



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LA
4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6',2''-TERPIRIDINA
Y LIGANTES DERIVADOS DE LA
2,4,6-*TRIS*(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LEONARDO ENRIQUE CRUZ ESTRADA

DR. JESÚS VALDÉS MARTÍNEZ
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON LA
4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6',2''-TERPIRIDINA
Y LIGANTES DERIVADOS DE LA
2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. LEONARDO ENRIQUE CRUZ ESTRADA



**Posgrado
Ciencias
Químicas**

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2020

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. Lena Ruiz Azuara	Facultad de Química, UNAM
VOCAL	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM
VOCAL	Dra. Elizabeth Gómez Pérez	Instituto de Química, UNAM
VOCAL	Dr. Jorge Balmaseda Era	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
SECRETARIO	Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina	Instituto de Química, UNAM

LUGAR DONDE SE REALIZÓ EL TEMA:



INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM
Laboratorio A 1-1, Departamento de Química Inorgánica
Universidad Nacional Autónoma de México

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jesús Valdés Martínez

SUSTENTANTE:

Q. Leonardo Enrique Cruz Estrada

AGRADECIMIENTOS

A mi Alma Máter, la **Universidad Nacional Autónoma de México** por todo lo que me ha brindado durante mi etapa académica, siempre estaré agradecido y orgulloso por formar parte de esta casa de estudios.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría, con No. de CVU 734200.

Al **Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas** y su sede, el **Instituto de Química** por darme la oportunidad de ser parte de su alumnado.

Al **Dr. Jesús Valdés Martínez** por su asesoría, consejo y paciencia en la realización de este proyecto, así como demostrar ser un buen líder y guía en la formación de sus alumnos.

Al Honorable Jurado: **Dra. Lena Ruiz Azuara, Dr. David Morales Morales, Dra. Elizabeth Gómez Pérez, Dr. Jorge Balmaseda Era y Dr. Braulio Víctor Rodríguez Molina**, por sus contribuciones, observaciones y tiempo en revisar este trabajo escrito.

A los técnicos académicos: **Dr. Rubén Alfredo Toscano y M. en C. Simón Hernández Ortega** (Difracción de Rayos X de Monocristal); **M. en C. Elizabeth Huerta Salazar** (Resonancia Magnética Nuclear); **Dra. María del Carmen García González y Dr. Francisco Javier Pérez Flores** (Espectrometría de Masas); **QFB. María del Rocío Patiño Maya** (Espectroscopía Infrarroja), por la realización de los análisis experimentales en sus respectivos laboratorios.

A mi adorada familia, mis padres: **Lourdes Estrada Chávez y Avelino Cruz López** por su apoyo a lo largo de mi vida, y mis hermanas **Alejandra y Berenice Cruz Estrada** por recorrer la vida juntos pese a los obstáculos, nunca olviden que los amo.

Parte del presente trabajo se presentó en el Simposio Interno del Instituto de Química presentando el cartel:

“Obtaining the first 1D coordination polymer using the ligand 4’-(4-bromophenyl)-2,2’:6,2’’-terpyridine”.



“Coordination Christ” / Leonardo Enrique Cruz Estrada / Óleo sobre tela / 40x50 cm / 2020.

♪ It's hard to dance with a
devil on your back so shake
him off...♪

- *Florence Welch*



ÍNDICE

ÍNDICE	1
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS	4
COMPUESTOS SINTETIZADOS.....	5
RESUMEN	8
CAPÍTULO 1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	8
CAPÍTULO 2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	8
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	9
CAPÍTULO 2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	9
MARCO TEÓRICO	10
QUÍMICA SUPRAMOLECULAR	10
INTERACCIONES INTERMOLECULARES.....	11
ENLACE DE HIDRÓGENO.....	12
INTERACCIONES π	15
ENLACE DE HALÓGENO	16
INTERACCIÓN HALÓGENO- π	17
INGENIERÍA DE CRISTALES.....	18
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN	19
ANTECEDENTES.....	22
CAPÍTULO 1. COMPARACIÓN ESTRUCTURAL CON LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN REPORTADOS DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA.....	22
CAPÍTULO 2. COMPARACIÓN ESTRUCTURAL CON LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN REPORTADOS DE DERIVADOS DEL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	27
CAPÍTULO 1. SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	30
1.1 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	31
1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
REACTIVOS, EQUIPOS Y SOFTWARE.....	32



1.2.1	SÍNTESIS DEL LIGANTE 2,4,6- <i>TRIS</i> (2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	36
1.2.2	SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Pd ^{II} (BPCAM)Cl]H ₂ O	36
1.2.3	SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Pt ^{II} (BPCAM)Cl]DMSO	37
1.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
1.3.1	LIGANTE 2,4,6- <i>TRIS</i> (2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	39
1.3.1.1	ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO	39
1.3.1.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS	40
1.3.1.3	RESONANCIA MÁGNÉTICA NUCLEAR ¹ H	41
1.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Pd ^{II} (BPCAM)Cl]H ₂ O	42
1.3.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Pt ^{II} (BPCAM)Cl]DMSO	49
1.4	DISCUSIÓN	56
1.4.1	EXPLICACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DEL LIGANTE 2,4,6- <i>TRIS</i> (2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA	56
1.5	CONCLUSIÓN	69
CAPITULO 2. SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA		
2.1	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	71
2.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	74
2.2.1	SÍNTESIS DEL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	74
2.2.2	SÍNTESIS DEL COMPUESTO Fe ^{III} (tpyBr)Cl ₃	75
2.2.3	SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Ni ^{II} (tpyBr)(TBPH)(DMSO)]DMSO	75
2.2.4	SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Ni ^{II} (tpyBr) ₂](2,6-NDC)4H ₂ O	76
2.2.5	SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Cu ^{II} (tpyBr)(TFIPH)] ₂	76
2.2.6	SÍNTESIS DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN [Zn ^{II} (tpyBr)(TFIPH)] _n	77
2.3	RESULTADOS Y ANÁLISIS	78
2.3.1	LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	80
2.3.1.1	ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO	80
2.3.1.2	ESPECTROMETRÍA DE MASAS	81
2.3.1.3	RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	82
2.3.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN Fe ^{III} (tpyBr)Cl ₃	85



2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$	92
2.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$	99
2.3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$	106
2.3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$	113
2.3.7 ANÁLISIS DE LA POROSIDAD Y SITIOS ACCESIBLES DEL POLÍMERO $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$	123
2.4 DISCUSIÓN	125
2.4.1 HACIA LA OBTENCIÓN DEL PRIMER POLÍMERO DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA	125
2.5 CONCLUSIÓN	129
BIBLIOGRAFÍA	131
ANEXO	135
APÉNDICE	139
A. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO	139
B. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	141
C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	143
D. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL	150



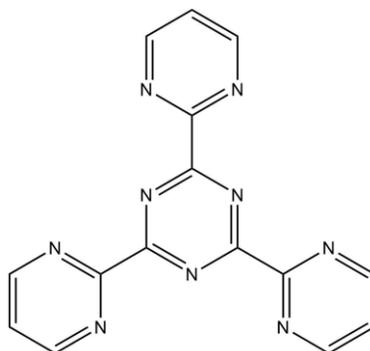
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

2,6-NDC	2,6-naftaléndicarboxilato
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
B3LYP	Método Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr
BPCA	<i>bis</i> (2-piridilcarbonil)amidato
BPCAM	<i>bis</i> (2-pirimidilcarbonil)amidato
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CDCl₃	Cloroformo deuterado
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
d	Doblete
ddd	Doble de doble de dobles
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EI⁺	Impacto electrónico
EM	Espectrometría de masas
HMBC	<i>Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy</i>
HSQC	<i>Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy</i>
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
m	Multiplete
PM	Peso molecular
R	Rendimiento de reacción
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	singulete
SDD	<i>Base Stuttgart–Dresden</i>
t	Triplete
td	Triple de dobles
TBPH	2,3,4,5-tetrabromoftalato
tpyBr	4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina
TFIPH	2,4,5,6-tetrafluoroisofthalato
TPyT	2,4,6- <i>tris</i> (2-piridil)-1,3,5-triazina
TPymT	2,4,6- <i>tris</i> (2-pirimidil)-1,3,5-triazina
δ	Desplazamiento químico
λ	Longitud de onda
$\bar{\nu}$	Número de onda

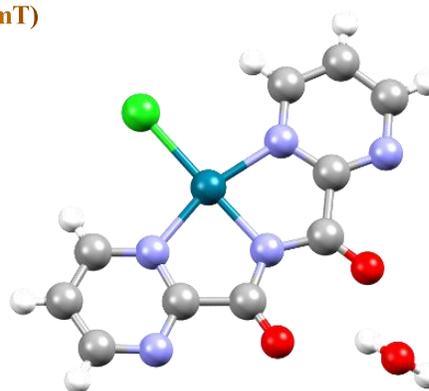
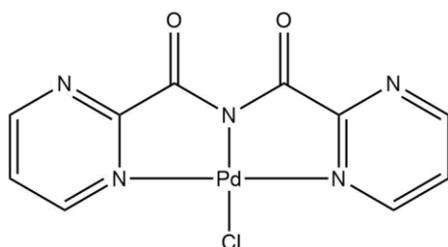


COMPUESTOS SINTETIZADOS

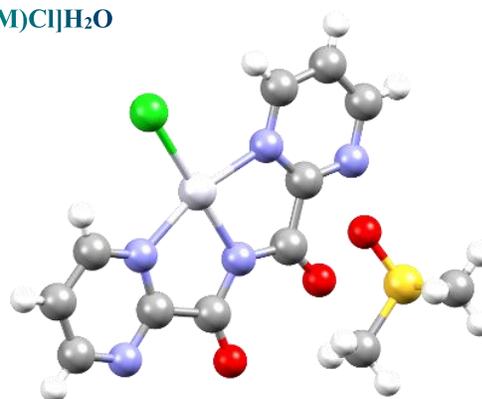
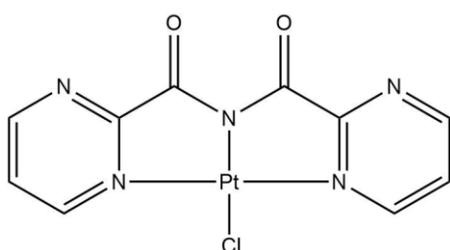
Capítulo I.



2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (TPyMT)



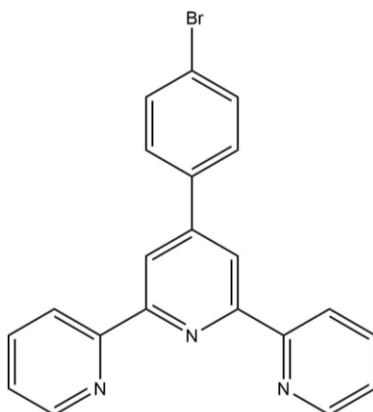
$[Pd^{II}(BPCAM)Cl]H_2O$



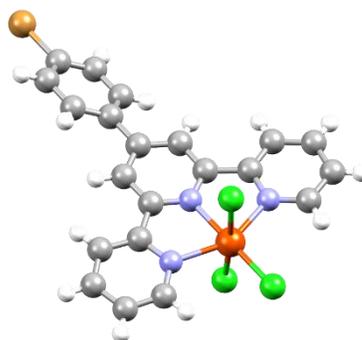
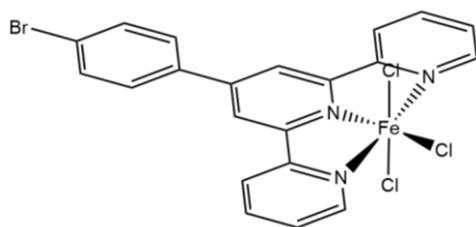
$[Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO$



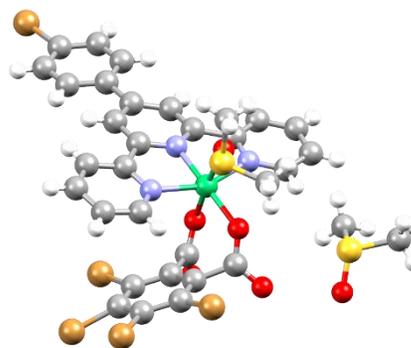
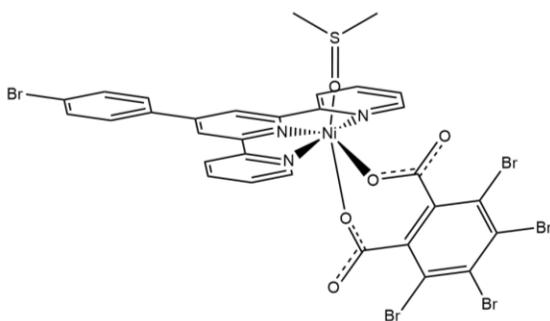
Capítulo II.



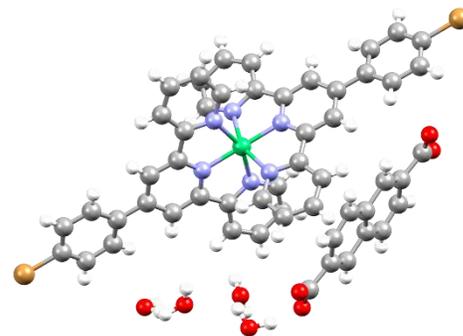
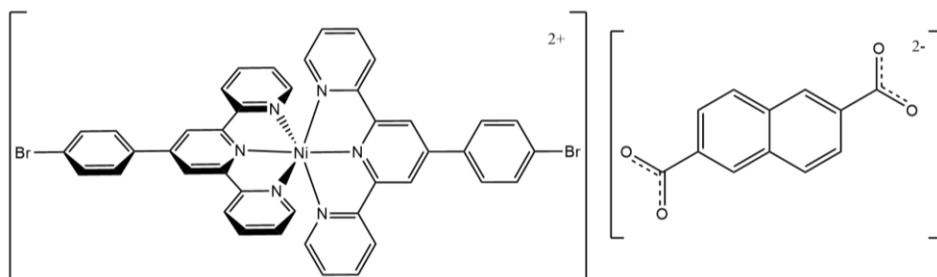
4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina (tpyBr)



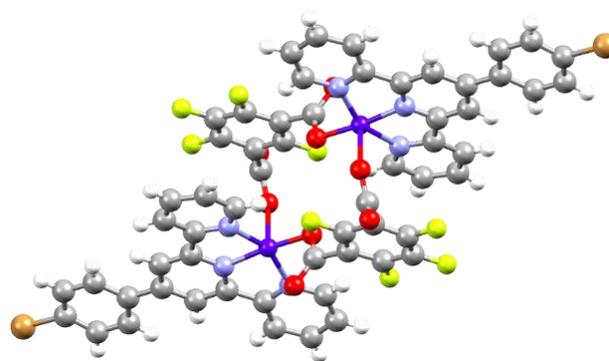
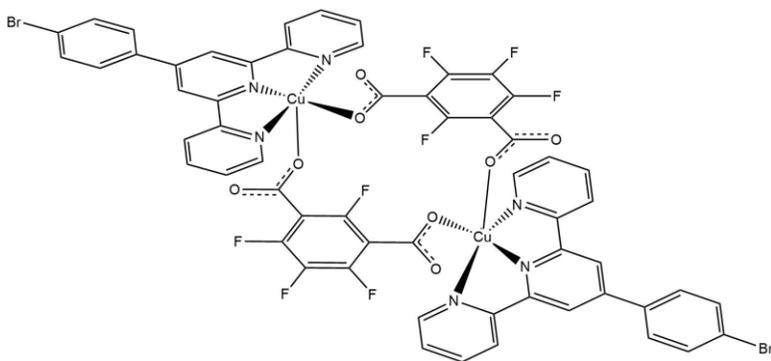
$\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$



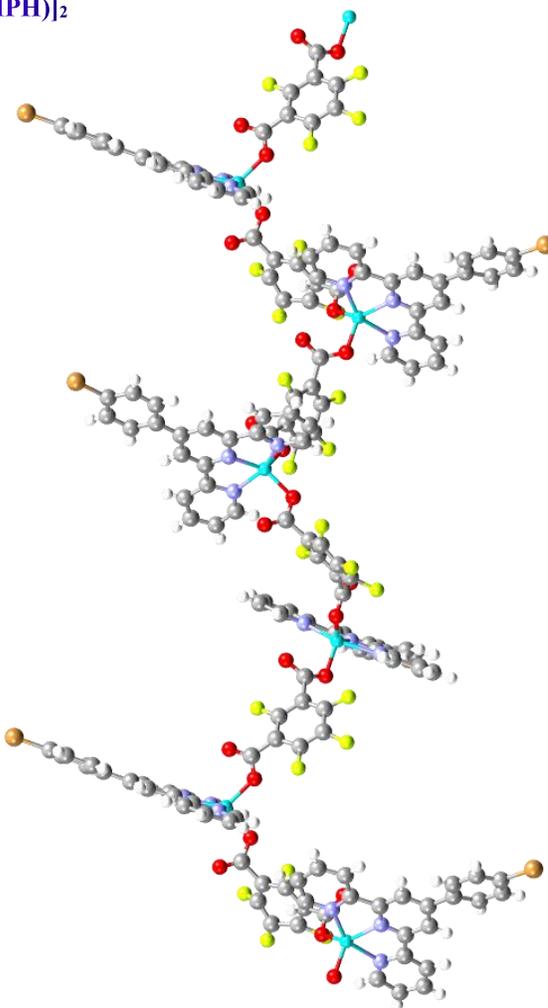
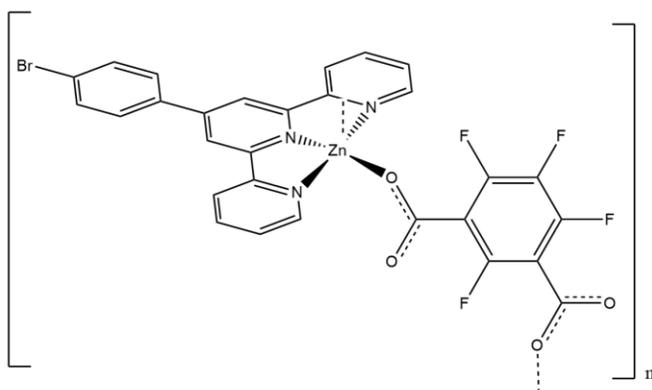
$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$



$[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$

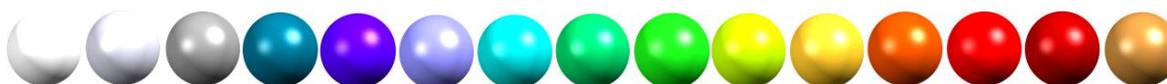


$[Cu^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_2$



$[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$

Códigos de color de los átomos



H Pt C Pd Cu N Zn Ni Cl F S Fe O Co Br

Radios de van der Waals [Å]

1.20 1.75 1.70 1.63 1.40 1.55 1.39 1.63 1.75 1.47 1.80 - 1.52 - 1.85



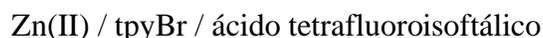
RESUMEN

CAPÍTULO 1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

Una vez sintetizado y caracterizado el ligante TPymT, se realizó la reacción de coordinación de este ligante con dos nuevos cationes metálicos no reportados, Pd(II) y Pt(II), estos cationes produjeron la hidrólisis de TPymT, al igual que los cationes de la primera serie de transición Co(II), Ni(II) y Cu(II) ya reportados. Se analizaron los mapas de potencial electrostático de compuestos M(TPymT) (M= Fe(II), Co(III), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ag(I), Cd(II), Pt(II), Hg(II) y Pb(II)), y algunos mapas de potencial generados a partir de los datos cristalográficos, con el programa GaussView (DFT/B3LYP-SDD) y se muestran qué los metales que reportan hidrólisis, la densidad electrónica positiva se encuentra acumulada en el anillo de triazina del ligante, mientras que, en los compuestos que no se hidrolizó TPymT, la densidad electrónica positiva está distribuida principalmente en el catión metálico.

CAPÍTULO 2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

Una vez sintetizado y caracterizado el ligante tpyBr, se coordinó este a diferentes cationes metálicos (M= Fe(III), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) y ácidos dicarboxílicos (ácido tetracloroftálico, tetrabromoftálico, 2,6-naftaléndicarboxílico y tetrafluoroisoftálico), esto con la finalidad de sintetizar el primer polímero de coordinación que contenga el sistema ternario: M(II) o M(III) / tpyBr / ácido dicarboxílico. Se obtuvieron cristales de los compuestos, y el único sistema que formó una red polimérica unidimensional fue:



La posición meta entre los grupos carboxilato del ácido dicarboxílico y la geometría pirámide de base cuadrada distorsionada fueron los principales factores que contribuyeron en la formación del polímero de coordinación.

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

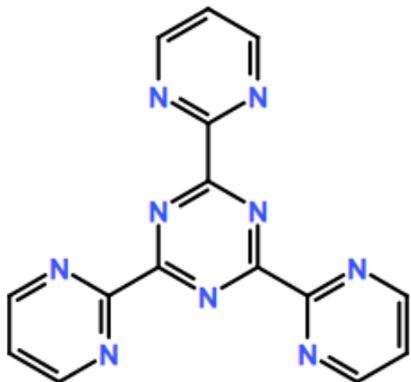


Figura 1. Estructura del ligante 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (TPymT).

El ligante 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina (TPymT), **Figura 1**, es atractivo en el campo de la química de coordinación debido a que posee tres sitios de coordinación y por ende sus compuestos resultan tener complejos arreglos supramoleculares, además de que algunos de ellos presentan interesantes aplicaciones catalíticas[1] y magnéticas[2]. Sin embargo, la química de coordinación de TPymT no es fácil dada la facilidad con que se hidroliza en condiciones suaves en presencia de algunos cationes metálicos; por esta razón el ligante TPymT se ha podido coordinar únicamente a Ag(I), Cd(II), Hg(II) y Pb(II)[3], y se creía que la hidrólisis se debía principalmente a una tensión angular del ligante al coordinarse cationes metálicos de la primera serie de transición[4], pero en 2018 se registró un compuesto de

coordinación con Fe(II) que no hidrolizó a TPymT[2]. En este proyecto se probarán dos nuevos cationes (Pd(II) y Pt(II)) que no han sido reportados con TPymT, esto con la intención de explorar aún más su química de coordinación y determinar con mayor precisión qué características deben cumplir los metales de transición que no promueven su hidrólisis.

CAPÍTULO 2. COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

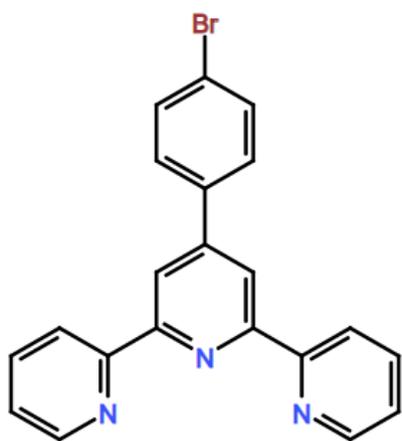


Figura 2. Estructura del ligante 4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina (tpyBr).

A pesar de que la química de coordinación del ligante 4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina (tpyBr), **Figura 2**, se conoce desde hace tiempo, este ligante no se ha implementado en redes poliméricas, dado que es un ligante voluminoso, únicamente se han sintetizado compuestos de coordinación discretos, algunos con propiedades fotoluminiscentes[5] y magnéticas[6]. Es por ello que en este proyecto se encontrarán las condiciones pertinentes para construir un polímero de coordinación con este ligante; variando diferentes cationes metálicos, así como una serie de ácidos dicarboxílicos empleados como ligandos exdentados. Nuestro equipo de trabajo ya ha sintetizado con éxito polímeros de coordinación de Cu(II) con ácidos dicarboxílicos (con carboxilatos en posiciones *orto*) y aminas tridentadas pequeñas[7], como la dietilentriamina y terpiridina, por lo tanto la implementación en redes poliméricas de una amina tridentada voluminosa representa un reto[8].

MARCO TEÓRICO

QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

“La química del ensamblaje molecular y del enlace intermolecular” así fue definida la Química Supramolecular por Jean Marie Lehn, uno de los ganadores del Premio Nobel de Química en 1987 junto con Charles J. Pedersen y Donald J. Cram, quienes trabajaron en el desarrollo de moléculas de interacción con alta selectividad, algunos ejemplos son los ciclofanos y esferandos[9] (Cram), éteres corona[10] (Pedersen) y criptandos[11] (Lehn), **Figura 3.**

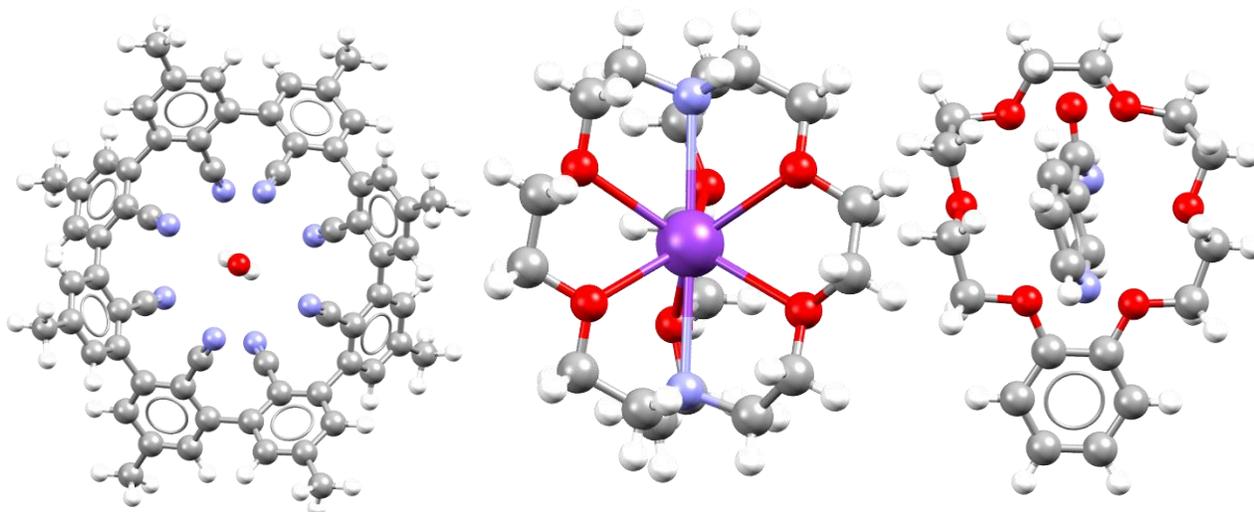
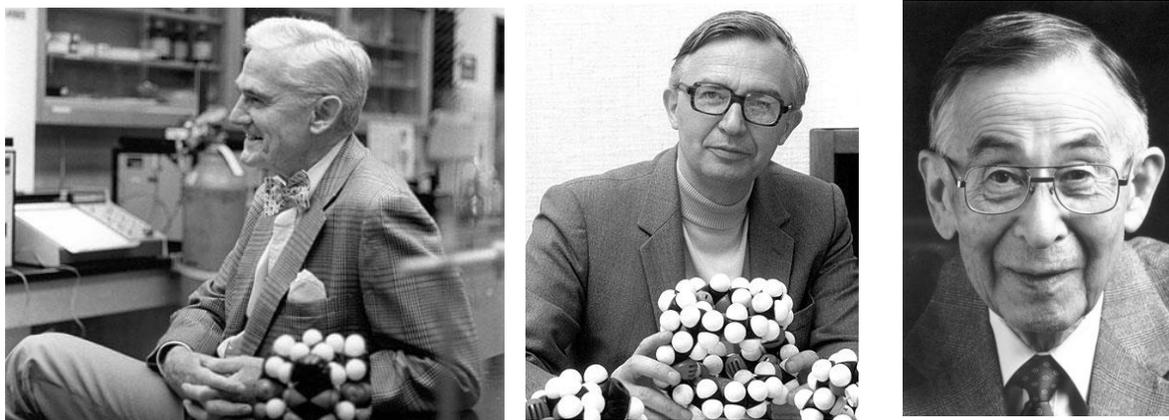


Figura 3. (Arriba) Ganadores del Premio Nobel de 1987, Donald J. Cram, Jean Marie Lehn, Charles J. Pedersen. (Abajo) Algunos ejemplos de sistemas huésped-anfitrión, un esferando (octaciano-esferando hidratado), un criptando, (hexakis(2,2,2)-criptando de potasio) y un éter corona (benzo-[18]corona-6) nicotinamida).

Posteriormente, Lehn dio una definición más funcional a la Química Supramolecular: “La Química Supramolecular tiene como objetivo el desarrollo de sistemas químicos muy complejos a partir de componentes que interactúan mediante fuerzas intermoleculares no covalentes”. Estos sistemas conocidos como supramoléculas están comprendidos por un anfitrión y un huésped que interactúan en un sistema no covalente[12].

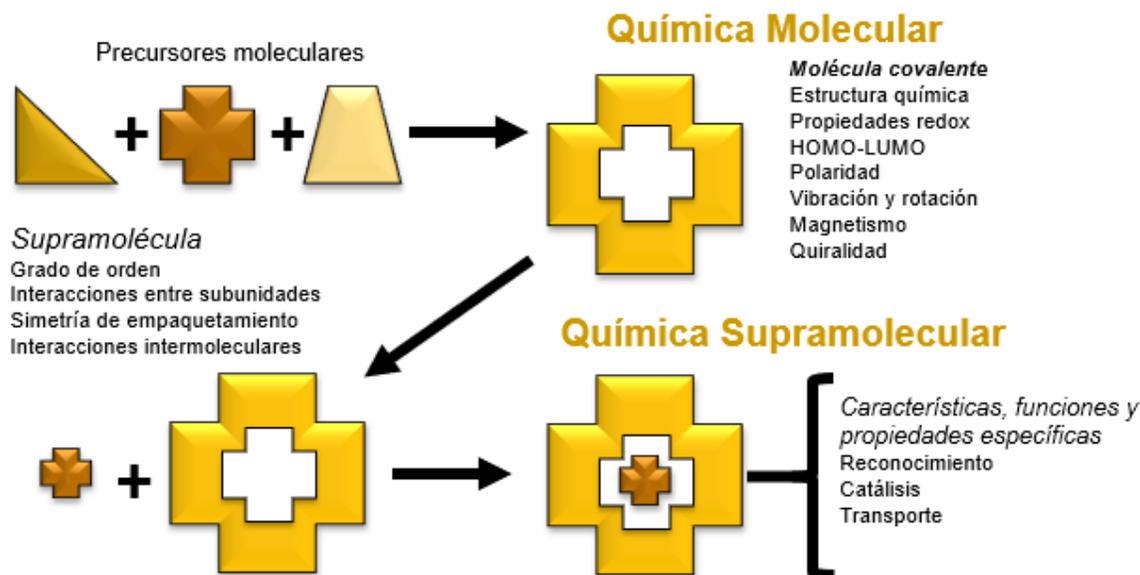


Figura 4. Comparación entre la Química Molecular y la Química Supramolecular de acuerdo con Lehn.

