



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE Zn(II) y Cd(II) FUNCIONALES
PARA LA CAPTURA DE ESPECIES N-DONADORAS.
SÍNTESIS Y ESTUDIOS ESPECTROSCÓPICOS.**

TESIS

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. LUIS FELIPE VILLANUEVA SÁNCHEZ

**TUTOR: Dr. ALEJANDRO DORAZCO GONZÁLEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA**

MÉXICO, JUNIO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

A la UNAM por todos los servicios brindados.

Al CONACyT por la beca otorgada (No. de becario: 308213) y por el financiamiento de este trabajo a través de los siguientes proyectos:

Proyectos de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales **PDCPN-247495**.
Proyecto de Ciencia Básica **CB-239648 CONACYT**.

Al Dr. Alejandro Dorazco González por permitirme colaborar con su equipo de trabajo y su gran apoyo para que este proyecto fuera posible.

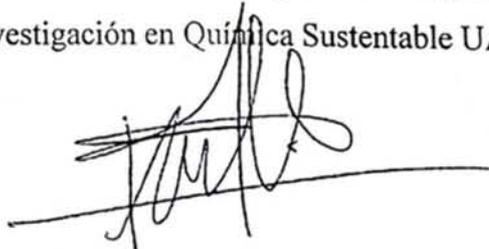
Al personal técnico-académico: M. en C. Simón Hernández Ortega y Dr. Diego Martínez Otero por los análisis de difracción de rayos X, a la M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia por las mediciones de RMN, a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz por la espectroscopía de infrarojo, a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda por su apoyo con los estudios térmicos por TGA y DSC, al Dr. Uvaldo Hernández Balderas por la difracción de rayos X de polvos y a la L.I.A. María Citlálit Martínez Soto por su apoyo en cómputo.

A los miembros del jurado por sus comentarios para mejorar éste trabajo:

Presidente: Dr. Jesús Valdés Martínez.
Vocal: María de Jesús Rosales Hoz.
Vocal: Dr. Juventino José García Alejandre.
Vocal: Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina.
Secretario: Diego Solís Ibarra.

A todas las personas que me apoyaron (familia, amigos y compañeros) de todas las formas posibles y hasta imposibles.

Este trabajo se llevó a cabo en los laboratorios 1-1 de Química Inorgánica del Instituto de Química UNAM y del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.



Dr. Alejandro Dorazco González
Tutor de tesis

CONTENIDO

Lista de abreviaturas.....	i
Lista de compuestos.....	iii
Lista de Esquemas.....	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tablas.....	viii
Resumen.....	ix
1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	2
2.1 Ingeniería de cristales de los polímeros de coordinación.....	2
2.2 Diseño y construcción de los polímeros de coordinación.....	3
2.2.1 Influencia del metal.....	5
2.2.2 Influencia del ligante.....	5
2.2.3 Influencia del contraión.....	6
2.2.4 Influencia de las técnicas de cristalización.....	7
2.2.5 Influencia de las condiciones experimentales.....	7
2.3 Interacciones intermoleculares en el auto-ensamble de los polímeros de coordinación.....	8
2.3.1 Auto-ensamble.....	8
2.3.2 Enlace de coordinación.....	9
2.3.3 Interacciones π - π	9
2.3.4 Enlace de hidrógeno.....	10
2.4 Sistemas huésped-anfitrión de los polímeros de coordinación.....	11
2.5 Isomería supramolecular y polimorfismo en los polímeros de coordinación.....	12
2.6 Interpenetración de los polímeros de coordinación.....	13
2.7 Polímeros de coordinación de Cd(II) con ácidos bencencarboxílicos.....	13
2.8 Polímeros de coordinación de Zn(II) con ácidos bencencarboxílicos.....	15
3. Hipótesis y Objetivos.....	18
3.1 Hipótesis.....	18
3.2 Objetivos.....	18
3.2.1 Objetivo general.....	18
3.2.2 Objetivos particulares.....	18
4. Resultados y Discusión.....	19
4.1 Síntesis y descripción estructural de los polímeros de coordinación 1-6	19
4.1.1 Compuesto 1 $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$	20
4.1.2 Compuesto 2 $\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3 \cdot (\text{EtOH})_2$	22
4.1.3 Compuesto 3 $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(i\text{Q})_2$	23
4.1.4 Compuesto 4 $\text{Zn-1,4-bdc}(\text{Py})_2$	25

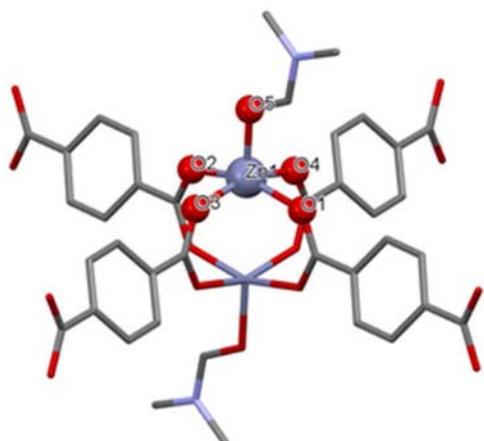
4.1.5	Compuesto 5 $\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})$	27
4.1.6	Compuesto 6 $\text{Zn}_3(\text{tptc})_2$	30
4.2	Estudios de captura e intercambio de las especies <i>N</i> -donadoras (CN^- , Py, $i\text{Q}$ y Q) en el compuesto 1	34
4.2.1	Estudios de intercambio DMF/ <i>N</i> -donador por RMN de ^1H en solución y por ^{13}C RMN CP/MAS en estado sólido.....	35
4.2.2	Estudios por espectroscopía de IR de la captura con las especies <i>N</i> -donadoras.....	41
4.2.3	Estudios térmicos de la captura con las especies <i>N</i> -donadoras	47
4.2.4	Morfología por SEM para los compuestos de 1 obtenidos con TBA^+CN^-	52
4.2.5	Difracción de rayos-X de polvos para los compuestos de 1 , 3 , 4 y de los obtenidos por intercambio con TBA^+CN^- , $i\text{Q}$ y Py.....	54
5.	Conclusiones	57
6.	Metodología experimental	58
6.1	Materiales y equipo.....	58
6.2	Síntesis de los polímeros de coordinación de Zn(II) y Cd(II) con los ligantes ácidos 1,4-bdc, 1,3,5-btc y tptc.....	59
6.2.1	Síntesis del compuesto 1 $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$	59
6.2.2	Síntesis del compuesto 2 $\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3 \cdot (\text{EtOH})_2$	59
6.2.3	Síntesis del compuesto 3 $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(i\text{Q})_2$	60
6.2.4	Síntesis del compuesto 4 $\text{Zn}-1,4\text{-bdc}(\text{Py})_2$	60
6.2.5	Síntesis del compuesto 5 $\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})$	60
6.2.6	Síntesis del compuesto 6 $\text{Zn}_3(\text{tptc})_2$	60
6.2.7	Síntesis del compuesto $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2] \cdot (\text{TBA}^+\text{CN}^-)$	61
6.3	Preparación de los compuestos con las especies <i>N</i> -donadoras (CN^- , Py, $i\text{Q}$ y Q) para la captura e intercambio en el compuesto 1	61
6.4	Información cristalográfica.....	62
7.	Referencias	65

Lista de abreviaturas

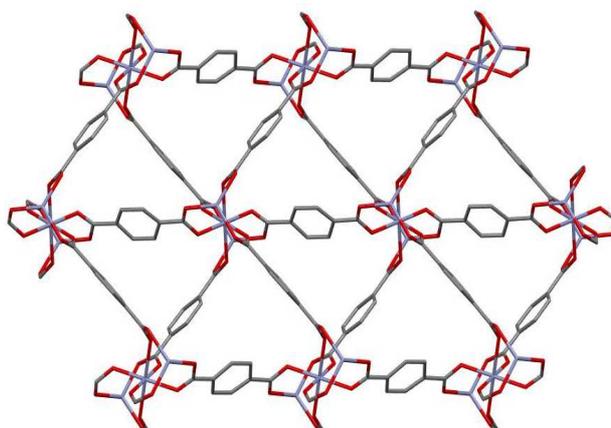
Å	Angstrom
ATR	“Attenuated Total Reflectance”
1,4-bdc	1,4-bencendicarboxilato
1,3,5-btc	1,3,5-bencentricarboxilato
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CHCl ₃	Cloroformo
CSD	“Cambridge Structural Database”
CP/MAS	“Cross-Polarization Magic-Angle Spinning”
CPs	Coordination Polymers
d	señal débil en IR
1-D	unidimensional o en una dimensión
2-D	bidimensional o en dos dimensiones
3-D	tridimensional o en tres dimensiones
δ	desplazamiento químico
DMF	<i>N</i> -Dimetilformamida
DSC	“Differential Scanning Calorimetry”
DTG	“Derivative Thermogravimetry”
EtOH	Etanol
°	Grado
°C	grado Celcius
g	gramo
f	señal fuerte en IR
FT	“Fourier Transform”
h	hora
H	Entalpía
<i>i</i> Q	Isoquinolina
IR	Infrarojo
J	joule
kJ	kilojoule
kV	kilovolt
kW	kilowatt

λ	longitud de onda
m	señal mediana en IR
M	Metal
MeCN	Acetonitrilo
MeOH	Metanol
mg	miligramo
MHz	megahertz
min	minuto
mm	milímetro
mmol	milimol
MOF	“Metal-Organic Framework”
nm	nanómetro
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
ppm	partes por millón
Py	Piridina
PXRD	“Powder X-Ray Diffraction”
Q	Quinolina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SEM	Scanning Electron Microscopy
τ_4	Parámetro estructural de la distorsión tetraédrica
τ_5	Parámetro estructural de la distorsión pentacoordinada
T	Transmitancia o Temperatura
TBA ⁺ CN ⁻	Cianuro de tetrabutilamonio
TGA	“Thermogravimetric Analysis”
tptc	[1,1':4',1'']terfenil- 3,3'',5,5''-tetracarboxilato
μL	microlitro
μm	micrómetro

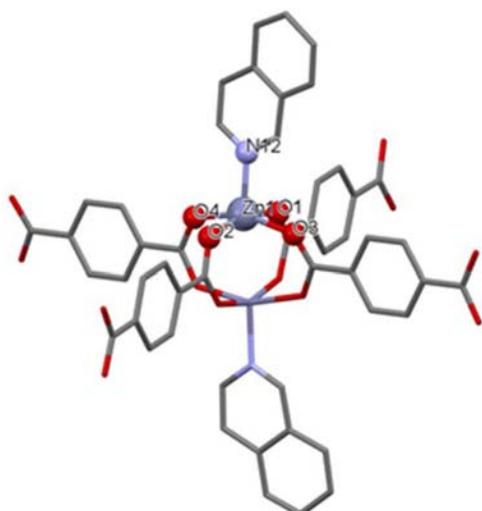
Lista de compuestos



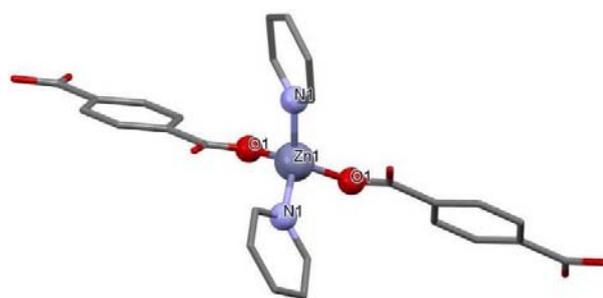
$\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$ (1)



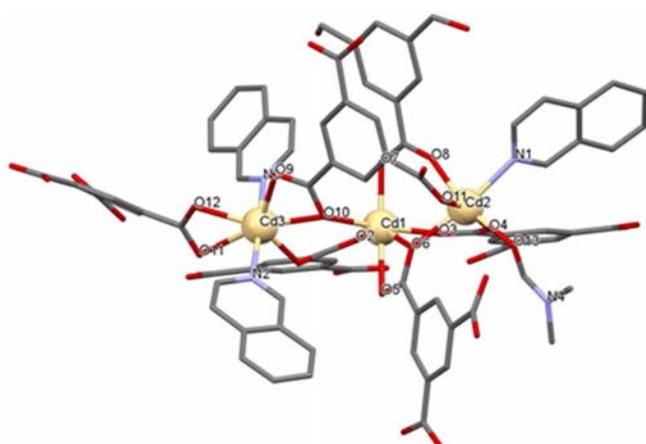
$\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3 \cdot (\text{EtOH})_2$ (2)



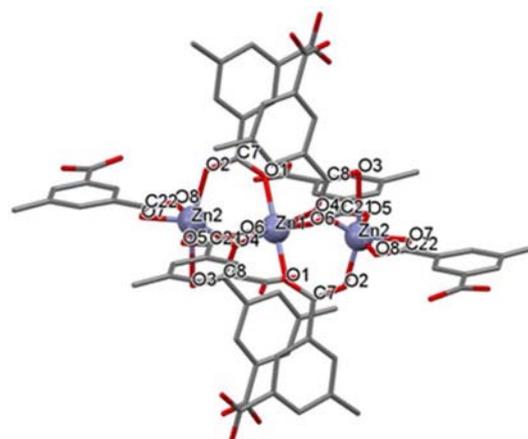
$\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(i\text{Q})_2$ (3)



Zn-1,4-bdc(Py)_2 (4)



$\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})$ (5)



$\text{Zn}_3(\text{tpc})_2$ (6)

Lista de Esquemas

Esquema 1.	Representación “capped sticks” del auto-ensamble de Ag(I) con 1,3-bis(4-piridil)propano usando diferentes métodos de cristalización.....	7
Esquema 2.	Representación “capped sticks” del auto-ensamble de AgBF ₄ con 3-aminometilpiridina mediante diferentes condiciones experimentales.....	8
Esquema 3.	Representación “capped sticks” en la preparación de CPs de Cd(II) usando diferentes condiciones de reacción.....	14
Esquema 4.	Representación “capped sticks” de la síntesis de un CP de Cd(II) con un ligante multicarboxílico.....	14
Esquema 5.	Representación “ball and stick” del empaquetamiento de MOF-5 en su síntesis...	15
Esquema 6.	Representación “capped sticks” de la síntesis del CP de Zn ₅ (MeOip) ₄ (OH) ₂ (H ₂ O) ₄ ·H ₂ O.....	15
Esquema 7.	Representación “capped sticks” de un CP de Zn(II) con un ligante basado en el núcleo de quinoxalina.....	16
Esquema 8.	Representación “capped sticks” de un MOF de Zn(II) con el ligante ácido 4,4',4'',4'''-benceno-1,2,4,5-tetrailtetrabenzoico.....	16
Esquema 9.	Representación “capped sticks” de [Zn ₂ (tptc)(DMF) ₃]·4H ₂ O·5.5DMF en su síntesis.....	17
Esquema 10.	Síntesis de los polímeros de coordinación 1–4 ; en rojo se muestra el ligante tereftalato y en azul el átomo <i>N</i> -donador.....	19
Esquema 11.	Síntesis del compuesto 5 que muestra su estructura cristalina en un modelo “ball and stick”.....	27
Esquema 12.	Síntesis de 6 que muestra su estructura cristalina en un modelo “ball and stick”...	30
Esquema 13.	(a) Estructura química del compuesto 1 estudiado en este trabajo para la captura de especies <i>N</i> -donadoras (b).....	34
Esquema 14.	Esquema general de la reacciones de intercambio disolvente/molécula <i>N</i> -donadora en disolución, utilizando cristales del compuesto 1 , que muestra los posibles productos obtenidos y los rendimientos del intercambio.....	35

Lista de Figuras

- Figura 1.** Representación “capped sticks” del CP de $\{[\text{Zn}(\text{L}1)_2] \cdot 2(\text{BF}_4) \cdot n(\text{NMP})\}_\infty$, donde L1 = tris(isonicotinoil-*N*-óxido)ciclotriguaiacileno..... 3
- Figura 2.** Representación “capped sticks” de *catena*- $[\text{Cu}_3(\text{bptap})_2(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ que presenta propiedades magnéticas, donde bptap = 2,4-bis(2-piridil)-1,3,5-triazapentandienato..... 3
- Figura 3.** Representación “capped sticks” del polímero 2-D de $[\text{Zn}_2(\text{sdb})_2(\text{bpy})]$ que adsorbe selectivamente C_2H_6 sobre CH_4 , donde sdb = 4,4'-sulfonildibenzoato y bpy = 4,4'-bipiridilo..... 4
- Figura 4.** Representación “capped sticks” del polímero 2-D de $[\text{Zn}_2(\text{sdb})_2(\text{bpy})]$ que adsorbe selectivamente C_2H_6 sobre CH_4 , donde sdb = 4,4'-sulfonildibenzoato y bpy = 4,4'-bipiridilo..... 4
- Figura 5.** Representación “capped sticks” del auto-ensamble de un ligante trípode de tripiridina que contiene 1,3,5-trietilbenceno con los metales de Pd(II) **(a)** y Co(II) **(b)**..... 5
- Figura 6.** Representación “capped sticks” de $\{[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\}_\infty$ que muestra las conformaciones **a**₁ y **a**₂ del ligante 1,3-bis(4-piridiltio)propan-2-ona (**L**)..... 6
- Figura 7.** Representación “capped sticks” de un polímero 2-D de CuCN **(a)** y de un polímero tubular 1-D de CuI **(b)** auto-ensamblados con un tiamacrocielo..... 6
- Figura 8.** Representación “capped sticks” de la geometría de coordinación de Mn(II) en un CP que contiene un ligante tetratrafalvaleno-tetracarboxilato y 1,10-fenantrolina.... 9
- Figura 9.** Representación “ball and sticks” con tetraedros de $[\text{Co}_2(2,2'\text{-bpdc})_2(\text{dpa})_2]$ que muestra interacciones $\pi\text{-}\pi$ *cara-cara* de la piridina en dpa = 2-piridilamina, donde 2,2'-bpdc = 2,2'-bifenildicarboxilato..... 10
- Figura 10.** Representación de las interacciones $\text{C-H}\cdots\pi$ y de los enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{N}$ entre cadenas de un CP de Hg(II) que contiene un ligante *N*-(piridin-3-ilmetil)pirazin-2-amina..... 11
- Figura 11.** Representación “capped sticks” de los canales hexagonales de un CP de Ag(I) que puede adsorber selectivamente moléculas huésped aromáticas..... 12
- Figura 12.** Representación “capped sticks” de los polimorfos de un CP de Cd(II) con ácido dipicolínico; **(a)** presenta un grupo espacial *C*2/*c* y **(b)** *P*2/*c*..... 12

Figura 13.	Representación “capped sticks” del CP 2-D de [Ni(sdba)(bim)(H ₂ O) ₂] \cdot 2H ₂ O interpenetrado, donde sdba = 4,4’-sulfonildibenzoato y bim = 1,4-bis(imidazol-1-il)butano.....	13
Figura 14.	(a) Representación ORTEP de la unidad asimétrica de 1 (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad). (b) Geometría de coordinación de Zn(II) en 1 . (c) Perspectiva del polímero en 2-D. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.....	21
Figura 15.	Representación “capped sticks” del polímero 2 en 2-D.....	22
Figura 16.	(a) Representación ORTEP de la unidad asimétrica de 3 (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad). (b) Geometría de coordinación de Zn(II). (c) Perspectiva del polímero en 2-D. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas...	24
Figura 17.	(a) Geometría de coordinación de Zn(II) en 4 . (b) Perspectiva del polímero en 1-D a lo largo del eje c. (c) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas..	26
Figura 18.	Representación “capped sticks” de la estructura cristalina del polímero 5	29
Figura 19.	(a) Unidad tricéntrica Zn ₃ (COO) ₈ presente en 6 . (b y c) Perspectivas del polímero vistas a lo largo de los ejes c y a, respectivamente. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.....	31
Figura 20.	Representación con un modelo de esferas de una porción del cristal del polímero [Zn ₂ (1,4-bdc) ₂ (DMF) ₂] (1) que muestra las dimensiones del poro en Å.....	32
Figura 21.	Representación con un modelo de esferas de una porción del cristal del polímero Zn ₃ (tptc) ₂ (6) que muestra sus cavidades.....	33
Figura 22.	Espectros de RMN ¹ H de los cristales de 1 en CDCl ₃ a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h.....	36
Figura 23.	Espectros de RMN ¹ H de los cristales de 1 en presencia de 3.0 equivalentes de cianuro de tetrabutilamonio en CDCl ₃ a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*)......	37
Figura 24.	Espectros de RMN ¹ H de los cristales de 1 en presencia de 3.0 equivalentes de piridina en CDCl ₃ a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*)......	37
Figura 25.	Espectros de RMN ¹ H de los cristales de 1 en presencia de 3.0 equivalentes de isoquinolina en CDCl ₃ a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*)......	38

Figura 26.	Espectros de RMN ^1H de los cristales de 1 en presencia de 3.0 equivalentes de quinolina en CDCl_3 a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*).....	39
Figura 27.	Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS (75 MHz, temperatura ambiente) del compuesto 1 [$\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$] antes y después del tratamiento de intercambio con isoquinolina (48 h, temperatura ambiente, en disolución de CHCl_3 con 3.0 equivalentes de isoquinolina) y del compuesto 3 [$\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{iQ})_2$] obtenido por reacción solvotérmica. La parte superior muestra la reacción de intercambio. Señales de DMF (*).....	40
Figura 28.	Espectros de IR (ATR) en la región de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$; de abajo hacia arriba: compuesto 1 , sal del TBA^+CN^- , compuesto de cianuro preparado mediante condiciones solvotérmicas y compuesto obtenido por intercambio con cianuro.....	42
Figura 29.	Espectros de IR (ATR) en la región de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ para el compuesto 3 y para el obtenido por intercambio con isoquinolina, donde también se muestra 1	43
Figura 30.	Espectros de IR (ATR) en la región de $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ para el compuesto 4 y para el obtenido por intercambio con piridina, donde también se muestra 1	44
Figura 31.	Representación de los modos de coordinación para un grupo carboxilato frente a un metal en función del parámetro Δ	45
Figura 32.	Curvas DTG para los compuestos preparados mediante condiciones solvotérmicas (rojo) y por intercambio (azul) con TBA^+CN^- , donde también se muestra 1 (negro)..	47
Figura 33.	Curvas DTG: compuestos 1 (negro), 3 (rojo) y su análogo preparado por intercambio con isoquinolina (azul).....	48
Figura 34.	Curvas DTG: compuestos 1 (negro), 4 (rojo) y su análogo preparado por intercambio con piridina (azul).....	49
Figura 35.	Curvas DTG para los compuestos 1 (negro), 3 (rojo), 4 (azul) y para el compuesto de cianuro preparado mediante condiciones solvotérmicas (verde).....	50
Figura 36.	Curvas DSC para los compuestos 1 [$\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{DMF})_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$], 3 (iQ), 4 (Py) y el compuesto de cianuro (CN^-) preparado mediante condiciones solvotérmicas de abajo hacia arriba	51
Figura 37.	(a y b). Micrografías SEM de los monocristales de 1 [$\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$]. (c) Muestra obtenida por reacción solvotérmica con TBA^+CN^- . (d) Muestra de los monocristales de 1 tratados con TBA^+CN^- en el intercambio.....	53

Figura 38.	Patrones de PXRD para los compuestos 1 , y del obtenido por reacción solvotérmica y por intercambio con TBA ⁺ CN ⁻	55
Figura 39.	Patrones de PXRD para los compuestos 1, 3 y del obtenido por intercambio con ⁱ Q.	55
Figura 40.	Patrones de PXRD para los compuestos 1, 4 y del obtenido por intercambio con Py.....	56

Lista de Tablas.

Tabla 1.	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 1	20
Tabla 2.	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 3	23
Tabla 3.	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 4	25
Tabla 4.	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 5	29
Tabla 5.	Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para 6	32
Tabla 6.	Frecuencias del estiramiento de los grupos carboxilato y modos de coordinación para los compuestos con el ligante tereftalato.....	45
Tabla 7.	Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos 1 y 2	62
Tabla 8.	Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos 3 y 4	63
Tabla 9.	Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos 5 y 6	64

Resumen

En el presente proyecto de investigación se sintetizaron seis polímeros de coordinación basados en centros metálicos de Zn(II) y Cd(II) con los siguientes ligantes: ácido tereftálico (1,4-bdca), ácido trimésico (1,3,5-btca) y ácido [1,1':4',1'']terfenil-3,3'',5,5'''tetracarboxílico (tptca), en ausencia y presencia de ligantes monodentados *N*-donadores (Py= piridina e ⁱQ= isoquinolina). Éstos se caracterizaron por difracción de rayos-X de monocristal, técnicas espectroscópicas (IR por ATR, RMN de ¹H y ¹³C CP/MAS) y análisis térmicos (TGA y DSC). Los polímeros [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] (**1**) y [Zn₃(1,4-bdc)₃·(EtOH)₂] (**2**) corresponden a redes cúbicas 2-D construidas a partir de unidades dinucleares de Zn₂(CO₂)₄(DMF)₂ para (**1**) y trinucleares Zn₃(CO₂)₆ para (**2**). El polímero (**1**) es un material cristalino poroso con un volumen total accesible al disolvente de 44.2 % con respecto al volumen de la celda. Los polímeros [Zn₂(1,4-bdc)₂(ⁱQ)₂] (**3**) y [Zn-1,4-bdc(Py)₂] (**4**) se sintetizaron con ácido tereftálico en presencia de ⁱQ y Py, respectivamente, en condiciones solvotérmicas usando DMF. El compuesto (**3**) es una red cúbica 2-D construida con unidades dinucleares del tipo Zn₂(CO₂)₄(ⁱQ)₂. La estructura supramolecular del compuesto (**3**) es análoga a (**1**) por intercambio de las moléculas de disolvente (DMF) por isoquinolina. El compuesto (**4**) es un polímero que se extiende a lo largo de una dimensión con forma sinusoidal construido por unidades mononucleares del tipo Zn(CO)₂(Py)₂. El compuesto [Cd₃(1,3,5-btc)₂(ⁱQ)₃(DMF)] (**5**) corresponde a una red 3-D interpenetrada formada por unidades trinucleares de Cd₃(CO₂)₆(ⁱQ)₃(DMF). La estructura del polímero Zn₃(tptc)₂ (**6**) es una red 3-D porosa formada por unidades trinucleares del tipo Zn₃(CO₂)₆(CO₂H)₂ con un volumen total accesible al disolvente de 40.3% con respecto al volumen total de la celda.

Los monocristales del polímero [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] (**1**) se pueden usar como receptores para una serie de ligantes *N*-donadores neutros y aniónico (Py, ⁱQ, Q= quinolina y cianuro) por un mecanismo de intercambio DMF/*N*-donador en el centro metálico, cuando se sumergen los cristales del polímero (**1**) en disoluciones de las especies *N*-donadoras. Los estudios espectroscópicos en disolución (RMN ¹H), en estado sólido (IR por ATR, ¹³C RMN CP/MAS) en combinación con estudios térmicos (TGA y DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM), dan evidencia de un intercambio parcial (30-55%) DMF/*N*-donador para piridina e isoquinolina con la siguiente tendencia de afinidad Py > ⁱQ > Q. El intercambio DMF/ ⁱQ es soportado tanto por las técnicas espectroscópicas y térmicas, así como por la estructura cristalina del compuesto (**3**). Por otra parte, la captura de CN⁻ por el polímero (**1**) es muy eficiente, determinada en aproximadamente 100% mediante análisis térmicos con cambio de morfología y pérdida de cristalinidad de (**1**).

1. Introducción.

El avance de las metodologías sintéticas para la obtención de materiales metal-orgánicos ha permitido explorar la gran diversidad estructural de estos compuestos supramoleculares y entender algunas variables que intervienen en el proceso de auto-ensamble, tales como la influencia del centro metálico, flexibilidad y basicidad de los ligantes, las condiciones de síntesis y de cristalización en la estructura final de ésta clase de materiales.^{1,2} Actualmente existe interés por conocer las posibles aplicaciones de estos compuestos en el almacenamiento de gases, detección de moléculas de importancia ambiental e industrial, catálisis y desarrollo de materiales porosos con propiedades fotofísicas, magnéticas y eléctricas relevantes.^{1,3-7}

En el contexto de la captura de especies químicas de baja masa molecular por CPs, los trabajos se han enfocado principalmente en la adsorción/desorción de gases usando materiales con grandes poros o con sitios de unión que son ácidos de Lewis. En contraste, el número de estudios reportados para capturar especies químicas en disolución, es considerablemente menor y poco explorada para la gran mayoría de los polímeros de coordinación basados en sistemas metálicos bencenmulticarboxilatos.⁸ En este sentido, una de las ventajas de usar Zn(II) con ácidos bencendicarboxílicos como el ácido isoftálico y/o tereftálico, es el de generar arquitecturas que tienen usualmente en su estructura cristalinas, redes cúbicas interpenetradas construidas a partir de unidades dinucleares de Zn(II) tipo “paddle-wheel”. Las interacciones entre las unidades inorgánicas y los ligantes puente (derivados de ácidos bencendicarboxílicos) en los CPs son relativamente fuertes, en el orden de 100 kJmol⁻¹;⁹ por lo tanto, esto resulta en redes bidimensionales o tridimensionales rígidas, las cuales usualmente exhiben micro o mesoporos (2–50 nm) que contienen moléculas de disolvente, mismo que puede ser removido por activación térmica, y que en algunas casos, a pesar de su remoción se mantiene la cristalinidad y estructura tridimensional en los CPs. Por ende, para conseguir un material cristalino capaz de funcionar como receptor para las moléculas *N*-donadoras propuestas (CN⁻, Py, ^{*i*}Q y Q) que posean las dos características estructurales ya mencionadas: a) sitios de asociación disponibles en el centro metálico ocupados inicialmente por moléculas de disolvente y b) micro- o mesoporos; se sintetizaron los polímeros de coordinación basados en Zn(II) o Cd(II) con los ligantes ácidos tereftálico, trimésico y terfeniltetracarboxílico, y las especies *N*-donadoras denominados como [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] (**1**), Zn₃(1,4-bdc)₃·(EtOH)₂ (**2**), [Zn₂(1,4-bdc)₂(^{*i*}Q)₂] (**3**), [Zn-1,4-bdc(Py)₂] (**4**), [Cd₃(1,3,5-btc)₂(^{*i*}Q)₃(DMF)] (**5**) y Zn₃(tptc)₂ (**6**). Se presenta su estudio estructural mediante diferentes técnicas espectroscópicas y por difracción de rayos-X, y se discute su habilidad como potenciales receptores para las moléculas *N*-donadoras propuestas.

