)	Ni1-N41	2.100(3)	Ni1-N41	2.093(18)
Ni1-O11a	2.023(11)	Ni1-O11a	2.029(2)	Ni1-O11a	2.014(15)
Ni1-O13a	1.990(12)	Ni1-O13a	2.008(2)	Ni1-O13a	2.019(16)
Ni1-N41a	2.122(14)	Ni1-N41a	2.100(3)	Ni1-N41a	2.093(18)
				Ni2-O91b	2.063(18)
				Ni2-O91	2.063(18)
				Ni2-O61	1.985(16)
				Ni2-O63	2.014(15)
				Ni2-O61b	1.985(16)
				Ni2-O63b	2.014(15)

Tabla 3.6 Ángulos de enlace seleccionados para las estructuras (6), (7) y (8) están dados en grados

(6)		(7)		(8)	
O11-Ni1-O13	91.66(5)	O11-Ni1-O13	91.17(8)	O11-Ni1-O13	90.12(6)
O11-Ni1-N41	92.63(5)	O11-Ni1-N41	92.31(9)	O61-Ni2-O63b	89.13(6)
O11-Ni1-O11a	180.00	O11-Ni1-O11a	180.00	O11-Ni1-N41	90.91(6)
O11-Ni1-O13a	88.34(5)	O11-Ni1-O13a	88.83(8)	O61-Ni2-O91b	87.18(7)
O11-Ni1-N41a	87.38(5)	O11-Ni1-N41a	87.69(9)	O11-Ni1-O11a	180.00
O13-Ni1-N41	89.56(5)	O13-Ni1-N41	90.17(9)	O11-Ni1-O13a	89.88(6)
O11a-Ni1-O13	88.34(5)	O11a-Ni1-O13	88.83(8)	O11-Ni1-N41a	89.09(6)
O13-Ni1-O13a	180.00	O13-Ni1-O13a	180.00	O13-Ni1-N41	90.53(7)
O13-Ni1-N41a	90.44(5)	O13-Ni1-N41a	89.83(9)	O11a-Ni1-O13	89.88(6)
O11a-Ni1-N41	87.38(5)	O11a-Ni1-N41	87.69(9)	O13-Ni1 -O13a	180.00
O13a-Ni1-N41	90.44(5)	O13a -Ni1-N41	89.83(9)	O13-Ni1-N41a	89.47(7)
N41-Ni1-N41a	180.00	N41-Ni1-N41a	180.00	O11a-Ni1-N41	89.09(6)
O11a-Ni1-O13a	91.66(5)	O11a-Ni1-O13a	91.17(8)	O13a-Ni1-N41	89.47(7)
O11a-Ni1-N41a	92.63(5)	O11a -Ni1-N41a	92.31(9)	N41-Ni1-N41a	180.00
O13a-Ni1-N41a	89.56(5)	O13a-Ni1-N41a	90.17(9)	O11a-Ni1-O13a	90.12(6)
				O11a-Ni1-N41a	90.91(6)
				O13a-Ni1-N41a	90.53(7)
				O61b-Ni2-O63	89.13(6)
				O63-Ni2-O63b	180.00
				O63-Ni2-O91b	91.12(7)
				O61b -Ni2 -O91	87.18(7)
				O63b-Ni2-O91	91.12(7)
				O91-Ni2-O91b	180.00
				O61b-Ni2-O63b	90.87(6)
				O61b-Ni2-O91b	92.82(7)
				O63b-Ni2-O91b	88.88(7)
				O61-Ni2-O61b	180.00
				O61-Ni2-O63	90.87(6)
				O61-Ni2-O91	92.82(7)
				O63-Ni2-O91	88.88(7)

En la figura 3.8 se muestran los arreglos supramoleculares de las estructuras (6-8), y en la tabla 3.7 los parámetros de los contactos más importantes.

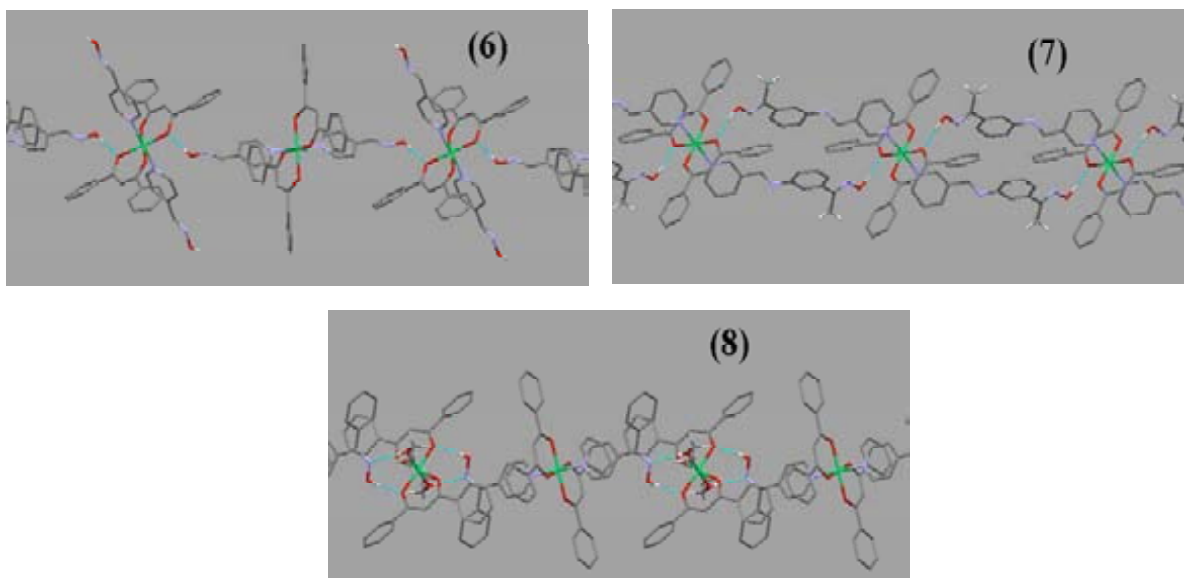
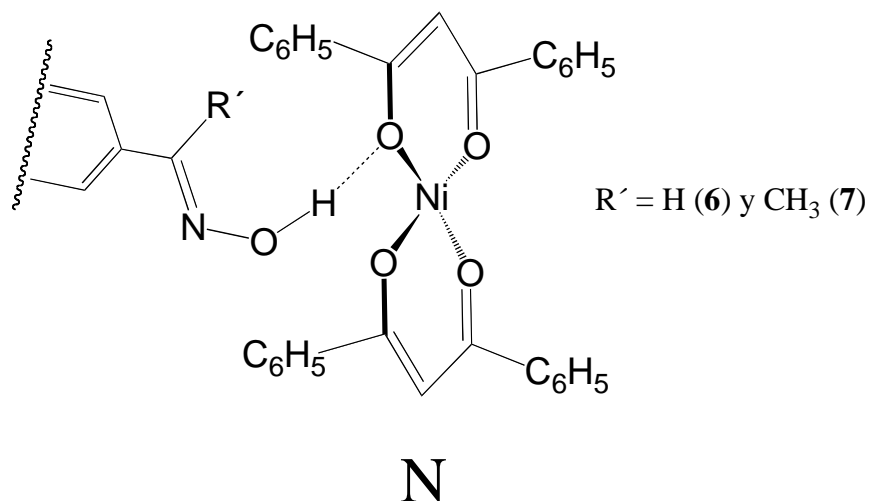


Figura 3.8 Arreglos supramoleculares de las estructuras (6-8), no se observa la formación del sintón I. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad

Tabla 3.7 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de las estructuras (6-8)

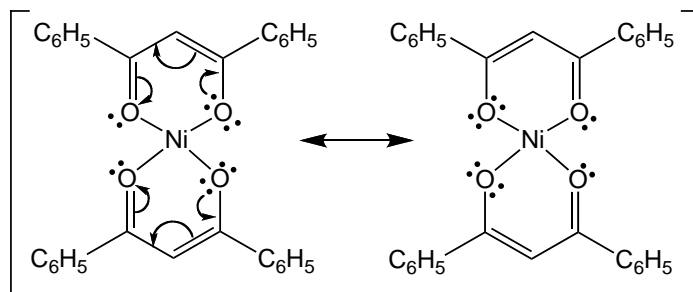
Compuesto	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
(6)	O48-H48---O11	0.80(2)	1.91(2)	2.7024(16)	174(2)	1/2-x,-1/2+y,1/2-z 1/2-x,1/2+y,1/2-z
	C42-H42---O4	0.95	2.51	3.4370(2)	165	
(7)	O57-H57---O11	1.11(3)	1.66(3)	2.755(3)	168(3)	1+x,y,z
	C26-H26---N57	0.94	2.35	3.074(5)	134	-1+x,y,z
	C36-H36---O57	0.94	2.46	3.401(5)	176	1-x,-y,-z
	C36-H36---N57	0.94	2.52	3.342(5)	146	1-x,-y,-z
(8)	O47-H47---O63	0.85(2)	1.85(2)	2.699(2)	174(2)	1-x,1-y,-z x,y,z
	O91-H91---N47	0.68(3)	2.15(3)	2.820(2)	168(3)	

Las estructuras (6 y 7) no presentan el sintón I, sino que presentan el sintón N, el cual se muestra en el esquema 3.9.



Esquema 3.9 Sintón **N** encontrado en los tectones (**6** y **7**). Para mayor claridad sólo se muestra el fragmento $[\text{Ni}(\text{dbm}-\kappa^2-\text{O},\text{O}')]_2$

Probablemente el sintón **N** prevalece sobre el sintón **I**, debido al efecto del enlace de hidrógeno asistido por resonancia (RAHB, siglas en inglés).[29] El enlace de hidrógeno (C=O)---H-O-N, entre un carbonilo del ligante 2,4-dicetonico y el hidroxilo de la oxima, puede resultar favorecido por efectos de resonancia, ya que se encuentran deslocalizados electrones a lo largo de todo el metalaciclo, ver esquema 3.10.



Esquema 3.10 Probable efecto de resonancia que favorece el sintón **N** en las estructuras (**6-8**)

La variación de la naturaleza de los tectones que contienen la oxima, 4-aop (**6**), (3-((*E*)-3-piridinilmetileno)fenil)etanona oxima 3-pfo (**7**) y (4-piridinilfenil)metanona oxima 4-pfo (**8**) no son suficientes para evitar la formación del sintón **N**, ya que en la estructura (**7**) se utilizó una oxima extendida y con $R' = \text{CH}_3$ y en la estructura (**8**) se varió $R' = \text{C}_6\text{H}_6$. Al parecer la deslocalización de carga electrónica a lo largo del metalaciclo hace un mejor aceptor al átomo de oxígeno de los carbonilos de los ligantes *dbm*, que el átomo de nitrógeno de la oxima para formar el sintón **I** R'_2 (**8**). Lo que sugiere que, probablemente se puede disminuir la capacidad aceptora de estos átomos de oxígeno mediante efectos electrónicos, como puede ser utilizando ligantes quelatantes con diferentes propiedades de Lewis al ligante *dbm*, con sustituyentes X,Y electroattractores, como se muestra en la esquema 3.11.

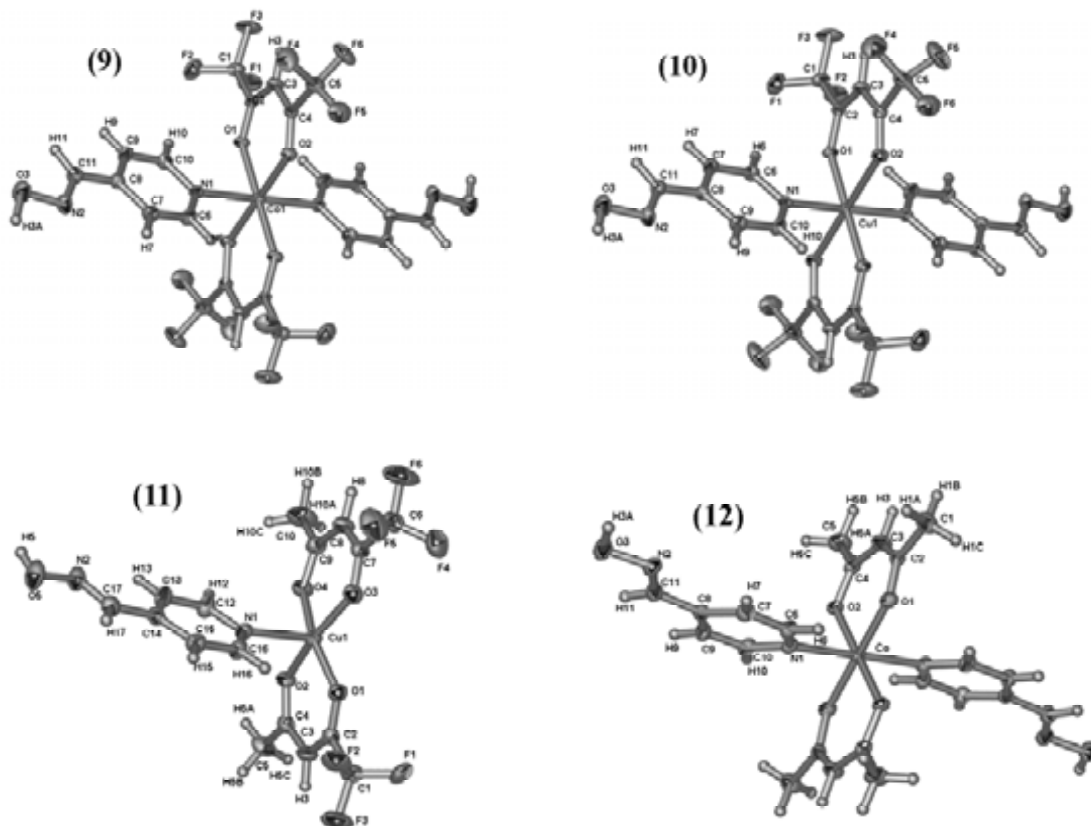


Figura 3.9 Estructuras moleculares de los complejos (9-12), se presentan elipsoides al 30% de probabilidad

Los valores de las distancias y ángulos de enlace seleccionados para cada estructura se encuentra en las tablas 3.8 y 3.9.

Tabla 3.8 Distancias de enlace seleccionados para las estructuras (9-12) están dadas en Å

	(9)	(10)	(11)	(12)			
Co1-O1	2.049(2)	Cu1-O1	1.9635(15)	Cu1-O1	1.924(3)	Co-O1	2.0261(16)
Co1-O2	2.096(2)	Cu1-O2	2.3262(17)	Cu1-O2	1.963(3)	Co-O2	2.0662(14)
Co1-N1	2.187(3)	Cu1-N1	2.0700(2)	Cu1-O3	1.965(3)	Co-N1	2.1684(17)
Co1-O1a	2.049(2)	Cu1-O1a	1.9635(15)	Cu1-O4	1.929(3)	Co-O1a	2.0261(16)
Co1-O2a	2.096(2)	Cu1-O2a	2.3262(17)	Cu1-N1	2.226(3)	Co-O2a	2.0662(14)
Co1-N1a	2.187(3)	Cu1-N1a	2.070(2)			Co-N1a	2.1684(17)

Tabla 3.9 Ángulos de enlace seleccionados para las estructuras **(9-12)** están dados en grados [°]

(9)		(10)		(11)		(12)	
O1-Co1-O2	87.65(7)	O1-Cu1-O2	85.20(6)	O1-Cu1-O2	92.50(11)	O1-Co-O2	89.77(6)
O1-Co1-N1	89.78(7)	O1-Cu1-N1	89.56(7)	O1-Cu1-O3	89.43(11)	O1-Co-N1	90.36(6)
O1-Co1-O1a	180.00	O1-Cu1-O1a	180.00	O1-Cu1-O4	165.22(11)	O1-Co-O1a	180.00
O1-Co1-O2a	92.35(7)	O1-Cu1-O2a	94.80(6)	O1-Cu1-N1	94.76(11)	O1-Co-O2a	90.23(6)
O1-Co1-N1a	90.22(7)	O1-Cu1-N1a	90.44(7)	O2-Cu1-O3	167.19(11)	O1-Co-N1a	89.64(6)
O2-Co1-N1	88.15(7)	O2-Cu1-N1	88.10(7)	O2-Cu1-O4	83.85(11)	O2-Co-N1	90.46(6)
O1a-Co1-O2	92.35(7)	O1a-Cu1-O2	94.80(6)	O2-Cu1-N1	95.45(11)	O1a-Co-O2	90.23(6)
O2-Co1-O2a	180.00	O2-Cu1-O2a	180.00	O3-Cu1-O4	91.09(11)	O2-Co-O2a	180.00
O2-Co1-N1a	91.85(7)	O2-Cu1-N1a	91.90(7)	O3-Cu1-N1	97.02(11)	O2-Co-N1a	89.54(6)
O1a-Co1-N1	90.22(7)	O1a-Cu1-N1	90.44(7)	O4-Cu1-N1	99.84(11)	O1a-Co-N1	89.64(6)
O2a-Co1-N1	91.85(7)	O2a-Cu1-N1	91.90(7)			O2a-Co-N1	89.54(6)
O2a-Co1-N1a	88.15(7)	N1-Cu1-N1a	180.00			N1-Co-N1a	180.00
N1-Co1-N1a	180.00	O1a-Cu1-O2a	85.20(6)			O1a-Co-O2a	89.77(6)
O1a-Co1-O2a	87.65(7)	O1a-Cu1-N1a	89.56(7)			O1a-Co-N1a	90.36(6)
O1a-Co1-N1a	89.78(7)	O2a-Cu1-N1a	88.10(7)			O2a-Co-N1a	90.46(6)

Las estructuras **(9, 10 y 12)** presentan una geometría octaédrica distorsionada, mientras que la estructura molecular **(11)**, tiene una geometría *pb*c, con un valor $\tau = 0.0$.^[25] En esta misma estructura el átomo de Cu(II) se encuentra 0.2280 Å arriba del plano (O1, O2, O3, O4). En las estructuras **(9, 10 y 12)**, los ligantes 4-aop están unidos por el átomo de nitrógeno de la piridina y estos ligantes se encuentran mutuamente *trans*. En el caso de la estructura **(11)** la 4-aop está unida al centro metálico por medio del nitrógeno piridínico de forma apical. Los ligantes 4-aop no son totalmente planos, ya que presentan un grado de desviación entre los planos del anillo piridínico y el plano del grupo funcional oxima (C(H)NOH);⁹ 10.28° **(9)**, 9.84° **(10)**, 5.49° **(11)** y 12.24° **(12)**. En las estructuras **(9-11)** los metalaciclos conformados entre el metal correspondiente y los ligantes 2,4-dicétónicos son totalmente planos, a excepción de la estructura **(12)**, donde estos metalaciclos presentan una conformación cercana al bote torcido. En la estructura **(11)** los planos

⁹ En el caso de las estructuras **(9, 10 y 12)** se presentan los valores promedio de los ángulos de desviación de los planos de ambas moléculas de 4-aop contenidas en los complejos de coordinación

conformados entre los metalaciclos [Cu(O1, C2, C3, C4, O2)] y [Cu(O3, C7, C8, C9, O4)] se encuentran desviados 16.04°.

En la tabla 3.10 se presentan los parámetros de los contactos más importantes de las estructuras (9-12) y en la figura 3.10 se presentan los arreglos supramoleculares de éstas.

Tabla 3.10 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógenos y contactos más importantes de las estructuras (6-8)

Compuesto	E.H.	D-H[Å]	H-A[Å]	D-A[Å]	D-H-A[°]	Operación de simetría
(9)	O3-H3A-N2	0.95(4)	2.00(4)	2.896(4)	157(3)	-2-x,2-y,1-z
(10)	O3-H3A-N2	0.84(3)	2.13(3)	2.909(3)	156(3)	1-x,2-y,1-z
	C9-H9-O2	0.93	2.40	3.213(3)	147	-x,1-y,1-z
(11)	O5-H5-O2	0.85(4)	2.26(4)	3.085(4)	163(6)	-1/2-x,-1/2+y,3/2-z
	O5-H5-O4	0.85(4)	2.59(5)	2.864(4)	100(3)	-1/2-x,-1/2+y,3/2-z
	C13-H13-O3	0.93	2.58	3.273(5)	132	-1+x,y,z
(12)	O3-H3A-O2	0.87(3)	1.92(3)	2.762(2)	165(3)	1+x,3/2-y,1/2+z

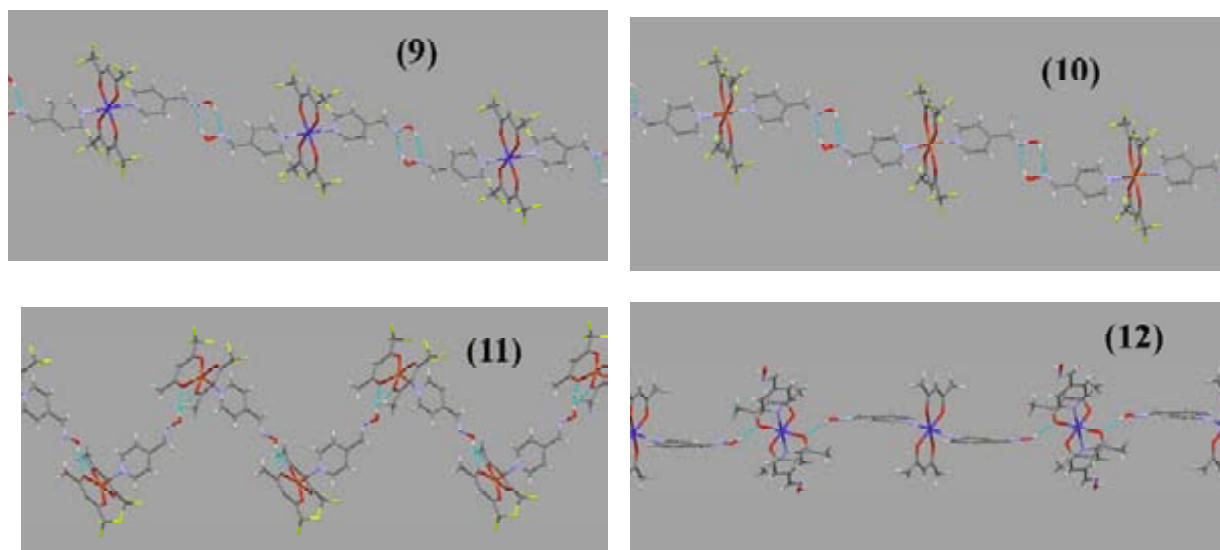


Figura 3.10 Arreglos supramoleculares de las estructuras (9-12), en las estructuras (9 y 10) se observa la formación del sintón I

El uso del ligante *hfacac* fue efectivo para formar el sintón **I**, como se muestra en las estructuras (9-10), en el caso del ligante *tfacac* la capacidad electroattractora de este ligante no es suficiente para disminuir las propiedades aceptoras del átomo de oxígeno del ligante 2,4-dicetonico, observándose la formación del sintón **N**. El sintón **N** también se forma cuando se utiliza el ligante *acac*.

Buscando en la base CSD estructuras cristalinas que contuvieran los ligantes 3- ó 4-aldoximapiridinas coordinados a metales de transición,¹⁰ se encontraron 11 estructuras depositadas y sólo 4 presentan el sintón **I** (36%). Allen ha propuesto que, la formación de los sintones complementarios R²₂(8) ácido carboxílico (**A**) y amida (**E**), se pueden ver interrumpidos, si en la periferia existen átomos aceptores que puedan competir en la interacción.[13] Aunque no hace mención de este efecto en la formación del sintón oxima **I**, podemos decir que la formación de esta interacción se puede interrumpir cuando en la periferia existen átomos que tengan capacidades aceptoras.

3.6.1 Conclusiones

El uso de tectones [M(*hfacac*- κ^2 -O,O')₂] (M = Co(II) ó Cu(II)), en presencia de 4-aop resultan adecuados para la formación de redes 1D unidas a través del sintón oxima **I**. Ya que las propiedades electroattractoras del ligante *hfacac* resultan eficaces para retirar densidad electrónica del metalacido, disminuyendo las propiedades aceptoras de los oxígenos, evitando la formación del sintón **N**, permitiendo que el átomo de nitrógeno de la oxima pueda competir en la formación del sintón **I**, prevaleciendo esta última interacción.

3.7 Bibliografía

- [1] L. Brammer, J. C. Mareque-Rivas, R. Atencio, S. Fang and F. C. Pigge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3855-3867.
- [2] (a) C. B. Aakeröy and A. M. Beatty, *J. Mol. Struct.*, **1999**, 474,91-101; (b) B. Cova, A. Briceño and R. Atencio, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 1516-1519.
- [3] C. B. Aakeröy and A. M. Beatty, *Cryst. Eng.*, **1998**, 1, 39-49.
- [4] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty and D.S. Leinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7383-7384.
- [5] C. B. Aakeröy and A. M. Beatty, *Chem. Commun.*, **1998**, 1067-1068.
- [6] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty and B. A. Helfrich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1943-1945.
- [7] C. B. Aakeröy and A. M. Beatty, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1815-1819.

¹⁰ Versión CSD 5.30, marzo 2009, JAJQEQ, JAJQIU, JAJQOA, JAJQUG, MARHOC, OMOFOL, OMOFUR, EKEVEV, GOKMEY, SIVKEO y PODXAI.

- [8] L. Brammer and J. C. Mareque-Rivas, *New J. Chem.*, **1998**, 22, 1315-1318.
- [9] M. Munakata, L. Ping-Wu, M. Yamamoto, T. Kuroda-Sowa, and M. Maekawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3117-3124.
- [10] (a) Z. Qin, H. A. Jenkins, S. J. Coles, K. W. Muir and R. J. Puddephatt, *Can. J. Chem.*, **1999**, 77, 155-157; (b) Z. Qin, M. C. Jenkins and R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6220-6228; (c) Z. Qin, M. C. Jenkins, R. J. Puddephatt and K. W. Muir, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 5174-5186.
- [11] Z. Qin, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt and K. W. Muir, *CrystEngComm*, **2000**, 2 73-76.
- [12] C. J. Kuehl, F. M. Tabellion, A. M. Arif and P. Stang, *Organometallics*, **2001**, 20, 1956-1959.
- [13] F.H. Allen, S.W.D. Motherwell, P.R. Raithby, G.P. Shields and R. Taylor, *New J. Chem.*, **1999**, 25-34.
- [14] (a) L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B*, **2001**, 32, 775-802; (b) T. Steiner, *Acta Cryst. B*, **2001**, 57, 103-106.
- [15] L. Leiserowitz and G. M. J. Schmidt, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 2372-2382; (b) S. Weinstein and L. Leiserowitz, *Acta Cryst. B*, **1980**, 36, 1406-1418.
- [16] L. Leiserowitz and M. Tuval, *Acta Cryst. B*, **1978**, 34, 1230-1247.
- [17] (a) E. A. Bruton, L. Brammer, F.C. Pigge, C. B. Aakeröy and D. S. Leinen, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1084-1094; (b) C. J. Milios, T. C. Stamatatos, S. P. Perlepes, *Polyhedron*, **2006**, 25, 134-194; (c) M. Martínez-Ripoll and H. P. Lorenz, *Acta Cryst. B*, **1976**, 32, 2322-2325; (d) M. Martínez-Ripoll and H. P. Lorenz, *Acta Cryst. B*, **1976**, 32, 2325-2328; (e) V. Bertolasi, G. Gilli and A.C. Veronese, *Acta Cryst. B*, **1982**, 38, 502-511; (f) C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, M. M. Smith, and J. Desper, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 1033-1042.
- [18] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea and J. Valdés-Martínez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2003**, 3956-3962.
- [19] C. B. Aakeröy, J. Desper and J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 413-418.
- [20] (a) Sergio Martínez Vargas, Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F., Cap. 1, **2008**; (b) S. Martínez-Vargas, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, D. Salazar-Mendoza and J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 86-94.
- [21] J. L. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, **2001**, 1, 189-191
- [22] Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury, Version 1.1.2*; 2002
- [23] S M-F. Lo, S S-Y. Chui, L-Y. Shek, Z. Lin, X. X. Zhang, Ge-hei Wen and I. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 6293-6294

[24] P. Yang, Lu M. Kai, Song C. Feng, D. Xu, Yuan D Rong, Cheng X. Feng and Zhou G. Jun, *Opt. Mater.*, **2002**, 20, 141-145.

[25] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.

[26] (a) D. P. Graddon and E. C. Walton, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1961**, 21, 49-57; (b) W. R. May and M.M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1963**, 25, 507-511; (c) R. D. Gillard and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5885-5888; (d) W. R. Walkerand and N. C. Li, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1966**, 28, 2255-2260; (e) W. Partenheimer and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 47-52; (f) D. W. Clack and M. S. Farrimond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 29-33; (e) L. N. Mazalov, S. V. Trubina, É. S. Fomin, I. M. Oglezneva, G. K. Parygina, N. V. Bausk, and I. K. Igumenov, *J. Struct. Chem.*, **2004**, 45, 800-807; (f) A. Lennartson, M. Håkansson and S. Jagner, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 344-347.

[27] L. L. Funck and R. T. Ortolano, *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 567-573.

[28] J. M. Germán-Acacio, S. Hernández-Ortega, C. B. Aakeröy, J. Valdés-Martínez, *Inorg. Chim. Acta*, 362, **2009**, 4087-4090.

[29] G.A. Jeffrey, *Crystallogr. Rev.*, **2003**, 9, 135-176.

4 CAPÍTULO

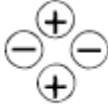

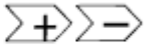
CONSTRUCCIÓN DE REDES MOLECULARES MEDIANTE TECTONES IÓNICOS

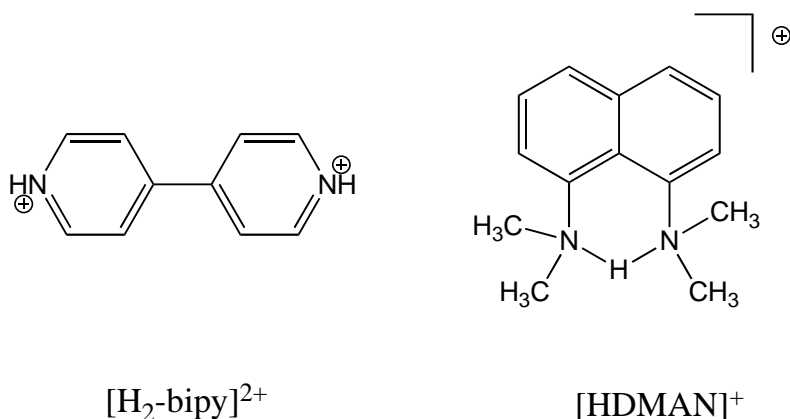
4.1 Introducción

En base al modelo de dominios discutido en la sección 2.4.3, la región concerniente a este capítulo es el *dominio del ligante*, donde la influencia electrónica del metal en la formación del enlace de hidrógeno juega un papel importante, ya que como se ha mencionado puede funcionar como un donador en sistemas M-D-H---A, o como aceptor en M-A---H-D.

Una de las estrategias disponibles en la Ingeniería de Cristales, es la de utilizar enlaces de hidrógeno asistidos por carga, las cuales son interacciones que combinan cargas iónicas y enlaces de hidrógeno. Debido a que el enlace de hidrógeno es esencialmente electrostático, la presencia de cargas iónicas en los tectones puede ser explotado para aumentar la fuerza de la interacción, ver tabla 4.1.[1]

Tabla 4.1 Combinando direccionalidad del enlace de hidrógeno y fuerza con cargas iónicas

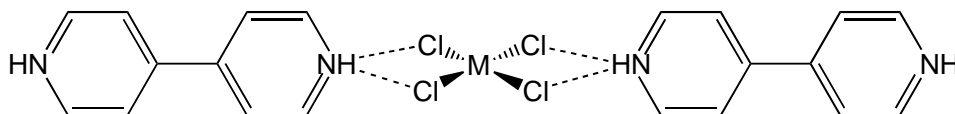
Interacción	Fuerza	Direccionalidad	Patrón
Interacción Coulómbica	FUERTE	POBRE	
Enlace de Hidrógeno	DÉBIL	BUENA	
Enlace de hidrógeno asistido por carga	MEDIANAMENTE FUERTE	BUENA	



Esquema 4.1 Cationes utilizados para demostrar la importancia de los enlaces de hidrógeno asistidos por carga

La importancia de estas interacciones iónicas en la construcción de redes moleculares ha sido demostrada elegantemente por Valdés-Martínez y Aakeröy.[2] En este trabajo se utilizaron sales de composición [HDMAN]₂[M_nX_m] (HDMAN=N,N,N',N'-Tetrametil-1,8-naftalendiamonio, M = Cu²⁺ o Zn²⁺, n = 1 ó 2, X = Cl ó Br y m = 4 ó 6), y éstas se comparan estructural y supramolecularmente con sales del tipo [H₂-bipy][MCl_n] (H₂-bipy = 4,4'-dipiridinio, M = metal de transición, n = 4-6), utilizadas por el grupo de Orpen, [3] en la esquema 4.1 se muestran los cationes mencionados.

Orpen ha utilizado el dicatión [H₂-bipy]²⁺, el cual es divergente y tiene la particularidad de formar interacciones del tipo N-H---Cl_n-M en presencia de perclorometalatos, como se muestra en la esquema 4.2, donde se intercala un tectón orgánico y un tectón inorgánico para formar arreglos 1D, este arreglo está dirigido por el enlace de hidrógeno *bifurcado*, donde los cloros funcionan como aceptores y el fragmento N-H como donador.



Esquema 4.2 Alternando dicatión/dianión unidos por enlaces de hidrógeno asistidos por carga

Por otra parte el catión [HDMAN]⁺, no es capaz de formar este tipo de interacciones N-H---Cl_n-M, ya que el protón ácido no puede participar debido a factores estéricos, resultando en estructuras cristalinas que no muestran ningún tipo de motivo recurrente, y solamente se encuentran ordenadas por fuerzas de empaquetamiento las cuales son menos anisotrópicas, quedando demostrada la importancia de los enlaces de hidrógeno asistidos por carga en el ordenamiento molecular.

Orpen y Brammer, utilizaron la base de datos CSD, para demostrar que los cloruros y perclorometalatos son mejores aceptores frente a donadores del tipo O-H y N-H, que su congénere organocloro (C-Cl). [4] Es bien sabido que los halogenuros en general son buenos

aceptores para formar enlaces de hidrógeno. [5] Los fragmentos M-Cl son mejores aceptores que C-Cl, debido a la mayor polaridad que presentan los primeros aceptores en el enlace metal-cloro, lo que aumenta la componente electrostática en la interacción D-H---Cl-M respecto a D-H---Cl-C.

Posteriormente Brammer realizó estudios acerca del comportamiento de fragmentos M-X (X = F, Cl, Br y I), frente a donadores de hidrógeno del tipo O-H, N-H y C-H, [6] aportando importantes conclusiones las cuales se encuentran contenidas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Comportamiento de halógenos unidos a metales en interacciones M-X---H-D (X = F, Cl, Br y I y D = O, N, C)

Distancia media normalizada, R_{HX}^{11} (No. de observaciones)			
X	O-H---X	N-H---X	C-H---X
M-F	0.703(37)	0.776(73)	0.943(374)
M-Cl	0.799(416)	0.853(1341)	0.975(7943)
M-Br	0.820(30)	0.879(205)	0.982(3269)
M-I	0.868(8)	0.923(83)	0.997(2429)

Número de datos utilizados <10000

El uso de distancias normalizadas H---X, permite comparaciones directas de las capacidadesceptoras de los fragmentos M-X, indicando la fuerza de enlace en las interacciones M-X---H-D, observándose la siguiente tendencia $F \gg Cl \geq Br > I$, siendo congruente con las fuerzas de enlace intramoleculares N-H---X-Ir determinadas a compuestos $[IrH_2X(pyNH_2)(PPh_3)_3]$, mediante estudios de espectroscopia de RMN y cálculos *ab initio* hechos por Crabtree y colaboradores (X = F [5.2], Cl [2.1], Br [1.8] y I [< 1.3], kcal/mol). [7]

Otra aportación importante en el trabajo de Brammer es que observó que la preferencia angular en los enlaces M-X---H-D (donde X = F, Cl, Br, I), los fragmentos M-F presentan un comportamiento distinto a los fragmentos M-Cl, M-Br y M-I. En el caso de los perfluorometalatos, aunque forman enlaces de hidrógeno más fuertes,[6a,8] presentan una preferencia angular menos definida que los otros (intervalo en el ángulo H---F-M 120-160°), mientras que los fragmentos M-Cl, M-Br y M-I, la interacción es más direccional (intervalo en el ángulo H---X-M 90-130°). Estas preferencias geométricas pueden ser explicadas a partir de potenciales electrostáticos negativos calculados de compuestos *trans*- $[PdX(CH_3)(PH_3)_2]$ alrededor del halógeno, ver figura 4.1 (arriba), los cuales son una guía de como se aproxima el átomo de hidrógeno al halógeno para formar el enlace de hidrógeno. Como se observa en el potencial electrostático alrededor del átomo de flúor la distribución es isotrópica figura 4.1(a), mientras que

¹¹ $R_{HX} = d(H---X)/(r_H + r_X)$, donde r_H y r_X son los radios de van der Waals de los respectivos átomos de hidrógeno y halógeno. (a) J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor and F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3108-3116; (b) A. J. Bondi, *J. Chem. Phys.*, **1964**, 68, 441-451.

en los otros, los contornos de potencial se encuentran más definidos, figura 4.1 (b-d), lo que permite que el átomo de hidrógeno se aproxime de forma más direccional a estas regiones.

La forma en que se aproxima el hidrógeno a las regiones de estos halógenos, se debe a que la formación del enlace σ M-X está dado entre el orbital p_z del halógeno y un orbital d apropiado del metal, ver figura 4.1 (abajo), el carácter del enlace M-F es fundamentalmente iónico, lo que significa poca donación electrónica σ del flúor al metal haciendo que el átomo se comporte esencialmente como un ión esférico, mientras que los otros enlaces M-X presentan mayor covalencia, donde la donación electrónica es mayor, presentando mayor anisotropía en la distribución electrostática alrededor de estos átomos.

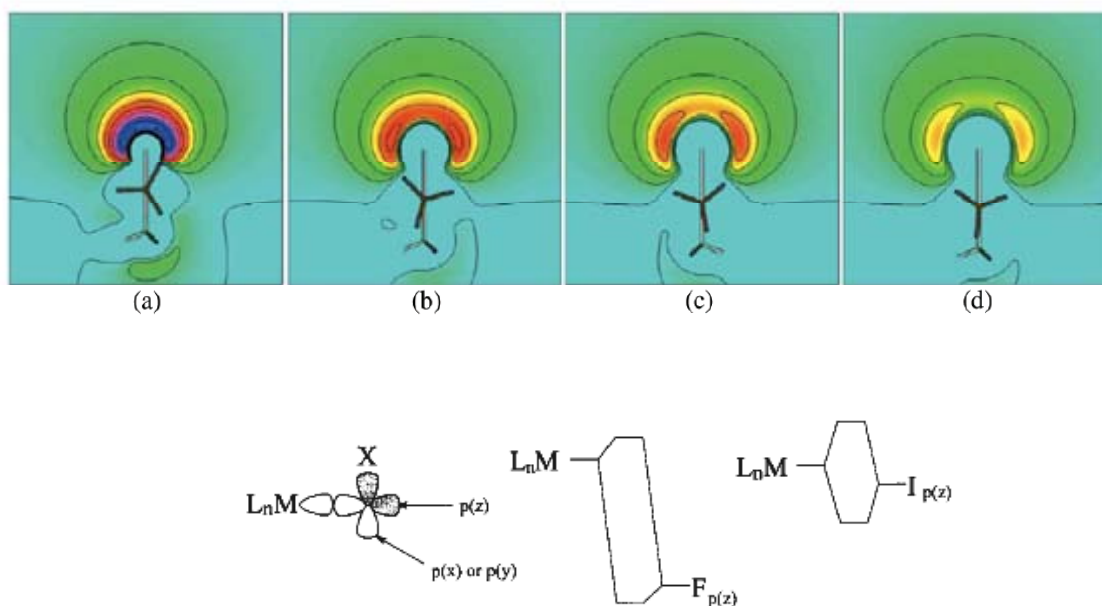


Figura 4.1 (Arriba) Potenciales electrostáticos negativos calculados para compuestos $[\text{PdX}(\text{CH}_3)(\text{PH}_3)_2]$, (a); X=F, (b); X=Cl, (c); X=Br y (d); X=I, contornos 10 kcal/mol. (Abajo) Se ponen los extremos en la donación de densidad electrónica del halógeno al metal.

Posteriormente en otro trabajo, Brammer examinó los potenciales electrostáticos calculados de compuestos *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PH}_3)_2]$ y *fac*- $[\text{RhCl}_3(\text{PH}_3)_3]$, [9] donde observó un efecto cooperativo entre los halógenos vecinos, ver figura 4.2, en el caso del compuesto *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{PH}_3)_2]$, ver figura 4.2 ([a] visto desde arriba y [b] visto perpendicularmente con respecto a la imagen anterior), se observan las regiones en azul las cuales son dominios donde se encuentra el máximo de potencial electrostático negativo, donde se encuentra la mayor probabilidad de que se lleve a cabo la interacción D-H---X₂M, en la que el hidrógeno cargado positivamente se aproxime a esta zona para formar un enlace *bifurcado*. Por otra parte, en el otro compuesto, se muestra la región azul donde existe la mayor probabilidad de que se forme la interacción D-H---Cl₃M (enlace *trifurcado*), en la vecindad de los tres cloros, ver figura 4.2 ([c] visto desde arriba y [d] visto perpendicularmente con respecto a la imagen anterior). Estas observaciones también fueron vistas

en compuestos que contenían bromo y yodo presentando comportamientos similares, mientras que el efecto de cooperatividad es menos pronunciado para el ligante flúor. Estas observaciones vienen a confirmar la importancia de estas interacciones en la Ingeniería de Cristales para el diseño de cristales basados en interacciones *bifurcadas* (también se incluyen geometrías tetraédricas) o *trifurcadas*, ver esquema 4.3, donde los sitios del aceptor (aniones perhalogenometalato), sirven como nodos para interactuar con los donadores de hidrógeno catiónicos D⁺-H.

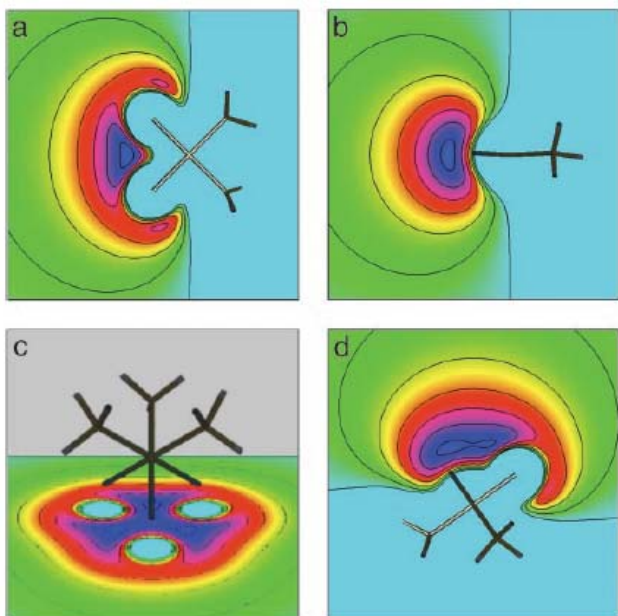
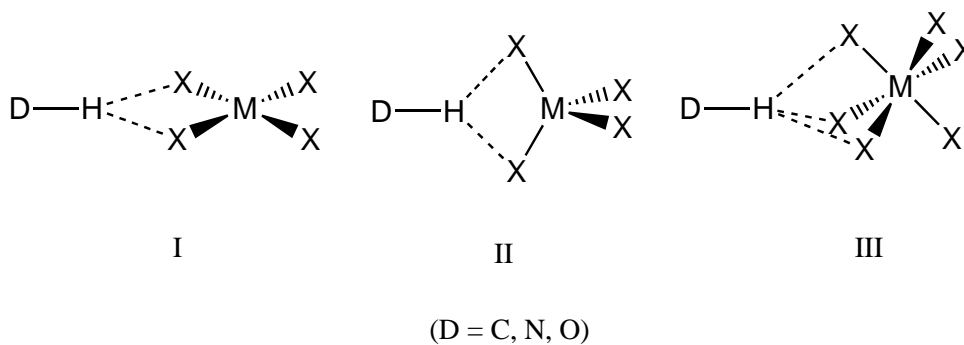


Figura 4.2 Potenciales electrostáticos negativos calculados para *cis*-[PdCl₂(PH₃)₂] (a-b) y *fac*-[RhCl₃(PH₃)₃] (c-d), identificando los sitios de reconocimiento (azul, valor mínimo de potencial) para formar el enlace de hidrógeno



Esquema 4.3 Interacciones presentadas por diversos perhalogenometalatos con diferentes geometrías (I, cuadrado plano; II, tetraédrica y III, octaédrica) frente a donadores D-H

Así, en aniones cuadrados planos $[MX_4]^{n-}$ los halógenos sirven como aceptores para dar lugar a interacciones *bifurcadas*, ver figura 4.3(a-b), mientras que en aniones octaédricos $[MX_6]^{n-}$ la disponibilidad de los halógenos puede dar lugar a la formación de enlaces *bifurcados*, ver figura 4.3(f) o *trifurcados*, figura 4.3(e), aunque esta última es una interacción menos frecuente.[9] En caso de perhalogenometalatos con geometrías tetraédricas $[MX_4]^{n-}$, es menor el efecto cooperativo de los halógenos, ya que estos se encuentran más apartados unos de otros, y los enlaces de hidrógeno N-H---Cl₂M, frecuentemente son asimétricos, ver figura 4.3(c-d).

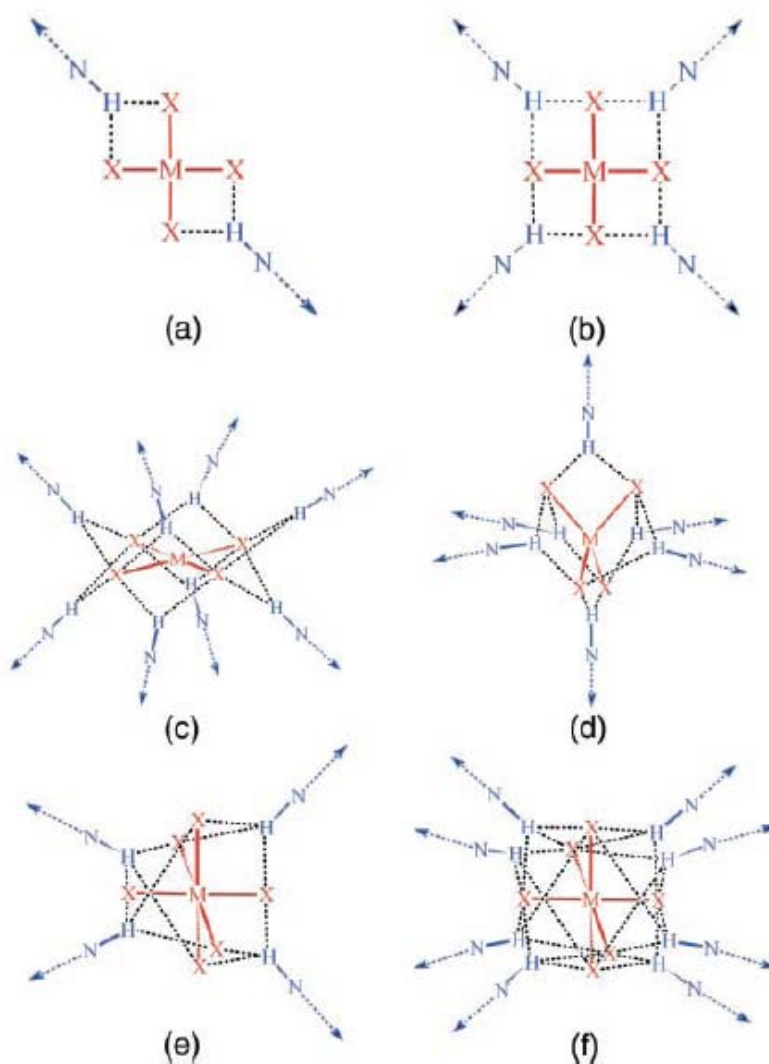


Figura 4.3 Aniones perhalogenometalato como potenciales nodos para la formación de interacciones N-H---X_nM.

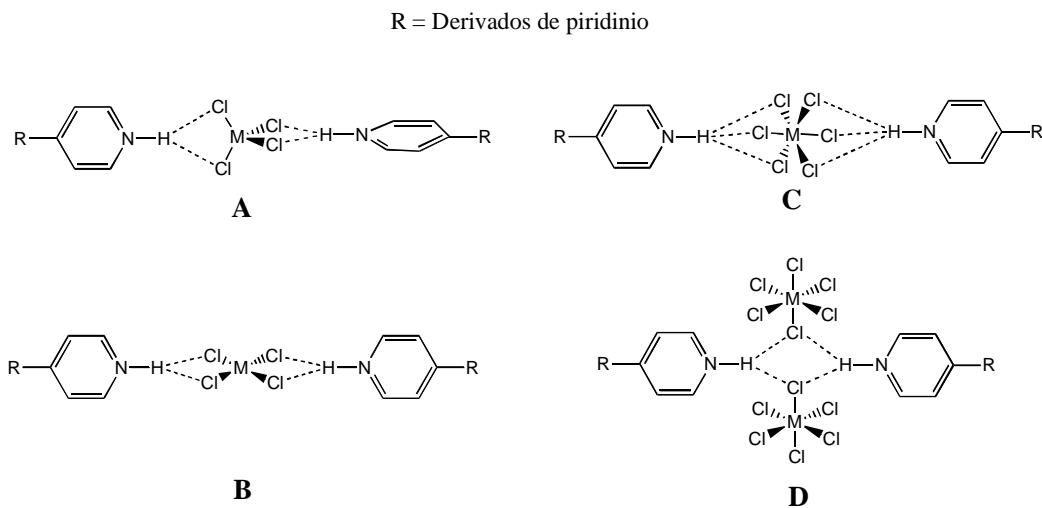
La interacción N-H---Cl_nM es una interacción confiable y robusta, ya que trabajos como los de Orpen, (redes 1D, [3, 10a,b] redes 2D [3b,c, 10] y redes 3D [10a, 11]), Brammer, [12] Hubberstey y Schröder, [13] Wu, [14] Das y Dastidar [15], entre otros, explotan este tipo de enlaces no covalentes, mostrados en la figura 4.3, para obtener materiales cristalinos híbridos

orgánicos-inorgánicos, resultando en un control en el motivo de la interacción y en el ordenamiento molecular de esta familia de sales cristalinas homólogas.