Resulta más fácil comprender el concepto de Química Supramolecular si hacemos una analogía de ésta con la Química Molecular, en la cual precursores moleculares reaccionan para formar una nueva molécula covalente con propiedades y estructura propia; si esta molécula presenta una cavidad y puede alojar una molécula más pequeña, ambas interactúan y se reconocen mediante interacciones intermoleculares creando un sistema huésped-anfitrión o una supramolécula, este hecho da origen a aplicaciones en el campo del reconocimiento molecular, catálisis y transporte de fármacos, **Figura 4**[13], **Tabla 1**.

Tabla 1. Analogía entre la Química Molecular y la Química Supramolecular.

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

INTERACCIONES INTERMOLECULARES

Un cristal molecular es un arreglo periódico de moléculas. Este arreglo regular está retenido por interacciones intermoleculares débiles, las cuales son más débiles que las interacciones intramoleculares que mantienen a los átomos unidos mediante enlaces covalentes. Por lo tanto, las interacciones intermoleculares en cristales también se llaman interacciones no covalentes[12].

Las interacciones intramoleculares se encuentran dentro de un intervalo de 150-450 kJ/mol para enlaces sencillos. Por el contrario, las interacciones intermoleculares van desde un rango de 2 kJ/mol para interacciones de dispersión, hasta 300 kJ/mol para interacciones ion-ion.

Por ende, se dice que un complejo supramolecular estable puede existir cuando estas interacciones se usan de una manera cooperativa. La **Tabla 2** muestra una comparación de las energías de cada interacción y algunos ejemplos[14]. **Tabla 2**

Tabla 2. Energías correspondientes a las interacciones intermoleculares.

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

ENLACE DE HIDRÓGENO

El enlace de hidrógeno está comprendido por tres elementos; un átomo donador (D), un átomo de hidrógeno (H) y un átomo aceptor (A). El átomo donador está enlazado al hidrógeno y es más electronegativo (δ^-) que éste; esto hace que el átomo de hidrógeno tenga una carga parcial positiva (δ^+) que puede interactuar con el átomo aceptor cuya electronegatividad también es más alta (δ^-) que la del hidrógeno, es por ello que esta interacción se conoce como dipolo-dipolo, ver **Figura 5**. La fuerza del enlace de hidrógeno depende de la electronegatividad del átomo al que está enlazado el hidrógeno y la geometría que el enlace de hidrógeno adopta en la estructura, estas fuerzas varían entre un rango de 4 a 120 kJ/mol, pero la mayoría son menores a 60 kJ/mol[14].

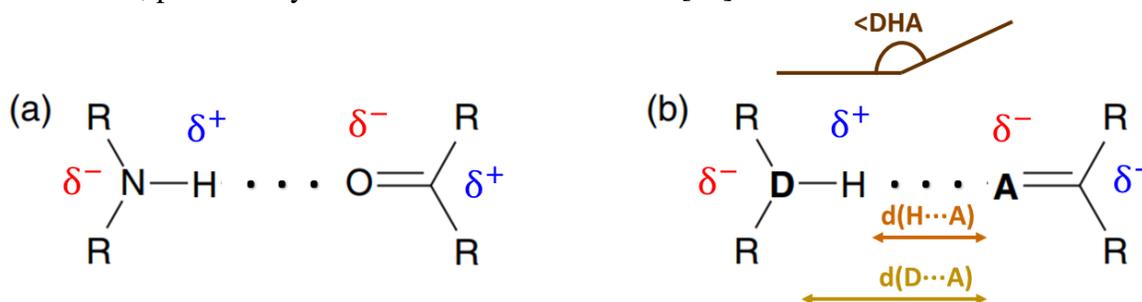


Figura 5. (a) Grupo carbonilo aceptando un hidrógeno proveniente de una amina secundaria (b) esquema que representa un enlace de hidrógeno.

Algunos tipos de geometrías que el enlace de hidrógeno puede adoptar se muestran en la **Figura 6**.

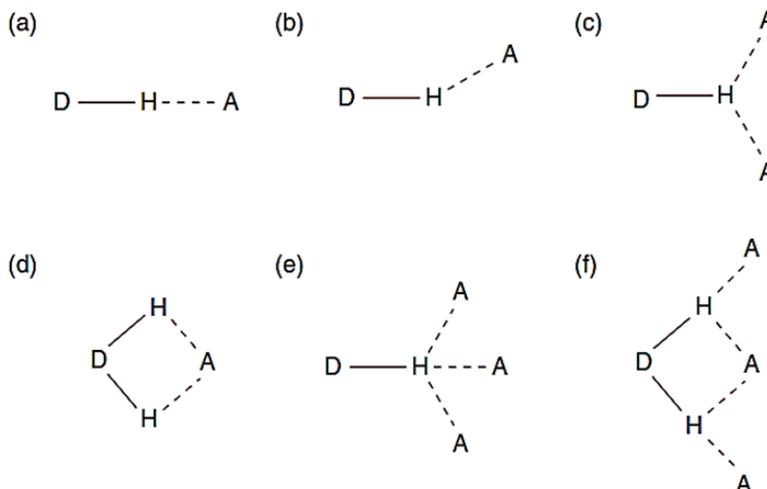


Figura 6. Diferentes tipos de geometrías del enlace de hidrógeno: (a) lineal; (b) angular; (c) donador bifurcado; (d) aceptor bifurcado; (e) trifurcada; (f) tres centros bifurcada.

Los enlaces de hidrógeno se clasifican según su fuerza, los **enlaces de hidrógeno muy fuertes** tienen principalmente un carácter covalente y en ellos generalmente el átomo de hidrógeno se encuentra en el centro del donador y aceptor, los cuales son bases fuertes, por ejemplo, el ion $[F\cdots H\cdots F]^-$, que es prácticamente lineal, con el átomo de hidrógeno en medio de los dos flúor. Los **enlaces de hidrógeno fuertes** se forman entre un donador neutro y un aceptor neutro vía pares de electrones libres, por ejemplo, la auto-asociación de ácidos carboxílicos. Este tipo de enlace de hidrógeno no tiene una geometría lineal, sino que son ligeramente angulares. Los **enlaces de hidrógeno débiles** son incluso menos lineales y en algunos casos pueden formar interacciones perpendiculares, por ejemplo, la interacción $C-H\cdots\pi$ entre anillos de benceno cuando los enlaces C-H apuntan directamente hacia los sistemas conjugados, ver **Tabla 3** [12], [14] y **Figura 7**[15].

Tabla 3. Tipos de enlaces de hidrógeno y sus propiedades.

Tipo de enlace de hidrógeno	Ejemplos	$d(D\cdots A)$ [Å]	$d(H\cdots A)$ [Å]	$\angle DHA$ [°]	Tipo de interacción	Energía de enlace [kJ mol ⁻¹]
Muy fuerte D-H\cdotsA	$[F-H-F]^-$	2.2-2.5	1.2-1.5	175-180	Principalmente covalente	60-120
Fuerte D-H<H\cdotsA	O-H \cdots O-H	2.6-3.0	1.6-2.2	145-180	Principalmente electrostático	16-60
	O-H \cdots N-H	2.6-3.0	1.7-2.3	140-180		
	N-H \cdots O=C	2.8-3.0	1.8-2.3	150-180		
	N-H \cdots O-H	2.7-3.1	1.9-2.3	150-180		
	N-H \cdots N-H	2.8-3.1	2.0-2.5	135-180		
Débil D-H<<H\cdotsA	C-H \cdots O	3.0-4.0	2.0-3.0	110-180	Principalmente de van der Waals	<12

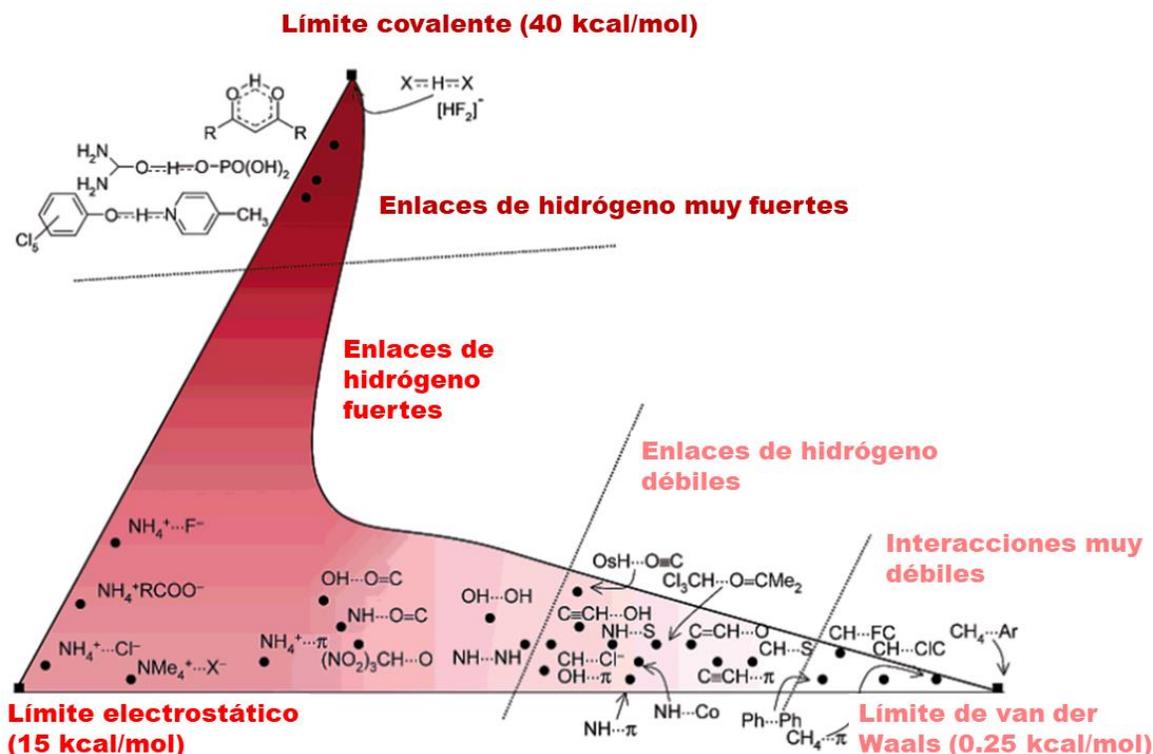


Figura 7. Diferentes límites de la naturaleza de los enlaces de hidrógeno, enlaces muy fuertes (límite covalente), fuertes (límite electrostático) y débiles (interacciones de van der Waals).

DESCRIPTOR DE ENLACE DE HIDRÓGENO

Para describir los diferentes patrones de los enlaces de hidrógeno en un cristal, tomando en cuenta su conectividad y su topología, Margaret Etter[16] ideó un sistema de nomenclatura y lo aplicó a los enlaces de hidrógeno usando un descriptor. Los enlaces de hidrógeno en cristales se pueden analizar en términos de cuatro patrones básicos: cadenas (*C*, del inglés *chain*), anillos (*R*, del inglés *ring*), patrones intramoleculares (*S*, del inglés *self*) y otros parámetros infinitos (*D*, del inglés *discrete*), ver Figura 8[17].

$G_d^a(n)$

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

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

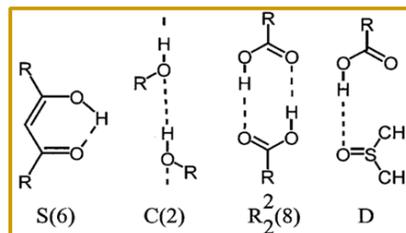


Figura 8. Representación de un descriptor de enlace de hidrógeno y algunos ejemplos.

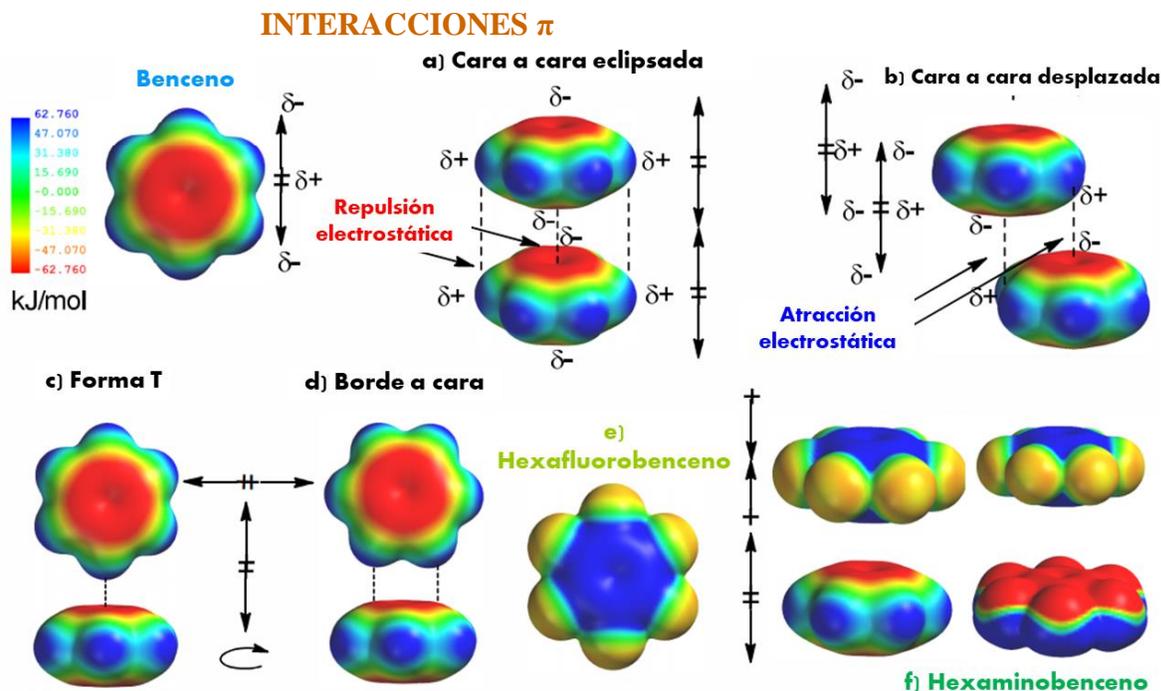


Figura 9. Mapas de potencial electrostático del benceno y la interacción de éste entre el esqueleto σ y la densidad electrónica π en los diferentes tipos de interacciones π - π .

Las interacciones π - π se aprecian fácilmente si se mapean los potenciales electrostáticos de anillos aromáticos como el benceno; en la **Figura 9**[18], se muestra el potencial electrostático del benceno, la zona de gran densidad electrónica, se ubica en el centro de la molécula, en color rojo, y se conoce como *nube π* , mientras que la densidad electrónica positiva se ubica en los bordes donde se encuentran los átomos de hidrógeno, se indica en color azul y se conoce como *esqueleto σ* . Si ponemos a interactuar dos anillos de benceno uno sobre otro de forma eclipsada, es fácil darse cuenta que existirá una repulsión entre éstos debido a que las densidades de carga del mismo signo “chocan” entre ellas y se repelen, **Figura 9a**, sin embargo, si uno de los anillos se desplaza ligeramente de tal forma que las densidades de carga se complementan, habrá una atracción electrostática, este tipo de interacción π - π se conoce como cara a cara desplazada o apilamiento π (π -stacking), la distancia promedio de separación entre los centroides es de 3.8 Å, **Figura 9b**. Existen otros tipos de interacciones π - π , donde las moléculas de benceno se acomodan de otras formas respetándose las complementariedades de densidades de carga, otro ejemplo, es la forma T, en donde la densidad de carga positiva de un hidrógeno apunta directamente a la nube π de una molécula de benceno cercana, **Figura 9c**. Si en vez de que sólo apunte un hidrógeno apunta el borde positivo de una molécula de benceno a la nube π de otra molécula, se forma una interacción de tipo borde a cara, **Figura 9d**[19].

Los sustituyentes en los anillos aromáticos modifican la densidad electrónica de éstos y pueden generar otros arreglos, por ejemplo, en el hexafluorobenceno, **Figura 9e**, la interacción cara a cara eclipsada si puede darse ya que la densidad de carga positiva ahora se encuentra en el centro del anillo y puede interactuar con la nube π del benceno. Esto también puede suceder si interactúa una molécula de hexafluorobenceno y otra de hexaminobenceno, **Figura 9f**, donde nuevamente las densidades electrónicas son complementarias.

ENLACE DE HALÓGENO

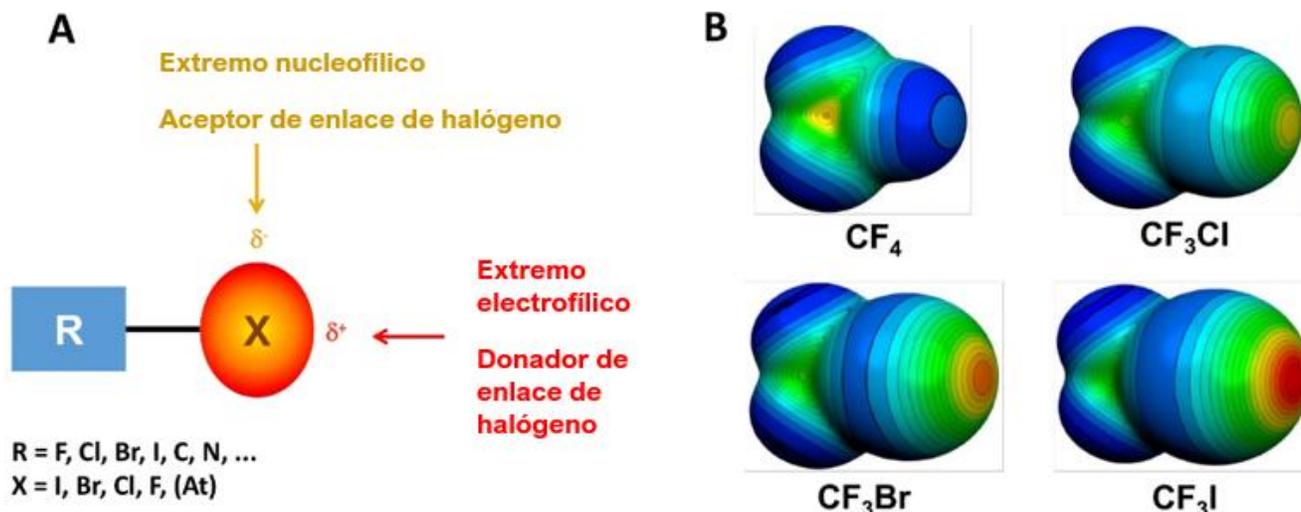


Figura 10. (A) Regiones electrofílica y nucleofílica de un halógeno unido covalentemente a R. (B) Mapa del potencial electrostático que muestra el agujero σ de cada halógeno, en las moléculas CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br y CF_3I .

Los halógenos son considerados átomos de alta densidad electrónica debido a que son muy electronegativos, por tanto, pueden formar interacciones atractivas gracias a que tienen regiones que pueden donar densidad electrónica, es decir, pueden actuar como nucleófilos. La Figura 10 A[20] y B[21], muestran la región nucleofílica que forma un cinturón ortogonal al enlace covalente con R, esto se aprecia mejor en los mapas de potencial electrostático de moléculas como CF_4 , CF_3Cl , CF_3Br y CF_3I , donde este cinturón nucleofílico se muestra en color azul. En contraparte, los halógenos también poseen una región electrofílica, paralela al enlace covalente con R, mostrada con los potenciales electrostáticos en color rojo, esta región se conoce como agujero σ , y se incrementa a medida que aumenta la polarizabilidad del átomo de halógeno, en donde flúor posee un nulo agujero σ , éste empieza a hacerse visible en cloro, aumenta en bromo y finalmente se hace mucho más visible en yodo, es por ello que, yodo tiene a formar más fácilmente enlaces de halógeno que sus homólogos.

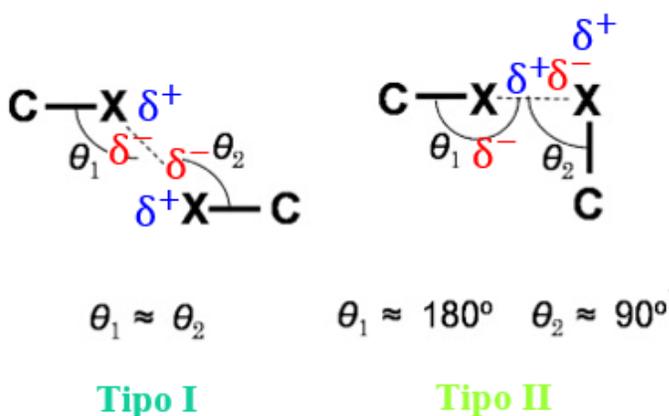


Figura 11. Representación esquemática de los dos tipos de enlace de halógeno $C-X \cdots X$, donde $X = Cl, Br, I$.

Existen dos tipos de enlace de halógeno, en el tipo I, el agujero σ (δ^+) interacciona con el cinturón nucleofílico (δ^-) de otro halógeno cercano de tal forma que los ángulos θ_1 y θ_2 son muy similares, mientras que en el tipo II, los dipolos interaccionan de tal forma que θ_1 forma un ángulo cercano a 180° y θ_2 forma un ángulo cercano a 90° , como se muestra en la Figura 11.

La IUPAC define al enlace de halógeno de la siguiente manera: “Un enlace de halógeno ocurre cuando hay evidencia de una interacción atractiva entre una región electrofílica asociada a un átomo de halógeno en una entidad molecular y una región nucleofílica en otra o la misma entidad molecular”.

Existen dos tipos de enlace de halógeno, en el tipo I, el agujero σ (δ^+) interacciona con el cinturón nucleofílico (δ^-) de otro halógeno

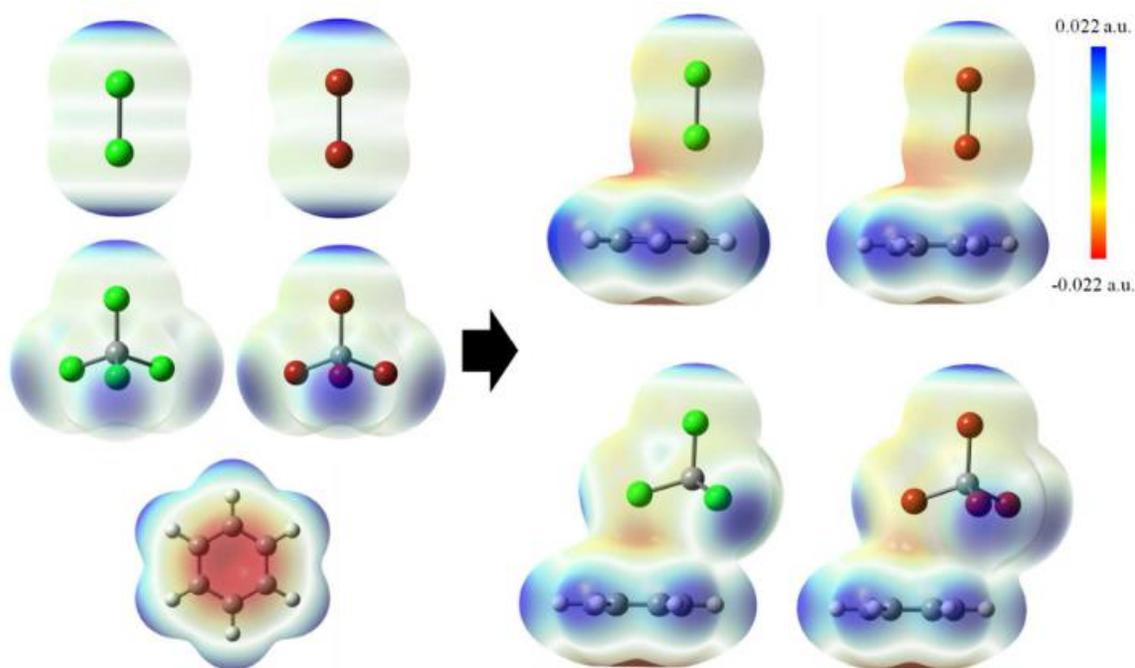
INTERACCIÓN HALÓGENO- π 

Figura 12. Mapas de potencial electrostático donde se muestran las interacciones halógeno- π , entre Cl_2 , Br_2 , CCl_4 y CBr_4 con benceno.

La interacción halógeno- π se da a través de la atracción entre los dipolos que tiene un aceptor π , comúnmente anillos aromáticos como el benceno, y los dipolos de un átomo de halógeno, mostrados en las interacciones π y enlaces de halógeno de los capítulos anteriores. En la **Figura 12**[22], se muestra a través de potenciales electrostáticos que en las moléculas de Cl_2 , Br_2 , CCl_4 y CBr_4 , el agujero σ de los halógenos, con densidad de carga positiva, interacciona con la nube π de un anillo aromático, en este caso el benceno. A pesar de que esta interacción se estudia esporádicamente, existe en numerosos cristales de fármacos y complejos proteína-ligante, algunos ejemplos se muestran en la **Figura 13**[23].

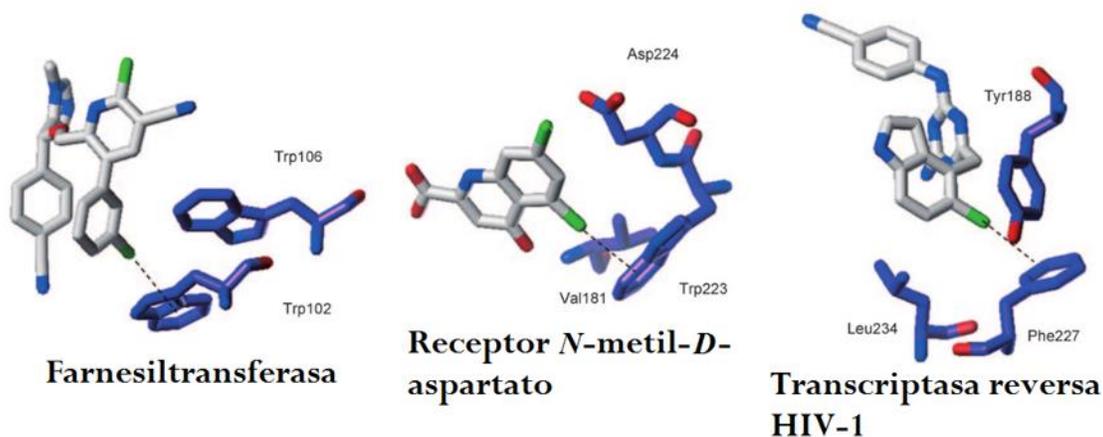


Figura 13. Algunos ejemplos de la interacción halógeno- π en complejos proteína-ligante.



INGENIERÍA DE CRISTALES

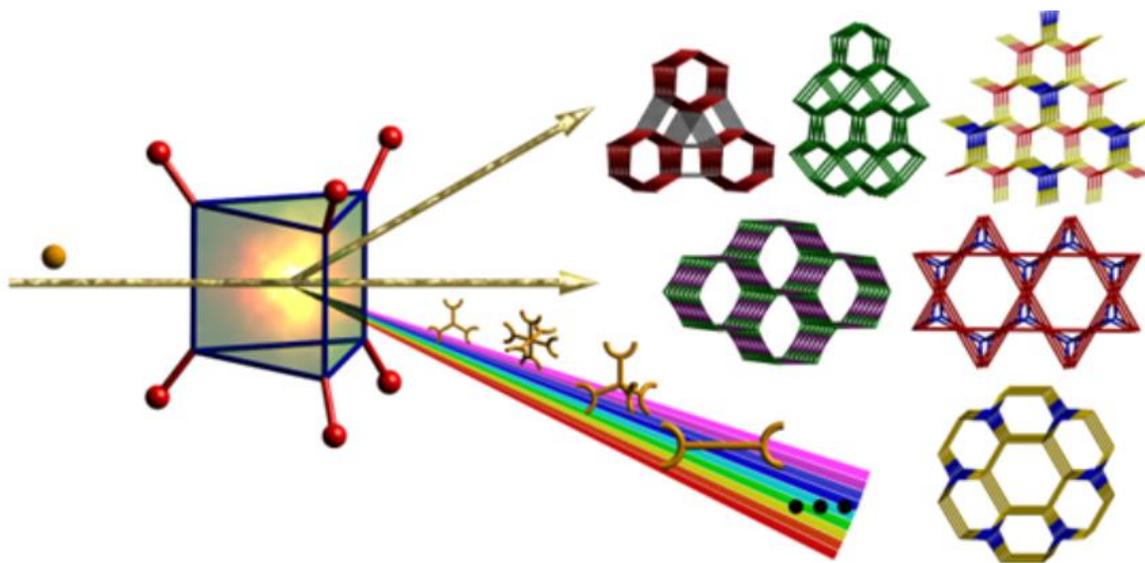


Figura 14. Interacción de la luz con un cristal, diferentes arreglos cristalinos pueden tener diferentes aplicaciones específicas.