2. Antecedentes.

2.1 Ingeniería de Cristales de los polímeros de coordinación.

En 1967, Bailar¹⁰ introdujo el término polímeros de coordinación (CPs), los cuales son una clase de materiales que se encuentran constituidos por ligantes orgánicos (llamados conectores o espaciadores) con grupos funcionales apropiados y iones metálicos (llamados nodos) de funcionalidad y direccionalidad específica, que se forman en la mayoría de los casos, a través de un proceso de auto-ensamble, generando sistemas cristalinos de diferente dimensionalidad que se estabilizan mediante enlaces de coordinación e interacciones débiles no covalentes, y los cuales son objeto de estudio de la ingeniería de cristales.^{11,12}

El entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, ha permitido diseñar estructuras supramoleculares metal-orgánicas complejas y novedosas, por ejemplo, el auto-ensamble de sales de Zn(II) con tris(isonicotinoil-*N*-óxido)ciclotriguainacileno (L1) puede generar estructuras tridimensionales como la que se muestra en la **Figura 1**.

Los CPs pueden presentar propiedades físicas y químicas interesantes tales como la captura de moléculas pequeñas, la detección de especies químicas volátiles, materiales con alta estabilidad térmica, estructuras tridimensionales con sitios catalíticos, compuestos para adsorción/desorción de gases, entre otras.^{3,13-18}

Es bien conocido que la arquitectura final de los CPs depende de la geometría y propiedades químicas de sus bloques de construcción (ligantes, centros metálicos, contra-iones y moléculas de disolvente), así como de su afinidad por moléculas huésped. Por otra parte, la reversibilidad de los enlaces metal-ligante y las propiedades ácido-base en éstos, hacen que la topología final de los polímeros de coordinación dependa también de factores como la solvatación y condiciones de cristalización, lo cual dificulta la predicción del arreglo supramolecular final; por lo tanto, el diseño y la predicción de nuevas estructuras con importancia en la química supramolecular, se ha convertido en un reto de la ingeniería de cristales.^{19,20}

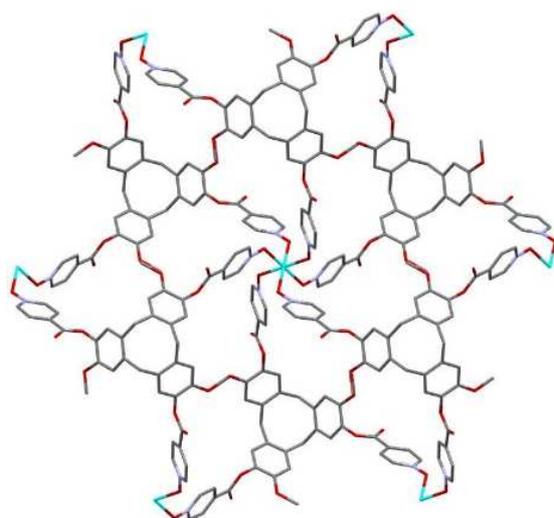


Figura 1. Representación “capped sticks” del CP de $\{[\text{Zn}(\text{L1})_2] \cdot 2(\text{BF}_4) \cdot n(\text{NMP})\}_\infty$, donde L1 = tris(isonicotinoil-*N*-óxido)ciclotriguaiacileno.

2.2 Diseño y construcción de los polímeros de coordinación.

Los polímeros de coordinación presentan redes infinitas de diferente dimensionalidad, que en función de su naturaleza y distribución espacial permiten su arreglo final en 1-D (cadenas en zigzag y escaleras moleculares) **Figura 2**¹⁶, en 2-D (enrejados moleculares) **Figura 3**¹⁵ o en 3-D (arquitecturas moleculares abiertas) **Figura 4**^{18,21}; sin embargo, el diseño y construcción de los mismos implica un conocimiento profundo de los factores que influyen en su preparación, ya que para sintetizarlos, se deben considerar una variedad de factores que determinaran su estructura y propiedades finales.

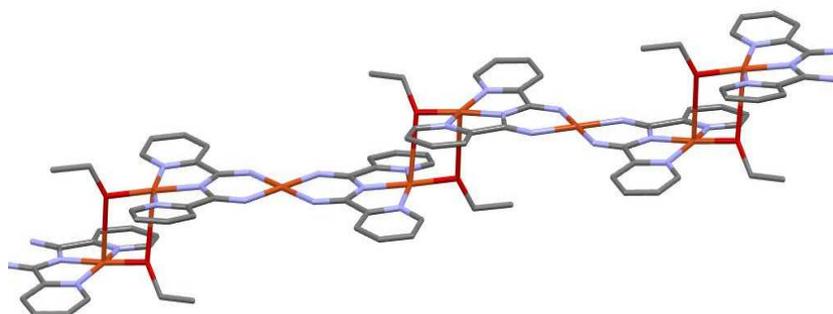


Figura 2. Representación “capped sticks” de *catena*- $[\text{Cu}_3(\text{bptap})_2(\text{OAc})_2](\text{ClO}_4)_2$ que presenta propiedades magnéticas, donde bptap = 2,4-bis(2-piridil)-1,3,5-triazapentandienato.

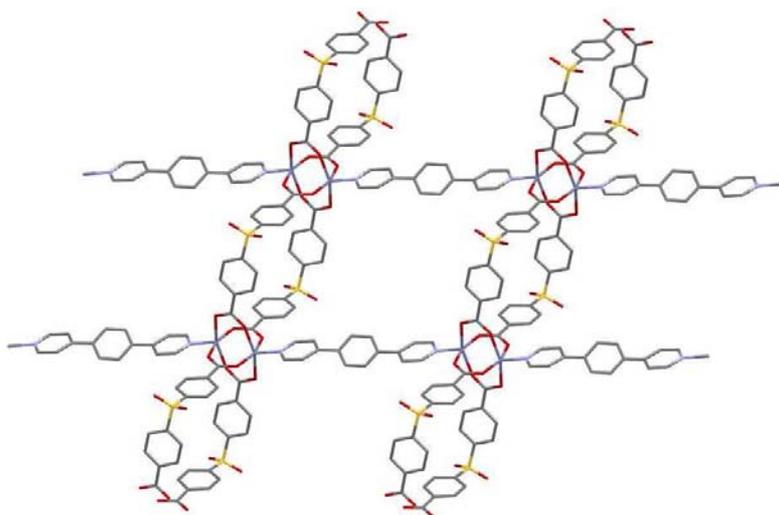


Figura 3. Representación “capped sticks” del polímero 2-D de $[\text{Zn}_2(\text{sdb})_2(\text{bpy})]$ que adsorbe selectivamente C_2H_6 sobre CH_4 , donde sdb = 4,4'-sulfonidibenzoato y bpy = 4,4'-bipiridilo.

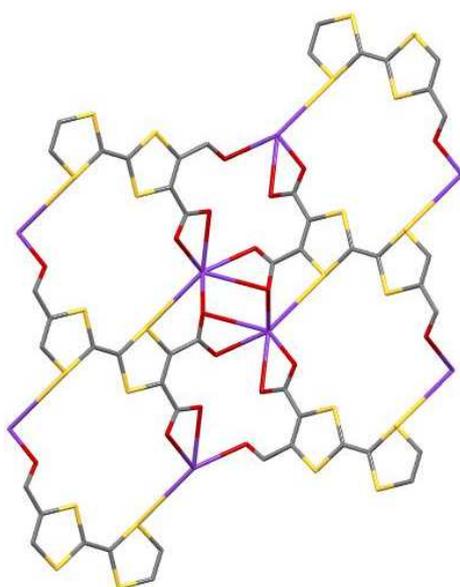


Figura 4. Representación “capped sticks” del compuesto MIL-133(Rb) que exhibe propiedades de conductividad eléctrica; MIL = Instituto de Materiales Lavoisier, donde el ligante es un ácido tetracarboxílico derivado de tetratriafulvaleno.

2.2.1 Influencia del metal.

Los iones metálicos son un factor determinante que influye en el arreglo final de los CPs, ya que dependiendo de su tamaño, estado de oxidación, dureza o blandura, energía de estabilización del campo ligante y geometrías de coordinación, resultan en diversas arquitecturas supramoleculares, como en el auto-ensamble de los átomos de Pd²⁺ y Co²⁺ con un mismo ligante conector (**Figura 5**).^{1,19,22}

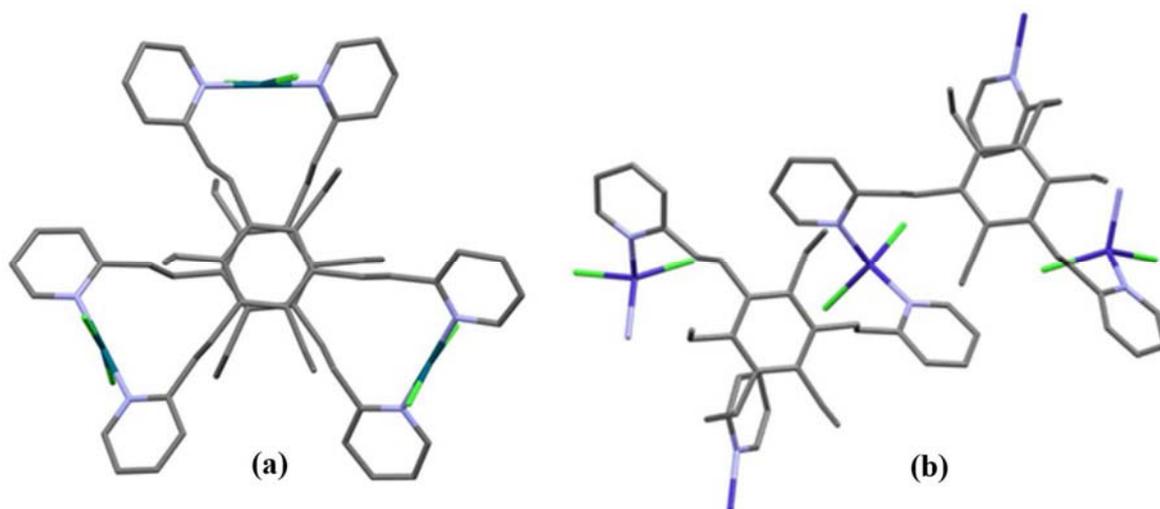


Figura 5. Representación “capped sticks” del auto-ensamble de un ligante trípode de tripiridina que contiene 1,3,5-trietilbenceno con los metales de Pd(II) (a) y Co(II) (b).

2.2.2 Influencia del ligante.

En función de la variedad topológica de los ligantes, ha sido posible la preparación de una gran cantidad de CPs, haciendo uso de ligantes multidentados generalmente de naturaleza orgánica con átomos donadores de *N*-, *O*-, o *S*- que presenten cargas, de estructura rígida o flexible con diferente longitud y funcionalidad, como se ilustra en la **Figura 6**.^{12,23,24}

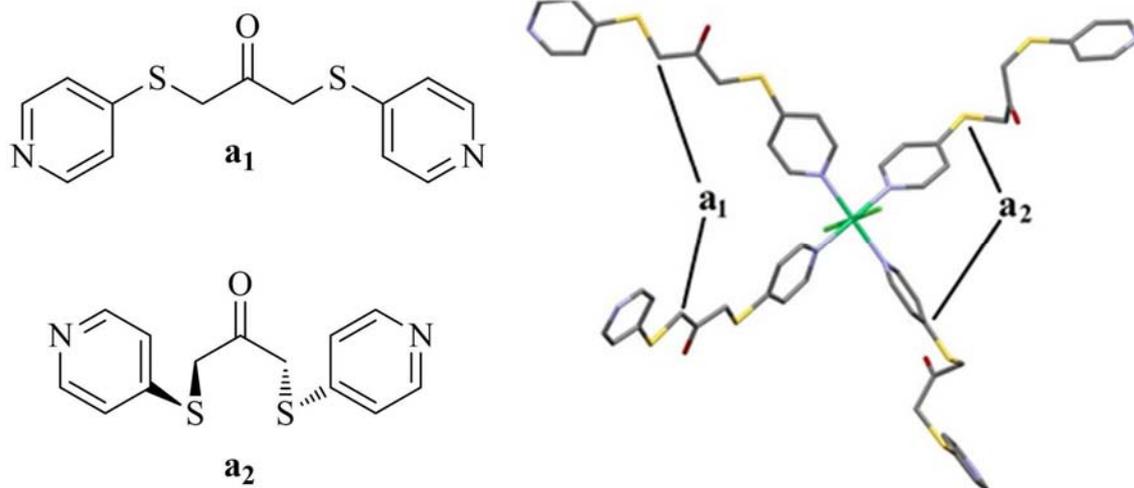


Figura 6. Representación “capped sticks” de $\{[\text{Ni}(\text{L})_2\text{Cl}_2]\}_\infty$ que muestra las conformaciones **a₁** y **a₂** del ligante 1,3-bis(4-piridiltio)propan-2-ona (**L**).

2.2.3 Influencia del contraión.

La mayoría de los CPs tienen una naturaleza neutra o catiónica debido a la presencia de iones metálicos. La influencia de los aniones como contra-iones, se ha estudiado exhaustivamente, y se conoce que el tamaño y forma del contraión actúan como moléculas huésped en la estructura final de los CPs (**Figura 7**).^{25,26}

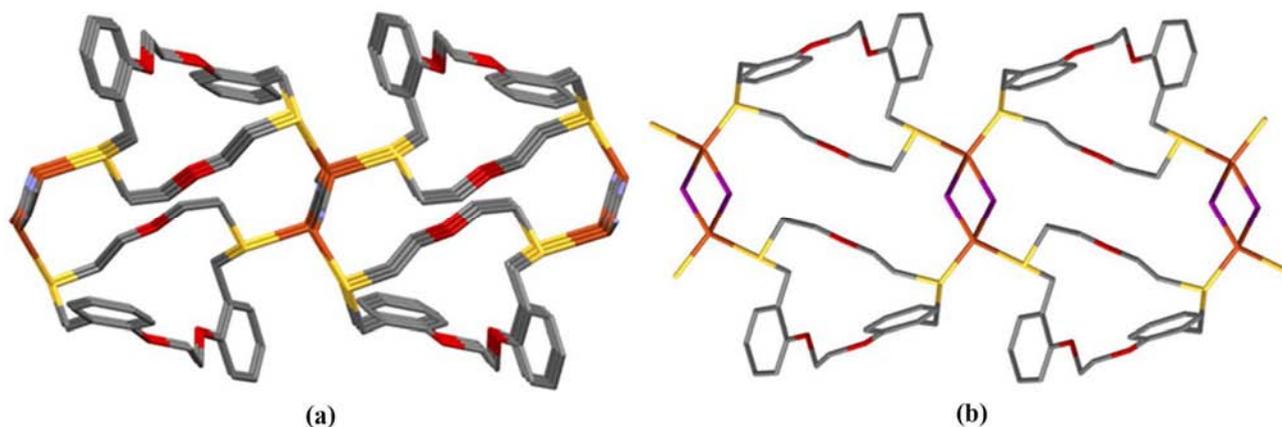
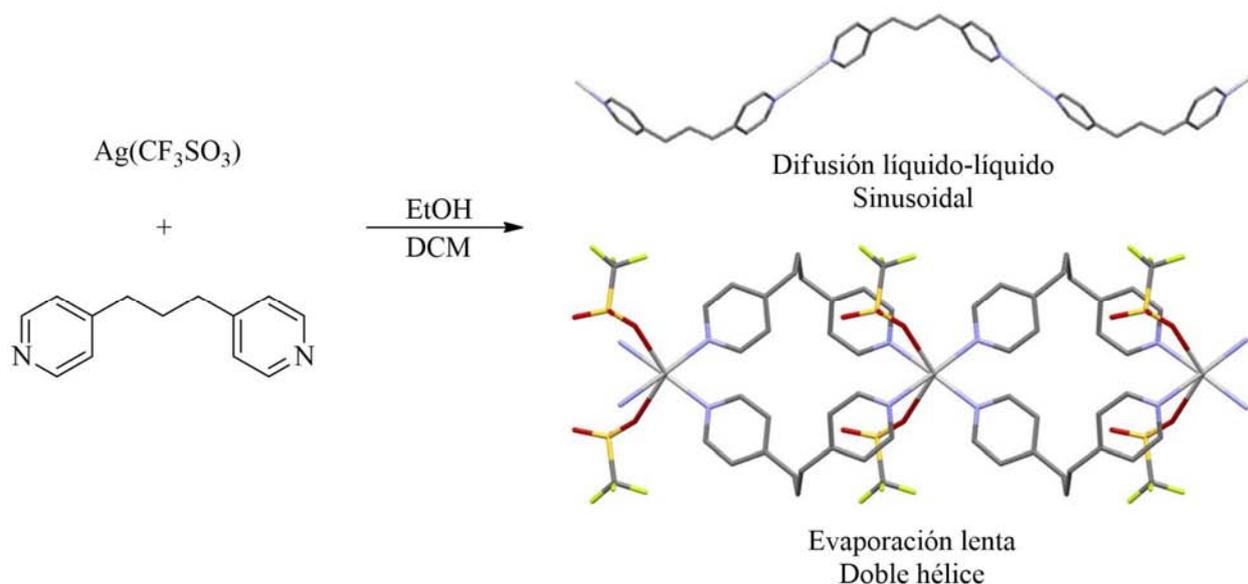


Figura 7. Representación “capped sticks” de un polímero 2-D de CuCN (**a**) y de un polímero tubular 1-D de CuI (**b**) auto-ensamblados con un tiamacrocielo.

2.2.4 Influencia de las técnicas de cristalización.

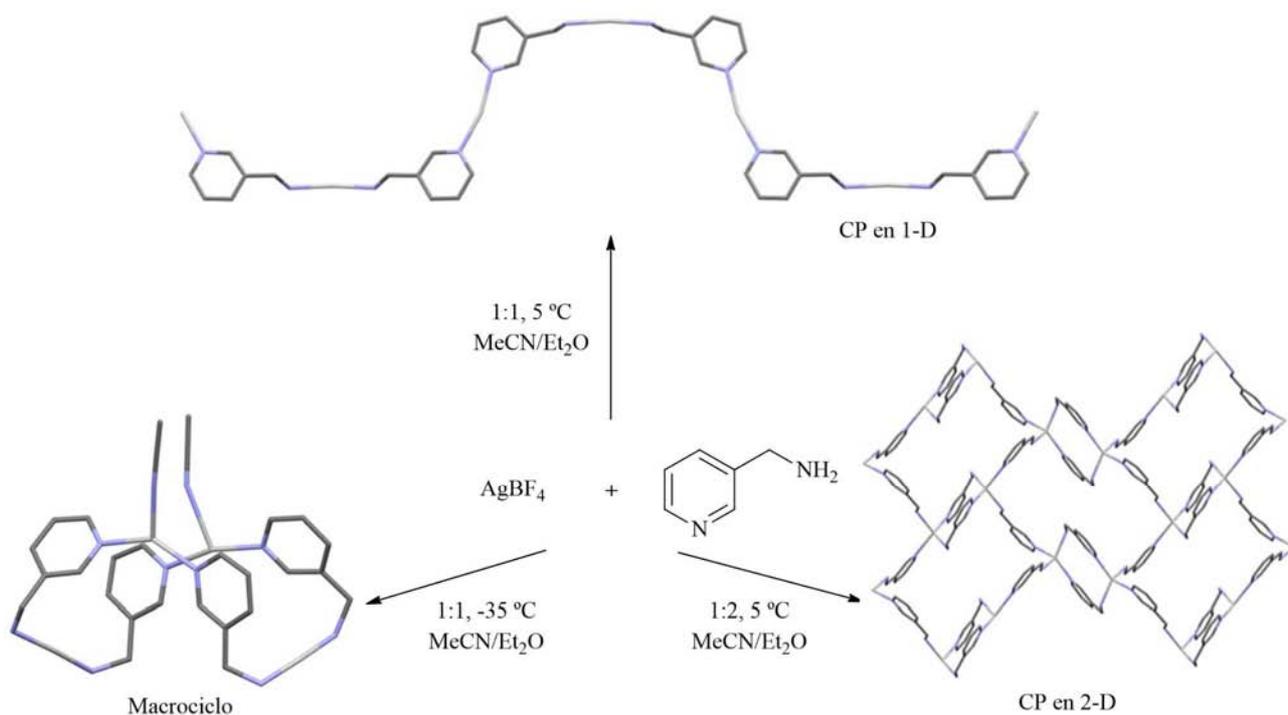
Ligeras variaciones en el ambiente de cristalización, principalmente la temperatura y el disolvente, son factores que desempeñan un papel importante al elegir el método de cristalización, tal es el caso de la difusión líquido-líquido, difusión por vapor o evaporación lenta, como se muestra en el **Esquema 1**.²⁷



Esquema 1. Representación “capped sticks” del auto-ensamble de Ag(I) con 1,3-bis(4-piridil)propano usando diferentes métodos de cristalización.

2.2.5 Influencia de las condiciones experimentales.

La concentración de las especies, temperatura, pH, presión, tiempo de reacción y el disolvente, generan acomodos diferentes en los CPs. Por ejemplo, el efecto del disolvente propicia la estabilización de toda la estructura al incrementarse el número de interacciones en el empaquetamiento final, debido a su capacidad para coordinarse con los iones metálicos, así también la variación de la temperatura influencia el balance entre la estabilidad termodinámica y labilidad cinética de los CPs, propiciando que los ligantes se puedan coordinar de diferente manera, generando materiales con distinta dimensionalidad (**Esquema 2**).^{19,28,29}



Esquema 2. Representación “capped sticks” del auto-ensamble de AgBF_4 con 3-aminometilpiridina mediante diferentes condiciones experimentales.

2.3 Interacciones intermoleculares en el auto-ensamble de los polímeros de coordinación.

Las fuerzas intermoleculares denominadas como débiles y no covalentes, como el enlace de hidrógeno, enlace de coordinación, interacciones π - π , fuerzas de van der Waals etc., son responsables de la formación de estructuras de alta complejidad en arquitecturas simétricas en la mayoría de los casos, a través de un proceso de auto-ensamble.³⁰

2.3.1 Auto-ensamble.

El auto-ensamble es un proceso de asociación reversible y espontáneo de especies moleculares discretas para formar entidades supramoleculares de alta complejidad.³¹

En el sentido más estricto, el término auto-ensamble solamente puede aplicarse a sistemas en los cuales el proceso de ensamble es cinéticamente rápido y completamente reversible y replicable, lo que implica que la síntesis de éste tipo de sistemas se enfoque en un diseño donde las moléculas exhiban

complementariedad, lo cual es posible al emplear componentes moleculares de alta simetría que conduzcan al producto termodinámicamente más estable.³⁰

2.3.2 Enlace de Coordinación.

El proceso de construcción de un CP está dirigido principalmente por el enlace de coordinación (**Figura 8**).³² Los enlaces de coordinación resultan del traslape de los orbitales atómicos del ligante con pares de electrones disponibles (base de Lewis-donador) y los orbitales atómicos vacíos de un catión metálico (ácido de Lewis-aceptor), y también de las atracciones electrostáticas entre el ión metálico cargado positivamente y uno polarizado negativamente o un átomo donador cargado del ligante. La energía de estas interacciones se encuentra alrededor de 50 kJmol^{-1} .²³

Los enlaces de coordinación pueden clasificarse en enlaces multicentro y de dos centros dos electrones ($2c-2e^-$). En los primeros, los pares electrónicos de los orbitales moleculares de enlace pueden deslocalizarse entre el metal y el ligante como en los compuestos tipo sándwich³³ y boranos;^{34,35} mientras que para el segundo caso, el enlace de coordinación se forma exclusivamente por el traslape de los orbitales atómicos del metal y del ligante.³⁶

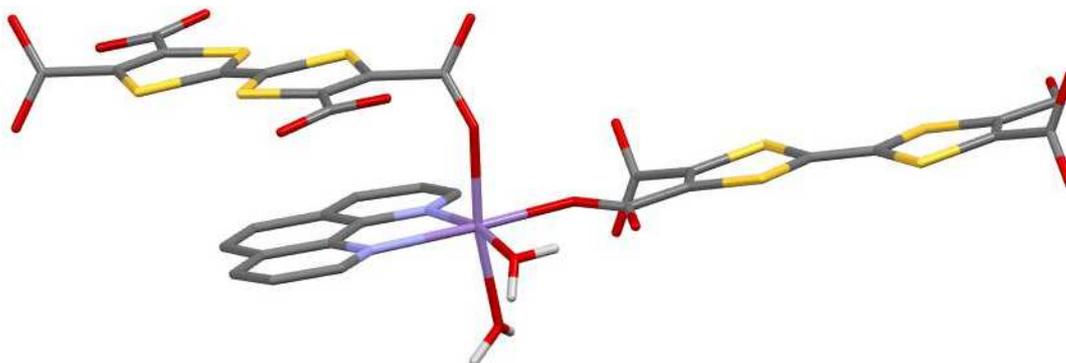


Figura 8. Representación “capped sticks” de la geometría de coordinación de Mn(II) en un CP que contiene un ligante tetratiafulvaleno-tetracarboxilato y 1,10-fenantrolina.

2.3.3 Interacciones $\pi-\pi$.

Las interacciones $\pi-\pi$ (**Figura 9**)³⁷ de acuerdo con el modelo de Hunter-Sanders,^{38,39} se deben a la existencia de atracciones electrostáticas de especies aromáticas con electrones π , hacia un anillo cargado positivamente tipo σ que minimizan los componentes de repulsión y maximizan los de atracción

entre las especies en contacto. Éstas interacciones involucran tres tipos de conformaciones: *alineaciones cara-cara*, *apilamiento paralelo desplazado cara-cara* y *orientaciones borde-cara* ($C-H\cdots\pi$) en forma de T.

Con base en los estudios realizados en la CSD, se determinaron los principales parámetros para el *apilamiento* π en complejos metálicos con ligantes aromáticos *N*-donadores. Para la conformación *cara-cara*, la distancia *centroide-centroide* se encuentra entre 3.4 y 3.8 Å (con un ángulo de inclinación tan pequeño como sea posible entre los dos planos del anillo) y un ángulo de desplazamiento en el rango de 16 a 40°. La energía de las interacciones π - π se estima de 5-10 kJmol⁻¹.⁴⁰

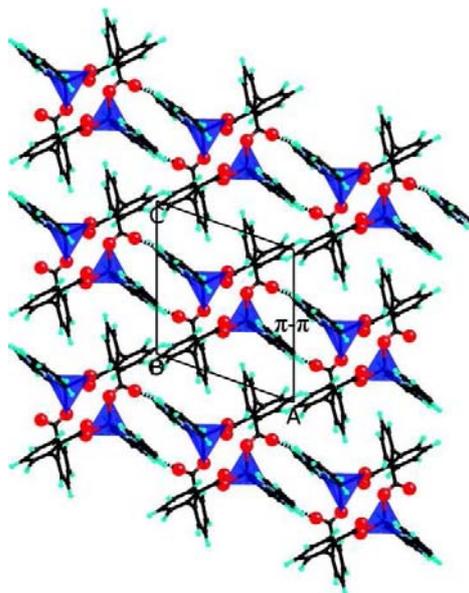


Figura 9. Representación “ball and sticks” con tetraedros de $[Co_2(2,2'\text{-bpdc})_2(dpa)_2]$ que muestra interacciones π - π *cara-cara* de la piridina en $dpa = 2$ -piridilamina, donde $2,2'\text{-bpdc} = 2,2'$ -bifenildicarboxilato.

2.3.4 Enlace de hidrógeno.

Steiner⁴¹ define al enlace de hidrógeno como una interacción $D-H\cdots A$, en donde $D-H$ actúa como la especie donadora de hidrógeno hacia un aceptor A ; es decir, el enlace de hidrógeno es un tipo de atracción dipolo-dipolo entre un átomo electronegativo y un átomo de hidrógeno enlazado a otro átomo electronegativo, como nitrógeno, oxígeno o flúor.

Los enlaces de hidrógeno tienen energías de enlace de moderadas a débiles (4-15 kJmol⁻¹), que se pueden describir como un modelo electrostático adicional a las fuerzas de van der Waals, mientras

que para los enlaces del tipo fuerte ($15\text{-}40\text{ kJmol}^{-1}$), se pueden considerar de naturaleza cuasi-covalente. En cuanto a distancias de enlace se refiere, la distancia $H\cdots A$ se encuentra en el intervalo de $1.5\text{-}2.2\text{ \AA}$ para los enlaces de hidrógeno fuertes $O\text{-}H\cdots O/N$, y de $2.0\text{-}3.0\text{ \AA}$ para los enlaces del tipo débil en $C\text{-}H\cdots O/N$.⁴¹

En el caso de los CPs, la presencia de varios enlaces de hidrógeno permite la estabilización de los mismos, debido a su arreglo direccional y a la fuerza de enlace que existe entre éstos, siendo dependientes del donador y aceptor presentes en dichos arreglos,^{42,43} y gracias al uso de bases de datos como la CSD, ha sido posible diseñar estructuras con diferentes topologías para entender éste tipo de fuerzas (**Figura 10**).

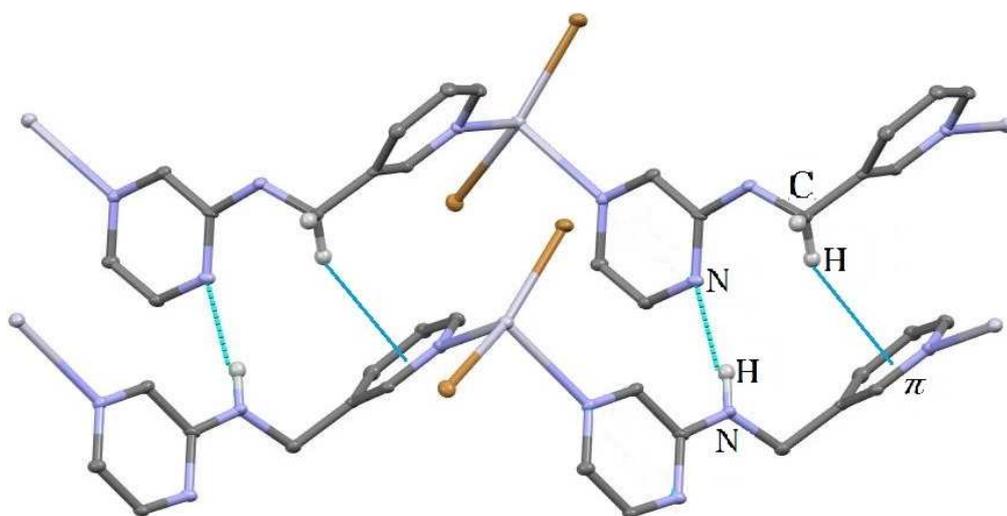


Figura 10. Representación de las interacciones $C\text{-}H\cdots \pi$ y de los enlaces de hidrógeno $N\text{-}H\cdots N$ entre cadenas de un CP de Hg(II) que contiene un ligante *N*-(piridin-3-il-metil)pirazin-2-amina.