El uso de la interacción N-H...Cl_nM, permite la construcción de materiales con diversas aplicaciones como: respuesta termocrómica (como sensores), [16,17] y para extracción selectiva y transporte de aniones.[18]

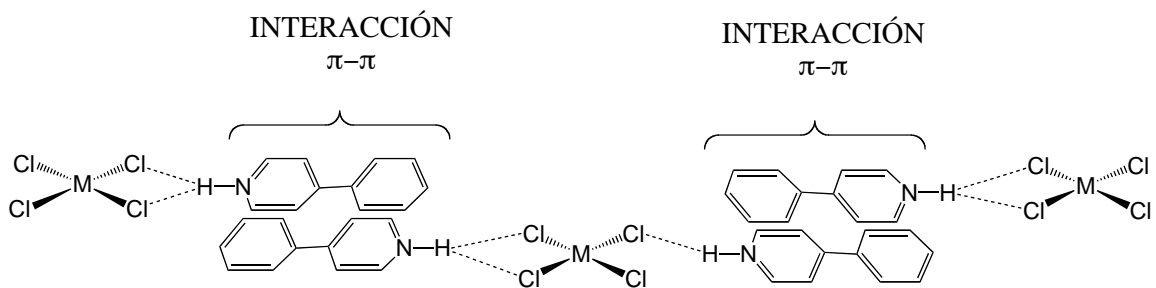
4.2 Hipótesis

Es razonable pensar que en la construcción de materiales cristalinos moleculares basados en la interacción N-H...Cl_n-M (sintones **A**, **B**, **C** y **D**), ver esquema 4.4, su ordenamiento depende de la naturaleza de los bloques de construcción utilizados. Ya que, variando la geometría, forma, tamaño, carga, etc., de los tectones tanto orgánicos (cationes derivados de piridinio), como inorgánicos (aniones metálicos conteniendo átomos de cloro como aceptores), puede resultar en un control en la interacción y en el motivo del ordenamiento molecular de esta familia de sales cristalinas.



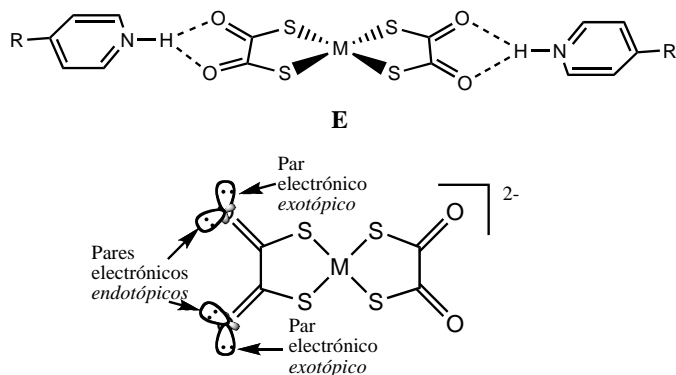
Esquema 4.4 Sintones N-H...Cl_nM que se buscan explotar en este capítulo

Como se ha mencionado, el catión [4,4'-H₂bipy]²⁺, ha sido ampliamente utilizado en presencia de clorometalatos planos cuadrados para formar arreglos 1D en forma de cinta, obteniendo sales de composición [4,4'-H₂bipy][MCl₄], ver esquema 4.2. ¿Por qué no utilizar un catión estructuralmente similar?, como puede ser [4-HpyPh]⁺, para formar sales de composición [4-HpyPh]₂[MCl_n] (n = 4 ó 6, con geometrías plano cuadrado, tetraédrica, octaédrica, etc.), donde por un lado se explote la interacción N-H...Cl_n-M, la cual es muy confiable, y por otro lado utilizar una interacción secundaria que ayude a obtener arreglos 1D, como pueden ser interacciones π, donde el anillo del catión piridínico forme un arreglo cara-cara desplazada con el anillo fenílico, ya que se piensa que el fragmento N⁺-H ayuda a retirar densidad electrónica π del anillo piridínico, disminuyendo el efecto de las fuerzas repulsivas, favoreciendo la interacción π-π con el anillo fenílico,[19] ver la esquema 4.5.



Esquema 4.5 Explotación de interacciones π - π mediante el tectón $[4\text{-HpyPh}]^+$

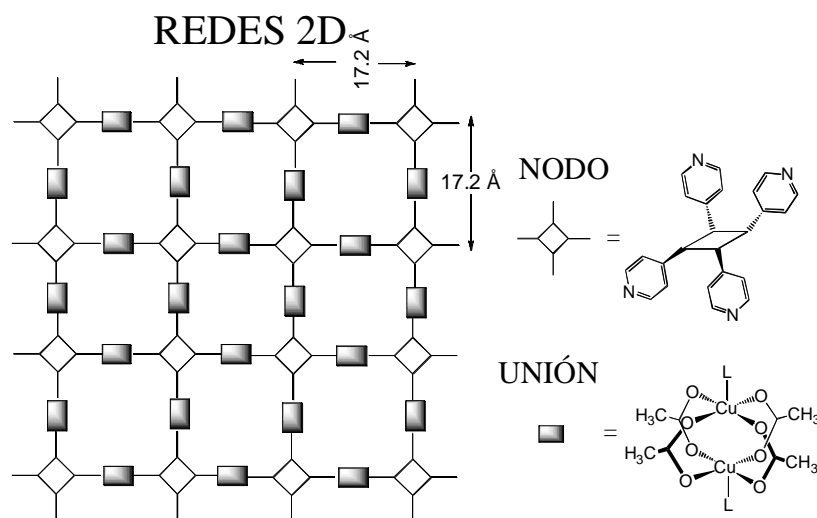
Adicionalmente en la obtención de estas sales, se quiere utilizar también un anión como puede ser $[\text{M}(\text{dto})_2]^{2-}$ (dto = ditiooxalato), el cual ha resultado ser un tectón confiable para la formación del sintón **E** ver esquema 4.6,[20] ya que el ditiooxalato es un excelente ligante para la formación de este sintón. El ditiooxalato se une al metal a través de los átomos de azufre, formando un anillo quelato de cinco miembros, dejando expuestos a la periferia cuatro oxígenos pertenecientes a grupos carbonilos, ver esquema 4.6. Adicionalmente la molécula presenta una carga de -2, para la formación de enlaces de hidrógeno asistidos por carga, es una molécula plana con un grupo puntual D_{2h} , comparado con halogenometalatos planos cuadrados $[\text{MX}_4]^{2-}$ que presentan un grupo puntual D_{4h} . La formación del sintón **E** bifurcado está favorecido por que cada oxígeno tiene un par de electrones endotópicos que favorecen esta interacción, esquema 4.6.



Esquema 4.6 Sintón **E** utilizando el tectón $[\text{M}(\text{dto})_2]^{2-}$ en presencia de derivados de piridinio (arriba). Pares electrónicos endotópicos y exotópicos (abajo)

Por otra parte, en este trabajo se quiere explotar otro tectón catiónico, en este caso se escogió el ligante *rctt*-tetrakis-(4-piridil)ciclobutano (tpcb), el cual se obtiene a partir de resorcinol y *trans*-1,2-bis(4-piridil)-eteno, mediante una reacción fotoquímica.[21] Esta es una reacción regioespecífica con un rendimiento del 100%. El ligante tpcb se ha utilizado para formar redes de coordinación 2D con cavidades bien definidas en presencia de compuestos dinucleares de Cu(II) del tipo paleta $[\text{Cu}_2(\text{AcO})_4]$, donde la parte orgánica funciona como nodo y la inorgánica como unión, ver esquema 4.7.[22]

Estas redes de coordinación, debido a su rigidez, no presentan interpenetración. Nuestro interés está centrado en utilizar este ligante de forma catiónica para que contenga cuatro centros donadores de hidrógeno y formar sales unidas por enlaces de hidrógeno (sintones **A**, **B**, **C** y **D**) en presencia de diferentes aniones clorometalados, para obtener sales cristalinas de composición $[H_4tpcb][MCl_n]_2$. Se quiere utilizar una interacción más débil, como es el enlace de hidrógeno para que le confiera más flexibilidad al sistema para ver de que manera influye en el arreglo supramolecular, comparado con el enlace de coordinación que es más fuerte.

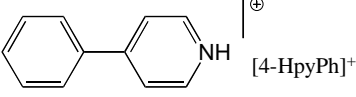
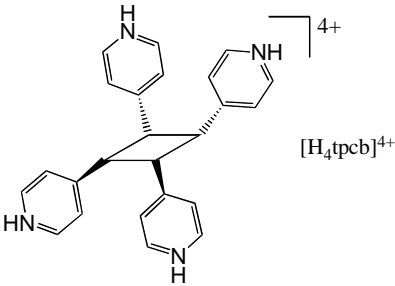
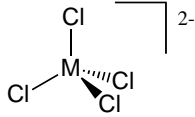
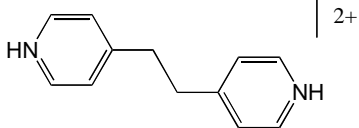
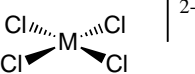
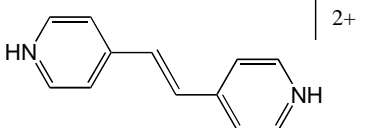
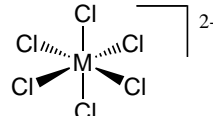
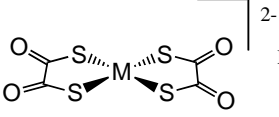


Esquema 4.7 Utilización del ligante tpcb para formar redes de coordinación 2D con cavidades definidas

Por último, queremos explotar un conjunto de tectones catiónicos ditópicos, similares al tectón $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]^{2+}$ pero más alargados y angulados. En este caso, los bloques de construcción 1,2-Bis(4-piridinio)-etano $[H_2bpea]^{2+}$ y *trans*-1,2-Bis(4-piridinio)-eteno $[H_2bpee]^{2+}$, en presencia de aniones octaédricos $[PtCl_6]^{2-}$. Se ha observado que el tectón $[H_2bpee]^{2+}$ en presencia de aniones $[CuCl_4]^{2-}$ forma arreglos 1D de forma de cinta mediante la interacción N-H---Cl₂Cu (sintón **B**), donde el anión presenta una geometría plano cuadrado.[23] Estos dos cationes también forman arreglos 1D, en presencia de los aniones $[PdCl_4]^{2-}$ y $[PtCl_4]^{2-}$ mediante el sintón **B**. [10a, 12c, 15] Queremos obtener sales de composición [catión][PtCl₆] (donde [catión] = $[H_2bpea]^{2+}$ ó $[H_2bpee]^{2+}$), para observar de qué manera influye en la formación de la red supramolecular, la utilización de un anión octaédrico, ya que la utilización de aniones con geometría D_{4h}, presentan arreglos 1D de cinta, mediante los sintones **C** y **D**.

De esta forma tenemos un paquete de tectones moleculares iónicos para explotar las interacciones N-H---Cl_nM y N-H---(O)₂C₂, como se muestra en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Paquete de tectones catiónicos y aniónicos que se utilizarán en este capítulo

TECTONES CATIÓNICOS	TECTONES ANIÓNICOS
 <p>[4-HpyPh]⁺</p>	
 <p>[H₄tpcb]⁴⁺</p>	 <p>2-</p> <p>M = Cu²⁺ ó Zn²⁺</p>
 <p>[H₂bpea]²⁺</p>	 <p>2-</p> <p>M = Pd²⁺ ó Pt²⁺</p>
 <p>[H₂bpee]²⁺</p>	 <p>2-</p> <p>M = Pt⁴⁺</p>
	 <p>2-</p> <p>M = Ni²⁺</p>

4.3 Objetivos Particulares

- Obtener sales cristalinas de composición [4-HpyPh]₂[anión], explotando los sintones **A**, **B**, **C**, **D** y **E** e interacciones π , obteniéndose arreglos 1D.
- Obtener sales cristalinas de composición [H₄-tpcb][MCl_n]₂, explotando los sintones **A**, **B**, **C** y **D**.
- Obtener sales cristalinas de composición [catión][PtCl₆], explotando los sintones **C** y **D**.

4.4 Parte Experimental

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados como se recibieron. Los reactivos son marca Sigma-Aldrich y Strem Chemicals, los disolventes JT Baker.

Los productos fueron caracterizados por análisis elemental, infrarrojo y difracción de rayos X en monocristal. Los datos cristalográficos de las estructuras cristalinas se encuentran en el apéndice B.

Se utilizaron los programas Mercury 1.1.2.[24] y PLATON[25] para visualizar y analizar las estructuras cristalinas.

Análisis Elemental. Aparato Exeter Analytical CE440, Temperatura de combustión 980°C, Temperatura de reducción 700°C, gas acarreador He, calibración con acetanilida.

Rayos X de monocristal. Los datos se colectaron en un aparato Bruker SMART APEX CCD-based, con un difractor de tres círculos, con monocromador de grafito, radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293(2) K con el programa SMART. Los datos se corrigieron por los efectos de absorción con barrido analítico. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) y refinadas con todos los datos, por el método de matriz total de mínimos cuadrados usando SHELXL. Todos los átomos no hidrógenos se localizaron a partir de la diferencia del mapa de densidad electrónica (mapa de Fourier) y refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre heteroátomos se localizaron en el mapa de densidad electrónica de Fourier y se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre carbonos se colocaron en posiciones ideales [0.97 \AA (CH₂) y 0.96 \AA (CH₃)], unido al átomo correspondiente con $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^2)$ y $1.5U_{\text{eq}}\text{C}(\text{sp}^2)$ y se refinaron con el modelo de cabalgata.

Síntesis de los compuestos y estructuras cristalinas:

- **Tiofenoloxalato C₁₄H₁₀O₂S₂.** En un matraz de bola de 100 ml purgado bajo N₂, se ponen 4.4 ml (0.051 mol) de bicloruro de oxalilo y se deja agitando por 5 min. Posteriormente se agrega gota a gota 10.3 ml de bencentiol (0.10 mol), formándose una disolución amarillo clara. Al término de la adición del bencentiol se forma un precipitado amarillo, y se deja agitando toda la noche. Debido a la fetidez de este producto no se le realizó análisis elemental ni infrarrojo.

- **Ditiooxalato de potasio, [K]₂[dto].** En un matraz de bola de tres bocas, se pone 2.46 g (4.38 mol) de KOH anhidro disuelto en 250 ml de etanol destilado, y se burbujea H₂S hasta saturar el matraz. A esta disolución se le agrega 5.85 g (2.19 mol) de tiofenoloxalato, formándose un precipitado crema claro, y se calienta a 40-60°C. Se deja agitando y burbujeando H₂S hasta que todo el precipitado desaparezca. Se deja enfriar a temperatura ambiente y posteriormente se enfría a 0° C, obteniéndose un precipitado. Se filtra al vacío y se lava con etanol y éter dietílico. Debido a la fetidez de este producto no se le realizó análisis elemental ni infrarrojo.

- **Ditiooxalatoniquelato (II) de potasio, [K]₂[Ni(dto)₂].** En un vaso de precipitados de 50 ml se disuelven 500 mg (2.10 mmol) de NiCl₂·6H₂O en 25 ml de agua destilada. Se le agrega en sólido 833.82 mg (4.20 mmol) de ditiooxalato de potasio, se reduce el volumen a menos de un tercio del original formándose un precipitado púrpura negro. Se filtró a vacío y se lavó con agua destilada fría, etanol y éter dietílico. Rendimiento 695.80 mg (88%). C₄K₂NiO₄S₄: Calc. C, 12.74. Encontrado C, 12.58. IR (pastilla KBr): 3429 m, 3179 m, 2161 d, 1872d, 1589 mf, 1430 m, 1082 mf, 936 m, 575 m, 439 d, 404 m, 359 m.

Las sales [K]₂[Pd(dto)₂] y [K]₂[Pt(dto)₂] se hicieron de forma similar a ditiooxalato de níquel (II) de potasio.

- **Ditiooxalatopaladato (II) de potasio, $[K]_2[Pd(dto)_2]$** . Se ponen 500 mg (1.53 mmol) de $[K]_2[PdCl_4]$ y 606.49 mg (3.06 mmol) de ditiooxalato de potasio. Rendimiento 550.4 mg (85%). $C_4K_2PdO_4S_4$: Calc. C, 11.31. Encontrado C, 11.22. IR (pastilla KBr): 3445 m, 3157 m, 2154 m, 1882 m, 1584 mf, 1424 f, 1080 f, 938 m, 430 d, 398 d, 321 d.

- **Ditiooxalatoplatinato (II) de potasio, $[K]_2[Pt(dto)_2]$** . Se ponen 500 mg (1.20 mmol) de $[K]_2[PdCl_4]$ y 477.83 mg (2.40 mmol) de ditiooxalato de potasio. Rendimiento 499.19 mg (81%). $C_4K_2PtO_4S_4$: Calc. C, 9.35. Encontrado C, 9.40. IR (pastilla KBr): 3400 m, 1595 mf, 1405 m, 1312 m, 1116 d, 1085 m, 933 md, 774 d, 721 d, 619 m, 525 d.

- ***rctt*-Tetrakis-(4-piridil)ciclobutano (tpcb)**. El producto donado por el Prof. L. R. MacGillivray. También se obtuvo en nuestro grupo de trabajo mediante la técnica de MacGillivray.[21d]

- **Bis-4-fenilpiridinio tetracloropaladato (II), $[4-HpyPh]_2[PdCl_4]$ (3)**. En un vaso de precipitados de 50 ml se ponen 50 mg (0.15 mmol) de $K_2[PdCl_4]$ en presencia de 20 ml de agua. Se agregan 5 ml de HCl_{conc} y se calienta a ebullición por 5 minutos, posteriormente se agrega gota a gota una disolución de 4-fenilpiridina 47.54 mg (0.30 mmol) disuelta en 20 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc} . Se deja agitando a ebullición por 5 minutos. Después de una semana se obtuvieron cristales cafés (agujas). Rendimiento 68.11 mg (81%). $C_{22}H_{20}Cl_4N_2Pd$: Calc. C, 47.13; H, 3.60 y N, 5.00. Encontrado C, 47.22; H, 3.63 y N, 4.98. IR (pastilla KBr): 3181 d, 3057 mf, 2933 m, 2882 m, 1631 mf, 1589 m, 1485 m, 1439 m, 1288 d, 1208 m, 818 d, 763 f, 689 d, 323 mf.

- **Bis-4-fenilpiridinio hexacloroplatinato (IV), $[4-HpyPh]_2[PtCl_6]$ (5)**. Se obtuvo de forma similar a (3). Se ponen 50 mg de $[K]_2[PtCl_6]$ 50 mg (0.10 mmol) y 31.91 mg (0.20 mmol) de 4-fenilpiridina. Rendimiento 62.60 mg (87%), cristales amarillos agujas. $C_{22}H_{20}Cl_6N_2Pt$: Calc. C, 36.69; H, 2.80 y N, 3.89. Encontrado C, 36.15; H, 2.79 y N, 3.95. IR (pastilla KBr): 3207 m, 3122 m, 3062 mf, 2946 m, 2902 d, 1631 mf, 1597 m, 1515 d, 1481 m, 1285 d, 1219 m, 813 d, 760 mf, 685 d, 325 mf.

- **Bis-4-fenilpiridinio ditiooxalatoniquelato (II), $[4-HpyPh]_2[Ni(dto)_2]$ (6)**. En un vial de 2 ml se colocan 20 mg (0.05 mmol) de ditiooxalatoniquelato (II) de potasio y se disuelve en 2 ml de agua. En otro vial se pone 18.82 mg (0.10 mmol) de 4-pyPh y se disuelven en 0.5 ml de HCl_{conc} y 1.5 ml de agua. Ambos viales se colocan dentro de un frasco de 40 ml y se rellena con CH_3CN por completo y se cierra el frasco. Por difusión lenta crecieron cristales morados tipo bloque. $C_{26}H_{20}N_2NiO_4S_4$: Calc. C, 51.08; H, 3.30; N, 4.58. Encontrado C, 51.05; H, 3.34 y N, 4.57. IR (pastilla KBr): 2993 f, 2941 f, 2890 f, 2832 f, 1618 f, 1574 mf, 1518 f, 1481 f, 1436 m, 1212 m, 1072 mf, 762 m.

-***rctt*-Tetrakis-ciclobutano-4-piridinio de bis-tetracloropaladato (II) hidrato, $[H_4tpcb][PdCl_4] \cdot H_2O$ (7)**. En vaso de precipitados se ponen 58 mg (0.2 mmol) de $[K]_2[PdCl_4]$ en 10 ml de agua destilada y 4 ml de HCl_{conc} , se puso a ebullición bajo agitación constante. En otro vaso de precipitado se disuelven 36 mg (0.1 mmol) del ligante *rctt*-Tetrakis-(4-piridil)ciclobutano (tpcb) en 10 ml de agua y 4 ml de HCl_{conc} . Esta última disolución se agrega a la disolución de tetracloropaladato, no se observa cambio de coloración, y se deja agitando a ebullición por 15

min. Se deja enfriar lentamente y en dos días se obtuvieron cristales cafés. Rendimiento 54.43 mg (62 %) $C_{24}H_{26}Cl_8N_4OPd_2$: Calc. C, 32.65; H, 2.97; N, 6.35. Encontrado C, 31.93; H, 2.88 y N, 6.16. IR (pastilla KBr): 3528 m, 3481 m, 3213 m, 3127 m, 3067 mf, 3012 mf, 2932 f, 2898 f, 2846 f, 2814 f, 1634 mf, 1605 f, 1505 f, 1359 m, 1204 m, 1096 d, 1003 d, 805 m, 755 m.

Las sales (**8** y **9**) se obtuvieron de forma similar a (**7**). Sólo se ponen las cantidades utilizadas.

-rcct-Tetrakis-ciclobutano-4-piridinio de bis-hexacloroplatinato (IV) dihidrato, $[H_4tpcb][PtCl_6] \cdot 2H_2O$ (8). $[K]_2[PtCl_6]$ 100mg (0.24 mmol) en 15 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc} , 43.84 mg (0.12 mmol) de (tpcb) en 5 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc} . Se obtuvieron cristales anaranjados. Rendimiento 65.35 mg (46%). $C_{24}H_{26}Cl_{12}N_4OPT_2$: C, 23.63; H, 2.31; N, 4.59. Encontrado C, 23.10; H, 2.43 y N, 4.43. IR (pastilla KBr): 3540 d, 3462 d, 3235 mf, 1633 m, 1603 m 1401 mf, 787 d, 734 d.

-rcct-Tetrakis-ciclobutano-4-piridinio de bis-tetraclorocuprato (II), $[H_4tpcb][CuCl_4]$ (9). $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 20 mg (0.097 mmol) en 10 ml agua y 5 ml de HCl_{conc} , 17.80 mg (0.048 mmol) de (tpcb) en 5 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc} . Se obtuvieron cristales anaranjados. Rendimiento 21.17 mg (56%). $C_{24}H_{24}Cl_8Cu_2N_4$: C, 36.99; H, 3.10; N, 7.19. Encontrado C, 36.56; H, 3.07 y N, 7.02. IR (pastilla KBr): 3442 m 3208 d, 3181 d, 3063 mf, 2932 m, 2896 m, 1639 mf, 1595 f, 1498 mf, 1325 m, 1200 m, 1086 m 978 m, 809 mf, 540 m.

- 1,2-Bis(4-piridinio)-etano hexacloroplatinato (IV), $[H_2-bpea][PtCl_6]$ (10). En un vaso de precipitados se disuelven 100.00 mg (0.20 mmol) de $K_2[PtCl_6]$ en 15 ml de agua. Se le agregan gota a gota una disolución de 1,2-Bis(4-dipiridil)-etano 37.90 mg (0.20 mmol) en 10 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc} , se deja agitando a temperatura ambiente toda la noche. Al día siguiente se obtuvo un precipitado microcristalino color rojo, este se redisuelve en 30 ml de HCl_{conc} y se deja agitando a ebullición por 15 min. Se deja enfriar lentamente, obteniéndose cristales anaranjados. Rend. 68.90 mg (58%). $C_{12}H_{14}Cl_6N_2Pt$: C, 24.26; H, 2.38; N, 4.72. Encontrado C, 24.16; H, 2.26 y N, 4.60. IR (pastilla KBr): 3470 m, 3209 f, 3138 f, 3077 mf, 3019 m, 2948 m, 1630 f, 1594 mf, 1505 f, 1412 m, 1240 m 1001 m, 811 mf, 744 m, 478 m, 326 mf.

- Trans-1,2-bis(4-piridinio)-eteno hexacloroplatinato (IV), $[H_2-bpee][PtCl_6]$ (11). Se obtuvo de forma similar al compuesto (**10**) utilizando 150.00 mg (0.67 mmol) de $K_2[PtCl_4]$ y 122.09 mg (0.67 mmol) de *trans*-1,2-bis(4-piridil)-eteno. Se obtuvieron cristales anaranjados. Rend. 142.79 mg (36%). $C_{12}H_{12}Cl_6N_2Pt$: C, 24.34; H, 2.04; N, 4.73. Encontrado C, 23.98; H, 1.98 y N, 4.56. IR (pastilla KBr): 3460 m, 3197 f, 3130 f, 3066 mf, 2936 m, 1621 mf, 1591 mf, 1502 f, 1343 d, 1231 m, 1197 m, 999 d, 965 m, 536 m, 323 mf.

4.5 Discusión y Análisis de Resultados

4.5.1 Análisis de las estructuras Cristalinas [4-HpyPh]₂[anión] (1-6)

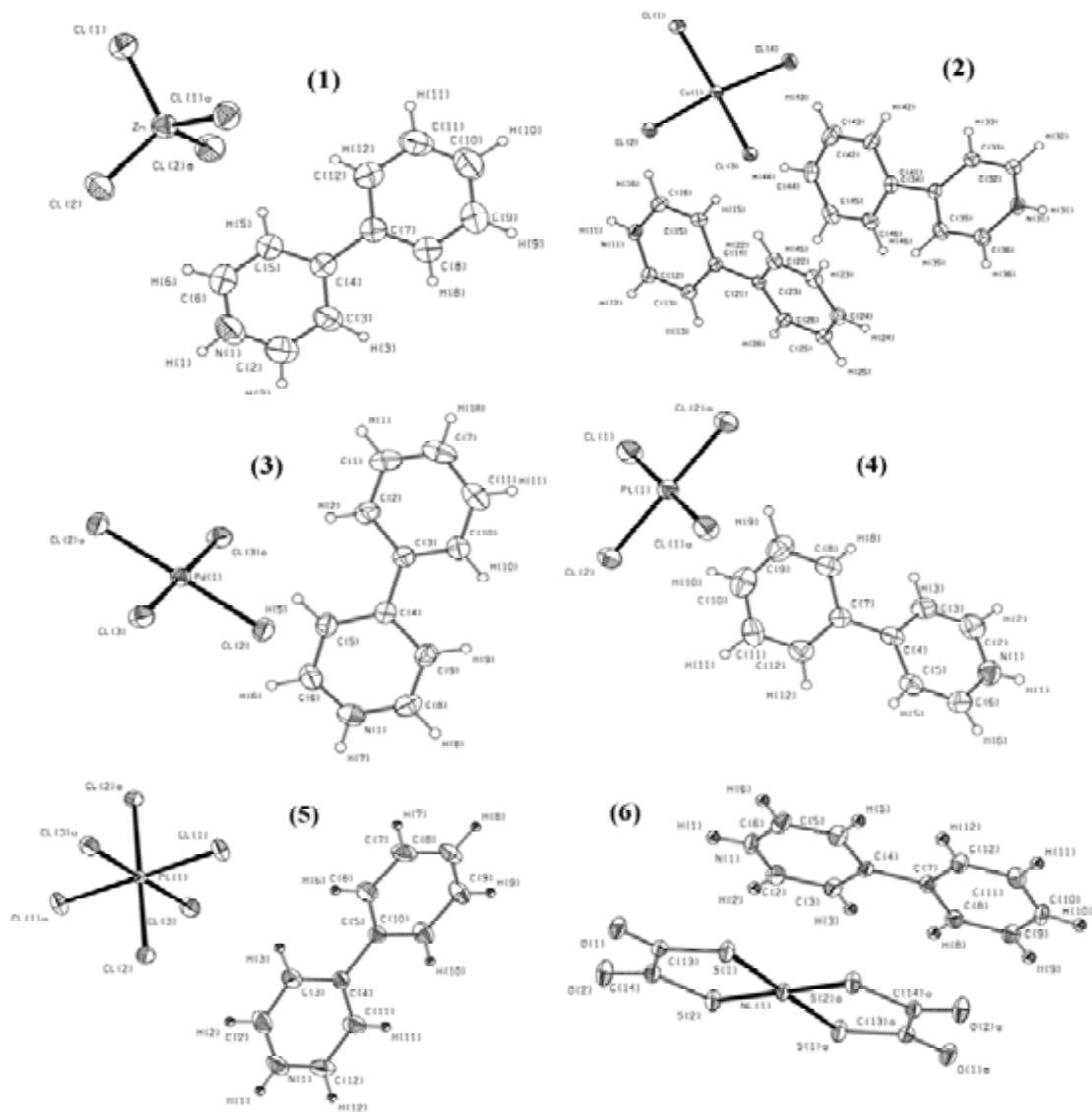


Figura 4.4 Sales de composición [4-HpyPh]₂[anión]. Estructuras ORTEP al 30% de probabilidad de las elipsoides térmicas

Se obtuvieron tres sales (**3**, **5-6**) de composición [4-HpyPh]₂[anión] y estas se comparan con tres que ya habían sido previamente obtenidas en nuestro grupo de trabajo (**1-2**, **4**), [26] y éstas se muestran en la figura 4.4.

Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para cada estructura se muestran en las tablas 4.4 y 4.5.

Tabla 4.4 Distancias de enlace seleccionadas de las estructuras (1-6), están dadas en Angstroms [Å]

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Zn-Cl2a 2.2511(6)	Cu1-Cl1 2.2387(8)	Pd1-Cl2a 2.3024(4)	Pt1-Cl1a 2.2979(11)	Pt1-Cl2 2.3221(7)	Ni1-S1a 2.1729(6)
Zn-Cl2 2.2511(5)	Cu1-Cl2 2.2376(7)	Pd1-Cl2 2.3024(4)	Pt1-Cl1 2.2979(11)	Pt1-Cl2a 2.3221(7)	Ni1-S1 2.1729(6)
Zn-Cl1a 2.2584(5)	Cu1-Cl3 2.2405(8)	Pd1-Cl3 2.3120(4)	Pt1-Cl(2) 2.3043(11)	Pt1-Cl1 2.3226(8)	Ni1-S2 2.1851(5)
Zn-Cl1 2.2584(5)	Cu1-Cl4 2.2656(7)	Pd1-Cl3a 2.3120(4)	Pt1-Cl2a 2.3043(11)	Pt1-Cl1a 2.3227(8)	Ni1-S2a 2.1851(5)
				Pt1-Cl3 2.3230(7)	S1-Cl3 1.724(2)
				Pt1-Cl3a 2.3230(7)	S2-Cl4 1.735(2)
					O1-Cl3 1.223(3)
					O2-Cl4 1.220(3)

Tabla 4.5 Ángulos de enlace seleccionados de las estructuras (1-6), están dados en grados [°]

(1)	(2)	(3)
Cl2a-Zn-Cl2 114.09(3)	Cl3-Cu1-Cl4 94.69(3)	Cl2-Pd1-Cl3a 90.55(1)
Cl2-Zn-Cl1a 111.46(2)	Cl1-Cu1-Cl4 96.70(3)	Cl2a-Pd1-Cl3 90.55(1)
Cl2-Zn-Cl1a 106.41(2)	Cl1-Cu1-Cl2 95.66(3)	Cl3-Pd1-Cl3a 180.00
Cl2a-Zn-Cl1 106.41(2)	Cl1-Cu1-Cl3 145.91(3)	Cl2a-Pd1-Cl3a 89.45(1)
Cl2-Zn-Cl1 111.46(2)	Cl2-Cu1-Cl3 92.59(3)	Cl2-Pd1-Cl3 89.45(1)
Cl1a-Zn-Cl1 106.86(3)	Cl2-Cu1-Cl4 145.92(3)	Cl2-Pd1-Cl2a 180.00
(4)	(5)	(6)
Cl1a-Pt1-Cl1 180.0	Cl2-Pt1-Cl2a 180.0	S1-Ni1-S2a 87.92(2)
Cl1a-Pt1-Cl2 90.56(4)	Cl2-Pt1-Cl1 88.64(3)	S1a-Ni1-S2 87.92(2)
Cl1-Pt1-Cl2 89.44(4)	Cl2a-Pt1-Cl1 91.36(3)	S2-Ni1-S2a 180.00
Cl1a-Pt1-Cl2a 89.44(4)	Cl2-Pt1-Cl1a 91.36(3)	S1a-Ni1-S2a 92.08(2)
Cl1-Pt1-Cl2a 90.56(4)	Cl2a-Pt1-Cl1a 88.64(3)	S1-Ni1-S2 92.08(2)
Cl2-Pt1-Cl2a 180.0	Cl1-Pt1-Cl1a 180.0	S1-Ni1-S1a 180.00
	Cl2-Pt1-Cl3 89.52(3)	Ni1-S1-Cl13 106.82(9)
	Cl2a-Pt1-Cl3 90.48(3)	Ni1-S2-Cl14 106.10(8)
	Cl1-Pt1-Cl3 89.36(3)	
	Cl1a-Pt1-Cl3 90.64(3)	
	Cl2-Pt1-Cl3a 90.48(3)	
	Cl2a-Pt1-Cl3a 89.52(3)	
	Cl1-Pt1-Cl3a 90.64(3)	
	Cl1a-Pt1-Cl3a 89.36(3)	
	Cl3-Pt1-Cl3a 180.0	

Todas las sales presentan dos monocaciones por un dianión en la celda unitaria. El anión $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ de la sal (1), presenta una geometría cercana al tetraedro. Por otro lado el anión $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ de la sal (2), presenta una geometría tetraédrica distorsionada. Estudios utilizando la base de datos CSD han demostrado que los aniones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ son susceptibles de distorsión, de

grupos puntuales tetraédrico (T_h) a cuadrado plano (D_{4h}), observándose un amplio intervalo de geometrías entre estos dos grupos puntuales dependiendo del ambiente en estado sólido.[23, 27]. Los aniones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ no presentan geometrías tetraédricas perfectas debido al efecto Jahn-Teller.[28] Los aniones $[\text{MCl}_4]^{2-}$ de las estructuras (3-4) presentan una geometría cercana al plano cuadrado. La molécula $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ de la estructura (5), presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. El anión $[\text{Ni}(\text{dto})]^{2-}$ de la sal (6), tiene una geometría cuadrada plana ligeramente distorsionada alrededor del ión Ni^{2+} con respecto a los átomos (S1, S2, S1a, S2a). El anión $[\text{Ni}(\text{dto})]^{2-}$ presenta dos metalaciclos de cinco miembros conformados por los átomos (Ni1, S1, S2, C13, C14) y (Ni1, S1a, S2a, C13a, C4a), los dos anillos de cinco miembros son totalmente planos. La molécula $[\text{Ni}(\text{dto})_2]^{2-}$ no es totalmente plana, ya que se encuentra una desviación de 1.27° entre los planos conformados (C13, C14, O1, O2) y (C13a, C14a, O1a, O2a). La distancia promedio O1-O2 y O1a-O2a es de 2.705 \AA .

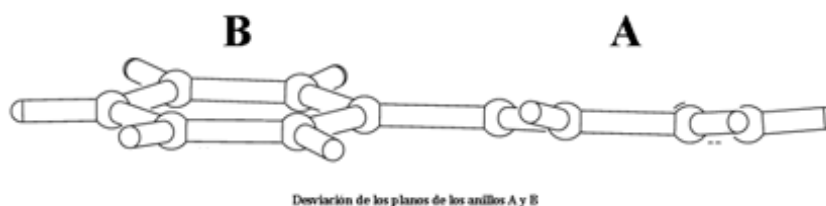


Figura 4.5 Ángulo de desviación entre los planos A (anillo piridínico) y plano B (anillo fenílico)

Con respecto a los cationes $[\text{4-HpyPh}]^+$ de las estructuras (1-6), la sal (2) presenta dos moléculas $[\text{4-HpyPh}]^+$ cristalográficamente independientes. En todas las estructuras (1-6), estos monocationes no son totalmente planos, ya que presentan un grado de desviación, entre los planos conformados entre el anillo A (anillo de piridinio) y anillo B (anillo fenílico), ver figura 4.5. En la tabla 4.6 se muestran los valores de los ángulos de desviación entre los planos A y B.

Tabla 4.6 Valores de los ángulos de desviación entre los planos A (anillo piridínico) y plano B (anillo fenílico)

Sal	Ángulo de desviación de los planos A y B [°]
(1)	10.45°
(2) ^a	36.62° conformado por los anillos A (N31/C32-C36) y B (C41-C46) 21.76° conformado por los anillos A (N11/C12-C16) y B (C21-C26)
(3)	19.65°
(4)	19.36°
(5)	11.82°
(6)	4.39°

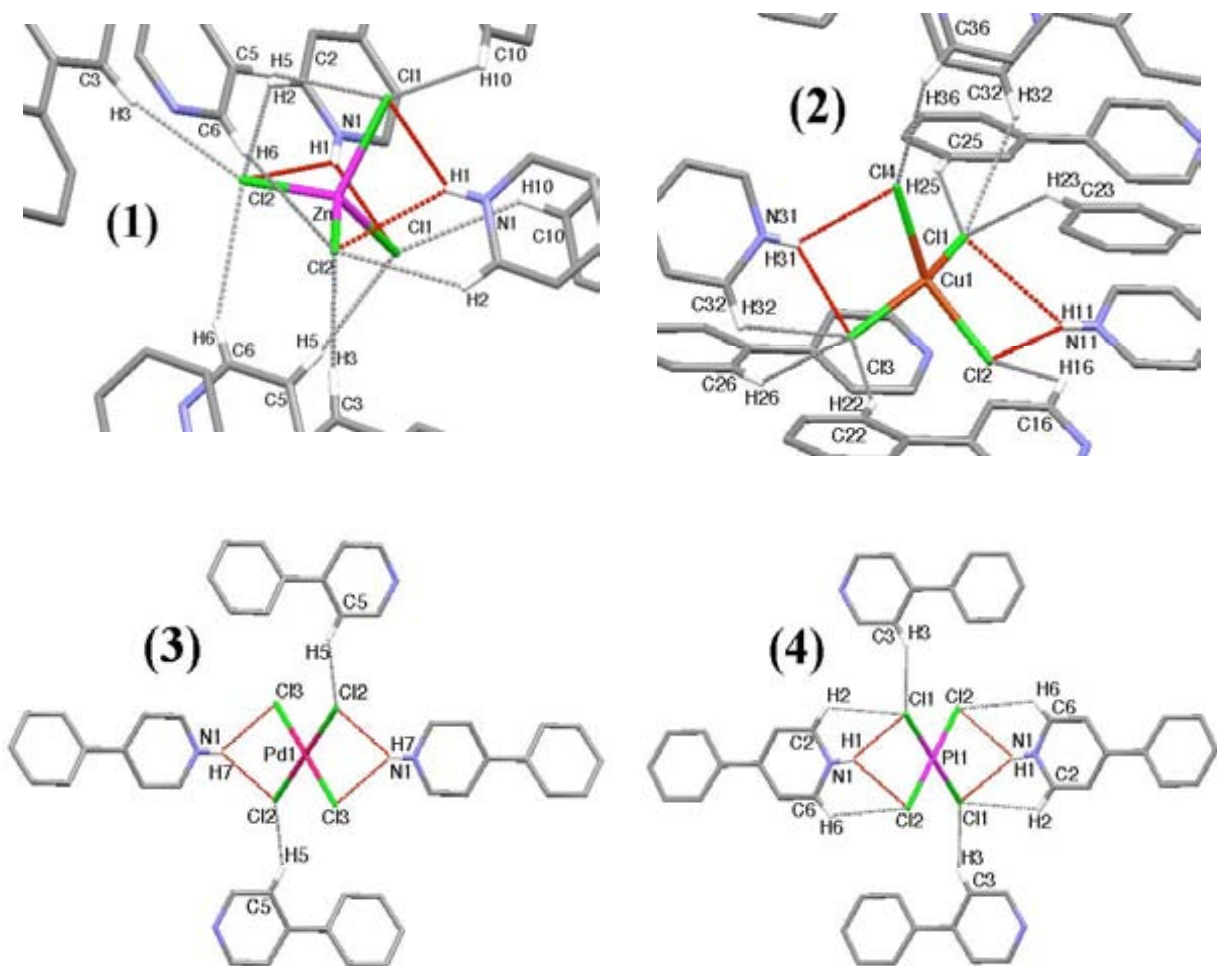
^a La sal (2) presenta dos ángulos de desviación porque presenta dos moléculas cristalográficamente independientes

4.5.2 Análisis de las Interacciones de las estructuras [4-HpyPh]₂[anión]

Como se mencionó en la hipótesis, la organización de estas sales se espera que esté dada por dos principales interacciones. Las primarias que son interacciones N-H---Cl_nM y N-H---(O)₂C₂, las cuales son muy confiables y, por otra parte una interacción secundaria como es la interacción π-π desplazada.

4.5.2.1 Interacciones Primarias N-H---Cl_nM, C-H---Cl_nM, N-H---(O)₂C₂, C-H---(O)C.

En la figura 4.6 se presentan las principales interacciones primarias (N-H---Cl_nM, C-H---Cl_nM, N-H---(O)_nC_n, C-H---(O)C) de las estructuras (1-6). En la tabla 4.7 se presentan los parámetros geométricos de las interacciones primarias.



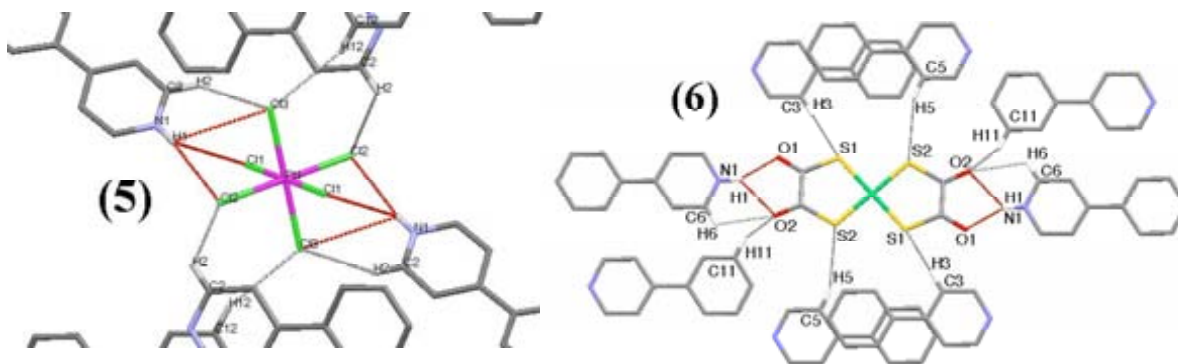


Figura 4.6 Principales interacciones primarias encontradas en las estructuras (1-6). Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H...Cl_nM ó N-H...-(O)₂C₂. Se eliminaron algunos átomos de hidrógenos para mayor claridad.

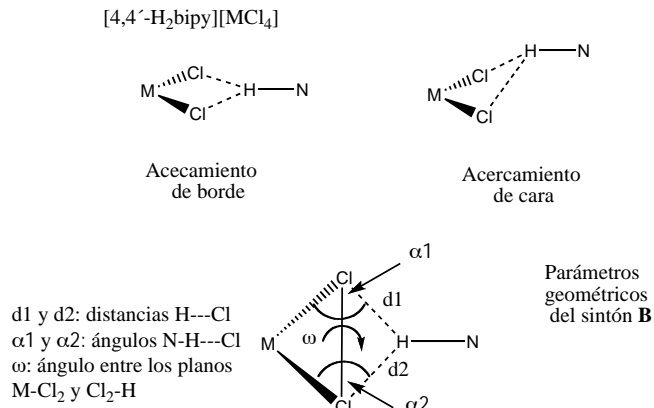
Tabla 4.7 Parámetros geométricos de los contactos más importantes de las estructuras (1-6)

Sal	E. H. ^a	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	M-Cl-H/ C-O-H [°]	Operación de simetría
(1)	N1-H1---Cl1	0.85(2)	2.60(3)	3.297(3)	141(2)	74	$\frac{1}{2} + x, -\frac{1}{2} + y, z$
	N1-H1---Cl2	0.85(2)	2.74(3)	3.384(3)	134(2)	71	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$
	C2-H2---Cl2	0.87	2.88	3.4910	128	-	$x, 1-y, z$
	C5-H5---Cl1	0.91	2.79	3.6862	170	-	$-x, y, \frac{1}{2} - z$
	C3-H3---Cl2	0.93	2.84	3.7890	165	-	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$
	C10-H10---Cl1	0.98	2.91	3.6960	137	-	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 2 - z$
(2)	N11-H11---Cl2	0.80(3)	2.35(4)	3.083(3)	154(3)	101	$2-x, 1-y, 1-z$
	N31-H31---Cl3	0.78(3)	2.48(3)	3.087(3)	137(3)	95	$-x, -y, -z$
	N31-H31---Cl4	0.78(3)	2.67(4)	3.308(3)	141(3)	89	$-x, -y, -z$
	C25-H25---Cl1	0.94	2.82	3.664(3)	150	-	$-1+x, 1+y, z$
	C32-H32---Cl1	0.94	2.83	3.558(3)	135	-	$1-x, -y, -z$
	C32-H32---Cl3	0.94	2.80	3.277(3)	113	-	$-x, -y, -z$
	C36-H36---Cl4	0.94	2.82	3.509(3)	131	-	$-1+x, y, z$
	C16-H16---Cl2	0.94	2.94	3.5250	121	-	$2-x, 1-y, 1-z$
C22-H22---Cl3	0.94	2.88	3.7440	154	-	$2-x, 1-y, 1-z$	
C26-H26---Cl3	0.94	2.91	3.6970	142	-	$2-x, -y, 1-z$	
(3)	N1-H7---Cl2	0.86	2.54	3.244(16)	140	83	$1-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	N1-H7---Cl3	0.86	2.55	3.237(16)	137	83	$1-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	C5-H5---Cl2	0.93	2.87	3.5850	135	-	$1-x, -(3y, 1-z$
(4)	N1-H1---Cl1	0.84(4)	2.52(4)	3.256(5)	150(4)	83	$1+x, y, -1+z$
	N1-H1---Cl2	0.84(4)	2.65(4)	3.247(5)	129(4)	79	$1+x, y, -1+z$
	C2-H2---Cl1	0.95	2.94	3.5130	120	-	$1-x, -\frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	C6-H6---Cl2	0.87	2.89	3.4780	126	-	$1-x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	C3-H3---Cl1	0.88	2.91	3.6320	141	-	$1-x, \frac{1}{2}y, -\frac{1}{2}z$
(5)	N1-H1---Cl1	0.80	3.06	3.221(4)	104	78	$x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	N1-H1---Cl2	0.80	2.44	3.220(4)	163	99	$-x, -\frac{1}{2}y, \frac{3}{2} - z$
	N1-H1---Cl3	0.80	3.14	3.595(4)	119	82	$x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z$
	C2-H2---Cl3	0.93	2.85	3.501(5)	129	-	x, y, z

Sal	E. H. ^a	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	M-Cl-H/ C-O-H [°]	Operación de simetría
(6)	N1-H1---O1	0.904(19)	1.95	2.778(2)	152(2)	117	1-x,1-y,1-z
	N1-H1---O2	0.904(19)	2.27	2.922(2)	128(2)	107	1-x,1-y,1-z
	C6-H6---O2	0.93	2.56	3.062(3)	115	-	1-x,1-y,-z
	C11-H11---O2	0.93	2.68	3.4030	136	-	1-x,1-y,-z
	C3-H3---S1	0.93	2.95	3.7560	147	-	1-x,1-y,-z
	C5-H5---S2	0.93	3.00	3.7780	142	-	1-x,1-y,-z

^a E. H. = Enlace de hidrógeno, continuación de la tabla 5.6

La estructura (1) presenta el sintón bifurcado **A** de forma asimétrica. Wu y colaboradores han reportado dos diferentes sintones N-H---Cl_n-Zn, cuando varían el disolvente de reacción, en sistemas [catión][ZnCl₄] (catión = *trans*-4,4-azobispiridinio y 1,2-Bis(4-piridinio)-etano).[14] La sal (2) presenta el sintón **A** muy distorsionado, se ha propuesto que la ocurrencia de la interacción bifurcada N-H---Cl₂Cu (sintón **A**), depende de la topología del catión, la geometría del anión y en algunos casos de interacciones débiles C-H---Cl-Cu, lo que sugiere que numerosas interacciones débiles C-H---Cl-Cu pueden ser responsables de que se observe el sintón **A** de forma distorsionada. [27e] Las sales (3-4) presentan el sintón **B** de forma distorsionada, ya que se sugiere que el fragmento N⁺-H presenta un acercamiento de cara, en lugar de un acercamiento de borde como se presenta en las sales del tipo [4,4'-H₂bipy][MCl₄] (M = Pd²⁺, Pt²⁺), ver esquema 4.8.[15]



Esquema 4.8 Parámetros geométricos para considerar una aproximación de borde o aproximación de cara en interacciones N-H---Cl₂M

El valor del ángulo ω es fundamental para saber que tipo de acercamiento es el que se tiene, ya que la desviación de 0° indica que se tiene un acercamiento de cara. El ángulo ω se determina entre los planos MCl₂ y Cl₂---H, lo que describe la desviación del protón que se acerca al plano aniónico. Los valores de ω para las sales (3) y (4), son 53.59° y 59.30° respectivamente, lo que indica que se observa la formación del sintón **B** con un acercamiento de cara en ambas sales, en la figura 4.7 se muestran los sintones dependiendo del acercamiento en las sales [4,4'-H₂bipy][PdCl₄] (acercamiento de borde, figura 4.7(a)),[29] y acercamiento de cara ([4-

HpyPh]₂[MCl₄] (M = Pd(II) ó Pt(II)), figura 4.7(b-c)). La estructura (5) presenta el sintón C de forma asimétrica y en la estructura (6) se observa el sintón E.