Gautam Desiraju definió la Ingeniería de Cristales como: “el entendimiento de las interacciones intermoleculares en el contexto de empaquetamiento cristalino y la utilización de este entendimiento en el diseño de nuevos sólidos con propiedades físicas y químicas deseadas”[12]. Entiéndase por esta definición que las interacciones intermoleculares descritas en el marco teórico de esta tesis, se pueden entender y controlar de tal forma que se sintetizen cristales con estructuras prediseñadas para un fin específico, **Figura 14**. En términos más prácticos, el campo de la Ingeniería de Cristales tiene como objetivo comprender y controlar las interacciones no covalentes en los materiales cristalinos.

La ingeniería de cristales también involucra la tarea de construir sistemas supramoleculares por el diseño de esquemas de síntesis racionales que utilizan diversas interacciones intermoleculares. Se debe comprender la naturaleza de las interacciones intermoleculares, que ensamblan los bloques de construcción en matrices supramoleculares, esto es importante en el desarrollo de metodologías para la síntesis de un cristal[24], algunas aplicaciones de los sólidos con funciones tecnológicamente útiles son crear materiales magnético-moleculares, sólidos conductores, materiales de zeolitas como catalizadores, materiales luminiscentes, etc.[25]



POLÍMEROS DE COORDINACIÓN

Los **Polímeros de Coordinación** (*CPs del inglés Coordination Polymers*) constituyen un caso especial de un gran y variado grupo de sustancias que son llamadas compuestos de coordinación. En 1893, Werner propuso que un compuesto de coordinación consistía en un ion (o iones) metálico central enlazado en sus alrededores por moléculas o aniones. Estas especies en su periferia se llaman ligantes o agentes de complejación. Los átomos dentro de los ligantes que se enlazan directamente al átomo metálico central se llaman átomos donadores; típicamente son especies ricas en electrones como el oxígeno o el nitrógeno. Los compuestos de coordinación son generalmente especies discretas. Pueden ser neutros, por ejemplo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, en este caso las cargas sobre el ion metálico y los aniones están internamente balanceadas. Alternativamente, pueden existir especies cargadas, como $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, en este caso la electroneutralidad se obtiene con un ion externo que compensa esa carga. Sin embargo, en ambos casos el compuesto de coordinación es una entidad molecular. Más específicamente, su superficie es topológicamente equivalente a una esfera. Alternativamente, se le puede dar el término de un objeto cero dimensional. En un polímero de coordinación, sin embargo, los ligantes son exodentados. Estos ligantes contienen más de un átomo donador, por lo tanto, los ligantes son capaces de conectar diferentes iones metálicos en un arreglo infinito. En otras palabras, las unidades coordinadas forman una estructura repetida, por ello estas sustancias se llaman polímeros, algunos ejemplos de Polímeros de Coordinación se muestran en la **Figura 15**[26]. Resumiendo, los ligantes exodentados, **Figura 16**, también llamados, espaciadores o enlazadores, están coordinados a más de un ion metálico para formar un polímero[12].

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

El enfoque nodo-espaciador se convirtió en un paradigma para la construcción de una gran variedad de polímeros de coordinación. Éste se basa en la fuerte direccionalidad de los enlaces de coordinación que se establecen entre los iones metálicos (nodos, conectores) y los ligantes exodentados (espaciadores, enlazadores). La red topológica deseada se puede lograr mediante la elección del ion metálico apropiado (número de coordinación, geometría, carga) y un ligante-puente diseñado adecuadamente (denticidad, forma, tamaño). En el lenguaje de la química supramolecular el espaciador es una especie programada, cuya información codificada es leída por los iones metálicos de acuerdo con su algoritmo de coordinación. Además, se puede influir en la arquitectura final utilizando adicionalmente ligantes que bloqueen sitios de coordinación (ligantes bloqueadores)[25].

Los polímeros de coordinación son compuestos que tienen potencial aplicación en campos tan variados como la adsorción de gases, la catálisis, la luminiscencia o la energía fotovoltaica. Por otra parte, las interacciones metal-intra metal e interacciones inter-nodos pueden dar lugar a nuevas propiedades redox, eléctricas o magnéticas. Hasta la fecha una parte significativa de los estudios se han centrado en la aplicación de los CPs como dispositivos de almacenamiento de gases y catalizadores heterogéneos, y su potencial aplicación en luminiscencia, conductividad, conductividad de protones, y sensores[27].

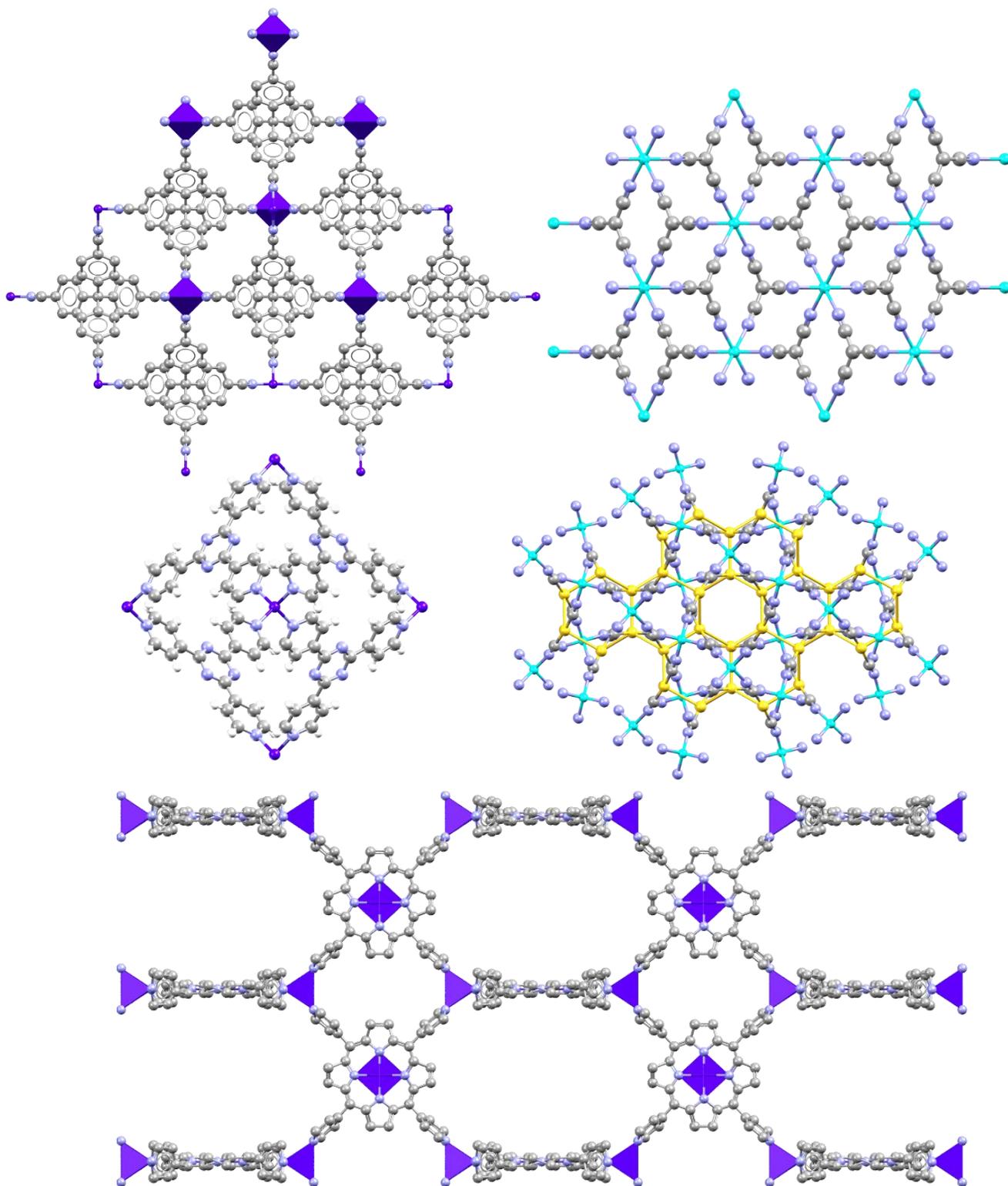


Figura 15. Algunos ejemplos de Polímeros de Coordinación Porosos o MOFs de Cu(I) y Zn(II).

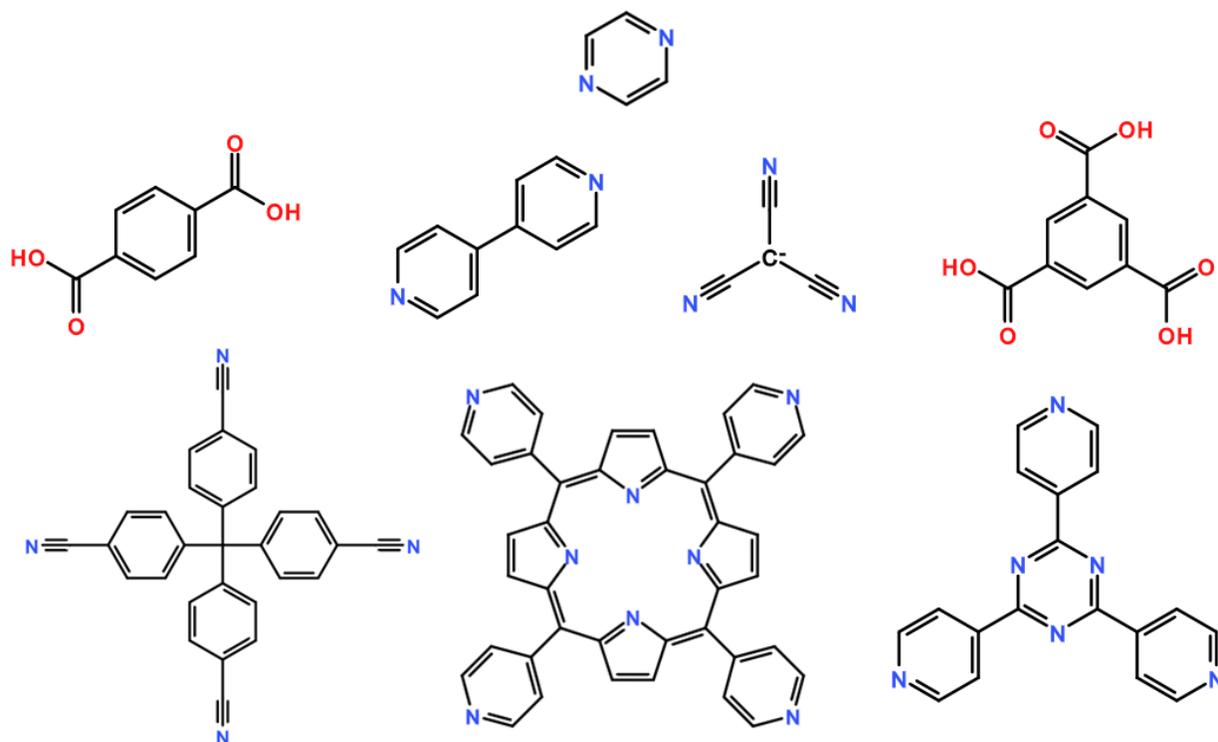


Figura 16. Algunos ejemplos de ligantes exodentados basados en ácidos bi-tri carboxílicos, *N*-heterociclos y grupos ciano.

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 1. COMPARACIÓN ESTRUCTURAL CON LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN REPORTADOS DE DERIVADOS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

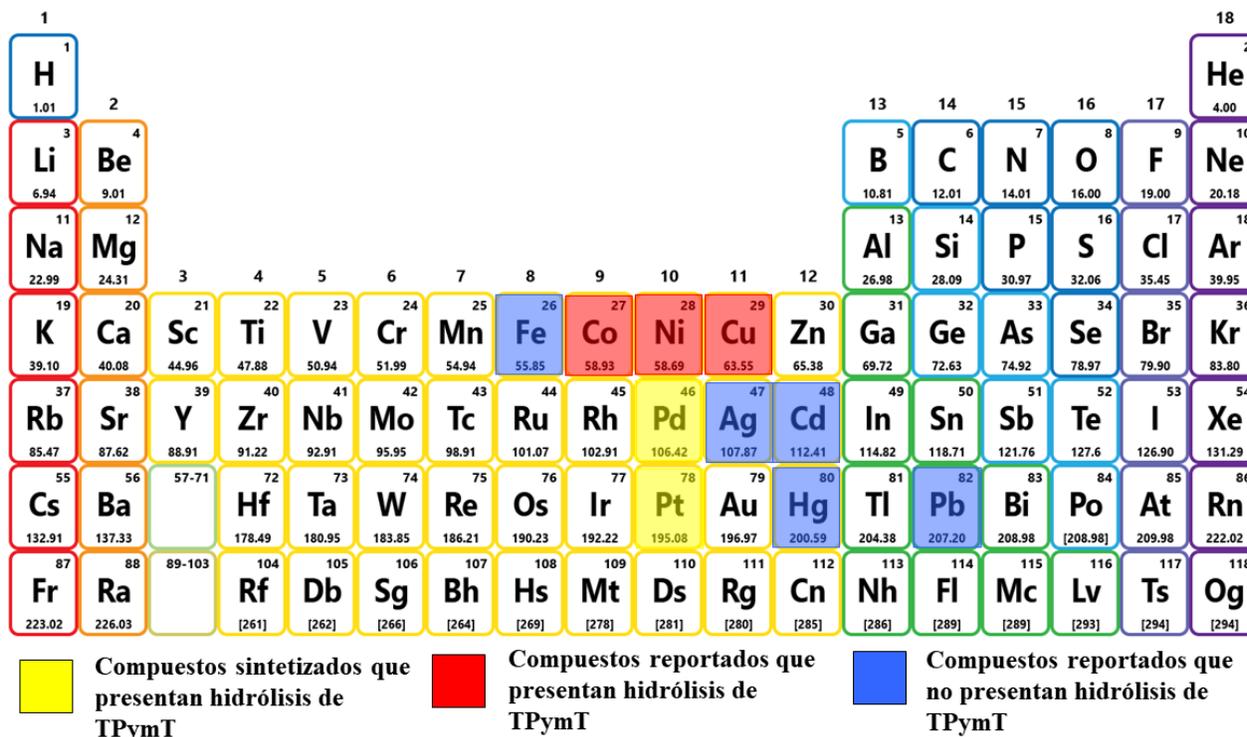
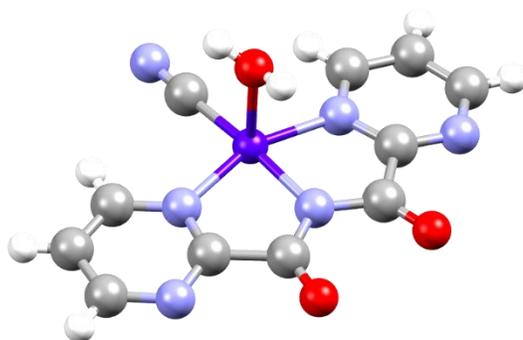
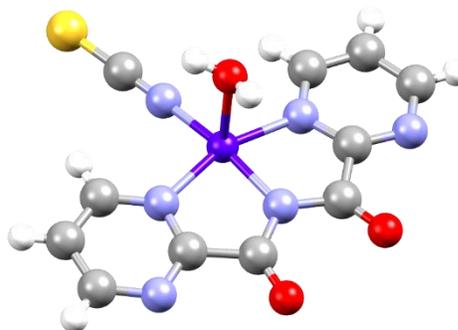


Figura 17. Resumen de los metales en compuestos de coordinación sintetizados y reportados con el ligante TPymT o su hidrólisis BPCAM (los compuestos reportados se buscaron en la CCDC).

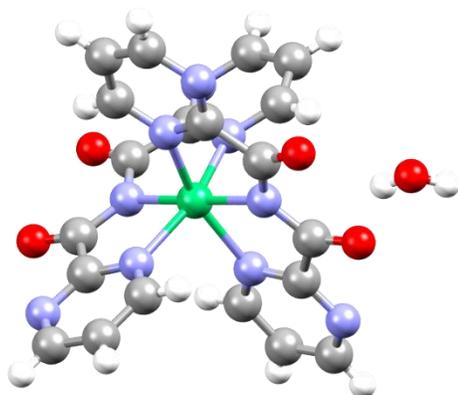
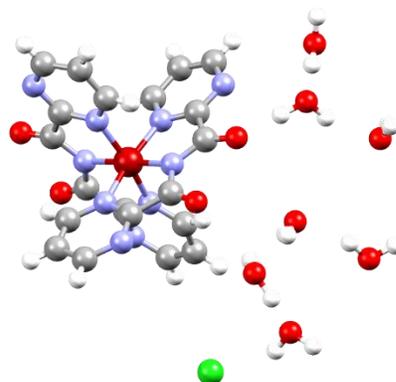
Compuestos reportados que presentan hidrólisis de TPymT



A. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BPCAM})(\text{CN})(\text{H}_2\text{O})]$

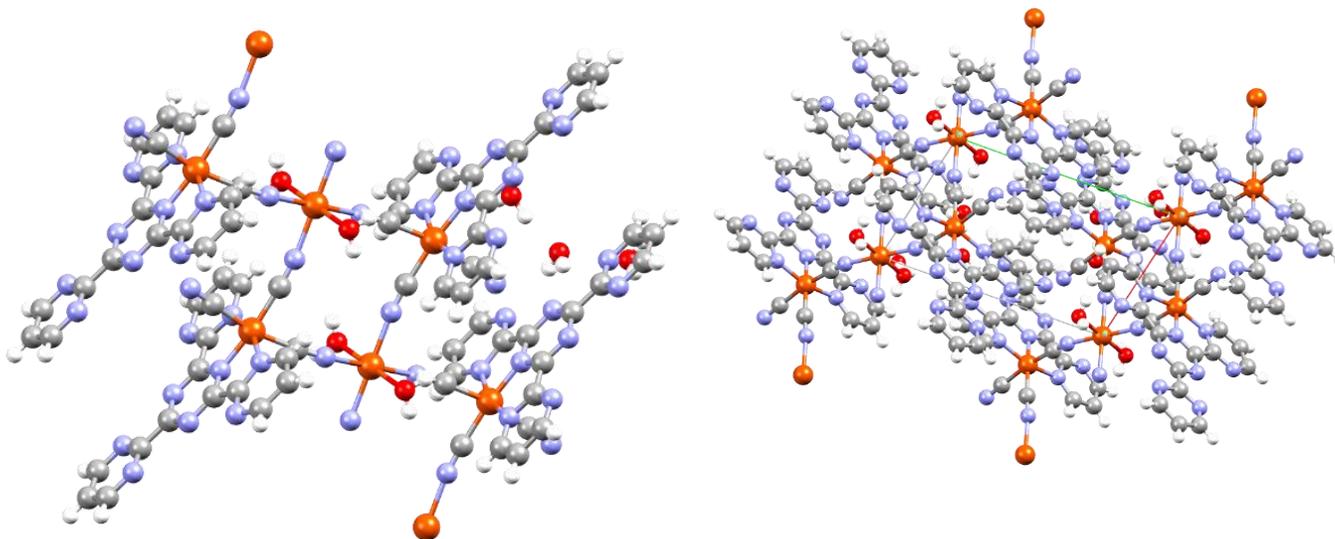


B. $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{BPCAM})(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]$

C. $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{BPCAM})_2]\text{H}_2\text{O}$ D. $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{BPCAM})_2](\text{Cl})_7(\text{H}_2\text{O})$

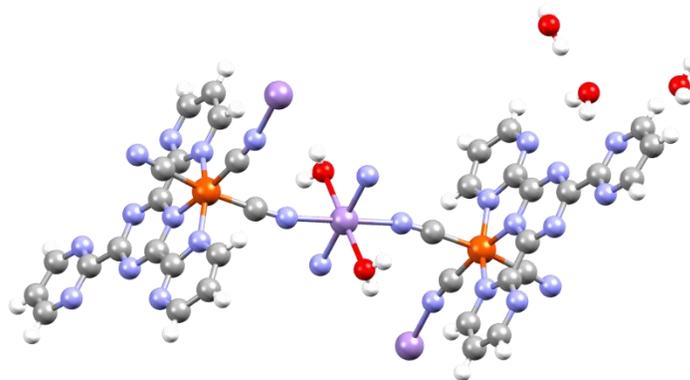
Los metales reportados que provocan la hidrólisis de TPymT presentan estados de oxidación +3 y +2, y tienen geometrías octaédricas para Co(III) (d^6) y Ni(II) (d^8) (compuestos **D**[28] y **C**[29]), los cuales tienen al ligante BPCAM coordinado dos veces por sus nitrógenos, teniendo una relación metal ligante 1:2, en el caso de Co, ocurre su oxidación de Co(II) (d^7) a Co(III) (d^6) al hacerse la reacción. Por su parte Cu(II) (d^9) (compuestos **A** y **B**[30]), presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, en donde el ligante BPCAM ocupa tres sitios de la base de la pirámide, junto con un anión cianuro o sulfocianuro, y un molécula de agua en la posición apical. Estos tres metales son buenos ácidos de Lewis y se clasifican como ácidos intermedios según la escala de Pearson[31].

Compuestos reportados que no presentan hidrólisis de TPymT



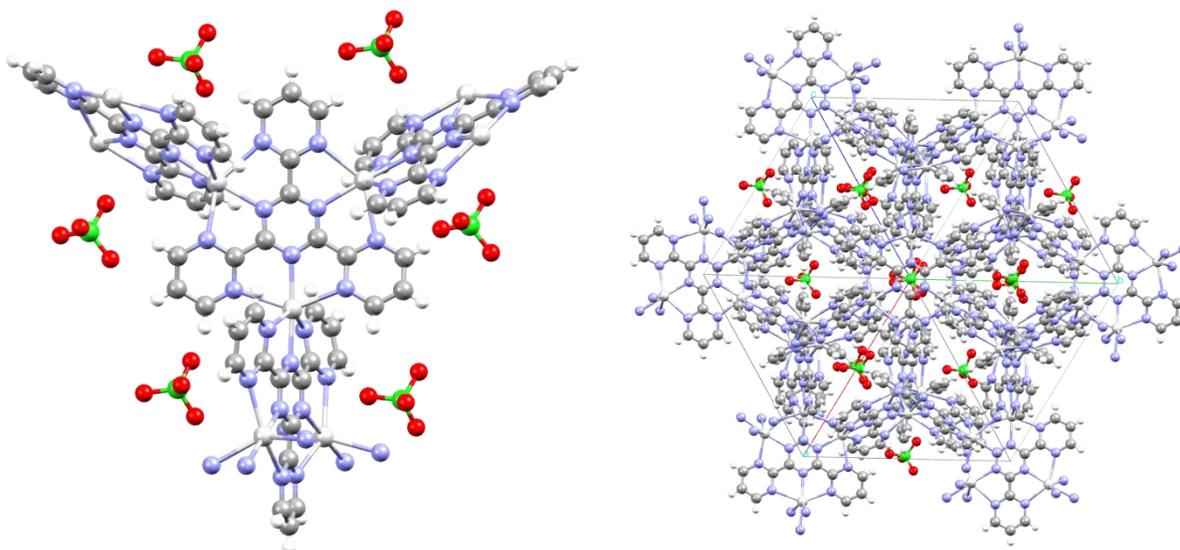
Polímero de coordinación

E. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPymT})(\text{CN})_3-\mu-\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n 3(\text{H}_2\text{O})$



Polímero de coordinación bimetalico
F. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPymT})(\text{CN})_3-\mu-\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n 3(\text{H}_2\text{O})$

Por lo tanto, la hidrólisis debe darse generalmente con metales que sean ácidos de Lewis duros, pero en 2018 se reportaron dos polímeros de coordinación de Fe(II) (d^6) (compuestos **E** y **F**[2]) con TPymT, en donde Fe(II) no hidrolizó al ligante, y también Pearson lo clasifica como ácido de Lewis intermedio.

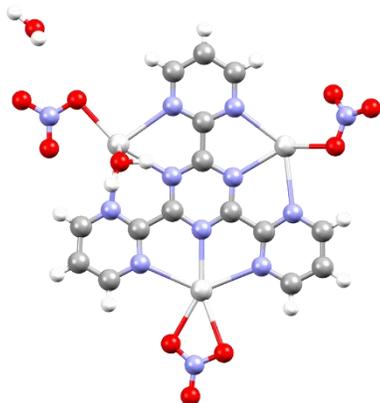


Polímero de coordinación
G. $[\text{Ag}^{\text{I}}(\text{TPymT})_2]_n \text{ClO}_4$

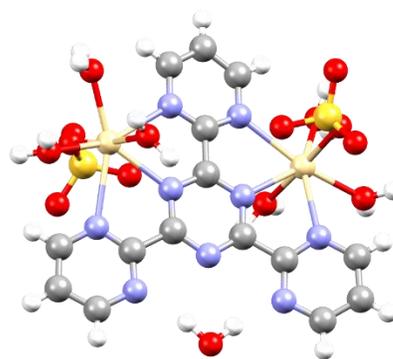
Por otra parte, metales de la segunda y tercera serie de transición como Ag(I) (d^{10}), Cd(II) (d^{10}) y Hg(II) (d^{10}), los tres isoelectrónicos, no presentan hidrólisis del ligante TPymT, estos metales de capa d llena son estables al tener una configuración de pseudo-gas noble, y son blandos a comparación de los metales que sí presentan hidrólisis, algo al parecer esencial para que no se lleve a cabo la hidrólisis. Uno de los compuestos de Ag(I) (compuesto **G**[32]) es un polímero de coordinación 3D, en donde la Ag(I) se coordinó en una geometría octaédrica, ocupando los tres sitios de coordinación del ligante TPymT, creciendo poliméricamente en tres dimensiones y los huecos del polímero lo ocupan contraiones



perclorato, algo interesante de este compuesto es que tiene un sistema cristalino de gran simetría, (cúbico).

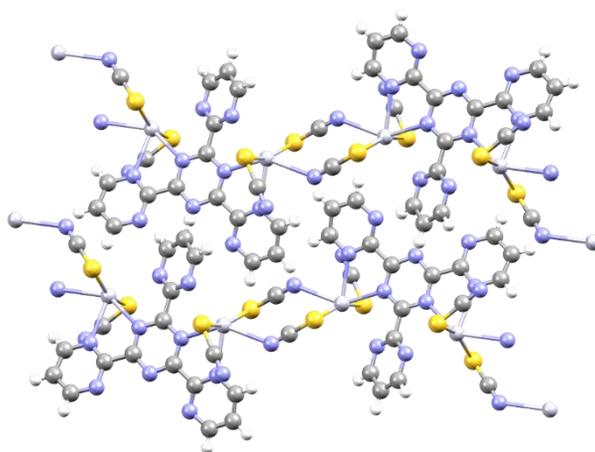


H. $[\text{Ag}_3(\text{TPymT})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$



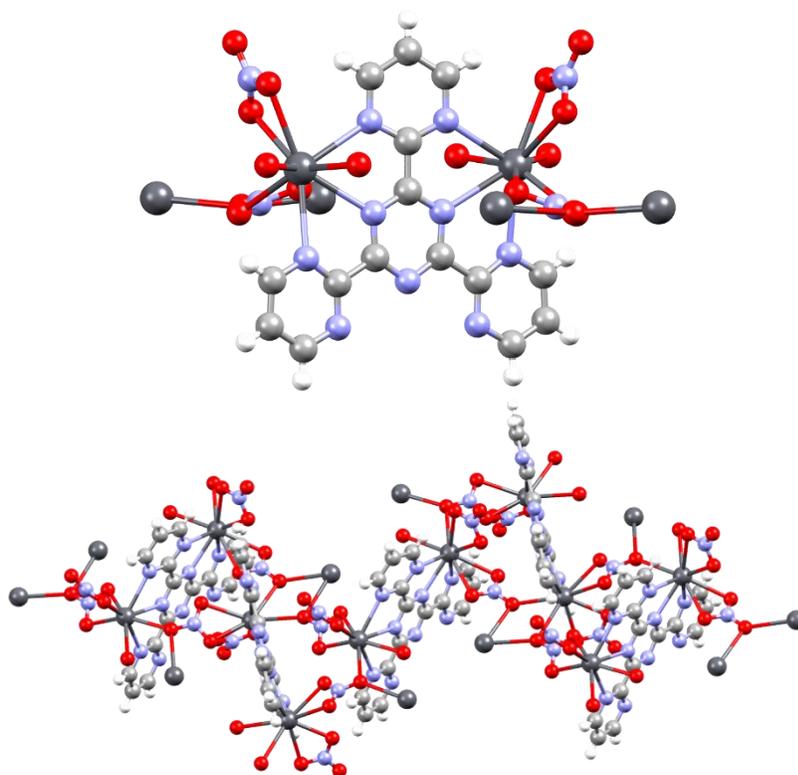
I. $[\text{Cd}_{12}(\text{TPymT})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}$

Otro compuesto de Ag(I) (compuesto **H**[1]) también ocupa tres sitios de coordinación del ligante, pero no crece poliméricamente ya que cada Ag(I) tiene coordinado un anión nitrato en diferentes modos de coordinación, adoptando geometrías tetraédricas y de pirámide de base cuadrada ya que un centro también tiene una molécula de agua coordinada. Por su parte, el compuesto de Cd(II) (compuesto **I**[33]), sólo ocupa dos sitios de coordinación de TPymT, cada Cd(II) tiene un número de coordinación siete, en donde está enlazado a los tres nitrógenos del ligante, a tres moléculas de agua y a un anión sulfato, teniendo así una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada.