2.4 Sistemas huésped-anfitrión de los polímeros de coordinación.

En los sistemas huésped-anfitrión de los CPs, se combinan una variedad de interacciones intermoleculares que dirigen la formación de los estos por cooperatividad, y cuyo fundamento se basa en la complementariedad del tamaño y forma entre las especies del huésped y el anfitrión. Dentro de estas interacciones, una subclase son las denominadas *interacciones donador aromático-aceptor ácido de Lewis*, las cuales son menos débiles y direccionales, y que al funcionalizar el núcleo aromático con grupos *directores-donadores* (especies con átomos de *N*, *O*, *S*) frente a *cationes metálicos ácidos de Lewis*, se promueve la formación de redes complejas (**Figura 11**).^{44,45}

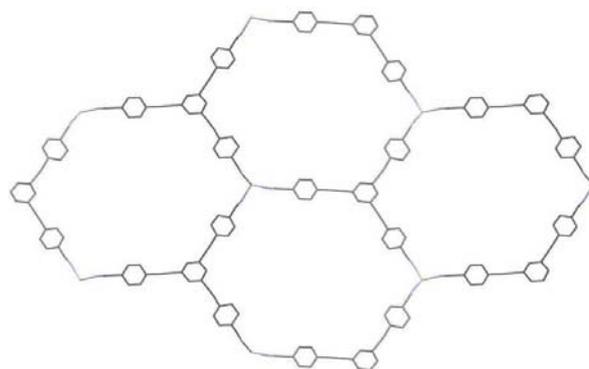


Figura 11. Representación “capped sticks” de los canales hexagonales de un CP de Ag(I) que puede adsorber selectivamente moléculas huésped aromáticas.

2.5 Isomería supramolecular y polimorfismo en los polímeros de coordinación.

En la mayoría de los procesos de síntesis, el auto-ensamble de los CPs puede resultar en la formación de más de un motivo estructural con la misma fórmula, debido a la presencia de ligantes con cierta flexibilidad, ya que pueden adoptar diferentes conformaciones, generando isómeros supramoleculares inesperados. En este sentido, éstos han sido inducidos por la presencia de moléculas huésped o de disolvente, y se les conoce como *pseudo-polimorfos*, no perdiendo de vista que el *polimorfismo* visto como una clasificación de la isomería supramolecular, hace referencia a la capacidad que posee un material sólido de existir en más de una estructura cristalina; un ejemplo de polimorfismo supramolecular se muestra en la **Figura 12**.^{1,11,46}

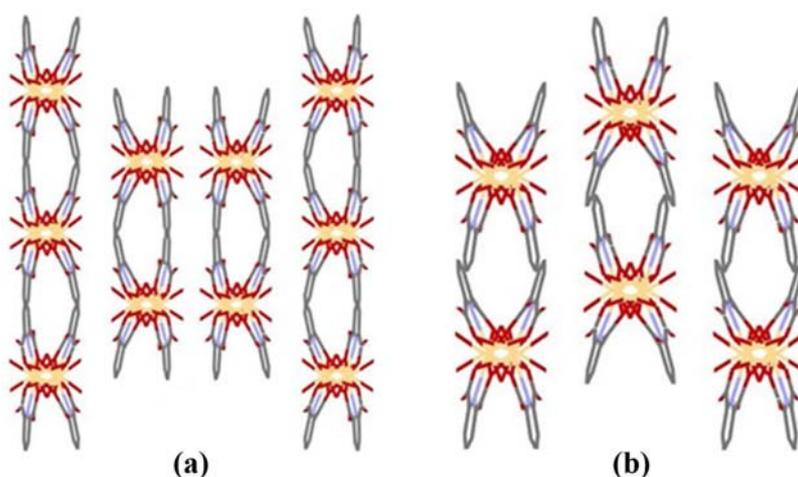


Figura 12. Representación “capped sticks” de los polimorfos de un CP de Cd(II) con ácido dipicolínico; (a) presenta un grupo espacial $C2/c$ y (b) $P2/c$.

2.6 Interpenetración de los polímeros de coordinación.

La interpenetración es la condición de entrecruzamiento entre los CPs de cualquier dimensión, sin una conexión directa entre las redes y sin que puedan ser separadas en un sentido topológico, con el fin de maximizar la eficiencia del empaquetamiento cristalino para evitar que las estructuras colapsen al momento de remover las moléculas de disolvente (**Figura 13**).⁴⁷⁻⁴⁹

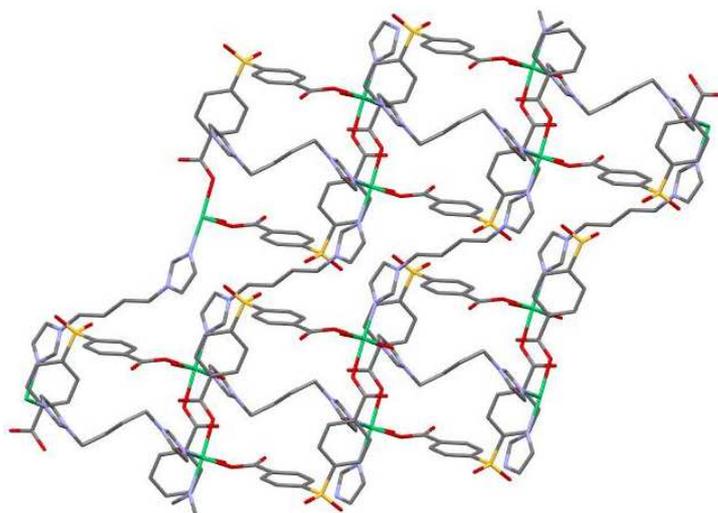
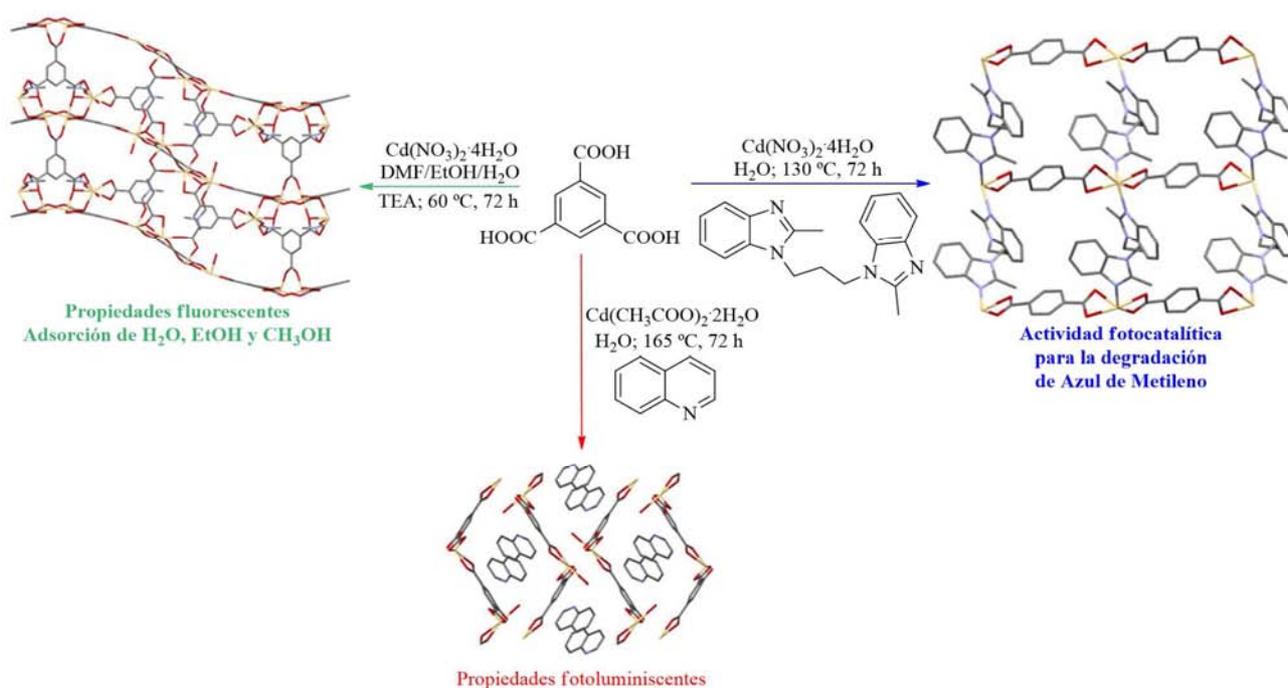


Figura 13. Representación “capped sticks” del CP 2-D de $[\text{Ni}(\text{sdba})(\text{bim})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ interpenetrado, donde sdba = 4,4'-sulfonildibenzoato y bim = 1,4-bis(imidazol-1-il)butano.

2.7 Polímeros de coordinación de Cd(II) con ácidos bencencarboxílicos.

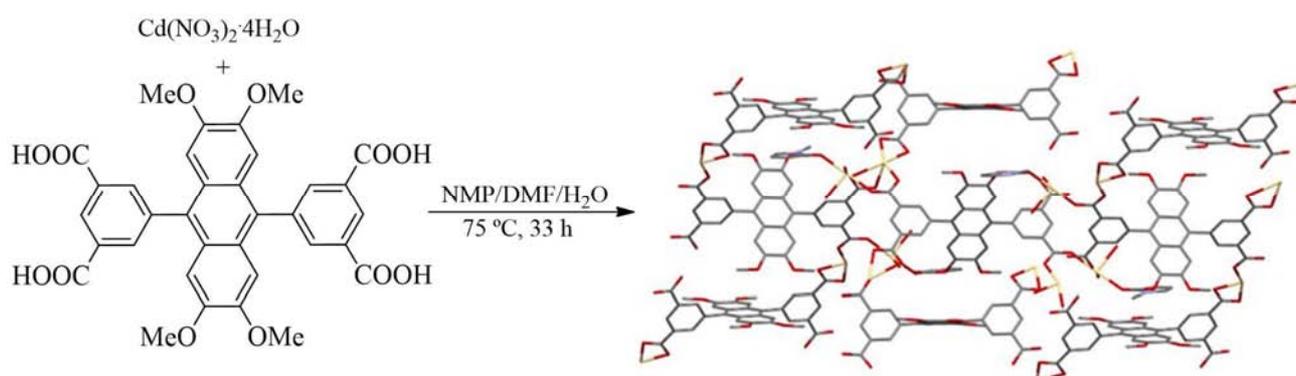
La preparación de polímeros de coordinación con Cd(II) se hace palpable en diferentes estudios donde se observan estructuras complejas obtenidas en la mayoría de los casos, a través de reacciones solvotérmicas, y que exhiben propiedades de adsorción, captura, detección y catálisis de diferentes especies químicas.⁵⁰⁻⁵⁴

En los años 2006, 2011 y 2014, diferentes grupos de investigación en China publicaron sus trabajos al respecto con Cd(II) y ácidos bencencarboxílicos, donde a partir del ácido trimésico y diferentes ligantes con el ión Cd^{2+} , sintetizaron sistemas que presentan diferentes propiedades, tal como se muestra en el **Esquema 3**.^{50,51,54}



Esquema 3. Representación “capped sticks” en la preparación de CPs de Cd(II) usando diferentes condiciones de reacción.

En éste mismo contexto, Sun y colaboradores prepararon una red en tres dimensiones con un ligante multidentado basado en el núcleo de terfenilo que presenta fotoluminiscencia (**Esquema 4**).⁵²

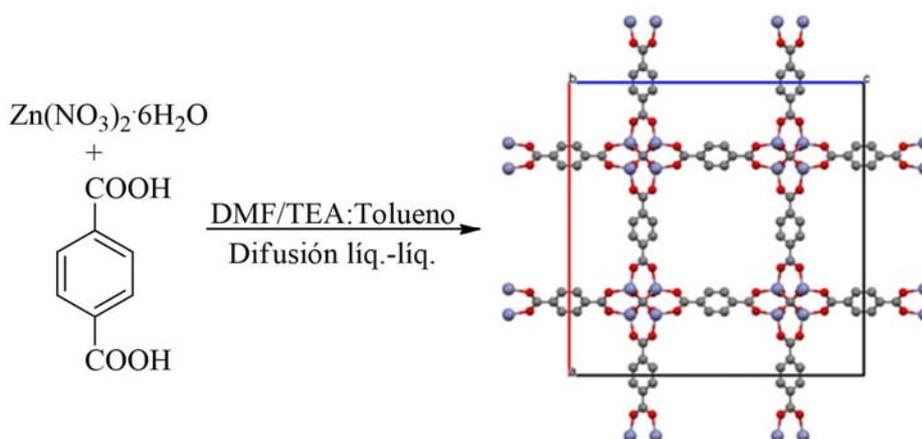


Esquema 4. Representación “capped sticks” de la síntesis de un CP de Cd(II) con un ligante multicarboxílico.

2.8 Polímeros de coordinación de Zn(II) con ácidos bencencarboxílicos.

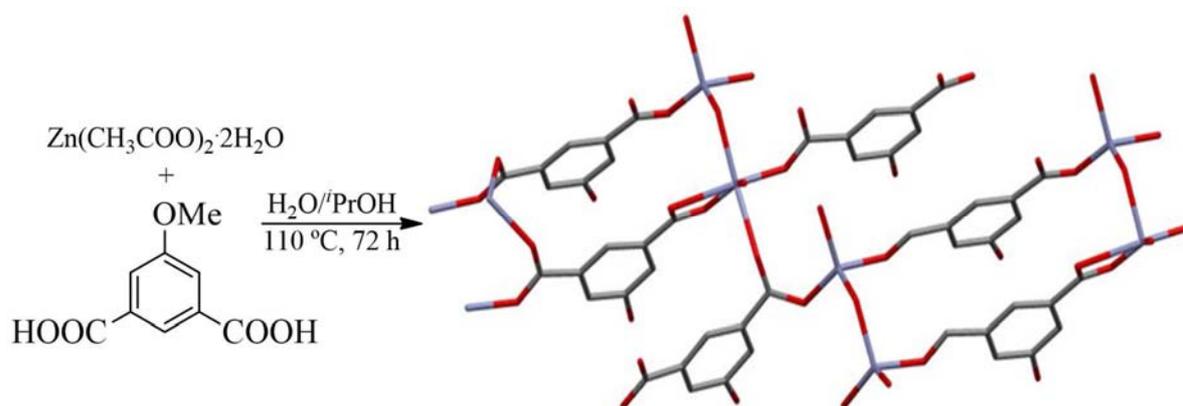
Al igual que con Cd(II), la síntesis de polímeros de coordinación con Zn(II) es un área fructífera de investigación, donde la formación de arquitecturas de diferente dimensionalidad, permite diversas aplicaciones, como la captura y separación de gases, la catálisis y la detección de moléculas de baja masa molecular.⁵⁵⁻⁶¹

En 2010, Deng⁵⁹ y su grupo de investigación reportaron las propiedades de adsorción y separación de CO₂, CH₄ y N₂O en un sistema formado por Zn²⁺ y ácido tereftálico (MOF-5), que en 1998 Yaghi⁷ había preparado previamente, y en donde se evaluó únicamente la adsorción de N₂ y CO₂ (**Esquema 5**).



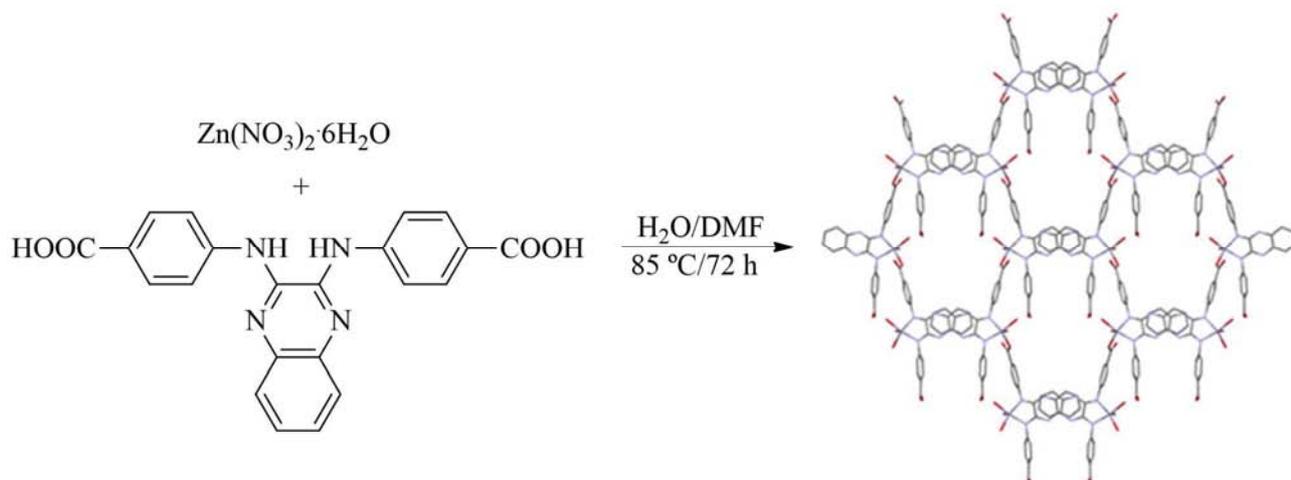
Esquema 5. Representación “ball and stick” del empaquetamiento de MOF-5 en su síntesis.

Por otra parte, derivados del ácido isoftálico permitieron la síntesis de un CP en 2-D que puede capturar y liberar moléculas de óxido nítrico (**Esquema 6**).⁵⁸



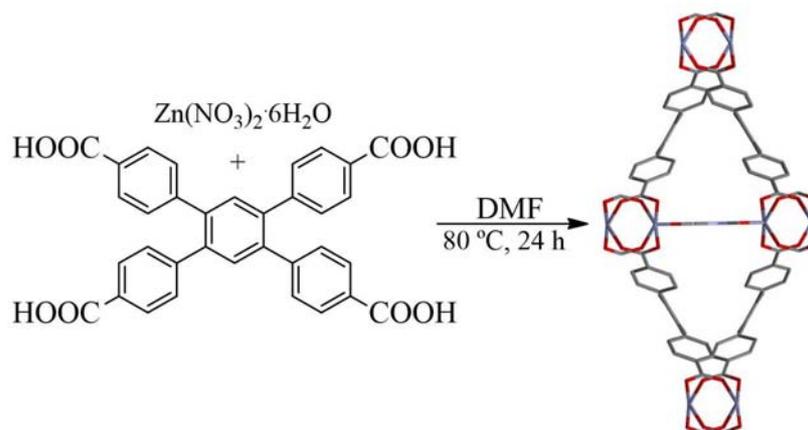
Esquema 6. Representación “capped sticks” de la síntesis del CP de Zn₅(MeOip)₄(OH)₂(H₂O)₄·H₂O.

Para el año 2014, Xie y colaboradores prepararon un CP unidimensional basado en el núcleo de quinoxalina capaz de capturar CO₂ y Azul de Metileno, y llevar a cabo la cianosilación de benzaldehído (**Esquema 7**).⁶¹



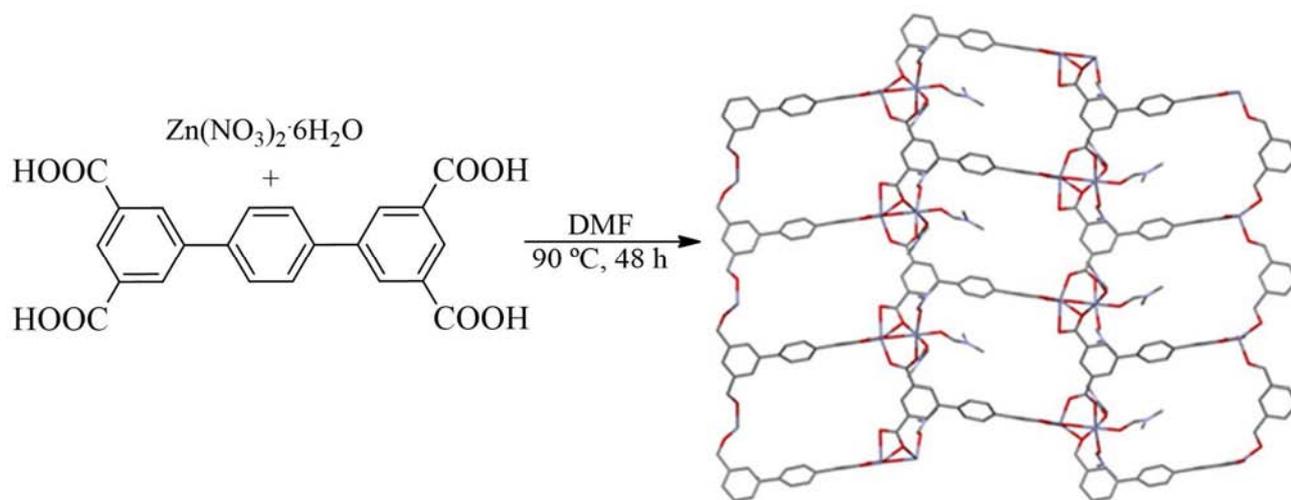
Esquema 7. Representación “capped sticks” de un CP de Zn(II) con un ligante basado en el núcleo de quinoxalina.

En Estados Unidos, Hupp exploró las propiedades de adsorción de H₂ y CO₂, así como la captura de especies piridínicas en un sistema 3-D con un ligante que contiene cuatro grupos tetracarboxílicos (**Esquema 8**).⁵⁵



Esquema 8. Representación “capped sticks” de un MOF de Zn(II) con el ligante ácido 4,4',4'',4'''-benceno-1,2,4,5-tetrailtetrabenzoico.

Recientemente, Sun y Dai informaron la síntesis de un sistema basado en el núcleo de terfenilo, que por sus propiedades de luminiscencia, finge como un sensor selectivo del 1,4-dinitrobenceno y de disolventes como isopropanol (**Esquema 9**).⁶⁰



Esquema 9. Representación “capped sticks” de $[\text{Zn}_2(\text{tpc})(\text{DMF})_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 5.5\text{DMF}$ en su síntesis.

3. Hipótesis y Objetivos.

3.1 Hipótesis.

Los polímeros de coordinación cristalinos de Zn(II) o Cd(II) que contienen en su estructura química ácidos bencencarboxílicos y moléculas de disolvente unidas al centro metálico, funcionan como plataformas moleculares para la captura de ligantes *N*-donadores aniónico y neutros de baja masa molecular, por intercambio con el disolvente coordinado al metal.

3.2 Objetivos.

3.2.1 Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y evaluar la formación de polímeros de coordinación de Zn(II) y Cd(II) cristalinos con ácidos bencencarboxílicos funcionales, para el reconocimiento eficiente de especies químicas *N*-donadoras de baja masa molecular (cianuro, piridina, isoquinolina y quinolina) a través de sitios de coordinación disponibles en el centro metálico.

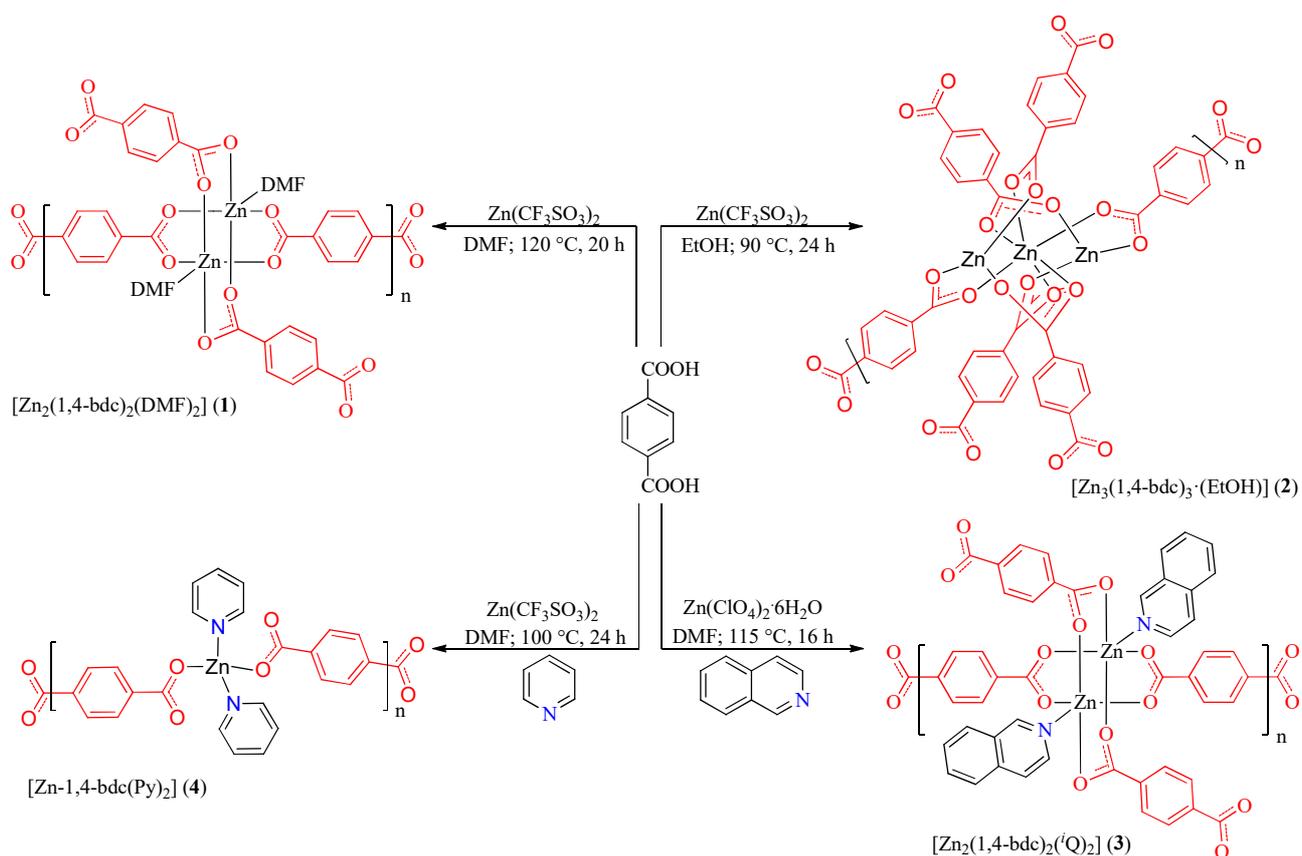
3.2.2 Objetivos particulares.

- i. Sintetizar polímeros de coordinación de Zn(II) y Cd(II) cristalinos con los ligantes ácidos tereftálico, trimésico y terfeniltetracarboxílico a través de reacciones solvotérmicas.
- ii. Realizar un estudio estructural de los polímeros de Zn(II) y Cd(II) sintetizados a través de espectroscopía de IR y por difracción de rayos-X de monocristal.
- iii. Evaluar la capacidad de los polímeros sintetizados de Zn(II) y Cd(II) para el reconocimiento de especies *N*-donadores de baja masa molecular (cianuro, piridina, isoquinolina y quinolina) mediante estudios espectroscópicos de RMN de ¹H (en solución) y de ¹³C RMN CP/MAS (en estado sólido).
- iv. Estudiar la captura de las especies *N*-donadoras mediante análisis térmicos: Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido.
- v. Obtener cristales adecuados para difracción de rayos-X de monocristal de los polímeros de coordinación de Zn(II) o Cd(II) estudiados con las moléculas huésped *N*-donadoras.
- vi. Examinar la morfología por microscopía diferencial de barrido (SEM) de los polímeros de Zn(II) en ausencia y presencia de las especies *N*-donadores.

4. Resultados y Discusión

4.1 Síntesis y descripción estructural de los polímeros de coordinación 1–6.

El método de preparación de los polímeros de coordinación **1–4** se realizó mediante una variedad de condiciones solvotérmicas. La síntesis de **1–4** consistió en un solo paso que comprendió el auto-ensamble de las sales de triflato o perclorato de Zn(II) con ácido tereftálico en presencia y ausencia de isoquinolina o piridina, obteniéndose cristales adecuados para difracción de rayos-X. Las estructuras se extienden en una o dos dimensiones con nodos dinucleares o trinucleares de Zn(II) para los compuestos **1-3** y mononucleares para el compuesto **4** derivado de piridina. El **Esquema 10** muestra las condiciones generales de síntesis de los polímeros **1-4** y una perspectiva de sus unidades moleculares en el cristal.



Esquema 10. Síntesis de los polímeros de coordinación **1–4**; en rojo se muestra el ligante tereftalato y en azul el átomo *N*-donador.

4.1.1 Compuesto 1 $Zn_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$.

El compuesto **1** cristalizó en el grupo espacial $P-1$ con sistema cristalino triclinico. Como se muestra en la **Figura 14** (c y d), la estructura de **1** exhibe una red cuadrada que se extiende en dos dimensiones con arreglos tipo “paddle-wheel” conformados por la unidad $Zn_2(\text{CO}_2)_4(\text{DMF})_2$ (**Esquema 10 (1)**). La estructura cristalina de este compuesto ha sido descrita previamente por Brammer,⁶² sin embargo, las propiedades como receptor para algún analito no han sido exploradas, ya que por sus características estructurales, como el tener moléculas de DMF coordinadas al centro metálico y formar una red 2-D, lo hacen ideal para el objetivo principal de este trabajo, que adicionalmente a su fácil método de obtención y bajo costo de preparación, hace posible tener cantidades adecuadas de monocristales (500 mg) para llevar a cabo estudios de captura para la serie de los ligantes *N*-donadores propuestos. Por motivos de comparación y entendimiento de su estructura, se describe el arreglo del cristal.

La unidad asimétrica de **1** contiene un catión de Zn(II), dos mitades independientes del anión tereftalato y una molécula de DMF (**Figura 14a**). La geometría alrededor del centro metálico de Zn(II) es de una pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau_5 = 0.18$),⁶³ en donde la base está conformada por los átomos de O que provienen de los grupos carboxilato del ligante y la posición apical la ocupa el átomo de oxígeno de la molécula de DMF (**Figura 14b**).

Todas las distancias de enlace Zn–O se encuentran en un intervalo de 1.994(4)–2.041(4) Å y coinciden con lo reportado por Brammer y colaboradores.⁶² En la **Tabla 1** se enlistan las distancias y ángulos de enlace más significativos para el compuesto **1**.

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **1** se encuentran en la **Tabla 7** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

Tabla 1. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **1**.