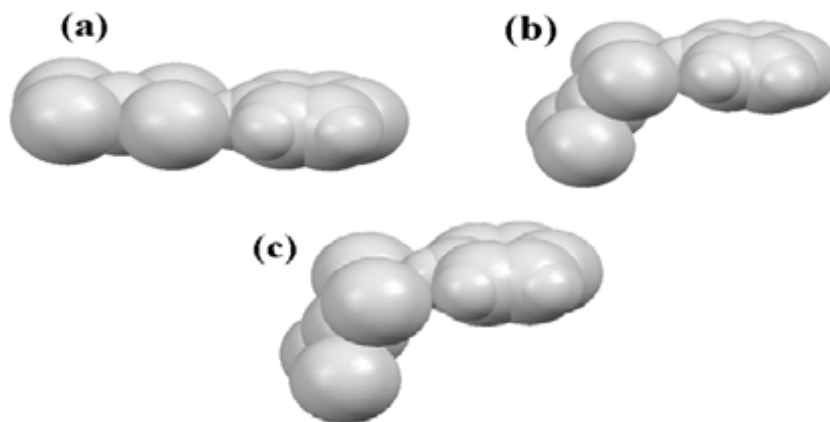
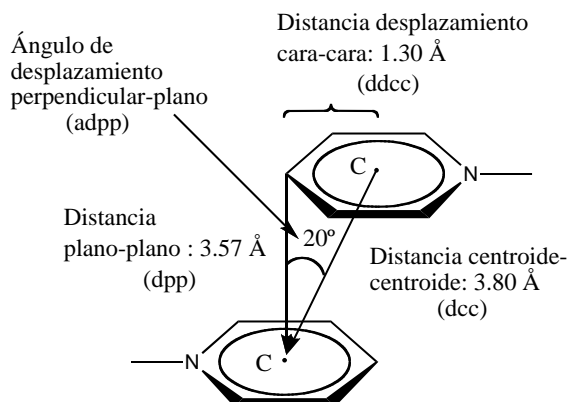


Figura 4.7 Sintones B; (a) acercamiento de borde, (b-c) acercamiento de cara, estructuras en modelo de esferas de van der Waals

4.5.2.2 Interacciones Secundarias π - π

Janiak ha establecido los parámetros geométricos para considerar una interacción π - π desplazada en sistemas que contienen anillos piridínicos unidos a un centro metálico, ver esquema 4.9.[19] En la tabla 4.8 se muestran los parámetros geométricos entre los anillos A y B de los cationes [4-HpyPh]⁺ de las estructuras (1-6).



Esquema 4.9 Parámetros geométricos para considerar interacciones π cara-cara desplazada. En la figura se muestran los valores máximos para cada parámetro

Tabla 4.8 Parámetros geométricos para considerar una interacción π cara-cara desplazada

Sal	Interacción π - π		dcc [Å]	dpp [Å]	ddcc [Å]	adpp [°]	Operación de simetría
	Plano A	Plano B					
(1)	(N1/C2-C6)	(C7-C12)	3.9587	3.7470	3.206	23.64	$\frac{1}{2} -x, \frac{1}{2} -y, -z$
	(N11/C12-C16)	(C41-C46)	5.2127	3.1259	2.672	53.15	x,y,z
(2)	(N31/C32-C36)	(C21-C26)	5.6855	4.4155	3.523	39.05	-x,1-y,-z
	(C41-C46)	(C21-C26)	4.2627	3.9495	2.087	22.10	x,y,z
(3)	(N1/C4-C9)	(C1-C3/C7/C10-C11)	3.9081	3.3947	4.017	10.95	-x,1-y,1-z
(4)	(N1/C2-C6)	(C7-C12)	3.8831	3.3879	4.254	10.02	1-x,-y,-z
(5)	(N1/C2-C12)	(C5-C10)	3.7107	3.4744	2.626	18.05	1-x,-y,1-z
(6)	(N1/C2-C6)	(C7-C12)	3.9767	3.5350	2.493	30.68	-x,2-y,-z

Adicionalmente las sales (2-4, 6), presentan contactos X-Y--- π (X-Y = M-Cl, C-H ó C=O) y la sal (6) presenta una interacción catión- π , y éstas se presentan en la tabla 4.9.

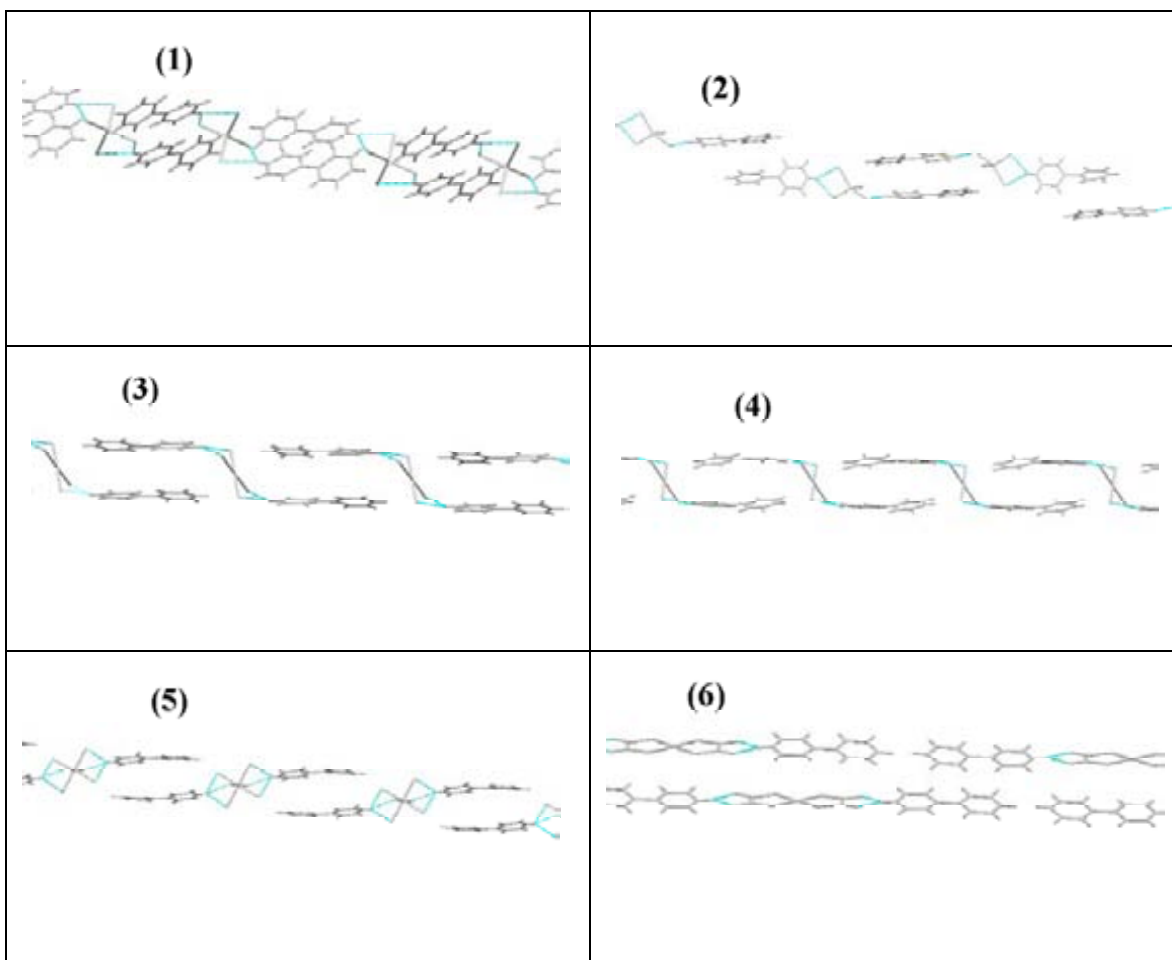
Tabla 4.9 Parámetros geométricos de los contactos Y-X--- π en las estructuras (2-4, 6)

Sal	Interacción Y-X--- π	X--- π [Å]	X---perp [Å] ^a	Y-X--- π [°]	Y--- π [Å]
(2)	Cu1-Cl1---(C21-C26)	3.6848	3.4150	86	4.1807
(3)	Pd1-Cl3---(N1/C4-C9)	3.6640	3.5830	171	5.9601
	C9-H9---(C1-C11)	2.9700	2.9000	124	3.5713
(4)	Pt1-Cl2---(N1/C2-C6)	3.6450	3.5500	174	5.9430
	C14-O2---(C7-C12)	3.4357	3.3970	85	3.5370
(6)	Ni1---(N1/C2-C6)	3.6720	3.5430	15	-

4.5.3 Análisis de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras [4-HpyPh]₂[anión]

En la tabla 4.10 se muestran los arreglos supramoleculares de las sales (1-6).

Tabla 4.10 Arreglos supramoleculares de las estructuras (1-6)



En las sales (1-6) se observan las interacciones primarias (sintones **A**, **B**, **C** ó **E**, dependiendo de la geometría del anión) esperadas, lo que demuestra la confiabilidad y robustez de estas interacciones N-H---Cl_nM y N-H---(O)₂C₂. Por otro lado, las interacciones secundarias (π-π), en la estructura (1) se observa el arreglo cara-cara desplazada de los cationes [4-HpyPh]⁺, aunque en la estructura (2) se observa el arreglo de forma distorsionada, ya que tiene dos cationes cristalográficamente independientes y estos presentan los mayores ángulos de desviación entre los planos A (piridinio) y planos B (fenilos), debido probablemente a que presenta una gran cantidad de contactos C-H---Cl_n-Cu. Las sales (3-4) presentan el arreglo de apilamiento π esperado, formando redes 1D. En la estructura (5), también se observa el arreglo π, y adicionalmente dirigido por las interacciones primarias N-H---Cl₃Pt. formando arreglos de cinta. En el caso de la sal (6) la interacción secundaria se ve interrumpida ya que se intercala una interacción catión-π. Esta interacción está dada entre un anillo de piridinio y el centro metálico Ni²⁺, esto debido probablemente al efecto electroatractor de los carbonilos de la molécula [Ni(dto)₂]²⁻, lo que probablemente aumenta la componente electrostática positiva en el metal, favoreciendo la interacción catión-π con el anillo de piridinio.[30] De hecho últimamente se ha

propuesto que puede existir un aumento en la componente de la interacción catión- π en sistemas que presentan adicionalmente enlaces de hidrógeno mediante un efecto cooperativo positivo.[31]

Aunque cristalográficamente los parámetros geométricos para considerar una interacción π desplazada en las estructuras (1-6) puede resultar debatible, se observan los motivos esperados, donde dos moléculas $[4\text{-HpyPh}]^+$ se encuentran apiladas por un centro de inversión cristalográfico, dirigidos adicionalmente por las interacciones primarias previstas, lo que lleva a un arreglo molecular 1D.

4.5.4 Conclusiones

En esta familia de seis sales cristalinas de composición $[4\text{-HpyPh}]_2[\text{anión}]$, se observaron los sintones esperados; sintón **A** en las sales (1-2), sintón **B** (acercamiento de cara) sales (3-4), sintón **C** sal (5) y sintón **E** sal (6), lo que demuestra la confiabilidad de estas interacciones.

El control de las interacciones secundarias al parecer está íntimamente ligado con la naturaleza del anión utilizado. En las sales (1 y 2) de geometría tetraédrica, presentan parámetros geométricos fuera de los límites cristalográficos para considerar que existe una interacción π - π en estas sales, al parecer los aniones con geometría T_h ó cercana a este grupo puntual, no parecen adecuados para formar arreglos 1D en forma de cinta como se tenía contemplado. Las sales (3 y 4) de geometría cuadrada plana y la sal (5) de geometría octaédrica, los parámetros geométricos para considerar la interacción π , se encuentran en los límites. Así que, la utilización de aniones con geometrías D_{4h} y O_h , parecen adecuadas para formar redes 1D mediante las interacciones primarias N-H---Cl_nM e interacciones π . En la sal (6), el anión $[\text{Ni}(\text{dto})_2]^{2-}$, no resultó adecuado para formar estos arreglos 1D, ya que se intercala una interacción catión- π , que interrumpe el motivo.

4.6 Análisis de las estructuras cristalinas $[H_4\text{-tpcb}]_2[MCl_n]$ (7-9)

Se obtuvieron tres sales de composición $[H_4\text{-tpcb}]_2[MCl_n]$ (7-9) y las estructuras cristalinas de estas se presentan en la figura 4.8.¹²

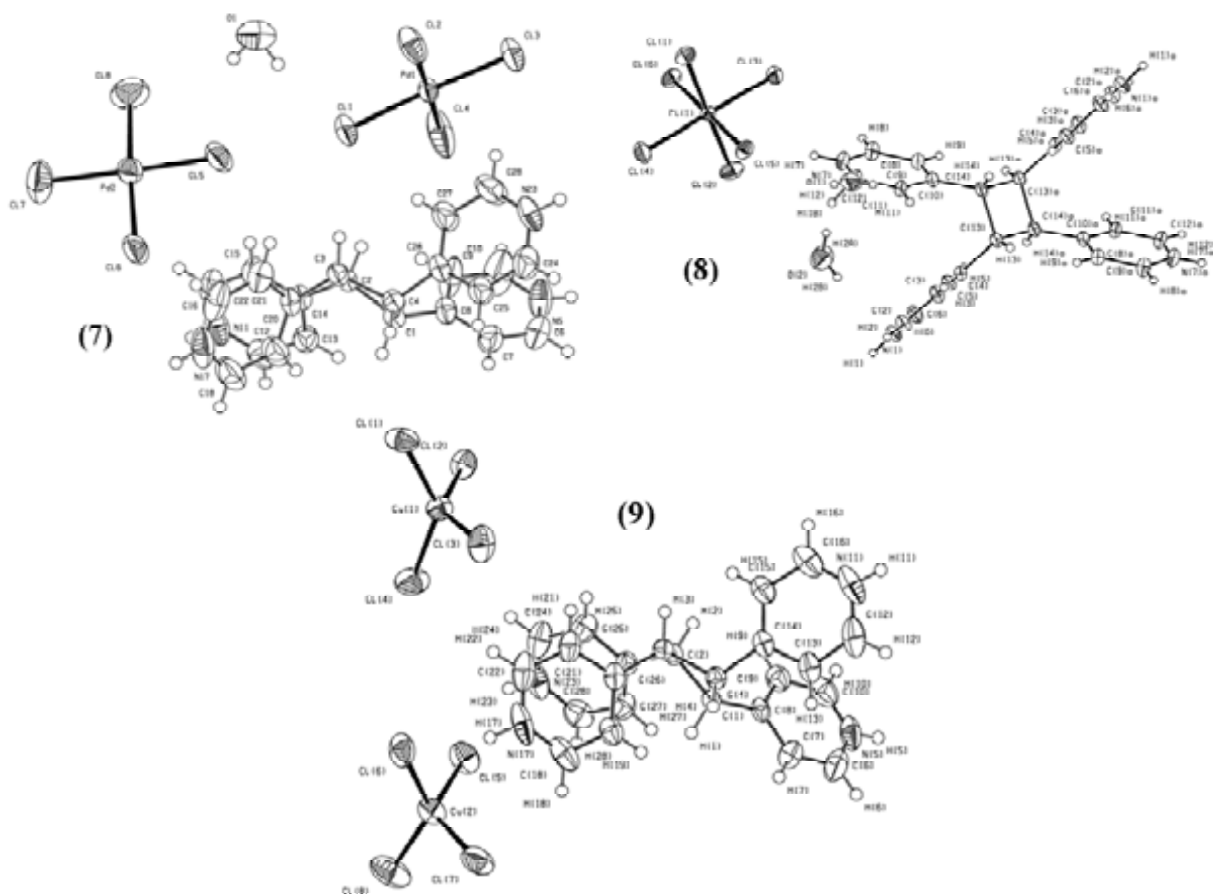


Figura 4.8 Estructuras de composición $[H_4\text{-tpcb}]_2[MCl_n]$. Estructuras ORTEP al 30% de probabilidad de las elipsoides térmicas

En las tablas 4.11 y 4.12 se presentan los valores de distancias de enlace y ángulo de enlace seleccionados correspondientes para las estructuras (7-9).

¹² El tetracación en la estructura (8) presenta desorden en uno de los piridilos (N7/C8-C12) y en el anillo de ciclobutano, se eliminaron átomos para mayor claridad

Tabla 4.11 Distancias de enlace seleccionadas de las estructuras (7-9), están dadas en Angstroms [Å]

(7)		(8)		(9)	
Pd1-Cl1	2.2986(10)	Pt1-Cl1	2.309(2)	Cu1-Cl1	2.2419(11)
Pd1-Cl2	2.2978(12)	Pt1-Cl2	2.317(2)	Cu1-Cl2	2.2874(12)
Pd1-Cl3	2.2961(10)	Pt1-Cl3	2.318(2)	Cu1-Cl3	2.2159(15)
Pd1-Cl4	2.2723(15)	Pt1-Cl4	2.312(2)	Cu1-Cl4	2.1955(12)
Pd2-Cl7	2.2903(15)	Pt1-Cl5	2.3221(19)	Cu2-Cl5	2.2404(16)
Pd2-Cl6	2.2930(11)	Pt1-Cl6	2.3154(19)	Cu2-Cl6	2.2605(12)
Pd2-Cl8	2.2873(14)			Cu2-Cl7	2.2470(13)
Pd2-Cl5	2.2868(11)			Cu2-Cl8	2.2072(14)

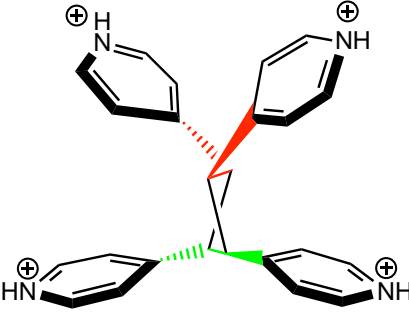
Tabla 4.12 Ángulos de enlace seleccionados de las estructuras (7-9), están dados en grados [°]




(7)		(8)		(9)	
Cl1-Pd1-Cl2	89.55(4)	Cl1-Pt1-Cl2	179.26(8)	Cl1-Cu1-Cl2	98.55(4)
Cl1-Pd1-Cl3	176.54(4)	Cl1-Pt1-Cl3	90.18(7)	Cl1-Cu1-Cl3	97.97(5)
Cl1-Pd1-Cl4	89.06(4)	Cl1-Pt1-Cl4	90.06(9)	Cl1-Cu1-Cl4	136.05(5)
Cl2-Pd1-Cl3	90.41(4)	Cl1-Pt1-Cl5	91.24(7)	Cl2-Cu1-Cl3	135.77(4)
Cl2-Pd1-Cl4	177.55(5)	Cl1-Pt1-Cl6	89.03(7)	Cl2-Cu1-Cl4	97.46(5)
Cl3-Pd1-Cl4	91.10(4)	Cl2-Pt1-Cl3	89.08(8)	Cl3-Cu1-Cl4	98.42(5)
Cl5-Pd2-Cl6	88.61(4)	Cl2-Pt1-Cl4	90.67(9)	Cl5-Cu2-Cl6	99.96(4)
Cl5-Pd2-Cl7	175.90(5)	Cl2-Pt1-Cl5	88.68(7)	Cl5-Cu2-Cl7	127.01(5)
Cl5-Pd2-Cl8	88.48(5)	Cl2-Pt1-Cl6	91.05(7)	Cl5-Cu2-Cl8	102.05(4)
Cl6-Pd2-Cl7	90.77(4)	Cl3-Pt1-Cl4	178.64(7)	Cl6-Cu2-Cl7	97.39(5)
Cl6-Pd2-Cl8	176.53(5)	Cl3-Pt1-Cl5	90.17(7)	Cl6-Cu2-Cl8	131.60(5)
Cl7-Pd2-Cl8	92.26(5)	Cl3-Pt1-Cl6	90.16(7)	Cl7-Cu2-Cl8	102.63(5)
		Cl4-Pt1-Cl5	88.49(8)		
		Cl4-Pt1-Cl6	91.19(8)		
		Cl5-Pt1-Cl6	179.57(7)		

Las sales presentan un tetracación por dos dianiones en la celda unitaria. La estructura (7), presenta dos moléculas $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ cristalográficamente independientes, y estos aniones tienen una geometría cercana al plano cuadrado. La sal (8) presenta un anión $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ con una geometría octaédrica ligeramente distorsionada. La sal (9) presenta dos aniones $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ cristalográficamente independientes, y su geometría de ambos es tetraédrica distorsionada. [27,28] Las estructuras (7 y 8), contienen moléculas de agua, la estructura (8) presenta dos moléculas distintas cristalográficamente hablando, una se encuentra insertada de forma simétrica en la hendidura formada por dos piridilos H2A-O2-H2B, y la otra H1A-O1-H1B en los alrededores del catión. La estructura (7) presenta la molécula de agua H1A-O1-H1B en los alrededores del catión y el anión.

Los tetracaciones $[\text{H}_4\text{-tpcb}]^{4+}$ en las tres sales presentan la conformación *rctt*, [32] aunque presentan diferentes ángulos de torsión dependiendo del anión como se muestra en la tabla 4.13.

Tabla 4.13 Ángulos de torsión (coloreados) de las estructuras (7-9), están dados en grados [°]



Ángulo de torsión	(7)	(8)	(9)
	99.77 C14-C2-C1-C8	116.74 C10-C14-C13-C4	92.95 C26-C2-C1-C8
	11.59 C1-C2-C3-C4	0.0 C13-C14-C13A-C14B	20.31 C1-C2-C3-C4
	134.76 C20-C3-C4-C26	116.74 C10-C14-C13-C4	149.69 C20-C3-C4-C14

En la estructura (8) el anillo de ciclobutano es totalmente plano, no así las sales (7 y 9) que presentan una desviación de la planaridad en el anillo, siendo la estructura (9) la que tiene la mayor desviación. Estas desviaciones del plano indican probablemente que es una liberación de tensión anular.[33] En el ligante *rctt*-tetrakis-(4-piridil)ciclobutano (tpcb) utilizado por MacGillivray en la red de coordinación mostrada en el esquema 4.7, el anillo de ciclobutano es totalmente plano.[22]

El tetracatión en la estructura (8) es el de mayor simetría comparado con el de las otras sales, como se muestra en la figura 4.9, donde se muestran las distancias centroide-centroide de cada molécula $[H_4\text{-tpcb}]^{4+}$. En la figura 4.9 para cada estructura, cada inciso equivale a un plano conformado por el anillo de piridinio correspondiente.

En la molécula $[H_4\text{-tpcb}]^{4+}$ en la estructura (7) se observa un ángulo de 53.15° comprendido entre los planos de los piridinos (a)-(b), así como un ángulo de 48.82° entre los planos (c)-(d). En la estructura (8) se observa un mismo ángulo de 54.91° para los planos de los piridinos (e)-(f) y (g)-(h). En la sal (9) se observan ángulos de 52.88° para los planos (i)-(j) y 54.10° para los planos (k)-(l).

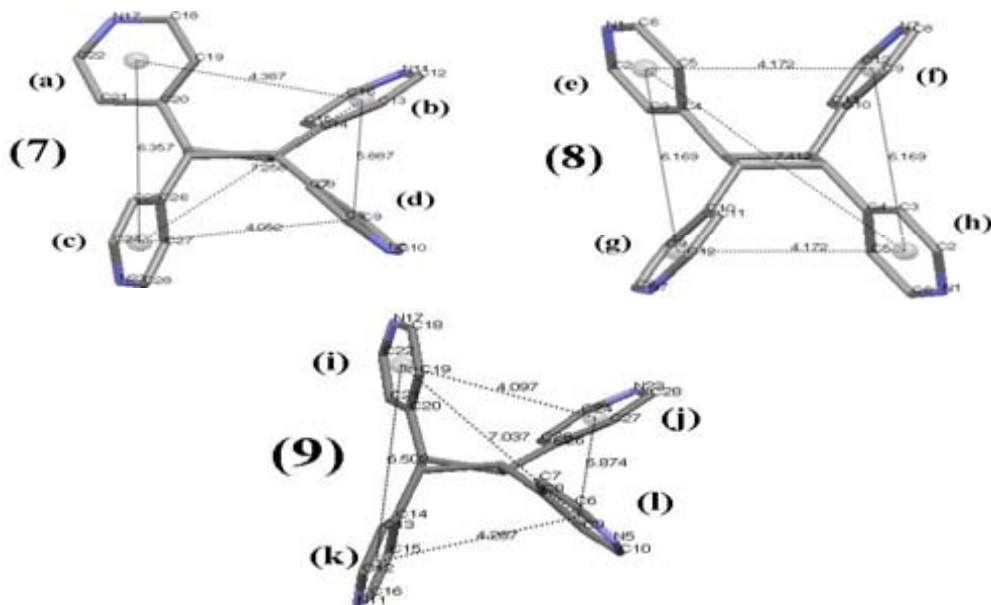


Figura 4.9 Tetracaciones de las estructuras (7-9) donde se muestran las distancias centroide-centroide en Angstroms [Å], las estructuras se muestran sin átomos hidrógenos para mayor claridad

4.6.1 Interacciones primarias N-H---Cl_nM y C-H---Cl-M de las estructuras cristalinas (7-9)

Las sales (7-9) presentan diferentes enlaces N-H---Cl_nM y C-H---Cl-M y estos se muestran en la figura 4.10. El inciso (7a) en la figura 4.10 presenta los contactos para la molécula (Pd1, Cl1, Cl2, Cl3 y Cl4) y el inciso (7b) en la misma figura, las interacciones correspondientes para la molécula (Pd2, Cl5, Cl6, Cl7 y Cl8) de la estructura (7). En la misma figura 4.10, (8a) y (8b) corresponden a dos diferentes perspectivas de las interacciones N-H---Cl₃Pt, C-H---Cl-Pt, de la estructura (8). En (9a) de la figura 4.10, se observan los principales contactos para la molécula (Cu1, Cl11, Cl12, Cl13, Cl14), y en (9b) los contactos para la molécula (Cu2, Cl5, Cl6, Cl7, Cl8), de la estructura (9).

En la tabla 4.14 se presentan los principales parámetros geométricos de la interacciones N-H---Cl_nM y C-H---Cl_nM que se observan en las estructuras (7-9).

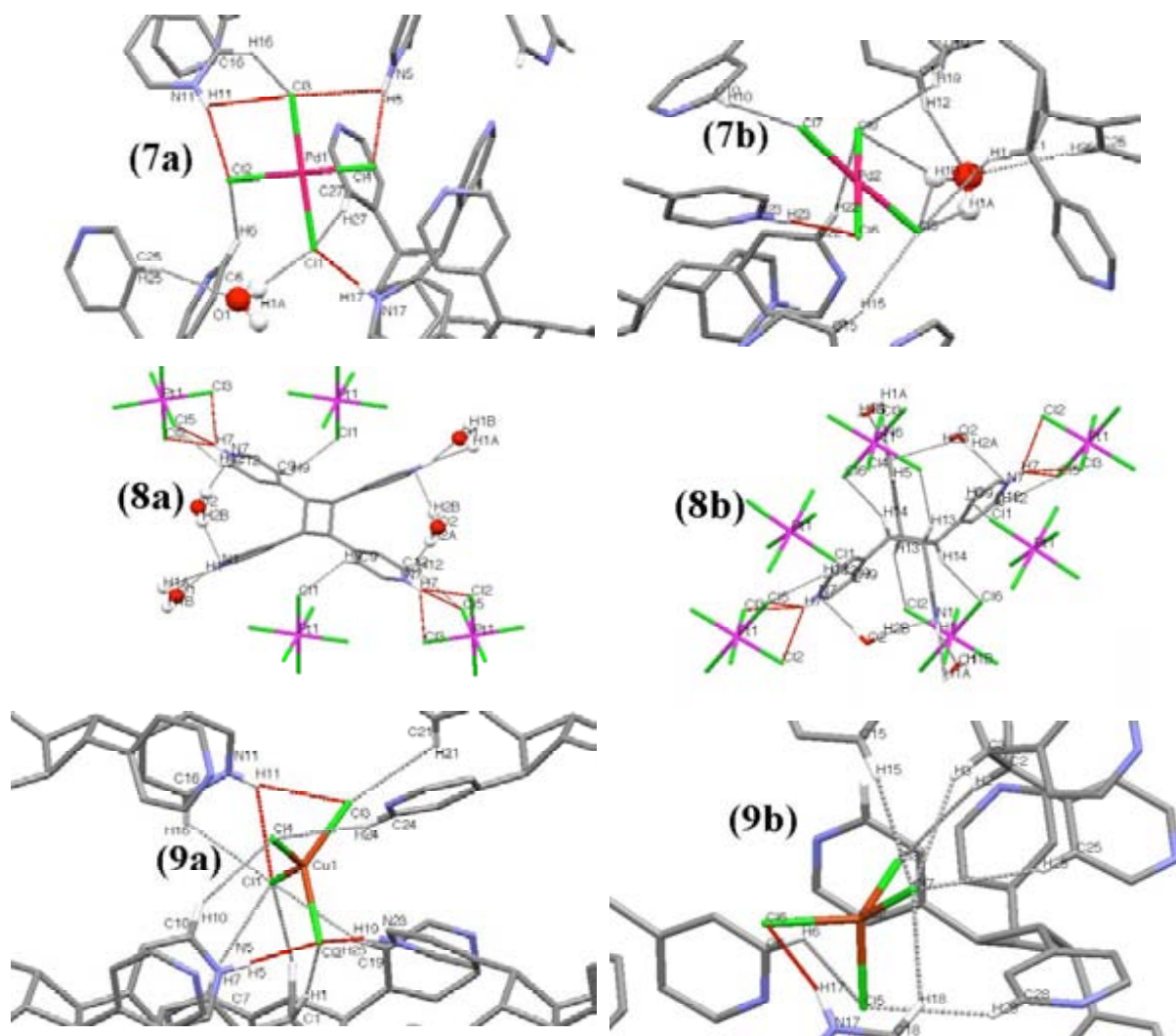


Figura 4.10 Principales contactos encontradas en las estructuras (7-9). Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H...Cl_nM. Se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad.

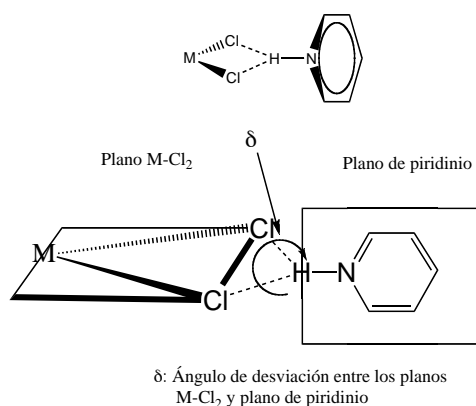
Tabla 4.14. Parámetros geométricos de los contactos más importantes de las estructuras (7-9)

Sal	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	M-Cl-H [°]	Operación de simetría
(7)	N5-H5---Cl4	0.84(3)	2.30(3)	3.126(4)	166(4)	103	-x+ 1/2, y-1/2,z
	N5-H5---Cl3	0.84(3)	2.87(4)	3.320(4)	116(4)	87	-x+ 1/2, y-1/2,z
	N1-H1---Cl2	0.83(3)	2.35(3)	3.145(4)	160(4)	103	x+ 1/2, y,-z+ 1/2
	N11-H11---Cl3	0.83(3)	2.89(4)	3.412(4)	122(4)	89	x+ 1/2, y,-z+ 1/2
	N17-H17---Cl1	0.84(3)	2.37(3)	3.205(4)	173(5)	119	x, 1/2-y,- 1/2+z
	N23-H23---Cl6	0.85(3)	2.19(3)	3.042(4)	176(4)	106	1/2-x,- 1/2+y,z
	C1-H1---Cl5	0.98	2.79	3.6195	143	-	1/2-x,- 1/2+y,z
	C6-H6---Cl2	0.93	2.80	3.4886	131	-	-x,- 1/2+y, 1/2-z
	C10-H10---Cl7	0.93	2.68	3.5389	154	-	-x,- 1/2+y, 1/2-z
	C12-H12---O1	0.93	2.55	3.2060	127	-	-
	C15-H15---Cl5	0.93	2.55	3.4513	163	-	1/2-x,- 1/2+y,z
	C19-H19---Cl8	0.93	2.80	3.3593	120	-	1/2+x,y, 1/2-z
	C22-H22---Cl8	0.93	2.68	3.5853	163	-	1/2+x, 1/2-y,-z
	C(4-H24---O1	0.93	2.59	3.4798	160	-	-
	O1-H1A---Cl1	0.90(4)	2.42(4)	3.298(4)	166(5)	-	-x+ 1/2, y+1,z-1/2
	O1-H1B---Cl5	0.90(4)	2.81(6)	3.333(4)	118(5)	-	-x+1, y+1+1,-z+1
	O1-H1B---Cl8	0.90(4)	2.77(5)	3.581(4)	150(5)	-	-x+1, y+1+1,-z+1
(8)	N7-H7---Cl2	0.86	2.78	3.563(9)	151	82	x,y+1,z
	N7-H7---Cl3	0.83	2.69	3.289(11)	128	84	x,y+1,z
	N7-H7---Cl5	0.86	2.78	3.385(9)	129	82	x,y+1,z
	C2-H2---Cl1	0.93	2.62	3.4603	151	-	1/2-x,- 1/2+y, 1/2-z
	C12-H12---Cl4	0.93	2.81	3.4274	125	-	1/2-x,- 1/2+y, 1/2-z
	C14-H14---Cl6	0.98	2.77	3.6763	154	-	x,-1+y,z
	C13-H13---Cl2	0.98	2.87	3.7460	150	-	x,y,z
	N1-H1---O1	0.86	1.86	2.691(9)	163	-	-1/2+x, 1/2-y,- 1/2+z
	O1-H1A---Cl4	0.85	2.39	3.219(6)	165	-	x,-1+y,z
	O1-H1B---Cl2	0.87	2.60	3.469(6)	179	-	1/2-x,- 1/2+y, 1/2-z
	O2-H2B---N1	0.85	2.40	3.216(15)	159	-	-
	O2-H2A---N7	0.85	2.34	3.181(17)	173	-	-

Sal	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	M-Cl-H [°]	Operación de simetría
	N5-H5---Cl2	0.81(4)	2.48(4)	3.262(4)	165(4)	104	-x,1+y, 1/2-z
	N11-H11---Cl1	0.84(5)	2.90(5)	3.451(5)	125(4)	67	x,-y,1/2+z
	N11-H11---Cl3	0.83(5)	2.59(5)	3.338(4)	149(4)	73	x,1+y,z
	N17-H17---Cl6	0.90(4)	2.27(4)	3.137(4)	162(4)	77	x,1-y, 1/2+z
	N23-H23---Cl2	0.85(4)	2.37(4)	3.157(4)	154(3)	108	-x,y, 1/2-z
	C1-H1-Cl2	0.98	2.74	3.6719	158	-	x,1-y,- 1/2+z
(9)	C2-H2---Cl8	0.98	2.76	3.7238	168	-	x,1-y, 1/2+z
	C3-H3---Cl7	0.98	2.76	3.5795	142	-	x,1-y, 1/2+z
	C6-H6---Cl5	0.93	2.79	3.3865	123	-	x,1+y,z
	C10-H10-Cl4	0.93	2.76	3.6034	150	-	-x,1+y, 1/2-z
	C18-H18---Cl7	0.93	2.78	3.4913	134	-	-x,-y,1-z
	C19-H19---Cl1	0.93	2.72	3.5973	157	-	x,1-y,- 1/2+z
	C24-H24-Cl4	0.93	2.67	3.5710	162	-	x,1-y, 1/2+z
	C28-H28-Cl5	0.93	2.79	3.5150	135	-	-x,1-y,-z

Continuación de la tabla 4.14

En la sal (7), el anión (Pd1, Cl1, Cl2, Cl3 y Cl4), presenta dos sintones **B** de forma distorsionada, presentando valores de ω de 12.66° para los planos (H11, Cl2,Cl3) y (Pd1, Cl1, Cl2), y 7.35° para los planos (H5, Cl3,Cl4) y (Pd1, Cl3, Cl4), presentando un acercamiento de cara en ambos casos. Aunque hay que definir un nuevo ángulo de desviación (δ), entre los planos M-Cl₂ y el plano de piridinio como se muestra en el esquema 4.10. Los valores de δ son; 39.88° entre los planos (Pd1, Cl2, Cl3) y (N11, Cl2- Cl16) y 80.33° entre los planos (Pd1, Cl3, Cl4) y (N5, C6-C10), en la figura 4.11 se muestran los sintones en estructura de esferas de van der Waals.



Esquema 4.10 Parámetros geométricos para definir el ángulo δ

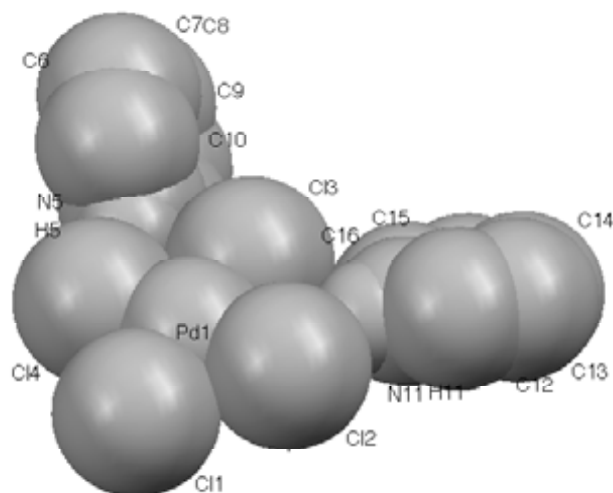


Figura 4.11 Sintones B de la estructura (7), estructura en modelo de esferas de van der Waals

Adicionalmente, se observa una interacción N17-H17---Cl1-Pd1, en el anión (Pd1, Cl1, Cl2, Cl3 y Cl4). El anión (Pd2, Cl5, Cl6, Cl7 y Cl8), presenta un contacto entre N23-H23---Cl5-Pd2. La estructura (8) presenta el sintón trifurcado C y la sal (9) el anión (Cu1, Cl11, Cl12, Cl13, Cl14) presenta dos sintones A de forma distorsionada. En esta misma estructura el anión (Cu2, Cl5, Cl6, Cl7, Cl8) presenta la interacción N17-H17---Cl6-Cu2.

4.6.2 Análisis de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras $[\text{H}_4\text{-tpcb}]_2[\text{MCl}_n]$ (7-9)

Las estructuras (7 y 9) presentan una gran cantidad de contactos C-H---Cl-M, los que pueden ser responsables de la gran distorsión alrededor del catión $[\text{H}_4\text{-tpcb}]^{4+}$, ya que en el caso de la estructura (8) en esta molécula la distorsión es menor, debido tal vez a que presenta menos contactos C-H---Cl-Pt. La distorsión alrededor del catión $[\text{H}_4\text{-tpcb}]^{4+}$, al parecer tiene un impacto en la formación de las redes moleculares, ya que una gran distorsión en esta molécula, está asociado con la formación de redes 2D, y entre menor sea este grado de deformación, preferentemente se forman redes 3D. En la figura 4.12 se muestran los arreglos supramoleculares 3D de la estructura (7).

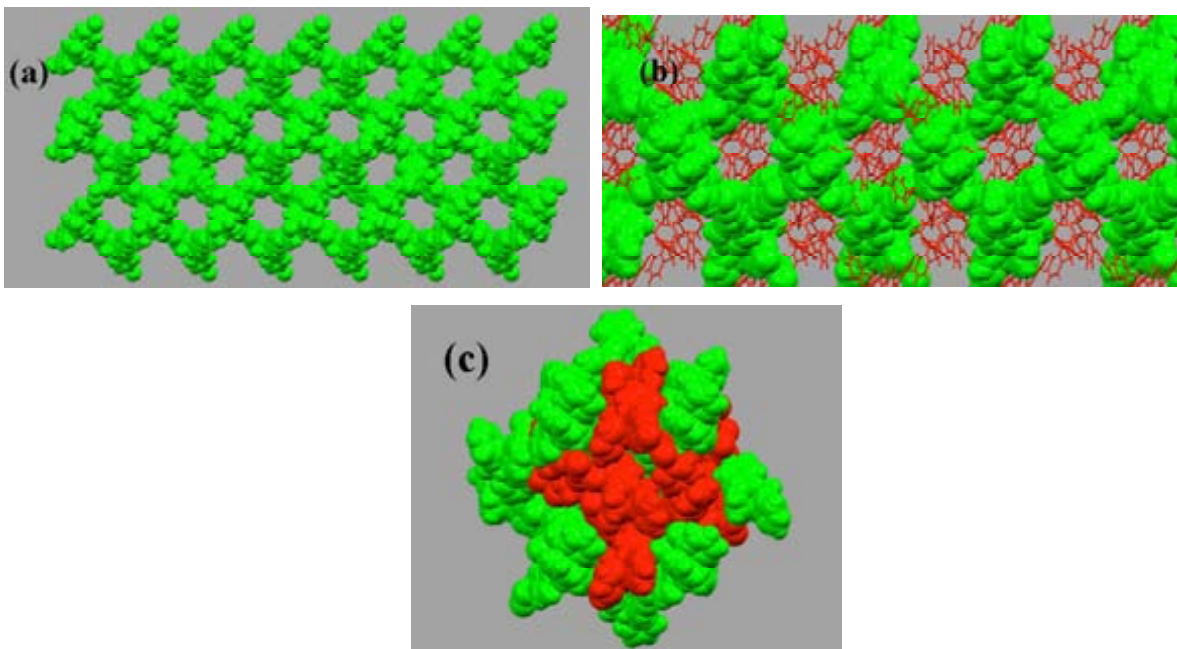


Figura 4.12 Arreglos supramoleculares 3D de la estructura (7): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de esferas de van der Waals visto a lo largo del eje *c*; (b) Interpenetración de otra capa (en rojo) y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals

En la figura 4.13 y 4.14 se muestran los arreglos supramoleculares para las estructuras (8) 3D y (9) 2D, respectivamente. Cada estructura presentan tamaños de cavidades diferentes:¹³ 11.32 x 12.90 Å² (7); 17.80 x 18.17 Å² (8) y 13.01 x 12.69 Å² (9). En el caso de la red de coordinación, vista en la figura 5.9, muestra un tamaño de poro simétrico 17.20 x 17.20 Å².

¹³ Los tamaños de las cavidades se miden con base en las distancias centroide-centroide de los anillos de los ciclobutanos de las moléculas [H₄-tpcb]⁴⁺ que conforman los vértices del canal molecular

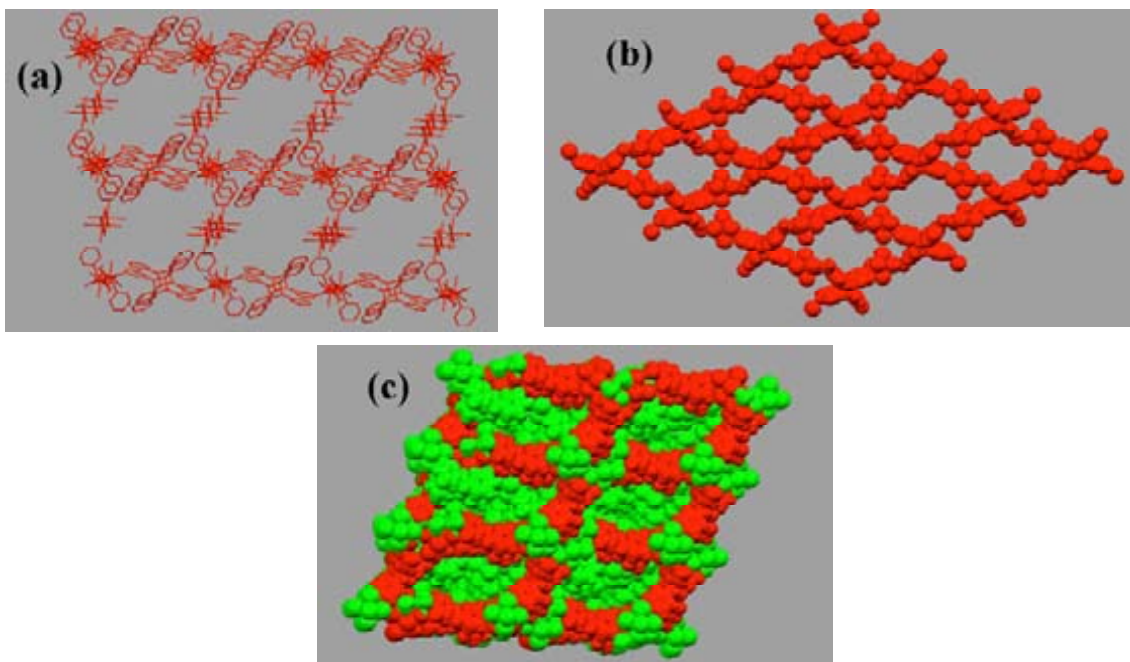


Figura 4.13 Arreglos supramoleculares 3D de la estructura (8): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de bastón visto a lo largo del eje a , se eliminaron átomos de hidrógeno para mayor claridad; (b) canales en estructura de esferas de van der Waals y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals

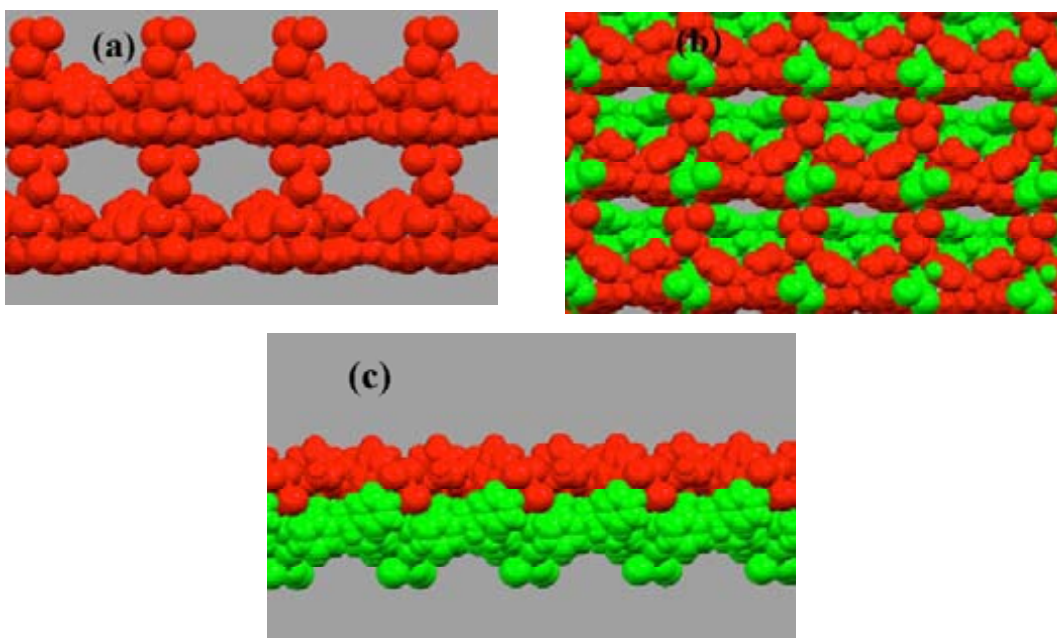


Figura 4.14 Arreglos supramoleculares 2D de la estructura (9): (a) Canales formados por una sola capa en estructura de esferas de van der Waals; (b) Interpenetración de otra capa (en verde) y (c) representación de la interpenetración en esferas de van der Waals

Por otra parte, las estructuras de (7-8), se encuentran moléculas de agua, al parecer estas moléculas funcionan como unión auxiliar para ayudar a extender la red molecular 3D en estas estructuras cristalinas, gracias a la bivalencia que puede presentar el agua, ya que puede funcionar como un aceptor o donador para formar enlaces de hidrógeno, como se muestra en la figura 4.10. Por otra parte la estructura (9), no presenta moléculas de agua en la red, pero al tener dos aniones cristalográficamente independientes, el anión Cu₂, Cl₅, Cl₆, Cl₇, Cl₈ tiene la misma función que las moléculas de agua en las estructuras (7-8), ayudando a extender la red 2D, como se muestra en la figura 4.10.

Calculando los potenciales volúmenes de área para almacenar moléculas de disolvente dentro de estas estructuras mediante el programa PLATON¹⁴, se obtuvo: 104.4 Å³ de volumen potencial/6318.9 Å³ de volumen de celda unitaria [1.7%] (7), 21.9 Å³ de volumen potencial/1887.6 Å³ de volumen de celda unitaria [1.2%] (8), no se encontraron volúmenes de área disponibles para moléculas huésped en (9). En el caso de la red de coordinación de MacGillivray, presenta 521.1 Å³ de volumen potencial/1887.6 Å³ de volumen de celda unitaria [33.8%]. Esta red de coordinación presenta el mayor volumen de alojamiento comparándola con las estructuras (7-9), debido a que utiliza enlaces de coordinación que son más fuertes que los enlaces de hidrógeno, lo que evita que se interpenetren las redes, debido a que las redes son más rígidas, formando cavidades bien definidas donde puedan ser alojadas moléculas de disolvente. De hecho permite que tres moléculas de benceno se acomoden en el interior de la cavidad. Estos mismos autores reportan que no existe cambio de fase cristalina al ser desalojadas las moléculas de benceno de las cavidades, y sugieren que probablemente es un proceso reversible sin pérdida de la cristalinidad.