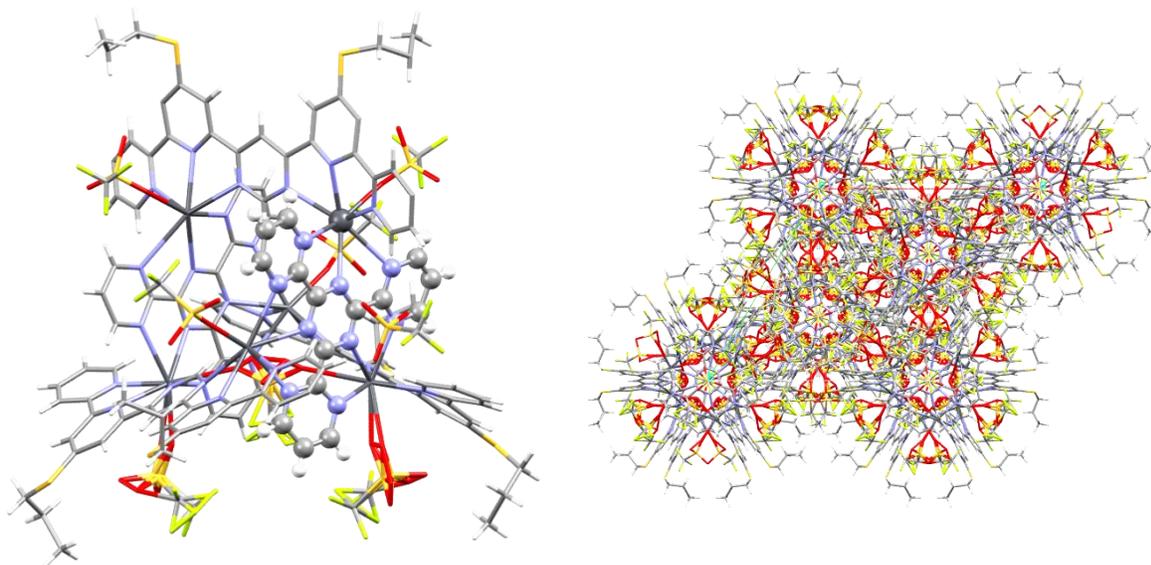


Polímero de coordinación
J. $[\text{Hg}_{12}(\text{TPymT})(\text{SCN})_2]_n$

El compuesto de Hg(II) (compuesto **J**[34]) también es un polímero de coordinación en donde los iones Hg(II) se enlazan por medio de aniones sulfocianuro, el Hg(II) adopta una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada.



Polímero de coordinación
K. $[\text{Pb}^{\text{II}}_2(\text{TPymT})(\text{NO}_3)_2]_n$



Polímero de coordinación
L. $[\text{Pb}^{\text{II}}_3(\text{TPymT})(\text{terpySCH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]_n$



Otro metal con el que se ha logrado coordinar el ligante TPymT sin hidrolizarse, es el metal de post-transición Pb(II), el primer compuesto, (compuesto **K**[35]), es un polímero de coordinación, cada Pb(II) ocupa dos sitios de coordinación del ligante TPymT, con números de coordinación nueve. El otro compuesto de Pb(II) (compuesto **L**[36]), también es un polímero de coordinación, en donde cada Pb(II) ocupa tres sitios de coordinación de TPymT, y también se le coordina una terpiridina sustituida y aniones triflato, su celda unitaria resulta ser demasiado compleja y de simetría interesante.

Los compuestos de Pd(II) y Pt(II) (d^8) que se sintetizaron sí hidrolizaron al ligante, a pesar que son metales blandos, adoptaron geometrías cuadradas planas distorsionadas y tienen una relación metal ligante 1:1.

CAPÍTULO 2. COMPARACIÓN ESTRUCTURAL CON LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN REPORTADOS DE DERIVADOS DEL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

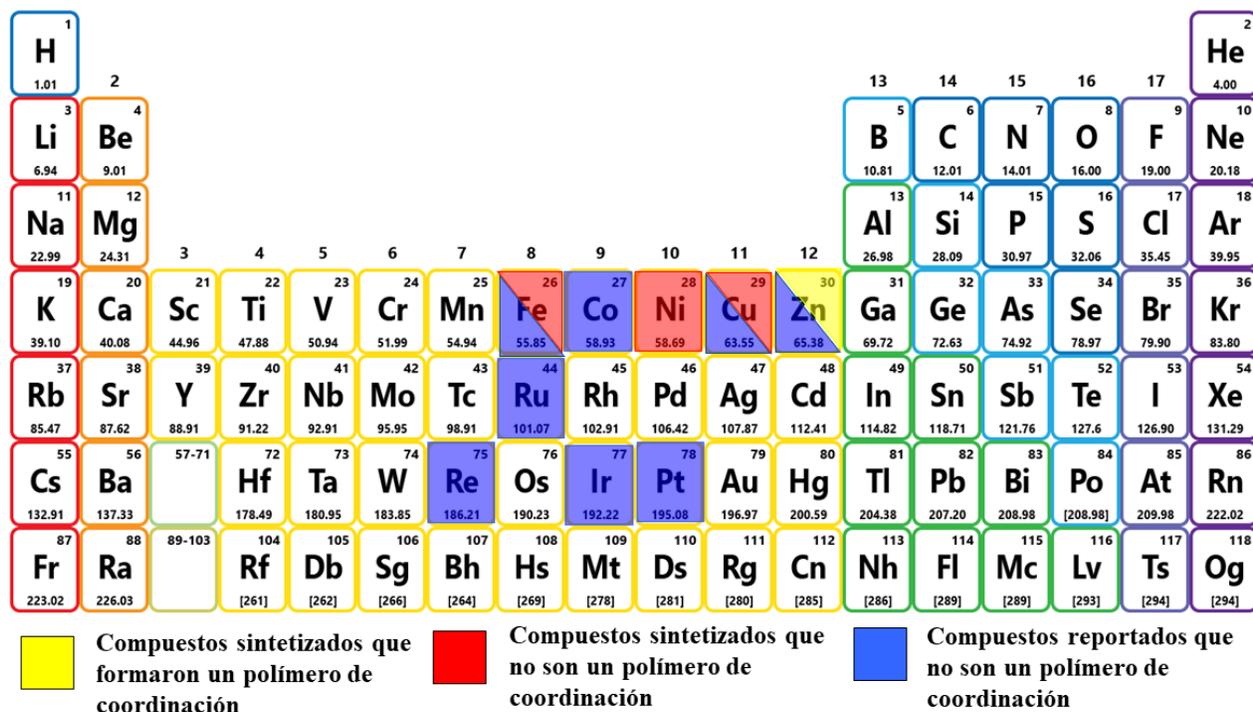
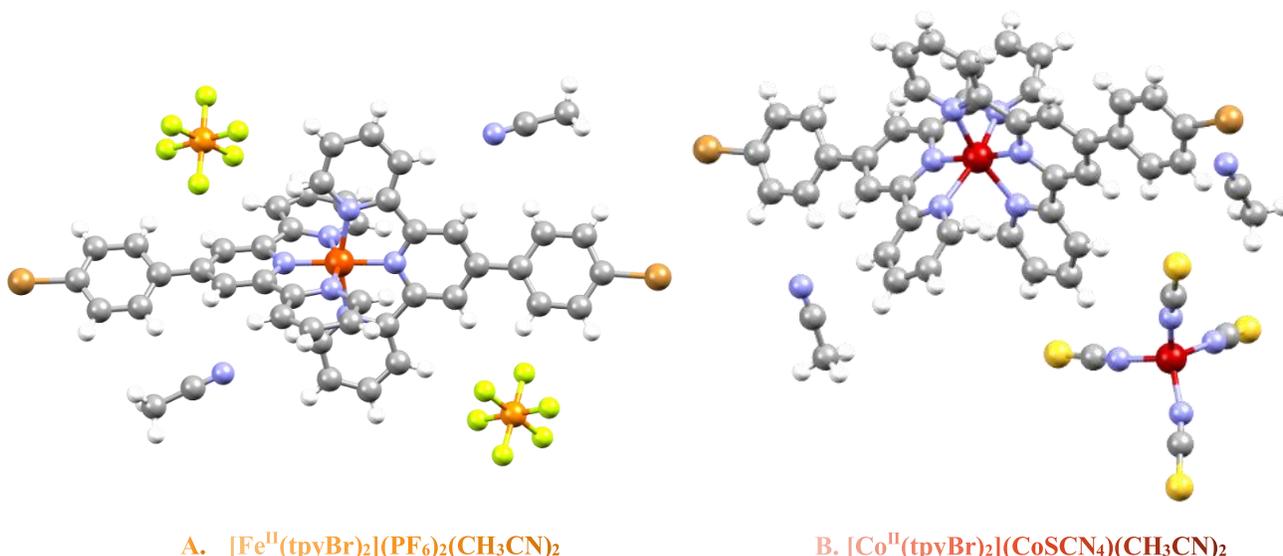


Figura 18. Resumen de los metales utilizados para sintetizar compuestos de coordinación con el ligante tpyBr (los compuestos reportados se buscaron en la CCDC).

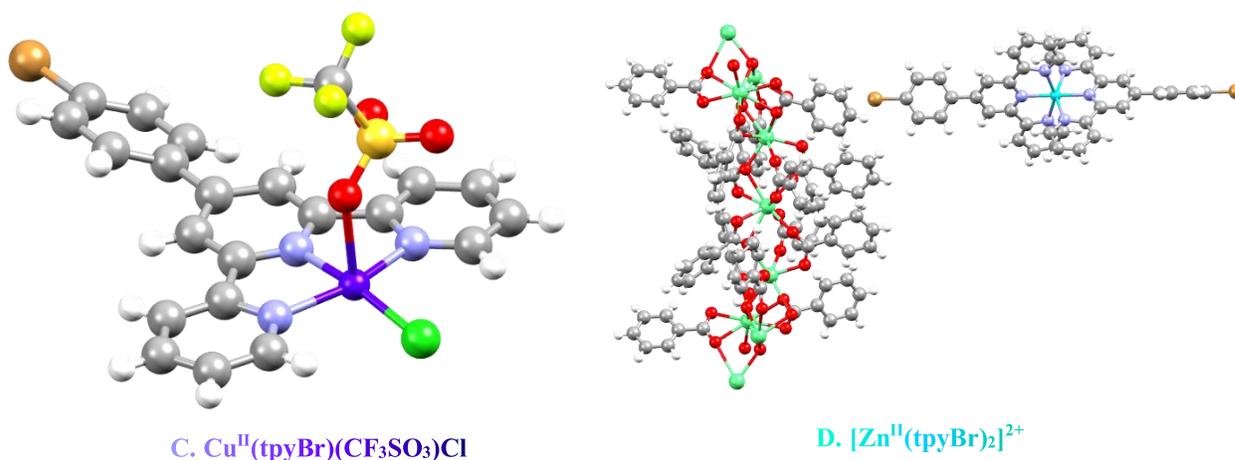
Al hacer una búsqueda en la CCDC se encontró que los únicos metales reportados que se han usado para sintetizar compuestos de coordinación y organometálicos con el ligante tpyBr son Fe(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Re(I), Ir(III) y Pt(II), **Figura 18**, a continuación se hará una breve descripción de la estructura de algunos ejemplos:



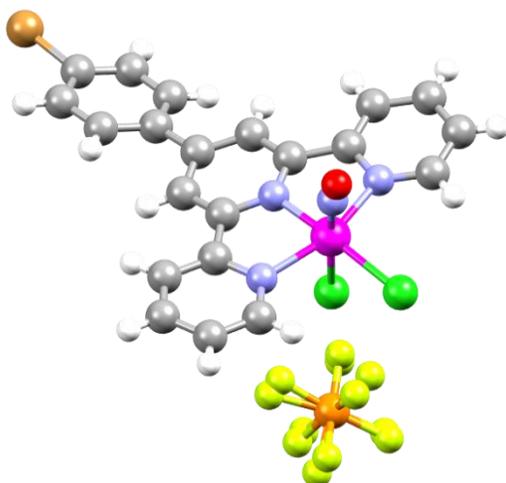
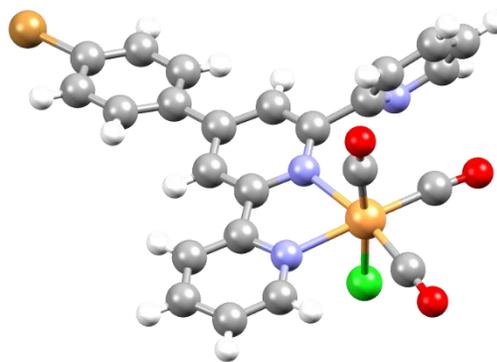
Compuestos reportados con el ligante tpyBr que no son un polímero de coordinación



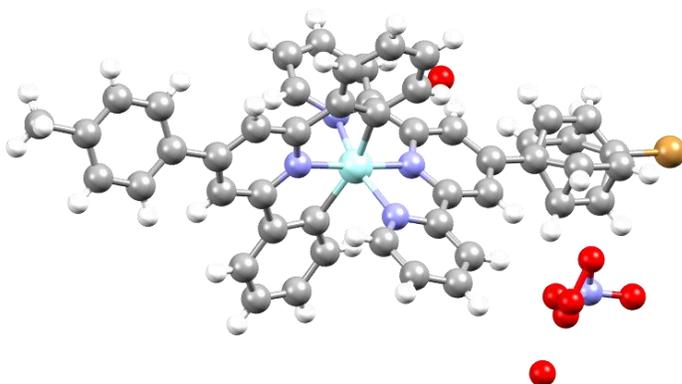
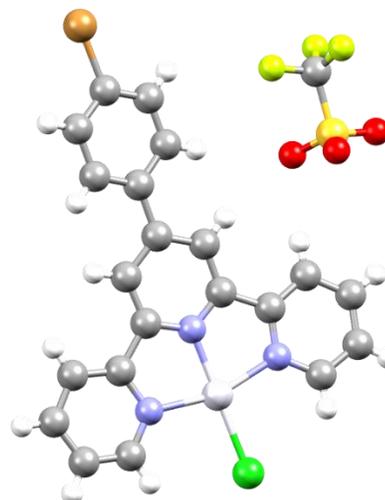
El compuesto **A**[37] de Fe(II) tiene una relación metal ligante 1:2, el átomo de hierro tiene una geometría octaédrica y fuera de la esfera de coordinación tiene dos aniones hexafluorofosfato y dos moléculas de acetonitrilo que se usó como disolvente. El compuesto **B**[6] de Co(II) también presenta una relación metal ligante 1:2 y una geometría octaédrica, como contra-anión tiene al tetratiocianato de cobalto(II) y cristalizó con dos moléculas de acetonitrilo.



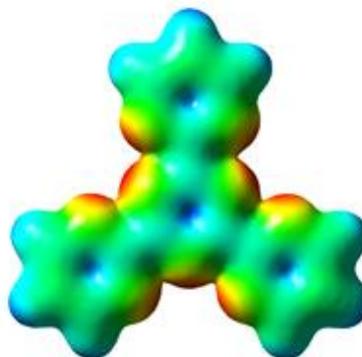
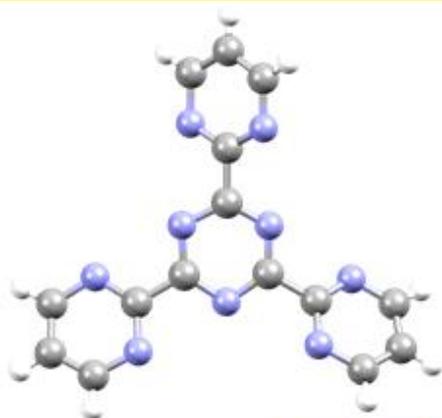
Para el compuesto **C**[38] de Cu(II), el metal tiene una geometría de pirámide de base cuadrada donde la base la conforma el ligante tpyBr y un anión cloruro, la posición apical está ocupada por un anión triflato. El compuesto **D**[39] de Zn(II) tiene una relación metal ligante 1:2 y una geometría octaédrica, como anión tiene una cadena formada por átomos de disprosio unidos a benzoatos con carga total -2.

E. $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{tpyBr})(\text{NO})(\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$ F. $\text{Re}^{\text{I}}(\text{tpyBr})(\text{CO})_3\text{Cl}$

El compuesto **E**[40] de Ru(III) presenta una geometría octaédrica, las posiciones ecuatoriales las ocupa el ligante tpyBr y un anión cloruro, las posiciones axiales las ocupa otro anión cloruro y una molécula de óxido nítrico, fuera de la esfera de coordinación tiene un contra-anión hexafluorofosfato. El compuesto **F**[5] es un compuesto organometálico de Re(I), el ligante tpyBr solo se coordina por dos nitrógenos dejando un anillo de piridina libre, el metal tiene una geometría octaédrica donde tiene coordinados tres carbonilos y un anión cloruro.

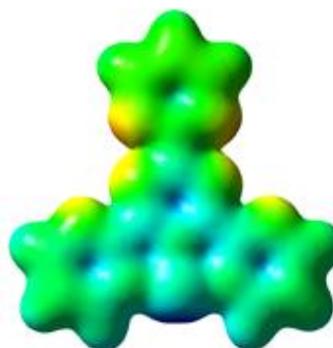
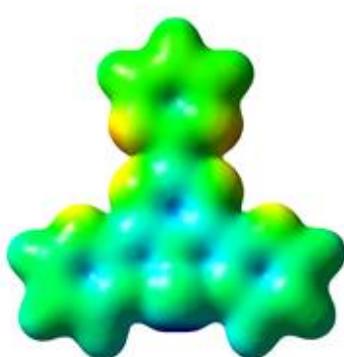
G. $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{L}]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ H. $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{tpyBr})\text{Cl}]\text{CF}_3\text{SO}_3$

El compuesto **G**[41] también es un compuesto organometálico de Ir(III), el metal presenta geometría octaédrica y tiene coordinado un ligante tpyBr y un ligante tipo pinza, como contra-anión tiene una molécula de nitrato y el compuesto está dihidratado. Por último el compuesto **H**[42] de Pt(II) tiene una geometría cuadrada plana y tiene coordinada una molécula del ligante tpyBr y un anión cloruro, fuera de la esfera de coordinación tiene un anión triflato.



CAPÍTULO 1

SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE DERIVADOS DEL LIGANTE *2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA*



1.1 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

Se obtendrán nuevos compuestos de coordinación trinucleares de Pd(II) y Pt(II) con el ligante TPymT, cuya estructura se muestra en la **Figura 19**. Se puede inferir que, Pd(II) y Pt(II) al ser ácidos de Lewis blandos, presentarán un comportamiento similar al de los compuestos reportados de Ag(I), Cd(II) y Hg(II), cuyos metales son blandos y no produjeron la hidrólisis de TPymT.

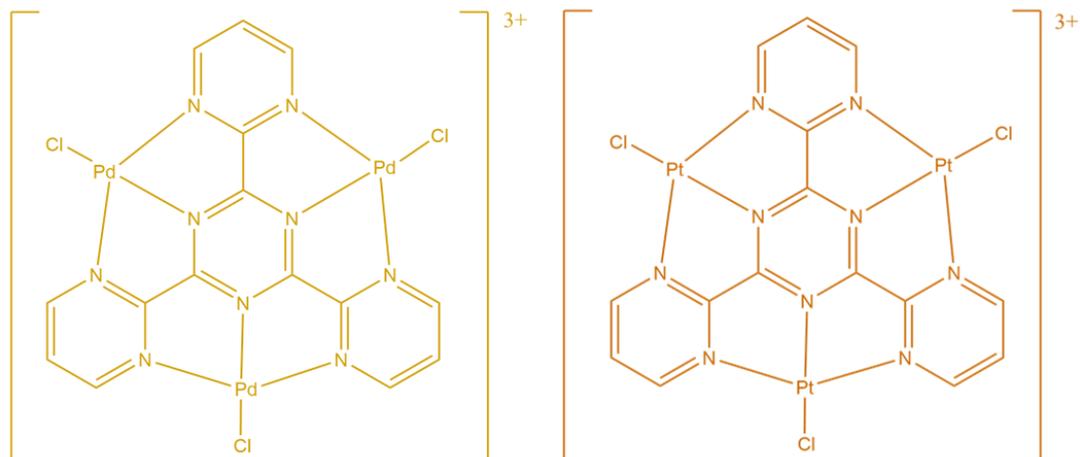


Figura 19. Estructuras de los compuestos propuestos de Pd(II) y Pt(II) con el ligante TPymT.

Objetivo

Contribuir a la química de coordinación del ligante TPymT al sintetizar compuestos de coordinación con metales que no han sido utilizados (Pd(II) y Pt(II)) con este ligante, en dado caso de obtener la hidrólisis del ligante TPymT con estos metales, dar una explicación del por qué de la hidrólisis de TPymT haciendo un estudio teórico de todos los compuestos de coordinación reportados con este ligante y tratar de establecer una tendencia a su hidrólisis.

Analizar qué interacciones intermoleculares son las principales en el crecimiento de los cristales obtenidos.



1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL REACTIVOS, EQUIPOS Y SOFTWARE

La **Tabla 4** enlista los reactivos utilizados durante la síntesis de los compuestos, se asumió que los reactivos comerciales no necesitaron mayor purificación y todos los disolventes se destilaron antes de usarse. La **Tabla 5** muestra los diferentes equipos que sirvieron para la caracterización de los compuestos sintetizados. Por último, la **Tabla 6** muestra las versiones usadas de los softwares en el manejo de datos para cada técnica.

Tabla 4. Reactivos usados para la síntesis de los compuestos

Reactivo	Marca	Pureza	Peso molecular [g/mol]
Sales metálicas			
Tetracloropaladato(II) de amonio	Strem Chemicals	99%	284.31
Cloruro de platino(II)	Pressure Chemical Co	-	265.98
Nitrato de hierro(III) nonahidratado	Merck	98%	404.00
Sulfato de níquel(II) hexahidratado	Sigma-Aldrich	≥98%	262.85
Trifluorometanosulfonato de cobre(II)	Sigma-Aldrich	98%	361.68
Trifluorometanosulfonato de zinc(II)	Sigma-Aldrich	98%	363.53
Síntesis de ligantes y ligantes exodontados			
2-cianocarbonitrilo	Sigma-Aldrich	97%	105.10
2-acetilpiridina	Sigma-Aldrich	≥99%	121.14
4-bromobenzaldehído	Sigma-Aldrich	99%	185.02
Acetato de amonio	Sigma-Aldrich	≥97%	77.08
Hidróxido de potasio	Sigma-Aldrich	≥90%	56.11
Anhídrido tetracloroftálico	Sigma-Aldrich	96%	285.90
Anhídrido tetrabromoftálico	Sigma-Aldrich	98%	463.70
Ácido 2,6-naftaléndicearboxílico	Sigma-Aldrich	95%	216.19
Ácido tetrafluoroisoftálico	Sigma-Aldrich	96%	238.09
Disolventes			Punto de ebullición [°C]
Acetonitrilo	tecsiquim	>99.8%	82
Éter etílico	tecsiquim	>99.8%	34.6
Etanol	tecsiquim	>99.8%	78.37
Dimetilsulfóxido	tecsiquim	>99.8%	189
N,N-Dimetilformamida	tecsiquim	>99.8%	153

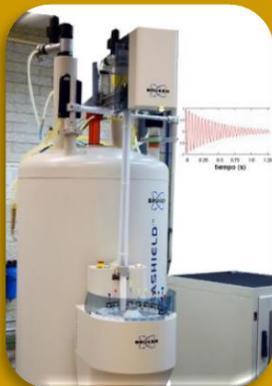


Tabla 5. Equipos usados para la caracterización de los compuestos sintetizados.

Técnica	Equipo y condiciones de medición
<p data-bbox="305 323 656 394">Difracción de Rayos X de Monocristal</p> 	<ul data-bbox="797 331 1383 1354" style="list-style-type: none">• Difractómetro marca Bruker, modelo Smart Apex, equipado con radiación de Mo ($\lambda=0.71073$ angstrom).• Difractómetro de Monocristal marca Bruker, modelo D8 Venture, con microfuentes de cobre y molibdenio de bajo consumo de energía. El equipo cuenta con un goniómetro de alta versatilidad y exactitud.• Una vez montado el cristal en una fibra de vidrio, se colectaron los datos de los cristales con el difractómetro Bruker SMART APEX con detector de área y un monocromador de grafito MoKα ($\lambda = 0.71073$) a temperatura ambiente. Las estructuras se refinaron usando el programa ShelXle. Los átomos diferentes al hidrógeno se encontraron por refinamiento sucesivo de matrices completas de mínimos cuadrados en F^2 y se refinaron con parámetros térmicos anisotrópicos. Los átomos de hidrógeno fueron localizados por mapas diferenciales de Fourier y se refinaron con parámetros térmicos fijos ($U = 1.2 U_{ij}$ (eq) para el átomo al cual está enlazado).
<p data-bbox="266 1472 695 1503">Espectroscopia en el Infrarrojo</p> 	<ul data-bbox="797 1472 1383 1503" style="list-style-type: none">• Espectrómetro FT-IR Brucker Tensor 27. <p data-bbox="748 1545 1383 1724">Se utilizó la técnica de <i>ATR</i> con punta de diamante, se requirió al menos de 2 a 3 mg de muestra, la medición se realizó en condiciones ambientales y para cada muestra se hizo un barrido en el infrarrojo de $450-4000\text{ cm}^{-1}$</p>



Resonancia Magnética Nuclear



- Bruker, Avance 300 MHz
- Bruker Fourier 300 MHz

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente. Aprox. 25 mg de la muestra se disolvieron dentro de un vial de 4 mL en 0.8 mL del disolvente deuterado correspondiente, la disolución se introdujo cuidadosamente a un tubo de resonancia de 8 pulgadas con ayuda de una jeringa. Posteriormente se montó el tubo en el equipo y se realizó la detección de los núcleos. Los desplazamientos químicos se dan en ppm. Los datos de ^1H se obtuvieron con respecto al TMS (0.00 ppm) como referencia.

Espectrometría de Masas



- Espectrómetro de masas Jeol, SX 102 A.

Se utilizó la técnica de *Impacto Electrónico* para esta técnica se requiere un mínimo de 5 mg de muestra pura y debe tener un peso molecular entre 1 y 800 Da, ser volátil (t. amb. - 250 °C) y termoestable.

Se utilizó perfluorokeroceno (PFK) como estándar de referencia

Punto de Fusión

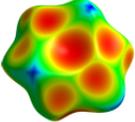


- Aparato Fischer-Jones marca Prendo, equipado con un termómetro de mercurio sin calibrar.

Aproximadamente 2 mg de muestra se pusieron entre dos cubreobjetos sobre la parrilla de calentamiento del equipo, se calentó la muestra desde la temperatura ambiente hasta observar su fundición aumentando la temperatura aproximadamente 1 °C por cada 5 s. Los valores no fueron corregidos.



Tabla 6. Softwares utilizados para el tratamiento de datos obtenidos por los equipos.

Software	Características	Uso
	ChemBioDraw Ultra 13.0 Cambridge Soft. (1986-2012), ChemBioDraw, (Ultra, Versión 13.0.0.3015) [software] Obtenido de: https://www.perkinelmer.com/es/category/chemdraw	Dibujar esquemas y mecanismos de reacción.
	CrystalExplorer University of Western Australia (2005-2019), CrystalExplorer, (Versión 17.5, Revisión f4e298a) [software]. Obtenido de: http://crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/	Identificar algunas interacciones intermoleculares mapeando superficies de Hirshfeld.
	GaussView 5.0.8 Roy D. Dennington II, Todd A. Keith y John M. Millan, Semichem, Inc. (2000-2008), Gaussian, Inc., (Versión 5.0.8) [software]. Obtenido de: https://gaussian.com/products/	Optimizar geometrías y generar mapas de potencial electrostático de moléculas propuestas para estudios teóricos.
	Mercury 4.2.0 Copyright CCDC (2001-2019), Mercury, (Versión 4.2.0) [software]. Obtenido de: http://www.ccdc.cam.ac.uk/mercury/	Estudiar las estructuras cristalinas midiendo distancias y ángulos dentro de los compuestos de coordinación obtenidos para entender el crecimiento del cristal.
	MestRenova Mestrelab Research S.L. (2018) MestRenova, (Versión 12.0.1-20560) [software]. Obtenido de: https://mestrelab.com/	Asignar señales de los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT, COSY, HSQC y HMBC.
	ShelXle C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick y B. Dittrich, (2008), ShelXle, (Versión de 64 bits, Revisión 949) [software]. Obtenido de: https://www.shelxle.org/shelx/eingabe.php	Refinar estructuras cristalinas de los compuestos de coordinación obtenidos.



1.2.1 SÍNTESIS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

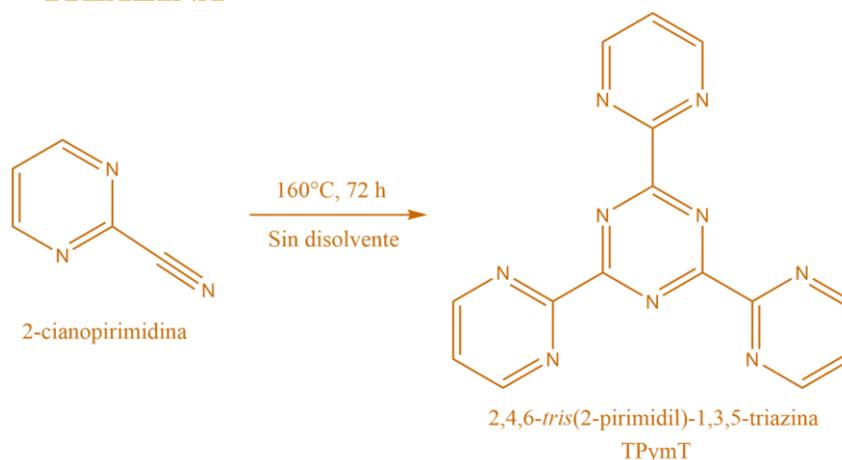


Figura 20. Reacción de ciclotrimerización de la 2-cianopirimidina para obtener la 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina.

Para llevar a cabo la síntesis de la 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina, se realizó una reacción de ciclotrimerización de la 2-cianopirimidina, **Figura 20**, el procedimiento de la síntesis fue el siguiente:

Reacción de ciclotrimerización de la 2-cianopirimidina.