Zn(1)–O(5)	1.994(4)	O(5)–Zn(1)–O(2)#1	103.67(17)
Zn(1)–O(2)#1	2.013(4)	O(5)–Zn(1)–O(4)#1	103.22(18)
Zn(1)–O(4)	2.018(4)	O(5)–Zn(1)–O(3)	97.53(18)
Zn(1)–O(3)	2.034(4)	O(5)–Zn(1)–O(1)	97.02(17)
Zn(1)–O(1)	2.041(4)	O(5)–Zn(1)–Zn(1)#1	176.33(12)

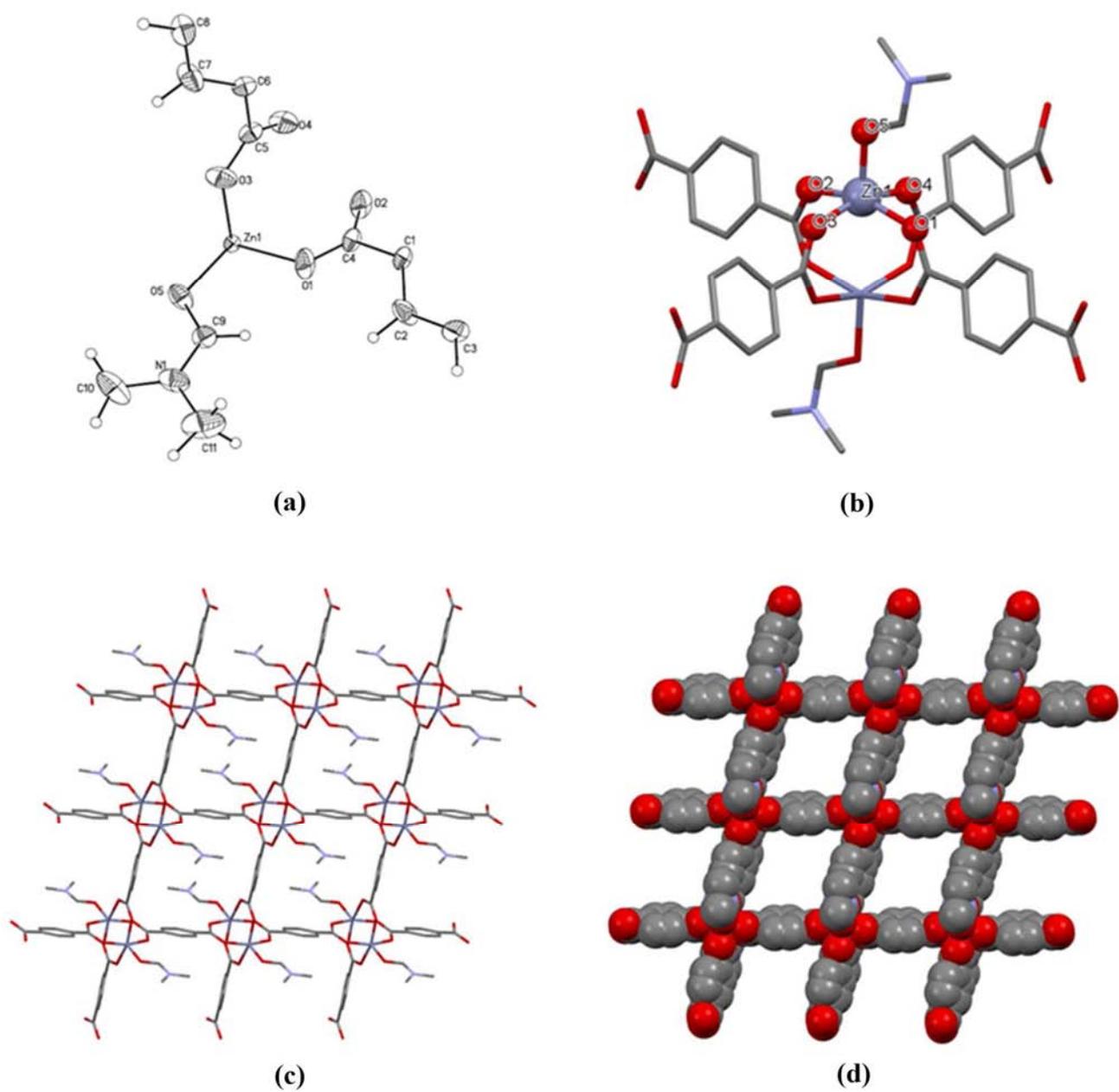


Figura 14. (a) Representación ORTEP de la unidad asimétrica de **1** (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad). (b) Geometría de coordinación de Zn(II) en **1**. (c) Perspectiva del polímero en 2-D. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.

4.1.2 Compuesto **2** $\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3 \cdot (\text{EtOH})_2$.

Con la finalidad de obtener CPs de Zn(II) cristalinos con diferentes moléculas de disolventes coordinadas al metal, se sintetizó el compuesto **2**, el cual se obtuvo al variar ligeramente las condiciones de reacción, en comparación con el compuesto previamente reportado⁶² (**Esquema 10 (2)** y **Figura 15**); es decir, se utilizó para la síntesis del polímero **2** una sal de triflato de zinc y ácido tereftálico, en lugar de una sal de nitrato de zinc, ácido tereftálico y ácido maleico; también la temperatura (90 vs 95 °C), tiempo de reacción (24 vs 20 h) y velocidad de enfriamiento (0.5 vs 0.1 °Cmin⁻¹) se variaron. Este polímero de Zn(II) no presentó moléculas de EtOH coordinadas al centro metálico de Zn(II), por lo cual no fue utilizado como receptor para las especies *N*-donadoras.

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **2** se encuentran en la **Tabla 7** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

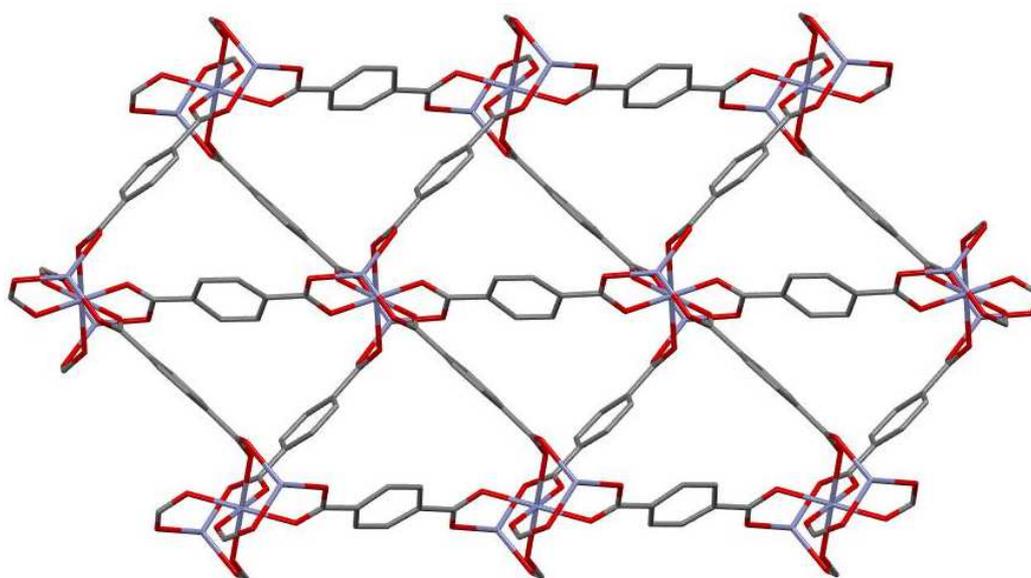


Figura 15. Representación “capped sticks” del polímero **2** en 2-D.

4.1.3 Compuesto 3 $Zn_2(1,4\text{-bdc})_2(iQ)_2$.

El compuesto **3** cristalizó en el grupo espacial $P2/n$ sistema cristalino monoclinico. Como se muestra en la **Figura 16** (c y d), la estructura de **3** exhibe una red cuadrada que se extiende en dos dimensiones, y también presenta arreglos tipo “paddle-wheel” como en el compuesto **1**, pero éstos están constituidos por la unidad $Zn_2(CO_2)_4(iQ)_2$ (**Esquema 10 (3)**). Interesantemente las posiciones ocupadas inicialmente por moléculas de DMF en el centro metálico del compuesto **1**, son ocupadas por una especie *N*-donadora como isoquinolina cuando la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones (DMF como disolvente), pero en presencia de isoquinolina como en el compuesto **3**.

La unidad asimétrica del compuesto **3** está constituida por un ión de Zn(II), dos mitades independientes del anión tereftalato y una molécula de isoquinolina (**Figura 16a**). El átomo de Zn(II) presenta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau_5 = 0.19$), donde cuatro átomos de O que provienen de los grupos carboxilato del ligante conforman la base, y la posición apical la ocupa el N de la molécula de isoquinolina (**Figura 16b**).

Las distancias de enlace Zn–O se encuentran en un intervalo de 2.003(3)–2.065(4) Å, mientras que la distancia para el enlace Zn(1)–N(12) es de 2.033(4), las cuales se encuentran dentro de los intervalos informados para los enlaces Zn–O y Zn–N en CPs con ligantes derivados del ácido tereftálico con compuestos *N*-heterocíclicos.^{64–69} En la **Tabla 2** se enlistan las distancias y ángulos de enlace más significativos para el compuesto **3**.

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **3** se encuentran en la **Tabla 8** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

Tabla 2. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **3**.

Zn(1)-O(4)	2.003(3)	O(4)-Zn(1)-N(12)	102.83(17)
Zn(1)-N(12)	2.033(4)	O(4)-Zn(1)-O(2)#1	88.55(17)
Zn(1)-O(2)#1	2.042(4)	N(12)-Zn(1)-O(2)#1	103.56(17)
Zn(1)-O(3)#2	2.059(4)	O(4)-Zn(1)-O(3)#2	158.30(15)
Zn(1)-O(1)	2.065(4)	O(2)#1-Zn(1)-O(1)	158.99(17)
		O(3)#2-Zn(1)-O(1)	89.1(2)

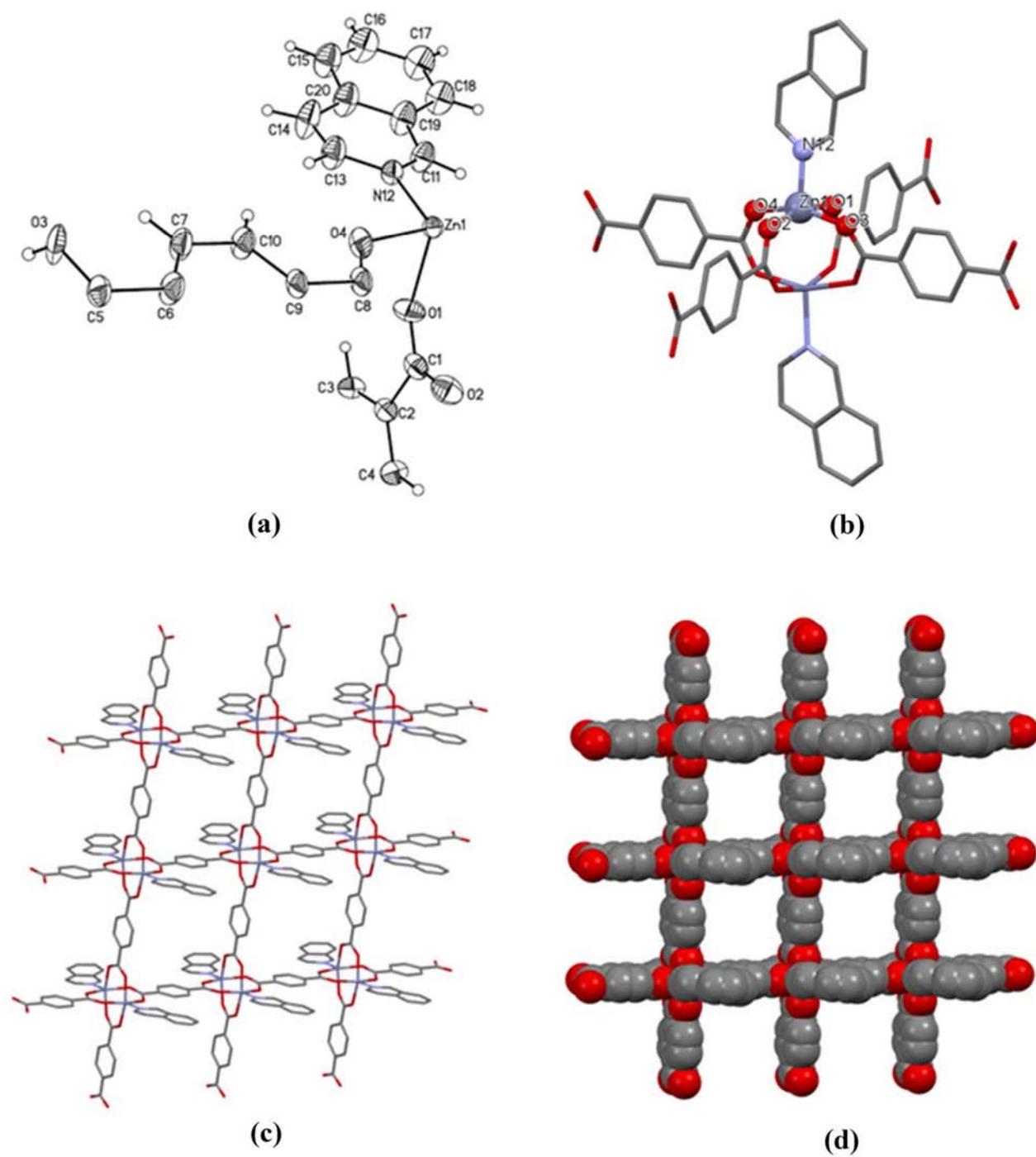


Figura 16. (a) Representación ORTEP de la unidad asimétrica de **3** (elipsoides térmicas al 50% de probabilidad). (b) Geometría de coordinación de Zn(II). (c) Perspectiva del polímero en 2-D. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.

4.1.4 Compuesto 4 Zn-1,4-bdc(Py)₂.

El compuesto **4** previamente reportado por He y colaboradores,⁷⁰ cristalizó en el grupo espacial *C2/c* sistema cristalino monoclinico. Como se aprecia en la **Figura 17**, la estructura de **4** forma un polímero que se extiende a lo largo de una dimensión, generando una cadena de forma sinusoidal, en comparación con su análogo sintético MOF-CJ6⁷¹ {[Zn₃(p-BDC)₃(Py)₂]}·2(1,4-dioxano)} que presenta una red 2-D en forma de “zipper” y el cual se obtuvo mediante diferentes condiciones de reacción.

La unidad asimétrica de **4** se compone de un centro metálico de Zn(II), una molécula del ligante tereftalato y dos moléculas de piridina. En la esfera de coordinación del compuesto **4**, el átomo de Zn(II) presenta una geometría tetraédrica distorsionada (* $\tau_4 = 0.83$),⁷² coordinándose a dos átomos de O de dos tereftalatos y a dos átomos de N de las moléculas de piridina (**Figura 17a**) con ángulos de 105.10(5)° y 105.51(7)° entre los átomos de O-Zn-N, que se aproximan a los ángulos en un tetraedro perfecto (109.5°).

La distancia de enlace Zn–O es de 1.9601(10), mientras que para el enlace Zn–N es de 2.0381(13) y coinciden con lo reportado por He y colaboradores.⁷⁰

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **4** se encuentran en la **Tabla 8** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

Tabla 3. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **4**.

Zn(1)-O(1)#1	1.9601(10)	O(1)#1-Zn(1)-N(1)#1	121.74(5)
Zn(1)-N(1)#1	2.0381(13)	O(1)-Zn(1)-N(1)#1	105.10(5)
O(1)#1-Zn(1)-O(1)	98.96(6)	N(1)#1-Zn(1)-N(1)	105.51(7)

* Para tener una medida de la distorsión de las geometrías de coordinación se determinaron los parámetros estructurales τ_4' (compuesto **4** en **4.1.4**) y τ_5 (compuestos **1** y **3** en **4.1.1** y **4.1.3**, respectivamente) con base en las siguientes ecuaciones:

$$\tau_4' = \frac{\beta - \alpha}{360^\circ - \theta} + \frac{180^\circ - \beta}{180^\circ - \theta} \quad y \quad \tau_5 = \frac{\beta - \alpha}{60^\circ}$$

Donde $\beta > \alpha$, y son los dos ángulos más grandes; $\theta = 109.5$ (ángulo tetraédrico).

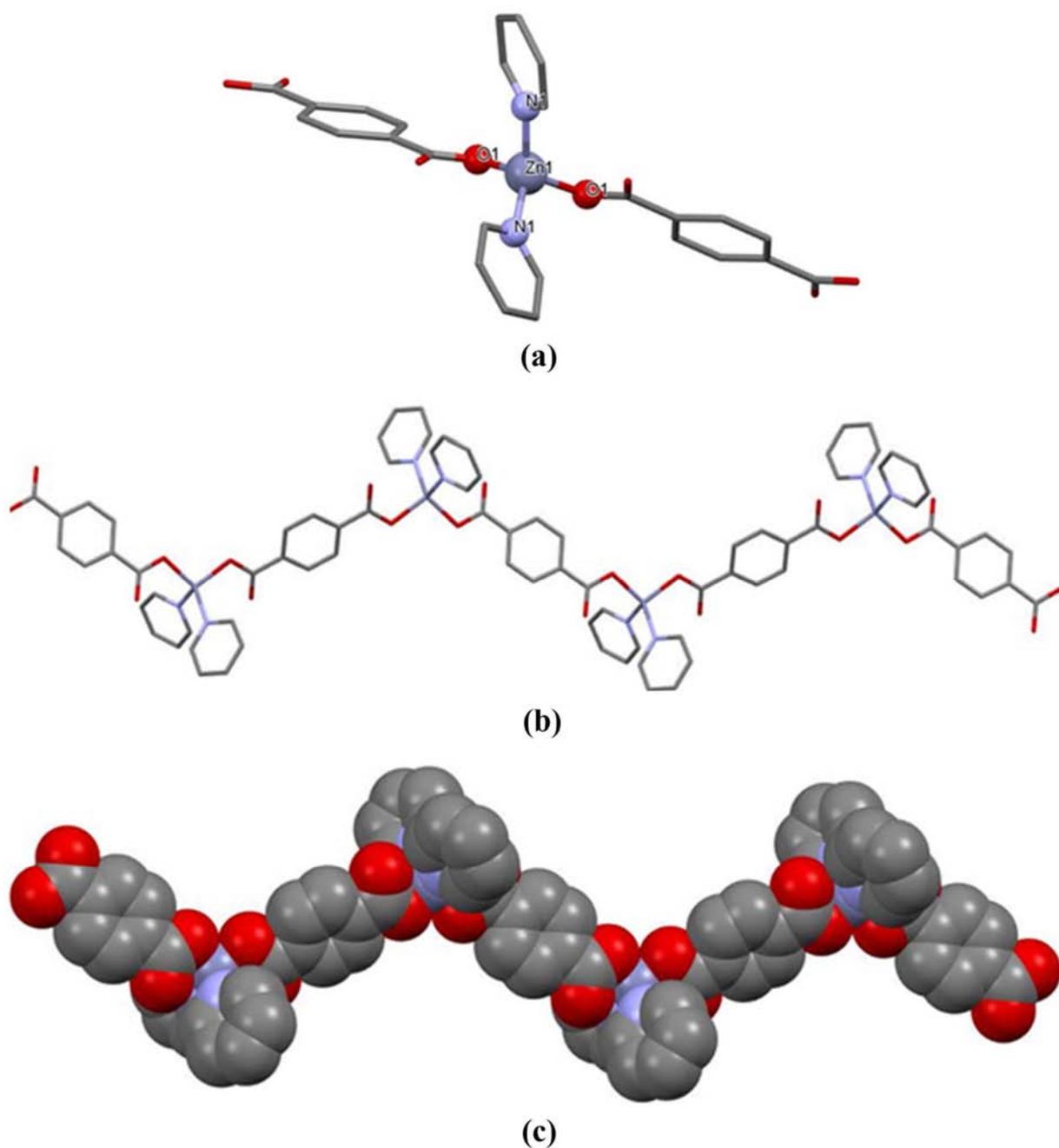
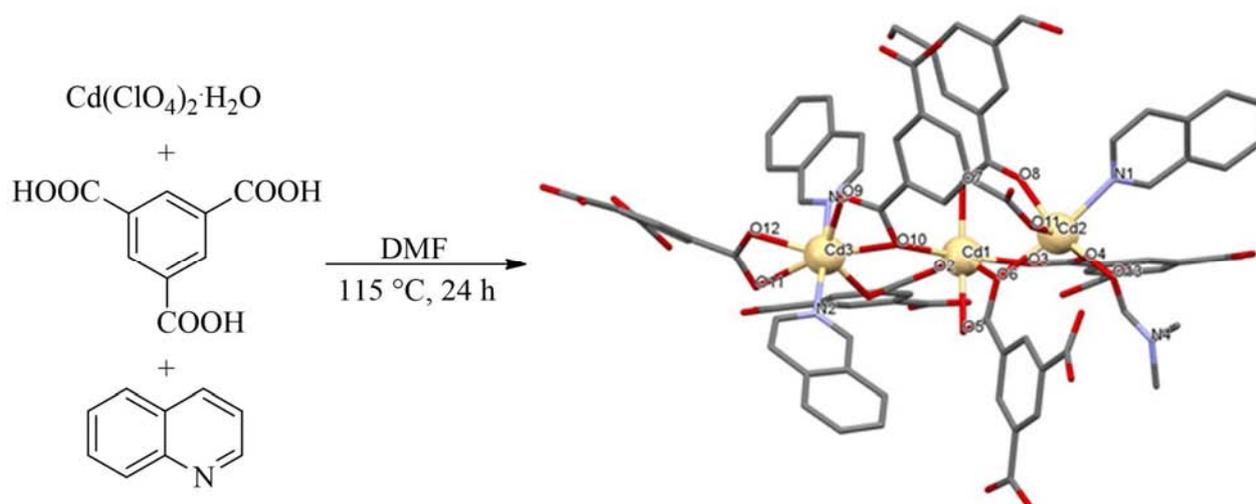


Figura 17. (a) Geometría de coordinación de Zn(II) en **4**. (b) Perspectiva del polímero en 1-D a lo largo del eje c. (c) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.

4.1.5 Compuesto **5** $\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})$.

Por otra parte, como una estrategia para obtener polímeros de coordinación estructuralmente más complejos que emulen a los sistemas basados en el núcleo de Zn(II), se logró sintetizar y cristalizar el compuesto **5** a partir de la reacción entre el ácido trimésico y $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bajo condiciones solvotérmicas en presencia de isoquinolina.

La estrategia consistió en tener una mayor cantidad de sitios de asociación entre el disolvente-metal (Cd-DMF), disponibles para ser usados en la captura de especies *N*-donadoras debido al mayor tamaño de Cd y bajo la presencia de un ligante que presentara igualmente átomos de oxígeno donadores como lo es el ácido trimésico (**Esquema 11**).



Esquema 11. Síntesis del compuesto **5** que muestra su estructura cristalina en un modelo “ball and stick”.

El compuesto **5** cristalizó en el grupo espacial $P2_1/n$ sistema cristalino monoclinico, que se extiende en tres dimensiones y presenta interpenetración (**Figura 18**).

La unidad asimétrica de **5** se compone de tres átomos de Cd(II) cristalográficamente independientes, dos aniones del ligante 1,3,5-bencentricarboxilato, tres moléculas de isoquinolina y una molécula de DMF. El átomo de Cd3 está heptacoordinado a dos átomos de N de la isoquinolina y a cinco átomos de O de los grupos carboxilato del ligante. Tanto los átomos de Cd1 como Cd2 están hexacoordinados, solo que Cd1 está coordinado exclusivamente a los átomos de O de los grupos carboxilato del ligante, mientras que el átomo Cd2 está coordinado a un N de la molécula de isoquinolina,

a cuatro átomos de O carboxilato del ligante y a un átomo de O de la molécula de DMF, adoptando una geometría octaédrica distorsionada en ambos centros metálicos.

Las distancias de enlace Cd–O están en el intervalo de 2.114(10)–2.502(2) Å, mientras que las distancias para los enlaces Cd–N son de 2.297(11)–2.453(8) Å, las cuales se encuentran dentro de los intervalos informados para los enlaces Cd–O y Cd–N en CPs con ligantes derivados tanto del ácido trimésico como de la isoquinolina.^{51,54,73–75} En la **Tabla 4** se enlistan las distancias y ángulos de enlace más significativos para el compuesto **5**.

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **5** se encuentran en la **Tabla 9** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

La unidad trinuclear de Cd(II), como la que se observa en el compuesto **5** (**Esquema 11**), no es común en materiales que presentan éste tipo de unidades estructurales, siendo pocos los estudios que se reportan en la literatura,^{54,76,77} y los cuales llaman la atención por sus potenciales aplicaciones debido a sus propiedades de luminiscencia. En 2004, Qiu⁷⁶ y colaboradores describieron una estructura parecida a **5**; sin embargo, éste MOF también 3-D de fórmula $\text{Cd}_3(\text{BDC})_{0.5}(\text{BTC})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O}) \cdot 3\text{DMF} \cdot \text{H}_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, se encuentra exclusivamente constituido por una mezcla de ligantes bencencarboxilatos, que en comparación con el compuesto **5**, presenta no solo un ligante *O*-donador, sino también un ligante *N*-donador. Adicionalmente, los átomos de Cd(II) presentan una geometría octaédrica, en arreglos tipo “cluster” trimetálicos de $\text{Cd}_3(\text{CO}_2)_9$, mientras que **5** muestra átomos de Cd(II) hexacoordinados como heptacoordinado, y con unidades $\text{Cd}_3(\text{CO}_2)_6(i\text{Q})_3(\text{DMF})$. Un estudio posterior llevado a cabo por el grupo de investigación de Yan,⁷⁷ sintetizó un material que al igual que **5**, también presenta unidades trinucleares de Cd(II) del tipo $[\text{Cd}_3\text{L}_{12}]$ ($\text{L} = 2,6\text{-di-(4-triazolil)piridina}$) con enlaces Cd–N, que fueron funcionalizados en el ligante con especies *N*-donadoras en un arreglo estructuralmente más complejo que la molécula de isoquinolina para el compuesto **5**. Hace pocos años, Xie⁵⁴ y colaboradores reportaron la estructura de $[\text{Cd}(\text{btc})(\text{HL}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que en contraste con el compuesto **5** donde las moléculas de isoquinolina están coordinadas al centro metálico de Cd(II), las moléculas de la especie *N*-donadora (quinolina = HL_3) están incluidas en la red 3-D que reporta Xie.

Tabla 4. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **5**.

Cd(1)-O(2)	2.202(2)	Cd(3)-N(2)	2.410(6)
Cd(1)-O(7)	2.226(2)	Cd(3)-N(3)	2.453(8)
Cd(1)-O(3)#1	2.262(2)	O(2)-Cd(1)-O(3)#1	83.71(9)
Cd(1)-O(6)#2	2.334(2)	O(3)#1-Cd(1)-O(6)#2	88.67(9)
Cd(1)-O(10)#3	2.368(2)	O(2)-Cd(1)-O(10)#3	102.10(9)
Cd(1)-O(5)#2	2.424(2)	O(6)#2-Cd(1)-O(10)#3	87.40(9)
Cd(2)-O(4)#1	2.239(3)	O(7)-Cd(1)-O(5)#2	162.91(9)
Cd(2)-O(8)	2.252(3)	O(8)-Cd(2)-N(1A)	86.3(4)
Cd(2)-O(13)	2.295(8)	O(4)#1-Cd(2)-O(11)#3	164.80(10)
Cd(2)-O(11)#3	2.301(3)	O(4)#1-Cd(2)-O(6)#2	87.36(9)
Cd(2)-O(6)#2	2.311(3)	O(4)#1-Cd(2)-N(1)	89.5(2)
Cd(3)-O(1)	2.260(3)	O(11)#3-Cd(2)-N(1)	99.1(2)
Cd(3)-O(12)#4	2.315(3)	O(12)#4-Cd(3)-O(9)#3	89.11(9)
Cd(3)-O(9)#3	2.324(3)	N(2)-Cd(3)-N(3)	171.8(4)
Cd(3)-O(10)#3	2.502(2)	O(1)-Cd(3)-O(10)#3	81.35(9)
Cd(2)-N(1)	2.359(7)	O(9)#3-Cd(3)-O(10)#3	54.21(8)

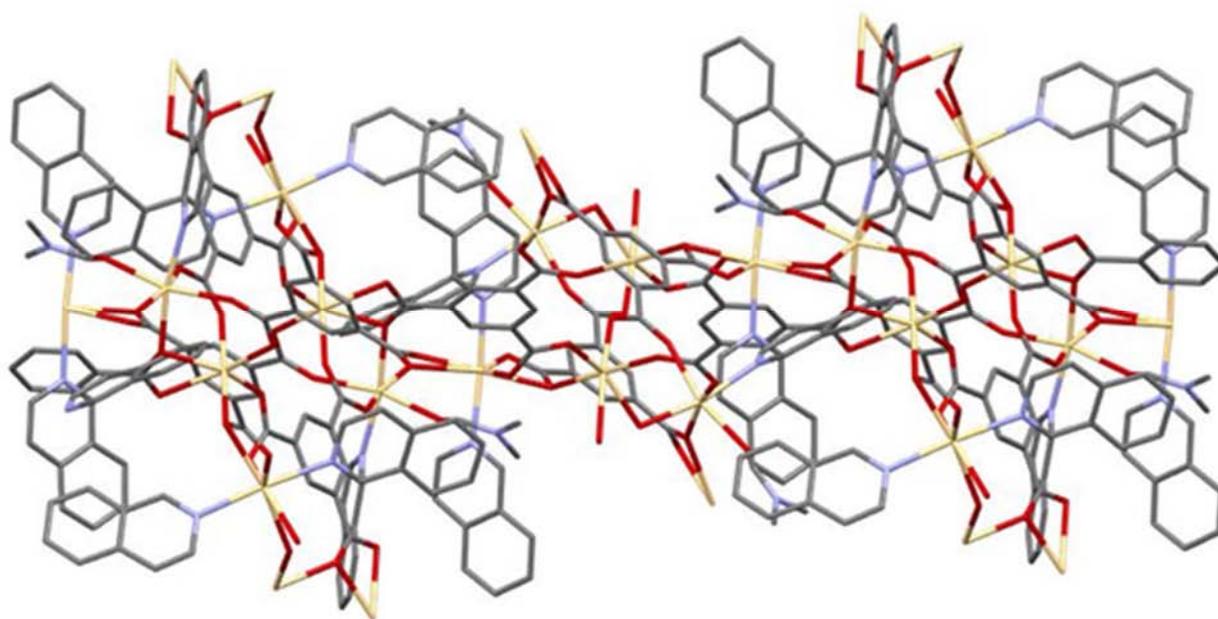
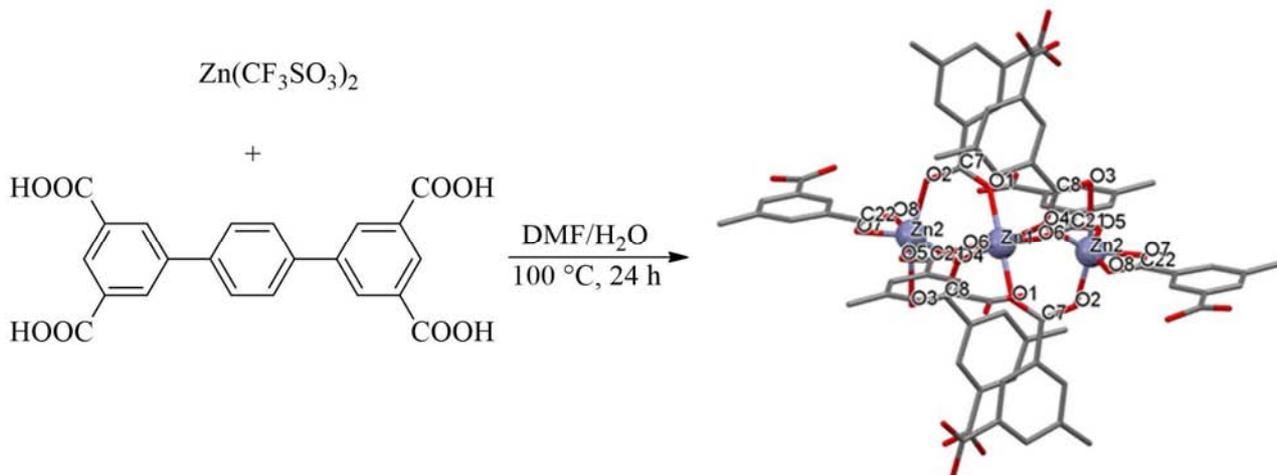


Figura 18. Representación “capped sticks” de la estructura cristalina del polímero **5**.