4.6.3 Conclusiones

La obtención de estas tres sales de composición [H₄-tpcb][MCl_n]₂ (M = Cu²⁺, Pd²⁺ ó Pt⁴⁺, n = 4 ó 6), demuestra la confiabilidad de las interacciones N-H---Cl_nM, ya que se formaron los sintones esperados dependiendo de la geometría del anión: (7) sintón B, (8) sintón C y (9) sintón A.

Numerosas interacciones C-H---Cl-M, junto con la geometría del anión al parecer tienen influencia en la conformación del tetracatión [H₄-tpcb]⁴⁺, ya que, las sales (8-9) presentan una gran cantidad de contactos C-H---Cl-M, lo que genera una gran distorsión alrededor de estos cationes, no así la estructura (7), que presenta una menor cantidad de interacciones de esta naturaleza. El catión de la estructura (7) presenta la mayor simetría de estas tres sales. La distorsión en estos cationes está asociado con la formación de redes 2D (9), y una menor deformación en estas moléculas se asocia a redes 3D (7-9).

¹⁴ El cálculo se realizó mediante CALC SOLV del programa PLATON. Volúmenes esperados para moléculas huéspedes: 40 Å³ para moléculas de agua unidas por enlace de hidrógeno, 100-300 Å³ para moléculas pequeñas (por ejemplo: tolueno).

De esta forma, se demuestra la gran flexibilidad que pueden conferir los enlaces de hidrógeno (N-H...Cl_nM) en la formación de las redes moleculares, ya que en el caso de las estructuras (7-9), presentan interpenetración, no así, en la red de coordinación de MacGillivray que presenta redes más rígidas ya que están basadas en enlaces de coordinación.

4.7 Análisis de las estructuras cristalinas [catión][PtCl₆] (10-11)

Se obtuvieron dos estructuras cristalinas: [H₂-bpea][PtCl₆] (10) y [H₂-bpee][PtCl₆] (11), como se muestra en la figura 4.15.

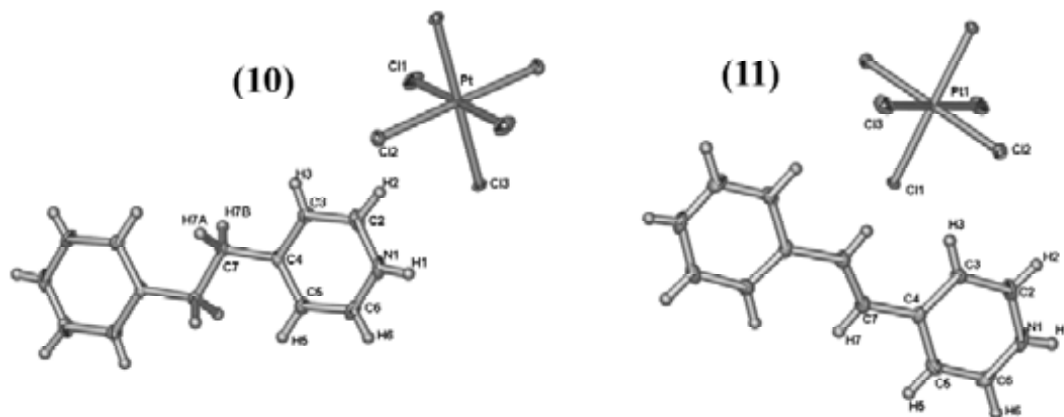


Figura 4.15 Estructuras moleculares de los compuesto (10-11). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

Ambas estructuras presentan un dianión por un dicatión en la celda unitaria. Los aniones en ambas sales presentan una geometría cercana al octaedro. Los cationes [H₂-bpea]²⁺ y [H₂-bpee]²⁺ son planos. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados de estas estructuras, se muestran en la tabla 4.15.

Tabla 4.15 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para las estructuras **(10 y 11)**

(7)				(8)			
Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]		Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Pt1-Cl2	2.3101(10)	Cl2a-Pt1-Cl3	89.28(4)	Pt-Cl1	2.317(2)	Cl2-Pt-Cl2a	180.00
Pt1-Cl3	2.3192(11)	Cl3-Pt1-Cl3a	180.00	Pt-Cl2	2.3135(19)	Cl2-Pt-Cl3a	89.68(4)
Pt1-Cl1a	2.3127(9)	Cl1a-Pt1-Cl2a	90.03(3)	Pt-Cl3	2.3111(18)	Cl1a-Pt-Cl3	89.79(4)
Pt1-Cl2a	2.3101(10)	Cl1a-Pt1-Cl3a	89.47(4)	Pt-Cl1a	2.317(2)	Cl2a-Pt-Cl3	89.68(4)
Pt1-Cl3a	2.3192(11)	Cl2a-Pt1-Cl3a	90.72(4)	Pt-Cl2a	2.3135(19)	Cl3-Pt-Cl3a	180.00
Pt1-Cl1	2.3127(9)	Cl1a-Pt1-Cl2	89.97(3)	Pt-Cl3a	2.3111(18)	Cl1a-Pt-Cl2a	89.20(4)
		Cl1-Pt1-Cl2	90.03(3)			Cl1a-Pt-Cl3a	90.21(4)
		Cl1-Pt1-Cl3	89.47(4)			Cl2a-Pt-Cl3a	90.32(4)
		Cl1-Pt1-Cl1a	180.00			Cl1a-Pt-Cl2	90.80(4)
		Cl1-Pt1-Cl2a	89.97(3)			Cl1-Pt-Cl2	89.20(4)
		Cl1-Pt1-Cl3a	90.53(4)			Cl1-Pt-Cl3	90.21(4)
		Cl2-Pt1-Cl3	90.72(4)			Cl1-Pt-Cl1a	180.00
		Cl1a-Pt1-Cl3	90.53(4)			Cl1-Pt-Cl2a	90.81(4)
		Cl2-Pt1-Cl2a	180.00			Cl1-Pt-Cl3a	89.79(4)
		Cl2-Pt1-Cl3a	89.28(4)			Cl2-Pt-Cl3	90.32(4)

4.7.1 Análisis de las interacciones primarias N-H---Cl_nM, C-H---Cl-M y de los Arreglos Supramoleculares de las estructuras cristalinas (10-11)

Las sales **(10-11)** presentan enlaces de hidrógeno bifurcados N-H---(ClPt)₂ (sintón **D**), como se muestran en la figura 4.16. Los parámetros de los enlaces de hidrógeno se encuentran en la tabla 4.16. Mediante estos enlaces bifurcados (sintón **D**), ambas estructuras presentan arreglos 2D isomórficos en forma de lámina, estos se muestran en la figura 4.17.

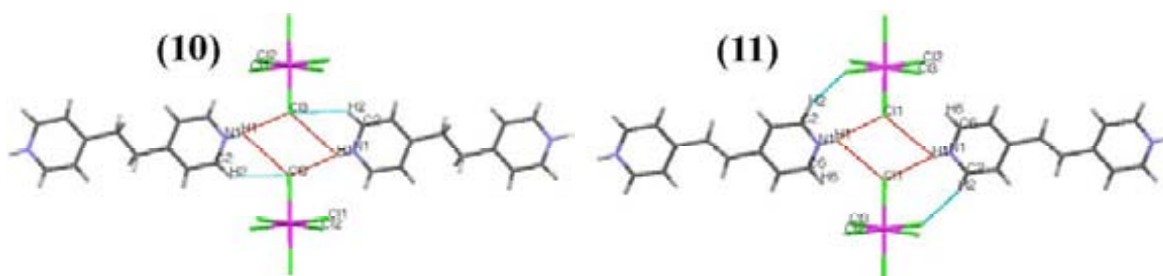


Figura 4.16 Contactos más importantes de las estructuras **(10-11)**. Las líneas discontinuas en rojo representan las interacciones N-H---Cl-Pt

Tabla 4.16. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de las estructuras (10-11)

Sal	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
(10)	N1-H1---Cl3	0.80(6)	2.45(6)	3.245(5)	172(5)	-x,1-y,2-z
	C2-H2---Cl3	0.96(5)	2.73(5)	3.471(5)	135(4)	-
(11)	N1-H1---Cl1	0.78(5)	2.49(5)	3.261(4)	168(5)	x,y,1+z
	C2-H2---Cl2	0.93	2.70	3.581	158	-x,-y,1-z

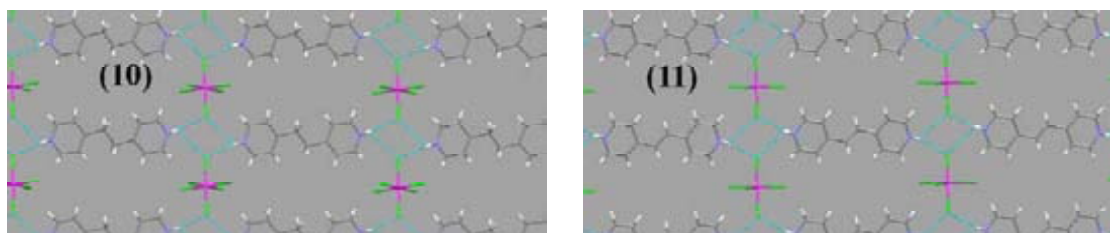


Figura 4.17 Arreglos 2D de las estructuras (10-11) mediante enlaces de hidrógeno N-H---(ClPt)₂

4.7.2 Conclusiones

Mediante el uso de los tectones [H₂bpea]²⁺ y [H₂bpee]²⁺, se forman arreglos 2D en forma de lámina en presencia de aniones octaédricos [PtCl₆]²⁻, por medio del sintón **D**. El cambio en la geometría del anión usado de D_{4h} ([MCl₄]²⁻, M = Pd²⁺, Pt²⁺ ó Cu²⁺) a O_h [PtCl₆]²⁻, implica un cambio en el arreglo supramolecular de redes 1D a redes 2D.

4.8 Bibliografía

- [1] D. Braga and F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601-608.
- [2] J. Valdés-Martínez, M. Del Río-Ramírez, S. Hernández-Ortega, C. B. Aakeröy and B. Helfrich, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, 1, 485-489.
- [3] (a) B. Dolling, Amy L. Gillon, A. G. Orpen, J. Starbuck and Xi-Meng W, *Chem. Commun.*, **2001**, 567-568; (b) A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X. M. Wang, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruíz-Pérez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3897-3905. (c) A. L. Gillon, A. G. Orpen, J. Starbuck, X. M. Wang, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruíz-Pérez, *Chem. Commun.*, **1999**, 2287-2288. (d) G. R. Lewis and A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1998**, 1873-1874.
- [4] G. Aullón, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton and A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, **1998**, 653-654.
- [5] G. A. Jeffrey, *An Introduction of Hydrogen Bonding*, **1997**, Oxford University Press, Oxford.

- [6] (a) L. Brammer, E. A. Bruton and P. Sherwood, *New J. Chem.*, **1999**, 23, 965-968; (b) L. Brammer, E. A. Bruton and P. Sherwood, *Cryst. Growth Des.*, **2001**, 1, 277-290.
- [7] E. Peris, J. C. Lee, J. R. Rambo, O. Eisenstein and R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3485-3491.
- [8] S. Libri, N. A. Jasim, R. N. Perutz and L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, ASAP.
- [9] L. Brammer, J. K. Swearingen, E. A. Bruton and P. Sherwood, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, **2002**, 99, 4956-4961.
- [10] (a) C. J. Adams, A. Angeloni, A. G. Orpen, T. J. Podesta and B. Shore, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 411-422; (b) A. Angeloni, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta and B. J. Shore, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 3783-3791; (c) A. Angeloni, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **2001**, 343-344.
- [11] T. J. Podesta and A. G. Orpen, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 681-693.
- [12] (a) G. Mínguez-Espallargas, L. Brammer and Paul Sherwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 435-440; (b) F. Zordan, S. L. Purver, H. Adams and L. Brammer, *CrystEngComm*, **2005**, 7, 350-354; (c) F. Zordan, G. Mínguez-Espallargas and L. Brammer, *CrystEngComm*, **2006**, 8, 425-431; (d) J. C. M. Rivas and L. Brammer, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4756-4757.
- [13] M. Felloni, P. Hubberstey, C. Wilson and M. Schröder, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 87-95.
- [14] J. Zhang, L. Ye and L. Wu, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 791, 172-179.
- [15] D. K. Kumar, A. Das and P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 216-223.
- [16] M. J. Riley, D. Neill, P. V. Bernhardt, K. A. Byriel and C. H. L. Kennard, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 3635-3639 ; (b) U. Bentrup, M. Feist b, and E. Kemnitz, *Prog. Solid St. Chem.*, **1999**, 27, 75-129.
- [17] (a) G. Mínguez-Espallargas, L. Brammer, J. van de Streek, K. Shankland, A. J. Florence and H. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9584-9585; (b) G. Mínguez Espallargas, M. Hippler, A. J. Florence, P. Fernandes, J. van de Streek, M. Brunelli, W. I. F. David, K. Shankland and L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129 50, 15606-15614
- [18] K. J. Bell, A. N. Westra, R. J. Warr, J. Chartres, R. Ellis, Christine C. Tong, A. J. Blake, P. A. Tasker and M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1 - 5
- [19] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3885-3896
- [20] (a) T. J. Podesta and A. G. Orpen, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 336-342; (b) C. J. Adams, P. C. Crawford, A. G. Orpen and Thomas J. Podesta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2006**, 4078-4092

- [21] (a) D.-K. Bucar and L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 32-33; (b) L. R. MacGillivray, J. L. Reid and J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7817-7818; (c) L. R. MacGillivray, T. Friscic, T. D. Hamilton, G. S. Papaefstathiou, *J. Chem. Ed.*, **2005**, 82, 1679-1681; (d) Alma Delia Cuahutle Hernández, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Tlaxcala, **2008**; (e) D. K. Bucar, G. S. Papaefstathiou, T. D. Hamilton, Q. L. Chu, I. G. Georgiev, and L. R. MacGillivray, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4559–4568
- [22] L. R. MacGillivray and G. S. Papaefstathiou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2070-2073
- [23] Jing Zhang, Ling Ye, Jing-Sheng Yu and Li-Xin Wu, *Acta Cryst. E*, **2005**, 61, m1633–m1634
- [24] Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury, Version 1.1.2*; 2002
- [25] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837–838
- [26] Orneli Muñoz Flores, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Tlaxcala, Apizaco, **2006**
- [27] (a) D. W. Smith, *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 21, 93-158; (b) S. Keinan and D. Avnir, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 318-323; (c) A. G. Orpen and M. J. Quayle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 1601–1610; (d) A. Guy Orpen, *Acta Cryst. B*, **2002**, 58, 398-406; (e) D. K. Kumar, A. Ballabh, D. A. Jose, P. Dastidar and A. Das, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 651-660
- [28] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London*, **1937**, A161, 220-225
- [29] J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano and J. M. Germán-Acacio, *Acta Cryst. E.*, **2007**, 63, m870-m871
- [30] A. Hori and T. Aii, *CrystEngComm*, **2007**, 9, 215–217
- [31] D. Vijay, H. Zipse and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 8863-8867
- [32] (a) L. C. Cross and W. Klyne, *Pure & Appl. Chem.*, **1974**, 45, 11–30; (b) A. V. Prosvirkin, E. Kh. Kazakova, A. T. Gubaidullin, I. A. Litvinov, M. Gruner, W. D. Habicher and A. I. Konovalov, *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, **2005**, 54, 2550-2557
- [33] J. McMurry, *Química Orgánica*, **1992**, Ed. Iberoamérica, México, Cap. 7

5 CAPÍTULO

REACCIONES EN ESTADO SÓLIDO

5.1 Introducción

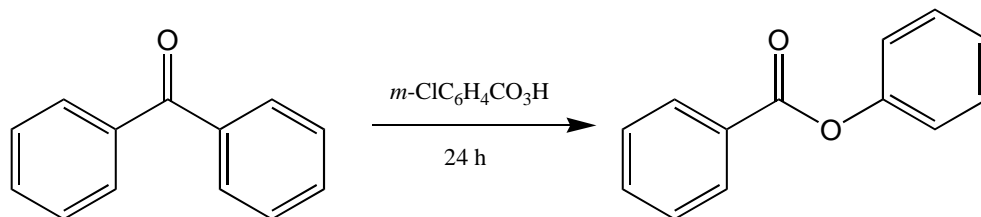
En los últimos años ha existido un gran interés en el estudio de reacciones ambientalmente amigables, buscando reacciones libres de disolventes, que caigan dentro de la categoría de la Química Verde, que sean altamente eficientes y se lleven a cabo en condiciones suaves. Se buscan reacciones que sean totalmente selectivas, con rendimientos del 100%, sin o con un mínimo de disolvente(s) y que resulten benignas para el ambiente.

La Química Verde es una disciplina que busca reducir el uso de materiales y fuentes peligrosas para el ambiente. Se centró mucha atención en este campo a principios de los años noventa, con el incremento de cuestiones como: calentamiento global, manejo de desperdicios químicos y contaminación causada por procesos industriales.[1] El aumento en el interés sobre la Química Verde, se vio reflejado con la aparición de una revista periódica de la Royal Society en 1999, denominada *Green Chemistry*. Un año antes Anastas y Werner establecen los doce principios de esta disciplina,¹⁵ que son una guía para la *síntesis verde*. Sus objetivos están basados, en tratar de reducir el uso de materiales peligrosos, realizar reacciones más benignas al medio, evitar la generación de residuos no biodegradables, así como el uso de fuentes renovables cuando sea posible. [1a, 1c]

La Química del Estado Sólido explora la reactividad de sustancias en estado sólido, las cuales pueden ser inducidas por métodos tales como: microondas, ultrasonido, irradiación de luz UV-visible y molienda.[2] Usualmente, los reactivos son disueltos para llevar a cabo las reacciones, denominados comúnmente “Química Húmeda”, pudiendo ser estas reemplazadas por reacciones en estado sólido libres de disolventes. Etter sugirió lo siguiente: “- *Frecuentemente, la fase que es obtenida [por síntesis en estado sólido] es idéntica a la obtenida en el crecimiento de cristales en disolución, implicando que el disolvente no es necesario para dirigir las moléculas con interacciones intermoleculares direccionales y fuertes para la formación cristalina preferida*-. [3] Reacciones libres de disolventes, regularmente disminuye costos, la manipulación es más sencilla y entra dentro de la categoría de Química Verde. Además mediante estas técnicas dan lugar a la obtención de productos altamente puros y reduce la formación de especies solvatadas. Otro de los beneficios de la Química en Estado Sólido, como lo han descrito Tanaka y Toda,[4] es que en algunos casos ocurren en forma más eficiente y selectiva, que sus contrapartes en disolución, ya que las moléculas en un cristal están unidas de forma más regular y más cercanamente. Un ejemplo de reacciones en estado sólido altamente eficientes es la reacción

¹⁵ Estos doce principios se encuentran en el apéndice C.

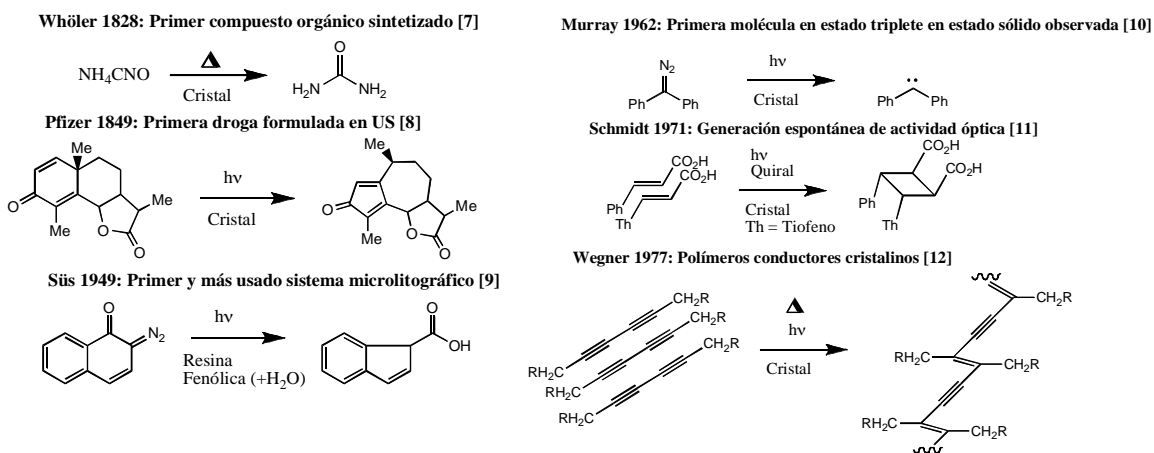
Baeyer-Villiger, mostrada en el esquema 5.1, donde se ilustra la reacción entre una cetona aromática con dos equivalentes de ácido *m*-perclorobenzoico. El porcentaje del rendimiento de la reacción llevada a cabo en CHCl₃ fue de 13%, mientras que la reacción en estado sólido entre los polvos de los reactivos generó el 85%. [5]



Esquema 5.1 Reacción de Baeyer-Villiger en estado sólido

5.1.1 Contexto Histórico de las Reacciones en Estado Sólido [6]

Los primeros ejemplos de reacciones en estado sólido se puede remontar a la obtención de la urea calentando cianato de amonio realizado por Wöhler en 1828, [7] dando lugar propiamente al nacimiento de la Química Orgánica. En el esquema 5.1 se ejemplifica como ha ido evolucionando este tipo de reacciones.



Esquema 5.2 Contexto histórico de las reacciones en estado sólido orgánicas. Para mayor información de las reacciones consultar las referencias

5.1.2 Postulado Topoquímico: Una Teoría General con poco poder predictivo¹⁶

La más importante limitante de las reacciones en estado sólido (postulados topoquímicos), es su falta de poder predictivo. Estos principios fueron inicialmente propuestos por Kolshutter, [13] y refinados por Schmidt en la década de los sesenta. [14] Estos postulados aparentemente funcionan bien para reacciones de cicloadición [2+2],[15] pero no pueden explicar muchas reacciones sólido-gas o sólido-sólido que requieren que las moléculas viajen a través del cristal utilizado como reactivo, ya que estos postulados proponen que este tipo de reacciones ocurren con un mínimo de movimiento tanto atómico como molecular. Cualitativamente, implica que los reactivos, estados de transición y productos finales deben de estar confinados en la “cavidad de reacción” dada por el empaquetamiento cristalino. Cuantitativamente, implica que si, la reacción ocurre dentro de las distancias topoquímicamente “permitidas” éstas se llevan a cabo, en caso contrario no existe un control en la reactividad, muchas de estas distancias han sido determinadas empíricamente. Aunque una ventaja en este tipo de reacciones, es que dan acceso a productos donde existe un control estereoquímico, que en “Química Húmeda” es difícil de obtener. [16]

Desafortunadamente, los postulados topoquímicos son limitados como guía y con poco poder de predicción. Distancias intermoleculares adecuadas, no garantizan que la reacción ocurra. [17] Debido a que el control en la reactividad está ampliamente basado en prueba y error, en la ruptura y formación de enlaces débiles entre las moléculas (enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones huésped-anfitrión), o también efectos de empaquetamientos son en gran medida requeridos, para organizar los reactivos en un posición adecuada, controlados por su posición relativa en la fase condensada. Por otra parte, estos principios están abocados en su mayoría a reacciones de monocristal y no contemplan materiales amorfos en muchas de ellas.

5.1.3 Reactividad entre Sólidos [18]

El concepto de reactividad química entre sólidos (y frecuentemente dentro de los sólidos), es muy difícil de definir. De hecho, se ha argumentado, que mucha síntesis en estado sólido, [19] ocurre con un intermediario en fase líquida, como es una fase eutéctica o fundida, y no pueden ser vistas como una auténtica reacción sólido-sólido. Esto aplica también a procesos donde la destrucción de cristales toma lugar antes de la reacción. Este es el caso, para reacciones activadas por molienda, ya que el calor generado en el transcurso del proceso mecanoquímico induce a una fusión local en la interfase de los diferentes cristales, y también de reacciones de amasamiento que requieren pequeñas cantidades de disolvente entre los reactivos.

Ante esta situación D. Braga, ha clasificado en forma general las reacciones en estado sólido libres o con un mínimo de disolvente en dos procesos: reacciones intrasólido y reacciones intersólido.[18] Las primeras son donde la reacción toma lugar dentro del cristal (basados en los

¹⁶ Estos postulados ya fueron tratados en la sección 2.4.1

postulados topoquímicos y en la movilidad dentro de la celda unitaria) y las segundas entre diferentes cristales moleculares, ver figura 5.1.

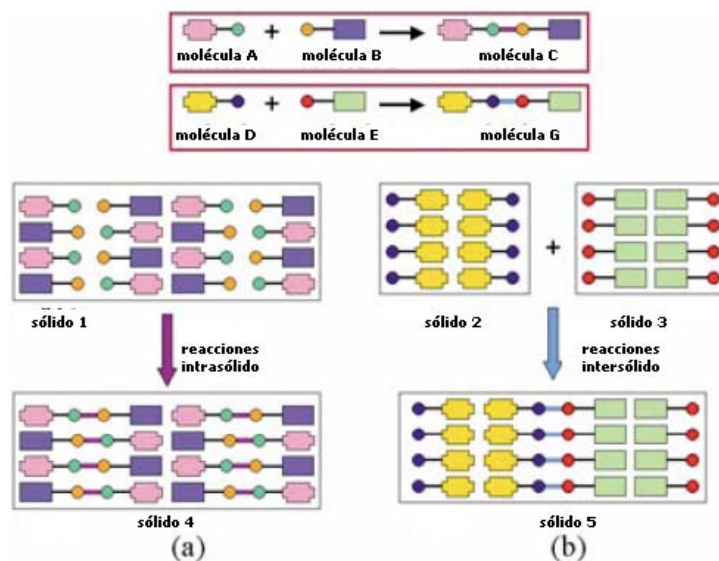


Figura 5.1 Ejemplificación de reacciones en estado sólido según Braga

Un tercer caso de este tipo de reacciones, son aquéllas en la que se involucra un gas y un sólido cristalino. Reacciones heterogéneas gas-sólido son bien conocidas en Química. Por mucho tiempo, se ha sabido de la existencia de estas reacciones, por ejemplo se sabe que el grafito reacciona con vapores de metales para formar compuestos de intercalación. La oxidación del hierro por acción de oxígeno atmosférico es un ejemplo trivial de estas reacciones, mientras que la generación de una gran cantidad de nitrógeno en la reacción llevada a cabo entre los sólidos NaN_3 y KNO_3 se explota para el funcionamiento de las bolsas de seguridad de los automóviles. Uno de los primeros en estudiar estas reacciones fue Pellizzari (1884) [20(a)] y de forma más elegante por Paul y Curtin en los setenta. [20(b)]

Debido a que las reacciones intrasólido están basadas en los postulados topoquímicos y ya han sido tratados con anterioridad, se ahondará más en las reacciones intersólido y gas-sólido.

5.1.3.1 Reacciones Intersólido

De forma general, este método se basa en la molienda de los reactivos participantes para promover la reacción entre ellos, conociéndose esta aproximación como reacciones mecanoquímicas.[21]

Estas reacciones pueden ser tan simples como moler dos ó más reactivos sólidos en un mortero. O en otros casos mediante el uso de sistemas que no requieren esfuerzo físico, proveen de mayor poder en el proceso mecanoquímico, pueden ser programables, permitiendo estudios más sistemáticos de los procesos, estos sistemas hacen uso de bolas para moler, y pueden ser de dos tipos de “agitación” o de “planetario” ver figura 5.2.[22]

En la molienda por “agitación” (o también conocida como de “mezclado”, “vibración”), en donde una bola que se encuentra dentro de un contenedor realiza un rápido movimiento de lado a lado dentro de este (10-50 Hz), para impactarse contra las paredes del mismo y de los reactivos para llevar a cabo la reacción por molienda.

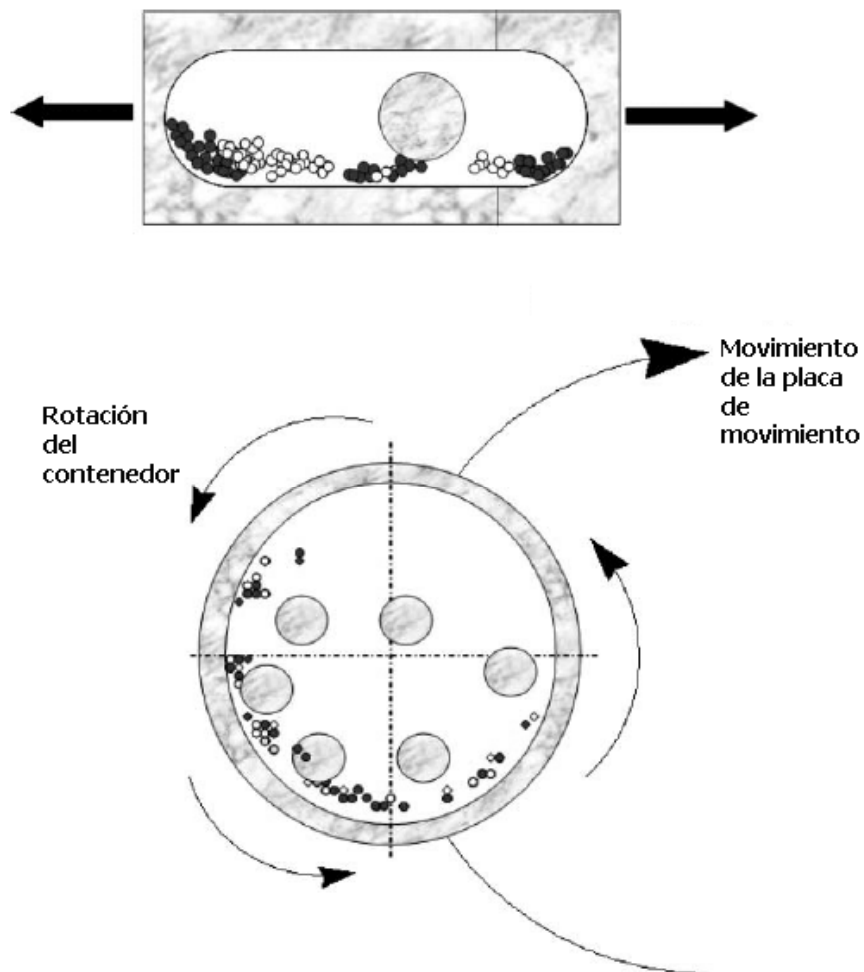


Figura 5.2 Diagrama esquemático de molienda por “agitación” (arriba) o del tipo “planetario” (abajo)

Por otro lado, en el tipo “planetario”, el contenedor de la reacción describe una trayectoria circular, y simultáneamente las esferas de la molienda giran en la dirección contraria, simulando el movimiento de los planetas alrededor del sol. Dependiendo de la velocidad relativa de estas dos rotaciones, se llevan a cabo dos tipos de movimientos, uno de fricción, ya que las esferas se mueven alrededor de las paredes del contenedor y otra de impacto, ya que las bolas pueden saltar de una pared a otra. El sistema de tipo de “planetario” frecuentemente presenta mejores resultados que el de “agitación”, aunque generalmente es de menor frecuencia de impacto.[23]

Retomando estas acciones mecanoquímicas, la pregunta que resalta es: ¿cuál es la energía cinética proporcionada por este método? La respuesta global a esta pregunta puede estar incluida

en la acción de varios efectos como pueden ser: calentamiento, reducción del tamaño de partícula, formación de defectos y dislocaciones en las celdas cristalinas, fusión local y lo más importante, la molienda da lugar a transferencia de masa, se puede considerar como una agitación de los reactivos en estado sólido.

Kaupp ha dado importantes avances a los aspectos mecanísticos de este tipo de reacciones.[24] Para una reacción entre cristales de forma intersólido (mecanoquímicamente), partiendo de especies A y B, que den lugar a un nuevo producto C, propone que: (a) La primera etapa, es la reconstrucción de la fase, durante la cual existen migraciones de moléculas de forma direccional y de largo alcance, es decir va en contra de los postulados topoquímicos, los cuales proponen que durante la reacción hay un mínimo de movimiento tanto atómico, como molecular. Básicamente en esta etapa lo que sucede es que moléculas del sólido A irrumpen en los planos o canales del sólido B (y viceversa). La fuerza motriz es la presión interna que proviene de la formación del producto C en la interfase entre los reactivos. Existe una distorsión en las estructuras cristalinas de los reactivos A y B, resultando en una fase mixta A-B-C. Todo esto ha sido corroborado por microscopía de fuerza atómica (AFM siglas en inglés). (b) El segundo paso, es la transformación de fase en la cual cristales del producto C crecen de la fase mixta distorsionada A-B-C. Durante este proceso, el crecimiento de cristales de C permanecen espacialmente discontinuos en las partículas de A y B. (c) Finalmente, el desajuste tanto químico como geométrico de las fases iniciales (A y B) y del producto C, causan desintegración de las partículas, esto da lugar a la formación de superficies nuevas de los reactivos, y la constante molienda promueve que estas nuevas superficies entren en contacto para continuar con la reacción.

También dentro de estas reacciones mecanoquímicas libres de disolventes hay que incluir, las reacciones de amasamiento, en muchos casos proceden al agregarles una gota de disolvente para aumentar la lubricación entre los sólidos y permitir que estas reacciones se lleven a cabo. A este respecto Toda ha demostrado que para la obtención de cocrisales mediante molienda, se puede acelerar la formación del producto mediante la adición de una gota de disolvente. [25]

Excelentes revisiones acerca de reacciones orgánicas en estado sólido se recomiendan en [4,26] y para reacciones en estado sólido de complejos metálicos en [23].

5.1.3.2 Reacciones gas-sólido[27]

Las reacciones gas-sólido, involucran un cristal molecular, y los reactivos son nominalmente las moléculas del sólido cristalino y las moléculas de la fase gaseosa. El producto de la reacción es el cristal propiamente, el cual puede ser cristalino o amorfo. La toma de vapores de un cristal para dar lugar a un cristal solvatado (por ejemplo hidratación) es un proceso relacionado a este tipo de reacciones. De hecho, la diferencia de un proceso de solvatación de un cristal y una reacción gas-sólido, dando lugar a nuevas especies moleculares/iónicas, es fundamentalmente la escala energética del proceso y que en el proceso de solvatación las moléculas mantienen su identidad química. [27c] En esta premisa, es relevante destacar la analogía que existe en la absorción de pequeñas moléculas ya sea por materiales porosos o con cavidades definidas, o por cristales moleculares no porosos, ver figura 5.3. En ambos procesos, pueden ser vistos como

reacciones del tipo supramolecular donde interacciones no covalentes entre el huésped y el anfitrión son formados o rotos.

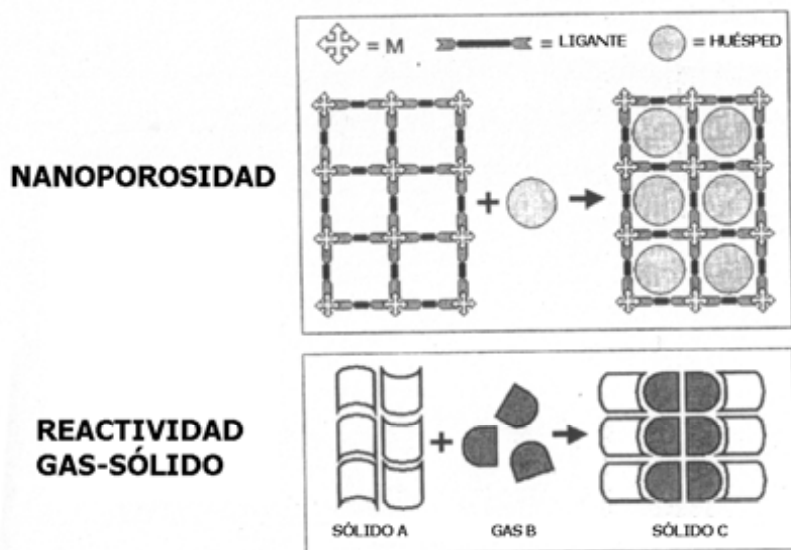


Figura 5.3 Esquemización acerca de la analogía entre absorción de moléculas por materiales porosos (arriba) y reacción gas-sólido entre un cristal molecular y un gas para dar lugar a un cocrystal o una sal (abajo).

Recientemente Brammer ha clasificado las reacciones gas-sólido en tres diferentes procesos: [28]

- (a) Absorción de gases por materiales cristalinos porosos, donde las moléculas se encuentran contenidas en el interior de las cavidades;
- (b) Reacciones entre cristales no porosos y vapores acuosos de ácidos y bases volátiles insertándose estas moléculas en redes de enlaces de hidrógeno;
- (c) Absorción de moléculas de gas por cristales moleculares no porosos con la formación de enlaces covalentes con el sustrato, con retención de cristalinidad al final del proceso.

En el caso del transporte de una molécula hacia afuera o dentro de un cristal por medio de los canales de un sólido cristalino poroso, es relativamente fácil, mediante tratamiento térmico. [29] Este tipo de procesos ha llamado la atención últimamente en el almacenamiento de gases, separaciones químicas, etc. [30] Aunque Jerry L. Atwood, ha demostrado que materiales cristalinos no porosos de baja densidad de *p-tert*butilcalix[4]areno, presentan mejor eficiencia en la absorción de metano, que nanotubos de carbón (SWNT) o armazones metal-orgánicos (porosos) (MOF-1). [31] La absorción de ciertas moléculas en materiales porosos se pueden llevar a cabo mediante interacciones específicas, como pueden ser enlaces de hidrógeno, [32] ó enlaces de coordinación. [29a]

D. Braga ha hecho notables trabajos en el caso de procesos con materiales cristalinos no porosos organometálicos en presencia de vapores de ácidos y bases para intercalarse en las redes de enlace de hidrógeno siendo estas reversibles en la inserción o ruptura. [27a, 27b, 33]

La tercera clase de estos procesos, involucra no solamente la absorción de moléculas por cristales moleculares no porosos, sino también la formación de enlaces de coordinación metal-ligante. Son pocos los ejemplos reportados en la literatura, donde después de haberse realizado la reacción gas-sólido, el material retenga la cristalinidad y aparte que el proceso sea reversible. [34] Que el proceso sea reversible, presenta un gran potencial en la construcción de dispositivos moleculares que funcionen como sensores [28, 34a, 35] y de separación química. [36]

Como lo ha apuntado van Koten, en el seno de un material cristalino tiene que existir una fácil accesibilidad de las moléculas gaseosas para que existan este tipo de reacciones, y que tengan aplicación como sensores. [27b, 34a] En el caso de cristales moleculares que contengan un centro metálico, este puede funcionar como la unidad sensora de la interacción deseada con la molécula huésped. De esta forma el transporte de las moléculas huéspedes que se difundan a lo largo del sólido, tiene un papel importante. Un prerrequisito en el diseño de estos materiales, es la estabilidad estructural que presente el material en la inserción o desalojamiento de los huéspedes durante repetidos ciclos. Recientemente Brammer ha propuesto un mecanismo de transporte de moléculas de etanol en cristales moleculares no porosos basados en redes de coordinación de plata. [34d] Igual Rosseinsky ha propuesto un mecanismo en la absorción o desorción de hidrógeno por armazones metal-orgánicos nanoporosos. [37]

5.1.3.3 Cosublimación

Recientemente algunos autores han desarrollado otro tipo de estrategias para reacciones en ausencia de disolventes, en este caso por medio de cosublimación. [38,39] El compuesto $[\text{Rh}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4]$, es un ácido de Lewis fuerte, el cual puede ser cosublimado en presencia de arenos para generar la formación de redes de coordinación cristalinas. Los arenos están unidos al centro metálico de forma η^2 . Un aspecto importante de estas técnicas, es que dan lugar a la formación de monocristales grandes, apropiados para difracción de rayos X.

5.1.4 ¿La Ingeniería de Cristales puede ser la respuesta a la reactividad química en Estado Sólido?

En 1959 Richard Feymann, cuestionó en forma retórica lo siguiente: -“¿qué pasaría con las propiedades de los materiales si realmente pudiéramos ordenar los átomos en la forma que nosotros quisiéramos?”-. [40] Para contestar esto, podríamos remitirnos a la construcción de materiales hechos a la medida.

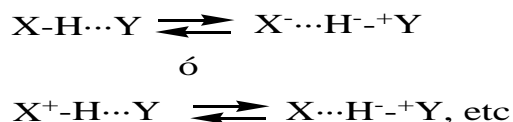
Los cristales son altamente homogéneos y extraordinariamente ordenados. Por esta razón, es intuitivamente razonable que su reactividad química este fuertemente influenciada por factores entrópicos. [41] Ya que en gran medida, la información inherente en el cristal es determinante para que se lleven a cabo las reacciones o no, la forma en que están ordenadas las moléculas es primordial. Por esta razón los cristales deben ser construidos bajo diseño, ya que la información

molecular contenida es fundamental. [18, 42] Aquí es donde la Ingeniería de Cristales debe generar materiales cristalinos hechos a la medida, utilizando bloques de construcción e interacciones no covalentes apropiadas que posicionen a la(s) molécula(s) reactante(s) adecuadamente para que se lleve a cabo la reacción, para que este tipo de reacciones se encuentren favorecidas entrópicamente.

MacGillivray ha apuntado recientemente el “despertar del sólido”, [43] donde describe un trabajo del Prof. García-Garibay y colaboradores, [44] quienes anteriormente habían demostrado que la ruptura de un enlace carbono-carbono en estado sólido puede ser un proceso reversible, esto fundamentalmente se debe a que los átomos están confinados y sujetos en ciertas posiciones de la celda, entonces estos enlaces pueden ser fácilmente formados de nuevo cuando la molécula vuelve al estado basal después de haber sido excitada.[45] Comparando esta situación en el estado líquido, donde los reactivos se encuentran posicionados de forma más aleatoria es más difícil regenerar este enlace. En el artículo descrito por el Prof. García-Garibay se muestra un raciocinio y diseño de Ingeniería de Cristales, basándose en la estructura molecular para predecir la forma de empaquetamiento llevando a cabo una fotodecarbonilación irreversible, evitándose la regeneración del enlace carbono-carbono. Esto se puede trasladar a que la Ingeniería de Cristales debe de utilizar tectones y sintones apropiados para construir estructuras cristalinas que faciliten una reacción. Es decir la búsqueda del binomio arreglo (atómico/molecular)/reactividad que propicie reacciones específicas, con altos rendimientos y que sean benignas para el ambiente.

Así que tratando de contestar el cuestionamiento de esta sección, ¿la Ingeniería de Cristales puede ser una buena aproximación para resolver la reactividad en fase sólida?, definitivamente si, es un reto que se encuentra incipientemente desarrollándose, pero que ha dado alentadores resultados, aunque la pregunta no puede ser respondida de forma inmediata.

5.2 Planteamiento del problema e Hipótesis

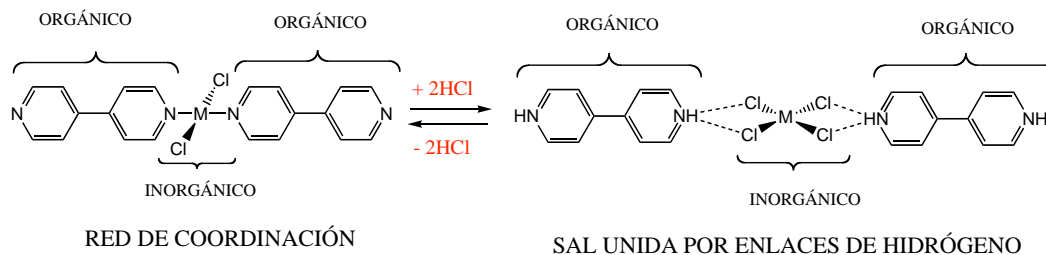


Esquema 5.3 Esquematización del punto de vista de que un enlace de hidrógeno puede ser visto como una incipiente transferencia de un protón

Steiner ha sugerido que la forma en que debe ser visto un enlace de hidrógeno es como una incipiente reacción de la transferencia de un protón. [46] Desde este punto de vista, un enlace de hidrógeno estable X-H---Y, es un estado “congelado” de una reacción donde se va a transferir un átomo de hidrógeno ver esquema 5.3, lo que significa que el enlace parcial H···Y se está estableciendo, y el enlace X-H se está debilitando.

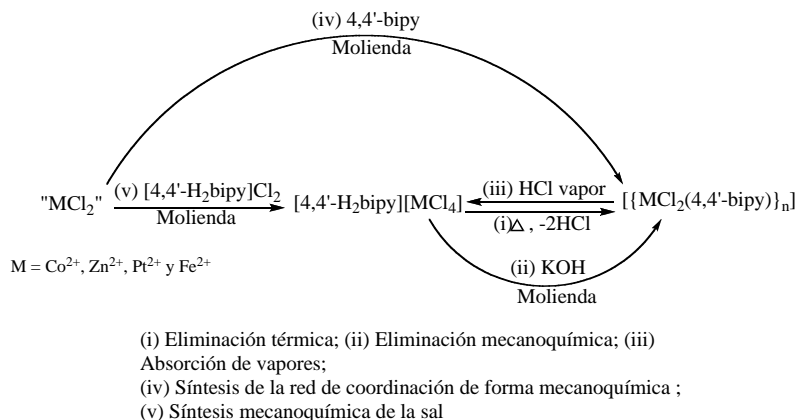
Ante esta situación, supongamos el siguiente sistema basado en componentes orgánicos e inorgánicos, donde la parte orgánica es un ligante exodentado divergente, como puede ser el 4,4'-Dipiridilo (4,4'-bipy), que tiene la particularidad de formar redes de coordinación en presencia de un centro metálico (cloruros metálicos) los cuales corresponderían al componente inorgánico, ver

esquema 5.4, o formar sales unidas por enlaces de hidrógeno, cuando este tectón orgánico se encuentra doblemente protonado, formando enlaces de hidrógeno con los cloros pertenecientes a clorometalatos que son el componente inorgánico,¹⁷ ver esquema 5.4.



Esquema 5.4 Transformación de fases de una red de coordinación a una sal unida por enlace de hidrógeno en estado sólido

Observando el esquema resalta la pregunta, ¿en este sistema el proceso de inserción o salida de dos moléculas de cloruro de hidrógeno es reversible en estado sólido? La respuesta es si, aunque depende del metal que se esté utilizando. Orpen y colaboradores han demostrado elegantemente que mediante el uso de métodos mecanoquímicos, reacciones gas-sólido y tratamiento químico y térmico, existen transformaciones de una fase a otra, caracterizadas por patrones de difracción de rayos X de polvos y análisis elemental, como se muestra en el esquema 5.5. [47]. En este trabajo se ha propuesto que estas reacciones dependen de la labilidad de los enlaces M-N, N-H y Cl-M, para llevar a cabo la inserción o salida de moléculas de HCl, y esto en gran medida depende de la naturaleza del ión metálico.



Esquema 5.5 Estrategias utilizadas por Orpen para demostrar la transformación de fases en estado sólido

¹⁷ Estas interacciones ya han sido descritas en el capítulo 4, donde tectones moleculares iónicos son utilizados para construir materiales cristalinos unidos por enlaces de hidrógeno.

Los beneficios que conllevan este tipo de reacciones, es que su conversión es del 100% para los metales de la primera serie, se llevan a cabo a temperatura ambiente, son reacciones sin disolvente (o en presencia de una gota). En el caso de los sistemas con hierro, por medio de métodos mecanoquímicos se puede evitar la oxidación de Fe(II) a Fe(III), ya que se reporta que en la síntesis en disolución este proceso es inevitable.[48] Se puede obtener de forma selectiva la obtención de un solo polimorfo (monoclínico Pnma) en la generación de redes de coordinación Zn(II), ya que en disolución se obtienen los sistemas monoclínico Cc y ortorrómbico Pnma.[49] Adicionalmente, con estas estrategias puede ser una forma más sencilla de obtener redes de coordinación, ya que para su formación en algunos casos requieren de condiciones más drásticas, como puede ser el caso de reacciones hidrotérmicas. [50]

Se sugiere que estas reacciones esten controladas primordialmente por efectos termodinámicos (por ejemplo formación o pérdida de moléculas de HCl, formación o ruptura de enlaces metal-ligante, formación de interacciones supramoleculares tales como los arreglos de enlaces de hidrógeno, o la formación de KCl). [47b] Y como se había mencionado antes, para que se lleven a cabo este tipo de reacciones depende de la labilidad del centro metálico, ya que la reacción con platino, las acciones de molienda ya sea partiendo de PtCl_2 o $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ en presencia de [4,4-bipy] ó [4,4-H₂bipy] no fueron suficientes para obtener estas transformaciones, aunque por reacción térmica partiendo de [4,4'-H₂bipy][PtCl₄] se eliminan dos equivalentes de HCl formando la red de coordinación $[\{\text{PtCl}_2(4,4'\text{-bipy})\}_n]$.

Existe controversia sobre si este tipo de reacciones son genuinamente reacciones en estado sólido, ya que se ha observado que en el intercambio de anión en redes de coordinación $[\{\text{Ag}(4,4'\text{-bipy})(\text{X})\}_n]$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$ y BF_4^-), mediante acciones de molienda se observa la formación de la nueva fase, la cual se sugiere es mediante la redisolución de la fase inicial. [51]

5.3 Obejtivos Particulares

Demostrar que la transformación de fases sólidas, por medio de acciones mecanoquímicas (molienda) y reacciones gas-sólido, de una sal unida por enlaces de hidrógeno del tipo N-H---Cl_nM a una red de coordinación es un proceso reversible, mediante la ruptura o inserción de dos moléculas de HCl basados en el sistema mostrado en el esquema 5.5, utilizando iones metálicos Pd(II) y Pb(II).