En un matraz de bola se pesaron 9.81 mmol (1.0628g) de 2-cianopirimidina, el sólido se calentó hasta su fundición con una barra de agitación hasta 160°C por 72 h. El producto obtenido fue lavado con dietil éter (5x20 mL) para remover la materia prima que no reaccionó. (**R**= 18.29%). Los resultados de la caracterización del producto son: **Punto de Fusión:** >200°C, **IR-ATR:** C=N (1532.37 cm⁻¹), C-H (aromático) (3062.89 cm⁻¹), **EM (EI⁺):** m/z = 315, **RMN ¹H** (301 MHz, CDCl₃-*d*) δ 9.06 ppm (d, *J* = 4.9 Hz, 6H), 7.48 ppm (t, *J* = 9.8 Hz, 3H). Estos desplazamientos químicos coinciden con la literatura[43].

1.2.2 SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Pd^{II}(BPCAM)Cl]H₂O

Al hacer la reacción entre los metales Pd(II) y Pt(II) con el ligante TPymT en condiciones suaves para coordinar estos cationes al ligante, se obtuvo la hidrólisis de TPymT, lo que demuestra que Pd(II) y Pt(II) catalizan la reacción de hidrólisis del ligante, para pasar a *bis*(2-pirimidilcarbonil)amidato (BPCAM). Esto sucede también con los cationes de la primera serie de transición Cu(II) [3], Ni(II) [33] y Co(II) [35], como se muestra en el esquema de la **Figura 21**. Ya se ha reportado un estudio del compuesto de Pt(II) coordinado a TPymT[44] pero sin datos cristalográficos, e incluso se ha reportado la coordinación de un metal de transición pesado como Ag(I) a la molécula de TPymT[1].

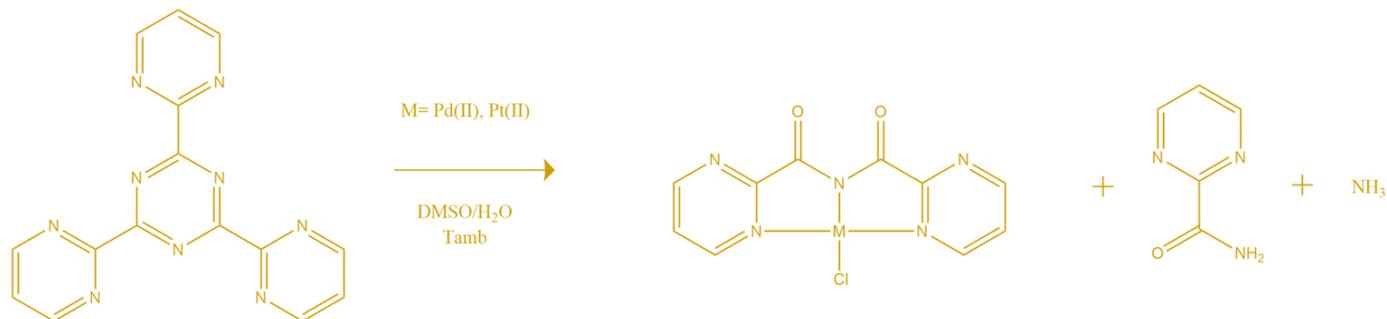


Figura 21. Reacción de hidrólisis de TPymT catalizada por Pd(II) y Pt(II).

El procedimiento experimental que generó el compuesto de coordinación Pd^{II}(BPCAM)Cl fue el siguiente:

En un vaso de precipitados de 25 mL se disolvieron, en 10 mL de H₂O, 0.29 mmol (0.0770 g) de *bis*(acetonitrilo)dicloro paladio(II), preparado previamente en el laboratorio. En otro vaso de precipitados se disolvieron en 20 mL de H₂O destilada en ebullición 0.10 mmol (0.0328 g) de 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina, esto se hace en caliente para aumentar la solubilidad del ligante. Una vez disuelto el ligante se mezclaron gota a gota ambas disoluciones en caliente e inmediatamente se formó un precipitado de color amarillo-naranja, en el mismo vaso se agregaron gotas de DMSO y se observó que el precipitado se iba disolviendo, se agregó el DMSO hasta la completa disolución del precipitado obteniendo una disolución amarillo claro, que se dejó evaporar lentamente hasta la aparición de cristales amarillos en forma de agujas que sirvieron para el estudio de difracción de rayos X de monocristal.

1.2.3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO [Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO

Para el compuesto de Pt(II) se llevó a cabo un procedimiento similar:

En un vaso de precipitados de 25 mL se disolvieron, en 10 mL de DMSO, 0.29 mmol (0.1000g) de *bis*(acetonitrilo)dicloro platino(II), preparado previamente en el laboratorio. En otro vaso de precipitados se disolvieron en 15 mL de DMSO en ebullición 0.12 mmol (0.0387g) de 2,4,6-*tris*(2-pirimidil)-1,3,5-triazina, esto se hace en caliente para aumentar la solubilidad del ligante. Una vez disuelto el ligante se mezclaron gota a gota ambas disoluciones en caliente y se formó lentamente un precipitado de color naranja, que se filtró a vacío, las aguas madres sirvieron para cristalizar el compuesto, después de varias semanas aparecieron cristales de color naranja oscuro que sirvieron para el estudio de difracción de rayos X de monocristal.



1.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

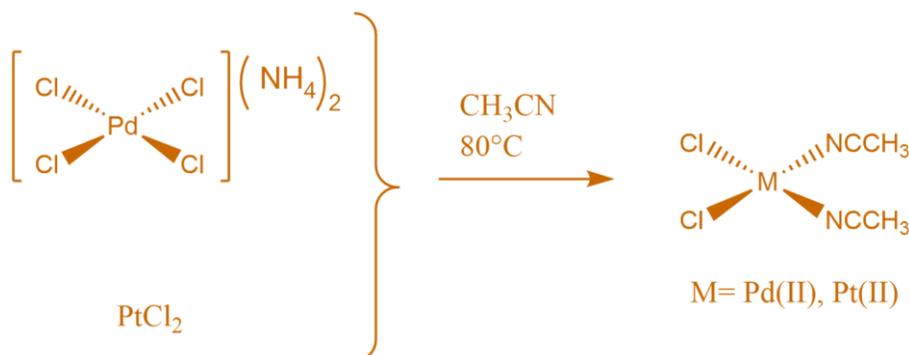


Figura 22. Síntesis de los compuestos bis(acetonitrilo)dicloropaladio(II) y bis(acetonitrilo)dicloroplatino(II).

Antes de realizar la reacción de coordinación entre los metales Pd(II) y Pt(II) con el ligante TPymT, primero se le coordinaron a estos metales moléculas de acetonitrilo, ya que estas moléculas funcionan como ligantes lábiles, lo que facilitará la posterior coordinación del ligante TPymT, además de que mejoró su solubilidad, ya que el PtCl_2 resultó poco soluble en las condiciones de reacción manejadas para la reacción de coordinación. Como compuestos de partida se utilizaron tetracloropaladato(II) de amonio y cloruro de platino(II), poniéndolos a reflujo de acetonitrilo, por 4 h para Pd(II) y 10 h para Pt(II), para generar los compuestos *bis(acetonitrilo)dicloropaladio(II)* y *bis(acetonitrilo)dicloroplatino(II)*, respectivamente, **Figura 22**.



1.3.1 LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

1.3.1.1 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

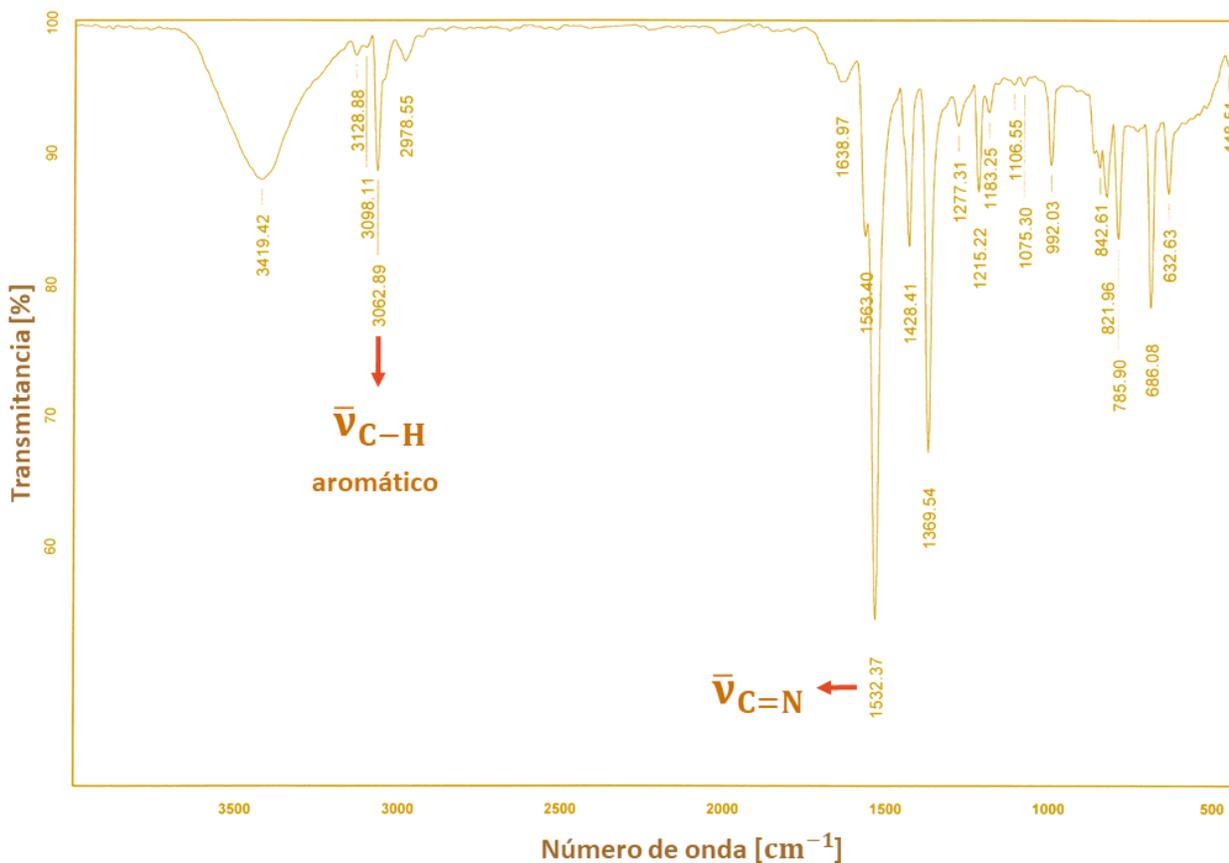


Figura 23. Espectro en el Infrarrojo del ligante TPymT.

Se pudieron identificar dos bandas características dentro del espectro en el Infrarrojo del ligante TPymT (**Figura 23**), una de ellas es la banda intensa del estiramiento C=N de los grupos pirimidina y triazina con un valor de $\bar{\nu} = 1532 \text{ cm}^{-1}$. La otra banda corresponde al estiramiento C-H de los anillos de pirimidina con un valor de $\bar{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$. Cabe destacar que la banda C≡N no aparece, lo que indica que la literatura es que esta banda debe aparecer entre $2240\text{-}2215 \text{ cm}^{-1}$ [45], por lo tanto se puede inferir que no hay restos de materia prima (2-cianopirimidina) en la muestra, y se pudo lograr la ciclotrimerización exitosamente.



1.3.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

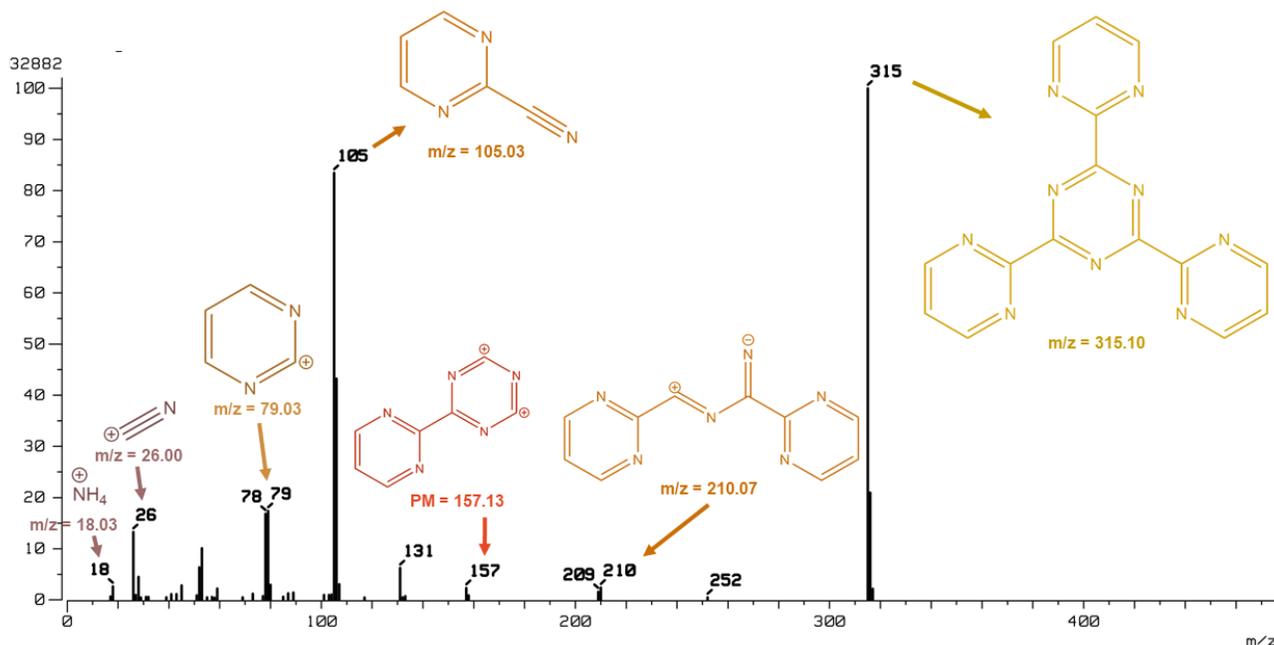


Figura 24. Espectro de masas del ligante TPymT.

El experimento de Espectrometría de Masas con la técnica de *Impacto Electrónico* (EI^+) (Figura 24) del ligante TPymT, muestra en el espectro que el ion molecular y el pico base coinciden y tienen una relación $m/z = 315$, este valor impar se debe a que el ligante tiene un número impar de átomos de nitrógeno. Los demás picos corresponden a las pérdidas lógicas al hacerse la fragmentación del ligante. El segundo pico más intenso corresponde con el peso molecular de la 2-cianopirimidina, al tener un tercio de la masa total del ligante TPymT, recordando que ésta fue la materia prima al hacer la reacción de ciclotrimerización para sintetizar al ligante TPymT. Después en intensidad de los picos sigue el ion pirimidinio con una relación $m/z = 79$. La relación m/z con valor de 26 corresponde al nitrilo ionizado que provenía de la 2-cianopirimidina. En menor intensidad se lograron identificar al ion amonio ($m/z = 18$), al ligante sin dos grupos pirimidina ($PM = 157.13$ g/mol) y un medio de la molécula del ligante TPymT ($m/z = 210.07$).

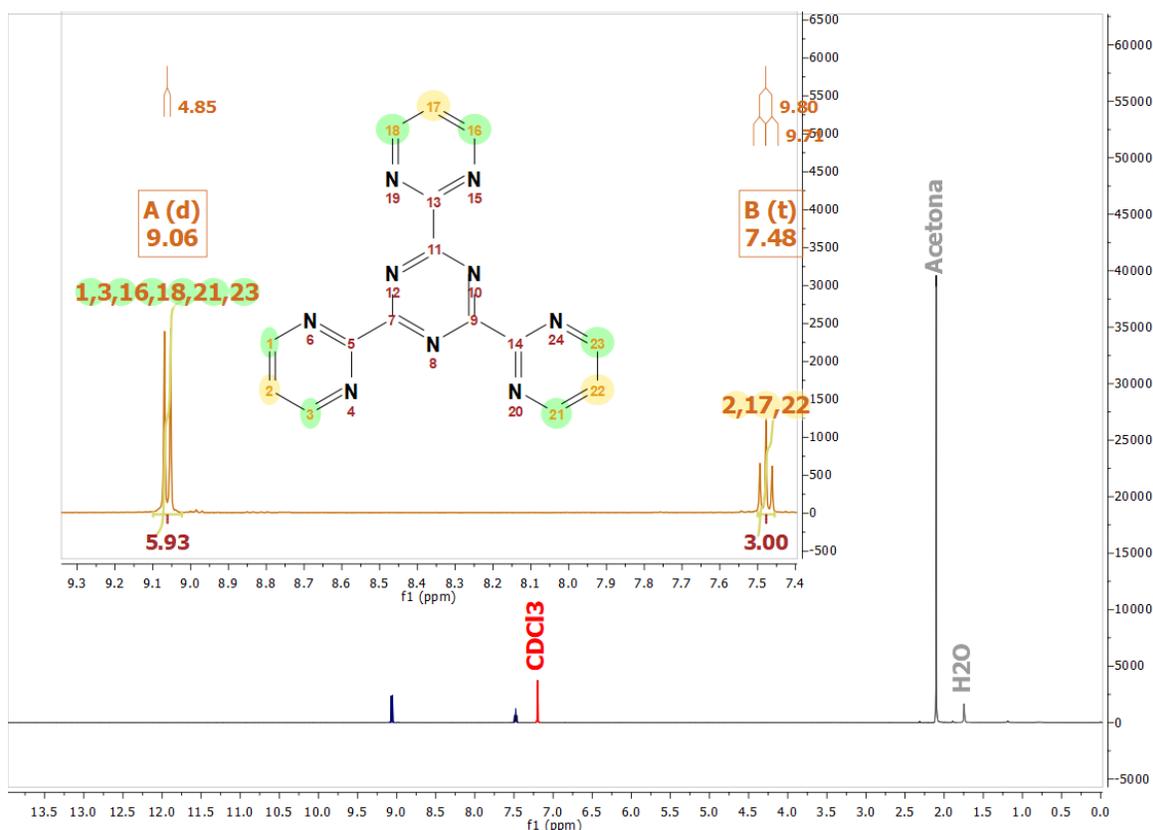
1.3.1.3 RESONANCIA MÁGNÉTICA NUCLEAR ^1H 

Figura 25. Espectro de RMN ^1H del ligante TPymT.

El espectro completo de RMN ^1H del ligante TPymT en la **Figura 25** muestra cinco señales, las señales a 1.75 y 2.10 ppm se asignaron como impurezas, agua y acetona respectivamente, esto se debe a que la muestra no estaba seca antes de hacer el experimento y por residuos de acetona al no secar adecuadamente el tubo de resonancia. Gottlieb y colaboradores[46] enlistan las trazas de disolventes como impurezas, para cada disolvente deuterado, identificando así estas señales. La señal resaltada en rojo a 7.20 ppm corresponde al disolvente deuterado CDCl_3 . En el espectro expandido se muestran dos señales, la señal A a 9.06 ppm es un doblete que integra para seis protones (5.93), y corresponden a los protones 1, 3, 16, 18, 21 y 23, (señalados en verde), estos protones son equivalentes dada la simetría de la molécula y su señal está desplazada a campo bajo debido a que están más desprotegidos al estar más cerca de los átomos de nitrógeno. La señal B a 7.48 ppm es un triplete que integra para tres protones, 2, 17 y 22, respectivamente, (señalados en amarillo).

1.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Pd^{II}(BPCAM)Cl]H₂O

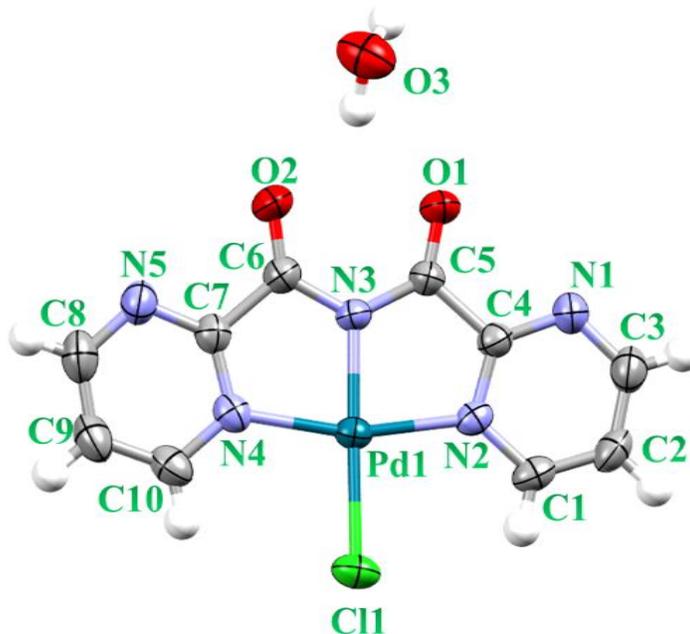


Figura 26. Unidad asimétrica del compuesto [Pd^{II}(BPCAM)Cl]H₂O, con elipsoides térmicas al 50% de probabilidad.

El compuesto cuya fórmula mínima es C₁₂H₈ClN₅O₂Pd, cristalizó en un sistema cristalino monoclinico, ($a = 18.736(3) \text{ \AA}$, $b = 6.9956(1) \text{ \AA}$, $c = 18.320(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.331(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) y tiene un grupo espacial C_{2/c}, ver **Tabla 7**. La unidad asimétrica ($Z' = 1$), **Figura 26**, consta de una molécula de agua y el compuesto de coordinación de Pd(II) con el ligante *bis*(2-pirimidilcarbonil)amidato (BPCAM) y un ion cloruro, teniendo una geometría de coordinación cuadrada plana, la carga 2+ del paladio se compensa con una carga -1 proveniente del N del grupo amidato y la carga -1 del cloruro, la **Tabla 8** y la **Tabla 9** muestran las distancias y ángulos de enlace dentro de la esfera de coordinación de la molécula. La celda unitaria ($Z=8$) contiene ocho moléculas del compuesto de coordinación, mostradas en la **Figura 27**. La **Figura 28** muestra la celda unitaria del compuesto con una visualización de los poliedros de coordinación, en donde se destaca la distorsión de la geometría cuadrada plana.

Tabla 7. Datos cristalográficos del compuesto [Pd^{II}(BPCAM)Cl]H₂O.

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₈ ClN ₅ O ₂ Pd	
Peso molecular	403.09 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C _{2/c}	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 18.736(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.9956(1) \text{ \AA}$	$\beta = 99.331(4)^\circ$
	$c = 18.320(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2369.4(6) Å ³	
Z	8	
Refinamiento		
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0340, w R2 = 0.1055	

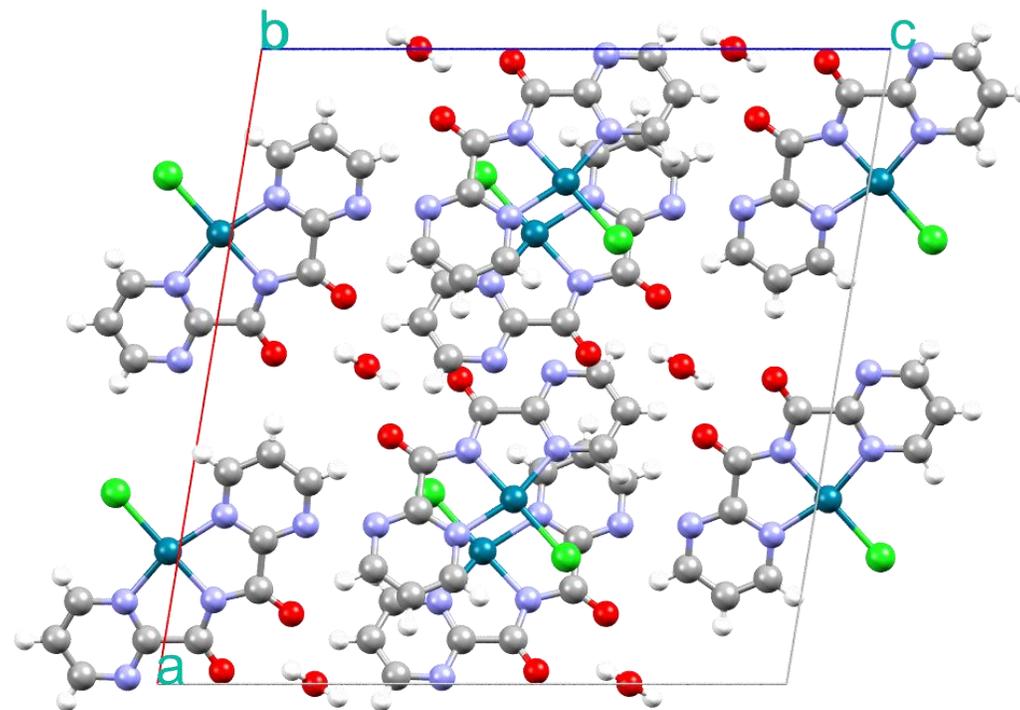


Figura 27. Celda unitaria del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ vista sobre el plano ac.

Tabla 8. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

Enlace	Distancia (Å)
Pd1-N2	2.013(3)
Pd1-N3	1.963(3)
Pd1-N4	2.031(3)
Pd1-Cl1	2.305(1)

Tabla 9. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

Enlace	Ángulo (°)
N3-Pd1-Cl1	178.98(8)
N4-Pd1-N2	163.51(1)
N3-Pd1-N2	81.97(1)
N3-Pd1-N4	81.54(1)
N4-Pd1-Cl1	99.48(9)
N2-Pd1-Cl1	97.01(9)

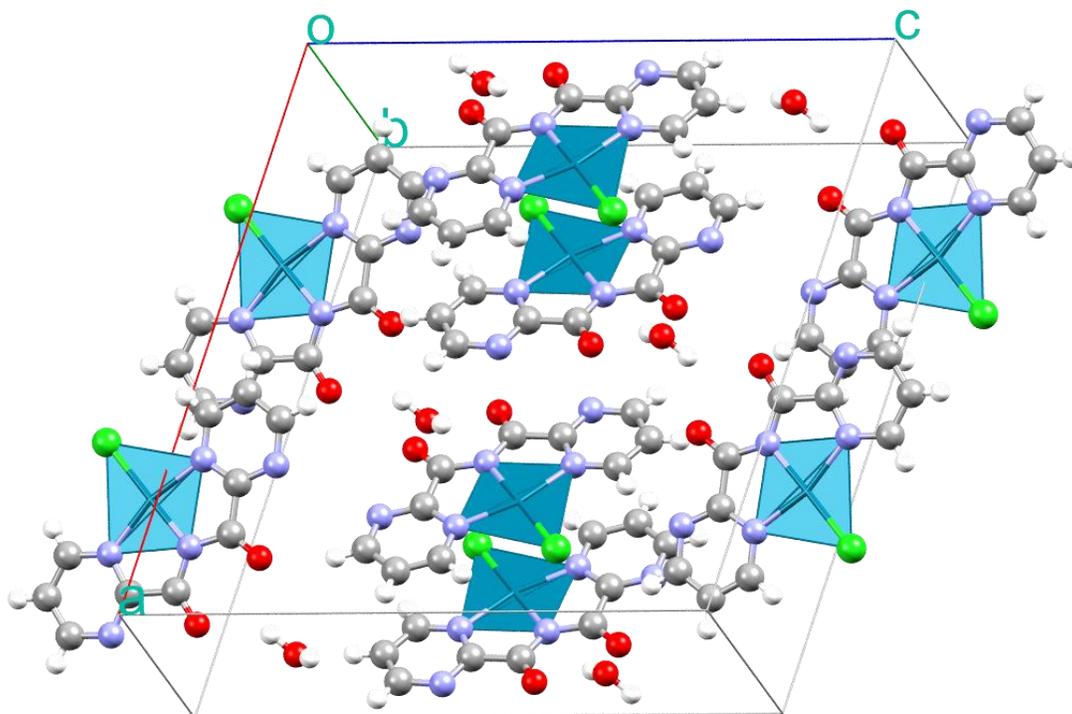


Figura 28. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

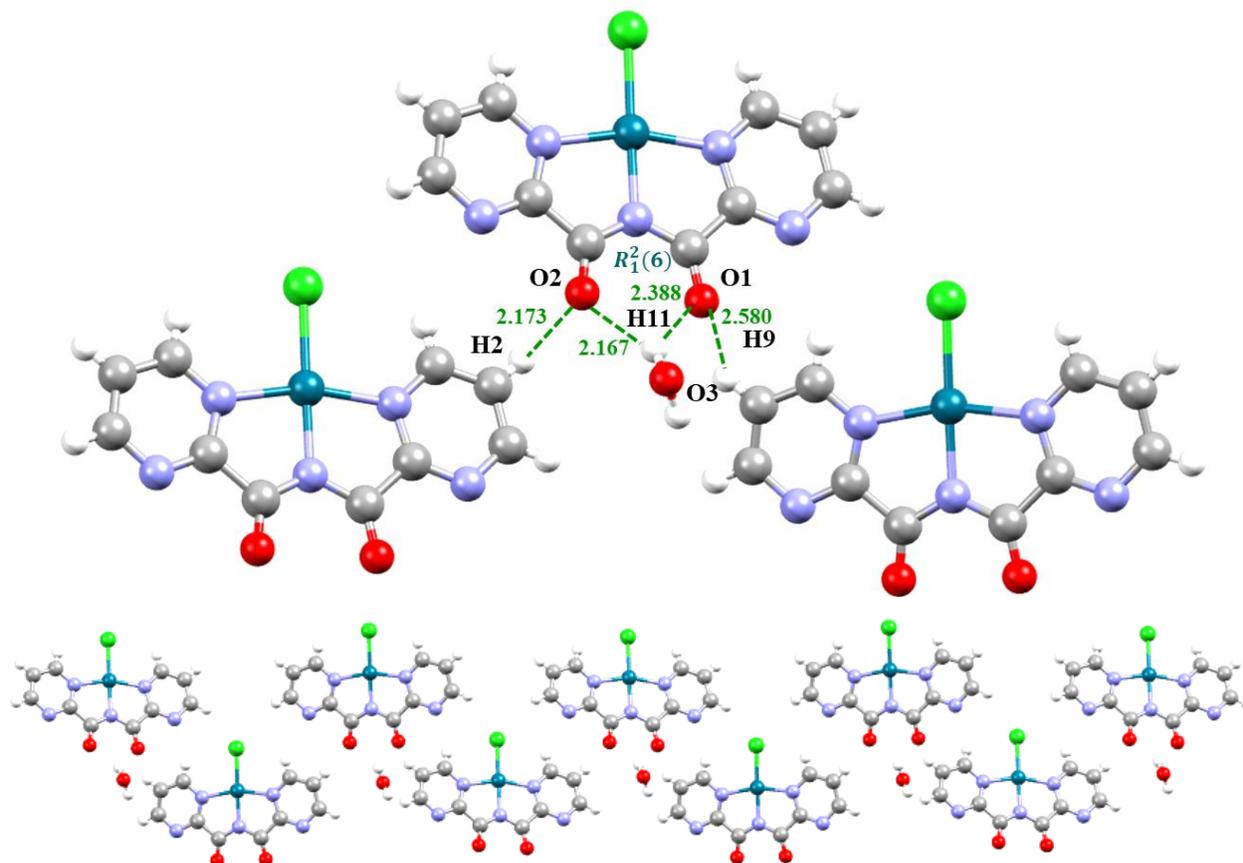


Figura 29. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles en el compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

El crecimiento del cristal está regido por las interacciones intermoleculares que se describirán a continuación.