4.1.6 Compuesto **6** $Zn_3(tptc)_2$.

La síntesis del polímero **6** se llevó a cabo por auto-ensamble mediante condiciones solvotérmicas, haciendo reaccionar la sal de triflato de Zn(II) con el ligante del ácido terfeniltetracarboxílico. El análisis por difracción de rayos-X muestra un polímero de coordinación trinuclear de Zn(II) como se ilustra en el **Esquema 12**.



Esquema 12. Síntesis de **6** que muestra su estructura cristalina en un modelo “ball and stick”.

El compuesto **6** cristalizó en el grupo espacial $C2/c$ sistema cristalino monoclinico, y está constituido de tres iones de Zn(II) cuasi-equivalentes y dos unidades del ligante terfeniltetracarboxilato en la unidad asimétrica. Los átomos de Zn(II) están hexacoordinados, Zn1 presenta una geometría octaédrica distorsionada, mientras que los dos átomos de Zn2 adyacentes a Zn1, se conectan a través de un O puente para generar en conjunto unidades tricéntricas del tipo $Zn_3(COO)_8$ (**Figura 19a**), y en donde los centros de Zn2 se asemejan a los isómeros ópticos Λ - Δ presentes en diferentes compuestos de coordinación con ligantes bidentados.⁷⁸ De esta manera, **6** exhibe una red que se extiende en tres dimensiones como se ilustra en la **Figura 19 (b-d)**.

Todas las distancias de enlace Zn–O se encuentran en un intervalo de 2.013(4)–2.415(6) Å, y están dentro de los valores de las distancias de enlace Zn–O reportadas para sistemas que presentan el núcleo del ligante tptc con Zn(II).⁶⁰ En la **Tabla 5** se enlistan las distancias y ángulos de enlace seleccionadas alrededor de los átomos de Zn(II) para el compuesto **6**.

Los datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **6** se encuentran en la **Tabla 9** (sección **6.4 Información cristalográfica**).

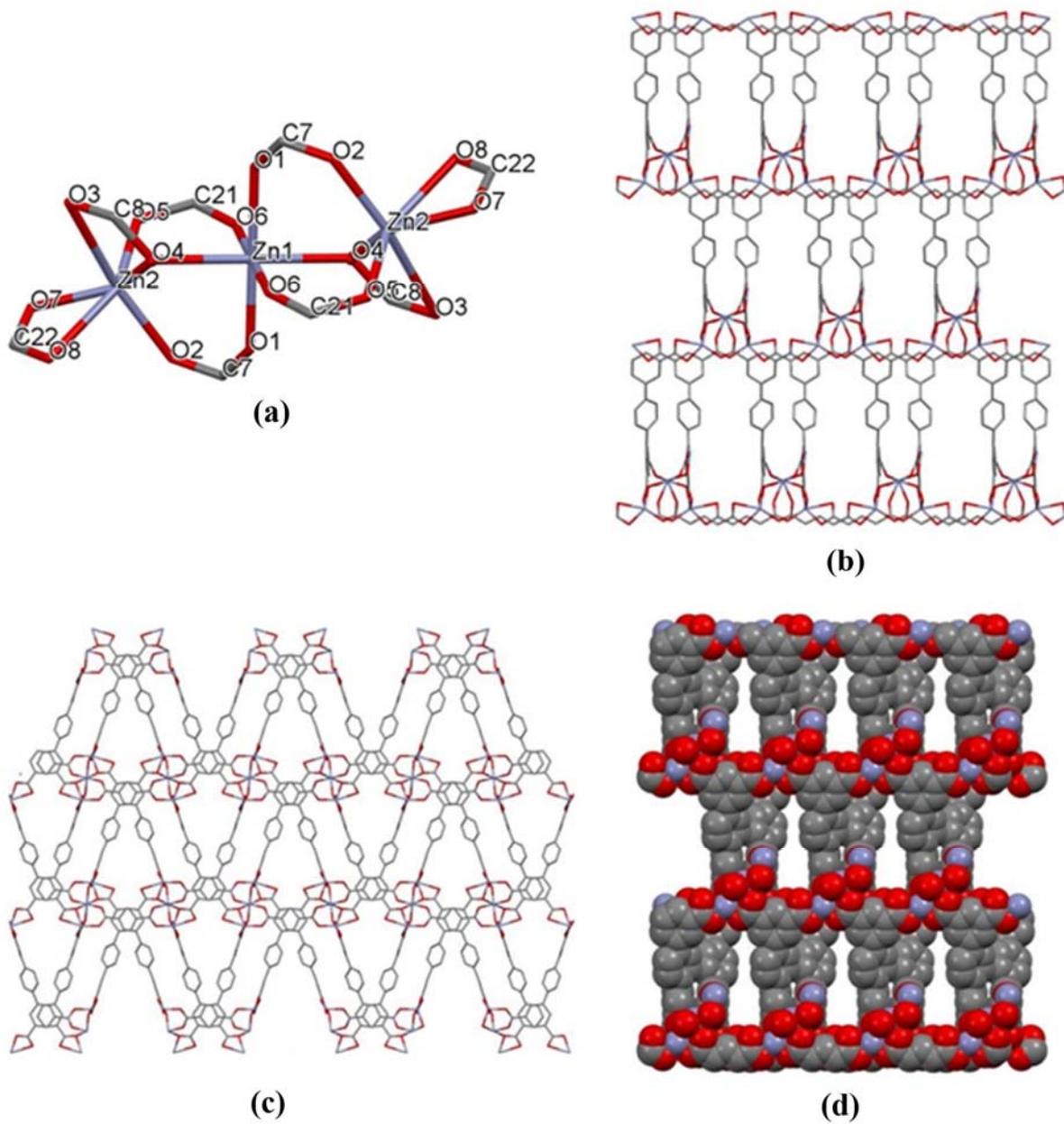


Figura 19. (a) Unidad tricéntrica $Zn_3(COO)_8$ presente en **6**. (b y c) Perspectivas del polímero vistas a lo largo de los ejes c y a, respectivamente. (d) Representación de la red cristalina con un modelo de esferas.

Tabla 5. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) selectos para **6**.

Zn(1)-O(1)#1	2.013(4)	O(1)-Zn(1)-O(1)#1	180.0
Zn(1)-O(6)#2	2.086(4)	O(1)-Zn(1)-O(6)#2	95.20(18)
Zn(1)-O(6)#3	2.086(4)	O(1)#1-Zn(1)-O(6)#2	84.80(18)
Zn(1)-O(4)#4	2.161(4)	O(1)-Zn(1)-O(4)#4	88.74(16)
Zn(1)-O(4)#5	2.161(4)	O(1)#1-Zn(1)-O(4)#4	91.26(16)
Zn(2)-O(7)	1.997(5)	O(7)-Zn(2)-O(5)#7	97.75(19)
Zn(2)-O(2)#6	2.009(4)	O(2)#6-Zn(2)-O(5)#7	101.84(19)
Zn(2)-O(5)#7	2.015(4)	O(5)#7-Zn(2)-O(4)#8	107.03(18)
Zn(2)-O(4)#8	2.036(4)	O(7)-Zn(2)-O(8)	57.57(19)
Zn(2)-O(8)	2.415(6)	O(4)#8-Zn(2)-O(8)	88.83(18)

Un estudio en la estructura de los polímeros **1** y **6** usando el programa OLEX² versión 1.2.7, permitió estimar el tamaño de poro y el volumen total accesible al disolvente/volumen total de la celda.

Para el polímero **1** **Figura 20**, el volumen total de acceso al disolvente/volumen de la celda es 267.0 Å³ que corresponde al **44.2** % (volumen de la celda = 604.64 Å³). El tamaño de poro fue estimado en 14.162(8) x 16.589(10) Å.

Para el polímero **6** **Figura 21**, el volumen total de acceso al disolvente/volumen de la celda es 2136.2 Å³ que corresponde al **40.3** % (volumen de la celda = 5302.0 Å³).

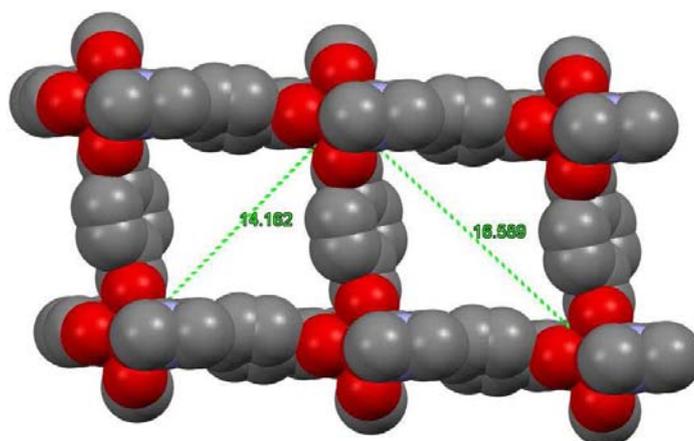


Figura 20. Representación con un modelo de esferas de una porción del cristal del polímero [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] (**1**) que muestra las dimensiones del poro en Å.

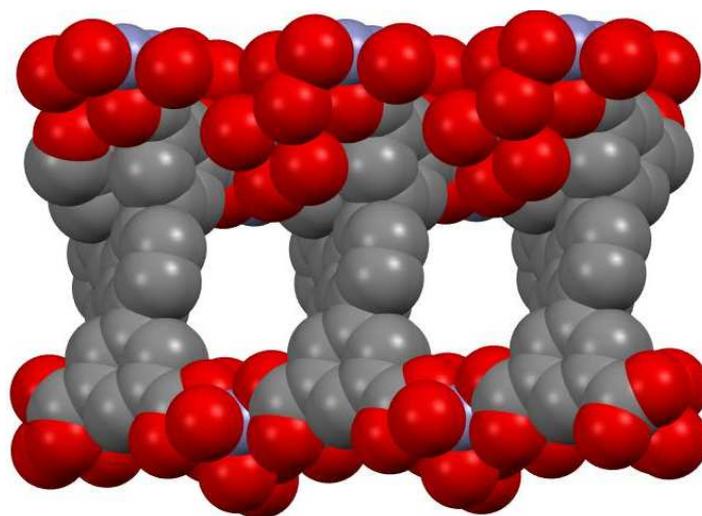


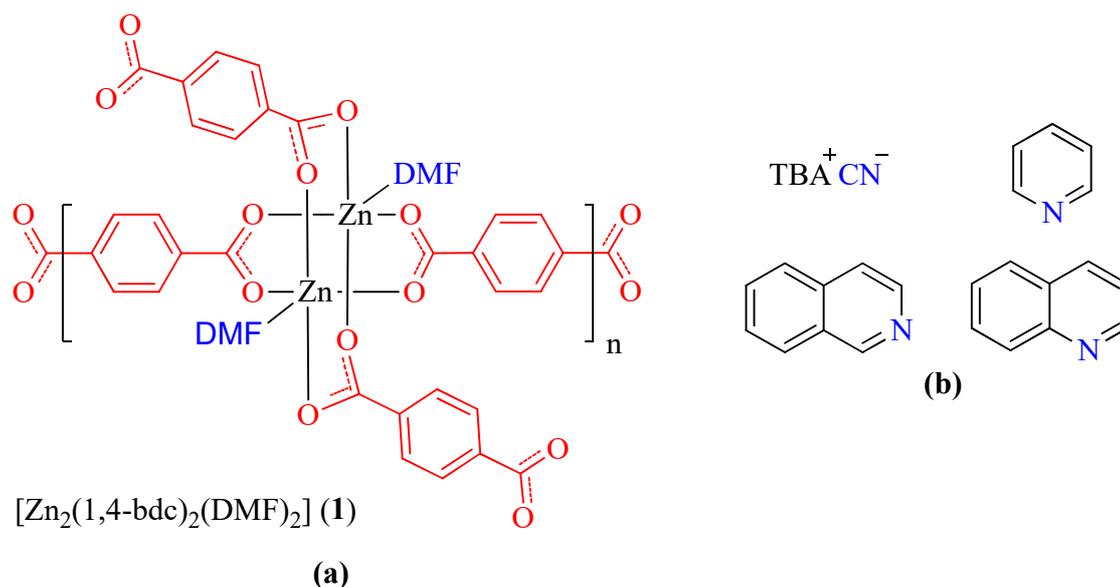
Figura 21. Representación con un modelo de esferas de una porción del cristal del polímero $Zn_3(tptc)_2$ (6) que muestra sus cavidades.

4.2 Estudios de captura e intercambio de las especies *N*-donadoras (CN⁻, Py, ^{*i*}Q y Q) en el compuesto **1**.

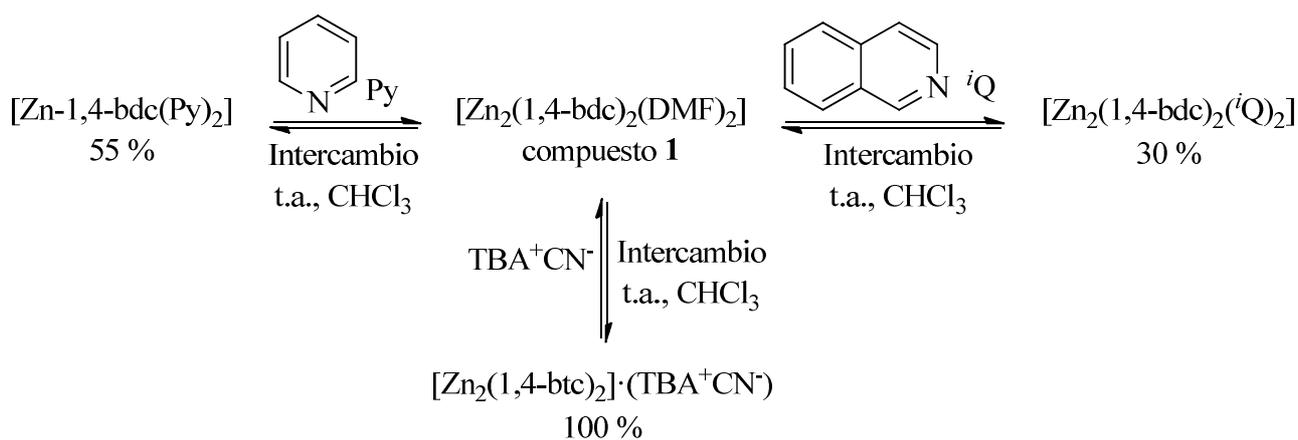
El estudio de intercambio del disolvente (DMF) para cada una de las especies *N*-donadores (CN⁻, Py, ^{*i*}Q y Q), se llevó a cabo utilizando 10-100 miligramos de los cristales de **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] en disoluciones de CHCl₃ conteniendo 3.0 equivalentes de las moléculas *N*-donadoras con agitación continua a temperatura ambiente. Los resultados de intercambio para el compuesto **1** con las especies *N*-donadores incluyen estudios por RMN de ¹H en solución y de ¹³C CP/MAS en estado sólido, espectroscopía de IR, estudios térmicos por TGA y DSC, SEM y difracción de rayos-X de monocristal, son discutidos.

El **Esquema 13** muestra el sistema estudiado en el presente trabajo, en el cual se observa la estructura química del compuesto **1** (**13a**) y la estructura química de las moléculas *N*-donadoras (**13b**).

Un esquema general de las reacciones de intercambio o captura de las moléculas *N*-donadoras (CN⁻, Py, ^{*i*}Q y Q) por el compuesto **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂], se muestra en el **Esquema 14**.



Esquema 13. (a) Estructura química del compuesto **1** estudiado en este trabajo para la captura de las especies *N*-donadoras (b).



Esquema 14. Esquema general de las reacciones de intercambio disolvente/molécula *N*-donadora en disolución, utilizando cristales del compuesto **1**, que muestra los posibles productos obtenidos y los rendimientos del intercambio.

4.2.1 Estudios de intercambio DMF/*N*-donador por RMN de ^1H en solución y por ^{13}C RMN CP/MAS en estado sólido.

La primera evidencia de la captura parcial o completa de las especies *N*-donadores por el CP **1**, se obtuvo por RMN de ^1H en solución y ^{13}C CP/MAS en estado sólido. Monocristales del compuesto **1** se lavaron con acetona y secaron a vacío a temperatura ambiente para remover el disolvente adsorbido (DMF) y posible ligante libre. Con el propósito de estudiar el intercambio DMF/*N*-donador en el compuesto **1** $[Zn_2(1,4-bdc)_2(DMF)_2]$ a través de la aparición de las señales características de DMF en RMN de ^1H , que pueden ser liberadas por la sustitución con las especies *N*-donadoras, se colocaron 10.0 mg de los cristales lavados de **1** dentro de un tubo de RMN, en presencia y ausencia de las moléculas *N*-donadoras en disolución (3.0 equivalentes en 600 μL de CDCl_3), y se midió el espectro de RMN ^1H a diferentes tiempos (0, 24, 48 y 120 h). La familia de espectros RMN ^1H para cada uno de los experimentos se muestra en las **Figuras 22–26**. En ausencia de cualquier molécula *N*-donadora, no se observan las señales características para el disolvente de DMF ($\delta = 2.8, 2.9$ y 8.0 ppm), incluso en un periodo de 120 h, lo cual indica que las moléculas de DMF contenidas dentro del CP **1** $[Zn_2(1,4-bdc)_2(DMF)_2]$, no son liberadas en estas condiciones, ya que de acuerdo con la estructura cristalina de **1**, el disolvente está coordinado al átomo de Zn(II).

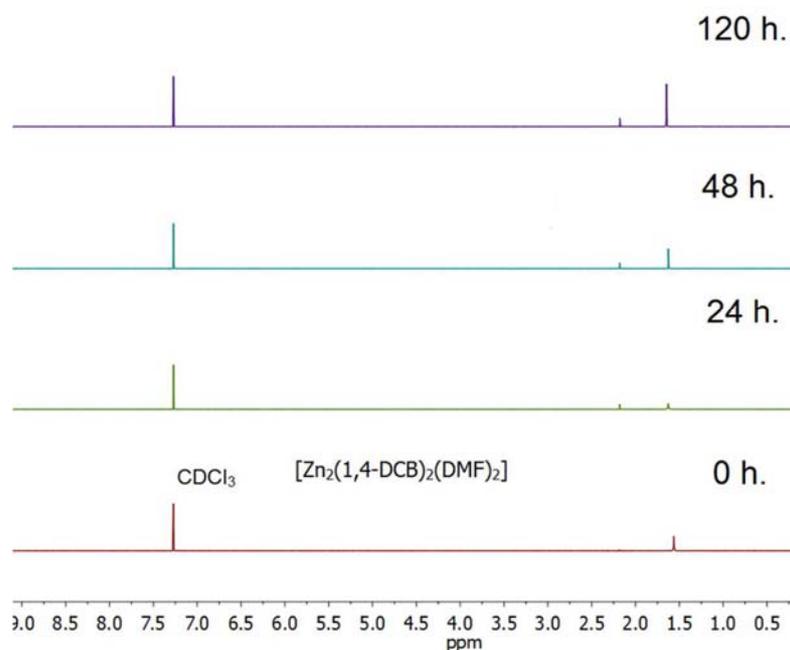
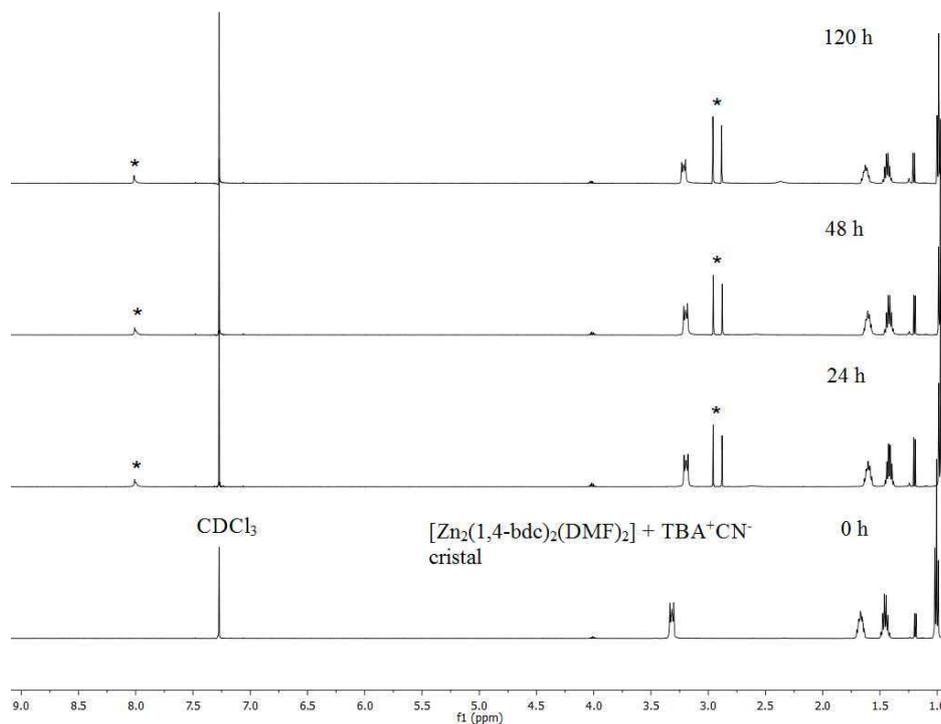


Figura 22. Espectros de RMN ^1H de los cristales de **1** en CDCl_3 a diferentes tiempos 0, 24, 48 y 120 h.

Por otra parte, en presencia de 3.0 equivalentes de cianuro de tetrabutilamonio (TBA^+CN^-), se observa la aparición de las señales de DMF en 24, 48 y 120 h, evidencia de la liberación de las moléculas de DMF a partir de los cristales de **1**. La relación de la intensidad DMF/señales de los hidrógenos alifáticos del tetrabutilamonio se incrementa con el tiempo, indicando en forma cualitativa el intercambio DMF/ TBA^+CN^- . El tratamiento de intercambio de los cristales de **1** con piridina e isoquinolina usando las mismas condiciones, muestra un comportamiento similar a CN^- , con aparición de las señales características de DMF a partir de 24 h y un incremento en la intensidad de las señales de DMF con respecto al tiempo, acompañado de una disminución en la intensidad de las señales de los hidrógenos aromáticos, correspondientes a los ligandos *N*-donadores como se muestra en la **Figuras 23**.



Figuras 23. Espectros de RMN ^1H de los cristales de **1** en presencia de 3.0 equivalentes de cianuro de tetrabutilamonio en CDCl_3 a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*).

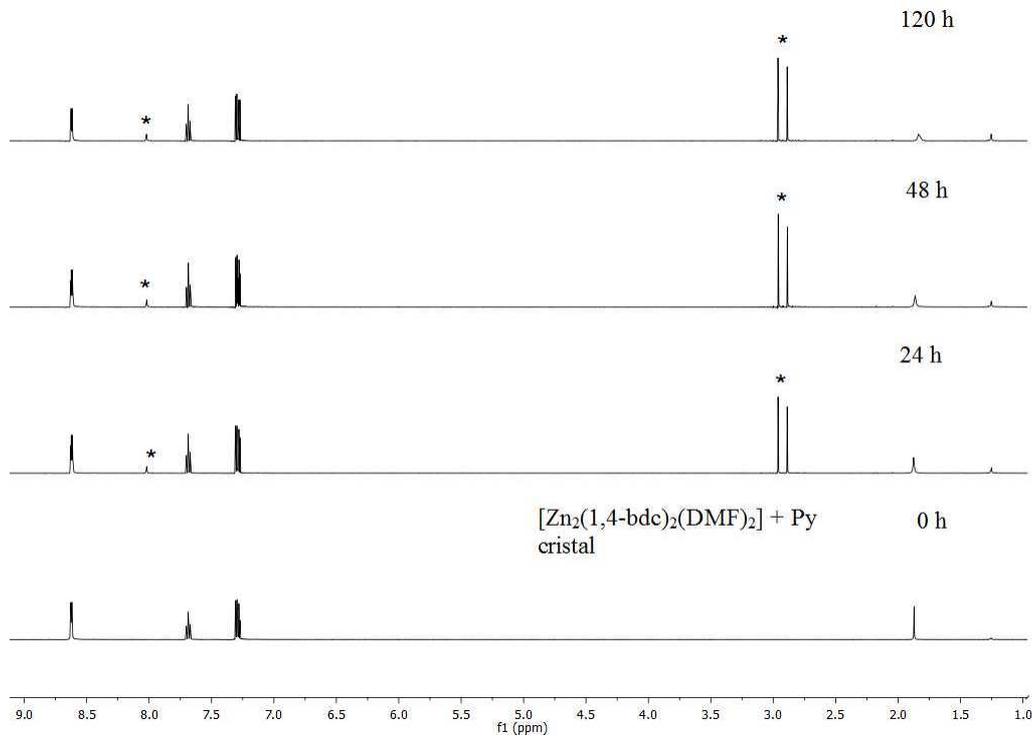


Figura 24. Espectros de RMN ^1H de los cristales de **1** en presencia de 3.0 equivalentes de piridina en CDCl_3 a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*).

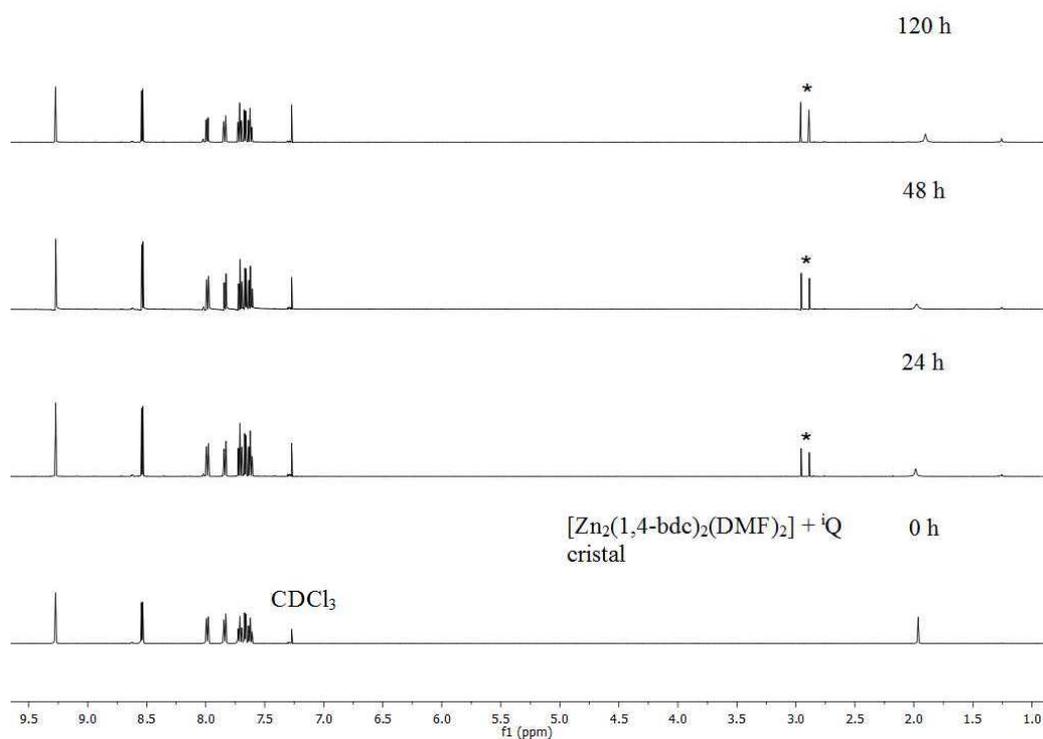


Figura 25. Espectros de RMN ^1H de los cristales de **1** en presencia de 3.0 equivalentes de isoquinolina en CDCl_3 a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*).

Por otra parte, el tratamiento de intercambio usando quinolina muestra la aparición de las señales de DMF con una intensidad menor, respecto a las observadas en el resto de las especies *N*-donadores. La **Figura 26** muestra los espectros para éste sistema. A 120 h se observan señales de DMF con intensidad menor a la de las señales aromáticas de la quinolina, lo cual da evidencia de que el intercambio DMF/quinolina no es muy eficiente como en el caso de CN^- o Py.