5.4 Parte Experimental¹⁸

¹⁸ Este trabajo lo realicé en la Universidad de Bristol durante una estancia de cinco meses (2007), bajo la asesoría del Prof. Guy A. Orpen, y es una continuación del trabajo descrito en la referencia 47(b). Repetí reacciones hechas previamente en el grupo de trabajo del profesor Orpen, específicamente con los metales Pd y Pb (los cuales utilizaron PdCl_2 , $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ y PbCl_2 como reactivos de partida, a partir del esquema 5.5). Los resultados que habían obtenido con estos dos metales no fueron los esperados, ya que en los patrones de polvos de las reacciones se encontraban en muchos casos incompletas. Probablemente por la poca labilidad del enlace Pd-Cl, o el enlace Pb-Cl es muy fuerte para ser activado por acciones mecanoquímicas (molienda).

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados como fueron recibidos. Los reactivos son marca Sigma-Aldrich, Fischer Chemicals ó Strem Chemicals, los disolventes JT Baker.

Los productos fueron caracterizados por análisis elemental y difracción de rayos X de polvos (las reacciones que se llevaron a cabo en estado sólido). Los análisis elementales se llevaron a cabo en la Escuela de Química de la Universidad de Bristol, en el departamento de Servicios Microanalíticos.

Los datos de difracción de rayos X de polvos fueron colectados en un aparato Bruker-AXS Lynx Eye, monocromador de grafito, con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 293 K. Todas las mediciones 2θ fueron tomadas entre 5° y 40° .

Los patrones de difracción de rayos X de polvos calculados fueron simulados de los datos de difracción de rayos X de monocristal usando el software Mercury 1.1.2.[52] Los patrones calculados fueron obtenidos de la base de datos CSD, versión 5.30, enero 2009.¹⁹

- **Cloruro de 4,4'-bipiridinio, [4,4'-H₂-bipy][Cl]₂**. Se ponen 1.5 g (9.60 mmol) de 4,4'-Dipiridinio en 20 ml de agua destilada, se calienta a ebullición. Se le agrega gota a gota 5 ml de HCl_{conc}. Se reduce el volumen a menos de un tercio del original. Se obtiene un sólido blanco, el cual se lavó con agua fría y etanol al vacío, se obtuvieron 2.02 g (rendimiento 91.45%). C₁₀H₁₀N₂Cl₂: Calc. C,52.42; H,4.40 y N,12.23. Encontrado C,52.448; H,4.484 y N,12.407.

- **Dicloro-bis-acetonitrilo paladio(II), [PdCl₂(CH₃CN)₂]**. Se ponen en reflujo de acetonitrilo (100 ml), 300 mg (1.70 mmol) de PdCl₂ por quince minutos. Se disminuye el volumen a menos de un tercio del volumen original, obteniéndose un sólido amarillo. Se seca al vacío y se lava con agua y etanol, se obtuvieron 388.65 mg (rendimiento 88.65%). C₄H₆Cl₂N₂Pd: Calc. C,18.52; H,2.33 y N,10.80. Encontrado C,18.768; H,2.374 y N,10.691.

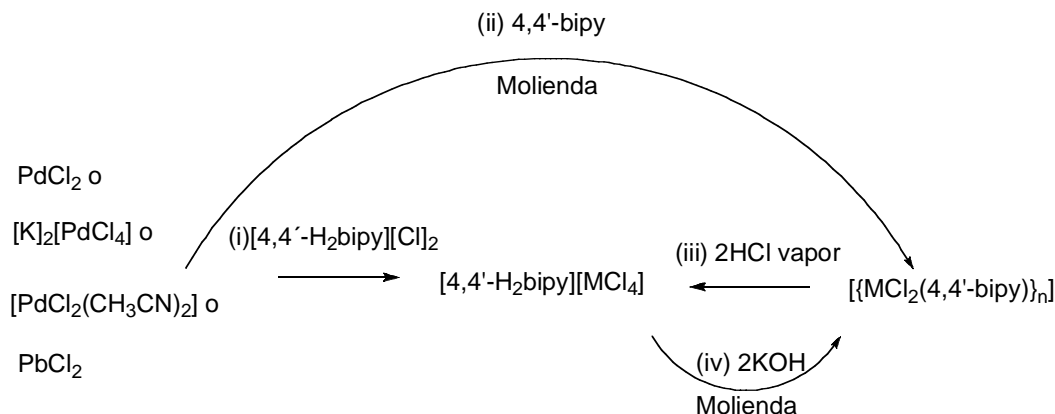
Las reacciones en estado sólido utilizando compuestos que contienen Pd(II) y Pb(II), se hicieron basadas en el siguiente esquema 5.6.²⁰

Las reacciones por acciones mecanoquímicas, incisos (i) y (ii), se llevaron a cabo por molienda en un mortero de ágata, utilizando en cantidades estequiométricas los reactivos. En algunos casos se observaron cambios de coloración, pero en otros no era tan evidente, así que la molienda se hizo en promedio dos minutos por reacción. En algunas reacciones mecanoquímicas se agregaron una o dos gotas de acetonitrilo con el fin de aumentar la lubricación de las fases

¹⁹ ABIXAL, HIQWEJ02, UBOCIX, UBOCOD, XEJDUL, XEYSIE, YIDSAF

²⁰ En el proceso del inciso (i) partiendo de [K]₂[PdCl₄], se omitió en el esquema la formación de dos moléculas de KCl. En el proceso del inciso (iv) se omitió en el esquema la formación dos moléculas de H₂O y dos moléculas de KCl. La presencia de KCl se corrobora con la presencia de un pico alrededor de $2\theta = 28$ en los patrones de polvos.

cristalinas para facilitar la reacción. El proceso (iii), se llevó a cabo poniendo la red de coordinación correspondiente (en un vial abierto), dentro de un desecador cerrado, lleno de vapores de HCl por un promedio de 24 h, o hasta que se observara un cambio de coloración. Para el proceso (iv), se coloca la cantidad requerida de KOH previamente molida en un mortero junto con la sal correspondiente, y se muele rápidamente para evitar que el KOH absorba agua. Los polvos obtenidos de estas reacciones, se estudiaron por análisis elemental y difracción de rayos X de polvos, comparando estos con un patrón calculado, para observar si la reacción había procedido.



Esquema 5.6 Reacciones en estado sólido de sistemas basados de Pd(II) y Pb(II) hechas en este capítulo

Obtención de [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante el inciso (ii) basado del esquema 5.6.

Mediante PdCl₂ (1). Se ponen a moler 88.71mg (0.5mmol) de PdCl₂ en presencia de 4,4'-bipy 78.09mg (0.5mmol). Hubo un pequeño cambio de color a café ladrillo. La muestra se dejó 24 h en un horno a 35° C a alto vacío. C₁₀H₈N₂PdCl₂: Calc. C,36.01; H,2.42 y N,8.40. Encontrado C,34.247; H,2.405 y N,8.056.

Mediante [PdCl₂(CH₃CN)₂] (2). Se ponen a moler 129.71mg (0.5mmol) de [PdCl₂(CH₃CN)₂] en presencia de 4,4'-bipy 78.09mg (0.5mmol). La muestra se dejó 24 h en un horno a 35° C a alto vacío. C₁₀H₈N₂PdCl₂: Calc. C,36.01; H,2.42 y N,8.40. Encontrado C,39.129; H,3.426 y N,12.770.

Mediante K₂[PdCl₄] (3). Se ponen a moler 163.21mg (0.5mmol) de K₂[PdCl₄] en presencia de 4,4'-bipy 78.09mg (0.5mmol). No hubo cambio de color. La muestra se dejó 24 h en un horno a 35° C a alto vacío. C₁₀H₈N₂PdCl₄K₂: Calc. C,24.89; H,1.67 y N,5.80. Encontrado C,24.561; H, 1.792 y N, 5.912.

Obtención de [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante el inciso (ii) basado del esquema 5.6.

Mediante PbCl₂ (4). Se ponen a moler 139.05mg (0.5mmol) de PbCl₂ en presencia de 4,4'-bipy 78.09mg (0.5mmol). No hubo cambio de color. La muestra se dejó 24 h en un horno a 35°

C a alto vacío. $C_{10}H_8N_2PbCl_2$: Calc. C,27.66; H,1.86 y N,6.45. Encontrado C,27.860; H,1.962 y N,6.673.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PdCl₄] mediante el inciso (i) basado del esquema 5.6.

Mediante PdCl₂ (5). Se ponen a moler 88.71 mg (0.5mmol) de PdCl₂ en presencia de [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ 114.5 mg (0.5mmol) se agregaron dos gotas de CH₃CN y se amasaron las fases aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Hubo un cambio de color a naranja café. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}N_2PdCl_4$: C, 29.55; N, 6.89; H, 2.48%. Encontrado C,30.454; H,2.546 y N,6.843.

Mediante *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] (6). Se ponen a moler 100mg (0.38mmol) de [PdCl₂(CH₃CN)₂] en presencia de [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ 88.27mg (0.38mmol), se agregaron dos gotas de CH₃CN y se amasaron las fases aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Hubo un cambio de color a amarillo ocre. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}N_2PdCl_4$: C, 29.55; N, 6.89; H, 2.48%. Encontrado C,31.535; H,2.821 y N,8.330.

Mediante K₂[PdCl₄] (7). Se ponen a moler 163.21mg (0.3mmol) de K₂[PdCl₄] en presencia de [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ 70.15mg (0.3mmol) se agregaron dos gotas de CH₃CN y se amasaron las fases aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Hubo un cambio de color a amarillo ocre. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}N_2PdCl_6K_2$: C, 21.62; N, 5.04; H, 1.81. Encontrado C, 21.854; N, 4.904 y H,1.819.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PbCl₄] mediante el inciso (i) basado del esquema 5.6.

Mediante PbCl₂ (8). Se ponen a moler 100mg (0.35mmol) de PbCl₂ en presencia de [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ 82.39mg (0.35mmol) se agregaron dos gotas de CH₃CN y se amasaron las fases aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Hubo un cambio de color a amarillo pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}N_2PbCl_4$, Calc: C,23.68; H,1.99 y N,5.52. Encontrado C,23.860; H,1.973 y N,5.330.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PdCl₄] mediante el inciso (iii) basado en el esquema 5.6. Se toman aproximadamente 50 mg de cada uno de las redes de coordinación (1), (2) y (3), obtenidos mediante las acciones del inciso (ii) basados en el esquema 5.6.

Obtención de [4,4'-H₂-bipy][PdCl₄] (9). Se pone el compuesto (1) en un desecador saturado con vapores de HCl_{conc} por 24 h, se obtiene un sólido café claro. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}Cl_4N_2Pd$: Calc. C,29.55; H,2.48 y N,6.89. Encontrado C,29.155; H,2.572 y N,6.882.

Obtención de [4,4'-H₂-bipy][PdCl₄] (10). Se pone el compuesto (2) en un desecador saturado con vapores de HCl_{conc} por 24 h, se obtiene un sólido amarillo ocre. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. $C_{10}H_{10}Cl_4N_2Pd$: Calc. C,29.55; H,2.48 y N,6.89. Encontrado C,29.974; H,2.558 y N,7.103.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PdCl₄] (11). Se pone el compuesto (3) en un desecador saturado con vapores de HCl_{conc} por 24 h, se obtiene un sólido amarillo ocre. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₁₀Cl₆K₂N₂Pd: Calc. C,21.62; H,1.81 y N,5.04. Encontrado C,22.273; H,1.937 y N,5.112.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PbCl₄] mediante el inciso (iii) basado en el esquema 5.6. Se toman aproximadamente 50 mg de la red de coordinación (4) obtenido de las acciones del inciso (ii) basados en el esquema 5.6.

Obtención de [4,4'-H₂bipy][PbCl₄] (12). Se pone el compuesto (4) en un desecador saturado con vapores de HCl_{conc} por 24 h, se obtiene un sólido amarillo pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₁₀Cl₄N₂Pb: Calc. C,23.68; H,1.99 y N,5.52. Encontrado C,23.118; H,1.941 y N,5.255.

Obtención de la red de coordinación [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante el inciso (iv) basado en el esquema 5.6. Se utilizan las sales (5), (6) y (7) obtenidas de las acciones del inciso (i), basados del esquema 5.6.

Obtención de [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] (13). Se ponen a moler 70 mg (0.17mmol) de la sal (5) en presencia de KOH 19.33mg (0.34mmol) por aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Se obtiene un sólido anaranjado pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₈Cl₄K₂N₂Pd: Calc. C,24.89; H,1.67 y N,5.80. Encontrado C,24.723; H,2.447 y N,5.634.

Obtención de [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] (14). Se ponen a moler 70 mg (0.17mmol) de la sal (6) en presencia de KOH 19.33mg (0.34mmol) por aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Se obtiene un sólido anaranjado pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₈Cl₄K₂N₂Pd: Calc. C,24.89; H,1.67 y N,5.80. Encontrado C,24.354; H,2.598 y N,5.628.

Obtención de [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] (15). Se ponen a moler 70mg (0.17mmol) de la sal (7) en presencia de KOH 19.33mg (0.34mmol) por aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Se obtiene un sólido naranja pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₈Cl₆K₄N₂Pd: Calc. C,19.01; H,1.28 y N,4.43. Encontrado C,16.976; H,2.100 y N,3.894.

Obtención de la red de coordinación [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante el inciso (iv) basado en el esquema 5.6. Se utilizan las sales (8), obtenidas de las acciones del inciso (i), basados del esquema 5.6.

Obtención de [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] (16). Se ponen a moler 70mg (0.17mmol) de la sal (8) en presencia de KOH 19.33mg (0.34mmol) por aproximadamente dos minutos en un mortero de ágata. Se obtiene un sólido amarillo pálido. La muestra se dejó 24 h en un horno a 60° C a alto vacío. C₁₀H₈Cl₄K₂N₂Pb: Calc. C,20.59; H,1.38 y N,4.80. Encontrado C,19.740; H,1.689 y N,4.508.

5.5 Resultados

Las estructuras de las sales unidas por enlaces de hidrógeno $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$ y $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PbCl}_4]$ se encuentran reportadas,[53, 54] y se muestran en las figuras 5.4 y 5.5.



Figura 5.4 Estructura en forma de cinta de la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$

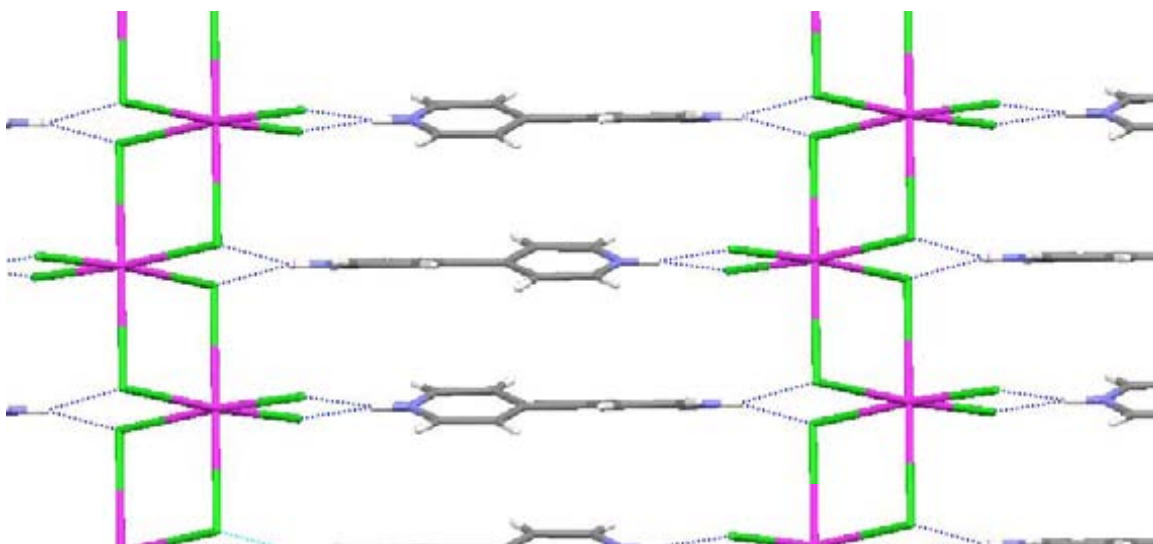


Figura 5.5 Estructura 2D de la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PbCl}_4]$

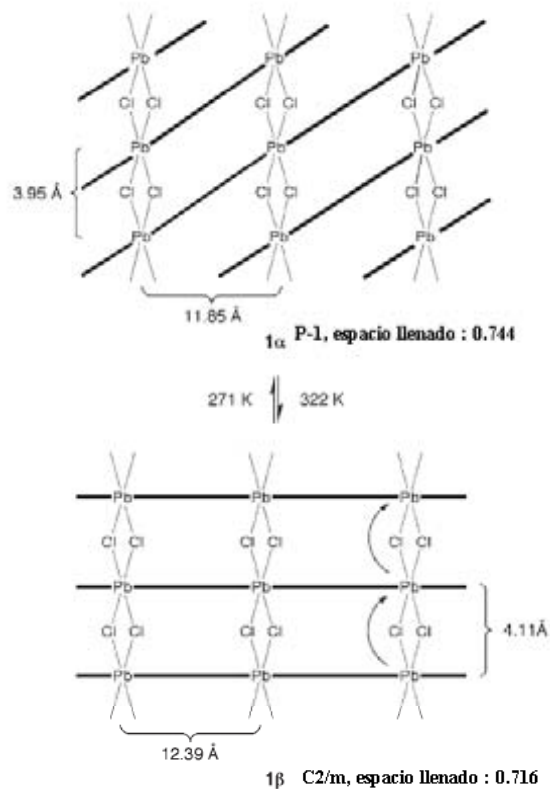


Figura 5.6 Transformación topotáctica de la fase 1α a 1β

La red de coordinación del compuesto $[\{\text{PdCl}_2(4,4'\text{-bipy})\}_n]$ no ha sido reportada. Por otro lado la síntesis de la red $[\{\text{PbCl}_2(4,4'\text{-bipy})\}_n]$, ha sido descrita mediante condiciones hidrotérmicas, poniendo en un recipiente sellado PbCl_2 y 4,4'-bipy a 130°C por 24 h, obteniéndose cristales transparentes tipo bloque triclinicos P-1. [50c] Por otra parte, Englert ha reportado que estas redes de coordinación de plomo, presentan transiciones topotácticas reversibles con retención de la cristalinidad en función de la temperatura, ver figuras 5.6 y 5.7. [55]

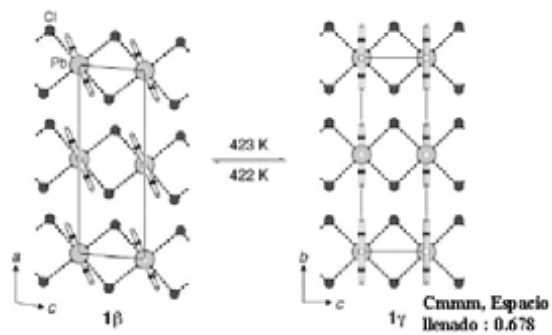


Figura 5.7 Transformación topotáctica de la fase 1β a 1γ

A bajas temperaturas, estas redes presentan la simetría más baja (fase 1 α), y conforme se aumenta la temperatura existe un rearrreglo atómico a la simetría más alta observada para la fase 1 γ . En la tabla 5.1, se muestran las distancias Pb---Pb más cortas y más largas dependiendo de la fase, así como el espacio ocupado.

Tabla 5.1. Distancias interatómicas Pb---Pb más cortas y largas observadas, así como el espacio ocupado según la fase

Fase	Distancia Pb---Pb más corta [Å]	Distancia Pb---Pb más larga [Å]	Espacio ocupado
1 α (P-1)	3.95	11.85	74.4%
1 β (C2/m)	4.11	12.39	71.6%
1 γ (Cmmm)	4.09	12.33	67.8%

En el trabajo de Englert, se reporta que a temperatura ambiente se observa la fase cristalina 1 β , por lo tanto será la fase utilizada para compararla con los resultados de rayos X de polvos de las redes de coordinación obtenidas por reacciones en estado sólido.

5.5.1 Obtención de sales [4,4'-H₂bipy][MCl₄] (M = Pd(II) y Pb(II)) mediante síntesis mecanoquímica (inciso (i)) y por absorción de vapores de HCl (inciso (iii))

Se llevaron a cabo las reacciones de síntesis mecanoquímica, basados en el esquema 5.6 mediante el inciso (i), moliendo a mano en un mortero de ágata, partiendo de PdCl₂ (**5**), *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] (**6**), [K]₂[PdCl₄] (**7**) ó PbCl₂ (**8**) en presencia de la sal [4,4'-H₂bipy][Cl]₂. Los valores de análisis elemental para (**5**) y (**6**) se encuentran arriba de lo esperado, ya que durante la molienda se agregaron dos gotas de CH₃CN, lo que puede sugerir que se encuentra trazas de disolvente en el sólido. Para (**7**) y (**8**) los valores de análisis elemental ajustan satisfactoriamente. La obtención de sales por medio de absorción de vapores de HCl partiendo de las redes de coordinación [MCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante el inciso (iii) del esquema 5.6, corresponden a los polvos (**9**) partiendo de (**1**), (**10**) partiendo de (**2**), (**11**) partiendo de (**3**) y (**12**) partiendo de (**4**). Los valores de análisis elemental de estas reacciones ajustan satisfactoriamente con lo esperado.

Los patrones de difracción de los polvos de las sales (**5**), (**6**), y (**7**), se compararon con el patrón calculado [4,4'-H₂bipy][PdCl₄], y estos patrones se muestran en las figuras 5.8-5.10. Para la sal (**8**) se usó como patrón [4,4'-H₂bipy][PbCl₄] y esto se muestra en la figura 5.11. En las figuras también se encuentran los patrones correspondientes a las reacciones de los polvos (**9**), (**10**), (**11**) y (**12**).

En la figura 5.8, se presenta los patrones de las reacciones de los polvos (**5**) y (**9**). En el caso de (**5**), se observa que el patrón difiere en algunos picos con el patrón calculado. En esta misma figura se añadió el patrón correspondiente a *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂], que al compararlo con (**5**) presentan picos parecidos, lo que puede sugerir que en la reacción, al agregarle gotas de CH₃CN se pudieron haber coordinado moléculas de acetonitrilo al centro Pd(II), por la acción de molienda, quedando *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] sin reaccionar, lo que concuerda con los valores de

análisis elemental de (5) más arriba de lo esperado, y con esto se puede argumentar que la reacción no procedió por completo.

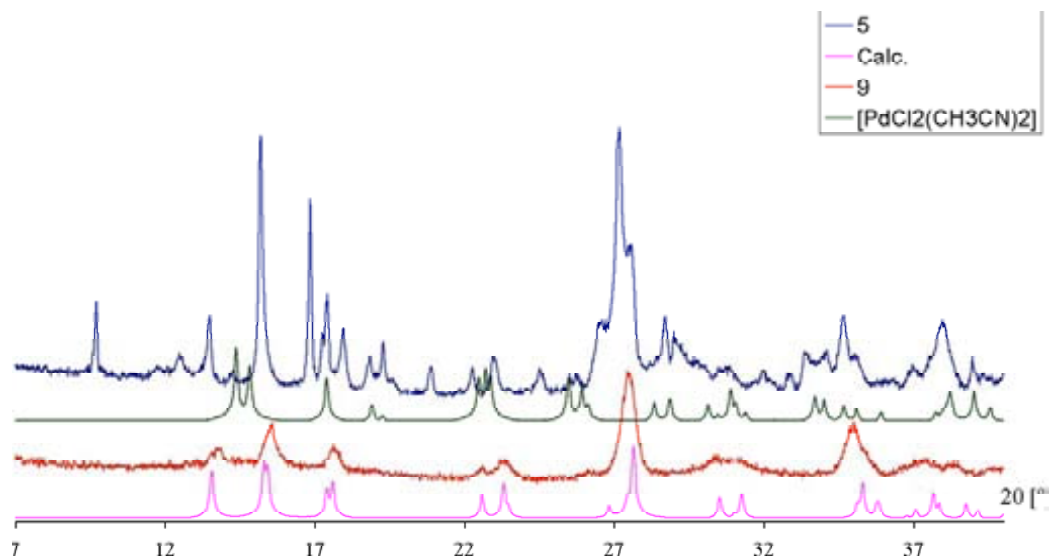


Figura 5.8 Patrones de polvos para la obtención de $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$ mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de PdCl_2

En el caso del patrón de (9), el patrón es muy parecido al patrón calculado y esto es probablemente debido a que, exponiendo la red $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ en un medio rico de vapores de HCl, esto promueva la formación completa de la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$.

En la figura 5.9 se muestran los patrones de polvos de las sales (6) y (10), comparándolos con los patrones calculados *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ y $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$. El patrón de (6) muestra que la reacción no se ha llevado a cabo por completo, comparándolo con *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, ya que aún queda material de partida sin reaccionar, por esta razón los valores de análisis elemental están arriba de lo esperado. La sal (10), presenta un gran avance en la reacción y se puede considerar que se encuentra completa, ya que no se encuentra presencia de material de partida y los picos con el patrón calculado ajustan bien. Nuevamente se puede comentar que el medio rico de vapores de HCl promueve la formación de la sal.

En la figura 5.10 se muestran los patrones de polvos de las sales (7) y (11). Al moler $[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]$ en presencia de $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{Cl}]_2$ (polvo (7)), se espera la formación de la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$ y dos moléculas de KCl. Comparando el patrón del polvo (7) con el patrón calculado se observa que no coinciden. En $2\theta = 28.562$ donde se espera el pico correspondiente a la formación de KCl, es de muy baja intensidad lo que sugiere que la reacción ha procedido muy poco.

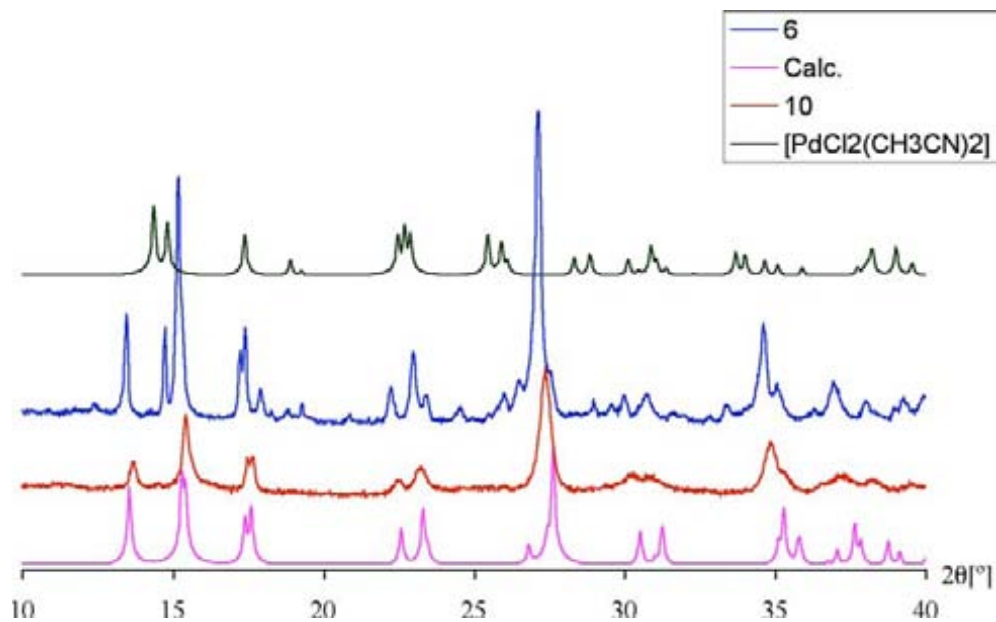


Figura 5.9. Patrones de polvos para la obtención de $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$ mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

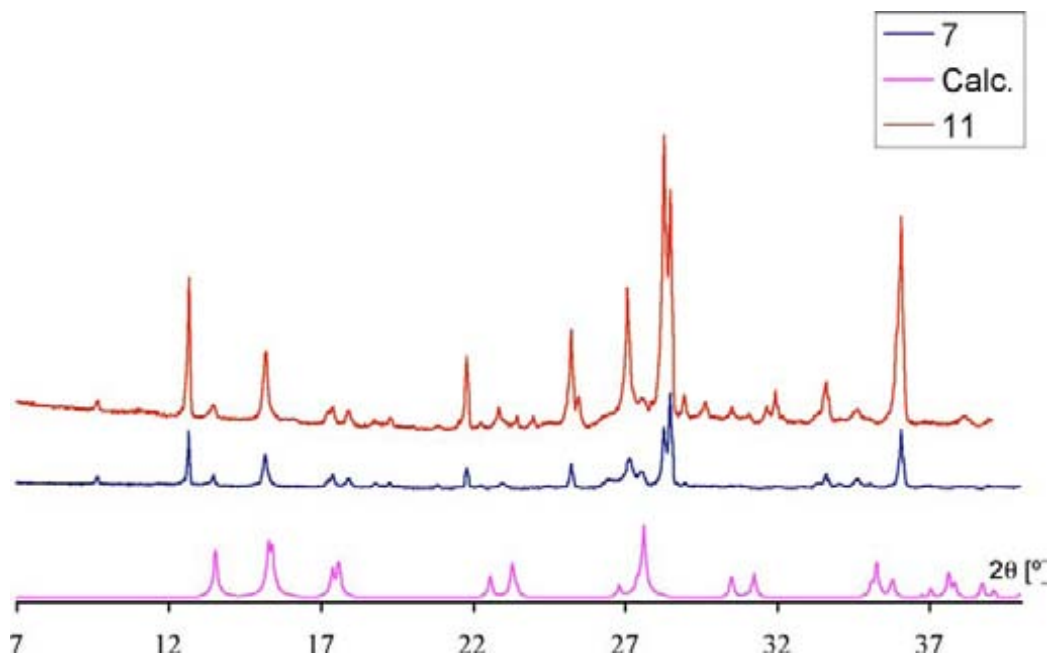


Figura 5.10 Patrones de polvos para la obtención de $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PdCl}_4]$ mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de $[\text{K}_2][\text{PdCl}_4]$

Observando los patrones de los polvos (**7** y **11**), se observa la presencia de picos en aproximadamente en $2\theta = 12.5, 21.5, 25, 28, 36,$ y al compararlos con el patrón calculado de

$[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]^{21}$, se observa que existe mucho material de partida, debido a que estos picos son muy intensos. En ambos casos las reacciones han procedido muy poco.

En la figura 5.11 se muestran los patrones de polvos de las sales (8) y (12). Al comparar los patrones de estos dos polvos con el calculado, se observan más picos de los esperados, lo que indica que queda mucho PbCl_2 sin reaccionar. Esto es corroborado, ya que en aproximadamente $2\theta = 23, 25, 32$ y 36 , se encuentran picos de gran intensidad característicos del patrón PbCl_2^{22} . En ambos casos la reacciones han procedido, pero no se ha llegado por completo a la formación de la sal.

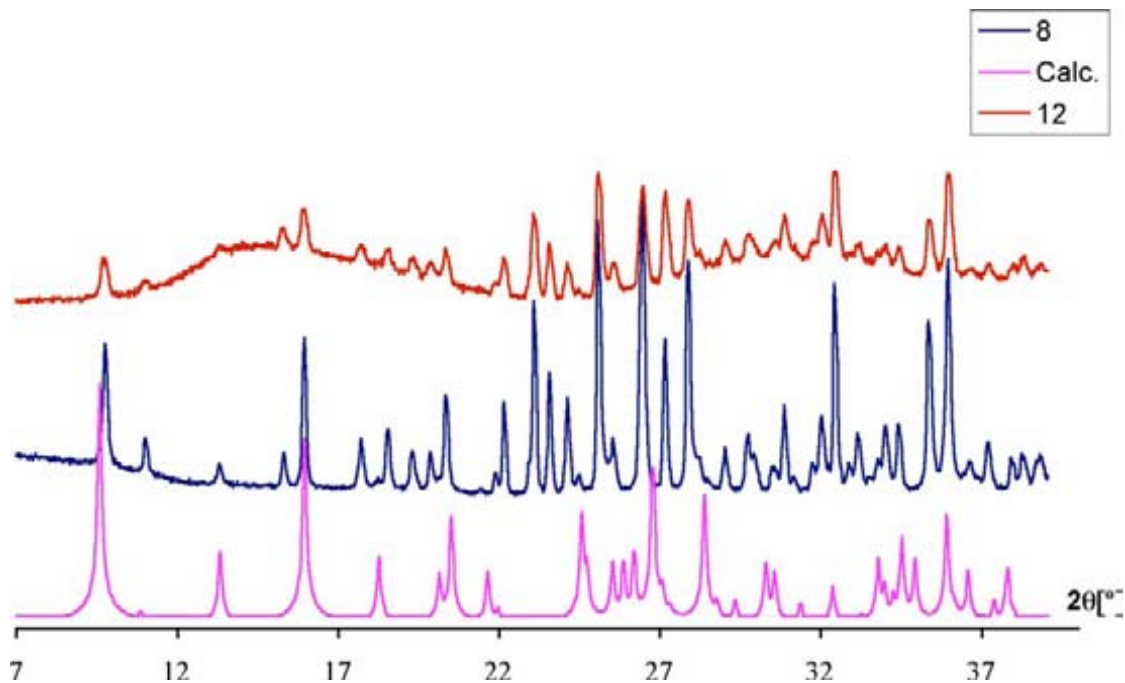


Figura 5.11 Patrones de polvos para la obtención de $[\text{4,4}'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{PbCl}_4]$ mediante los incisos (i) y (iii) partiendo de PbCl_2

5.5.2 Obtención de las redes $[\text{MCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ ($\text{M} = \text{Pd(II)}$ y Pb(II)) mediante síntesis mecanoquímica (inciso (ii)) y por eliminación mecanoquímica usando una base (inciso (iv))

²¹ Se utilizó el patrón calculado reportado en la tesis A. K. Inge, Tesis de Maestría, University of Bristol, Reino Unido, 2007. Se encuentran en el apéndice C.

²² Se utilizó el patrón calculado reportado en la tesis A. K. Inge, Tesis de Maestría, University of Bristol, Reino Unido, 2007. Se encuentran en el apéndice C.

Se llevaron a cabo las reacciones de síntesis mecanoquímica basados en el esquema 5.6 mediante el inciso (ii), moliendo a mano en un mortero de ágata 4,4'-bipy, en presencia de PdCl₂ (**1**), *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] (**2**), [K]₂[PdCl₄] (**3**) ó PbCl₂ (**4**). Los valores de análisis elemental para (**1**) y (**2**) no ajustan con lo esperado, en el caso de (**2**), los valores se encuentran más arriba de lo esperado lo que sugiere que queda *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] sin reaccionar. Para (**3**) y (**4**) los valores de análisis elemental ajustan satisfactoriamente. La obtención de las redes por medio de síntesis mecanoquímica en presencia de KOH partiendo de las sales [4,4'-H₂bipy][MCl₄] mediante el inciso (iv) del esquema 5.6, corresponden a los polvos (**13**) partiendo de (**5**), (**14**) partiendo de (**6**), (**15**) partiendo de (**7**) y (**16**) partiendo de (**8**). Los valores de análisis elemental de estas reacciones ajustan satisfactoriamente con lo esperado, a excepción de (**1**).

Los patrones de difracción de los polvos de las redes (**1**), (**2**), y (**3**), se compararon con los patrones de los polvos (**13**), (**14**) y (**15**) y estos patrones se muestran en las figuras 5.12-5.14. Para la sal (**4**) se usó como patrón calculado [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] (C2m), y esto se muestra en la figura 5.15, en esta figura también se incluye el patrón de (**16**).

En la figura 5.12, se presenta los patrones de las reacciones de los polvos (**1**) y (**13**).

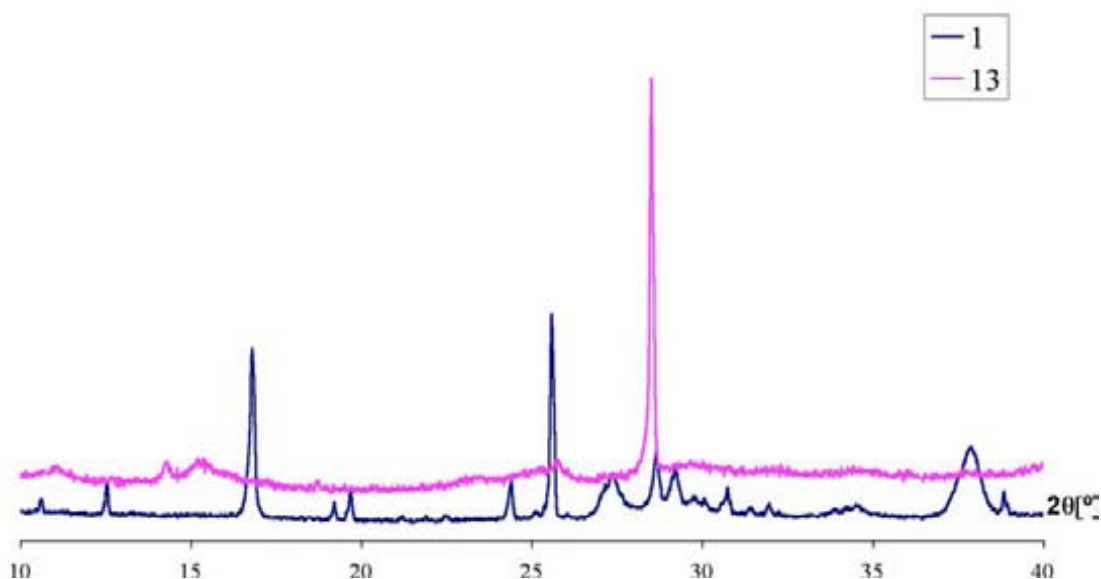
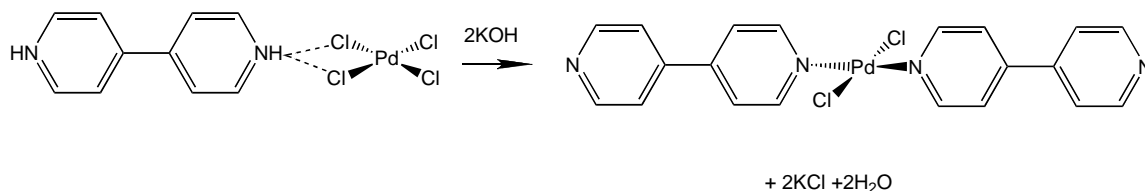


Figura 5.12 Patrones de polvos para la obtención de [PdCl₂{4,4'-bipy}_n] mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de PdCl₂

Comparando (1) con los patrones calculados de PdCl_2^{23} y 4,4'-bipy, se observa que hay material sin reaccionar. Aunque en el intervalo 28.679-2 θ -38.873, se observan picos que no corresponden a ninguno de los materiales de partida, lo que podría sugerir que es una fase cristalina diferente, aunque como no se tiene el patrón calculado de $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$, es difícil asignar esta fase cristalina a la red de coordinación.



Esquema 5.7 Formación de KCl como fuerza motriz de la red $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$

Para el patrón del polvo (13), partiendo de la sal (5) y haciéndola reaccionar con KOH, se espera la pérdida de dos moléculas de cloruro de hidrógeno, y la generación de dos equivalentes de KCl y dos equivalentes de agua, así también la formación de la red de coordinación, como se muestra en el esquema 5.7. El primer paso de la reacción sería la desprotonación de $[\text{4,4}'\text{-H}_2\text{bipy}]^{2+}$, seguido por la ruptura espontánea del enlace Pd-Cl. La formación de KCl se piensa puede asistir la reacción como una fuerza motriz termodinámica, debido a su alta entalpía reticular (-701 kJ/mol).[2] En $2\theta = 28.504$ se observa un pico de gran intensidad el cual es atribuido a KCl, lo que sugiere que aún la energía de formación de KCl, no es suficiente para compensar la formación de la red de coordinación $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$, ya que en el patrón de (13) no existen picos definidos que puedan indicar la presencia de una fase cristalina definida.

²³ Se utilizó el patrón calculado reportado en la tesis A. K. Inge, Tesis de Maestría, University of Bristol, Reino Unido, 2007. Se encuentran en el apéndice C.

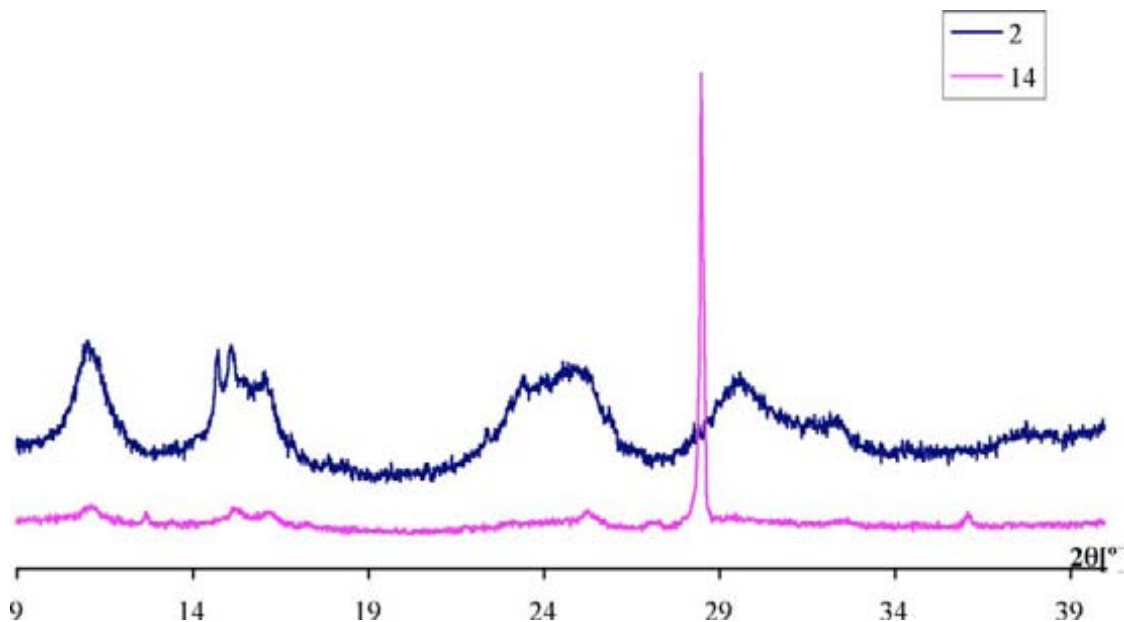


Figura 5.13. Patrones de polvos para la obtención de $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$

En la figura 5.13, se presenta los patrones de las reacciones de los polvos **(2)** y **(14)**.

Ambos patrones no muestran una fase cristalina definida, pero en el caso de **(2)** al mostrar valores de análisis elemental más altos de lo esperado se puede sugerir que existe *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ sin reaccionar. Para el patrón del polvo **(14)**, se observa nuevamente la formación de KCl ($2\theta = 28.504$), y que su formación no promueve la formación de la red.

En la figura 5.14, se presenta los patrones de las reacciones de los polvos **(3)** y **(15)**.

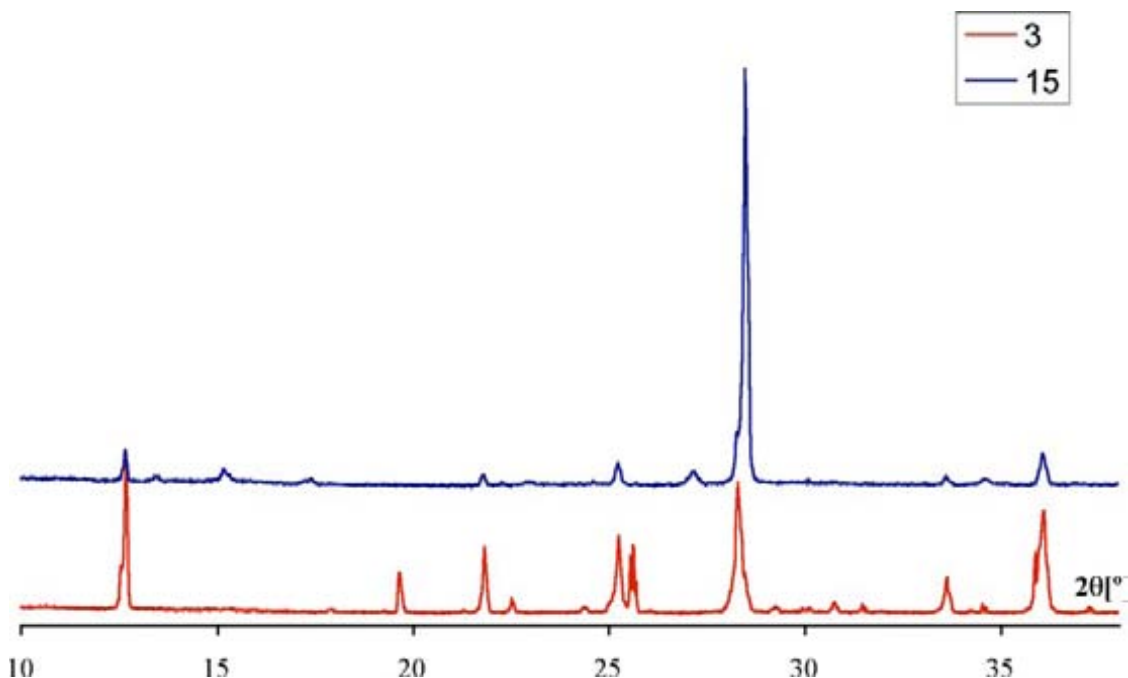


Figura 5.14 Patrones de polvos para la obtención de $[\text{PdCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de $[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]$

Comparando el patrón de polvos de **(3)** con el patrón calculado de $[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]$, indica que la reacción no ha procedido, ya que se encuentra el mismo patrón. La intensidad del pico en $2\theta = 28.520$ (KCl) es baja, lo que indica que la reacción no ha procedido. En el caso de **(15)**, el pico de gran intensidad en $2\theta = 28.523$ se puede atribuir a la formación de KCl, lo que indica nuevamente que la formación de cloruro de potasio no es la fuerza motriz de la reacción.

En la figura 5.15 se muestran los patrones de los polvos **(4)** y **(16)**. Al comparar el patrón de **(4)** con los patrones calculados de PbCl_2 y 4,4'-bipy, indican que existe mucho material de partida sin reaccionar. En el caso de **(16)** al compararlo con el patrón calculado $[\text{PbCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ (C2m), muestra que la reacción está procediendo, ya que algunos picos coinciden y la señal $2\theta = 28.776$, asignada a KCl presenta gran intensidad, aunque la reacción no se lleva a cabo por completo ya que aun hay presencia de PbCl_2 y 4,4'-bipy sin reaccionar.

5.6 Discusión de Resultados

El PdCl_2 es insoluble en agua, aunque en reflujo de acetonitrilo o benzonitrilo se forman complejos del tipo *trans*- $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$, los cuales se utilizan de materia prima para sustituir L por otro ligante L', debido a que estos ligantes son muy lábiles.[56] Por otra parte el $[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]$ es soluble en agua. Es ampliamente utilizado como materia de partida para obtener complejos de paladio debido al efecto *trans* que presenta.[57] En presencia de donadores de nitrógeno el Pd(II), debido a la ausencia de orbitales de baja energía del nitrógeno, este átomo donador se une casi exclusivamente de forma σ al centro metálico.

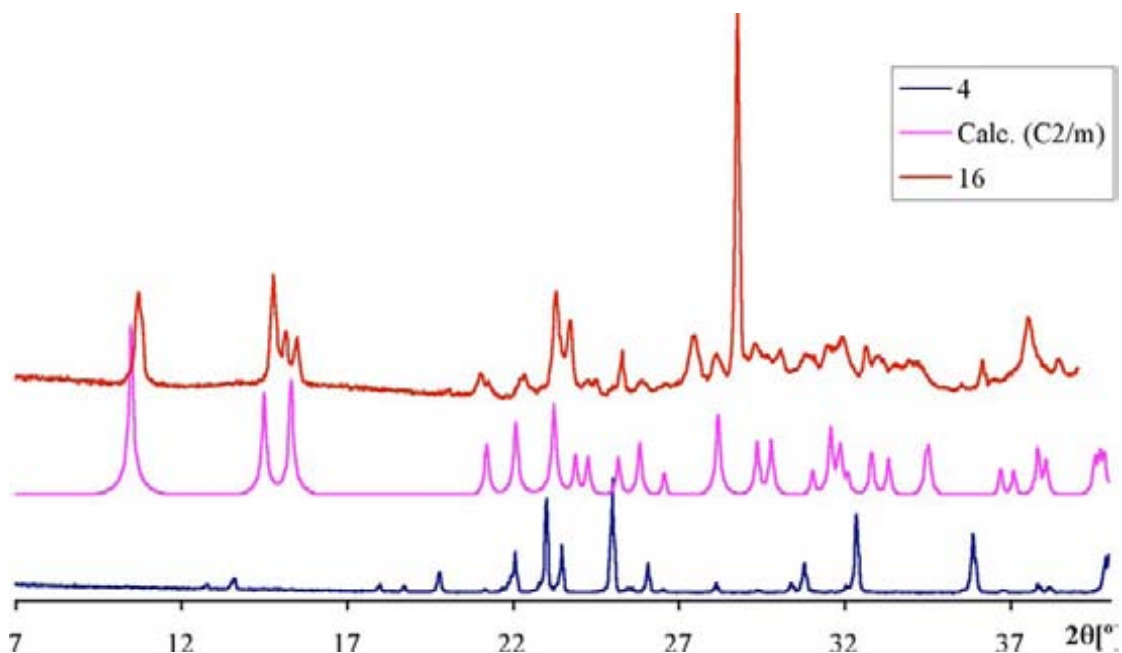


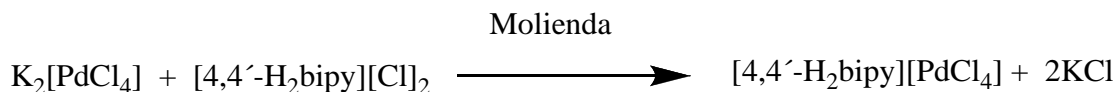
Figura 5.15 Patrones de polvos para la obtención de $[\text{PbCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ mediante los incisos (ii) y (iv) partiendo de PdCl_2

La reactividad de ligantes que contienen átomos de nitrógeno hacia centros de Pd(II), los posiciona a estos dentro de la serie espectroquímica con un bajo efecto *trans*. Aunque donadores de nitrógeno que pertenecen a heterociclos aromáticos, tienen la posibilidad de presentar efectos de retrodonación al centro metálico. [56] Rheingold ha reportado que la labilidad cinética de los enlaces de coordinación en estructuras supramoleculares que contienen metales de transición, disminuye conforme se pasa de la primera serie a la tercera. [58] Se ha observado que el enlace Pd(II)-py (py = piridina) en sistemas supramoleculares, es un enlace medianamente inerte cinéticamente hablando. Y en sistemas Pt(II)-py la inercia de este enlace es mayor comparándola con Pd(II)-py, [59] ya que Fujita ha mencionado que debido a la alta inercia del enlace Pt(II)-py, tiene que foto-labilizar el enlace para obtener sus arreglos supramoleculares. [59a]

Por otra parte el PbCl_2 es insoluble en agua. El PbCl_2 presenta una energía de formación de enlace Pb-Cl muy alta (303 kJ/mol). [60]

De las reacciones para obtener las sales de composición $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{MCl}_4]$ mediante el inciso (i) del esquema 5.6, partiendo de PdCl_2 , *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $[\text{K}]_2[\text{PdCl}_4]$ ó PbCl_2 en presencia de $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][\text{Cl}]_2$, en ninguno de los cuatro casos (sales **(5-8)**), se obtuvo la conversión total de la reacción. La formación de las sales usando como materias de partida PdCl_2 para formar **(5)**, *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ para formar **(6)** ó PbCl_2 para formar **(8)**, se basa en la formación de dos enlaces M-Cl, para que se forme el dianión $[\text{MCl}_4]^{2-}$, que funciona como aceptor del catión $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}]^{2+}$ para formar enlaces de hidrógeno N-H---Cl₂M. Aunque partiendo de *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, deben ser sustituidas dos moléculas de acetonitrilo por los cloruros. Probablemente las acciones de molienda en estas reacciones no sean suficientes para promover por completo la formación y ruptura de estos enlaces e interacciones, para que las

reacciones procedan por completo. Se pensaba que cuando se parte de $[K]_2[PdCl_4]$ en presencia de la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][Cl]_2$ para formar (7), se debe formar KCl durante la molienda, el cual se creía era el responsable de la fuerza motriz de la reacción como se muestra en el esquema 5.8. Sin embargo, en esta reacción existe muy poco avance, debido probablemente porque las acciones de molienda no son suficientes para promover la reacción de metátesis, ya en el patrón de difracción de rayos X de polvos se observa que el pico correspondiente a KCl es de muy baja intensidad.