Las primeras interacciones en una dirección son los enlaces de hidrógeno débiles entre los oxígenos O1 y O2 de los grupos amidato y los hidrógenos H9 y H2 de anillos pirimidínicos, con distancias de 2.173 y 2.580 Å, respectivamente. Estos dos oxígenos también interaccionan con la molécula de agua de cristalización, formando dos nuevas interacciones de enlace de hidrógeno débiles con distancias de 2.167 y 2.388 Å entre los oxígenos O2 y O1 y el H11, con un descriptor $R_1^2(6)$, como se muestra en la **Figura 29**.

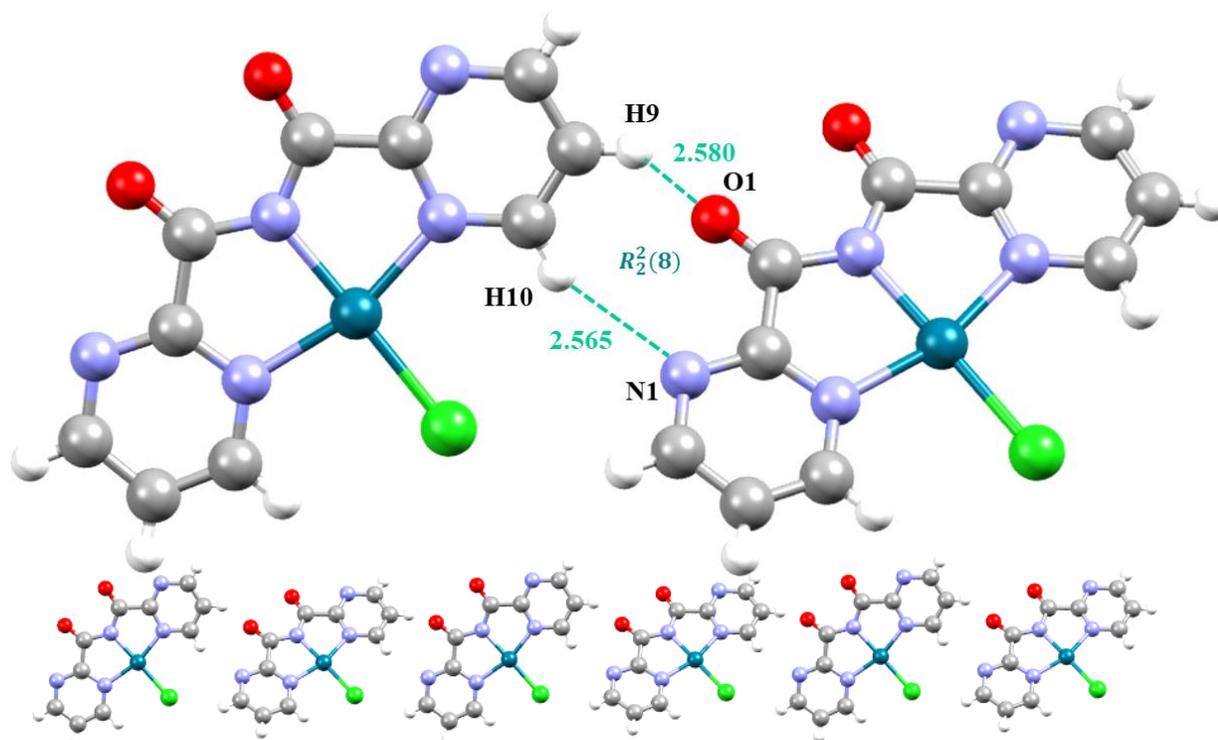


Figura 30. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles en el compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

Como segunda interacción en el crecimiento del cristal se tienen dos enlaces de hidrógeno débiles, en uno, el aceptor O1 del amidato interactúa con el H9 del anillo de pirimidina de otra molécula, a una distancia de 2.580 Å. En el otro enlace de hidrógeno débil participa como aceptor el N1 del anillo de pirimidina, aceptando al H10 de una molécula vecina, a una distancia de 2.565 Å. Estas interacciones tienen por descriptor: $R_2^2(8)$, **Figura 30**.

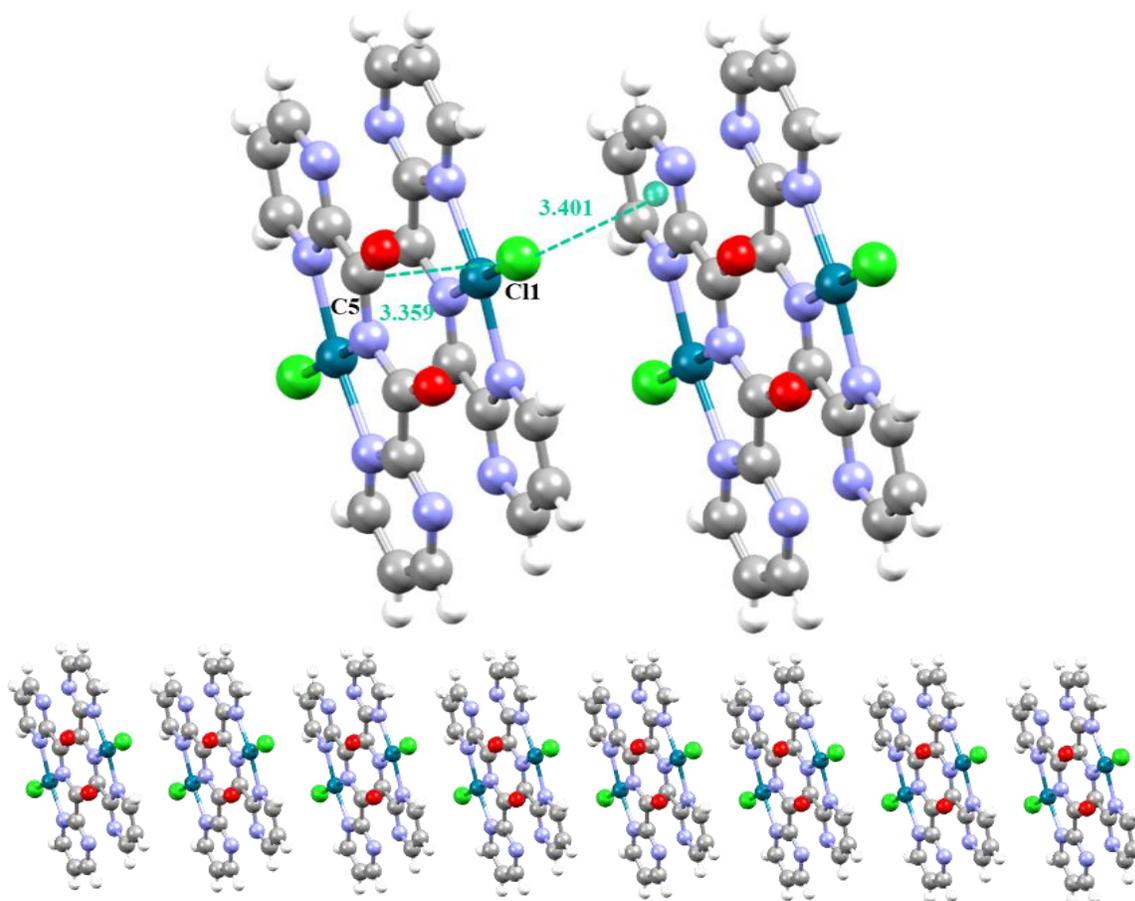


Figura 31. Cadena formada por interacciones $\text{Cl}\cdots\pi$ en el compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

Por último, el cristal crece a partir de una interacción $\text{Cl1}\cdots\pi$, en la cual el borde del halógeno, que contiene al agujero σ , con densidad de carga positiva, interacciona con la nube π del anillo de pirimidina a una distancia de 3.401 Å. Este átomo de Cl también interacciona con el C5; este carbono tiene una densidad de carga positiva al estar enlazado a dos átomos electroattractores, el oxígeno del carbonilo y el nitrógeno del amidato. La densidad de carga positiva de este carbono interacciona con el cinturón π del halógeno a una distancia de 3.359 Å, como se muestra en la **Figura 31**.

La **Figura 32** muestra la construcción del compuesto en las tres dimensiones (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

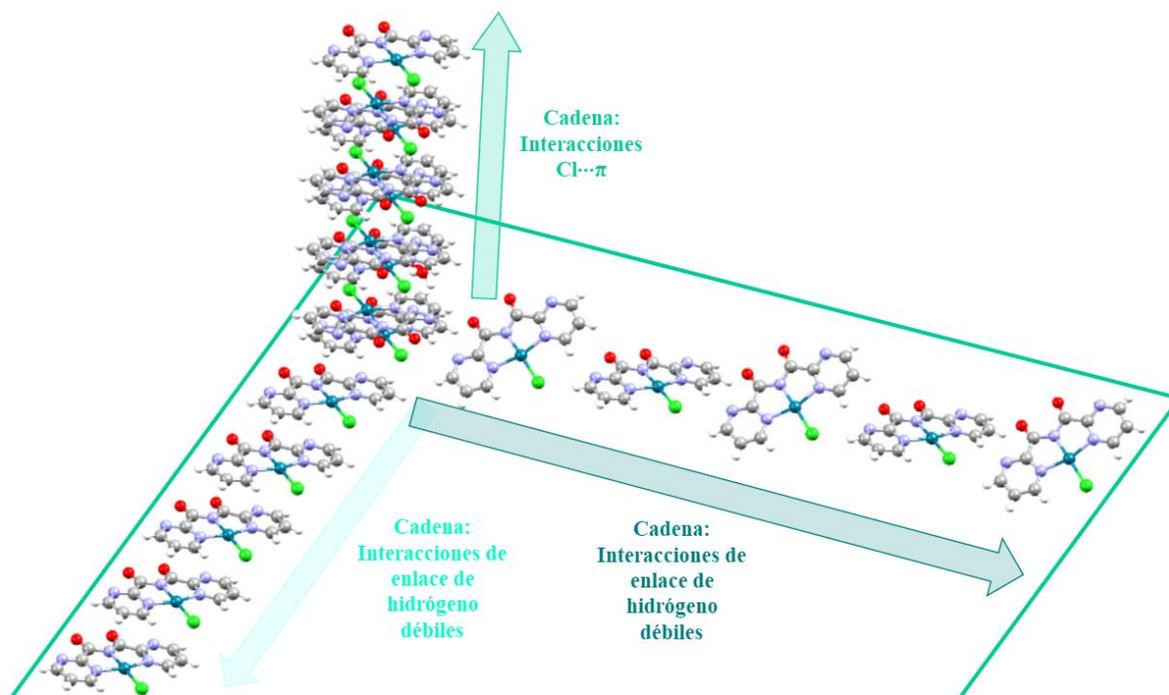


Figura 32. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$.

1.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO

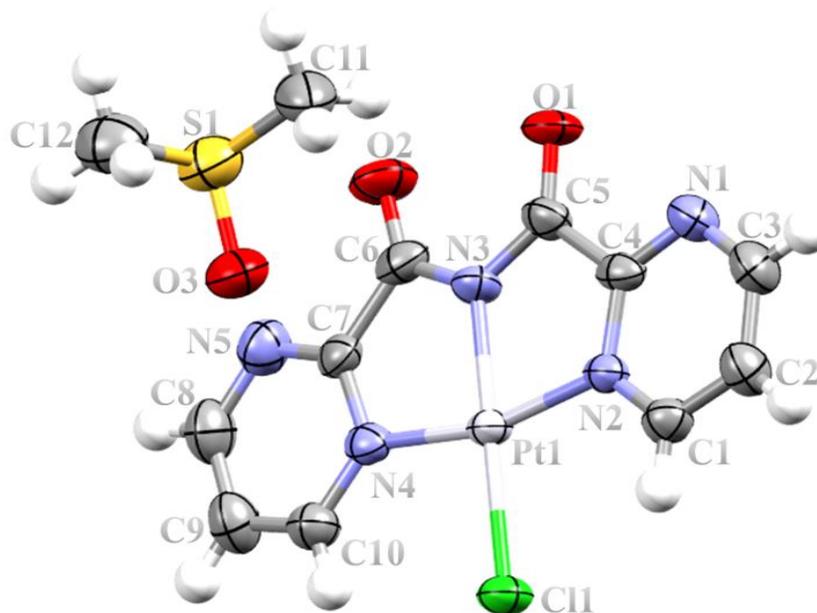


Figura 33. Unidad asimétrica del compuesto [Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO con elipsoides térmicas al 50% de probabilidad.

Este compuesto tiene como fórmula mínima C₁₂H₁₂ClN₅O₃PtS cristalizó en un sistema cristalino monoclinico, ($a = 12.559(8) \text{ \AA}$, $b = 7.327(4) \text{ \AA}$, $c = 18.127(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.637(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) con un grupo espacial P2_{1/n}, ver **Tabla 10**. La unidad asimétrica ($Z' = 1$) está compuesta por el compuesto de coordinación cloro bis(2-pirimidilcarbonil)amidato de paladio(II) y una molécula de dimetilsulfóxido, **Figura 33**. Dentro de la celda unitaria ($Z=4$) se tienen cuatro moléculas del compuesto de coordinación, **Figura 34**. El Pt(II) estabiliza su carga al estar enlazado al ligante BPCAM, el cual tiene un átomo de nitrógeno con valencia -1, que se encuentra justo en medio de los dos carbonilos en la molécula, esta carga se encuentra en resonancia con estos dos grupos carbonilo por efectos de conjugación, el Pd(II) también esta enlazado a un anión cloruro y de esta forma las cargas dentro de la molécula se encuentran compensadas.

Tabla 10. Datos cristalográficos del compuesto [Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO.

Fórmula empírica	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₁₀ O ₆ Pt ₂ S ₂	
Peso molecular	1073.73 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	P2 _{1/n}	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 12.559(8) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.327(4) \text{ \AA}$	$\beta = 109.637(2)^\circ$
	$c = 18.127(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	1570.95(2) \AA^3	
Z	4	
Refinamiento		
R [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0544, w R2 = 0.1251	

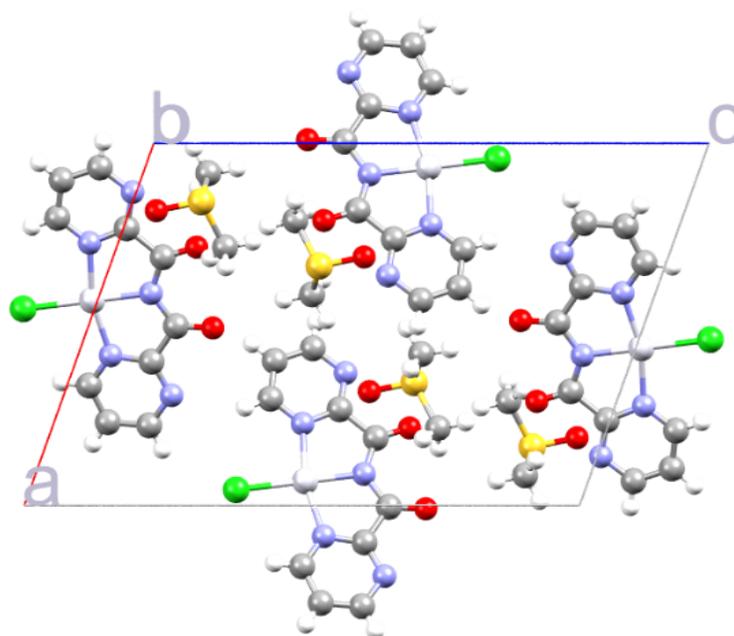


Figura 34. Celda unitaria del compuesto $[Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO$ vista sobre el plano ac.

La geometría del compuesto de coordinación de Pt(II) resultó ser cuadrada plana lo que corresponde con lo habitual para los compuestos de coordinación de Pt(II), este catión se coordina al ligante bpca a través de los pares libres de tres átomos de nitrógeno, la cuarta posición sobre el plano la ocupa un ion cloruro proveniente de la sal de Pt(II) de partida. La **Tabla 11** y la **Tabla 12** muestran las distancias y ángulos de enlace dentro de la esfera de coordinación del compuesto. La **Figura 35** muestra la celda unitaria con centros metálicos en forma de poliedros de coordinación, en donde destaca la distorsión de la geometría cuadrada plana.

Tabla 11. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO$.

Enlace	Distancia (Å)
Pt1-N2	1.999(8)
Pt1-N3	1.975(7)
Pt1-N4	2.009(8)
Pt1-Cl1	2.319(3)

Tabla 12. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO$.

Enlace	Ángulo (°)
N3-Pt1-Cl1	179.6(3)
N4-Pt1-N2	164.8(3)
N3-Pt1-N2	82.9(3)
N3-Pt1-N4	81.9(3)
N4-Pt1-Cl1	98.1(2)
N2-Pt1-Cl1	97.1(2)

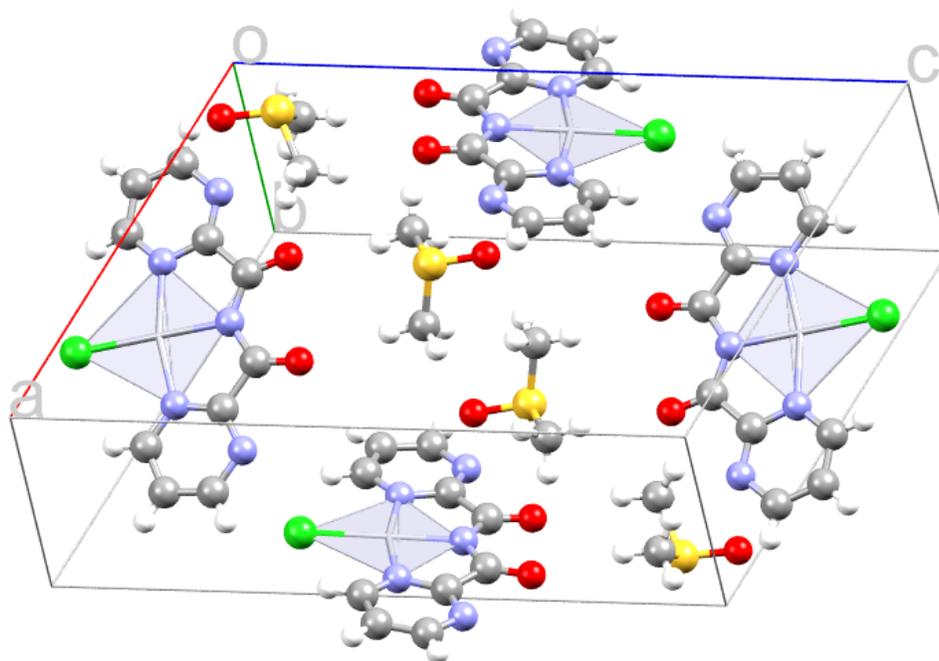


Figura 35. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $[Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO$.

A continuación se describirá la estructura cristalina del compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$.

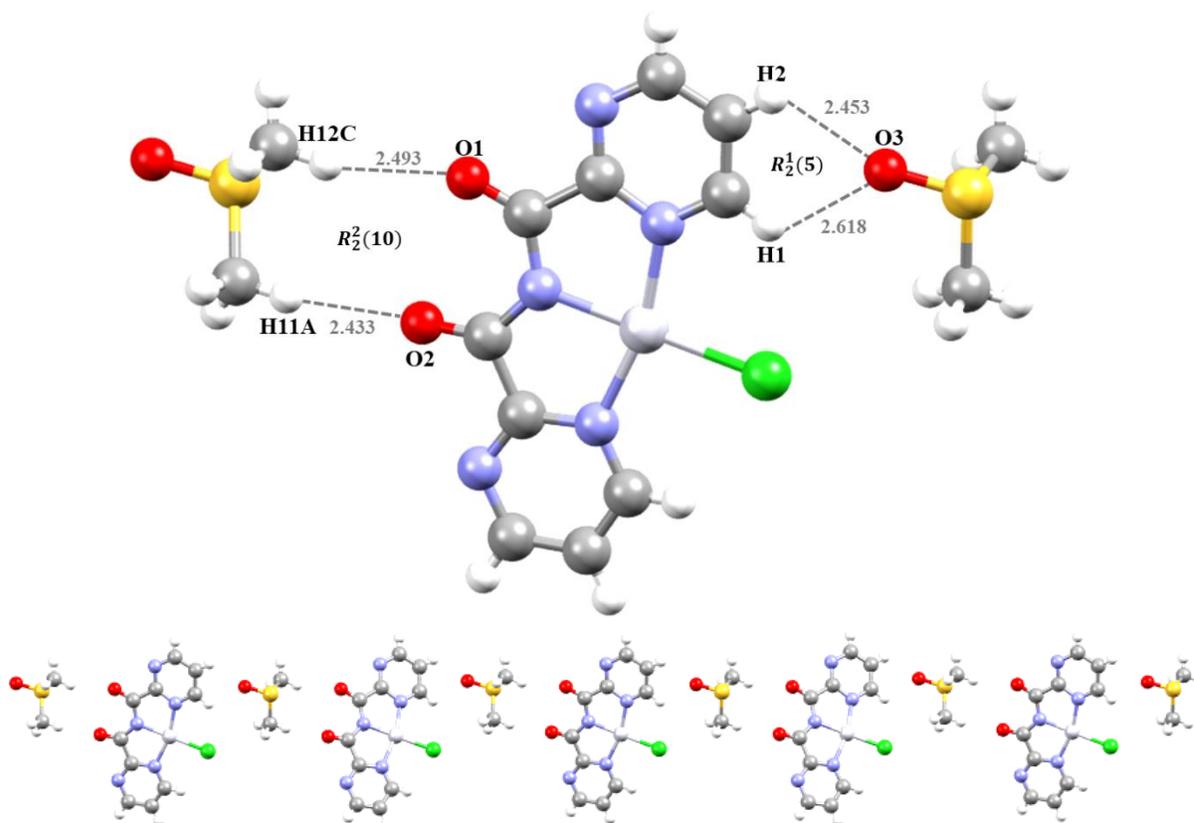


Figura 36. Cadena formada por enlaces de hidrógeno débiles en el compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$.

Existen dos interacciones de enlace de hidrógeno débiles. La primera, con descriptor $R_2^2(10)$, se da entre los hidrógenos H12C y H11A de la molécula de DMSO, y los oxígenos O1 y O2 de los grupos carbonílicos del compuesto de coordinación. Estas interacciones tienen distancias de 2.493 y 2.433 Å. El segundo enlace de hidrógeno con descriptor $R_1^1(5)$, se da entre el O3 de la molécula de DMSO que actúa como aceptor de los hidrógenos H1 y H2 de uno de los anillos pirimidínicos del compuesto de coordinación, con distancias de 2.618 y 2.453 Å, respectivamente, como se aprecia en la **Figura 36**.

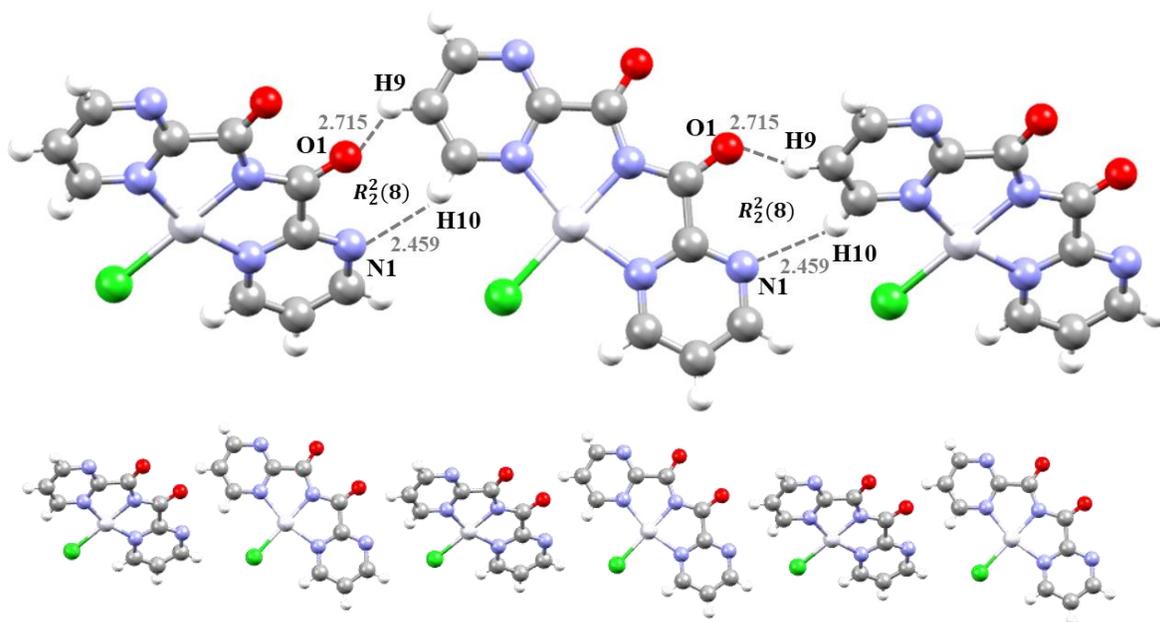


Figura 37. Segunda cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles en el compuesto $[\text{Pt}^{\text{III}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$.

Otras interacciones involucradas en el crecimiento del cristal son dos enlaces de hidrógeno débiles que tienen por descriptor $R_2^2(8)$. El O1 de un carbonilo actúa como aceptor del H9 de un anillo pirimidínico vecino, algo similar sucede entre el N1 y el H10 de las mismas moléculas, estas interacciones tienen distancias de 2.715 y 2.459 Å, respectivamente. La **Figura 37** muestra lo descrito anteriormente.

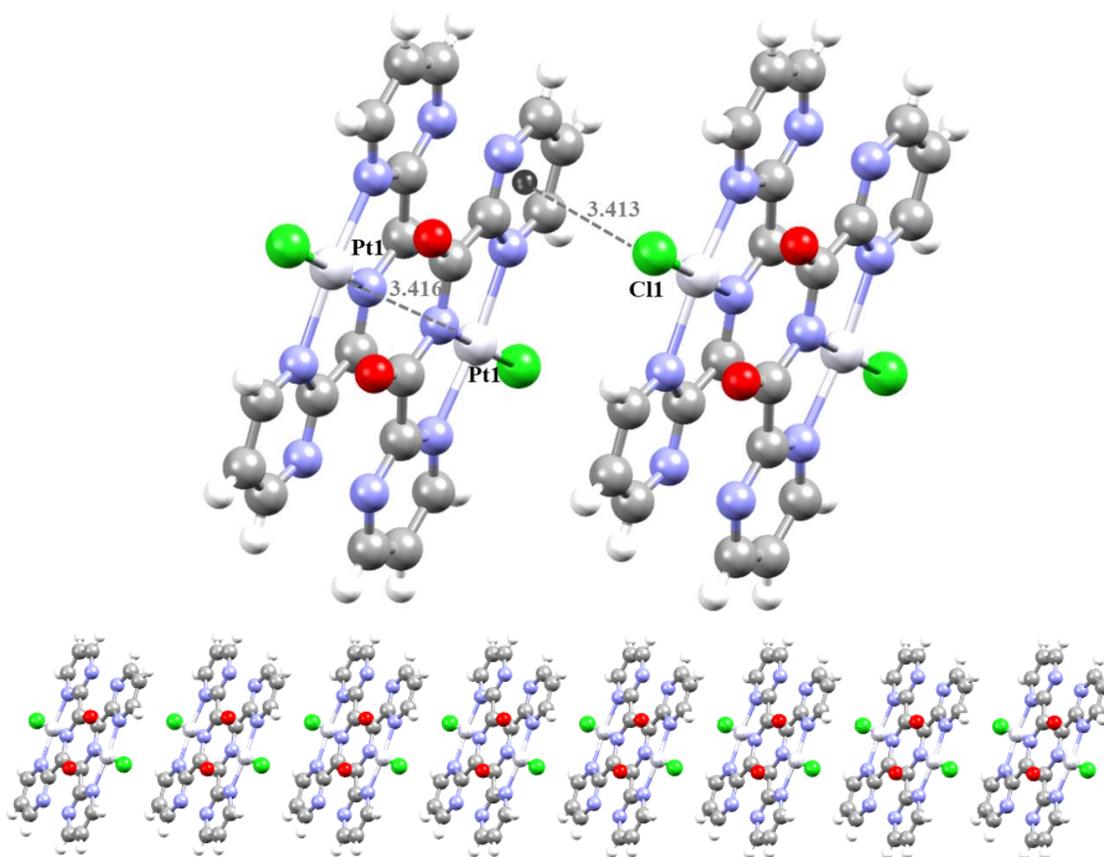


Figura 38. Cadena formada por interacciones Pt-Pt y Cl $\cdots\pi$ en el compuesto [Pt^{II}(BPCAM)Cl]DMSO.