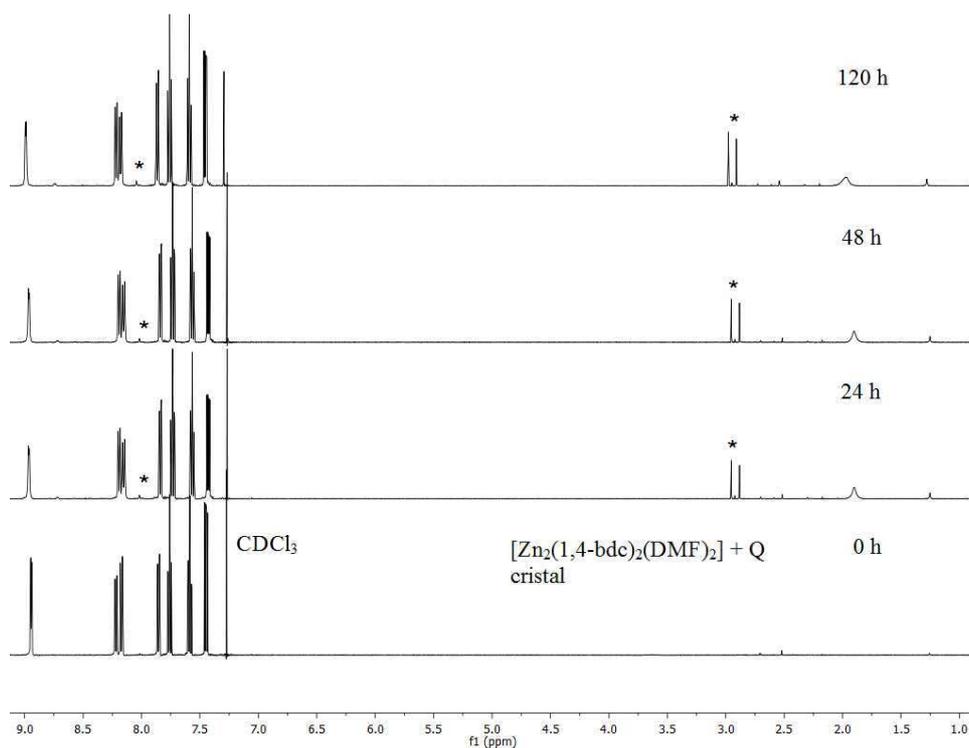


Figura 26. Espectros de RMN ¹H de los cristales de **1** en presencia de 3.0 equivalentes de quinolina en CDCl₃ a diferentes tiempos 0, 24, 48, 120 h. Señales de DMF liberada (*).

Con el fin de estudiar la inclusión de las especies *N*-donadoras en el compuesto **1**, se midieron espectros de RMN en el estado sólido de ¹³C CP/MAS para las siguientes muestras: compuesto **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂], compuesto **1** tratado con isoquinolina para el intercambio DMF/isoquinolina post-sintético y compuesto **3** [Zn₂(1,4-bdc)₂(*i*Q)₂]. Para estas mediciones los compuestos cristalinos **1** y **3** se prepararon en cantidades de 200-300 mg a través de reacciones solvotérmicas. Para el compuesto **1** tratado con isoquinolina se usaron las mismas condiciones de intercambio que para los experimentos de RMN ¹H en solución, excepto que se usó CHCl₃ en lugar de CDCl₃ y el intercambio se hizo a mayor escala, utilizando 100 mg del compuesto **1** como material de partida.

Durante las últimas décadas, la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear del estado sólido se ha utilizado para la caracterización de la estructura de CPs, y en particular para estudiar las interacciones huésped-anfitrión^{9,79} con materiales porosos que adsorben gases, además de estudios con reacciones catalíticas y procesos de difusión.⁸⁰⁻⁸³

El espectro de ^{13}C RMN CP/MAS del compuesto **1** $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]$ muestra las señales correspondientes a la DMF en 28.8, 30.0 y 166.3 ppm, tres señales en 172.2, 173.3 y 175.4 ppm correspondiente a los grupos C=O de los ácidos carboxílicos, lo cual se interpreta que en el cristal de **1** existen tres tipos de grupos C=O cristalográficamente independientes o con ambiente químico diferente, lo cual se soporta por la estructura cristalina de **1**. Las señales que corresponden a la parte aromática son anchas y se observan superpuestas en el intervalo 128.0–138.5 ppm. Cuando los cristales del compuesto **1** son tratados con una solución de isoquinolina, el espectro de ^{13}C RMN CP/MAS muestra las señales aromáticas de la isoquinolina en 122.0 y 135.3 ppm asignadas por comparación con el espectro del compuesto **3** $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(^i\text{Q})_2]$, que contiene moléculas de ^iQ coordinadas al centro metálico. Adicionalmente se observan las señales de DMF, lo cual da evidencia de un intercambio parcial DMF/ ^iQ , y por la relación de las señales el porcentaje de isoquinolina es 30% (**Figura 27**).

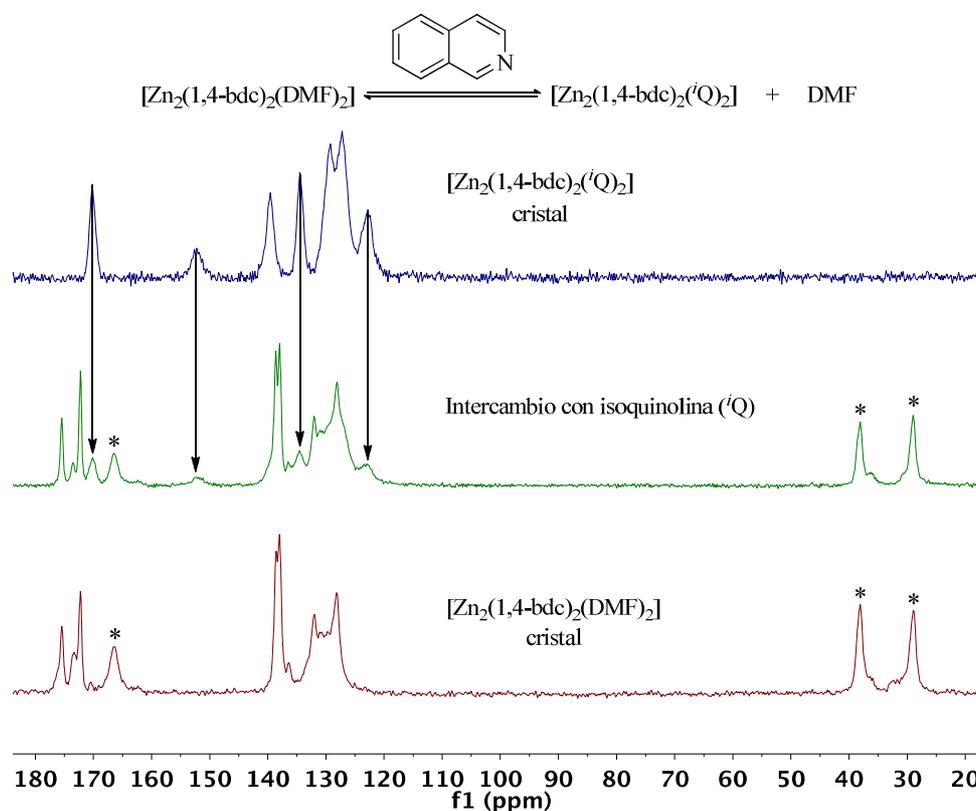


Figura 27. Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS (75 MHz, temperatura ambiente) del compuesto **1** $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]$ antes y después del tratamiento de intercambio con isoquinolina (48 h, temperatura ambiente, en disolución de CHCl_3 con 3.0 equivalentes de isoquinolina) y del compuesto **3** $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(^i\text{Q})_2]$ obtenido por reacción solvotérmica. La parte superior muestra la reacción de intercambio. Señales de DMF (*).

4.2.2 Estudios por espectroscopía de IR de la captura con las especies *N*-donadoras.

En el espectro de IR para el compuesto **1** que se muestra en las **Figuras 28–30**, se observan bandas de diferente intensidad, siendo distintivas de éste polímero, la banda que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo de la DMF en 1662 cm^{-1} que se encuentra coordinada a Zn(II), así como las bandas asignadas al grupo -COO^- en $1617\text{ (v}_{\text{as}})\text{ cm}^{-1}$ y $1378\text{ (v}_{\text{s}})$, y a 1102 cm^{-1} para la deformación C–H del anillo aromático. Adicionalmente, **1** no presenta las bandas de absorción O–H del ligante alrededor de los 3300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , indicando su desprotonación completa.

Para el compuesto de cianuro obtenido por síntesis solvotérmica (**Figura 28**), se aprecia una banda de intensidad débil, asignada a la unidad M-CN^- en 2193 cm^{-1} que podría confirmar su coordinación al átomo de Zn(II), ya que en compuestos de naturaleza orgánica, ésta banda se encuentra entre los $2260\text{--}2210\text{ cm}^{-1}$ y en el caso de la sal TBA^+CN^- se encuentra en 2058 cm^{-1} .⁸⁴ También se encuentra una banda en 1670 cm^{-1} que revela la presencia de DMF, así como la presencia de bandas que corresponden al estiramiento y deformación de los metilos del tetrabutilamonio en $2963\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{as}})$, $2873\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{s}})$ y en $1386\text{ cm}^{-1}\text{ (}\delta_{\text{s}})$. En cuanto a las bandas para los grupos carboxilato en $1615\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{as}})$ y a 1364 cm^{-1} , éstas se muestran en una intensidad de media a fuerte, respectivamente.

En la misma figura se encuentra también el espectro de IR para el compuesto de cianuro obtenido por intercambio, el cual en comparación al preparado mediante condiciones solvotérmicas, presenta también bandas a $2963\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{as}})$ y $2875\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{s}})$ para los grupos metilo del tetrabutilamonio, en 2084 cm^{-1} para la unidad M-CN^- y a $1591\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{as}})$ y $1353\text{ cm}^{-1}\text{ (v}_{\text{s}})$ para los grupos -COO^- , respectivamente.

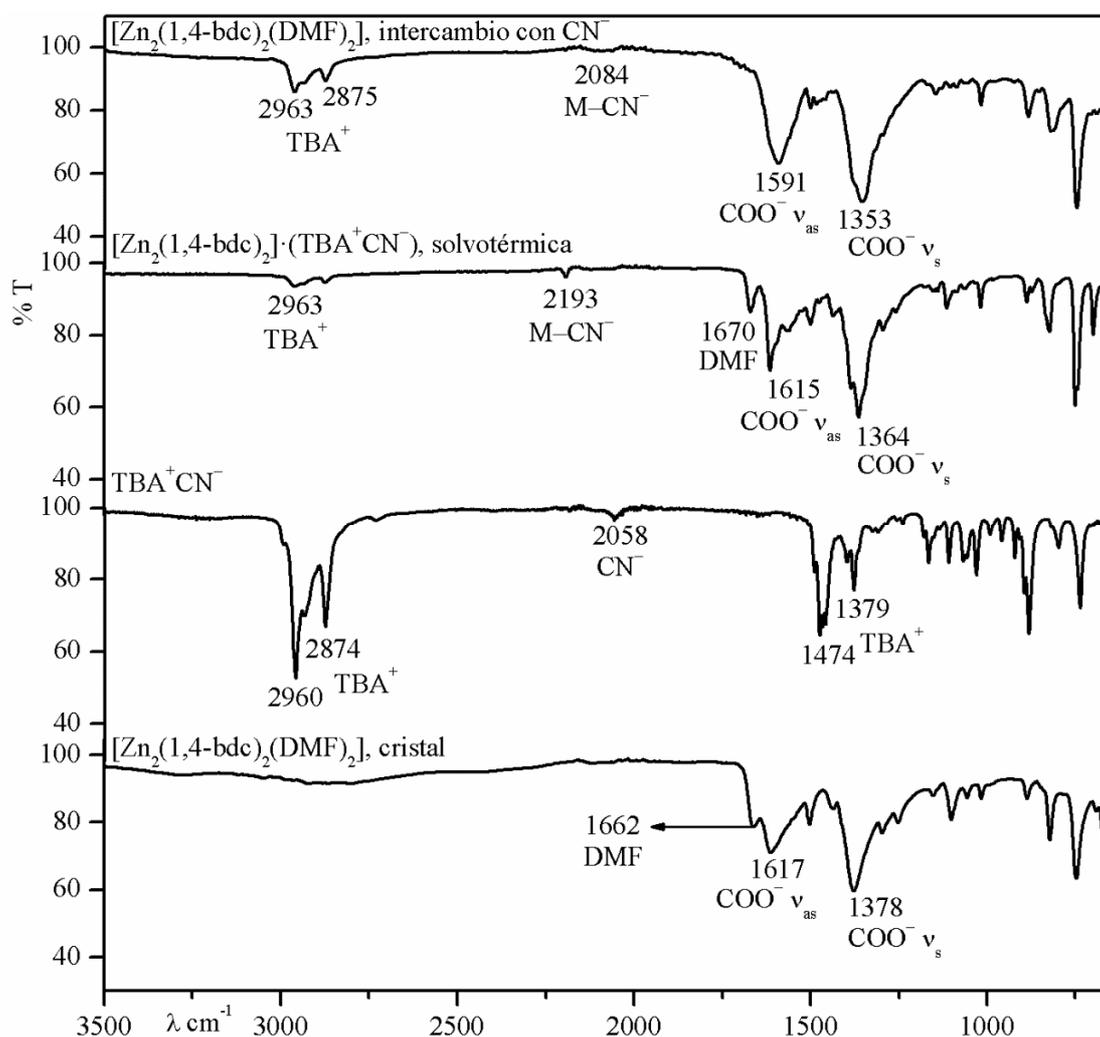


Figura 28. Espectros de IR (ATR) en la región de 650–4000 cm^{-1} ; de abajo hacia arriba: compuesto **1**, sal del TBA^+CN^- , compuesto de cianuro preparado mediante condiciones solvotérmicas y compuesto obtenido por intercambio con cianuro.

En la **Figura 29** se encuentran los espectros del compuesto **3** y del obtenido con isoquinolina para el intercambio, y también el del compuesto **1** como referencia. En el compuesto **3** se aprecian las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos carboxilato del ligante que aparecen en 1634 cm^{-1} y 1379 cm^{-1} , respectivamente. Adicionalmente se pueden ver bandas a 1276 cm^{-1} y 961 cm^{-1} que corresponden a la deformación C=C y C–H del heterociclo que conforma la isoquinolina. De igual manera, las bandas asignadas para el compuesto producto del intercambio con isoquinolina, muestran coincidencia en la mayoría de las frecuencias de sus bandas, mismas que aparecen en 1630 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} , 1276 cm^{-1} y 962 cm^{-1} .

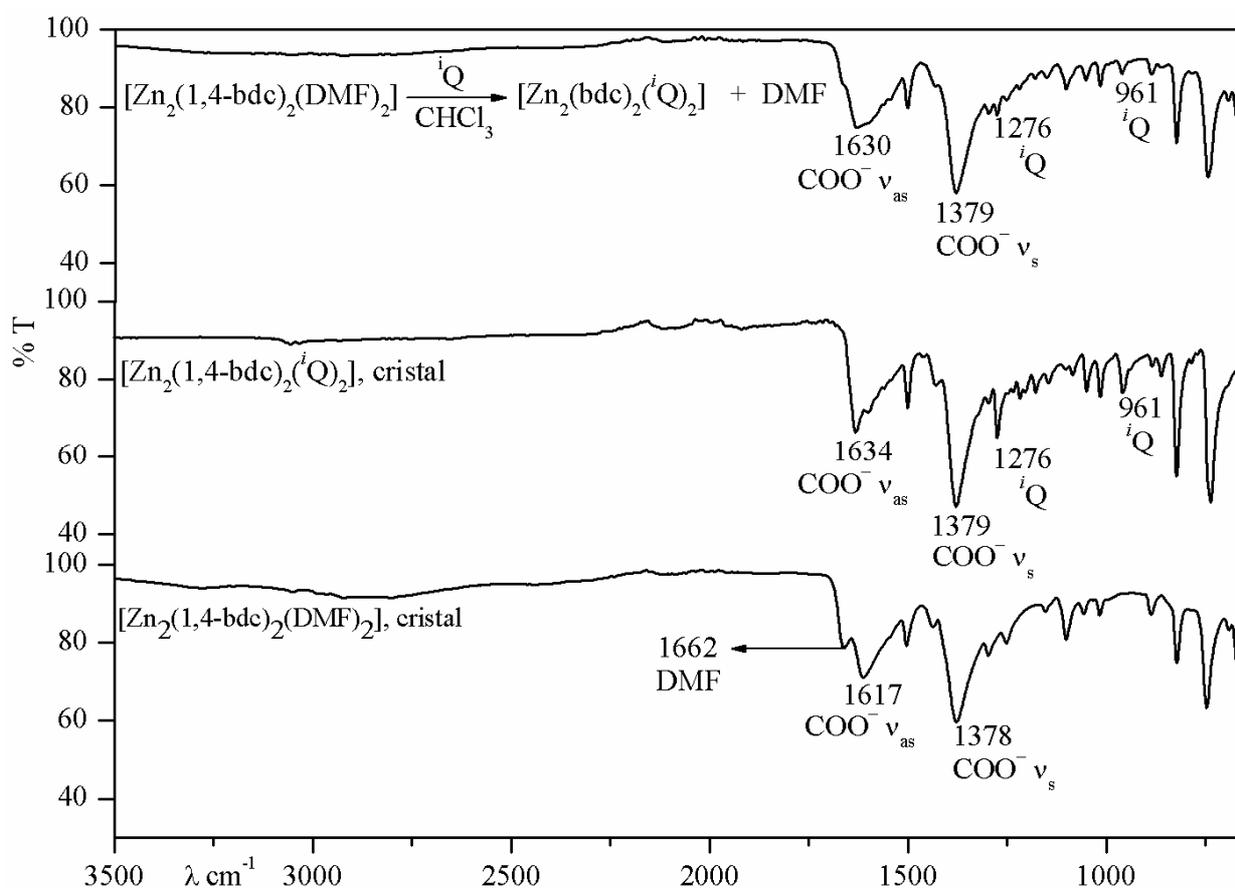


Figura 29. Espectros de IR (ATR) en la región de 650–4000 cm^{-1} para el compuesto **3** y para el obtenido por intercambio con isoquinolina, donde también se muestra **1**.

El espectro de IR del compuesto **4** exhibe una banda ancha a 3069 cm^{-1} y bandas de intensidad media a fuerte en 1449 cm^{-1} , 1214 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} y 1046 cm^{-1} , donde todas las bandas presentes corresponden a las vibraciones C–H y C=C del anillo de la piridina. También se observan bandas para el grupo -COO^- en 1604 cm^{-1} (v_{as}) y 1344 cm^{-1} (v_{s}). Asimismo, el espectro para el compuesto obtenido por intercambio con piridina, muestra similitud en cuanto a la frecuencia de sus bandas, las cuales se encuentran a 3160 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} , 1223 cm^{-1} , 1073 cm^{-1} y 1046 cm^{-1} para las vibraciones C–H y C=C de la piridina y a 1589 cm^{-1} (v_{as}) y 1381 cm^{-1} para los grupos carboxilato del ligante (**Figura 30**).

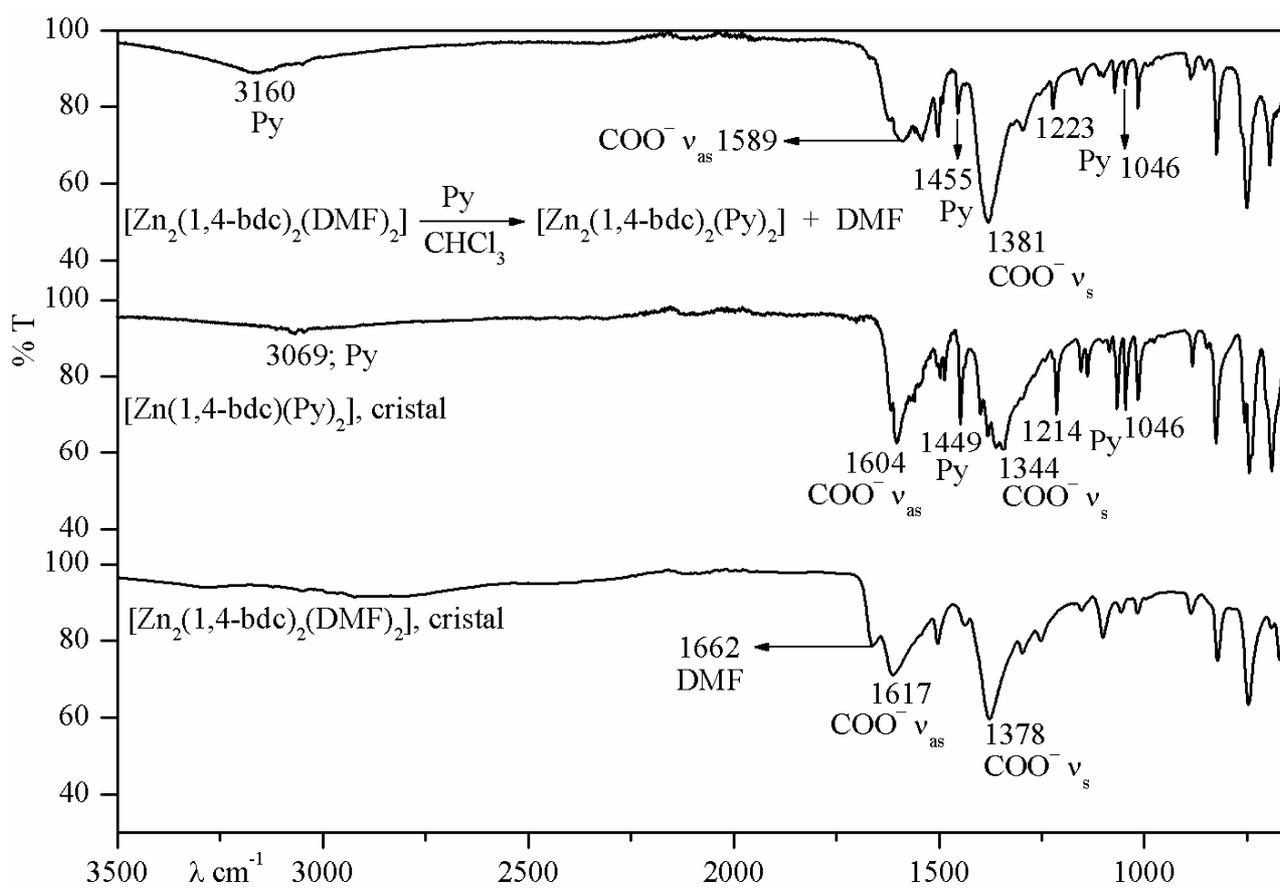


Figura 30. Espectros de IR (ATR) en la región de 650–4000 cm^{-1} para el compuesto **4** y para el obtenido por intercambio con piridina, donde también se muestra **1**.

Como se observa en todos los espectros de IR, se aprecian las bandas de los grupos carboxilato, que de acuerdo con Deacon y Phillips,⁸⁵ proporcionan información acerca de sus modos de coordinación con el centro metálico de Zn, al calcular el parámetro Δ , el cual si es mayor, menor o similar al obtenido por el del ligante en su forma iónica, indica si el modo de coordinación es monodentado, bidentado o de tipo puente como se muestra en la **Figura 31**. Por lo tanto, los valores calculados para conocer el modo de coordinación en los compuestos obtenidos como monocristales o mediante condiciones solvotérmicas y por intercambio con CN^- , ^iQ y Py, se muestran en la **Tabla 6** y se observan en las **Figuras 28, 29 y 30**.

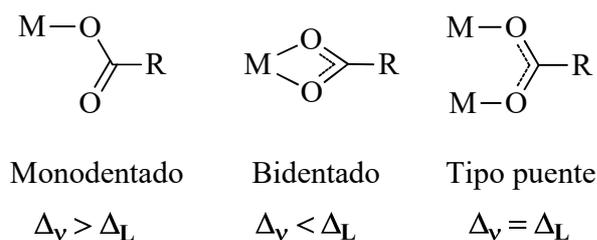


Figura 31. Representación de los modos de coordinación para un grupo carboxilato frente a un metal en función del parámetro Δ .

Tabla 6. Frecuencias del estiramiento de los grupos carboxilato y modos de coordinación para los compuestos con el ligante tereftalato.

Compuesto		$\nu_{as} (C=O)$ cm^{-1}		$\nu_s (C-O)$ cm^{-1}		$\Delta (\nu_{as} - \nu_s)$ cm^{-1}		Modo de coordinación
1,4-bdca (Ligante)		1598		1379		219		Estructura iónica
1		1617		1378		239		Tipo puente
CN^- solvotérmica	CN^- intercambio	1615	1591	1364	1353	251	238	Tipo puente
3	ⁱ Q intercambio	1634	1630	1379	1379	255	251	Tipo puente
4	Py intercambio	1604	1598	1344	1381	260	208	Monodentado Bidentado

De la **Tabla 6** se puede ver que el compuesto **1** presenta una coordinación tipo puente entre el átomo de Zn(II) y el ligante tereftalato de acuerdo con el parámetro Δ , y cuya coordinación es consistente con su estructura de rayos-X. También se observa que para los compuestos de CN^- preparados bajo condiciones solvotérmicas y por intercambio, se obtiene el mismo tipo de coordinación para los carboxilatos en función del parámetro Δ obtenido de sus espectros de IR. De igual manera, el compuesto **3** obtenido como monocristal y el preparado por intercambio con isoquinolina, los grupos carboxilato también presentan una coordinación tipo puente, lo que sugiere que es posible obtener el mismo tipo de coordinación y posiblemente el mismo tipo de compuestos mediante condiciones solvotérmicas y/o de intercambio, de acuerdo con los datos obtenidos por espectroscopía de IR. Sin embargo, el producto

obtenido por intercambio con Py, difiere del modo de coordinación al del obtenido como monocristal (**4**), debido a que el átomo de Zn en el compuesto **4** está coordinado tan solo a un oxígeno del tereftalato en base a su parámetro Δ y que es consistente con su estructura cristalina obtenida por rayos-X, mientras que el compuesto análogo preparado por intercambio con piridina, el carboxilato del ligante tereftalato, se encuentra coordinado de forma bidentada con Zn(II) de acuerdo a su valor de Δ calculado, y el cual se correlaciona en cuanto a su modo de coordinación, al reportado por Han y colaboradores.⁸⁶

4.2.3 Estudios térmicos de la captura con las especies *N*-donadoras.

Para evaluar las propiedades de estabilidad térmica de los compuestos **1**, **3**, **4** y de los preparados por intercambio en CHCl_3 , se llevaron a cabo experimentos por análisis termogravimétricos, en donde todos los polímeros de coordinación mencionados, se trataron bajo atmósfera de N_2 con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ en un intervalo de temperatura de 25 a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Como se observa en las **Figuras 32–35**, la curva térmica de la primera derivada termogravimétrica (DTG) para el compuesto **1**, muestra la eliminación de dos moléculas de DMF coordinadas a Zn(II) a $190\text{ }^\circ\text{C}$, que corresponden al 22.0 % en pérdida de masa encontrado. También se observa que por encima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, comienza la pérdida de masa en forma gradual asignada a la descomposición del ligante.

Para los compuestos preparados con TBA^+CN^- mediante condiciones solvotérmicas y por intercambio que se muestran en la **Figura 32**, así como **1** utilizado como referencia, se pueden ver líneas cuasi-horizontales para éstos, en un intervalo de temperatura de 25- $450\text{ }^\circ\text{C}$, lo que sugiere en un principio, la posible ausencia de moléculas de disolvente de la DMF en ambos compuestos con referencia al compuesto **1**, y señalando la probable inclusión del TBA^+CN^- dentro de la red, lo cual es comparable con los estudios por RMN de ^1H , donde se aprecia un intercambio considerable de DMF por el ión CN^- .

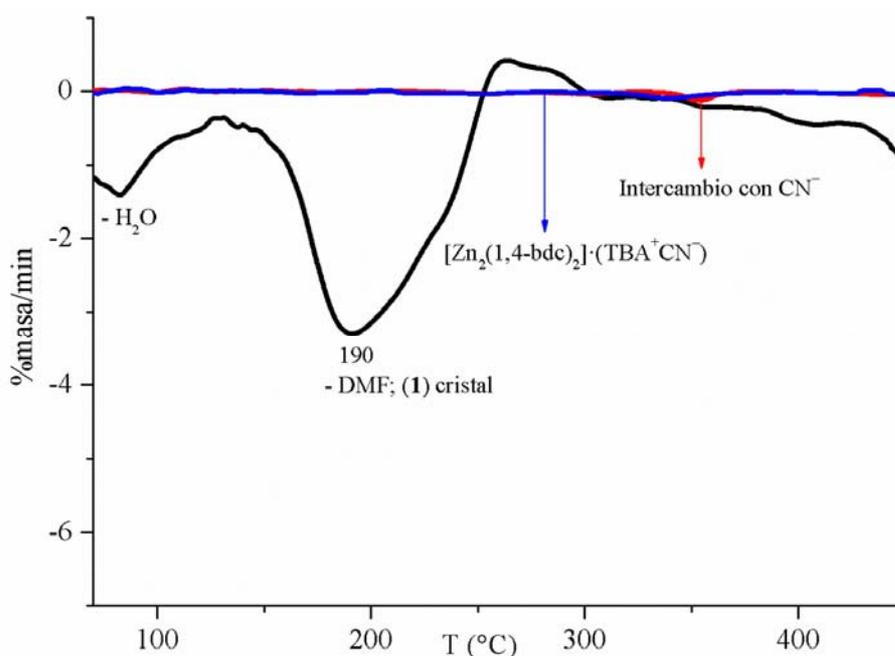


Figura 32. Curvas DTG para los compuestos preparados mediante condiciones solvotérmicas (rojo) y por intercambio (azul) con TBA^+CN^- , donde también se muestra **1** (negro).

En la **Figura 33** se muestran las curvas DTG del compuesto **3** obtenido como monocristal por síntesis solvotérmica, así como del compuesto preparado por intercambio con isoquinolina y el compuesto **1** como referencia, que muestran las pérdidas de masa a diferentes intervalos de temperatura en función de su estructura, ya que para el compuesto **3** a 371 °C, se elimina el 36.6 % en masa encontrado en un solo proceso, correspondiente a dos moléculas de isoquinolina coordinadas al centro metálico de Zn (II), mientras que para la curva del compuesto obtenido por intercambio, se pueden ver diferentes procesos, el primero a una temperatura de 225 °C que corresponde a una pérdida parcial de isoquinolina junto con DMF, y en una segunda etapa a 344 °C, la remoción de las moléculas de isoquinolina faltantes. Comparando ésta curva con la del monocristal, se observa una mayor pérdida de isoquinolina, indicando que las moléculas de dicho heterociclo, no se intercambian en su totalidad por DMF en la estructura cristalina de **1**, tal y como se muestra en los resultados obtenidos por ^{13}C RMN CP/MAS en estado sólido.