Esquema 5.8 Reacción en estado sólido para obtener la sal (7)

La formación de las sales $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][MCl_4]$, a partir de la exposición de vapores de HCl usando las redes coordinación (polvos 1-4), ver inciso (iii) esquema 5.6, partiendo de (1) y de (2), las reacciones procedieron por completo para formar (9) y (10), ya que probablemente un medio rico de cloruro de hidrógeno, desplaza el equilibrio hacia la formación de las sales. Usando (3) y (4), las reacciones no ocurrieron por completo. Observando el patrón del polvo (3), que es proveniente de la reacción entre $[K]_2[PdCl_4]$ y 4,4'-bipy, muestra que queda mucha sal de paladio sin reaccionar, lo que indica que no se ha formado la red de coordinación, por esta razón no se puede formar la sal $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][PdCl_4]$ (11), exponiendo la red a vapores de HCl. Usando la red $[PbCl_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ polvo (4), y exponiéndola a vapores de HCl, no se forma por completo la sal (12), debido probablemente a que la distancia más corta entre una capa y otra en la red (C2m), es de 2.773 Å, ver figura 5.16, mientras que el diámetro de un ión cloruro es de 3.62 Å, lo que sugiere que moléculas de HCl no puedan difundirse al interior de la red para formar la sal, y la reacción sólo se esta llevando a cabo en la superficie.

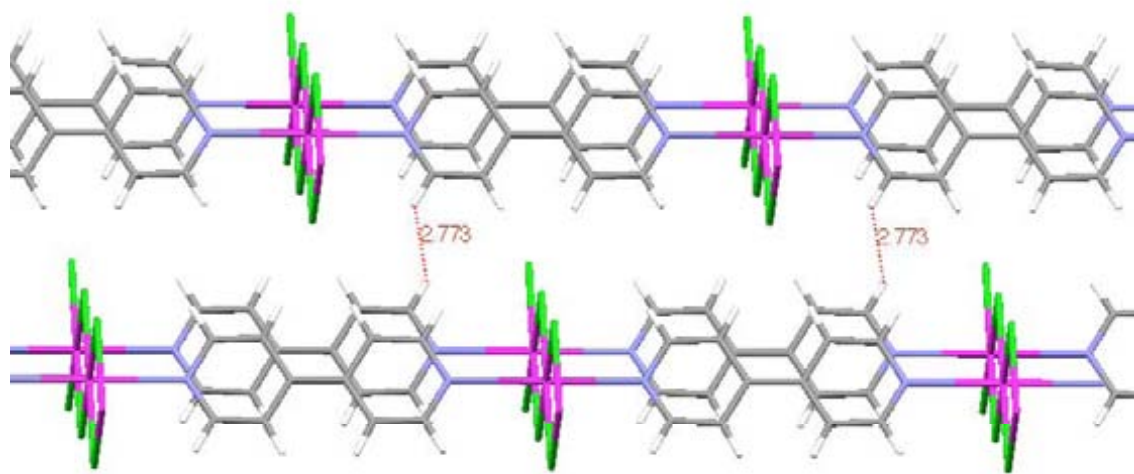
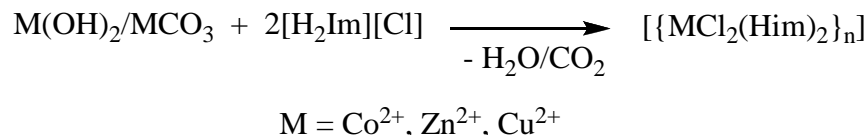


Figura 5.16. Distancia más corta entre capa y capa de la red $[PbCl_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ (C2m) (4)

Aunque Brammer ha reportado recientemente que la inserción de moléculas de HCl (utilizando gas de cloruro de hidrógeno anhidro), en redes de coordinación no porosas *trans-*

[CuCl₂(3-pyCl)₂] (pyCl = cloropiridina) para formar las sales [3-HpyCl]₂[CuCl₄] se lleva a cabo por completo.[28] Calculó que el espacio ocupado por la red es de 76.4%, comparado con el espacio ocupado de la red [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] (C2m) de 71.6%, lo que puede indicar que probablemente la formación de dos enlaces Pb-Cl (606 kJ/mol), es el principal impedimento para que se lleve a cabo la reacción para la formación de la sal [4,4'-H₂bipy][PbCl₄], más que la accesibilidad de moléculas de cloruro de hidrógeno al interior de la red. Orpen y colaboradores han publicado que para obtener mejores resultados en la obtención de sales mediante la inserción de moléculas de cloruro de hidrogeno a redes [{MCl₂(Him)₂}]_n (donde M = Zn²⁺, Co²⁺ y Cu²⁺; Him = imidazol), es utilizando gas HCl anhidro.[61]

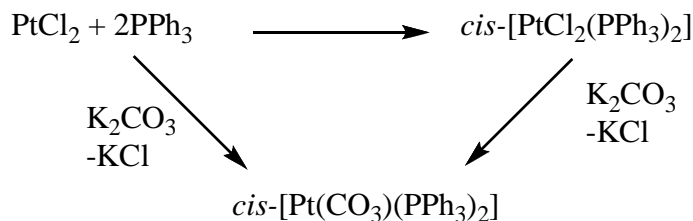
Para la obtención de redes [MCl₂{4,4'-bipy}_n], mediante la molienda de 4,4'-bipy en presencia de PdCl₂, *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂], [K]₂[PdCl₄] ó PbCl₂, inciso (ii) esquema 5.6, en ninguno de los casos se obtuvo la formación de las redes por completo (polvos **1-4**). Aunque en el caso de los polvos (**1**) y (**2**) (partiendo de PdCl₂ y *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂]), se puede argumentar que presentan una mayor reactividad que partiendo de [K]₂[PdCl₄] (polvo (**3**)), debido a que los patrones de los polvos (**1**) y (**2**), presentan un patrón diferente al patrón calculado del reactivo de partida, lo que indica cierta reactividad de los reactivos PdCl₂ y *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂] a la 4,4'-bipy. Aunque el patrón del polvo (**2**), al no presentar picos definidos, se piensa que puede existir una mezcla de fases cristalinas, donde probablemente se este formando la red, pero las acciones de molienda no son suficientes para promoverla. Utilizando [K]₂[PdCl₄] como material de partida la reactividad hacia la 4,4'-bipy es muy poca para formar (**3**), debido a que se debe formar la red de coordinación más dos moléculas de KCl, ver esquema 5.6, y la intensidad de la señal de KCl es de muy baja intensidad en el patrón de rayos X de polvos. Como se había mencionado anteriormente los donadores de nitrógeno presentan bajo efecto *trans* frente a centros de Pd(II), lo que podría ocasionar que no se favorezca la formación de la red. Por otro lado utilizando PbCl₂ para formar (**4**), la reacción está procediendo muy poco, lo que indica la poca reactividad de Pb(II) a hacia la 4,4'-bipy en acciones de molienda. Orpen también ha sugerido rutas alternas para la obtención de redes de coordinación en sistemas que contienen imidazol frente a metales de la primera serie de transición, usando carbonatos ó hidróxidos metálicos y moliéndolos en presencia de la sal [H₂Im][Cl], donde la formación de CO₂ ó H₂O, promueve la reacción,[59] ver esquema 5.9.



Esquema 5.9 Ruta alternativa para la obtención de redes, utilizando carbonatos/hidróxidos metálicos de la primera serie

Esto sugiere que se pueden utilizar PbCO₃ ó PbCO₃·Pb(OH)₂, como posibles candidatos de partida para formar las correspondientes redes [PbCl₂{4,4'-bipy}_n] en presencia de [4,4'-H₂bipy][Cl₂].

Se ha publicado que la obtención de compuestos de platino cis -[PtCl₂(PPh₃)₂] y cis -[Pt(CO₃)(PPh₃)₂], mediante molienda por “agitación” (descrito en la sección 5.1.3.1) presentan una gran conversión,[62] basado en el esquema 5.10.



Esquema 5.10 Rutas de obtención de complejos cis -[PtCl₂(PPh₃)₂] y cis -[Pt(CO₃)(PPh₃)₂] en ausencia de disolventes

Esta estrategia puede dar pauta para la obtención del precursor cis -[K]₂[PdCl₂(CO₃)], el cual probablemente se puede obtener a partir del método anterior usando [K]₂[PdCl₄] y K₂CO₃. El compuesto cis -[K]₂[PdCl₂(CO₃)] puede ser utilizado en presencia de la sal [4,4'-H₂bipy][Cl]₂, para tratar de obtener la red de coordinación, utilizando la estrategia descrita en el esquema 5.6. También se podría utilizar [Pd(CH₃COO)₂] en presencia de la sal de dipiridinio, la formación de dos equivalentes de CH₃COOH, podría favorecer la formación de la red de coordinación.

La formación las redes mediante la síntesis mecanoquímica en presencia de KOH partiendo de las sales [4,4'-H₂bipy][MCl₄] (sales **(5-8)**), inciso (iv) esquema 5.6, en ninguno de los casos la reacción ocurrió por completo para formar **(13-16)**, aunque cabe destacar que en todos los casos se observa la presencia del pico correspondiente a la formación de KCl con una gran intensidad, ver esquema 5.6, lo que indica que aún la formación de cloruro de potasio, no compensa la formación de la red de coordinación.

5.7 Conclusiones

- La formación de sales [4,4'-H₂bipy][MCl₄] mediante acciones de molienda partiendo de [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ en presencia de PdCl₂, *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂], [K]₂[PdCl₄] ó PbCl₂, (sales **(5-8)**), en ninguno de los casos ocurrieron por completo, probablemente porque estos procedimientos mecanoquímicos no promueven la ruptura y formación de las interacciones necesarias para que se formen estas sales. Aunque PdCl₂ y *trans*-[PdCl₂(CH₃CN)₂], presentaron una mayor reactividad que su congénere [K]₂[PdCl₄] debido probablemente a que las acciones de molienda no promueven la formación de KCl, paso importante en la formación de la sal partiendo de tetracloropaladato de potasio. Se sugiere que no se formó la sal [4,4'-H₂bipy][PbCl₄], probablemente porque las acciones de molienda no son suficientes para formar dos enlaces Pb-Cl.

- La formación de las sales **(9)** y **(10)** pudieron obtenerse de forma completa, mediante la exposición de vapores de HCl partiendo de las redes **(1)** y **(2)**, debido a que probablemente una atmósfera rica en cloruro de hidrógeno promueve la formación de la sal. La formación de las sales **(11)** y **(12)** partiendo de **(3)** y **(4)** no procedieron por completo.

- La formación de las redes de coordinación $[MCl_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ mediante molienda, partiendo de $PdCl_2$, *trans*- $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$, $[K]_2[PdCl_4]$ ó $PbCl_2$ en presencia de 4,4'-bipy para formar (1-4), en ninguno de los casos ocurrieron por completo. Se propone que la utilización de materiales de partida *cis*- $[K]_2[PdCl_2(CO_3)]$, $[Pd(CH_3COO)_2]$, $PbCO_3$ ó $PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, como candidatos para la formación de estas redes.

- La formación de las redes de coordinación (polvos 13-16) mediante eliminación mecanoquímica utilizando las sales $[4,4'\text{-H}_2\text{bipy}][MCl_4]$ (5-8) y KOH, no procedieron por completo. En todos los casos, la entalpía de formación de KCl no promueve la formación de las redes en ninguno de los casos.

5.8 Bibliografía

[1] (a) P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**; (b) I. T. Horváth, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 685– 685; (c) P. T. Anastas and M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686– 694; (d) R. A. Sheldon, *Green Chem.*, **2008**, 10, 359– 360.

[2] A. K. Inge, Tesis de Maestría, University of Bristol, Reino Unido, **2007**.

[3] M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4601-4610.

[4] (a) K. Tanaka and F. Toda, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1025-1074; (b) F. Toda, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 215-222.

[5] F. Toda, M. Yagi and K. Kigoshige, *Chem. Commun.*, **1988**, 958-959.

[6] M. A. García-Garibay, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 491-498.

[7] (a) F. Wöhler, U. K. Bildung des Harnstoffes, *Ann. Phys. Chem.*, **1928**, 12, 253-256. (b) J. D. Dunitz, K. D. Harris, R. L. Johnston, B. M. Kariuki, E. J. MacLean, K. Psallidas, W.B. Schwiezer and R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13274-13275.

[8] (a) Santonin, primer compuesto de la compañía Pfizer, fue usado como droga desparasitante en los finales de siglo XIX en los Estados Unidos, (<http://www.pfizer.com/history/1849.htm>). Desde ese entonces, el Santonin ha sido una droga obtenida a partir de una reacción fotoquímica en estado sólido. (b) H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1993-1207.

[9] A. Reiser, H.-Y. Shih, T.-F. Yeh, J.-P. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 2429-2440.

[10] R. W. Murray, A. M. Trozzolo, E. Wasserman, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3213-3214.

- [11] A. Elgavi, B. S. Green, G. M. J. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2058-2059.
- [12] (a) G. Wegner, *Pure Appl. Chem.*, **1977**, 49, 443-454; (b) J. W. Lauher, F. W. Fowler and N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, ASAP.
- [13] H. W. Kohlshutter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1918**, 105, 121-144.
- [14] G. J. M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647-678.
- [15] a) J. Xiao, M. Yang, J.W. Lauher, F.W. Fowler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2132-2135; b) X. Ouyang, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12400-12401; (c) G. S. Papaefstathiou and L. R. MacGillivray, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 3835-3838; (d) T. Friščić and L. R. MacGillivray, *Chem. Commun.*, **2003**, 1306-1307; (e) L. R. MacGillivray, J. L. Reid, and J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7817-7818; (f) G. S. Papaefstathiou, Z. Zhong, L. Geng, and L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9158-9159; (g) L. R. MacGillivray, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 37-41; (h) G. S. Papaefstathiou and L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2070-2073; (i) T. Friščić, T. D. Hamilton, G. S. Papaefstathiou, and L. R. MacGillivray, *J. Chem. Ed.*, **2005**, 82, 1679-1681; (j) D. K. Bucar, G. S. Papaefstathiou, T. D. Hamilton, Q. L. Chu, I. G. Georgiev and L. R. MacGillivray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4559-4568; (k) I. G. Georgiev, L. R. MacGillivray, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1239-1248 (l) G. W. Coates, A. R. Dunn, L. M. Henling, J. W. Ziller, E. B. Lobkovsky and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3641-3649.
- [16] a) S. Ariel, S. Askari, J. R. Scheffer, J. Trotter, *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4324; b) P. R. Pokkuluri, J. R. Scheffer, J. Trotter, M. Yap, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1486-1494; (c) E. Cheung, T. Kanf, J. R. Scheffer, J. Trotter, *Chem. Commun.*, **2000**, 2309-2310.
- [17] G. S. Murthy, P. Arjuna, K. Venkatesan, V. Ramamurthy, *Tetrahedron*, **1987**, 43, 1225-1240.
- [18] D. Braga and F. Grepioni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4002-4011.
- [19] a) G. W. V. Cave, C. L. Raston, J. L. Scott, *Chem. Commun.*, **2001**, 2159-2169; b) G. Rothenberg, A. P. Downie, C. L. Raston, J. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8701-8708.
- [20] a) G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.*, **1884**, 14, 362-368; (b) I. C. Paul and D. Y. Curtin, *Science* **1975**, 187, 19-26.
- [21] (a) J. F. Fernández-Bertrán, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, 71, 581-586. (b) R. Janot and D. Guérard, *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, 50, 1-92.
- [22] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **2001**, 46, 1-184.
- [23] A. Lazuen-Garay, A. Pichon and S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 846-855.

- [24] G. Kaupp, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 117-133.
- [25] N. Shan, F. Toda and W. Jones, *Chem. Commun.*, 2002, 2372-2373.
- [26] G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, 254, 95-183.
- [27] (a) D. Braga, F. Grepioni, *Crystal Design, Structure and Function. Perspectives in Supramolecular Chemistry*. **2003**, John Wiley & Sons, Chichester, v. 7, cap. 8; (b) M. D. Meijer, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *Crystal Design, Structure and Function. Perspectives in Supramolecular Chemistry*. **2003**, John Wiley & Sons, Chichester, v. 7, cap. 9; (c) D. Braga, D. D'Addario, S. L. Giaffreda, L. Maini, M. Polito and F. Grepioni, *Top. Curr. Chem.*, **2005**, 254, 71-94.
- [28] G. Mínguez-Espallargas, M. Hippler, A. J. Florence, P. Fernandes, J. van de Streek, M. Brunelli, W. I. F. David, K. Shankland, and L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 15606-15614.
- [29] a) L. G. Beauvais, M. P. Shores, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2763-2772; b) M. P. Suh, Y. E. Cheon, E. Y. Lee, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 4208-4215; c) H. R. Moon, N. Kobayashi, M. P. Suh, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8672-8676; d) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O. M. Keffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11559-11560.
- [30] (a) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276-288; (b) G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science*, **2002**, 298, 1762-1765.
- [31] P. K. Thallapally, K. A. Kirby and J. L. Atwood, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 628-630
- [32] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature*, **2005**, 436, 238-241.
- [33] (a) D. Braga, G. Cojazzi, D. Emiliani, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2001**, 2272-2273; (b) D. Braga, G. Cojazzi, D. Emiliani, L. Maini, F. Grepioni, *Organometallics*, **2002**, 21, 1315-1318; D. Braga, L. Maini, M. Mazzotti, K. Rubini, F. Grepioni, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 154-158.
- [34] (a) M. Albrecht, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, *Nature*, **2000**, 406, 970-974; (b) S. Supriya, S. K. Das, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3464-3465; (c) A. Lennartson, M. Håkansson, S. Jagner, *New J. Chem.*, **2007**, 31, 344-347; (d) S. Libri, M. Mahler, G. Mínguez-Espallargas, D. C. N. G. Singh, J. Soleimannejad, H. Adams, M. D. Burgard, N. P. Rath, M. Brunelli, and L. Brammer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2008**, 47, 1693-1697.
- [35] K. M. Padden, J. F. Krebs, C. E. MacBeth, R. C. Scarrow, and A. S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1072-1079.
- [36] (a) J. L. Atwood, L. J. Barbour and A. Jerga, *Science*, **2002**, 296, 2367-2369; (b) P. K. Thallapally, P. B. McGrail, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, 8, 2090-

2092.

[37] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw and M. J. Rosseinsky, *Science*, **2004**, 306, 1012-1015.

[38] M. A. Petrukhina, A. S. Filatov, Y. Sevryugina, K. W. Andreiniand S. Takamizawa, *Organometallics*, **2006**, 25, 2135-2142.

[39] A. S. Filatov, A. Y. Rogachev and M. A. Petrukhina, *Cryst.Growth Des.*, **2006**, 6, 1479-1484.

[40] (a) www.zyvex.com/nanotech/feynman.html; (b) R. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, 22-36.

[41] M. A. Garcia-Garibay, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 399-406.

[42] L. Lieserowitz and J F. Stoddartt, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.*, **1998**, 3, 397-398.

[43] L. R. MacGillivray, *Nature*, **2008**, 451, 897-898.

[44] G. Kuzmanich, A. Natarajan, K. K. Chin, M. Veerman, C.J. Mortko, and M. A. García-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 1140-1141.

[45] T. Choi, K. Peterfy, S. I. Khan and M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996** 118, 12477–12478.

[46] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **2002**, 41, 48-76.

[47] (a) C. J. Adams, P. C. Crawford, A. G. Orpen, T. J. Podesta and B. Salt, *Chem. Commun.*, **2005**, 2457–2458; (b) C.J. Adams, H. M. Colquhoun, P. C. Crawford, M. Lusi and G. A. Orpen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1124-1128.

[48] B. Dolling, A. L. Gillon, A. G. Orpen, J. Starbuck, X. M. Wang; *Chem. Commun.*, **2001**, 6, 567-568.

[49] C. Hu and U. Englert; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2005**, 44, 2281-2283.

[50] (a) M. A. Lawandy, X. Huang, R. Ji Wang, J. Li and J. Y. Lu, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5410-5414; (b) A. M. Chippindale, A. R. Cowley, K. J. Peacock, *Acta Cryst., C*, **2000**, 56, 651-652 (c) K. J. Nordell, K. N. Schultz, K. A. Higgins, M. D. Smith, *Polyhedron* **2004**, 23, 2161–2167; (d) N. Masciocchi, P. Cairati, L. Carlucci, G. Mezza, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 2739-2746; (e) K. Biradha, M. Sarkar and L. Rajput, *Chem. Commun.*, **2006**, 4169–4179.

[51] A. N. Khlobystov, N. R. Champness, C. J. Roberts, S. J.B. Tandler, Claire Thompson and M. Schröder, *Crystengcomm*, **2002**, 4, 426–431.

[52] Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury, Version 1.1.2*; 2002

- [53] J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano and J. M. Germán-Acacio, *Acta Cryst E.*, **2007**, 63, m870-m871
- [54] A. L. Gillon, G. R. Lewis, A. G. Orpen, S. Rotter, J. Starbuck, X. M. Wang, Y. Rodríguez-Martín, C. Ruíz-Pérez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3897-3905.
- [55] C. Hu and U. Englert; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2006**, 45, 3457–3459.
- [56] A. C. Albéniz and P. Espinet, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **1994**, John Wiley & Sons, Chichester, v. 6, p. 3010-3055.
- [57] C. F. J. Barnard and M. J. H. Russell, *Comprehensive Coordination Chemistry, The synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, **1987**, Pergamon Press, Oxford, v. 5, cap. 51.
- [58] A. J. Goshe, I. M. Steele, C. Ceccarelli, A. L. Rheingold and B. Bosnich, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, 99, 4823-4829.
- [59] (a) K. Yamashita, K. Sato, M. Kawano and M. Fujita, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 264–270; (b) X. Riera, V. Moreno, C. J. Ciudad, V. Noe, M. Font-Bardía and X. Solans, *Bioinorg. Chem. and Applicat.*, **2007**, 1-15.
- [60] P. G. Harrison, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **1994**, John Wiley & Sons, Chichester, v. 6, p. 1944-1955.
- [61] C. J. Adams, M. A. Kurawa, M. Lusi and A. G. Orpen, *Crystengcomm*, **2008**, 10, 1790–1795.
- [62] V. P. Balema, J. W. Wiench, M. Pruskia and V. K. Pecharsky, *Chem. Commun.*, **2002**, 1606–1607.

6 CAPÍTULO

Este capítulo contiene estructuras cristalinas que se obtuvieron a lo largo del trabajo y que se encuentran de forma aislada, pero que representan arreglos moleculares mediante enlaces de hidrógeno. Las estructuras cristalinas están construidas en base a tectones neutros y tectones iónicos, como se muestra en la tabla 6.1, entre paréntesis se muestra la dimensionalidad de cada arreglo.

Tabla 6.1. Estructuras cristalinas unidas mediante enlaces de hidrógeno

TECTONES NEUTROS	TECTONES IÓNICOS
- [Zn(H ₂ O) ₂ (4,4'-bipy) ₃][SO ₄].CH ₃ OH (2D)	- [PtCl ₃ {(4-Haop)}] (1D) (donde 4-Haop = 4-aldoximapiridinio)
- [Co(H ₂ O) ₂ (dcp)(iNA)] (3D) (donde dcp = 2,5-piridinadicarboxilato)	- [H ₂ bipy][PdCl ₄] (1D)
- <i>trans</i> -[PtCl ₄ (iNA) ₂] (3D)	
- [PdCl ₂ (4-pyPh) ₂] (2D)	

6.1 Parte Experimental

Todos los reactivos y disolventes se utilizaron como se recibieron. Los reactivos utilizados fueron marca Sigma-Aldrich y Strem Chemicals, y los disolventes utilizados JT Baker.

Los productos fueron caracterizados por análisis elemental y difracción de rayos X de monocristal. Los datos cristalográficos de las estructuras cristalinas se encuentran en el apéndice D.

Se utilizaron los programas Mercury 1.1.2.[1] y X-Seed 2.00[2] para visualizar las estructuras cristalinas.

Análisis Elemental. Aparato Exeter Analytical CE440, temperatura de combustión 980°C, temperatura de reducción 700°C, gas acarreador He, calibración con acetanilida.

Rayos X de monocristal. Los datos se colectaron en un aparato Bruker SMART APEX CCD-based, con un difractor de tres círculos, con monocromador de grafito, radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 293(2) K con el programa SMART. Los datos se corrigieron por los efectos de absorción con barrido analítico. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) y refinadas con todos los datos, por el método de matriz total de mínimos cuadrados usando SHELXL. Todos los átomos no hidrógenos se localizaron a partir de la diferencia del mapa de densidad electrónica (mapa de Fourier) y refinados anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre heteroátomos se localizaron en el mapa de densidad electrónica de Fourier y se refinaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno sobre carbonos se

colocaron en posiciones ideales [0.97 Å (CH₂) y 0.96 Å (CH₃)], unido al átomo correspondiente con $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}C(sp^2)$ y $1.5U_{eq}C(sp^2)$ y se refinaron con el modelo de cabalgata.

-Síntesis de las estructuras cristalinas:

- **Perclorato de *di*-(acuo-κ-O)-*tris*-(4,4'-dipiridil-κ²-N,N') zinc (II) etanol. [Zn(4,4'-bipy)₃(H₂O)₂][ClO₄]₂·2EtOH (1).** En un vaso de precipitados se ponen 150.00 mg (0.40 mmol) de ZnClO₄ en 25 ml de agua y 5 ml de EtOH bajo agitación a temperatura ambiente. Posteriormente se agrega en sólido 125.83 mg (0.80 mmol) de 4,4'-dipiridina y se calienta hasta que se disuelve todo, quedando una disolución amarillo pálido. Posteriormente se agregan 98.39 mg (0.80 mmol) de *isonicotinamida*, no se observa cambio de coloración. La disolución se deja evaporar lentamente en un vaso de precipitados cubierto con parafilm al que se le hacen algunas perforaciones. Se obtuvieron cristales transparentes después de dos semanas. Rend. 161.86 mg (47%) C₃₄H₄₀Cl₂N₆O₁₂Zn: : Calc. C, 47.43; H, 4.68; N, 9.76. Encontrado C, 42.50; H, 3.66 y N, 10.27. IR (pastilla KBr): 3552 m, 3434 m, 3059 m, 2841 f, 1670 m, 1605 f, 1538 m, 1413 m, 1328 d, 1223 m, 1078 mf, 1007 m, 811 m, 730 m, 622 f.

- ***Di*-(acuo-κ-O)-(*isonicotinamida*-κ-N)-(*2,5*-piridinadicarboxilato-κ³-N,O,O') cobalto (II). [Co(H₂O)₂(iNA-κ-N)(dcp-κ³-N,O,O')]** (2). En un vaso de precipitados se ponen 150.00 mg (0.41 mmol) de CoClO₄·6H₂O en 20 ml de agua y se agrega en sólido 68.51 mg (0.41 mmol) de ácido-2,5-piridinadicarboxílico y se calienta suavemente con agitación constante hasta que se disuelva todo. Se agrega gota a gota una disolución de iNA 150.21 mg (1.23 mmol) disuelta en 15 ml de agua. La disolución se calienta a ebullición bajo agitación constante por 20 min. Se deja evaporar lentamente la disolución obteniéndose cristales color púrpura-rosa después de una semana. Rend. 95.6 mg (61%). C₁₃H₁₃CoN₃O₇: C, 40.85; H, 3.43; N, 10.99. Encontrado C, 40.70; H, 3.45 y N, 10.75. IR (pastilla KBr): 3359 mf, 3307 mf, 3157 mf, 2780 m, 2727 d, 1690 mf, 1640 mf, 1555 f, 1422 f, 1371 mf, 1279 m, 1230 m, 1182 d, 1069 m, 916 m, 772 f, 735 f, 669 f, 601 m.

- ***Trans*-(*isonicotinamida*-κ-N)-tetracloroplatinato (IV). [PtCl₄(iNA-κ-N)₂]** (3). Se disuelven 30.00 mg (0.06 mmol) de [K]₂[PtCl₆] en 25 ml de agua y se calienta suavemente. Se agrega en sólido 15.07 mg (0.12 mmol) de iNA dejando calentar a ebullición por 5 min. Se deja evaporar lentamente. Después de 3 semanas se obtienen cristales amarillo pálido. Rend. 23.7 mg (68%). C₁₂H₁₂Cl₄N₄O₂Pt: C, 24.80; H, 2.08; N, 9.64. Encontrado C, 24.22; H, 2.31 y N, 8.95. IR (pastilla KBr): 3550 m, 3425 m, 3347 m, 3256 m, 3181 m, 3115 m, 3079 m, 1684 mf, 1611 m, 1553 m, 1503 md, 1425 m, 1400 m, 1235 d, 1123 md, 1060 m, 857 d, 768 d, 637 m, 533 d, 349 m.

- ***Trans*-dicloro-(4-fenilpiridina-κ-N) paladio (II) hidrato. [PdCl₂(4-pyPh-κ-N)₂·H₂O]** (4). Se disuelve en un vial 50 mg (0.14 mmol) de [NH₄]₂[PdCl₆] en 3 ml de agua. En otro vial se disuelven 43.69 mg (0.28 mmol) de 4-pyPh en 3 ml de agua. Ambos viales se introducen en un frasco de 40 ml y este frasco se rellena por completo con CH₃CN, se deja el frasco cerrado. Después de un mes se obtuvieron cristales amarillo pálido. Rend. 48.47 mg (71%). C₂₂H₁₈Cl₂N₂Pd: C, 54.18; H, 3.72; N, 5.74. Encontrado C, 53.81; H, 3.92 y N, 5.87. IR (pastilla KBr): 3046 d, 3009 d, 1609 mf, 1543 m, 1478 m, 1416 f, 1286 m, 1228 m, 1155 d, 1075 m, 1010 d, 843 m, 771 f, 730 m, 690 m, 628 m, 355 m.

- **4-Aldoximapiridinio tricloroplatinato (III). [PtCl₃(4-Haop)] (5).** En vaso de precipitados se disuelven 150.00 mg (0.36 mmol) de K₂[PtCl₄] en 20 ml de agua. Se le agrega gota a gota una disolución de 4-aldoximapiridina disuelta en 10 ml de agua y 5 ml de HCl_{conc}, se deja agitando toda la noche a temperatura ambiente. Al siguiente día a esta disolución se agregan 10 ml de HCl_{conc} y se calienta a ebullición por 10 min. Se deja evaporando lentamente poniéndole parafilm con perforaciones. Después de una semana se obtienen cristales anaranjados. Rend. 84.90 mg (52%). C₆H₆Cl₃N₂OPt: C, 17.01; H, 1.43; N, 6.61. Encontrado C, 16.91; H, 1.36 y N, 6.73. IR (pastilla KBr): 3461 d, 3187 m, 3104 mf, 3054 mf, 2928 m, 2892 m, 1633 f, 1591 m, 1496 m, 1418 m, 1348 d, 1305 d, 1198 m, 992 m, 785 m, 630 m, 342 mf, 318 m.

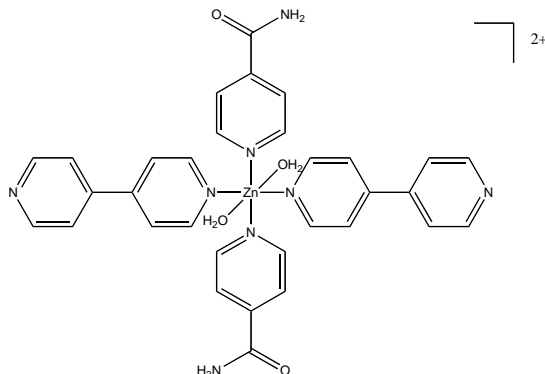
- **4,4'-Bipiridinio tetracloropaladato (II). [H₂-bipy][PdCl₄] (6).** Se disuelven 100.00 mg de K₂[PdCl₆] (0.25 mmol) en 25 ml de agua. A esta disolución se le agrega gota a gota una disolución de 4,4'-dipiridina 39.31 mg (0.25 mmol) disuelta en 10 ml de HCl_{conc}. La disolución se deja agitando en ebullición por una hora. Se deja enfriar lentamente. Eventualmente la disolución cambia de color, de rojo sangre a café oscuro. Después de tres semanas se obtienen cristales cafés. Rend. 21.48 mg (21%). C₁₀H₁₀Cl₄N₂Pd: C, 29.55; H, 2.48; N, 6.89. Encontrado C, 29.53; H, 2.45 y N, 6.71. IR (pastilla KBr): 3184 m, 3097 m, 3006 mf, 2870 m, 2023 d, 1940 d, 1623 f, 1588 f, 1486 f, 1357 m, 1191 m, 1010 m, 782 mf, 706 m, 612 m, 326 mf.

6.2 Discusión y Análisis de Resultados

6.2.1 Tectones Neutros

6.2.1.1 Estructura $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (1)

La idea original era obtener un compuesto octaédrico, como el que se muestra en la esquema 6.1, donde formara arreglos 2D, mediante enlaces de coordinación (4,4'-bipy) y enlaces de hidrógeno (iNA).



Esquema 6.1 Complejo de coordinación octaédrico esperado para formar arreglos 2D

Pero en su lugar, se obtuvo el complejo $[\text{Zn}(4,4'\text{-bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{ClO}_4]_2 \cdot 2\text{EtOH}$ (1), donde solamente se coordinó la 4,4'-bipy como se muestra en la figura 6.1.²⁴

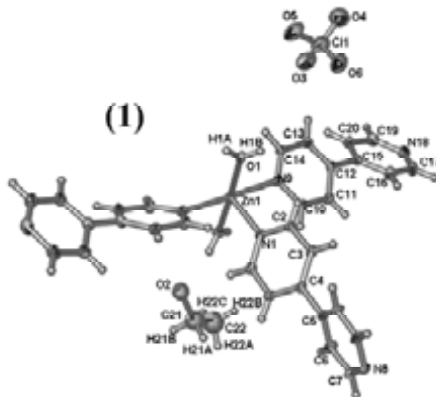


Figura 6.1 Estructura molecular del compuesto (1). Elipsoides térmicos al 30% de probabilidad

²⁴ La estructura presenta desorden en las moléculas de etanol y perclorato, se eliminaron algunos átomos para mayor claridad. El átomo de hidrógeno unido al átomo O2, no se pudo encontrar en el mapa de Fourier.

Las distancia y ángulos de enlace seleccionados de la estructura molecular de (**1**), se presenta en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (**1**)

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Zn1-O1	2.157(3)	O1-Zn1-N1	91.36(9)
Zn1-N1	2.121(3)	O1-Zn1-N9	92.03(10)
Zn1-N9	2.199(3)	O1-Zn1-N8b	88.64(9)
Zn1-N8b	2.192(3)	O1-Zn1-O1d	177.28(13)
Zn1-O1d	2.157(3)	O1-Zn1-N9d	87.97(10)
Zn1-N9d	2.199(3)	N1-Zn1-N9	90.15(9)
		N1-Zn1-N8b	180.00
		O1d-Zn1-N1	91.36(9)
		N1-Zn1-N9d	90.15(9)
		N8b-Zn1-N9	89.85(9)
		O1d-Zn1-N9	87.97(10)
		N9-Zn1-N9d	179.70(13)
		O1d-Zn1-N8_b	88.64(9)
		N8b-Zn1-N9d	89.85(9)
		O1d-Zn1-N9d	92.03(10)

La estructura (**1**) presenta una geometría octaédrica distorsionada. En la celda unitaria tres moléculas de 4,4'-bipy están unidas al Zn(II), dos de éstas moléculas bidentadas se encuentran mutuamente *trans* y una en la posición apical. Adicionalmente el centro metálico está unido a dos moléculas de agua en posición *trans*. Las moléculas 4,4'-bipy no son totalmente planas, las moléculas que se encuentran mutuamente *trans* presentan una ángulo de desviación entre los planos de piridina de 39.49(5)°. La molécula que se encuentra en la posición apical presenta un ángulo de desviación de 45.22(3)° entre los planos de piridina.

La estructura (**1**), presenta un arreglo supramolecular 2D mediante enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno, entre una molécula de agua y el nitrógeno de una 4,4'-bipy, como se muestra en la figura 6.2. La estructura (**1**) presenta un tamaño de poro de 12.63 x 11.37 Å².

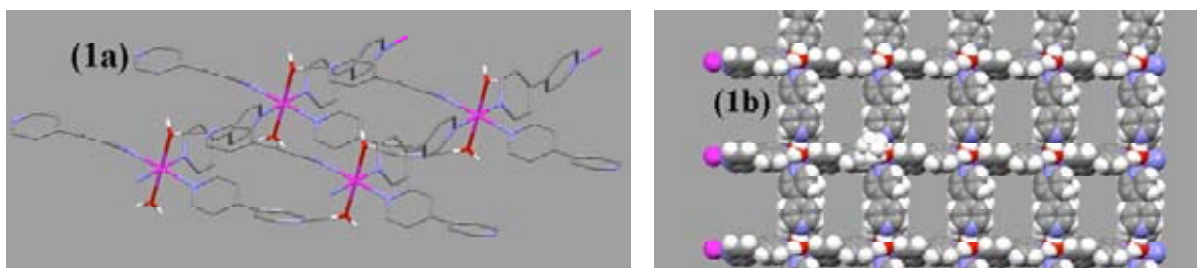


Figura 6.2 (a) Arreglo molecular 2D de (1), mediante enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno, se omitieron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad; (b) arreglo molecular 2D en espacio llenado, no se incluyeron las moléculas de etanol y perclorato para mayor claridad

En la tabla 6.3 se muestran los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructura (1).

Tabla 6.3 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (1)

E.H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
O1-H1A---N18	0.81(3)	2.03(3)	2.833(5)	172(5)	1+x,y,z
O1-H1B---O2	0.80(3)	1.90(3)	2.694(11)	170(4)	2-x,1-y,z

6.2.1.2 Estructura [Co(H₂O)₂(iNA-κ-N)(dcp-κ³-N,O,O')] (2). [3]

Este compuesto fue obtenido durante los estudios en los que se utilizaba iNA, para obtener un complejo que pudiera extenderse supramolecularmente mediante enlaces de hidrógeno R²₂(8) de la amida. Aunque se utilizó una relación estequiométrica 3:1 (ligante: metal), sólo se coordinó una molécula de iNA al centro metálico Co(II), como se observa en la figura 6.3.

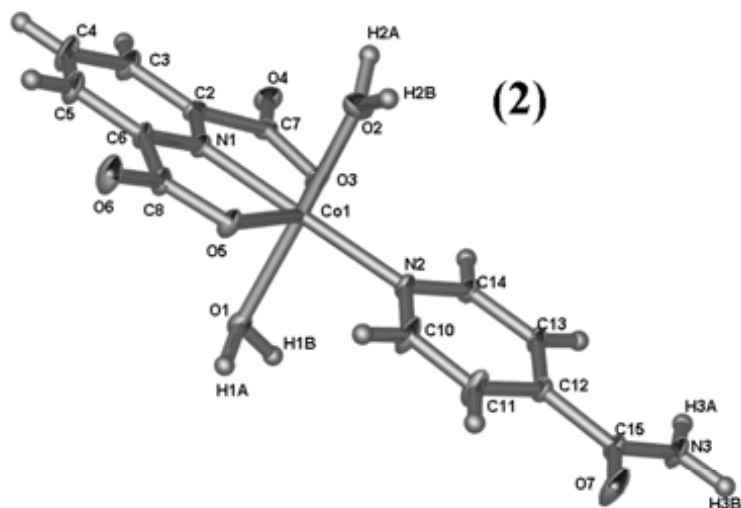


Figura 6.3 Estructura molecular del compuesto (2). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

El compuesto presenta una geometría octaédrica distorsionada. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 6.4. El ligante 2,5-Dicarboxilatopiridina (dcp) y la molécula iNA se encuentran en el plano ecuatorial, y en las posiciones axiales se encuentran dos moléculas de agua unidas al Co(II). Los ligantes iNA y dcp son casi coplanares, se observa un ángulo de desviación de $10.5(1)^\circ$, entre los planos N1/C2-C6 y N2/C10-C14.

Tabla 6.4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (2)

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Co1-N1	2.0135 (16)	N1-Co1-N2	179.59 (7)
Co1-N2	2.0769 (17)	N1-Co1-O2	87.68 (7)
Co1-O2	2.1145 (17)	N2-Co1-O2	91.91 (7)
Co1-O1	2.1449 (17)	N1-Co1-O1	91.77 (6)
Co1-O3	2.1496 (14)	N2-Co1-O1	88.64 (6)
Co1-O5	2.1673 (14)	O2-Co1-O1	176.75 (6)
		N1-Co1-O3	76.48 (6)
		N2-Co1-O3	103.50 (6)
		O2-Co1-O3	92.82 (6)
		O1-Co1-O3	90.16 (6)
		N1-Co1-O5	77.08 (6)
		N2-Co1-O5	102.95 (6)
		O2-Co1-O5	88.24 (6)
		O1-Co1-O5	88.52 (6)
		O3-Co1-O5	153.47 (6)

La estructura (2) presenta un arreglo 3D mediante enlaces de hidrógeno O-H...O y N-H...O, donde participan las moléculas de agua coordinadas, el grupo funcional amida, y uno de los

carbonilos del carboxilato del ligante dcp, como se muestra en la figura 6.4. Los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno se muestran en la tabla 6.5.

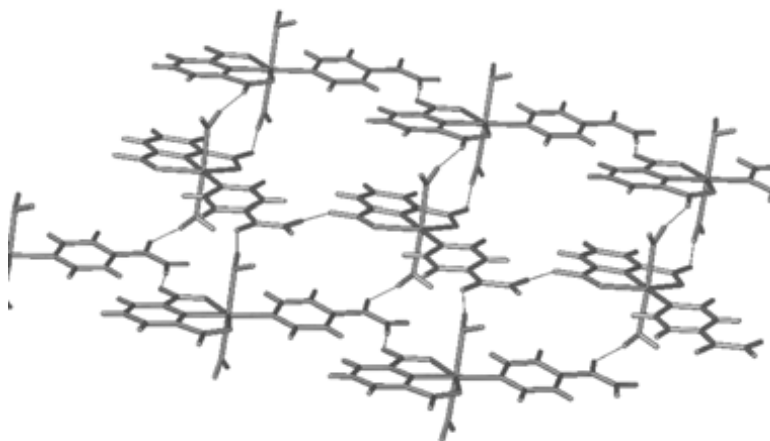


Figura 6.4 Arreglo 3D de la estructura (2), mediante enlaces de hidrógeno O-H...H y N-H...O

Tabla 6.5. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (2)

E.H.	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
O1-H1A...O7	0.84(1)	1.94(1)	2.769 (2)	172(2)	$-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$
O1-H1B...O3	0.83(1)	1.91(1)	2.739 (2)	172(2)	$-x+1, -y, -z+2$
O2-H2A...O4	0.84(1)	1.91(1)	2.732 (2)	166(3)	$-x+1, y, -z+5/2$
O2-H2B...O5	0.83(1)	1.94(1)	2.746 (2)	163(2)	$-x+1/2, -y+1/2, -z+2$
N3-H3A...O6	0.88(1)	2.02(1)	2.901 (2)	174(2)	$x, y-1, z$
N3-H3B...O4	0.90(1)	2.32(1)	3.204 (2)	170(2)	$x-1/2, -y-1/2, z-1$

6.2.1.3 Estructura [PtCl₄((iNA)-κ-N)₂] (3)

La estructura (3) presenta una geometría cercana al octaedro, contiene dos moléculas de iNA mutuamente *trans*²⁵ y cuatro átomos de cloro en la posición ecuatorial, como se muestra en la figura 6.5. Las moléculas de iNA están unidas al centro Pt(IV) por medio del nitrógeno del anillo piridínico. Los valores distancias y ángulos seleccionados se encuentran en la tabla 6.6.

²⁵ Los grupos funcionales amida presentaban desorden en (O1, N2, H2A, H2B), estos átomos fueron eliminados para mayor claridad

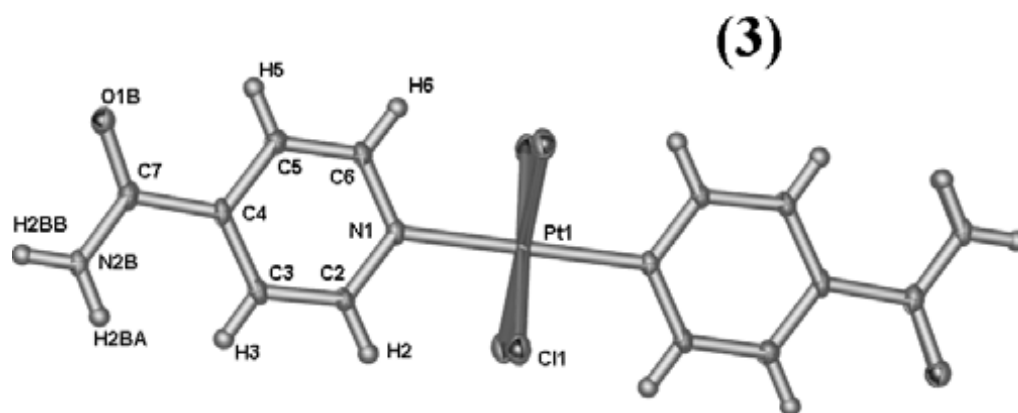


Figura 6.5 Estructura molecular del compuesto (3). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

Tabla 6.6 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para la estructura (3)

Pt1-Cl1	2.3090(9)	Pt1-N1a	2.042(4)
Pt1-N1	2.042(4)	Pt1-Cl1b	2.3090(9)
Pt1-Cl1a	2.3090(9)	Pt1-Cl1c	2.3090(9)
Cl1c-Pt1-N1	90.02(7)	Cl1-Pt1-Cl1a	88.83(3)
Cl1a-Pt1-N1a	90.02(7)	Cl1-Pt1-N1a	89.99(7)
Cl1a-Pt1-Cl1b	91.17(3)	Cl1-Pt1-Cl1b	180.00
Cl1a-Pt1-Cl1c	180.00	Cl1-Pt1-Cl1c	91.17(3)
Cl1b-Pt1-N1a	90.02(7)	Cl1a-Pt1-N1	89.99(7)
Cl1c-Pt1-N1a	89.99(7)	N1-Pt1-N1a	180.00
Cl1b-Pt1-Cl1c	88.83(3)	Cl1b-Pt1-N1	89.99(7)
Cl1-Pt1-N1	90.02(7)		

Las moléculas de iNA se encuentran casi coplanares. Las moléculas de iNA no son totalmente planas, presentan un ángulo de torsión promedio de $4.03(2)^\circ$ entre los átomos (C3,C4, C7 y N2B).

La estructura (3) presenta un arreglo 3D, mediante interacciones: (i) sintón $R_2^2(8)$ amida, figura 6.6(a) y (ii) enlaces de hidrógeno N-H---Cl-Pt mediante los átomos de hidrógeno *anti* de la amida (ver figura 6.6(b)), el arreglo tridimensional se observa en la figura 6.6(c).