En otra dirección, el crecimiento del cristal está determinado por dos interacciones en donde participa el Pt(II). En la primera, hay una interacción Pt \cdots Pt de 3.416(5) Å, esta distancia está dentro de la reportada dentro de la base cristalográfica de Cambridge la cual en 2001 mostró 105 estructuras con interacción Pt \cdots Pt cuya distancia está entre 3-3.5 Å[47]. La segunda interacción se da entre la nube π del anillo de pirimidina y el agujero σ del Cl1, con una distancia de 3.413 Å, como se muestra en la **Figura 38**.

La **Figura 39** muestra un resumen de todas las interacciones anteriormente mencionadas (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

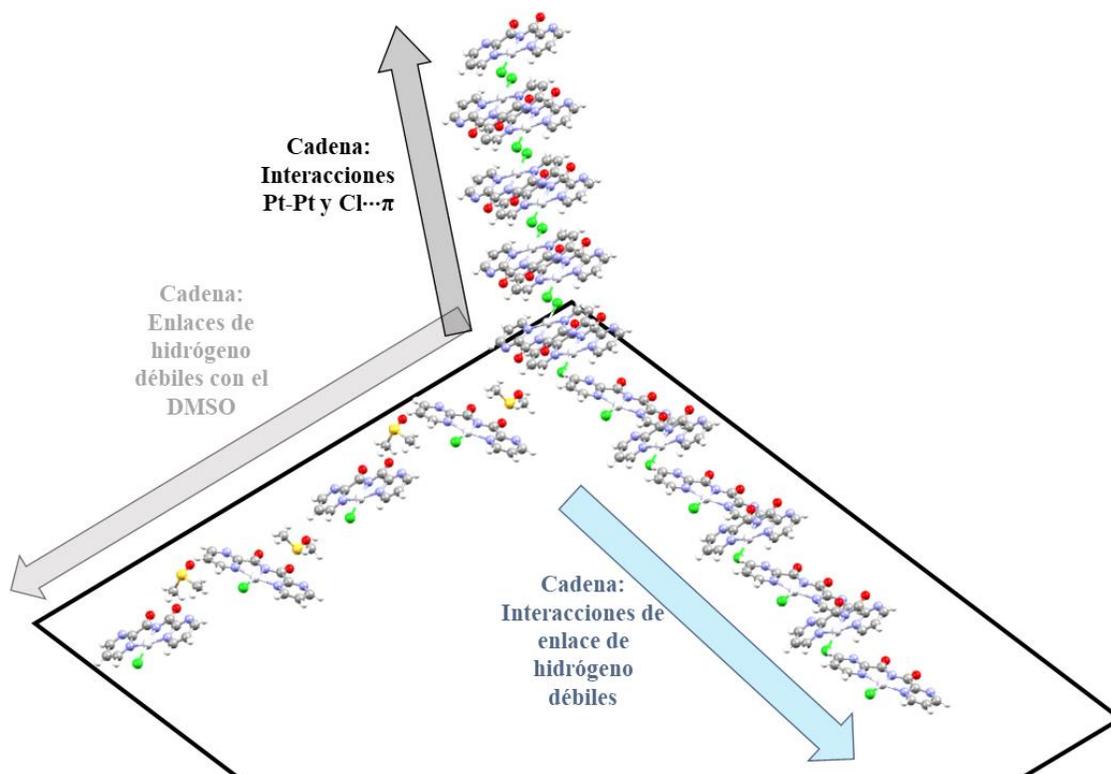


Figura 39. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$.

1.4 DISCUSIÓN

1.4.1 EXPLICACIÓN DE LA HIDRÓLISIS DEL LIGANTE 2,4,6-TRIS(2-PIRIMIDIL)-1,3,5-TRIAZINA

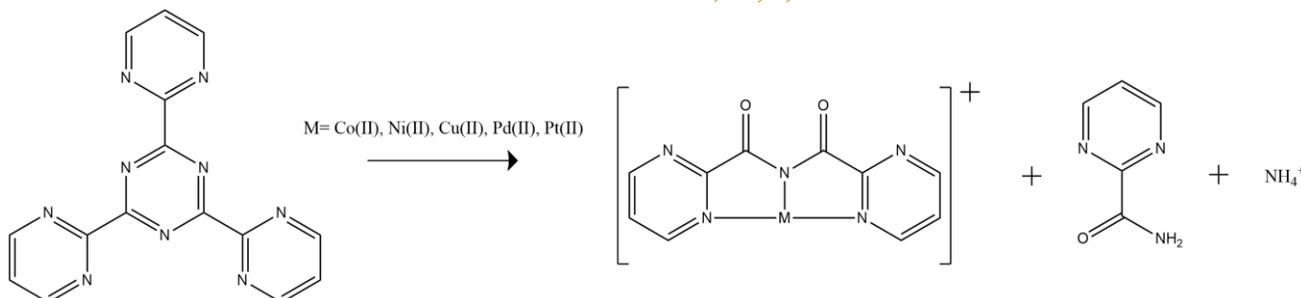


Figura 40. Esquema general de la reacción de hidrólisis de TPymT.

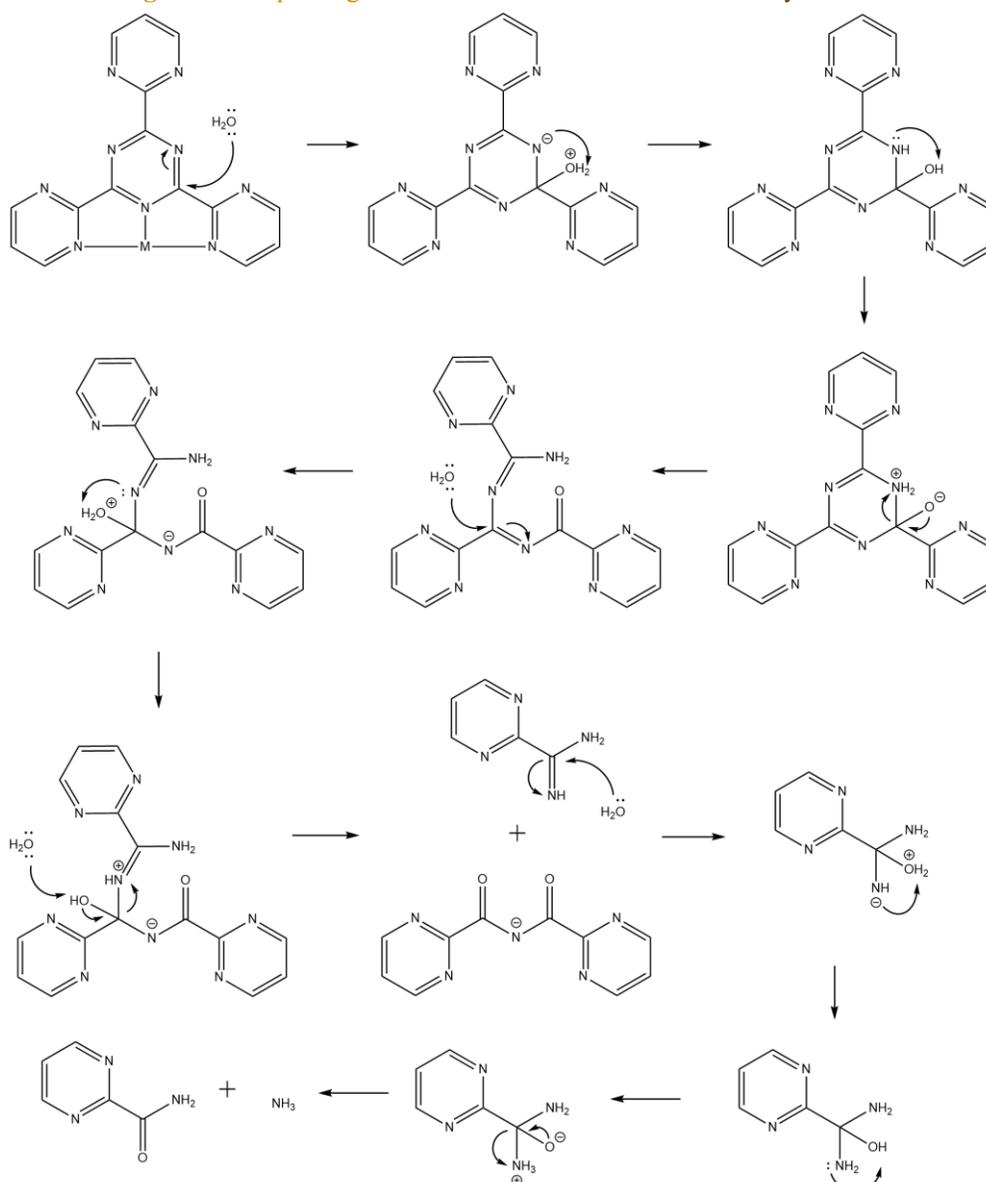


Figura 41. Mecanismo de reacción propuesto para la hidrólisis de TPymT.

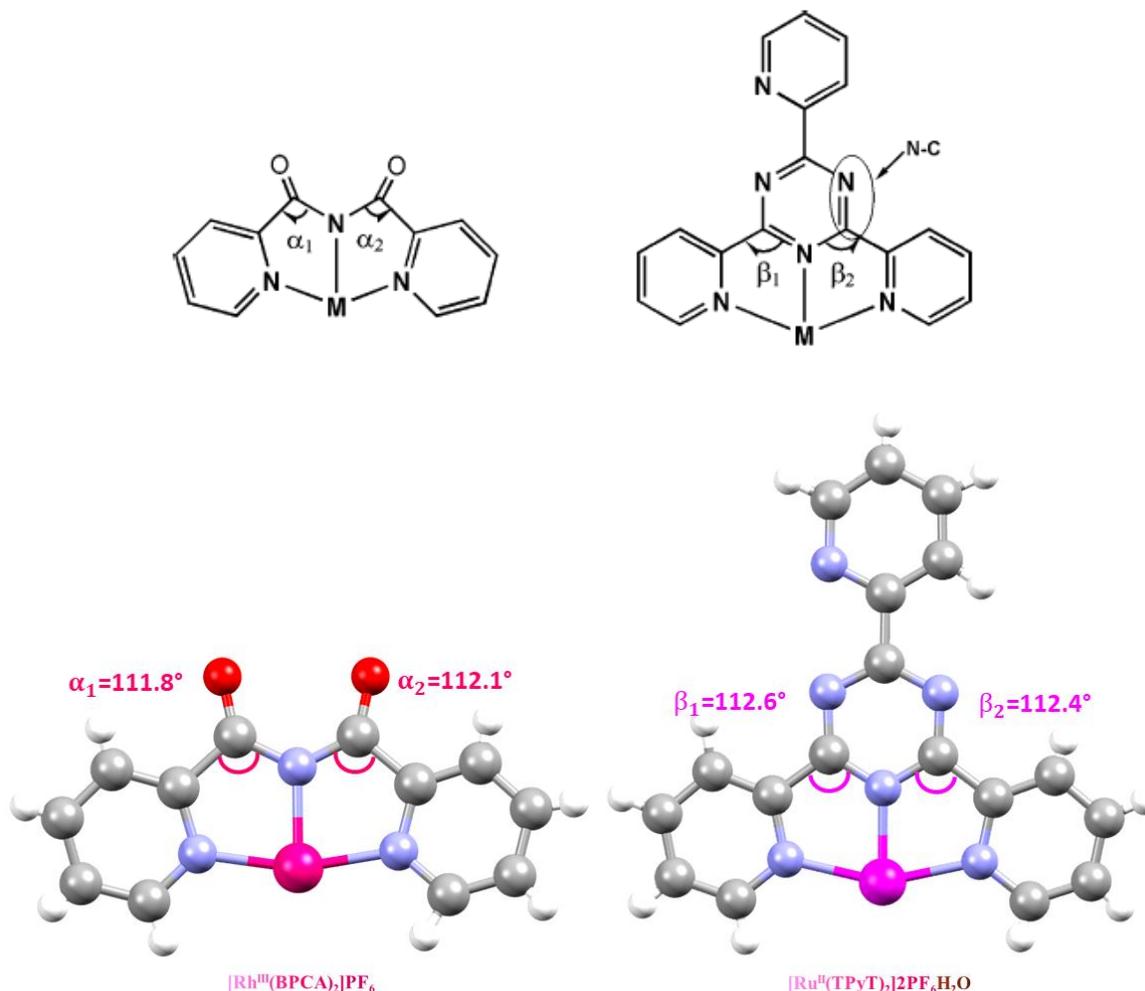


Figura 42. (Arriba) Ángulos α_1 , α_2 , β_1 y β_2 señalados en TPyT (abajo) los mismos ángulos señalados en compuestos de Ru(II) y Rh(III).

Como se vio anteriormente, la reacción de hidrólisis de TPymT (**Figura 40**) está reportada con cationes metálicas de la primera serie de transición como Cu(II), Ni(II) y Co(II). Estudios de la hidrólisis promovida por Cu(II) con un ligante muy parecido al que usamos, la 2,4,6-*tris*(2-piridil)-1,3,5-triazina (TPyT)[48], [49] sugerían que la hidrólisis de este ligante se debía a que el metal inducía la deformación de los ángulos β_1 y β_2 , y la distancia C=N del anillo de triazina, señalados en la **Figura 42**, lo que facilita el ataque nucleofílico de la molécula de agua al carbono de la triazina para que se dé la hidrólisis, como se ve en el mecanismo de reacción propuesto de la **Figura 41**, sin embargo, la hidrólisis no se observó en un compuesto de Ru(II), que presenta ángulos β_1 y β_2 similares a los ángulos α_1 y α_2 de un compuesto de Rh(III) que sí presentó hidrólisis de TPyT (**Figura 42 abajo**). Por lo que llegaron a la conclusión de que la hidrólisis de TPyT se daba principalmente por el efecto de electroatracción del metal al ligante, ya que, a pesar de que Ru(II) y Rh(III) son isoelectrónicos (sistemas d^6), Ru(II) puede formar enlaces π con una mejor retrodonación metal-ligante en ligantes insaturados que Rh(III), esto ayuda a incrementar la densidad electrónica del anillo de triazina, compensando un poco la electroatracción en los enlaces σ [4].

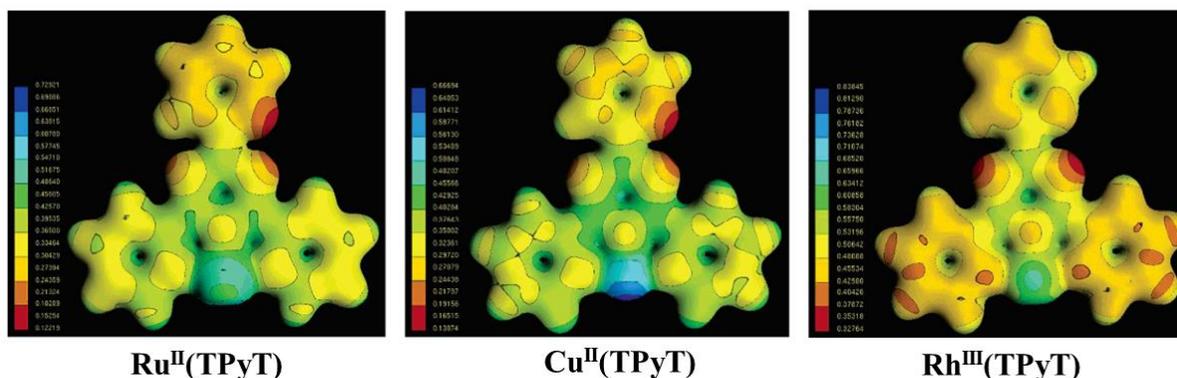


Figura 43. Mapas de potencial electrostático para los compuestos Ru^{II}(TPyT), Cu^{II}(TPyT) y Rh^{III}(TPyT), con (G03-B3LYP).

Tabla 13. Resultados del cálculo de los compuestos M(TPyT).

Propiedad	Ru ^{II} (TPyT)	Cu ^{II} (TPyT)	Rh ^{III} (TPyT)
Orden de enlace C-N calculado	1.18	1.15	1.09
Carga parciales de Mulliken de los C susceptibles al ataque nucleofílico	0.48645 0.48976	0.50276 0.50360	0.51946 0.52225
Distancia C-N [Å]	1.30878 1.31239	1.31296 1.31744	1.32949 1.32995
Ángulo β ₁ [°]	113.325	112.512	114.239
Ángulo β ₂ [°]	113.081	112.169	114.253

Para apoyar esta idea, en otro estudio teórico[50] decidieron mapear el potencial electrostático de complejos de Ru(II), Cu(II) y Rh(III) con TPyT, optimizando las distancias y ángulos de compuestos similares, como se ve en la **Figura 43**, La densidad electrónica del anillo de triazina del compuesto Cu^{II}(TPyT) está coloreada más hacia el verde oscuro, lo que indica una baja densidad electrónica, favoreciendo así la hidrólisis, mientras que el anillo de triazina del compuesto Ru^{II}(TPyT) está coloreado hacia el verde claro, indicando que tiene más densidad electrónica, lo que no promueve la hidrólisis, estos resultados coinciden con lo visto experimentalmente. La **Tabla 13** muestra los resultados de los cálculos teóricos de los compuestos M(TPyT), el orden de enlace del enlace C-N del anillo de triazina del ligante TPyT es de 1.36, con respecto al orden de enlace de los compuestos M(TPyT), éste va disminuyendo de Ru(II) a Rh(III), indicando que ese enlace está perdiendo más densidad electrónica en el compuesto de Rh(III), además el compuesto Rh^{III}(TPyT) tiene las cargas atómicas de Mulliken de los carbonos susceptibles a la hidrólisis más positivas, lo que quiere decir que tienen menos densidad electrónica. La distancia C-N en Rh^{III}(TPyT) es más larga lo que es consistente al tener un orden de enlace más chico. Todos estos resultados logran dar una tendencia de que la hidrólisis es más favorable en:

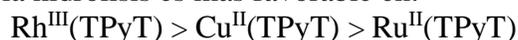




Tabla 14. Comparación general de todos los compuestos reportados en la base de datos cristalográfica de Cambridge con el ligante TPymT y su hidrólisis.

Catión	Compuesto	Electrones d	N.C.	Radio de van der Waals [Å][51]	Radio iónico en cristales [Å][52]	Radio covalente [Å][53]	Clasificación de acidez en la escala de Pearson[31]	Distancia C=N [Å]	Ángulo α_1, α_2 [°]	Ángulo β_1, β_2 [°]
	TPymT							1.337, 1.337		114.19, 114.20
Fe ²⁺	E	6	6		0.92	Fe= 1.52	Intermedio	1.329, 1.323		111.0, 111.99
Co ²⁺		7	6		0.79	Co= 1.26	Intermedio			
Co ³⁺	D	6	6		0.685		Duro		109.75, 109.46, 110.03, 109.71	
Ni ²⁺	C	8	6	Ni= 1.63	0.83	Ni= 1.24	Intermedio		111.95, 110.99, 111.15, 110.74	
Cu ²⁺	A	9	5	Cu= 1.4	0.79	Cu= 1.32	Intermedio		110.62, 110.08	
Pd ²⁺	Sintetizado	8	4	Pd= 1.63	0.78	Pd= 1.39	Blando		110.43, 111.07	
Pd ²⁺			6		1.00		Blando			
Ag ⁺	G	10	6	Ag= 1.72	1.29	Ag= 1.45	Blando	1.303, 1.273		120.68, 116.67
Ag ⁺	H		5		1.23		Blando	1.339, 1.341		118.61, 117.97
Ag ⁺	H		4		1.16		Blando	1.325, 1.330		117.58, 117.13
Cd ²⁺	I	10	7	Cd= 1.58	1.17	Cd= 1.54	Blando	1.330, 1.335		117.69, 116.99
Pt ²⁺	Sintetizado	8	4	Pt= 1.72	0.74	Pt= 1.36	Blando		111.27, 111.21	
Pt ²⁺			6		0.94		Blando			
Hg ²⁺	J	10	5	Hg= 1.55	1.10	Hg= 1.32	Blando	1.329, 1.325		117.59, 116.07
Pb ²⁺	K		9	Pb= 2.02	1.49	Pb= 1.46	Intermedio	1.337, 1.333		118.26, 117.11



En el caso de nuestro ligante (2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina, TPymT), se compararon los ángulos β_1 y β_2 del anillo de triazina del ligante contra los ángulos β_1 y β_2 de los compuestos que no presentaron hidrólisis. También se compararon los ángulos β_1 y β_2 del ligante contra los ángulos α_1 y α_2 de los compuestos que sí presentaron hidrólisis, todo esto para determinar si la tensión angular del ligante TPymT tuvo repercusión en su hidrólisis, en la **Tabla 14**, se resumen todos los valores.

Para los ángulos α_1 y α_2 , del ligante BPCAM, en todos los compuestos que sí presentaron hidrólisis, los ángulos son en promedio, uno o tres grados más cerrados que los ángulos β_1 y β_2 del ligante TPymT, esto indicaría que una vez que se coordinan al ligante los metales Cu(II), Ni(II) y Co(II), cierran los ángulos de éste, haciendo el ataque nucleofílico del agua al carbono de la triazina sea más fácil, favoreciendo la hidrólisis. De igual forma, como se ve en la tabla, estos metales son ácidos de Lewis intermedios y tienen los radios de van der Waals, radios iónicos en cristales reportados y radios covalentes más pequeños. En el caso de Co(II), que se oxidó a Co(III), éste es un ácido de Lewis duro y posee los ángulos α_1 y α_2 más cerrados de todos, cerrando hasta 5° los anillos de pirimidina.

Algo curioso sucede con Fe(II), a pesar de que se considera ácido de Lewis intermedio, no hidrolizó al ligante, y los ángulos β_1 y β_2 del compuesto resultante son hasta 3° más cerrados con los del ligante TPymT, comportamiento que sólo se observa en los metales que sí presentaron hidrólisis.

Los ángulos β_1 y β_2 de los compuestos que no presentaron hidrólisis de Ag(I), Cd(II), Hg(II) y Pb(II) reportan ángulos β_1 y β_2 en promedio 3° más abiertos que los del ligante TPymT, (el compuesto G de Ag(I) reporta una abertura de hasta 6°). Ag(I), Cd(II), Hg(II), se clasifican como ácidos de Lewis blandos y tienen los radios de van der Waals, radios iónicos en cristales reportados y radios covalentes más grandes, se entiende por esto que, al coordinarse estos cationes al ligante, el ataque nucleofílico de la molécula de agua al carbono de la triazina no es favorable, debido a que los ángulos entre los anillos de pirimidina son más abiertos. Con respecto a sus distancias C=N, no varían significativamente con respecto a la distancia C=N del ligante TPymT.

Por su parte, Pd(II) y Pt(II), si hidrolizaron al ligante, a pesar de que se clasifican como ácidos de Lewis blandos. Sin embargo, sus radios iónicos reportados en cristales (Pd(II) = 0.78 Å, Pt(II) = 0.74 Å) son más parecidos a los de los ácidos de Lewis intermedios, para un número de coordinación de cuatro, el cual se presentó en los compuestos sintetizados.

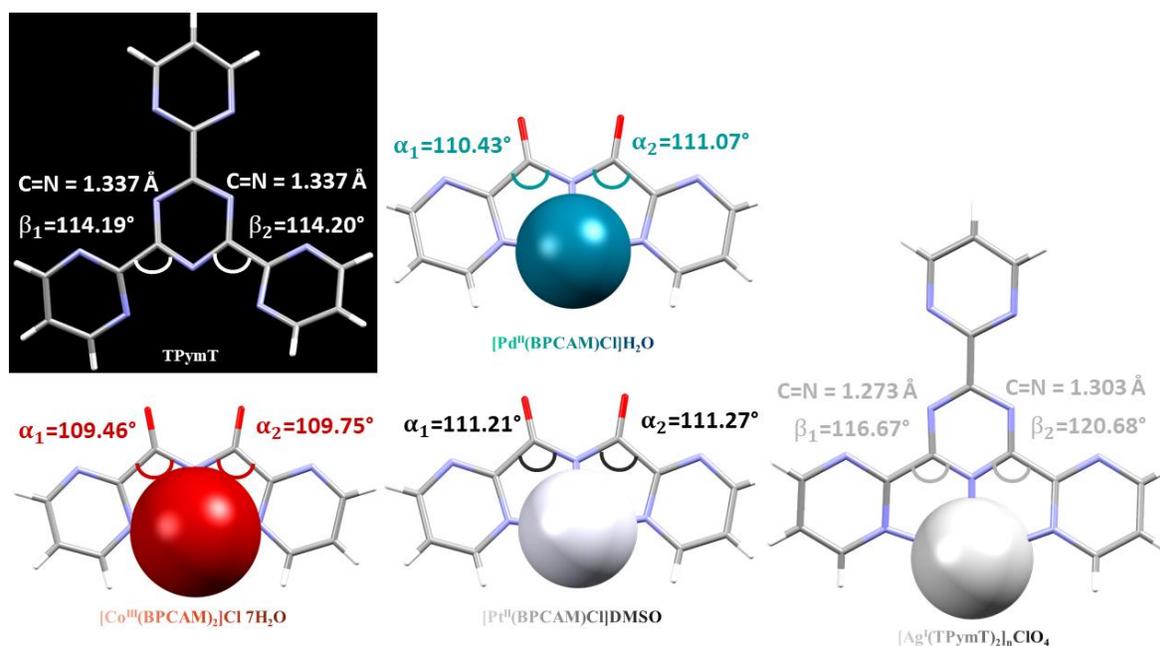


Figura 44. Comparación de los ángulos α_1 , α_2 , β_1 y β_2 y los radios de van der Waals entre los ligantes TPymT y BPCAM con un ácido de Lewis duro (Co(III)), un ácido de Lewis blando (Ag(I)) y los compuestos sintetizados de Pd(II) y Pt(II).

La **Figura 44**, muestra una comparación de los radios de van der Waals de los extremos, (ángulos más cerrados y más abiertos) de los compuestos de Co(III) (duro), Ag(I) (blando) y los compuestos de Pd(II) y Pt(II); se puede ver que, en el compuesto de Co(III), la esfera se traslapa con los anillos de pirimidina, mientras que en el Ag(I), la esfera no se traslapa con los anillos. En los compuestos de Pd(II) y Pt(II), la esfera está en una distancia intermedia si los comparamos con Co(III) y Ag(I).

Si nos basamos en la teoría de ácidos y bases duros y blandos de Pearson, Pd(II) y Pt(II), rompen con el patrón descrito anteriormente. Si tomamos en cuenta los ángulos β_1 y β_2 , el compuesto Fe^{II}(TPymT) también rompe con la tendencia al cerrar los ángulos sin provocar la hidrólisis, algo parecido a lo que pasó con los compuestos de Rh(III) y Ru(II) con el ligante TPyT. Pero entonces, ¿qué otro factor promueve la hidrólisis del ligante TPymT? Para contestar esta pregunta se hicieron cálculos teóricos de los compuestos reportados M(TPymT) optimizados, para determinar las cargas parciales de Mulliken de los carbonos susceptibles al ataque nucleofílico que promueva la hidrólisis, medir los ángulos β_1 y β_2 de las moléculas optimizadas y mapear los potenciales electrostáticos de estos compuestos para determinar en qué zona de la molécula M(TPymT) es más favorable un ataque nucleofílico. Las optimizaciones se hicieron con el programa GaussianView utilizando la teoría DFT con el método B3LYP y la base SDD.

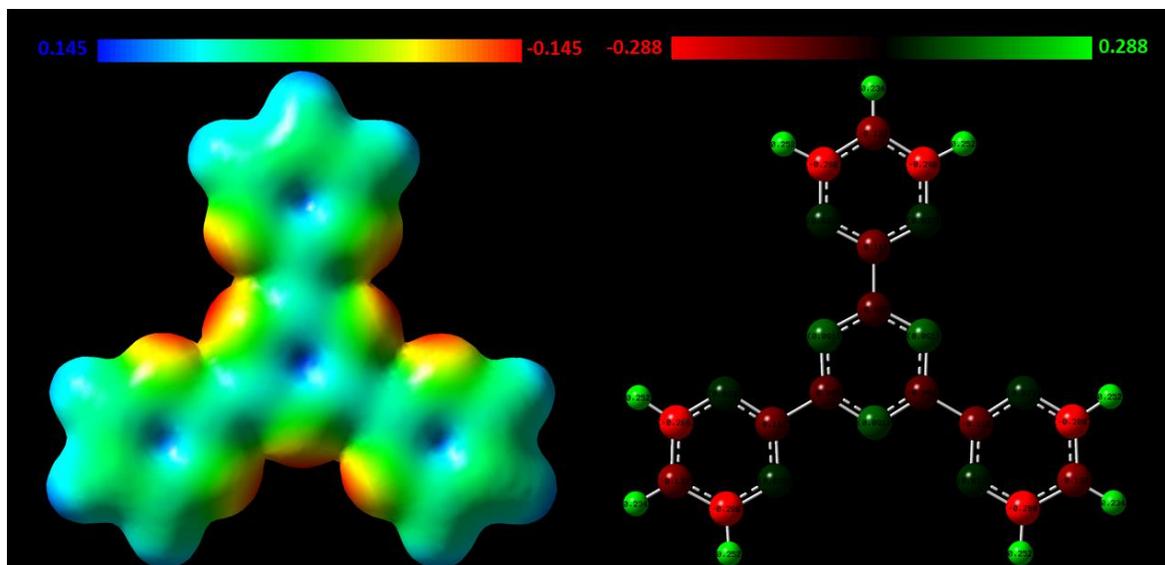


Figura 45. (Izquierda) Mapa del potencial electrostático del ligante TPymT de -0.145 a 0.145. (Derecha) Distribución de las cargas parciales de Mulliken del ligante TPymT de -0.288 a 0.288.