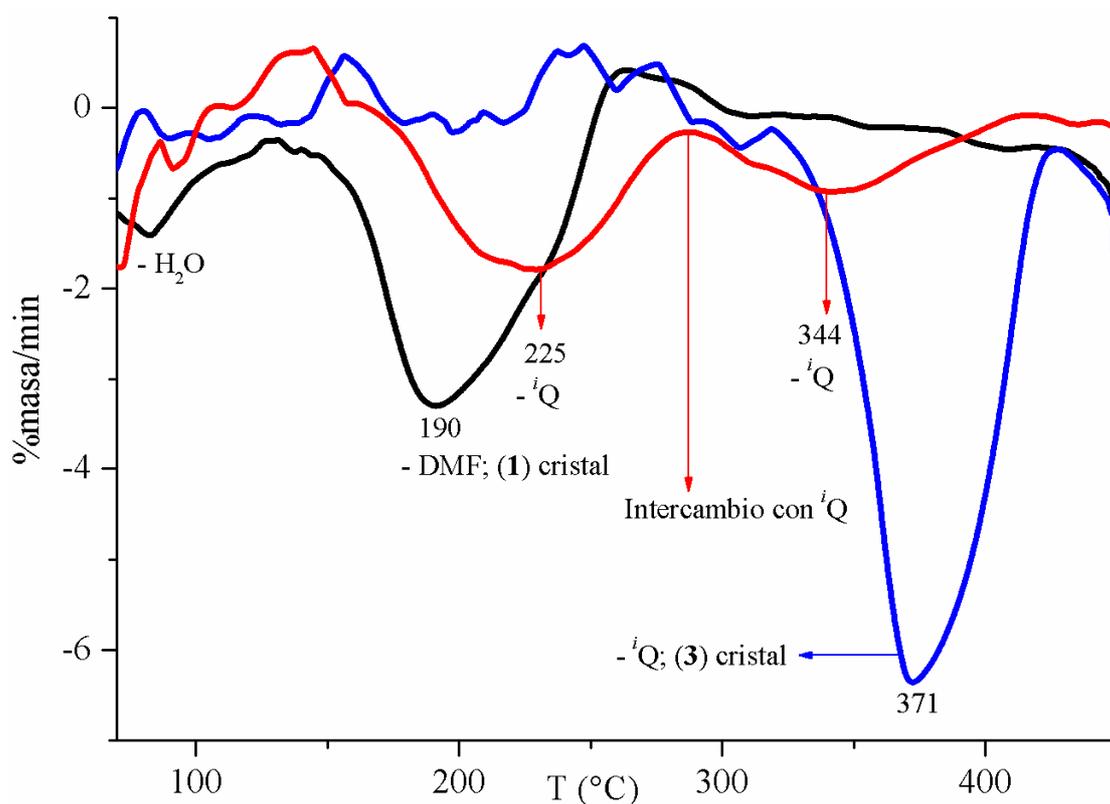


Figura 33. Curvas DTG: compuestos **1** (negro), **3** (rojo) y su análogo preparado por intercambio con isoquinolina (azul).

Las moléculas de Py forman un enlace de coordinación más fuerte en comparación con el enlace Zn-DMF, lo que se pone de manifiesto al observar sus curvas DTG que se muestran en la **Figura 34**, puesto que para el compuesto **4** a 208 °C, son removidas en una primera etapa, el 60 % de las moléculas de piridina. A una temperatura de 271 °C ocurre la remoción del 32 % de moléculas de Py, y finalmente, alrededor de los 340-350 °C, se lleva a cabo la descoordinación total de piridina correspondiente a un 6 % de las dos moléculas de éste heterociclo en el átomo de Zn(II). Asimismo, la curva del compuesto preparado por intercambio con piridina, muestra semejanza con la curva obtenida del monocristal de **4**, ya que se observan pérdidas similares de Py, pero en menor proporción, y que en base a los resultados obtenidos por RMN de ^1H , **1** muestra la captura eficiente de Py al liberar DMF de su centro metálico. Finalmente, ambas curvas presentan por encima de los 350 °C pérdidas de masa que pueden ser asignadas a la descomposición del ligante.

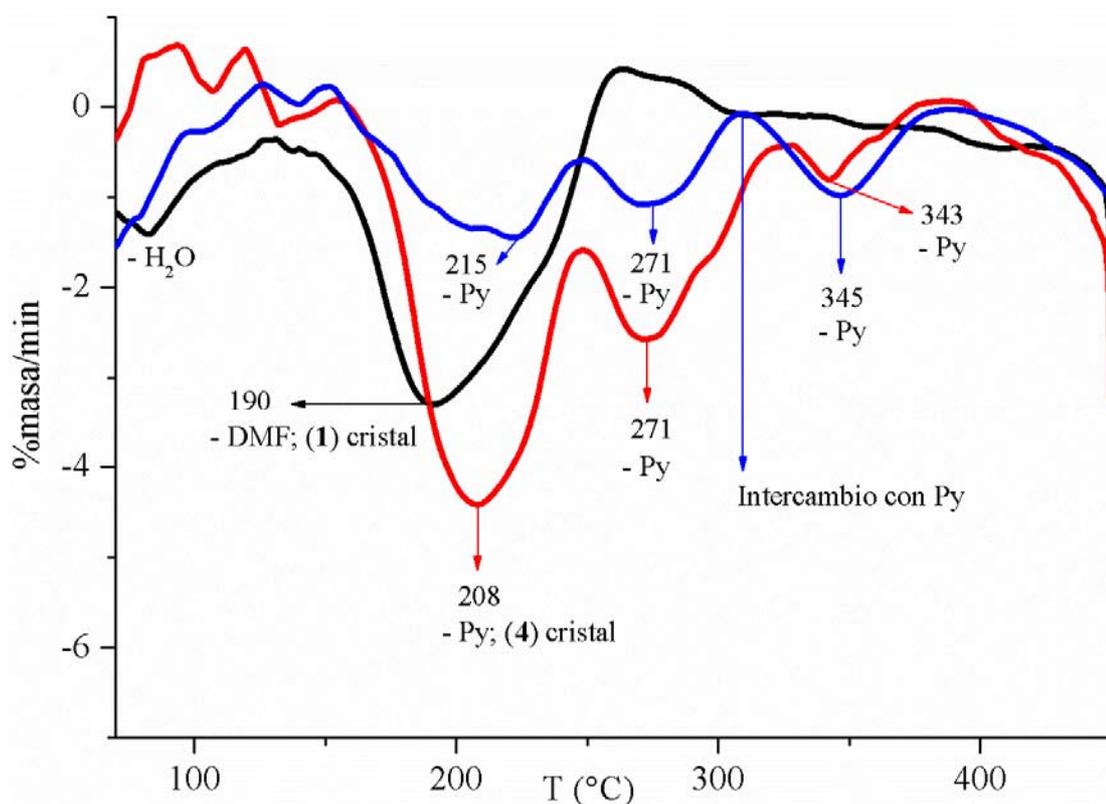


Figura 34. Curvas DTG: compuestos **1** (negro), **4** (rojo) y su análogo preparado por intercambio con piridina (azul).

Las curvas DTG para los compuestos **1**, **3**, **4** (cristales) y para el compuesto con cianuro obtenido mediante síntesis solvotérmica, se ilustran en la **Figura 35**, las cuales se tienen como evidencia de su comportamiento en la eliminación de masa de las diferentes moléculas *N*-donadoras utilizadas para su síntesis.

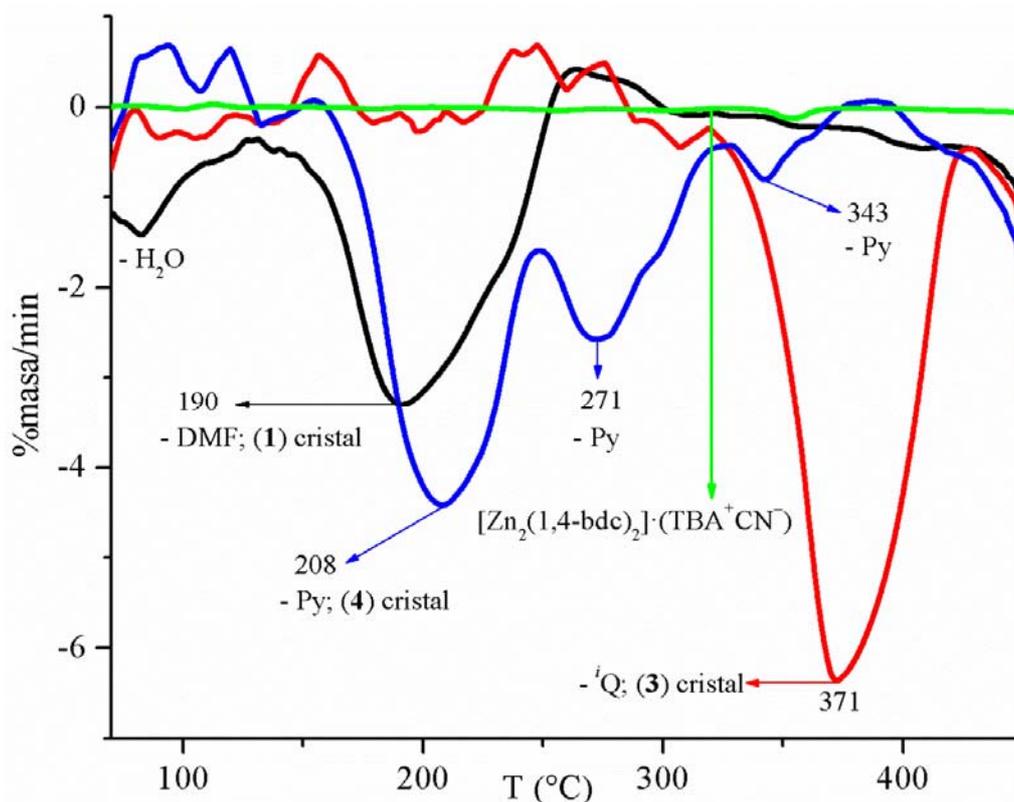


Figura 35. Curvas DTG para los compuestos **1** (negro), **3** (rojo), **4** (azul) y para el compuesto de cianuro preparado mediante condiciones solvotérmicas (verde).

En cuanto a los resultados obtenidos por DSC se refiere, en la **Figura 36** se pueden observar las curvas DSC obtenidas en el intervalo de temperatura de 25 a 450 °C en atmósfera de N₂ a una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹.

Para el compuesto **1** (**Figura 36**) se observa en su curva de DSC la presencia de un pico endotérmico a 100 °C con un $\Delta H = 221 \text{ Jg}^{-1}$, que exhibe la pérdida de seis moléculas de H₂O calculadas a través de su TGA; sin embargo, no hay evidencia cristalográfica de moléculas de agua presentes en la

estructura de **1**, lo cual sugiere que el compuesto puede adsorber agua presente en la humedad del aire. Asimismo, un pico a 214 °C con un $\Delta H = 258 \text{ Jg}^{-1}$ sugiere la pérdida de DMF en un proceso endotérmico.

De igual forma, las curvas para **3**, **4** y del compuesto preparado con cianuro, muestran picos a diferentes intervalos de temperatura, lo que exhibe su comportamiento en cuanto a la variación de flujo de calor, y muestran la cantidad de energía para los mismos. Por ejemplo, el compuesto **3** que contiene isoquinolina en su estructura, presenta un pico endotérmico a 385 °C con un $\Delta H = 307 \text{ Jg}^{-1}$, lo cual indica que a ésta temperatura y con ésta cantidad de energía, se libera la isoquinolina que forma parte del arreglo “paddle-wheel” en **3**, y que además se correlaciona con la temperatura de 371 °C observada en las curvas DTG del compuesto **3**, manifestando su alta estabilidad térmica en comparación con los compuestos **4** y el preparado con cianuro. En este sentido, **4** presenta tres picos con un valor de entalpía total de 298 Jg^{-1} a temperaturas de 208, 283 y 332 °C, respectivamente, y cuyos valores se correlacionan con los obtenidos a través de las curvas DTG a 208, 272 y 343 °C. En lo que se refiere al compuesto preparado mediante condiciones solvotérmicas con cianuro, se pueden ver picos a temperaturas de 254, 300 y 352 °C, los cuales están próximos entre sí con un valor de entalpía total de 137 Jg^{-1} ; tales picos pueden ser asignados a posibles del TBA^+CN^- y todos en procesos endotérmicos.

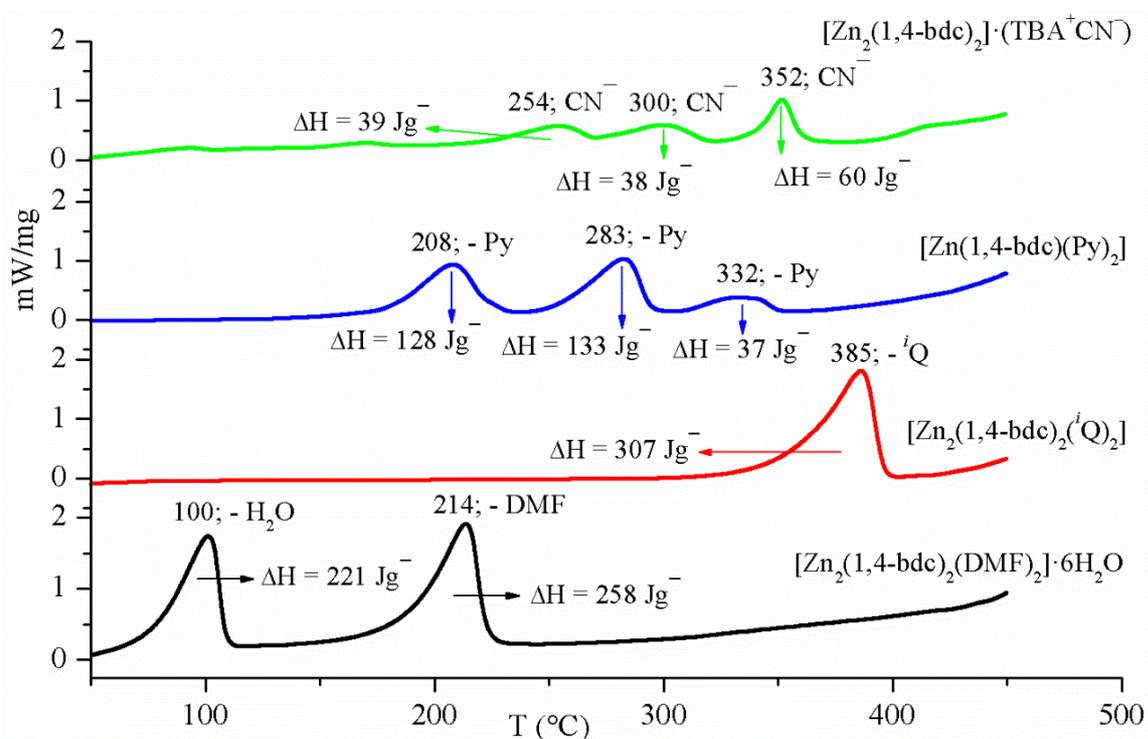


Figura 36. Curvas DSC para los compuestos **1** $\{[\text{Zn}_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{DMF})_2] \cdot (6\text{H}_2\text{O})\}$, **3** (*iQ*), **4** (*Py*) y el compuesto de cianuro (CN^-) preparado mediante condiciones solvotérmicas de abajo hacia arriba.

4.2.4 Morfología por SEM para los compuestos de **1** obtenidos con TBA⁺CN⁻.

La microscopía electrónica de barrido es ampliamente utilizada en estudios de morfología en materiales híbridos metal-orgánicos por la facilidad y bajo costo de obtención de imágenes de alta resolución, lo que permite observar cambios pequeños de texturas, formas y tamaño producidos por cambios a nivel molecular. En este sentido, y con el propósito de evidenciar el cambio de morfología en la superficie del polímero de coordinación **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂], y de las muestras de **1** preparadas con TBA⁺CN⁻ mediante condiciones solvotérmicas y por intercambio, como efecto inducido por la captura de CN⁻, se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido de **1** antes y después del tratamiento, en el cual se observa que después de 48 h con la solución de TBA⁺CN⁻, se modifica drásticamente el aspecto de los monocristales rectangulares de **1**, que a simple vista se observan como un polvo blanco opaco. La **Figura 37** muestra las micrografías para las tres muestras después del depósito de oro usado como conductor. Las imágenes de SEM del compuesto **1** **Figura 37 (a y b)** exhiben microcristales rectangulares fragmentados con dimensiones de 3-5 μm x 5-10 μm. La **Figura 37c** muestra la micrografía para la muestra [Zn₂(1,4-bdc)₂](TBA⁺CN⁻) preparada por reacción solvotérmica; el material es un polvo amorfo de color blanco, y del cual no fue posible obtener monocristales adecuados para difracción de rayos-X cuando la cristalización se llevó a cabo en DMF, EtOH, MeOH, MeCN y agua. A partir de los estudios de RMN de ¹H, IR y TGA, se deduce la inclusión eficiente del par iónico TBA⁺CN⁻ en el polímero **1**. Interessantemente cuando los microcristales del compuesto **1** son tratados por 48 h con la sal de cianuro de tetrabutilamonio en CHCl₃ a temperatura ambiente (**Figura 37d**), las imágenes de SEM muestran un polvo blanco amorfo, y similar al obtenido mediante condiciones solvotérmicas con aglomeraciones de distintos tamaños, lo cual da evidencia del cambio de morfología en el compuesto **1** al ser tratado con TBA⁺CN⁻ mediante condiciones solvotérmicas y por intercambio (**Figura 37 c y d**).

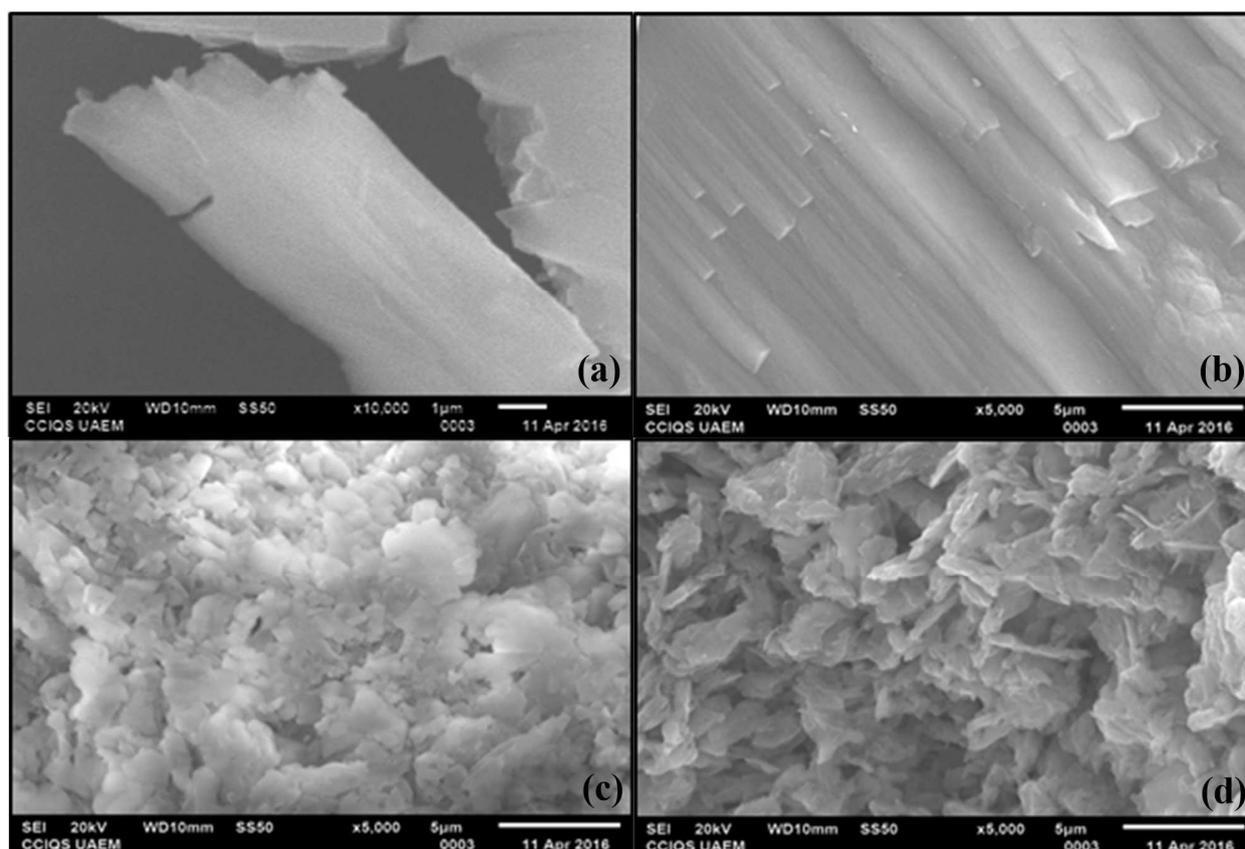


Figura 37. (a y b). Micrografías SEM de los monocristales de **1** $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]$. (c) Muestra obtenida por reacción solvotérmica con TBA^+CN^- . (d) Muestra de los monocristales de **1** tratados con TBA^+CN^- en el intercambio.

4.2.5 Difracción de rayos-X de polvos para los compuestos de **1**, **3**, **4** y de los obtenidos por intercambio con TBA⁺CN⁻, ⁱQ y Py.

Para conocer y confirmar la pureza de la fase en los compuestos preparados por intercambio en el compuesto **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] con CN⁻, ⁱQ y Py, en comparación a los obtenidos a través de reacciones solvotérmicas [Zn₂(1,4-bdc)₂·(TBA⁺CN⁻), [Zn₂(1,4-bdc)₂(ⁱQ)₂] (**3**) y Zn-1,4-bdc(Py)₂ (**4**); se colectaron sus patrones de difracción de rayos-X de polvos (PXRD) a temperatura ambiente como se muestran en las **Figuras 38, 39 y 40**.

En todas las figuras se presenta el patrón de PXRD del compuesto **1** para efectos de comparación con respecto a los compuestos obtenidos por intercambio con las especies *N*-donadoras, y de igual forma se pueden ver los patrones de PXRD de los compuestos sintetizados a través de reacciones solvotérmicas con cianuro de tetrabutilamonio, isoquinolina y piridina.

Para el caso de los compuestos tratados con cianuro (**Figura 38**), se puede ver que los picos en el patrón de difracción del compuesto obtenido por intercambio, son amplios y poco homogéneos en comparación con el compuesto obtenido por reacción solvotérmica; sin embargo, en ambos compuestos se observan picos que se relacionan con **1**, lo que sugiere que tanto la reacción solvotérmica como el intercambio, se llevaron a cabo de forma parcial con el ión cianuro, y a su vez, el compuesto de partida (**1**) pierde cristalinidad al ser tratado con cianuro durante el intercambio, cuya consecuencia directa es un cambio en su morfología, y lo cual se soporta por SEM, al ver en las micrografías un polvo amorfo con respecto a **1** que se observa en forma definida (rectangular).

De manera similar a los compuestos tratados con cianuro, en los patrones de difracción para los compuestos de **1** tratados con isoquinolina (**Figura 39**) y piridina (**Figura 40**) en el intercambio, se observa un comportamiento parecido, ya que de la misma forma, aparecen picos que se encuentran superpuestos con los picos del compuesto **1** y de **3** (ⁱQ) o **4** (Py), y de picos que se relacionan en posición al material de partida (**1**) o al obtenido por reacción solvotérmica (**3** o **4**), indicando nuevamente que el intercambio se lleva a cabo de forma parcial con las especies *N*-donadoras (ⁱQ y Py), acompañados con pérdida de cristalinidad, misma que se refleja en picos no uniformes de intensidad menor que fluctúan entre los picos del compuesto **1** y de los compuestos **3** o **4**.

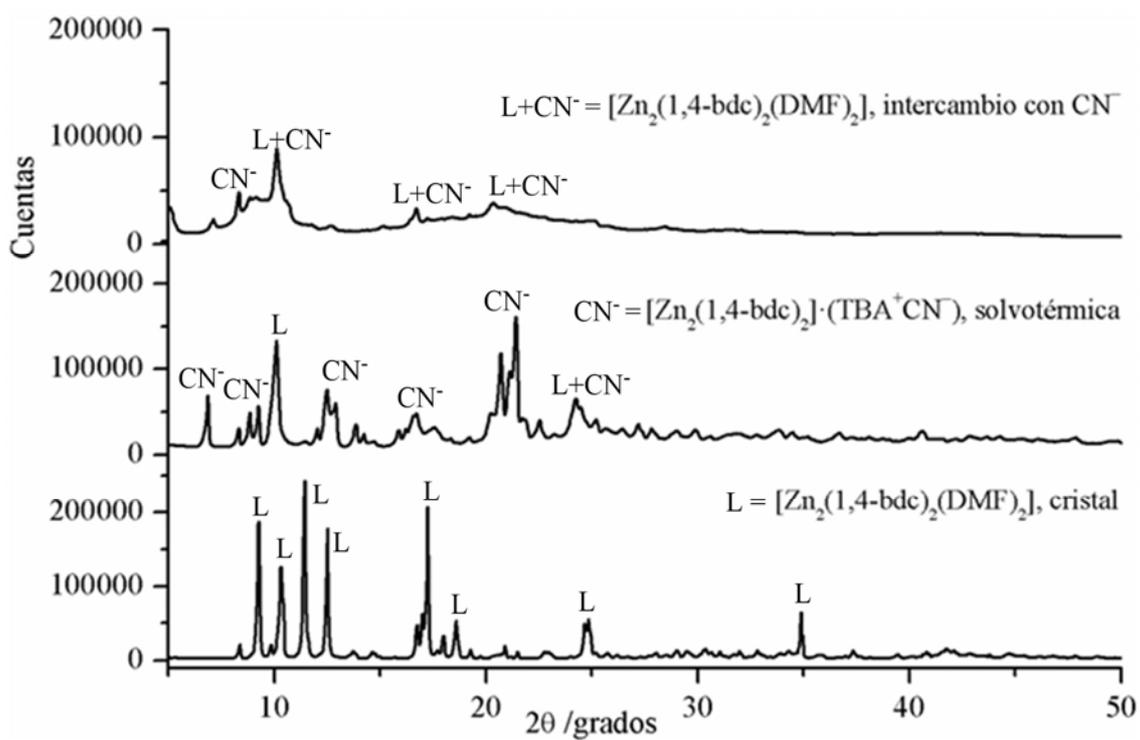


Figura 38. Patrones de PXRD para los compuestos **1**, y del obtenido por reacción solvotérmica y por intercambio con TBA^+CN^- .

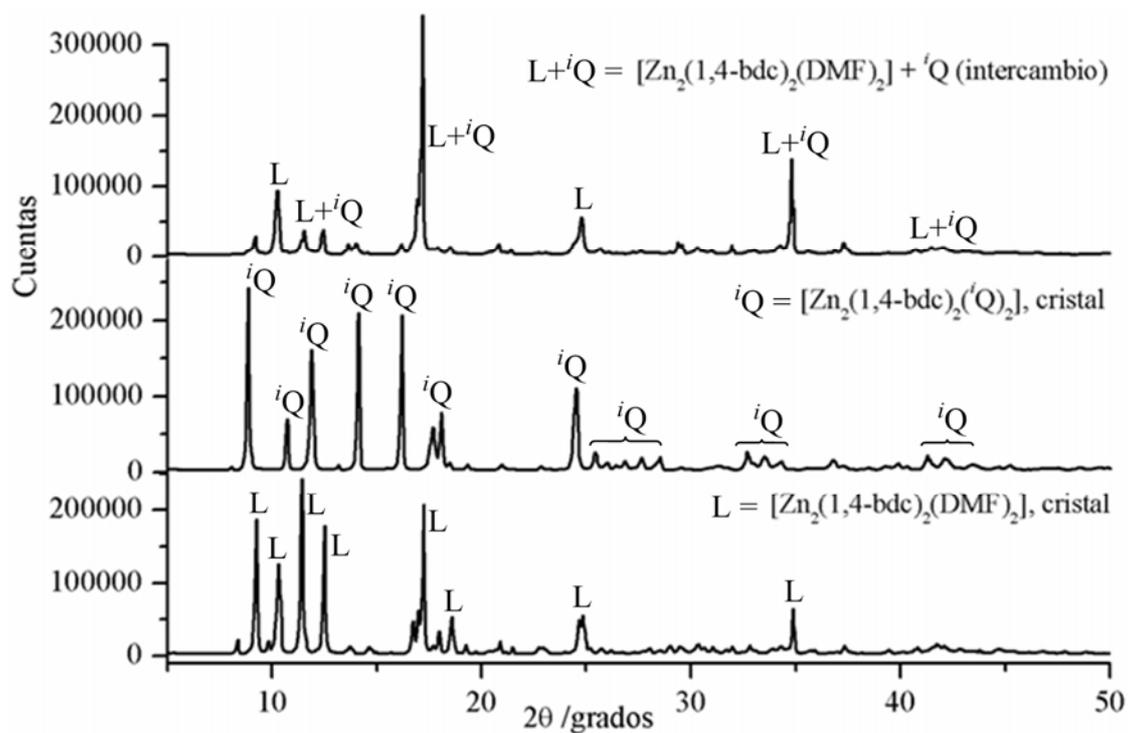


Figura 39. Patrones de PXRD para los compuestos **1**, **3** y del obtenido por intercambio con iQ .

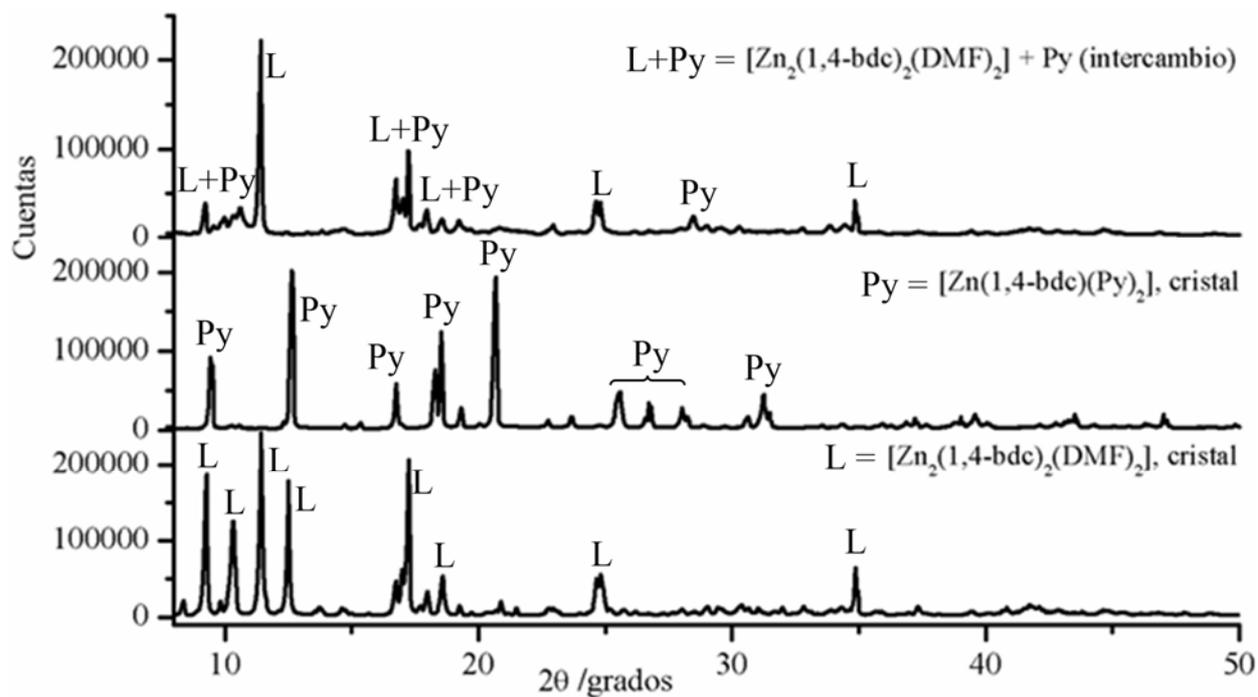


Figura 40. Patrones de PXRD para los compuestos **1**, **4** y del obtenido por intercambio con Py.