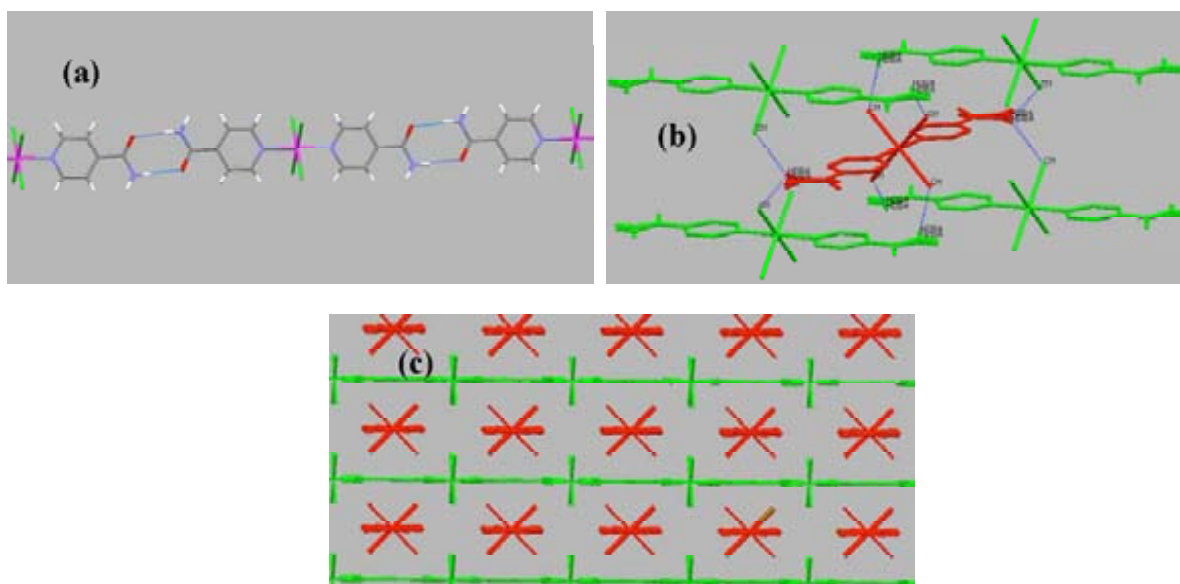


Figura 6.6 Sintones observados en la estructura (3): (a) interacción $R^2_2(8)$ amida; (b) interacción N-H---ClPt, se eliminaron algunos átomos de hidrógeno para mayor claridad y (c) arreglo 3D de la estructura (3)

Los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructura (3) se presentan en la tabla 6.7.

Tabla 6.7 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (3)

E.H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
N2B-H2BB---O1B	0.90	2.00	2.90(2)	175	2-x,y+2,-z+1
N2B-H2BA---Cl1	0.90	2.89	3.55(2)	131	x-1/2,-y+1,z+1/2

6.2.1.4 Estructura $[\text{PdCl}_2(4\text{-pyPh-}\kappa\text{-N})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4).

La estructura (4) presenta una geometría cercana al plano cuadrado. Tiene dos moléculas de 4-pyPh unidas *trans* al centro Pd(II)²⁶, y unido al centro metálico se encuentran dos átomos de

²⁶ Una de las moléculas de 4-pyPh presentaba desorden en los átomos (C13A, H13A, C14A Y H14A), estos átomos fueron eliminados para mayor claridad. Los átomos de hidrógenos unidos a O1 de la molécula de agua no pudieron ser encontrados en el mapa de Fourier.

cloro. Presenta una molécula de agua en los alrededores, la estructura molecular se muestra en la figura 6.7.

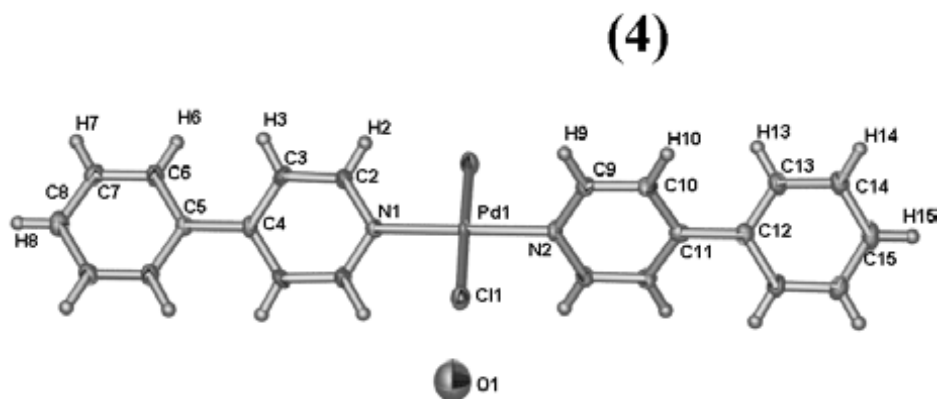


Figura 6.7 Estructura molecular del compuesto (4). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

Las moléculas de 4-pyPh no son planas ya que presentan ángulos de torsión de 23.26(6)° para los átomos (C3, C4, C5 y C6) y de 41.08(8)° entre los átomos (C10, C11, C12 C13). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (4) se presentan en la tabla 6.8.

Tabla 6.8 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (4)

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Pd1-Cl1	2.3008(18)	Cl1-Pd1-N1	90.41(6)
Pd1-N1	2.023(7)	Cl1-Pd1-N2	89.59(6)
Pd1-N2	2.023(7)	Cl1-Pd1-Cl1a	179.18(8)
Pd-Cl1a	2.3008(18)	N1-Pd1-N2	180.00(1)
		Cl1a-Pd1-N1	90.41(6)
		Cl1a-Pd1-N2	89.59(6)

La estructura (4) presenta a un arreglo 2D mediante enlaces de hidrógeno C-H---O, entre el fenilo de la 4-pyPh y el átomo de oxígeno del agua, como se muestra en la figura 6.8, y los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno se muestran en la tabla 6.9.

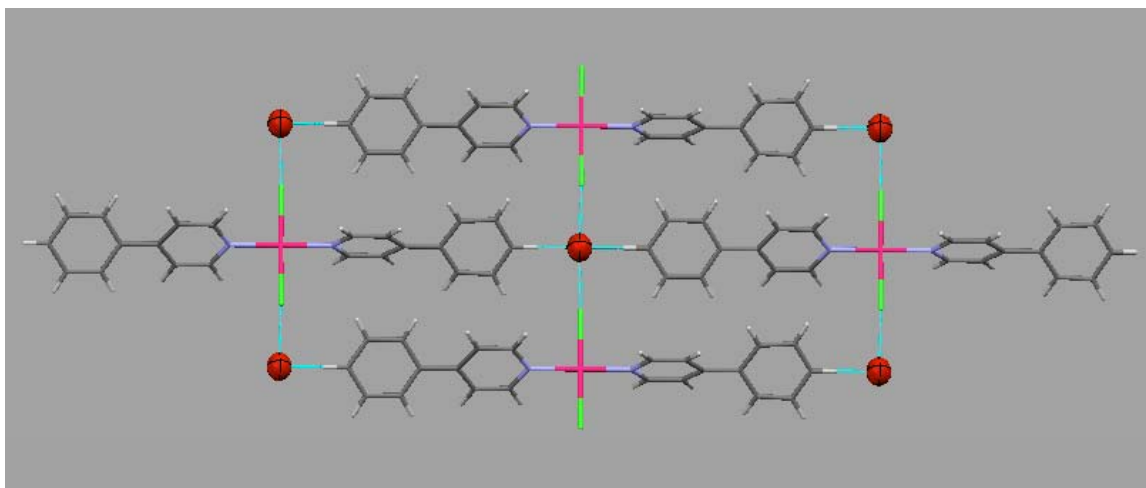


Figura 6.8 Arreglo 2D de la estructura (4), mediante enlaces de hidrógeno C-H...O

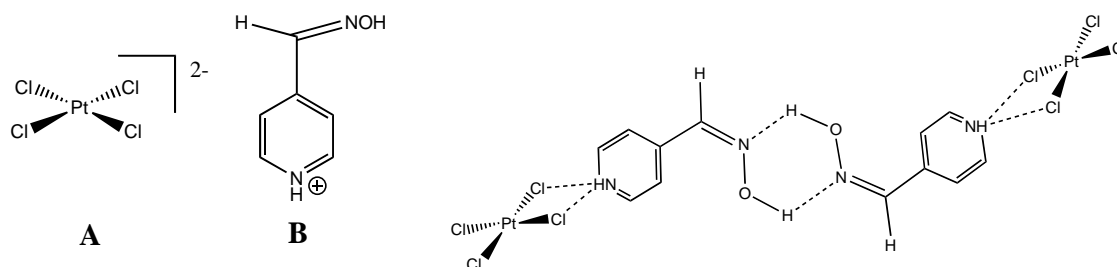
Tabla 6.9 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (4)

E.H.	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
C8-H8...O1	0.93	1.78	2.712(17)	180	$-1/2+x, 1/2+y, z$
C15-H15...O1	0.93	1.73	2.660(17)	180	$-1/2+x, 1/2+y, z$

6.2.2 Tectones Iónicos

6.2.3 Estructura [PtCl₃(4-Haop)] (5)

El uso de los tectones **A** y **B** estaba dirigido en generar redes 1D mediante el sintón bifurcado N-H...Cl₂M y el sintón R₂²(8) oxima como se muestra en la. la esquema 6.2.



Esquema 6.2 Arreglo 1D esperado mediante el uso de los tectones A y B

Se obtuvo la estructura molecular (5), la cual se muestra en la figura 6.9. El compuesto (5) presenta una geometría cercana al cuadrado plano, y el centro Pt(III) está unido al nitrógeno perteneciente a la oxima. En la tabla 6.10 se muestran los enlaces y ángulos de enlace seleccionados.

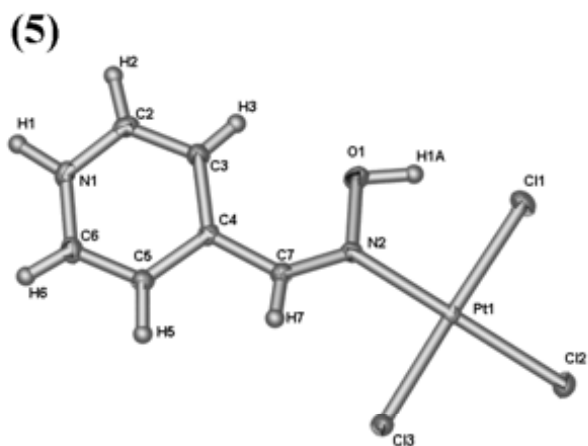
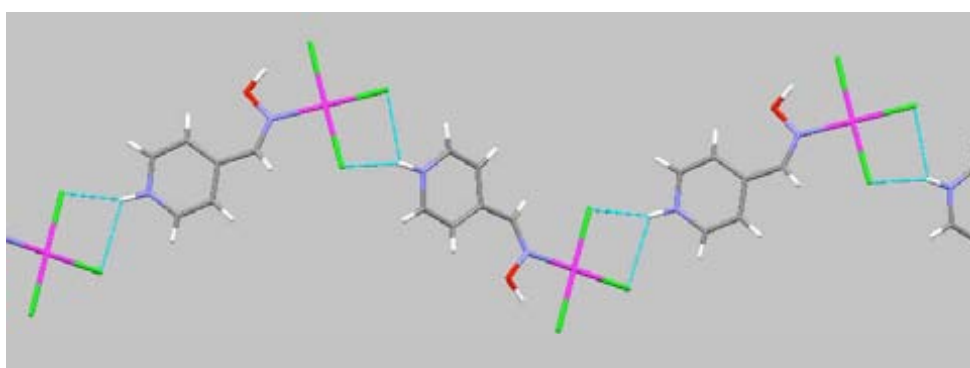


Figura 6.9 Estructura molecular del compuesto (5). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

Tabla 6.10 Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (5)

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Pt1-Cl1	2.3021(15)	Cl1-Pt1-Cl2	89.52(6)
Pt1-Cl2	2.2871(14)	Cl1-Pt1-Cl3	177.38(7)
Pt1-Cl3	2.2908(15)	Cl1-Pt1-N2	90.16(13)
Pt1-N2	2.023(4)	Cl2-Pt1-Cl3	88.98(5)
		Cl2-Pt1-N2	177.80(13)
		Cl3-Pt1-N2	91.43(13)

La molécula H-4aop no es totalmente plana, presenta un ángulo de desviación de 14.64°(5) entre los planos (N1/C2-C6) y (O1, N2, C7).

**Figura 6.10** Arreglo 1D de la estructura (5), mediante enlaces de hidrógeno N-H...Cl₂Pt y enlaces de coordinación

La estructura (5) presenta un arreglo 1D (zigzag) mediante enlaces de coordinación y enlaces de hidrógeno bifurcados N-H...Cl₂Pt, como se muestra en la figura 6.10.

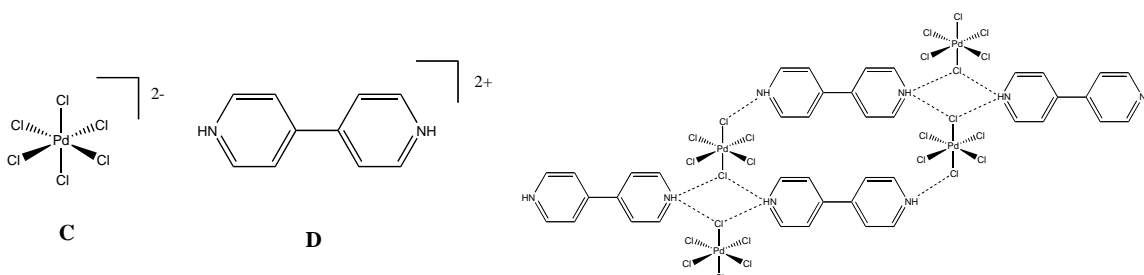
En la tabla 6.9 se presenta los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructura (5).

Tabla 6.9 Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (5)

E.H.	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
N1-H1...Cl2	1.00(3)	2.74(5)	3.368(5)	121(3)	1/2-x,1/2+y,3/2-z
N1-H1...Cl3	1.00(3)	2.22(3)	3.151(4)	154(4)	1/2-x,1/2+y,3/2-z
O1-H1A...Cl1	1.00(5)	1.97(6)	2.924(5)	160(5)	-

6.2.3.1 Estructura [H₂-bipy][PdCl₄] (6), [4]

Originalmente se tenía pensado obtener redes 2D mediante los tectones **C** y **D**, mediante el enlace de hidrógeno bifurcado N-H---(ClPd)₂, como se muestra en el esquema 6.3.



Esquema 6.3. Arreglo 2D esperado mediante el uso de los tectones C y D

Se obtuvieron cristales cafés correspondientes a la sal de Pd²⁺, [H₂-bipy][PdCl₄], figura 6.11. Durante la obtención de este compuesto sucedió una reducción de Pd⁴⁺ a Pd²⁺ y esto se puede explicar por el hecho de que los aniones [PdCl₆]²⁻ son inestables y tienden a reducirse a Pd²⁺ cuando se mantienen durante largos periodos en disolución acuosa, como sucedió durante la síntesis.[5] Las distancias y ángulos de enlace se encuentran en la tabla 6.12. El anión [PdCl₄]²⁻ presenta una geometría cercana al cuadrado plano. El catión [H₂-bipy]²⁺ los anillos de piridinio son coplanares.

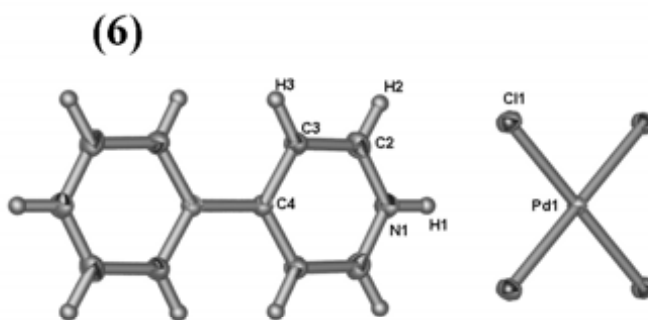


Figura 6.11 Estructura molecular del compuesto (6). Elipsoides térmicas al 30% de probabilidad

Tabla 6.11. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para la estructura (6)

Distancias de enlace [Å]		Ángulos de enlace [°]	
Pd1-Cl1b	2.2920(10)	Cl1a-Pd1-Cl1b	90.06(3)
Pd1-Cl1	2.2920(10)	Cl1a-Pd1-Cl1c	180.00
Pd1-Cl1a	2.2920(10)	Cl1b-Pd1-Cl1c	89.94(3)
Pd1-Cl1c	2.2920(10)	Cl1-Pd1-Cl1b	180.00
		Cl1-Pd1-Cl1c	90.06(3)
		Cl1-Pd1-Cl1a	89.94(3)

La estructura (6) presenta un arreglo 1D mediante enlaces de hidrógeno bifurcados N-H...Cl₂Pd, y se presenta en la figura 6.12. El arreglo molecular de esta estructura es isomórfico a la estructura [H₂-bipy][PtCl₄] reportada por Orpen. [6]. Los parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno se muestran en la tabla 6.13.

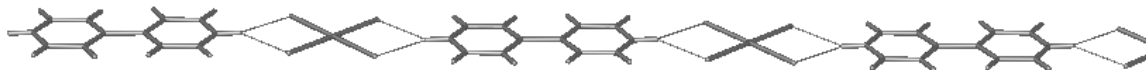


Figura 6.12 Arreglo 1D de la estructura (6), mediante enlaces de hidrógeno N-H...Cl₂Pd

Tabla 6.12. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno de la estructuras (6)

E.H.	D-H [Å]	H...A [Å]	D...A [Å]	D-H-A [°]	Operación de simetría
N1-H1...Cl1	0.87(3)	2.51(3)	3.214(3)	139(5)	x,-y,z-

6.3 Bibliografía

- [1] Cambridge Crystallographic Data Center. *Mercury, Version 1.1.2*; 2002
- [2] J. L. Barbour, *J. Supramol. Chem.*, **2001**, 1, 189–191
- [3] J. M. Germán-Acacio, S. Hernández-Ortega and J. Valdés-Martínez, *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m1057–m1058
- [4] J. Valdés-Martínez, R. A. Toscano and J. M. Germán-Acacio, *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m870–m871
- [5] (a) A. J. Cohen and N. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1955-1958; (b) R. K. Broszkiewicz, *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1974**, 6, 249-258
- [6] G. Aullon, D. Bellamy, L. Brammer, E. A. Bruton and A. G. Orpen, *Chem. Commun.*, **1998**, 653–654.

7 APÉNDICES

7.1 APÉNDICE A

7.1.1 Datos cristalográficos del compuesto (4):

Fórmula	C ₁₆ H ₂₀ Cu N ₂ O ₅
Peso fórmula	383.88
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)
a, [Å]	16.383(2)
b, [Å]	14.262(1)
c [Å]	16.779(2)
alfa, [°]	90
beta, [°]	118.098(2)
gama, [°]	90
V [Å] ³	3458.4(6)
Z	8
D(calc) [g/cm ³]	1.475
μ(MoKα) [/mm]	1.290
F(000)	1592
Tamaño del cristal [mm]	0.08 x 0.22 x 0.26

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación, [Å]	MoKα0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.0,25.3
Conjunto de datos	-19: 19 ; -17: 17 ; -20: 20
Tot., Datos únicos, R(int)	14057, 3160,0.051
Datos observados [I > 2.0 σ(I)]	1960

Refinamiento

Nref, Npar	3160, 227
R	0.0351
wR2	0.0819
S	0.88
Dens. Resd. Fin. [e/Ång ³]	-0.27, 0.27

7.1.2 Datos cristalográficos del compuesto (5):

Fórmula	C22 H14 Cu F12 N4 O6
Peso fórmula	721.91
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.4965(9) 7.4740(7) 38.092(4)
alfa, beta, gama [°]	90 90.352(2) 90
V [Ang**3]	2703.6(5)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.774
Mu(MoK α) [/mm]	0.937
F(000)	1436
Tamaño del cristal [mm]	0.06 x 0.14 x 0.32

Colección de datos

Temperatura (K)	291
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.1, 25.0
Conjunto de datos	-11: 11 ; -8: 8 ; -45: 45
Tot., Datos únicos, R(int)	21018, 4754, 0.101
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2789

Refinamiento

Nref, Npar	4754, 511
R, wR2, S	0.0539, 0.1093, 0.88
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.36, 0.51

7.1.3 Datos cristalográficos del compuesto (9):

Fórmula	C22 H14 Co F12 N4 O6		
Peso fórmula	717.30		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)		
a, b, c [Angstrom]	7.091(5)	10.044(6)	10.306(5)
alfa, beta, gama [°]	66.830(5)	79.212(4)	84.329(3)
V [Ang**3]	662.6(7)		
Z	1		
D(calc) [g/cm**3]	1.798		
Mu(MoK α) [/mm]	0.779		
F(000)	357		
Tamaño del cristal [mm]	0.06 x 0.07 x 0.24		

Colección de datos

Temperatura (K)	298	
Radiación [Angstrom]	MoK α	0.71069
Teta Min-Max [Deg]	2.2, 25.0	
Conjunto de datos	-8: 8 ; -11: 11 ; -12: 12	
Tot., Datos únicos, R(int)	5359,	2341, 0.039
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1705	

Refinamiento

Nref, Npar	2341, 236	
R, wR2, S	0.0401, 0.0692, 0.87	
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.26, 0.47	

7.1.4 Datos cristalográficos del compuesto (10):

Fórmula	C16 H14 Cu F6 N2 O5
Peso fórmula	491.83
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	6.7372(8) 15.9033(18) 18.540(2)
alfa, beta, gama [°]	90 94.560(2) 90
V [Ang**3]	1980.2(4)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.650
Mu(MoK α) [/mm]	1.188
F(000)	988
Tamaño del cristal [mm]	0.12 x 0.18 x 0.26

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.2, 25.4
Conjunto de datos	-8: 8 ; -12: 12 ; -12: 12
Tot., Datos únicos, R(int)	5493, 2418, 0.033
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2133

Refinamiento

Nref, Npar	2418, 218
R, wR2, S	0.0391, 0.0970, 1.00
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.32, 0.33

7.1.5 Datos cristalográficos del compuesto (11):

Fórmula	C22 H14 Cu F12 N4 O6
Peso fórmula	721.91
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	6.9466(10) 10.0554(15) 10.2769(15)
alfa, beta, gama [°]	69.285(2) 80.517(2) 83.989(2)
V [Ang**3]	661.43(17)
Z	1
D(calc) [g/cm**3]	1.812
Mu(MoK α) [/mm]	0.957
F(000)	359
Tamaño del cristal [mm]	0.04 x 0.14 x 0.28

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.1, 25.4
Conjunto de datos	-8: 8 ; -19: 19 ; -22: 22
Tot., Datos únicos, R(int)	16098, 3612, 0.054
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2384

Refinamiento

Nref, Npar	3612, 332
R, wR2, S	0.0430, 0.1028, 0.89
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.25, 0.45

7.1.6 Datos cristalográficos del compuesto (12):

Fórmula	C ₂₂ H ₂₆ Co N ₄ O ₆
Peso fórmula	501.40
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	8.3427(8) 16.9618(17) 8.5885(9)
alfa, beta, gama [°]	90 101.941(2) 90
V [Ang ³]	1189.0(2)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.401
Mu(MoK α) [/mm]	0.766
F(000)	522
Tamaño del cristal [mm]	0.11 x 0.22 x 0.25

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.4, 25.0
Conjunto de datos	-9: 9; -20: 20; -10: 10
Tot., Datos únicos, R(int)	9443, 2098, 0.042
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1555

Refinamiento

Nref, Npar	2098, 156
R, wR2, S	0.0345, 0.0793, 0.91
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.17, 0.41

7.2 APÉNDICE B

7.2.1 Datos cristalográficos del compuesto (3):

Fórmula	2(C ₁₁ H ₁₀ N), Cl ₄ Pd		
Peso fórmula	560.60		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	P21/c (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	8.6686(1)	14.3787(1)	9.0975(1)
alfa, beta, gama [°]	90	98.714(1)	90
V [Ang**3]	1120.85(2)		
Z	2		
D(calc) [g/cm**3]	1.475		
Mu(MoKα) [/mm]	1.316		
F(000)	560		
Tamaño del cristal [mm]	0.08 x 0.22 x 0.26		

Colección de datos

Temperatura (K)	298	
Radiación [Angstrom]	MoKα 0.71073	
Teta Min-Max [Deg]	2.7, 30.1	
Conjunto de datos	-12: 12 ; -20: 20 ; -12:120	
Tot., Datos únicos, R(int)	35328, 3292, 0.022	
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2831	

Refinamiento

Nref, Npar	3292, 130	
R, wR2, S	0.0204, 0.0547, °.06	
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.39, 0.35	

7.2.2 Datos cristalográficos del compuesto (5):

Fórmula	2(C ₁₁ H ₁₀ N), Cl ₆ Pt
Peso fórmula	720.18
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.7135(3) 11.5145(3) 10.8647(3)
alfa, beta, gama [°]	90 99.585(3) 90
V [Ang ³]	1198.21(6)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.996
Mu(MoK α) [/mm]	6.539
F(000)	692
Tamaño del cristal [mm]	0.02 x 0.18 x 0.28

Colección de datos

Temperatura (K)	293
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.6, 32.9
Conjunto de datos	-14: 14 ; -17: 12 ; -16: 14
Tot., Datos únicos, R(int)	11549, 4108, 0.025
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1960

Refinamiento

Nref, Npar	4108, 146
R, wR2, S	0.0207, 0.0575, 1.03
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.70, 0.67

7.2.3 Datos cristalográficos del compuesto (6):

Fórmula	2(C11 H10 N), C4 Ni O4 S4		
Peso fórmula	611.39		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)		
a, b, c [Angstrom]	8.0764(3)	8.8174(3)	8.9893(3)
alfa, beta, gama [°]	86.282(3)	77.146(3)	89.911(3)
V [Ang**3]	622.74(4)		
Z	1		
D(calc) [g/cm**3]	1.630		
Mu(MoKα) [/mm]	1.153		
F(000)	314		
Tamaño del cristal [mm]	0.07 x 0.26 x 0.38		

Colección de datos

Temperatura (K)	293	
Radiación [Angstrom]	MoKα 0.71073	
Teta Min-Max [Deg]	2.3, 25.0	
Conjunto de datos	-9: 9 ; -10: 10 ; -10: 10	
Tot., Datos únicos, R(int)	6019, 2176, 0.022	
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1843	

Refinamiento

Nref, Npar	2176, 172	
R, wR2, S	0.0299, 0.0869, 1.00	
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.32, 0.64	

7.2.4 Datos cristalográficos del compuesto (7):

Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ , 2(C ₁₄ Pd), H ₂ O		
Peso fórmula	882.89		
Sistema cristalino	Ortorrómbico		
Grupo Espacial	Pbca (No. 61)		
a, b, c [Angstrom]	15.127(1)	17.564(1)	23.783(1)
V [Ang ³]	6318.9(6)		
Z	8		
D(calc) [g/cm ³]	1.856		
Mu(MoK α) [/mm]	1.842		
F(000)	3472		
Tamaño del cristal [mm]	0.208 x 0.202 x 0.158		

Colección de datos

Temperatura (K)	294
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.0, 25.39
Conjunto de datos	-18: 18 ; -21: 1 ; -28: 28
Tot., Datos únicos, R(int),	50412, 5791, 0.0500

Refinamiento

Nref, Npar	5791, 370
R, wR2, S	0.0352, 0.0802, 1.00
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.68, 0.84

7.2.5 Datos cristalográficos del compuesto (8):

Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ , 2(Cl ₆ Pt), 2H ₂ O		
Peso fórmula	1120.10		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	P21/n (No. 14)		
a, b, c [Angstrom]	11.481(6)	10.566(5)	16.502(8)
alfa, beta, gama [°]	90	109.45(1)	90
V [Ang**3]	1887.6(16)		
Z	2		
D(calc) [g/cm**3]	2.858		
Mu(MoKα) [/mm]	8.329		
F(000)	1584		
Tamaño del cristal [mm]	0.306 x 0.096 x 0.074		

Colección de datos

Temperatura (K)	294		
Radiación [Angstrom]	MoKα 0.71073		
Teta Min-Max [Deg]	1.90, 25.4		
Conjunto de datos	13:-13 ; 12:-12 ; 19:-19		
Tot., Datos únicos, R(int)	15156,	3452,	0.044

Refinamiento

Nref, Npar	3452, 336		
R, wR2, S	0.0397, 0.0851, 1.07		
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$			
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.60, 1.42		

7.2.6 Datos cristalográficos del compuesto (9):

Fórmula	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ , 2(Cl ₄ Cu)		
Peso fórmula	779.17		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)		
a, b, c [Angstrom]	30.384(1)	12.6896(6)	18.4802(8)
alfa, beta, gama [°]	90	121.545(1)	90
V [Ang ³]	6072.3(4)		
Z	8		
D(calc) [g/cm ³]	1.705		
Mu(MoK α) [/mm]	2.128		
F(000)	3120		
Tamaño del cristal [mm]	0.24 x 0.18 x 0.14		

Colección de datos

Temperatura (K)	293		
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073		
Teta Min-Max [Deg]	1.6, 25.0		
Conjunto de datos	-36: 36 ; -15: 15 ; -22: 21		
Tot., Datos únicos, R(int)	24477, 5367, 0.055		
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	3992		

Refinamiento

Nref, Npar	5367, 359		
R, wR2, S	0.0442, 0.0904, 1.00		
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$			
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.48, 0.60		

7.2.7 Datos cristalográficos del compuesto (10):

Fórmula	C12 H14 Cl6 N2 Pt
Peso fórmula	594.04
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)
a, b, c [Angstrom]	7.514(5) 7.639(5) 7.985(5)
alfa, beta, gama [°]	87.049(5) 70.786(5) 83.969(5)
V [Ang**3]	430.3(5)
Z	1
D(calc) [g/cm**3]	2.292
Mu(MoKα) [/mm]	9.075
F(000)	280
Tamaño del cristal [mm]	0.10 x 0.14 x 0.22

Colección de datos

Temperatura (K)	293
Radiación [Angstrom]	MoKα 0.71069
Teta Min-Max [Deg]	2.7, 25.0
Conjunto de datos	-8: 8 ; -9: 9 ; -9: 9
Tot., Datos únicos, R(int)	3525, 1511, 0.045
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1511

Refinamiento

Nref, Npar	1511, 119
R, wR2, S	0.0195, 0.0425, 1.00
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.17, 0.74

7.2.8 Datos cristalográficos del compuesto (11):

Fórmula	C12 H12 N2, Cl6 Pt		
Peso fórmula	592.03		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo Espacial	P-1 (No. 2)		
a, b, c [Angstrom]	7.355(1)	7.732(1)	7.796(1)
alfa, beta, gama [°]	88.608(1)	72.702(1)	85.982(1)
V [Ang**3]	422.25(10)		
Z	1		
D(calc) [g/cm**3]	2.328		
Mu(MoK α) [/mm]	9.249		
F(000)	278		
Tamaño del cristal [mm]	0.07 x 0.11 x 0.16		

Colección de datos

Temperatura (K)	294		
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073		
Teta Min-Max [Deg]	2.6, 25.3		
Conjunto de datos	-8: 8 ; -9: 9 ; -9: 9		
Tot., Datos únicos, R(int)	4772, 1543, 0.049		
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1543		

Refinamiento

Nref, Npar	1543, 101		
R, wR2, S	0.0164, 0.0369, 1.04		
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$			
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.76, 0.75		

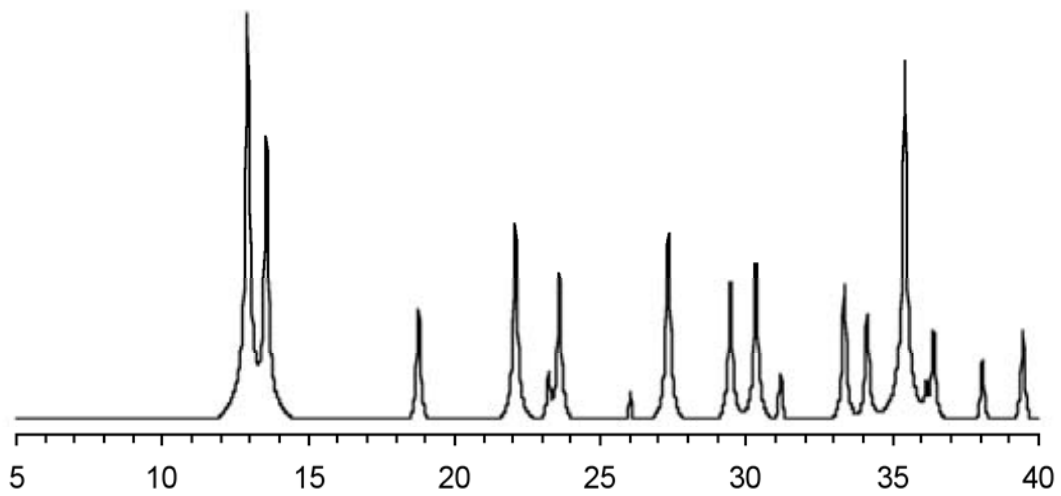
7.3 APÉNDICE C

Los doce principios de la Química Verde:

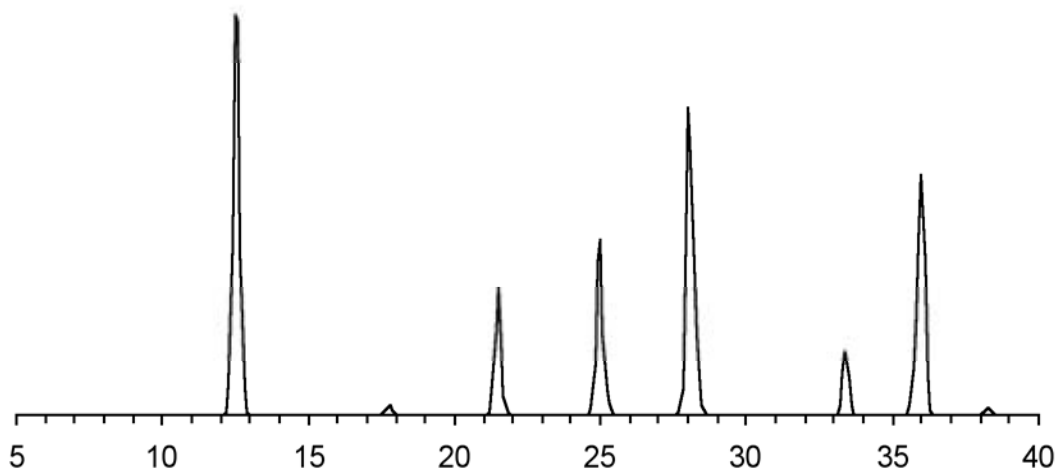
- 1.- Es mejor prevenir la generación de desechos y desperdicios, que buscar tratamientos posteriores.
- 2.- Los métodos sintéticos deben estar diseñados para maximizar la incorporación de los reactivo(s)/material(es) de partida en la formación de(1)/(los) producto(s) final(es).
- 3.- En la medida de lo posible, los métodos sintéticos deben ser diseñados para usar y generar sustancias que sean poco o nulamente tóxicas para el ser humano y el ambiente.
- 4.- Los productos químicos se deben diseñar para preservar la eficacia de su función de esta forma se reduce su toxicidad.
- 5.- El uso de sustancias auxiliares (por ejemplo: disolventes, agentes de separación, etc), deben ser evitados al máximo, y en caso de utilizarlos utilizar los más inocuos.
- 6.- El uso de requerimientos energéticos deben ser reconocidos por su impacto económico y ambiental, y minimizados al máximo. Los métodos sintéticos deben ser conducidos a temperatura y presión ambiente.
- 7.- Las materias primas deben ser renovables en todo lo técnica y económicamente posible.
- 8.- Derivaciones innecesarias (grupos bloqueadores, protecciones/desprotecciones, modificaciones temporales de procesos físicos/químicos), deben ser evitados en la medida de todo lo posible.
- 9.- Reactivos en cantidades catalíticas (tan selectivos como sea posible), es mejor utilizarlos que reactivos en cantidades estequiométricas.
- 10.- Los productos químicos deben ser diseñados, para que al final de su uso no representen peligro al ambiente y que se degraden a otros productos inocuos.
- 11.- Métodos analíticos deben ser desarrollados para monitorear en tiempo real del proceso químico la formación de productos peligrosos.
- 12.- Las sustancias químicas que sean utilizadas en el proceso químico deben ser escogidas, en base a minimizar accidentes químicos, fugas, explosiones ó incendios.

7.4 Espectros de Rayos X en polvos Calculados

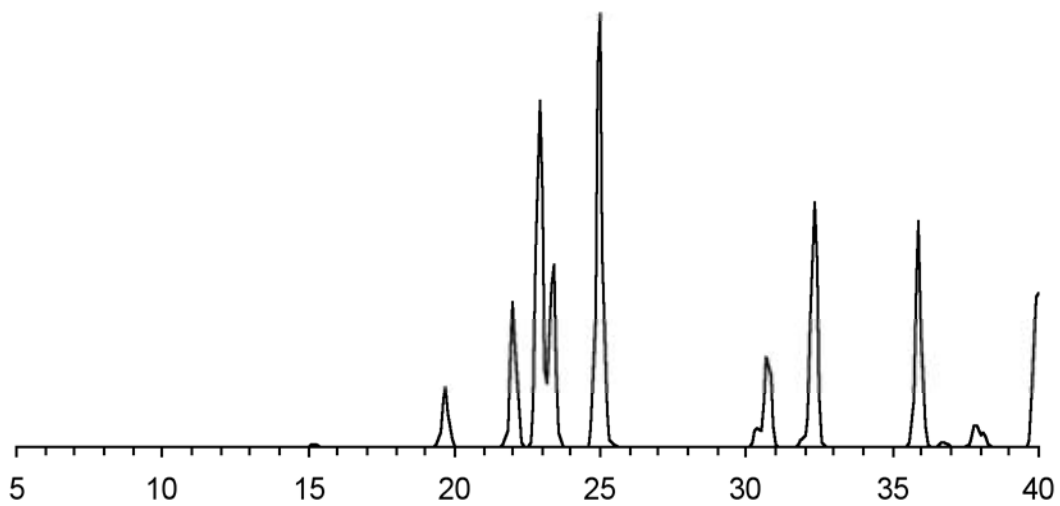
7.4.1 PdCl₂ Calculado



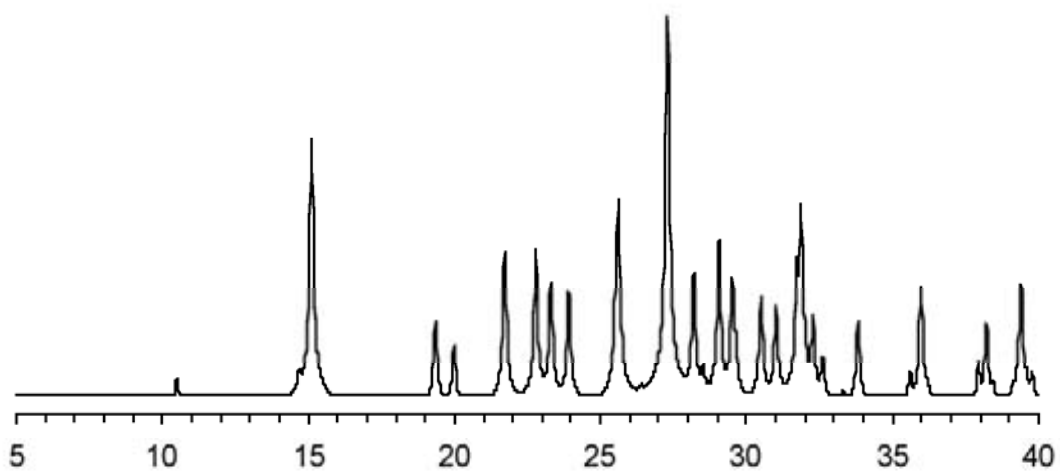
7.4.2 [K]₂[PdCl₄] Calculado



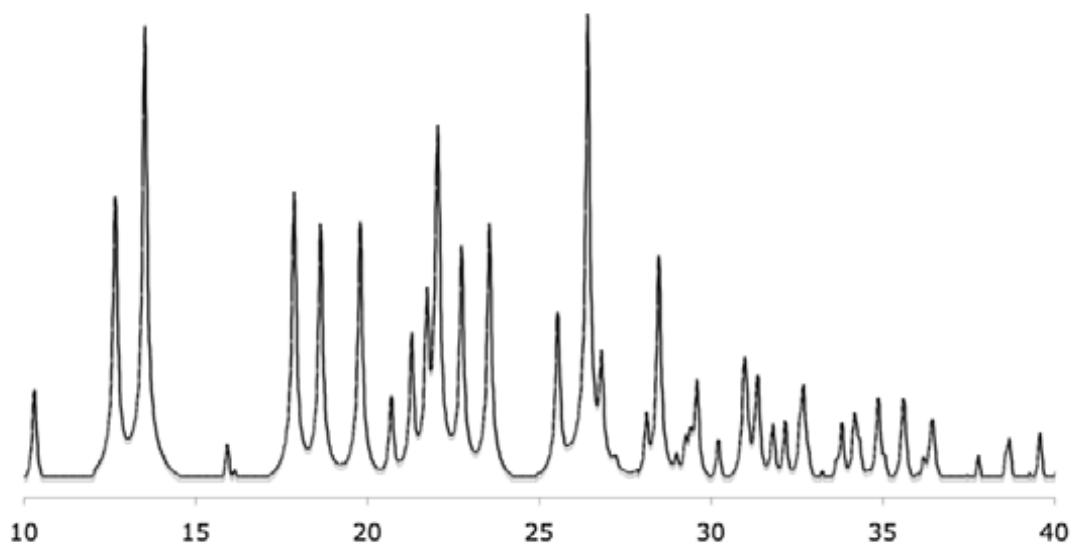
7.4.3 PbCl₂ Calculado



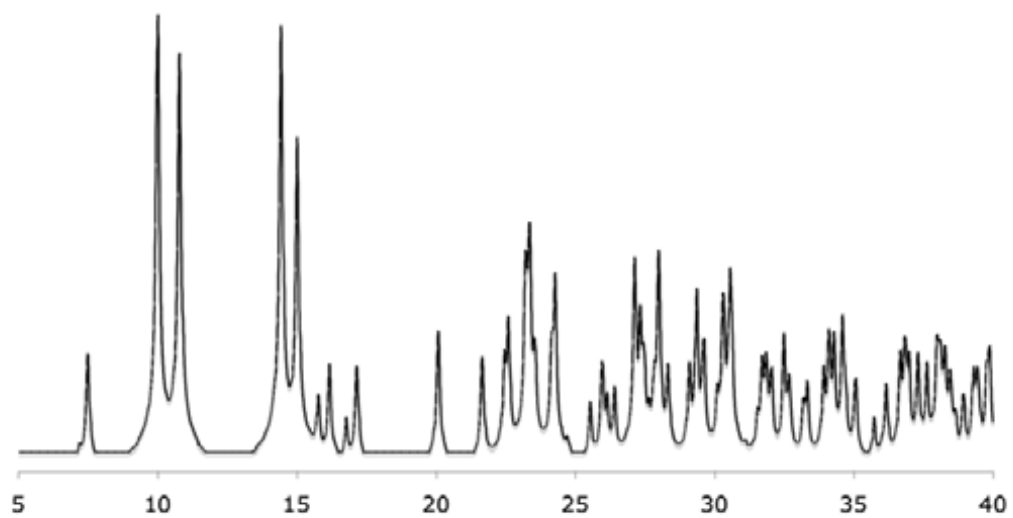
7.4.4 [4,4'-H₂bipy][Cl]₂ Calculado



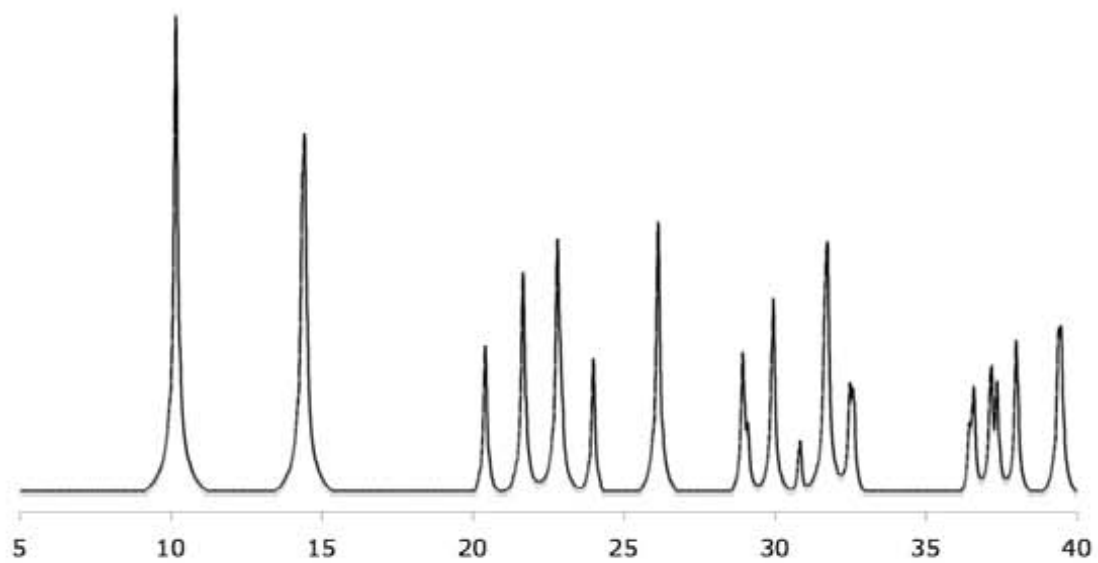
7.4.5 4,4'-bipy Calculado



7.4.6 $[\text{PbCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ (P-1) Calculado



7.4.7 $[\text{PbCl}_2\{4,4'\text{-bipy}\}_n]$ (Cmmm) Calculado



7.5 APÉNDICE D

7.5.1 Datos cristalográficos del compuesto (1):

Fórmula	C ₃₀ H ₂₈ N ₆ O ₂ Zn, C ₄ H ₁₀ O ₂ , 2(Cl O ₄)
Peso fórmula	858.99
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	P21212 (No. 18)
a, b, c [Angstrom]	12.6386(7) 13.6018(8) 11.3737(6)
V [Ang ³]	1955.23(19)
Z	2
D(calc) [g/cm ³]	1.459
Mu(MoK α) [/mm]	0.832
F(000)	888
Tamaño del cristal [mm]	0.22 x 0.26 x 0.35

Colección de datos

Temperatura (K)	291
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	1.8, 25.0
Conjunto de datos	-15: 15 ; -16: 16 ; -13: 13
Tot., Datos únicos, R(int)	16063, 3436, 0.073
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2919

Refinamiento

Nref, Npar	3436, 290
R, wR2, S	0.0394, 0.0909, 0.96
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.31, 0.44

7.5.2 Datos cristalográficos del compuesto (2):

Fórmula	C13 H13 Co N3 O7
Peso fórmula	382.19
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)
a, b, c [Angstrom]	17.7893(8) 10.9635(8) 15.7479(9)
alfa, beta, gama [°]	90 105.295(2) 90
V [Ang**3]	2962.6(3)
Z	8
D(calc) [g/cm**3]	1.714
Mu(MoK α) [/mm]	1.203
F(000)	1560
Tamaño del cristal [mm]	0.13 x 0.17 x 0.28

Colección de datos

Temperatura (K)	291
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	2.2, 25.0
Conjunto de datos	-21: 21 ; -13: 13 ; -18: 18
Tot., Datos únicos, R(int)	11776, 2610, 0.039
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	2179

Refinamiento

Nref, Npar	2610, 235
R, wR2, S	0.0323, 0.0792, 1.00
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.27, 0.37

7.5.3 Datos cristalográficos del compuesto (3):

Fórmula	C12 H12 Cl4 N4 O2 Pt
Peso fórmula	581.15
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	Pmna (No. 53)
a, b, c [Angstrom]	7.0036(8) 11.5200(14) 12.1200(14)
V [Ang**3]	977.9(2)
Z	2
D(calc) [g/cm**3]	1.974
Mu(MoK α) [/mm]	7.731
F(000)	548
Tamaño del cristal [mm]	0.08 x 0.16 x 0.19

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	3.4, 25.4
Conjunto de datos	-8: 8 ; -13: 13 ; -14: 14
Tot., Datos únicos, R(int)	10017, 969, 0.040
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	909

Refinamiento

Nref, Npar	969, 92
R, wR2, S	0.0197, 0.0514, 1.09
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Mín. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.34, 0.78

7.5.4 Datos cristalográficos del compuesto (4):

Fórmula	C ₂₂ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ Pd, O		
Peso fórmula	503.68		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	C2/c (No. 15)		
a, b, c [Angstrom]	9.536(1)	23.606(3)	8.896(2)
alfa, beta, gama [°]	90	101.661(2)	90
V [Ang ³]	1961.2(5)		
Z	4		
D(calc) [g/cm ³]	1.706		
Mu(MoK α) [/mm]	1.234		
F(000)	1008		
Tamaño del cristal [mm]	0.04 x 0.06 x 0.30		

Colección de datos

Temperatura (K)	298	
Radiación [Angstrom]	MoK α	0.71073
Teta Min-Max [Deg]	1.7, 25.4	
Conjunto de datos	-11: 11 ; -28: 28 ; -10: 10	
Tot., Datos únicos, R(int)	8015,	1811, 0.074
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	1240	

Refinamiento

Nref, Npar	1811, 151	
R, wR2, S	0.0534, 0.1389, 0.94	
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang ³]	-0.94, 1.23	

7.5.5 Datos cristalográficos del compuesto (5):

Fórmula	C6 H7 Cl3 N2 O Pt
Peso fórmula	424.57
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/n (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	7.2239(5) 19.5213(13) 7.4379(5)
alfa, beta, gama [°]	90 104.433(1) 90
V [Ang**3]	1015.79(12)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	2.776
Mu(MoK α) [/mm]	14.562
F(000)	776
Tamaño del cristal [mm]	0.14 x 0.08 x 30.00

Colección de datos

Temperatura (K)	298
Radiación [Angstrom]	MoK α 0.71073
Teta Min-Max [Deg]	3.0, 25.3
Conjunto de datos	-8: 8 ; -23: 23 ; -8: 8
Tot., Datos únicos, R(int)	8391, 1844, 0.062

Refinamiento

Nref, Npar	1844, 139
R, wR2, S	0.0233, 0.0514, 0.977
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$	
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.31, 0.738

7.5.6 Datos cristalográficos del compuesto (6):

Fórmula	C10 H10 N2, C14 Pd		
Peso fórmula	406.40		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo Espacial	I2/m (No. 12)		
a, b, c [Angstrom]	6.718(1)	11.754(2)	8.015(2)
alfa, beta, gama [°]	90	90.649(3)	90
V [Ang**3]	632.9(2)		
Z	2		
D(calc) [g/cm**3]	2.133		
Mu(MoK α) [/mm]	2.286		
F(000)	396		
Tamaño del cristal [mm]	0.07 x 0.08 x 0.19		

Colección de datos

Temperatura (K)	298	
Radiación [Angstrom]	MoK α	0.71073
Teta Min-Max [Deg]	3.1, 25.4	
Conjunto de datos	-8: 8 ; -14: 14 ; -9: 9	
Tot., Datos únicos, R(int)	2552,	613, 0.037
Datos observados [I > 2.0 sigma(I)]	591	

Refinamiento

Nref, Npar	613, 46	
R, wR2, S	0.0232, 0.0579, 1.10	
$w = 1/[\sigma^2(FO^2) + (0.0370P)^2]$ donde $P = (FO^2 + 2FC^2)/3$		
Max. and Prom. Desv./Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.29, 0.58	

7.6 APÉNDICE E

Comparación de los parámetros geométricos r , d , Δ y θ descritos en la sección 2.2.4.1 de los enlaces de hidrógeno de las estructuras cristalinas (4-5, 9-12) del capítulo 3 (tectones neutros) de los sintones E, I y N (Tabla E7-1), con las estructuras cristalinas (3, 5-6, 7-9) del capítulo 4 (tectones iónicos) de los sintones A, B, C, D y E (Tabla E7-2).