5. Conclusiones.

Seis polímeros de coordinación con fórmula general: $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2]$ (**1**), $\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3 \cdot (\text{EtOH})_2$ (**2**), $[\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(i\text{Q})_2]$ (**3**), $[\text{Zn}(1,4\text{-bdc})(\text{Py})_2]$ (**4**), $[\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})]$ (**5**) y $\text{Zn}_3(\text{tptc})_2$ (**6**), se obtuvieron en forma cristalina con rendimientos de síntesis del 55 al 98 % a través de un proceso de auto-ensamble en condiciones solvotérmicas, usando directamente el respectivo ácido bencencarboxílico como ligante, y las sales inorgánicas de los iones metálicos de Zn(II) y/o Cd(II). Cuando se utiliza DMF como disolvente y el sistema $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ /ácido tereftálico, se puede sintetizar eficientemente el polímero de coordinación **1** en cantidades considerables de hasta 500 mg como monocristales, con una estructura cristalina 2-D construida por unidades dinucleares del tipo $[\text{Zn}_2(\text{CO}_2)_4(\text{DMF})_2]$ que actúan como nodos en el polímero de **1** unidos por los aniones tereftalato. La combinación estructural entre los nodos dinucleares de **1** con los poros que se forman en su estructura cristalina, permite que este polímero pueda ser usado como receptor molecular eficiente para especies químicas *N*-donadoras de baja masa molecular con fuerte afinidad por el anión CN^- y menor afinidad para *N*-donadores neutros y aromáticos como piridina e isoquinolina. El mecanismo de captura de las especies *N*-donadoras por **1** es resultado del intercambio de las moléculas de DMF coordinadas al centro metálico en la unidad $[\text{Zn}_2(\text{CO}_2)_4(\text{DMF})_2]$ por el ligante *N*-donador. Estudios espectroscópicos y térmicos realizados directamente en el sólido y en solución, soportan la inclusión y coordinación de las especies *N*-donadoras al centro metálico Zn(II) con liberación de moléculas de DMF. Las estructuras cristalinas de los compuestos **3** y **4** dan evidencia de la coordinación de las especies *N*-donadoras al centro metálico. Interesantemente, un comportamiento similar se observó cuando se utilizó el sistema $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /ácido trimésico con DMF en el compuesto **5**, con base en su estructura cristalina, el átomo de Cd(II) de mayor tamaño que Zn(II), permitió tener un mayor número de sitios disponibles para la coordinación de un mayor número de moléculas de isoquinolina afines al centro metálico, con respecto al disolvente de DMF. La inclusión de la sal de TBA^+CN^- al compuesto **1** genera un cambio drástico en la morfología del material de inicio, en especial la pérdida de su cristalinidad, lo cual no permite que el compuesto **1** sea un receptor reutilizable; sin embargo, su bajo costo de síntesis, su fácil preparación en cantidades considerables y el uso de un metal con baja toxicidad como Zn(II) que dirige la captura, pueden ser factores a considerar como la base para la preparación de polímeros de coordinación más sofisticados en la remoción de cianuro.

6. Metodología experimental.

6.1 Materiales y equipo.

Todos los reactivos y disolventes utilizados se adquirieron de fuentes comerciales (Sigma-Aldrich y Tecsiquim), y se usaron tal como se recibieron.

Los espectros de Infrarrojo por FT se registraron en un equipo Bruker con cristal de diamante, modelo Tensor 27 con una fuente MIR y con accesorio de ATR en el intervalo de 4000-650 cm^{-1} .

Los espectros de RMN de ^1H se realizaron en CDCl_3 empleando un equipo Varian NMRSystem (500 MHz). Todos los desplazamientos químicos se reportan en ppm con referencia al TMS.

Los espectros de ^{13}C RMN CP/MAS se realizaron en un espectrómetro marca Bruker modelo ASX300 a 75 MHz con "bore" de 89 mm, dos canales de frecuencia, amplificadores de alta potencia (hasta 1 KW), probe de CP/MAS de 4 mm y velocidad del rotor superior a 12 KHz, con rango de frecuencias desde 31P hasta 15N; probe de 5 mm y velocidad de rotor de hasta 3.5 KHz.

Las micrografías de SEM se realizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV; voltaje de aceleración de 20 kV, filamento de tungsteno, con detector de electrones secundarios en modalidad de alto vacío con una resolución máxima de 5nm. Magnificaciones de 5000x a 10000x. Para la preparación de muestras se utilizó una cámara de sputtering marca DENTON Desk IV con recubridor de oro y de grafito.

Las estructuras de rayos-X fueron determinadas a temperatura ambiente (compuestos **1**, **3** y **7**) y a baja temperatura (compuestos **2**, **4**, **5** y **6**) en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos equipado con detector Apex CCD usando radiación $\text{MoK}\alpha$ o $\text{CuK}\alpha$ (microfuentes Inocoatec $\text{I}\mu\text{S}$ con óptica QUAZAR). Las estructuras se resolvieron mediante métodos directos (SHELXS-97)⁸⁷ y los datos se refinaron por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 usando SHELXL-97.⁸⁸ Los átomos de hidrógeno en enlaces C–H se colocaron en posiciones idealizadas. Los átomos de hidrógeno en enlaces O–H fueron encontrados del mapa de densidad electrónica residual y fueron fijados (DFIX) a una distancia estándar (0.84 Å). El desorden se trabajó empleando restricciones de distancia o valores Uij (SAME, SADI, SIMU, RIGU, ISOR, DELU) para los compuestos **1–6**. Los átomos diferentes de

hidrógeno fueron localizados en el mapa de densidad electrónica residual y se refinaron anisotrópicamente.

Los estudios térmicos por TGA y DSC se registraron en un analizador térmico Netzsch modelo STA 449 F3 Júpiter, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en atmósfera de nitrógeno en un intervalo de temperatura de 25-450 $^{\circ}\text{C}$ y en crisoles de alúmina con aproximadamente 2 mg de muestra.

Los patrones de difracción de rayos-X de polvos se midieron en un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de CuK α , y detector Linxeye, con una ventana de análisis de 4-70 grados, tamaño de paso de 0.02 grados y a una intensidad de más de cien mil cuentas.

6.2 Síntesis de los polímeros de coordinación de Zn(II) y Cd(II) con los ligantes ácidos 1,4-bdc, 1,3,5-btc y tptc.

6.2.1 Síntesis del compuesto 1 $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{DMF})_2$.

Una mezcla de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (660.9 mg, 1.8 mmol) y el ácido 1,4-bdc (314.5 mg, 1.9 mmol) en DMF (20 mL), se agitó y calentó a 80 $^{\circ}\text{C}$ durante 5 min en una cápsula de teflón de 60 mL. Enseguida se metió a la estufa a 120 $^{\circ}\text{C}$ por 20 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de $0.5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 98.2 % (546.1 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2922 (d, ancha), 2111 (d, sobretono), 1662 (m), 1617 (f), 1505 (m), 1378 (f), 1298 (m), 1252 (m), 1153 (d), 1102 (m), 1057 (d), 1019 (d), 888 (d), 824 (m), 744 (f), 672 (m).

6.2.2 Síntesis del compuesto 2 $\text{Zn}_3(1,4\text{-bdc})_3\cdot(\text{EtOH})_2$.

Una mezcla de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (7.1 mg, 0.02 mmol) y ácido 1,4-bdc (3.5 mg, 0.02 mmol) en EtOH (2.5 mL), se agitó y calentó a 70 $^{\circ}\text{C}$ durante 15 min en un vial de vidrio de 4 mL. Enseguida se metió a la estufa a 90 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de $0.5\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 89.3 % (4.7 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3476 (m, ancha), 2987 (d), 1676 (d), 1654 (m), 1618 (m), 1574 (d), 1508 (d), 1420 (d), 1229 (f), 1189 (f), 1136 (m), 1101 (m), 1030 (f), 1019 (f), 931 (d), 870 (d), 781 (d) 767 (d), 726 (f).

6.2.3 Síntesis del compuesto **3** $\text{Zn}_2(1,4\text{-bdc})_2(i\text{Q})_2$.

Una mezcla de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (32.6 mg, 0.1 mmol), ácido 1,4-bdc (15.0 mg, 0.1 mmol) e isoquinolina (20.0 μL , 0.2 mmol) en DMF (3 mL), se agitó y calentó a 75 °C durante 15 min en un vial de vidrio de 4 mL. Enseguida se metió a la estufa a 115 °C por 16 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de 0.5 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 55.6 % (17.5 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3056 (d, ancha), 2106 (d, sobretono), 1634 (m), 1500 (m), 1379 (f), 1276 (m), 1219 (d), 1179 (d), 1146 (d), 1085 (d), 1051 (d), 1015 (d), 961 (d), 888 (d), 861 (d), 824 (f), 737 (f).

6.2.4 Síntesis del compuesto **4** $\text{Zn-1,4-bdc}(\text{Py})_2$.

Una mezcla de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (7.2 mg, 0.02 mmol), ácido 1,4-bdc (3.9 mg, 0.02 mmol) y piridina (2 mL, 25 mmol) en DMF (0.5 mL), se agitó y calentó a 90 °C durante 5 min en un vial de vidrio de 4 mL. Enseguida se metió a la estufa a 100 °C por 24 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de 0.5 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 72.9 % (5.6 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3069 (d, amplia), 2093 (d, sobretono), 1604 (f), 1497 (m), 1487 (m), 1449 (m), 1344 (f), 1214 (m), 1156 (d), 1139 (d), 1067 (m), 1046 (m), 1016 (m), 884 (d), 826 (f), 746 (f), 690 (f).

6.2.5 Síntesis del compuesto **5** $\text{Cd}_3(1,3,5\text{-btc})_2(i\text{Q})_3(\text{DMF})$.

Una mezcla de $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (29.6 mg, 0.1 mmol), ácido 1,3,5-btc (13.3 mg, 0.06 mmol) e isoquinolina (26.0 μL , 0.2 mmol) en DMF (3 mL), se agitó y calentó a 75 °C durante 15 min en un vial de vidrio de 4 mL. Enseguida se metió a la estufa a 115 °C por 24 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de 0.5 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 56.8 % (21.3 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2359 (d), 2340 (d), 1653 (m), 1624 (m), 1610 (m), 1556 (m), 1533 (m), 1430 (m), 1366 (f), 1277 (d), 1210 (d), 1099 (d), 1044 (d), 937 (d), 834 (d), 765 (m), 729 (m), 715 (m), 669 (d).

6.2.6 Síntesis del compuesto **6** $\text{Zn}_3(\text{tptc})_2$.

Una mezcla de $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (172.0 mg, 0.5 mmol) y ácido tptc (98.1 mg, 0.2 mmol) en DMF (10 mL) y H_2O (2 mL), se agitó y calentó a 90 °C durante 5 min en un vial de vidrio de 15 mL. Enseguida se

metió a la estufa a 100 °C por 24 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de 0.5 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvieron cristales incoloros que se separaron por filtración. Rendimiento: 70.0 % (110.0 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3069 (d, ancha), 2802 (d, ancha), 2117 (d, sobretono), 1869 (sobretono, débil), 1653 (d), 1618 (m), 1577 (f), 1559 (m), 1516 (d), 1437 (m), 1349 (f), 1291 (m), 1252 (m), 1159 (d), 1099 (d), 1017 (d), 917 (d), 866 (d), 841 (d), 779 (f), 757 (f), 745 (f), 725 (f), 660 (m).

6.2.7 Síntesis del compuesto [Zn₂(1,4-btc)₂](TBA⁺CN⁻).

El compuesto de [Zn₂(1,4-btc)₂](TBA⁺CN⁻) se preparó por (i) síntesis solvotérmica e (ii) intercambio en CHCl₃, como se describe a continuación:

- i. Una mezcla de Zn(CF₃SO₃)₂ (51.4 mg, 0.1 mmol), ácido 1,4-bdc (29.0 mg, 0.2 mmol) y cianuro de tetrabutilamonio (78.6 g, 0.3 mmol) en DMF (8 mL), se agitó y calentó a 90 °C durante 5 min en una cápsula de teflón de 60 mL. Enseguida se metió a la estufa a 120 °C por 24 h. Posteriormente se dejó enfriar el sistema de reacción a razón de 0.5 °Cmin⁻¹ hasta alcanzar temperatura ambiente. Se obtuvo un sólido blanco que se separó por filtración. Rendimiento: 58.3 % (30.0 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2963 (d), 2873 (d), 2193 (d), 1670 (d), 1615 (f), 1560 (m), 1500 (d), 1386 (f), 1364 (f), 1116 (d), 1020 (d), 821 (m), 751 (f), 700 (m).
- ii. Una mezcla del compuesto **1** (146.8 mg, 0.4 mmol) y cianuro de tetrabutilamonio (136.2 mg, 0.5 mmol) en CHCl₃ (7 mL), se agitó durante 48 h a temperatura ambiente en una cápsula de teflón de 60 mL. Posteriormente el sólido blanco obtenido se separó por filtración. Rendimiento: 82.7 % (146.0 mg). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 2963 (d), 2875 (d), 2084 (d), 1591 (f), 1500 (d), 1483 (d), 1458 (d), 1353 (f), 1019 (d), 885 (d), 821 (m), 747 (f).

6.3 Preparación de los compuestos con las especies *N*-donadoras (CN⁻, Py, ⁱQ y Q) para la captura e intercambio en el compuesto **1**.

Se colocaron cristales de **1** [Zn₂(1,4-bdc)₂(DMF)₂] (10.0 mg, 0.1 mmol) en tubos de resonancia y se adicionó CDCl₃ (600 μ L) junto con las especies *N*-donadoras [(la sal de cianuro de tetrabutilamonio, piridina, isoquinolina y quinolina), 0.3 mmol] agitándose por un minuto y midiendo enseguida su espectro de RMN de ¹H y así cada 24 horas durante 5 días.

6.4 Información cristalográfica.

Tabla 7. Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos **1** y **2**.

Compuesto	1 (reportado)	2 (reportado)
Fórmula	C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₁₀ Zn ₂	C _{29.20} H _{27.60} O _{14.60} Zn ₃
Peso molecular (g mol ⁻¹)	605.15	808.22
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Temperatura (K)	296(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	7.9698(4)	20.1166(14)
<i>b</i> , Å	9.0084(5)	10.6178(7)
<i>c</i> , Å	9.0492(5)	16.0756(11)
α , °	103.307(2)	90
β , °	100.579(2)	108.3899(12)
γ , °	100.314(2)	90
<i>V</i> , Å ³	604.64(6)	3258.3(4)
<i>Z</i>	1	4
ρ , g cm ⁻³	1.662	1.648
μ , mm ⁻¹	2.043	2.260
<i>F</i> (000)	308	1638
Tamaño del cristal (mm ³)	0.174 x 0.058 x 0.058	0.280 x 0.149 x 0.096
Intervalo θ (°)	2.379 a 25.396	2.134 a 27.443
Intervalo de índices	9 <= <i>h</i> <= 9 -10 <= <i>k</i> <= 10 -10 <= <i>l</i> <= 10	-26 <= <i>h</i> <= 26 -13 <= <i>k</i> <= 13 -20 <= <i>l</i> <= 20
Reflexiones colectadas	12537	34640
Reflexiones independientes	2194 (0.1311)	3718 (0.0316)
No. de datos/restricciones/parámetros	2194 / 84 / 200	3718 / 361 / 326
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.229	1.068
<i>R</i> ₁ , ^{<i>a</i>} <i>wR</i> ₂ ^{<i>b</i>} (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0483, 0.1304	0.0456, 0.1230
<i>R</i> ₁ , ^{<i>a</i>} <i>wR</i> ₂ ^{<i>b</i>} (para todos los datos)	0.0508, 0.1320	0.0488, 0.1257
Mayor relación pico/hueco (eÅ ⁻³)	0.895 / -0.721	2.473 / -0.757

Tabla 8. Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos **3** y **4**.

Compuesto	3	4 (reportado)
Fórmula	C ₃₄ H ₂₄ N ₂ O ₈ Zn ₂	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ O ₄ Zn
Peso molecular (g mol ⁻¹)	719.29	387.68
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2/n</i>	<i>C2/c</i>
Temperatura (K)	296(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.71073
<i>a</i> , Å	10.9454(4)	20.1034(6)
<i>b</i> , Å	10.9146(4)	6.2822(2)
<i>c</i> , Å	13.5283(5)	14.6612(4)
α , °	90	90
β , °	112.457(2)	111.4236(6)
γ , °	90	90
<i>V</i> , Å ³	1493.6	1723.68(9)
<i>Z</i>	2	4
ρ , g cm ⁻³	1.599	1.494
μ , mm ⁻¹	1.664	1.449
<i>F</i> (000)	732	792
Tamaño del cristal (mm ³)	0.207 x 0.170 x 0.156	0.340 x 0.218 x 0.076
Intervalo θ (°)	2.477 a 25.359	2.176 a 26.369
Intervalo de índices	-13 <= <i>h</i> <= 12 -13 <= <i>k</i> <= 13 -14 <= <i>l</i> <= 16	-24 <= <i>h</i> <= 24 -7 <= <i>k</i> <= 7 -18 <= <i>l</i> <= 18
Reflexiones colectadas	12174	8231
Reflexiones independientes	2730 (0.0264)	1758 (0.0181)
No. de datos/restricciones/parámetros	2730 / 216 / 268	1758 / 0 / 114
Bondad del ajuste en <i>F</i> ²	1.173	1.156
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0529, 0.1239	0.0206, 0.0517
<i>R</i> ₁ , ^a <i>wR</i> ₂ ^b (para todos los datos)	0.0554, 0.1251	0.0214, 0.0521
Mayor relación pico/hueco (eÅ ⁻³)	1.239 / -1.152	0.355 / -0.165

Tabla 9. Datos estructurales y de refinamiento para los compuestos **5** y **6**.

Compuesto	5	6
Fórmula	C _{43.58} H _{35.85} Cd ₃ N _{4.31} O _{14.20}	C ₄₄ H ₂₂ O ₁₆ Zn _{3,0.64} (C ₄ H ₁₀ O)
Peso molecular (g mol ⁻¹)	1184.25	1000.71
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P2₁/n</i>	<i>C2/c</i>
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	1.54178
a, Å	16.4708(11)	10.1464(3)
b, Å	14.5500(10)	28.6159(8)
c, Å	19.2715(13)	18.2631(5)
α, °	90	90
β, °	115.0396(12)	90.8906(19)
γ, °	90	90
V, Å ³	4184.4(5)	5302.0(3)
Z	4	4
ρ, g cm ⁻³	1.880	1.254
μ, mm ⁻¹	1.588	2.090
F(000)	2340	2008
Tamaño del cristal (mm ³)	0.124 x 0.121 x 0.081	0.172 x 0.098 x 0.059
Intervalo θ (°)	1.369 a 27.445	2.419 a 67.731
Intervalo de índices	-21 ≤ h ≤ 21 -18 ≤ k ≤ 18 -24 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 11 -33 ≤ k ≤ 34 -21 ≤ l ≤ 21
Reflexiones colectadas	40074	19783
Reflexiones independientes	9560 (0.0367)	4721 (0.0309)
No. de datos/restricciones/parámetros	9560 / 1491 / 897	4721 / 398 / 342
Bondad del ajuste en F ²	1.072	1.031
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0343, 0.0841	0.0751, 0.1998
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos los datos)	0.0393, 0.0871	0.0794, 0.2058
Mayor relación pico/hueco (eÅ ⁻³)	0.985 / -1.705	1.209 / -0.677

$${}^a R_1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum |F_0|} \quad {}^b wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum (F_0^2)^2} \right]^{1/2}$$

7. Referencias.

- (1) Leong, W. L.; Vittal, J. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688–764.
- (2) Foo, M. L.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 310–322.
- (3) Chen, B.; Xiang, S.; Qian, G. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115–1124.
- (4) Low, E. M.; LaDuca, R. L. *Inorg. Chim. Acta.* **2015**, *425*, 221–232.
- (5) Donovan, M. E. O.; Laduca, R. L. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1083*, 212–220.
- (6) Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.; Brown, R. J. C. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *45*, 102–118.
- (7) Hailian, Li., Eddaoudi, M., Groy, T. L. Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- (8) Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10223–10225.
- (9) Hoffmann, H. C.; Debowski, M.; Müller, P.; Paasch, S.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Brunner, E. *Materials.* **2012**, *5*, 2537–2572.
- (10) Bailar, J. C., J. *Prep. Inorg. React.* **1964**, *1*, 1–57.
- (11) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658.
- (12) Janiak, C. *Dalton. Trans.* **2003**, 2781–2804.
- (13) Croitor, L.; Coropceanu, E. B.; Masunov, A. E.; Rivera-Jacquez, H. J.; Siminel, A. V.; Fonari, M. S. *J. Phys. Chem. C.* **2014**, *118*, 9217–9227.
- (14) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151–1152.
- (15) Hijikata, Y.; Horike, S.; Sugimoto, M.; Inukai, M.; Fukushima, T.; Kitagawa, S. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3634–3642.
- (16) Kajiwara, T.; Kamiyama, A.; Ito, T. *Chem. Commun.* **2002**, 1256–1257.
- (17) Lipstman, S.; Goldberg, I. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4596–4606.
- (18) Sun, D.; Cao, R.; Weng, J.; Hong, M.; Liang, Y. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2002**, *1*, 291–292.
- (19) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127–2157.
- (20) Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969–2970.
- (21) Nguyen, T. L. A.; Demir-Cakan, R.; Devic, T.; Morcrette, M.; Ahnfeldt, T.; Auban-Senzier, P.; Stock, N.; Goncalves, A. M.; Filinchuk, Y.; Tarascon, J. M.; Férey, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7135–7143.
- (22) Ohi, H.; Tachi, Y.; Itoh, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4561–4563.
- (23) Khlobystov, N.; Blake, J.; Champness, N. R.; Lemenovskii, D. Majouga, G.; Zyk, N. V.; Schroder, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.

- (24) Wu, B.; Yuan, D.; Jiang, F.; Han, L.; Lou, B.; Liu, C.; Hong, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2*, 1303–1311.
- (25) Park, K. M.; Yoon, I.; Seo, J.; Lee, J. E.; Kim, J.; Kyu, S. C.; Jung, O. S.; Shim, S. L. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1707–1709.
- (26) Wu, H.; Janiak, C.; Rheinwald, G.; Lang, H. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1999**, 183–190.
- (27) Carlucci, L.; Ciani, G.; v. Gudenberg, D. W.; Proserpio, D. M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3812–3813.
- (28) Yang, L.; Tan, X.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7196–7239.
- (29) Feazell, R. P.; Carson, C. E.; Klausmeyer, K. K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2627–2634.
- (30) Atwood, J. L.; Steed, J. W. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*; Taylor & Francis: New York, 2004; pp 1263–1269.
- (31) Steed, J. W.; Turner, D. R.; Wallace, K. J. In *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: England, 2007; pp 107–113.
- (32) Qin, Y. R.; Zhu, Q. Y.; Huo, L. Bin; Shi, Z.; Bian, G. Q.; Dai, J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7372–7381.
- (33) Garnovskii, A. D.; Sadimenko, A. P. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1998**, *72*, 1–77.
- (34) Müller, M.; Williams, V. C.; Doerrler, L. H.; Leech, M. A.; Mason, S. A.; Green, M. L. H.; Prout, K. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1315–1323.
- (35) Bochicchio, R.; Ponc, R.; Uhlík, F. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5363–5368.
- (36) Garnovskii, A. D.; Kharisov, B. I. In *Synthetic Coordination and Organometallic Chemistry*; Marcel Dekker: New York, 2003; pp 1–7.
- (37) Kumagai, H.; Akita-Tanaka, M.; Kawata, S.; Inoue, K.; Kepert, C. J.; Kurmoo, M. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2734–2741.
- (38) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525–5534.
- (39) Hunter, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101–109.
- (40) Janiak, C. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **2000**, 3885–3896.
- (41) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- (42) Jorgensen, W. L.; Pranata, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2008–2010.
- (43) Pranata, J.; Wierschke, S. G.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2810–2819.
- (44) Editorial, G.; Host, R.; Systems, G. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1923–1924.
- (45) Gardner, G. B.; Kiang, Y.-H.; Lee, S.; Asgaonkar, A.; Venkataraman, D. *J. Am. Chem. Soc.*

1996, *118*, 6946–6953.

- (46) Kukovec, B. M.; Venter, G. A.; Oliver, C. L. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 456–465.
- (47) Chen, H.; Xiao, D.; He, J.; Li, Z.; Zhang, G.; Sun, D.; Yuan, R.; Wang, E.; Luo, Q.-L. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**, *13*, 4988–5000.
- (48) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1460–1494.
- (49) Batten, S. R. *Cryst. Eng. Comm.* **2001**, *18*, 1–7.
- (50) Fang, Q.; Zhu, G.; Xue, M.; Sun, J.; Sun, F.; Qiu, S. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3582–3587.
- (51) Li, M.; Liu, L.; Zhang, L.; Lv, X.; Ding, J.; Hou, H. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 6408–6416.
- (52) Liu, F.; Zhang, L.; Wang, R.; Sun, J.; Yang, J.; Chen, Z.; Wang, X.; Sun, D. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 2917–2928.
- (53) Lv, L. L.; Yang, J.; Zhang, H. M.; Liu, Y. Y.; Ma, J. F. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1744–1755.
- (54) Xie, J.; Han, Z.; Pei, W.; Zou, Y.; Ren, X. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1266–1270.
- (55) Gadzikwa, T.; Lu, G.; Stern, C. L.; Wilson, S. R.; Hupp, J. T.; Nguyen, S. T. *Chem. Commun.* **2008**, *47*, 10223–10225.
- (56) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- (57) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature.* **1999**, *402*, 276–279.
- (58) McCormick, L. J.; Morris, S. A.; Teat, S. J.; Mcpherson, M. J.; Slawin, A. M. Z.; Morris, R. E. *Dalton. Trans.* **2015**, *44*, 17686–17695.
- (59) Saha, D.; Bao, Z.; Jia, F.; Deng, S. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 1820–1826.
- (60) Yang, J.; Zhang, L.; Wang, X.; Wang, R.; Dai, F.; Sun, D. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 62982–62988.
- (61) Zhu, Y.; Wang, Y. M.; Zhao, S. Y.; Liu, P.; Wei, C.; Wu, Y. L.; Xia, C. K.; Xie, J. M. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7692–7699.
- (62) Hawxwell, S. M.; Adams, H.; Brammer, L. *Acta Crystallogr.* **2006**, *B62*, 808–814.
- (63) Addison, A. W.; Rao, T-N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1998**, *876*, 2102–2104.
- (64) Li, Z.-H.; Ao, W.-J.; Wang, X.-X.; Fu, X.-Z. *Acta Crystallogr.* **2006**, *E62*, m1048–m1050.
- (65) Wang, C.-J.; Wang, Q.-Q.; Xu, X.-J.; Liu, C.-B.; Che, G.-B. *Acta Crystallogr.* **2011**, *E67*, m1493–m1494.
- (66) Li, M.-J.; Nie, J.-J.; Xu, D.-J. *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, m876–m876.
- (67) Jin, S.; Liu, H.; Chen, G.; An, Z.; Lou, Y.; Huang, K.; Wang, D. *Polyhedron.* **2015**, *95*, 91–107.

- (68) Wang, F.-M.; Dong, M.; Wang, Q.-Y. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2015**, *45*, 1808–1812.
- (69) Ma, Z.; Han, S.; Hopson, R.; Wei, Y.; Moulton, B. *Inorganica Chim. Acta* **2012**, *388*, 135–139.
- (70) Scherb, S.; Näther, C.; Bensch, W. *Acta Crystallogr.* **2002**, *C58*, m135–m136.
- (71) He, J.; Zhang, Y.; Yu, J.; Pan, Q.; Xu, R. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 925–933.
- (72) Okuniewski, A.; Rosiak, D.; Chojnacki, J.; Becker, B. *Polyhedron*. **2015**, *90*, 47–57.
- (73) Ma, L.; Yu, N.; Chen, S.; Deng, H. *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 1352–1364.
- (74) Ma, H.-Y.; Su, C.-H.; Yin, J.; Li, Y.-W.; Shao, X. *J. Clust. Sci.* **2015**, *26*, 1403–1411.
- (75) Guo, J.; Zhang, L.-L.; He, H.-Y.; Li, X.-W.; Sun, D. *Acta Crystallogr.* **2011**, *C67*, m387–m390.
- (76) Fang, Q.; Zhu, G.; Shi, X.; Wu, G.; Tian, G.; Wang, R.; Qiu, S. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1060–1066.
- (77) Huang, Y.-Q.; Ding, B.; Song, H.-B.; Zhao, B.; Ren, P.; Cheng, P.; Wang, H.-G.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. *Chem. Commun. (Camb)*. **2006**, *366*, 4906–4908.
- (78) Miessler, G. L.; Donald, A. T. *In Inorganic Chemistry*, 2nd ed.; Prentice-Hall: New Jersey, 1999; pp 315.
- (79) Conte, P.; Spaccini, R.; Piccolo, A. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2004**, *44*, 215–223.
- (80) Brunner, E. *J. Mol. Struct.* **1995**, *355*, 61–85.
- (81) Capuani, S.; Alesiani, M.; Branca, R. T.; Maraviglia, B. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *25*, 153–159.
- (82) Weckhuysen, B. M.; Chmelik, C. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4864–4884.
- (83) Gassensmith, J. J.; Furukawa, H.; Smaldone, R. A.; Forgan, R. S.; Botros, Y. Y.; Yaghi, O. M.; Stoddart, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15312–15315.
- (84) Nakamoto, K. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons: Milwaukee, 1986; pp 231–233.
- (85) Deacon, G. B. & Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250.
- (86) Han, L.; Xu, L. P.; Zhao, W. N. *Acta Crystallogr.* **2011**, *C67*, 227–229.
- (87) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467–473.
- (88) Sheldrick, G. M. In *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement.*; Universität Göttingen: Göttingen, 1997.