Compuesto	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]
(4)	N2-H2B---O2	0.89	2.41	3.172	145
(5)	N3-H3B---O5	0.69	2.33	3.016	174
(9)	O3-H3A---N2	0.95	2.00	2.896	157
(10)	O3-H3A---N2	0.84	2.13	2.909	156
(11)	O5-H5---O2	0.85	2.26	3.085	163
	O5-H5---O4	0.85	2.59	2.864	100
(12)	O3-H3A---O2	0.87	1.92	2.762	165
Promedio Aritmético	-	0.85	2.23	2.505	151

Tabla E7-1 Promedios aritméticos de los parámetros de los enlaces de hidrógeno de los compuestos cristalinos (4-5, 9-12) del capítulo 3

Compuesto	E. H.	D-H [Å]	H---A [Å]	D---A [Å]	D-H-A [°]
(3)	N1-H7---Cl2	0.86	2.54	3.244	140
	N1-H7---Cl3	0.86	2.55	3.237	137
(5)	N1-H1---Cl1	0.80	3.06	3.221	104
	N1-H1---Cl2	0.80	2.44	3.220	163
	N1-H1---Cl3	0.80	3.14	3.595	119
(6)	N1-H1---O1	0.904	1.95	2.778	152
	N1-H1---O2	0.904	2.27	2.922	128
(7)	N5-H5---Cl4	0.84	2.30	3.126	166
	N5-H5---Cl3	0.84	2.87	3.320	116
	N1-H1---Cl2	0.83	2.35	3.145	160
	N11-H11---Cl3	0.83	2.89	3.412	122
	N17-H17---Cl1	0.84	2.37	3.205	173
	N23-H23---Cl6	0.85	2.19	3.042	176
(8)	N7-H7---Cl2	0.86	2.78	3.563	151
	N7-H7---Cl3	0.83	2.69	3.289	128
	N7-H7---Cl5	0.86	2.78	3.385	129
(9)	N5-H5---Cl2	0.81	2.48	3.262	165
	N11-H11---Cl1	0.84	2.90	3.451	125
	N11-H11---Cl3	0.83	2.59	3.338	149
	N17-H17---Cl6	0.90	2.27	3.137	162
	N23-H23---Cl2	0.85	2.37	3.157	154
Promedio Aritmético	-	0.84	2.56	3.240	144

Tabla E7-2 Promedios aritméticos de los parámetros de los enlaces de hidrógeno de los compuestos cristalinos (4-5, 9-12) del capítulo 3

Cabe destacar que esta comparación no es rigurosa ya que los parámetros r , d , Δ y θ contenidos en las tablas deben estar normalizados. Las distancias de enlace (r , d , Δ) deben ser normalizadas mediante $R_{AB} = d(A\cdots B)/(r_A + r_B)$, donde r_A y r_B son los radios de van der Waals de los respectivos átomos participantes, revisar: (a) J. P. M. Lommerse, A. J. Stone, R. Taylor and F. H. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 3108-3116; (b) A. J. Bondi, *J. Chem. Phys.*, 1964, 68, 441-451. El parámetro θ también debe estar normalizado para hacer una comparación rigurosa mediante la expresión $1 - \cos T$ ($T = 180 - D-H-A$), revisar: Lee Brammer, Eric A. Bruton and Paul Sherwood, *Cryst. Growth & Des.*, **2001**, 1, 277-290.

En las tablas E7-1 y E7-2 se encuentran los parámetros r , d , Δ y θ (sección 2.2.4.1) para cada enlace y al final de cada tabla se encuentra el promedio aritmético sin normalizar. Utilizando la tabla 2.1 del capítulo 2, se observa que los enlaces vistos en las tabla E7-1 y E7-2, los enlaces de hidrógeno de la tabla E7-1 y E7-2 (promedio aritmético de los parámetros r , d , Δ) entran dentro de la categoría de enlaces de hidrógeno *fuertes*. Aunque como se mencionó en el capítulo 4, se esperaba que la contribución electrostática de los tectones iónicos ayudara a contribuir en el enlace de hidrógeno, el promedio aritmético de los enlaces H---A (parámetro d), es más corto en los tectones neutros que en los iónicos, aunque como ya se mencionó una comparación rigurosa debe de hacerse con los promedios de enlace normalizados. Por otra parte el parámetro θ en las tablas E7-1 y E7-2, muestra que los enlaces de hidrógeno pertenecientes al capítulo 3 (tectones neutros; promedio aritmético = 151°) se pueden considerar que son más direccionales que los pertenecientes al capítulo 4 (tectones iónicos, promedio aritmético = 144°), ya que se encuentran más cercanos a 180°.

Jesús Valdés-Martínez,*
Rubén A. Toscano and
Juan Manuel Germán-Acacio

Instituto de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad
Universitaria, 04510 Coyoacan, DF, Mexico

Correspondence e-mail:
jvaldes@servidor.unam.mx

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 298 K
Mean $\sigma(C-C)$ = 0.005 Å
R factor = 0.023
wR factor = 0.058
Data-to-parameter ratio = 13.3

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

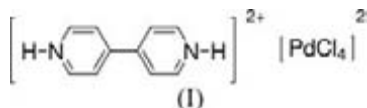
4,4'-Bipyridinium tetrachloridopalladate(II)

In the title compound, $(C_{10}H_{10}N_2)[PdCl_4]$, the Pd atom in the tetrachloridopalladate anion exhibits a square-planar geometry. The anion is hydrogen bonded to the bipyridinium cation by an N—H···Cl hydrogen bond to form chains. The bipyridinium cation and the tetrachloridopalladate anion exhibit perfect $2/m$ symmetry with the Pd atom located on a $2/m$ symmetry site.

Received 7 February 2007
Accepted 20 February 2007

Comment

The title compound, (I), was obtained from the reduction of the Pd^{IV} compound $K_2[PdCl_6]$ when reacted with 4,4'-bipyridine in acid media. The compound was previously synthesized by Orpen and collaborators using palladium(II) chloride as starting material, but its crystal structure was not reported (Angeloni *et al.*, 2004; Guillen *et al.*, 2000).



The Pd^{II} atom in the tetrachloridopalladate anion shows the common square-planar coordination (Fig. 1), a geometry that is also found in the Pt^{II} compound (Lewis *et al.*, 1998; Guillen *et al.*, 2000) and in 4,4'-bipyridinium tetrachloridoaurate(III) chloride (Zhang *et al.*, 2006). The cation and anion each have $2/m$ symmetry. The cation and the tetrachloridopalladate anion are linked by an N—H···Cl hydrogen bond (Table 1) with dimensions similar to those reported in a database study (Aullón *et al.*, 1998). The anion···cation···anion···cation···ribbons formed are arranged in the crystal structure in the same manner as in the Pt^{II} analogue.

Experimental

A solution of $K_2[PtCl_6]$ (100 mg, 0.25 mmol) in water (25 ml) was added dropwise to a solution of 4,4'-bipy (39.31 mg, 0.25 mmol) in concentrated HCl (10 ml). The solution was heated to boiling for 1 h, producing a red suspension; stirring at room temperature was maintained for 24 h, after which the mixture was filtered and the filtrate slowly evaporated until brown crystals formed (yield 21%, 21.2 mg, 0.05 mmol).

Crystal data

$(C_{10}H_{10}N_2)[PdCl_4]$	$V = 632.9 (2) \text{ \AA}^3$
$M_r = 406.40$	$Z = 2$
Monoclinic, $I2/m$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 6.7180 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 2.29 \text{ mm}^{-1}$
$b = 11.754 (2) \text{ \AA}$	$T = 298 (2) \text{ K}$
$c = 8.015 (2) \text{ \AA}$	$0.19 \times 0.08 \times 0.07 \text{ mm}$
$\beta = 90.649 (3)^\circ$	

Data collection

Bruker SMART APEX CCD
diffractometer
Absorption correction: analytical
(Sheldrick, 2000)
 $T_{\min} = 0.670$, $T_{\max} = 0.855$

2552 measured reflections
613 independent reflections
591 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.037$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.023$
 $wR(F^2) = 0.058$
 $S = 1.10$
613 reflections
46 parameters

H atoms treated by a mixture of
independent and constrained
refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.58 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.29 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

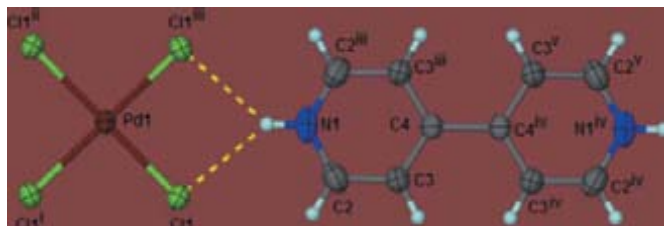
Table 1Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N1-H1\cdots Cl1$	0.87 (3)	2.51 (3)	3.214 (3)	139.4 (5)

The two independent carbon-bound H atoms were positioned geometrically ($C-H = 0.93 \text{ \AA}$) and were included in the refinement using the riding-model approximation; the N-bound H atom was located in a difference Fourier map and its coordinates refined. All H atoms were assigned a displacement parameter $U_{\text{iso}}(H) = 1.2U_{\text{eq}}(C,N)$.

Data collection: *SMART* (Bruker, 2006); cell refinement: *SMART*; data reduction: *SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SHELXTL* (Sheldrick, 2000); program(s) used to refine structure: *SHELXTL*; molecular graphics: *X-SEED* (Barbour, 2001); software used to prepare material for publication: *publCIF* (Westrip, 2007) and *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004).

JMGA thanks CONACYT for a PhD scholarship. The authors are grateful to CONACYT (40332-Q) and UNAM for

**Figure 1**

The structure of the formula unit of (I). Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level and H atoms are drawn as spheres of arbitrary radius. [Symmetry codes: (i) $x, -y, z$; (ii) $2-x, -y, -z$; (iii) $-x, -y, 1-z$; (iv) $2+x, y, z$.]

financial support and to the CSCI, Spain, for a licence for the Cambridge Structural Database.

References

- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 335–338.
- Angeloni, A., Crawford, P. C., Orpen, A. G., Podesta, T. J. & Shore, B. J. (2004). *Chem. Eur. J.* **10**, 3783–3791.
- Aullón, G., Bellamy, D., Brammer, L., Bruton, E. A. & Orpen, A. G. (1998). *Chem. Commun.* pp. 653–654.
- Barbour, J. L. (2001). *J. Supramol. Chem.* **1**, 189–191.
- Bruker (2006). *SAINT* (Version 7.34A), *SHELXTL* (Version 6.12) and *SMART* (Version 5.625). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Guillen, A. L., Lewis, G. R., Orpen, A. G., Rotter, J., Starbuck, J., Wang, X. M., Rodríguez-Martín, Y. & Ruiz-Pérez, C. (2000). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3897–3905.
- Lewis, G. R. & Orpen, A. G. (1998). *Chem. Commun.* pp. 1873–1874.
- Sheldrick, G. M. (2000). *SHELXTL/PC User's Manual*. Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Westrip, S. (2007). *publCIF*. In preparation.
- Zhang, X.-P., Yang, G. & Ng, S. W. (2006). *Acta Cryst. E* **62**, m2018–m2020.

Juan Manuel Germán-Acacio,
Simón Hernández-Ortega and
Jesús Valdés-Martínez*

Instituto de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad
Universitaria, 04510 Coyoacan, DF, Mexico

Correspondence e-mail:
jvaldes@servidor.unam.mx

Key indicators

Single-crystal X-ray study
T = 291 K
Mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.003 \text{ \AA}$
R factor = 0.030
wR factor = 0.073
Data-to-parameter ratio = 11.1

For details of how these key indicators were
automatically derived from the article, see
<http://journals.iucr.org/e>.

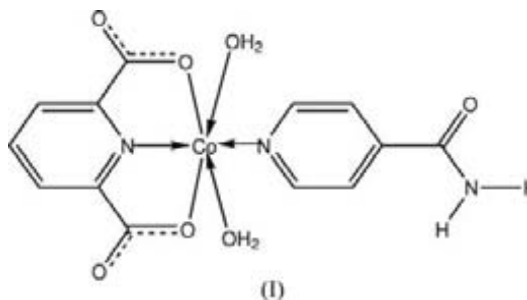
trans-Diaqua(isonicotinamide- κN)(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3 N, O, O'$)cobalt(III)

Received 7 March 2007
Accepted 10 March 2007

In the title compound, $[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$, the Co^{II} atom is in a distorted octahedral coordination geometry, with the isonicotinamide and pyridine-2,6-dicarboxylate ligands in equatorial positions and the water molecules in axial positions. The molecules are linked by $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds into a three-dimensional network.

Comment

The title compound, (I), was obtained during our studies of the use of isonicotinamide as a supramolecular reagent that combines the metal-coordinating ability of pyridine and the robust self-complementary hydrogen-bonding ability of the amide functionality (Aakeröy *et al.*, 2003, 2004). Although we used a molar ratio of 3:1 for the isonicotinamide and the metal ion, only one ligand was coordinated.



In the structure of (I), the Co^{II} ion has a distorted octahedral coordination (Table 1), with the isonicotinamide and pyridine-2,6-dicarboxylate ligands in the equatorial plane and the water molecules in the axial positions (Fig. 1). The isonicotinamide ligand is coordinated through the pyridine N atom and the pyridine-2,6-dicarboxylate ligand is coordinated as a tridentate ligand through the pyridine N atom and one O atom of each carboxylate group. The isonicotinamide and the pyridine-2,6-dicarboxylate ligands are approximately coplanar; the dihedral angle between the N1/C2–C6 and N2/C10–C14 pyridine rings is $10.5 (1)^\circ$.

All the hydrogen-bond donors and acceptors in (I) are involved in $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds (Table 2), which organize the molecules in a three-dimensional network.

For related literature, see MacDonald *et al.* (2000), Wang, Qin *et al.* (2004) and Wang, Duan *et al.* (2004).

Experimental

Commercial starting materials were used without further purification. Pyridine-2,6-dicarboxylic acid (0.685 g, 0.41 mmol) was added slowly

to a warm aqueous solution (20 ml) of cobalt(II) perchlorate hexahydrate and the mixture was stirred until all the acid had dissolved. A solution of isonicotinamide (0.150 g, 1.23 mmol) in water (15 ml) was added dropwise. The solution obtained was kept warm and stirred for 20 min, and then left undisturbed at room temperature, giving purple–pink violet crystals of (I) suitable for X-ray crystallography (yield 61.0%, 95.6 mg, 0.250 mmol; m.p. 573 K).

Crystal data

$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O})(\text{H}_2\text{O})_2]$	$V = 2962.6 (3) \text{ \AA}^3$
$M_r = 382.19$	$Z = 8$
Monoclinic, $C2/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 17.7893 (8) \text{ \AA}$	$\mu = 1.20 \text{ mm}^{-1}$
$b = 10.9635 (8) \text{ \AA}$	$T = 291 (2) \text{ K}$
$c = 15.7479 (9) \text{ \AA}$	$0.28 \times 0.17 \times 0.13 \text{ mm}$
$\beta = 105.295 (2)^\circ$	

Data collection

Bruker SMART APEX CCD area-detector diffractometer	11779 measured reflections
Absorption correction: analytical (<i>SHELXTL</i> ; Sheldrick, 2006)	2611 independent reflections
$T_{\min} = 0.695$, $T_{\max} = 0.890$	2167 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.057$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$wR(F^2) = 0.073$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 0.96$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.20 \text{ e \AA}^{-3}$
2611 reflections	
235 parameters	

Table 1

Selected geometric parameters (\AA , $^\circ$).

Co1—N1	2.0135 (16)	O3—C7	1.274 (2)
Co1—N2	2.0769 (17)	O4—C7	1.235 (2)
Co1—O2	2.1145 (17)	O5—C8	1.270 (2)
Co1—O1	2.1449 (17)	O6—C8	1.229 (2)
Co1—O3	2.1496 (14)	O7—C15	1.223 (3)
Co1—O5	2.1673 (14)		
N1—Co1—N2	179.59 (7)	O2—Co1—O3	92.82 (6)
N1—Co1—O2	87.68 (7)	O1—Co1—O3	90.16 (6)
N2—Co1—O2	91.91 (7)	N1—Co1—O5	77.08 (6)
N1—Co1—O1	91.77 (6)	N2—Co1—O5	102.95 (6)
N2—Co1—O1	88.64 (6)	O2—Co1—O5	88.24 (6)
O2—Co1—O1	176.75 (6)	O1—Co1—O5	88.52 (6)
N1—Co1—O3	76.48 (6)	O3—Co1—O5	153.47 (6)
N2—Co1—O3	103.50 (6)		

Table 2

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1—H1A \cdots O7 ⁱ	0.84 (1)	1.94 (1)	2.769 (2)	172 (2)
O1—H1B \cdots O3 ⁱⁱ	0.83 (1)	1.91 (1)	2.739 (2)	172 (2)
O2—H2A \cdots O4 ⁱⁱⁱ	0.84 (1)	1.91 (1)	2.732 (2)	166 (3)
O2—H2B \cdots O5 ^{iv}	0.83 (1)	1.94 (1)	2.746 (2)	163 (2)
N3—H3A \cdots O6 ^v	0.88 (1)	2.02 (1)	2.901 (2)	174 (2)
N3—H3B \cdots O4 ^{vi}	0.90 (1)	2.32 (1)	3.204 (2)	170 (2)

Symmetry codes: (i) $-x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, -z + \frac{3}{2}$; (ii) $-x + 1, -y, -z + 2$; (iii) $-x + 1, y, -z + \frac{3}{2}$; (iv) $-x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 2$; (v) $x, y - 1, z$; (vi) $x - \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, z - \frac{1}{2}$.

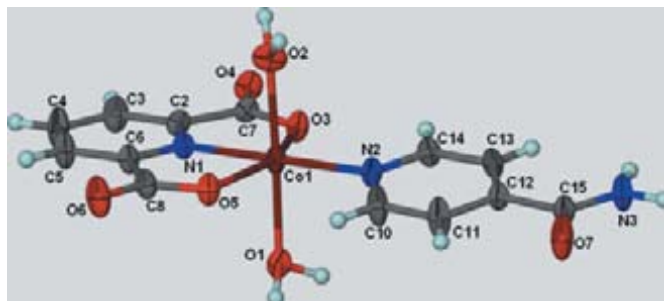


Figure 1

The molecular structure of (I). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as spheres of arbitrary radius.

C-bound H atoms were placed in geometrically idealized positions and refined using a riding model with $C-H = 0.93 \text{ \AA}$. O- and N-bound H atoms were located in a difference map and their positional parameters were refined with distance restraints [$O-H = 0.85 (1) \text{ \AA}$ and $N-H = 0.90 (1) \text{ \AA}$]. The $U_{\text{iso}}(\text{H})$ values were set at $1.2U_{\text{eq}}$ of the carrier atoms.

Data collection: *SMART* (Bruker, 1999); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 1999); data reduction: *SAINT*; program(s) used to solve structure: *SHELXTL* (Sheldrick, 2006); program(s) used to refine structure: *SHELXTL*; molecular graphics: *X-SEED* (Barbour, 2001); software used to prepare material for publication: *enCIFer* (Allen *et al.*, 2004) and *pubCIF* (Westrip, 2007).

JMGA thanks the CONACYT for a PhD scholarship. The authors are grateful to the Universidad Nacional Autónoma de México and CONACYT (40332-Q) for financial support and to the CSCI, Spain, for a license for the Cambridge Structural Database.

References

- Aakeröy, C. B., Beatty, A. M., Desper, J., O'Shea, M. & Valdés-Martínez, J. (2003). *Dalton Trans.* pp. 3956–3962.
- Aakeröy, C. B., Desper, J. & Valdés-Martínez, J. (2004). *CrystEngComm*, **6**, 413–418.
- Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 335–338.
- Barbour, J. L. (2001). *Supramol. Chem.* **1**, 189–191.
- Bruker (1999). *SMART* (Version 5.625) and *SAINT* (Version 7.34a). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- MacDonald, J. C., Dorrestein, P. C., Pilley, M. M., Lundburg, J. L., Henning, R. W., Schultz, A. J. & Manson, J. L. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11692–11702.
- Sheldrick, G. M. (2006). *SHELXTL*. Version 6.14. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Wang, L., Duan, L., Xiao, D., Wang, E. & Hu, C. (2004). *J. Coord. Chem.* **57**, 1079–1087.
- Wang, X., Qin, C., Wang, E., Hu, C. & Xu, L. (2004). *J. Mol. Struct.* **692**, 187–193.
- Westrip, S. P. (2007). *pubCIF*. In preparation.



Using Lewis acidity differences in chelating ligands to control molecular structure and supramolecular assembly of Cu(II) complexes

Juan Manuel Germán-Acacio^a, Simón Hernández-Ortega^a, Christer B. Aakerøy^b, Jesús Valdés-Martínez^{a,*}

^a Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510 Coyoacán, México, D.F., México

^b Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, KS 66506, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 January 2009

Received in revised form 23 May 2009

Accepted 29 May 2009

Available online 9 June 2009

Keywords:

Supramolecular chemistry

Geometric control

Hydrogen bonding

Copper(II)

ABSTRACT

The electronic effects of the fluorine atoms in hfacac (hexafluoroacetylacetonato) compared with acac (acetylacetonato) in Cu(II) complexes are used to control the molecular and supramolecular structure of Cu(II) compounds. While bis(acac)Cu(II) (acac = acetylacetonato) is known to be able to have a fifth-position coordination, bis(hfacac)Cu(II), (hfacac = hexafluoroacetylacetonato) may have two extra ligands. This, together with the reliable “supramolecular reagent” isonicotinamide, as the additional ligand, are used to go from a zero-dimension structure, with Cu-acac, to an extended supramolecular two-dimension network, with Cu-hfacac. The molecular and crystal structure of bis(acetylacetonato-*O,O'*)-(isonicotinamide-*N*) copper(II), **1**, and bis(hexafluoroacetylacetonato-*O,O'*)-*trans*-bis(isonicotinamide-*N*) copper(II), **2**, are reported.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Inorganic crystal engineering is concerned with the rational design and construction of crystalline materials containing transition metal complexes [1]. The purpose of introducing metal ions into an extended architecture may be structural, metal ions offer geometries not common in organic chemistry, square planar and octahedral, for example. However, many metal ions also offer desired functions such as catalytic, photophysical or magnetic properties [2].

Although the dominating synthetic strategies in inorganic crystal engineering revolve around coordination polymers, there is also considerable interest in the use of non-covalent intermolecular interactions such as hydrogen bonds and π - π interactions as means for the assembly of metal complexes into extended networks [3,4]. Architectures that comprise these weaker (or softer) interactions may be able to “flex” to accommodate changes in its environment, and can therefore lend itself to host-guest applications that are less accessible in a more rigid framework.

We are interested in the supramolecular chemistry of Cu(II) coordination complexes because of their potential use as molecular magnetic materials but the fact that Cu(II) displays a very varied and unpredictable coordination chemistry, makes it difficult to incorporate such ions into designed extended assemblies with pre-determined topology and connectivity. To tackle this problem, we have developed hydrogen-bond driven assembly of metal com-

plexes using isonicotinamide, iNA, as a bifunctional ligand, where iNA acts both as a metal-coordinating ligand through the pyridyl moiety, and as a supramolecular synthetic tool through self-complementary amide-amide synthons [5]. Using this approach, extended M(II)-containing networks have been constructed by several research groups [6].

However, despite the successful synthesis of multi-dimensional architectures, it remained difficult to control the molecular coordination chemistry especially when Cu(II) was employed as a node [7]. To address this problem we subsequently employed suitable chelating ligands in order to impart stricter control over the M(II) coordination chemistry, in combination with iNA as the supramolecular connector. Initially we showed that acetylacetonates can be used as blocking ligands, gaining both molecular and supramolecular control on Ni(II) and Co(II) compounds. Later on, the directed assembly of M(II) complexes (M = Cu, Co, and Ni) into infinite H-bonded chains was achieved by combining acetylacetonates with bifunctional ligands containing a metal-coordinating pyridyl moiety and a self-complementary hydrogen-bonding moiety [7].

Copper acetylacetonates have been extensively studied [8], and 10/12 reported structures of bis(acac)Cu(II) compounds with ancillary N-donor ligands show five-coordinate instead of six-coordinate geometries. However, with bis(hfacac)Cu(II), a stronger Lewis acid than bis(acac), the vast majority of Cu(II) complexes with ancillary N-donors display a six-coordinate (instead of a five-coordinate) geometry [9]. This difference provides an opportunity for controlling the supramolecular assembly of Cu(II) complexes by changing the number of supramolecular ligands that bind to the metal ion. Electronic differences in the ligands may

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224514; fax: +52 55 56162217.
E-mail address: jvaldes@servidor.unam.mx (J. Valdés-Martínez).

be achieved via simple covalent modifications without significantly changing the geometry of the chelating ligand.

In this study we test this synthetic strategy by combing isonicotinamide as a “supramolecular reagent” with the known influence of acac and the hexafluoro analogue over the coordination chemistry of Cu(II). The synthesis and crystal structure of two copper compounds bis(acetylacetonato-*O,O'*)-(isonicotinamide-*N*) copper(II), **1**, and bis(hexafluoroacetylacetonato-*O,O'*)-*trans*-bis(isonicotinamide-*N*) copper(II), **2**, are reported.

2. Experimental

2.1. Syntheses

Commercial starting materials were used without further purification.

Preparation of bis(acetylacetonato-*O,O'*)(isonicotinamide-*N*) copper(II), **1**. Bis-(acetylacetonato) copper(II) (20 mg, 0.070 mmol) is dissolved in 10.0 ml of CH₂Cl₂, and then a solution of isonicotinamide (18.7 mg, 0.150 mmol, in 5.0 ml of ethanol) is added drop by drop. The blue solution obtained is heated and the volume reduced to one half. Blue crystals are formed by slow evaporation at room temperature (yield: 23.9 mg, 81.5%).

Preparation of bis(hexafluoroacetylacetonato-*O,O'*)-*trans*-bis(isonicotinamide-*N*) copper(II), **2**: bis-(hexafluoroacetylacetonato) copper(II) (300 mg, 0.60 mmol) is dissolved in 25.0 ml of CHCl₃, and heated to boil. After 5 min solid isonicotinamide (147.8 mg, 1.20 mmol) were added. The clear green solid formed is filtered and washed with dimethyl ether. Crystals were grown dissolving the powder in 20 ml of boiling CH₃CN and slow evaporation of the solution at room temperature (yield: 260.7 mg, 58.2%).

2.2. X-ray crystallography

Single crystals of **1–2** were mounted in random orientation on a glass fiber. The crystal data were collected on a Bruker SMART APEX CCD-based three-circle diffractometer using graphite monochromated Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) radiation at 293(2) K with SMART software [10]. Data were corrected analytically for absorption effects. The structure was solved by direct methods (SHELXL-97) [11] and refined with all data by full matrix least squares using SHELXL [12]. All non-hydrogen atoms were localized from the difference electron density map and refined anisotropically. The hydrogen atoms were placed in geometrically idealized positions [0.97 Å (CH₂) and 0.96 Å (CH₃)] tied to the parent atom with Uiso(H) = 1.2 UeqC(sp²) and 1.5 UeqC(sp³) and refined using the riding model.

Table 1
Crystal data and details of the structure determination for compounds **1–2**.

	1	2
Formula	C ₁₆ H ₂₀ CuN ₂ O ₅	C ₂₂ H ₁₄ CuF ₁₂ N ₄ O ₆
Mr (g mol ⁻¹)	383.88	721.92
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P2 ₁ /n
a (Å)	16.383(2)	9.4965(9)
b (Å)	14.262(1)	7.4740(7)
c (Å)	16.779(2)	38.092(4)
β (°)	118.098(2)	90.352(2)
V (Å ³)	3458.4(6)	2703.6(5)
Z	8	4
Reflections collected	14057	21018
Independent reflections	3160	4754
R _{int}	0.0507	0.101
Observed reflections [$I > 2.0\sigma(I)$]	4360	2789
R/wR ₂	0.0351/0.0758	0.0539/0.0997
R/wR ₂ (all reflections)	0.0582/0.0819	0.0973/0.1093

Tables 1 and 2 provides crystallographic details for **1–2**, the molecular geometries and numbering scheme are shown in Figs. 1 and 2. The cell parameters for structure **2** were evaluated with the CELL_NOW program and the new cell was tested with the data reflections, but the results were not good. Attempts were made to solve the structure with space group *P2/m* and other space groups, for example monoclinic *C2/m*, but the model was not right. Finally, the space group was assigned in basis of systematic absences and the value of Mean $|E * E - 1| = 1.134$. In the internal analysis, the structure has a dihedral angle of 1.7° between the pyridine ring and the plane formed by the O1, O2, O3, O4 atoms geometric calculations were done using Platon, [13] molecular graphics were done with X-Seeds [14].

Table 2
Selected bond distances (Å), and bond angles (°).

1			
Cu–O1	1.921(2)	Cu–O2	1.935(2)
Cu–O4	1.930(2)	Cu–N1	2.384(2)
Cu–O3	1.932(2)		
O1–Cu–O4	87.66(9)	O3–Cu–O2	84.30(7)
O1–Cu–O3	171.13(8)	O1–Cu–N1	96.95(8)
O4–Cu–O3	93.46(8)	O4–Cu–N1	95.19(8)
O1–Cu–O2	93.22(8)	O3–Cu–N1	91.72(7)
O4–Cu–O2	170.87(8)	O2–Cu–N1	93.72(7)
2			
Cu1–O1	2.006(3)	Cu1–O4	2.270(4)
Cu1–O2	2.256(4)	Cu1–N1	2.034(4)
Cu1–O3	2.014(3)	Cu1–N2	2.036(4)
O1–Cu1–O2	87.2(1)	O2–Cu1–N2	90.6(1)
O1–Cu1–O3	176.3(1)	O3–Cu1–O4	85.6(1)
O1–Cu1–O4	95.7(1)	O3–Cu1–N1	87.8(1)
O1–Cu1–N1	88.8(1)	O3–Cu1–N2	91.1(1)
O1–Cu1–N2	92.3(1)	O4–Cu1–N1	89.5(1)
O2–Cu1–O3	91.4(1)	O4–Cu1–N2	91.7(1)
O2–Cu1–O4	176.3(1)	N1–Cu1–N2	178.3(2)
O2–Cu1–N1	88.2(1)		

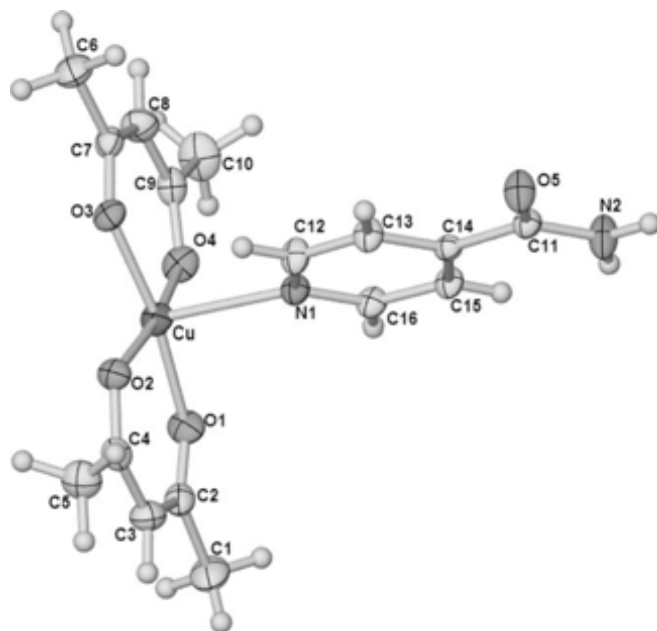


Fig. 1. Molecular geometry, displacement ellipsoids plots (ellipsoids set at 30%), and numbering schemes of **1**.



Fig. 2. Hydrogen bonding in **1**.

3. Results

The asymmetric unit of **1** presents a neutral $[\text{Cu}(\text{acac})_2(\text{iNA})]$ complex with the metal ion pentacoordinated with a square pyramidal geometry ($\tau = 0.0$) [15]. The Cu1 atom is 0.1486(3) Å above the basal mean plane formed by the O atoms of the acac ligands. The isonicotinamide ligand coordinates in the apical position through the pyridine nitrogen atom. The amide moieties of the iNA engage in a head-to-head dimer as shown in Fig. 2. The Cu1...Cu2 distance in these H-bonded dimers is 17.5 Å. The remaining N–H proton on the isonicotinamide ligand forms hydrogen bonds with two oxygen atoms of the acac ligand of an adjacent dimer. The H-bonded dimers interlock to pack in such a way that the shortest distance between two Cu atoms of two different dimers is 4.16 Å.

The crystal structure determination of **2** shows that the metal complex is hexacoordinated with a distorted octahedral geometry. Two O,O'-coordinated hexafluoro-1,3-propanedionato ligands and two isonicotinamide ligands, coordinate through the pyridine nitrogen atom to the metal. The iNA ligands are in trans-positions, consequently, the two amides are oriented in a linear fashion pointing in opposite directions, as shown in Fig. 3. One of the amide moieties engages in a head-to-head dimer and the other forms an H-bonded catemer. The combination of these two H-bonds generates the 2D structure shown in Fig. 4.

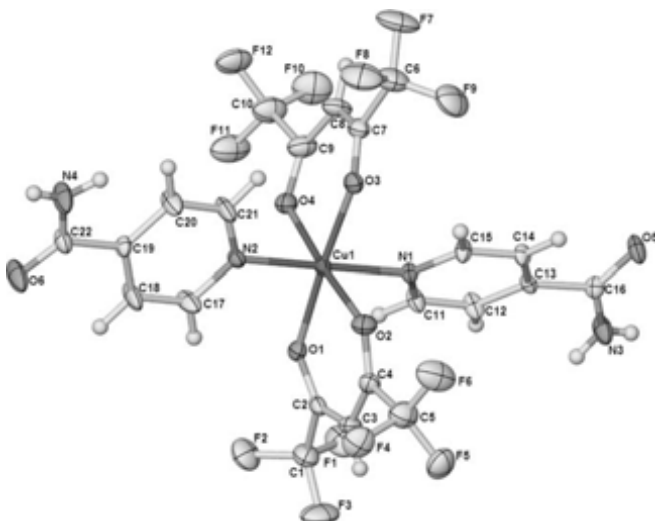


Fig. 3. Molecular geometry, displacement ellipsoids plots (ellipsoids set at 30%), and numbering schemes of **2**.

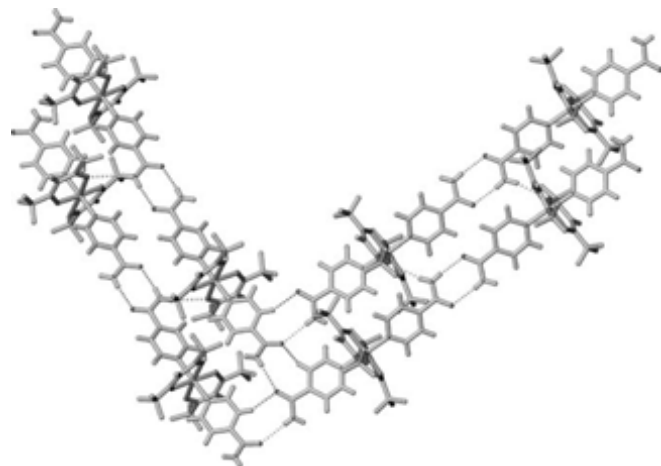


Fig. 4. Hydrogen bonding in **2**.

4. Discussion

As expected, in **1** the bis-acac-Cu(II) compound only one iNA ligand is added to the metal center giving a pentacoordinated Cu(II) complex. The iNA ligands are engaged in head-to-head amide–amide interactions giving dimeric structures. The bis-(hfacac)Cu(II) compound, **2**, also behaves in the predicted way, adding two iNA ligands. These ligands form H-bonds connecting the molecules into a 2D structure. In this case the two well known H-bonding patterns observed in amides are present, one iNA ligand forms centrosymmetric head-to-head amide–amide interactions and the other forms N–H...O catemer H-bonds. This behavior is different to the one observed in the similar octahedral Ni and Co acac compounds reported earlier, in which the centrosymmetric H-bond interaction is observed in both iNA ligands and infinite 1D chains are formed [6b]. An analysis of the structures of coordination compounds with iNA ligands engaged in self-complementary H-bonding indicate that both head–head and catemer patterns are present with a clear preference for the former. The head–head interaction is observed in 28 of 35 (80%) structures [16] and the catemer in 7 of 35 [17]. None of the structures present both patterns in the same structure as in **2**.

5. Conclusions

We have shown that the enhanced Lewis acidity of hfacac which promotes six-coordinate Cu(II) complexes can be used for controlling both the molecular structure and the subsequent supramolecular assembly. With two axial isonicotinamide ligands, the result is an infinite 2D layer. The weaker Lewis acid, acac, favours five-coordinate Cu(II) complexes and, as a result, the single axial isonicotinamide ligand produces a discrete 0D assembly. The simple change of the substituents in the chelating ligands have a profound electronic effect on the metal-ion geometry, which alters both molecular and supramolecular structure in a predictable manner.

Acknowledgments

J.M.G.-A. would like to thank CONACYT for a Ph.D. Scholarship. The authors are grateful to DGAPA-UNAM (IN216806) for financial support, and to the CSIC, Spain, for a license to use the Cambridge Structural Database.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 697190 and 697191 contains the supplementary crystallographic data for **1** and **2**. These data can be obtained free of

charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2009.05.069.

References

- [1] See for example: (a) G.R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 46 (2007) 8342; (b) N.R. Champness, *Dalton Trans.* (2006) 877; (c) M. Du, Z.-H. Zhang, L.-F. Tang, X.-G. Wang, X.-J. Zhao, S.R. Batten, *Chem., Euro. J.* 13 (2007) 2578; (d) S. Hu, J.-C. Chen, M.-L. Tong, B. Wang, Y.-X. Yan, S.R. Yan, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 5471; (e) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 43 (2004) 2334; (f) M. Du, X.-J. Zhao, S.R. Batten, J. Ribas, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 901; (g) A.M. Beatty, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 131; (h) S.R. Batten, K.S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 103; (i) J.Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 327; (j) G.S. Papaefstathiou, L.R. MacGillivray, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 169; (k) S.A. Barnett, N.R. Champness, *Coord. Chem. Rev.* 246 (2003) 145; (l) B. J. Holliday, C.A. Mirkin, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 2022; (m) G.R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3745; (n) S. Decurtins, R. Pellaux, G. Antorrena, F. Palacio, *Coord. Chem. Rev.* 190–192 (1999) 841; (o) S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1460; (p) D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1375; (q) D. Braga, F. Grepioni, G.R. Desiraju, *J. Organomet. Chem.* 548 (1997) 33; (r) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.* 43 (1995) 179.
- [2] See for example: (a) W.W. Shum, J.N. Schaller, J.S. Miller, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7936; (b) K.I. Pokhodnya, V. Dokutin, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 2249; (c) Y. Yao, Y. Che, J. Zheng, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2299; (d) G.-P. Yong, S. Qiao, Z.-Y. Wang, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1465; (e) D.V. Konarev, S.S. Khasanov, A.Yu. Kovalevsky, D.V. Lopatin, V.V. Rodaev, G. Saito, B. Náfrádi, L. Forró, R.N. Lyubovskaya, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1161; (f) Wenbin Yang, Xiang Lin, Junhua Jia, Alexander J. Blake, Claire Wilson, Peter Hubberstey, Neil R. Champness, Martin Schröder, *Chem. Commun.* (2008) 359; (g) G.M. Espallargas, M. Hippler, A.J. Florence, P. Fernandes, J. van de Streek, M. Brunelli, W.I.F. David, K. Shankland, L. Brammer, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15606; (h) K.I. Pokhodnya, M. Bonner, A.G. DiPasquale, A.L. Rheingold, J.-H. Her, P.W. Stephens, J.-W. Park, B.S. Kennon, A.M. Arif, J.S. Miller, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2471; (i) K.S. Min, A.G. DiPasquale, J.A. Golen, A.L. Rheingold, J.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 2360; (j) Li, Y. Zheng, G. Lin, C. Lin, *J. Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1990; (k) J.-Y. Zhang, C.-M. Liu, D.-Q. Zhang, S. Gao, D.-B. Zhu, *CrystEngComm* 9 (2007) 799; (l) J. Pasn, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *CrystEngComm* 9 (2007) 478; (m) F.S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm* 8 (2006) 530; (n) F.S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *CrystEngComm* 8 (2006) 507.
- [3] (a) L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 476; (b) A.D. Burrows, *Struct. Bonding* 108 (2004) 55; (c) L. Brammer, in: G.R. Desiraju (Ed.), *Hydrogen Bonds in Inorganic Chemistry: Application to Crystal Design in Perspectives in Supramolecular Chemistry, Crystal Design Structure and Function*, vol. 7, Wiley, Chichester, 2003, p. 175; (d) L. Brammer, *Dalton Trans.* (2003) 3145; (e) D. Braga, L. Maini, M. Politò, L. Scaccianocce, G. Cozzazzi, F. Grepioni, *Coord. Chem. Rev.* 216217 (2001) 225; (f) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Aust. J. Chem.* 54 (2001) 409; (g) M. Tadokoro, K. Nakasui, *Coord. Chem. Rev.* 198 (2000) 205; (h) S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.* 224 (2002) 11; (i) Y. Sunatsuki, Y. Motoda, N. Matsumoto, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 199; (j) A.D. Burrows, C.-W. Chan, M.M. Chowdhry, J.E. McGrady, D.M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 329.
- [4] See for example: (a) D.R. Turner, J. Strachan-Hatton, S.R. Batten, *CrystEngComm* 10 (2008) 34; (b) Y.-R. Zhong, M.-L. Cao, H.-J. Mo, B.-H. Ye, *Cryst. Growth Des.* 8 (7) (2008) 2282; (c) X.-Y. Wang, S.C. Sevov, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1265; (d) F. Zhang, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt, *Chem. Commun.* (2007) 1496; (e) D.K. Kumar, A. Das, P. Dastidar, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 216; (f) G.M. Espallargas, L. Brammer, P. Sherwood, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 435; (g) M. Nayak, R. Koner, H. Stoeckli-Evans, S. Mohanta, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1907; (h) Andrew D. Burrows, Ross W. Harrington, Mary F. Mahon, Simon J. Teat, *CrystEngComm* 7 (2005) 388; (i) F. Zordan, S.L. Purver, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* (2005) 350; (j) F. Zordan, L. Brammer, P. Sherwood, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5979; (k) T.J. Burchell, D.J. Eisler, R.J. Puddephatt, *Chem. Commun.* (2004) 944; (l) S. Ferlay, V. Bulach, M.W. Hosseini, *Chem. Commun.* (2004) 788; (m) P.C. Crawford, A.L. Gillon, J. Green, A.G. Orpen, T.J. Podesta, S.V. Pritchard, *CrystEngComm* 6 (2004) 419; (n) V. Balamurugan, W. Jacob, J. Mukherjee, R. Mukherjee, *CrystEngComm* 6 (2004) 396; (o) M. Felloni, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schröder, *CrystEngComm* 6 (2004) 87.
- [5] (a) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Cryst. Eng.* 1 (1998) 39; (b) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, B.A. Helfrich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1943; (c) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, D.S. Leinen, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38 (1999) 1815; (d) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, D.S. Leinen, K.R. Lorimer, *Chem. Commun.* (2000) 935.
- [6] (a) S. Martínez-Vargas, S. Hernández-Ortega, R.A. Toscano, D. Salazar-Mendoza, J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm* 10 (2008) 86; (b) U. Suksangpanya, A.J. Blake, P. Hubberstey, C. Wilson, *CrystEngComm* 6 (2004) 70; (c) Q. Zeng, M. Li, D. Wu, S. Lei, C. Liu, L. Piao, Y. Yang, S. An, C. Wang, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 869; (d) F. Zordan, G.M. Espallargas, L. Brammer, *CrystEngComm* 8 (2006) 425; (e) C.J. Adams, A. Angeloni, A.G. Orpen, T.J. Podesta, B. Salt, *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 411; (f) D.R. Turner, B. Smith, A.E. Goeta, I.R. Evans, D.A. Tocher, J.A.K. Howard, J.W. Steed, *CrystEngComm* 6 (2004) 633.
- [7] (a) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, J. Desper, M. O'Shea, J. Valdés-Martínez, *Dalton Trans.* (2003) 3956; (b) Christer B. Aakeröy, John Desper, J. Valdés-Martínez, *CrystEngComm* 6 (2004) 413; (c) C.B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 4983.
- [8] (a) D.P. Graddon, E.C. Watton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 21 (1961) 49; (b) W.R. May, M.M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26 (1963) 507; (c) R.D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1963) 5885; (d) W.R. Walkerand, N.C. Li, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2256 (1966); (e) W. Partenheimer, R.S. Drago, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 47; (f) D.W. Clack, M.S. Farrimond, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1972) 29.
- [9] (a) L.L. Funckl, T.R. Ortoloano, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 567; (b) W.R. Walker, *Aust. J. Chem.* 14 (1961) 161; (c) T. Kogane, H. Yukaw, R. Hirota, *Chem. Lett.* 477 (1974) 478.
- [10] SMART (Version 6.625) SAINT-Plus (Version 6.23C), SADABS, XPREP, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [11] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 46 (1990) 467.
- [12] G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1998.
- [13] A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 7.
- [14] J. Barbour, *J. Supramol. Chem.* 1 (2001) 189.
- [15] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984) 1349.
- [16] ACIVIR: (a) Z. Qin, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6220; BEDHEY, BEDHOI: (b) J.K. Bera, T.-T. Vo, R.A. Walton, K.R. Dunbar, *Polyhedron* 22 (2003) 3009; (c) EMAWAQ, EMAWEU, EMAWIY, EMAWOE, EMAWUK: Ref. [6a]; (d) HAJPOY, HAJPUE, HAJQAL, HAJQEP: Ref. [6b]; HAJQEP: (e) M.H. Chou, D.J. Szalda, C. Creutz, N. Sutin, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1674; JAVCAL: (f) C. Pereir, H.G. Ferreira, M.S. Schultz, J. Milanez, M. Izidoro, P.C. Leme, R.H.A. Santos, M.T.P. Gambardella, E.E. Castellano, B.S. Lima-Neto, R.M. Carlos, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005) 3735; MARHUI: (g) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, D.S. Leinen, K.R. Lorimer, *Chem. Commun.* (2000) 935; NABYOF: (h) B.R. Bhogala, P.K. Thallapally, A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* 4 (2004) 215; NISNEI: (i) C.B. Aakeröy, A.M. Beatty, *Cryst. Eng.* 1 (1998) 39; PAYHIH: (j) R. Sekiya, S. Nishikiori, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1076; UGOXET: (k) C.-H. Chen, J. Cai, C.-Z. Liao, X.-L. Feng, X.-M. Chen, S.W. Ng, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4967; XAYLAK: (l) L. Brammer, J.C.M. Rivas, R. Atencio, S. Fang, F.C. Pigge, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2000) 3855; XECZUB: (m) T. Dorn, K.M. Fromm, C. Janiak, *Aust. J. Chem.* 59 (2006) 22; XIKJEG, XIKJIK: (n) C.J. Kuehl, F.M. Tabellion, A.M. Arif, P.J. Stang, *Organometallics* 20 (2001) 1956; PETZIIY: (o) Z. Ma, B. Moulton, *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 196; KIBVAT, KIBVEX, KIBVIB, KIBVOH: (p) Z.-X. Lian, J. Cai, C.-H. Chen, H.-B. Luo, *CrystEngComm* 9 (2007) 319.
- [17] Catemer structures: ACIWEQ: (a) Z. Qin, M.C. Jennings, R.J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 6220; CAFPUV: (b) R.E. Morris, R.E. Aird, P. del Socorro Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N.D. Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D.I. Jodrell, P.J. Sadler, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 3616; (c) NUSGOX, NUSGUD: Ref. [5b]; QIFMEX: (d) G. Yang, H.-G. Zhu, B.-H. Liang, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2001) 580; TALKEX: (e) J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5495; WEMRUC: (f) H. Pasaoglu, S. Guven, Z. Heren, O. Buyukgungor, *J. Mol. Struct.* 794 (2006) 270.