La **Figura 45** muestra el mapa de potencial electrostático del ligante TPymT, nótese que las zonas con alta densidad de carga negativa (señaladas con color rojo) están ubicadas en los átomos de nitrógeno de los anillos de triazina y pirimidina del ligante, mientras que las zonas con densidad electrónica positiva se encuentran en los hidrógenos (señaladas con color azul). Por su parte, la distribución de las cargas parciales de Mulliken del ligante TPymT colorean en verde a los átomos con cargas parciales positivas mientras que con rojo se colorean átomos con carga parcial negativa. Estas dos herramientas pueden ayudar a determinar dónde es posible que la molécula sufra un ataque nucleofílico o electrofílico y predecir su reactividad.

Tabla 15. Resultados de la optimización de los compuestos M(TPymT).

Compuesto	Cargas parciales de Mulliken del C susceptible al ataque nucleofílico	Ángulo β_1 [°]	Ángulo β_2 [°]	Distancia C=N [Å]	Orden de enlace C=N
TPymT	-0.083, -0.084	117.942	117.949	1.35804, 1.35795	1.61571
Fe ^{II} (TPymT)	0.127, 0.127	111.263	111.258	1.32727, 1.32721	1.56221
Co ^{III} (TPymT)	0.177, 0.194	111.593	111.577	1.34215, 1.33820	1.44242
Ni ^{II} (TPymT)	0.143, 0.143	110.494	110.494	1.32561, 1.32561	1.56039
Cu ^{II} (TPymT)	0.213, 0.212	112.179	112.017	1.39607, 1.40140	0.79242
Pd ^{II} (TPymT)	0.137, 0.137	112.684	112.684	1.32657, 1.32657	1.56296
Pt ^{II} (TPymT)	0.170, 0.170	112.640	112.640	1.32466, 1.32466	0.97102
Ag ^I (TPymT)	0.045, 0.045	115.457	115.456	1.34899, 1.34898	1.61573
Cd ^{II} (TPymT)	0.086, 0.086	113.958	113.958	1.33425, 1.33425	1.57028
Hg ^{II} (TPymT)	0.084, 0.084	113.772	113.772	1.33575, 1.33574	1.57160
Pb ^{II} (TPymT)	0.095, 0.095	117.258	117.258	1.33076, 1.33076	1.67696

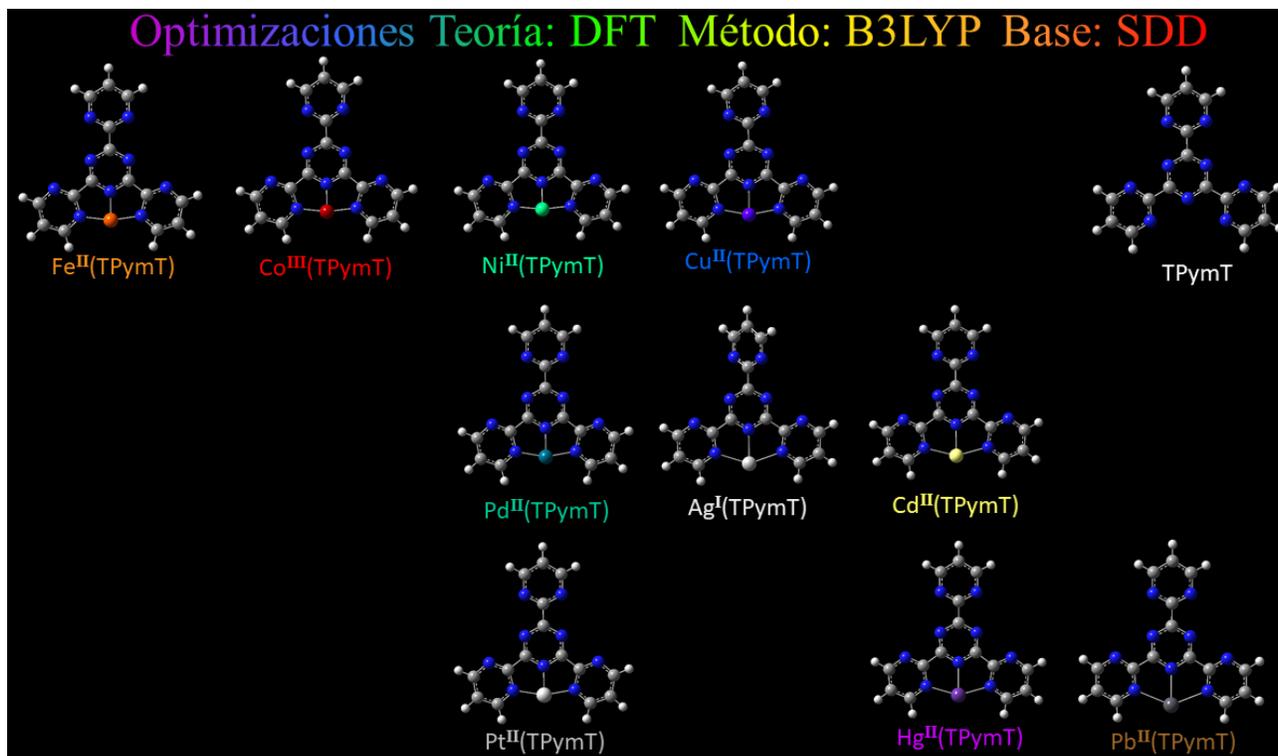


Figura 46. Moléculas $\text{M}(\text{TPymT})$ optimizadas siguiendo la teoría DFT/B3LYP-SDD.

También estas herramientas ayudan a determinar qué metales retiran más densidad electrónica del ligante TPymT y/o retrodonan más y así establecer una tendencia a promover su hidrólisis, la **Tabla 15** y **Figura 46** la muestran los resultados de la optimización.

Con respecto a las cargas parciales de Mulliken de los átomos de carbono susceptibles al ataque nucleofílico que promueva la hidrólisis, se muestra en la **Tabla 15** que los compuestos que presentaron hidrólisis ($\text{Co}^{\text{III}}(\text{TPymT})$, $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TPymT})$, $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{TPymT})$, $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{TPymT})$ y $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{TPymT})$) registran los valores más grandes, es decir más positivos, esto tiene sentido debido a que si estos carbonos están más cargados positivamente, el ataque de un nucleófilo será más fácil, también esto puede ser una muestra de que estos metales retiran más densidad electrónica del ligante TPymT. Por su parte, los metales que no presentaron hidrólisis (($\text{Ag}^{\text{I}}(\text{TPymT})$, $\text{Cd}^{\text{II}}(\text{TPymT})$, $\text{Hg}^{\text{II}}(\text{TPymT})$ y $\text{Pb}^{\text{II}}(\text{TPymT})$), presentan carbonos con cargas parciales más pequeñas, con valores menores a 0.100, se entiende entonces que estos metales retiran menos densidad electrónica ayudando a que no se dé la hidrólisis. El caso de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPymT})$, es un caso especial ya que aunque no presentó hidrólisis, sus carbonos tienen cargas parciales mayores a 0.100, pero su valor es el menor de entre los metales que si presentaron hidrólisis, siendo solo 0.01 menor que el valor de $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{TPymT})$. Poniendo a estos dos metales entre límite de la hidrólisis y la no hidrólisis de TPymT.

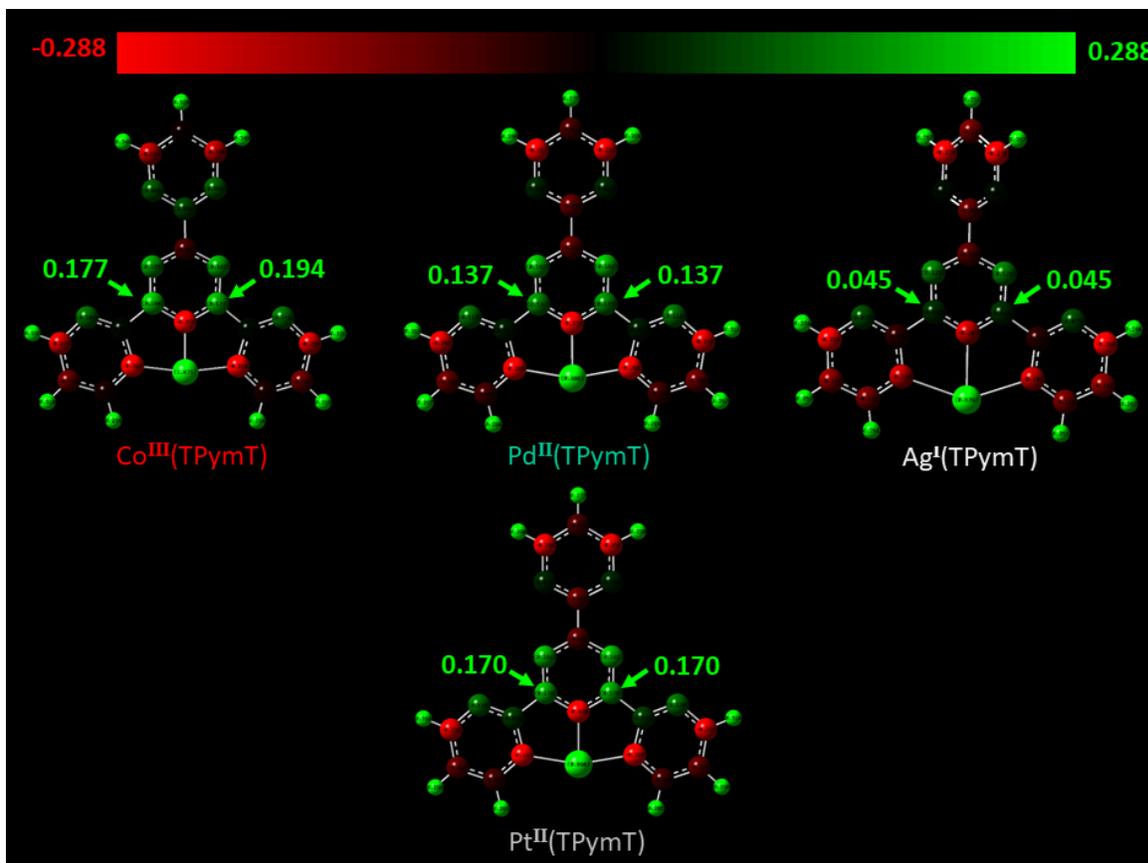


Figura 47. Distribución de las cargas parciales de Mulliken de un ácido duro (Co(III)), un ácido blando (Ag(I)) y los compuestos de Pd(II) y Pt(II).

La **Figura 47** muestra los dos extremos, un ácido duro Co(III) registra cargas más positivas que un ácido blando Ag(I), esquemáticamente esto se ve en la coloración de los átomos de carbono señalados con flechas, los átomos de carbono de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{TPymT})$ se colorean con verdes claros, mientras que los de $\text{Ag}^{\text{I}}(\text{TPymT})$ están más oscurecidos. El compuesto de $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{TPymT})$ tiene una coloración hacia la mitad de los extremos mencionados anteriormente.

Los ángulos β_1 y β_2 fueron más pequeños en todos los compuestos $\text{M}(\text{TPymT})$ comparándolos con los del ligante sin coordinar ($\approx 118^\circ$), aunque los valores del ligante optimizado tienen un error del 3.17% comparándolo con los ángulos β_1 y β_2 del ligante cristalizado experimentalmente.

Los metales que si presentaron hidrólisis tienen ángulos más pequeños (110° - 112°) que los que no la presentaron (113° - 117°), excepto el compuesto de Fe(II) que tiene ángulos de 111° . Las distancias C=N varían sin seguir un patrón entre todos los compuestos, pero el orden de enlace C=N, si sigue una tendencia, los metales que no hicieron hidrólisis de TPymT tienen órdenes de enlace ligeramente más cercanos a dos, mientras que los que si la hicieron, tienen órdenes de enlace inferiores comparándolos con los que no la hicieron, incluso metales como Cu(II) y Pt(II) tienen órdenes de enlace C=N más cercanos a uno. Esto sugiere un efecto de retrodonación por parte del metal al ligante, es decir, al incrementarse el orden de enlace C=N hacia dos, quiere decir que el metal retro dona mejor al ligante, pues su orden de enlace C=N no varía mucho al ser más cercano al del ligante TPymT sin tener un metal coordinado.

Por otra parte, metales que no retrodonan mucho al ligante, presentan ordenes de enlace más alejados del valor original del ligante sin tener un metal. Experimentalmente, esto se ve reflejado en los compuestos que si hicieron hidrólisis de los que no la hicieron, nuevamente exceptuando al Fe(II).

Mapas de potencial electrostático.

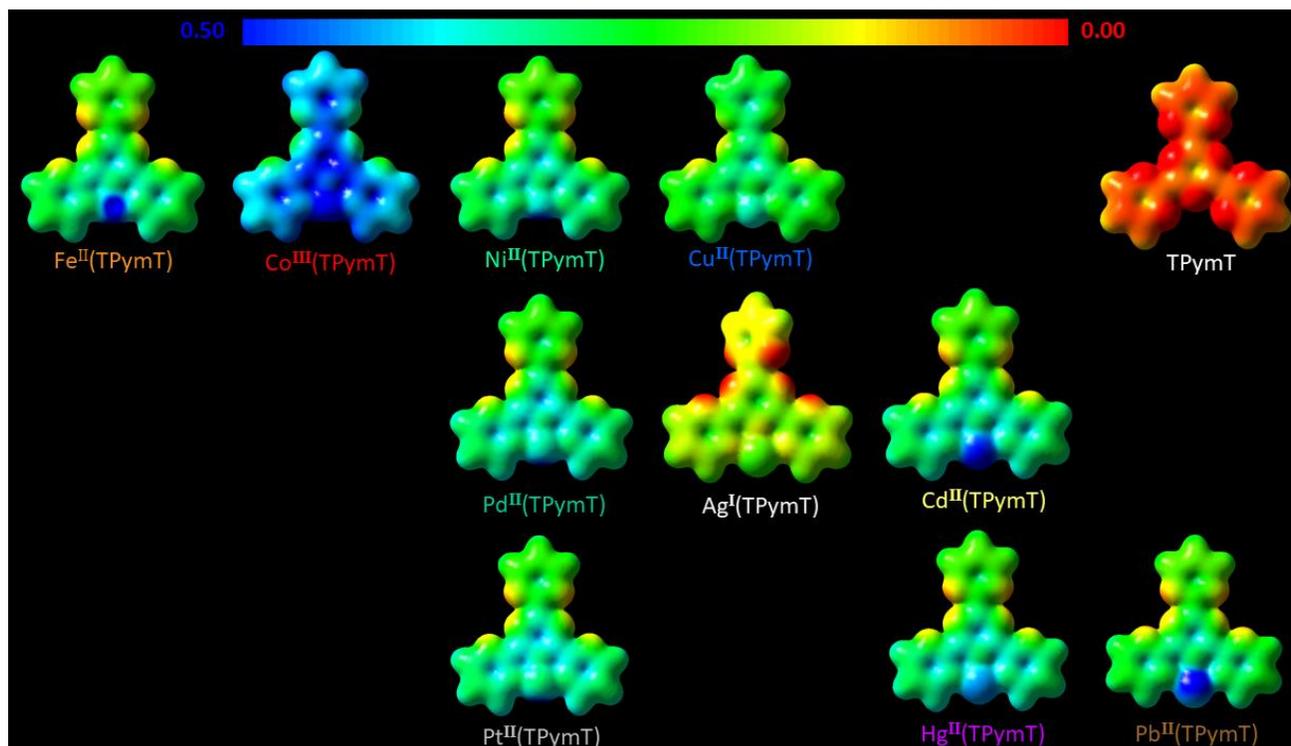


Figura 48. Mapas de potencial electrostático de los compuestos de coordinación M(TPymT) con un isovalor de 0.01 au y normalizados de 0.00 a 0.50 (DFT/B3LYP-SDD).

Los mapas de potencial electrostático fueron una herramienta útil para visualizar las zonas susceptibles a ataques nucleofílicos de los compuestos M(TPymT), estos mapas se generaron después de hacer la optimización de estas moléculas (DFT/B3LYP-SDD).

Como se puede ver en la **Figura 48**, se fijó un rango de coloración de 0.00 a 0.50 y un isovalor de 0.01, para todas las moléculas, esto para poder compararlas homogéneamente, debido a que en este intervalo fue más fácil identificar los cambios de coloración que indican la pérdida de densidad electrónica del ligante TPymT al coordinarse a un metal. El ligante TPymT se colorea de rojo lo que indica que tiene una gran densidad electrónica negativa sobre los anillos de pirimidina y el anillo de triazina, mientras que sus hidrógenos se van hacia el amarillo, lo que indica que tienen menos densidad electrónica.

Los metales que si presentaron hidrólisis (Cu^{II}(TPymT), Ni^{II}(TPymT), Pd^{II}(TPymT) y Pt^{II}(TPymT)) alteran la densidad electrónica del ligante, de tal forma que las zonas con menos densidad electrónica son los carbonos del anillo de triazina pues éstos están coloreados de cian, mientras que en el resto de la molécula se pinta en su mayoría de verde y los átomos de nitrógeno sin coordinar están de amarillo, esto indica que el ataque nucleofílico se dará más fácilmente sobre esos carbonos, teniendo congruencia con el análisis de las cargas parciales de Mulliken. En el caso del compuesto Co^{III}(TPymT), la mayoría de la molécula está

coloreada de azul, algo que puede deberse al estado de oxidación +3, al estar más deficiente de electrones, el Co(III) retira aún más densidad electrónica del ligante, lo que significa que su hidrólisis es aún más probable.

Por su parte los metales que no presentaron hidrólisis de TPymT, ((Fe^{II}(TPymT), Cd^{II}(TPymT), Hg^{II}(TPymT) y Pb^{II}(TPymT)), se ve en sus mapas de potencial electrostático que la densidad electrónica positiva, se concentra en su gran mayoría en el metal, ya que la zona donde se encuentra, está coloreada de azul, lo que indica que si hay un ataque nucleofílico, se dará más fácilmente en el centro metálico y no en el ligante, esto concuerda rotundamente con lo visto experimentalmente ya que incluso en estos centros metálicos se coordinaron moléculas de disolvente y contraniones. Para el compuesto Ag^I(TPymT), al haber perdido sólo un electrón, el metal Ag(I) fue el que menos retiró densidad electrónica del ligante frente a todos los metales, esto se sabe debido a que su coloración está entre verde y amarillo y sus nitrógenos no coordinados se colorean de rojo.

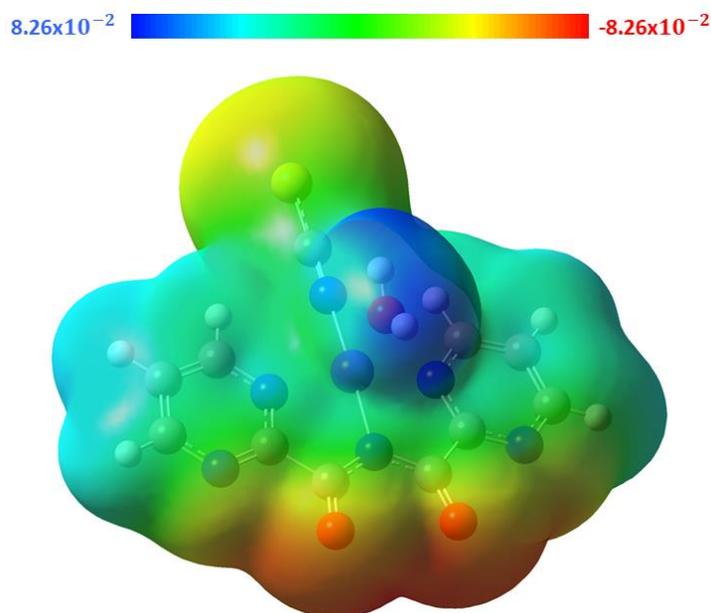


Figura 49. Mapa de potencial electrostático del compuesto Cu^{II}(BPCAM)(SCN)(H₂O) obtenido del cristal (Compuesto B, Antecedentes, Cap. 1) . Isovalor de 0.02 au y normalizado de -0.0826 a 0.0826 (DFT/B3LYP-SDD).

Para concluir, se obtuvieron los mapas de potencial electrostático a partir de los cristales, de algunos compuestos de coordinación reportados y sintetizados con los ligantes BPCAM y TPymT mostrados en los antecedentes, esto con la finalidad de identificar la densidad electrónica resultante a partir de datos experimentales. En la **Figura 49**, se muestra el potencial electrostático del compuesto reportado Cu^{II}(BPCAM)(SCN)(H₂O), se puede ver que la densidad electrónica positiva reside en los hidrógenos del anillo de pirimidina y en la molécula de agua coordinada al catión metálico. Por su parte, el catión metálico Cu(II) también tiene densidad electrónica positiva a diferencia del ligante tiocianato y los oxígenos de los carbonilos del ligante BPCAM.

8.26×10^{-2} -8.26×10^{-2}

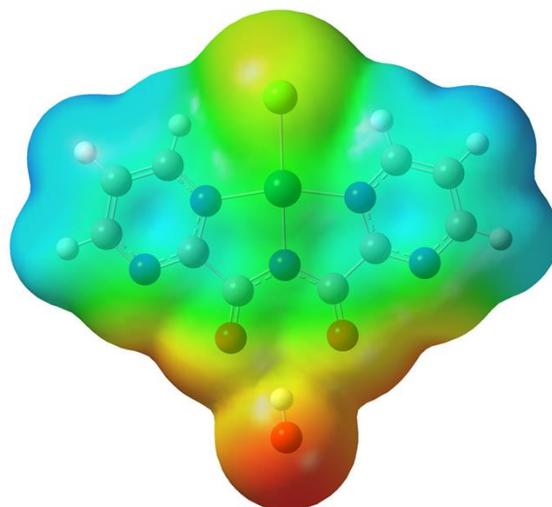


Figura 50. Mapa de potencial electrostático del compuesto $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ obtenido del cristal. Isovalor de 0.02 au y normalizado de -0.0826 a 0.0826 (DFT/B3LYP-SDD).

De igual forma se obtuvo el mapa de potencial electrostático de uno de los compuestos sintetizados, $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$, la **Figura 50** muestra que la deficiencia de densidad electrónica reside en los anillos de pirimidina, mostrado en azul claro, mientras que aumenta en el metal y el átomo de cloro, en verde, y teniendo valores máximos en los oxígenos del grupos carbonilo del ligante y de la molécula de agua de cristalización, mostrado en rojo. Esto demuestra que, una vez coordinado el metal, después de la reacción de hidrólisis, éste gana densidad electrónica que retira del ligante, esto sucede con los metales que hicieron la hidrólisis de TPymT.

8.26×10^{-2} -8.26×10^{-2}

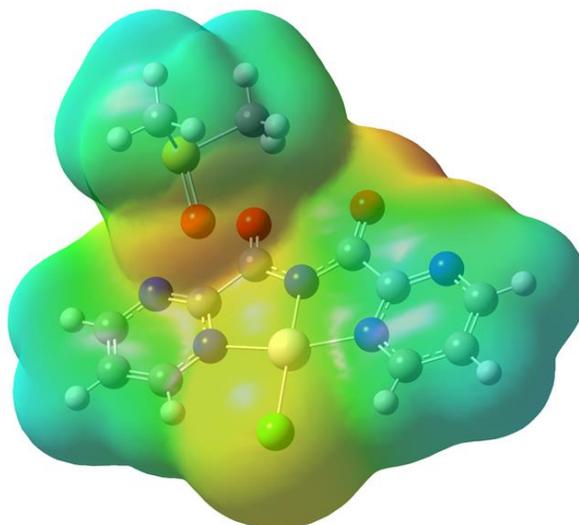


Figura 51. Mapa de potencial electrostático del compuesto $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$ obtenido del cristal. Isovalor de 0.02 au y normalizado de -0.0826 a 0.0826 (DFT/B3LYP-SDD).



La **Figura 51** muestra el mapa de potencial electrostático del cristal del compuesto sintetizado $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$, este mapa muestra que el catión metálico $\text{Pt}(\text{II})$ ganó un poco más de densidad electrónica después de la reacción de coordinación, al tener una coloración hacia el amarillo sobre el metal, a diferencia de los metales que también reportan hidrólisis $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ y $\text{Pd}(\text{II})$, esto puede ayudar a establecer una mejor tendencia a la hidrólisis, colocando al platino después de estos metales.

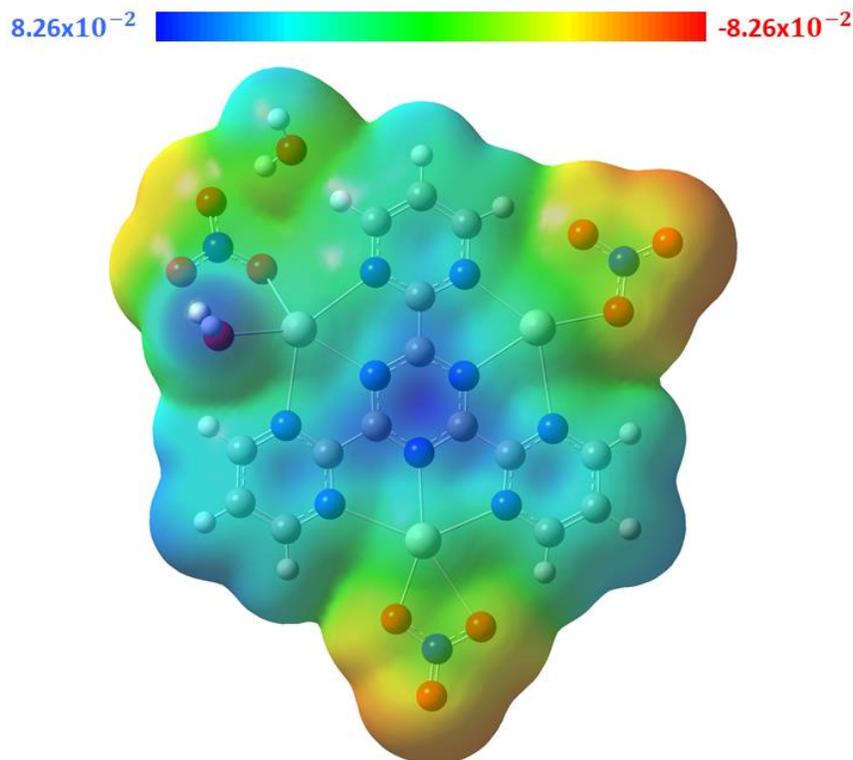


Figura 52. Mapa de potencial electrostático del compuesto $[\text{Ag}^{\text{I}}_3(\text{TPymT})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ obtenido del cristal (Compuesto H, Antecedentes, Cap. 1). Isovalor de 0.02 au y normalizado de -0.0826 a 0.0826 (DFT/B3LYP-SDD).

Por su parte, el compuesto trinuclear de plata, $[\text{Ag}^{\text{I}}_3(\text{TPymT})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$, (Compuesto H, Antecedentes, Cap. 1), el cual no presentó hidrólisis de TPymT, muestra en su mapa de potencial electrostático, **Figura 52**, que después de la reacción de coordinación, la densidad electrónica positiva reside en el anillo de triazina, mientras que en los centros metálicos se aumenta la densidad electrónica. La densidad electrónica negativa se concentra principalmente en los oxígenos de los nitratos coordinados al metal.



1.5 CONCLUSIÓN

Se obtuvieron dos nuevos compuestos de coordinación no reportados de Pd(II) y Pt(II) que presentaron hidrólisis con el ligante TPymT.

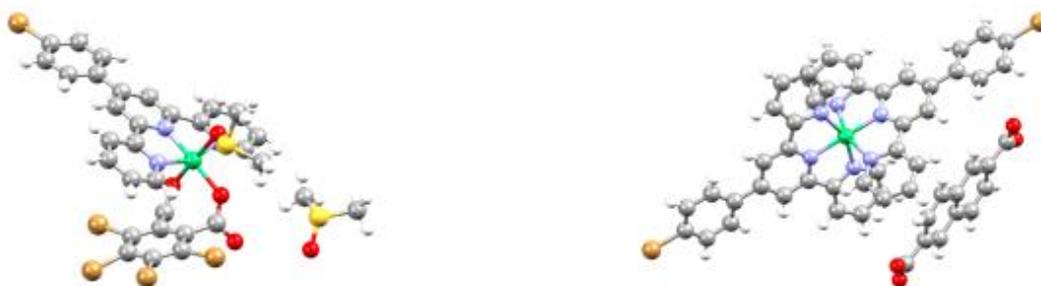
Los estudios teóricos determinaron que la hidrólisis del ligante TPymT se debe principalmente a qué tanto el metal dona o atrae la densidad electrónica del ligante, en un compuesto M(TPymT);

- Si la deficiencia de densidad electrónica se mantiene en el metal, la hidrólisis no se llevará a cabo.
- Si la deficiencia de densidad electrónica reside en el anillo de triazina, la hidrólisis se llevará a cabo, al facilitar un ataque nucleofílico al ligante.

La tendencia a la hidrólisis es la siguiente:

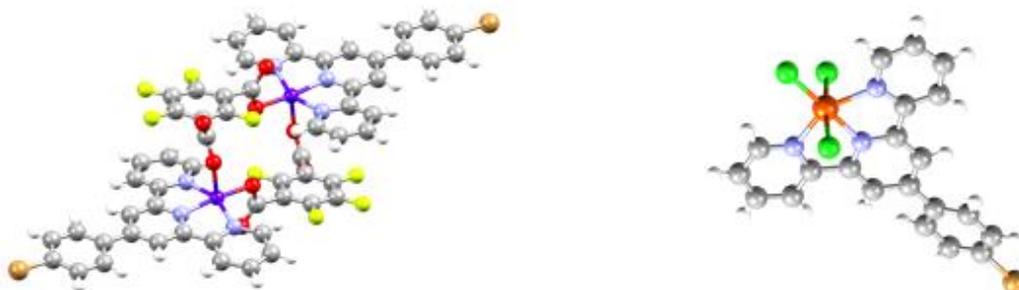
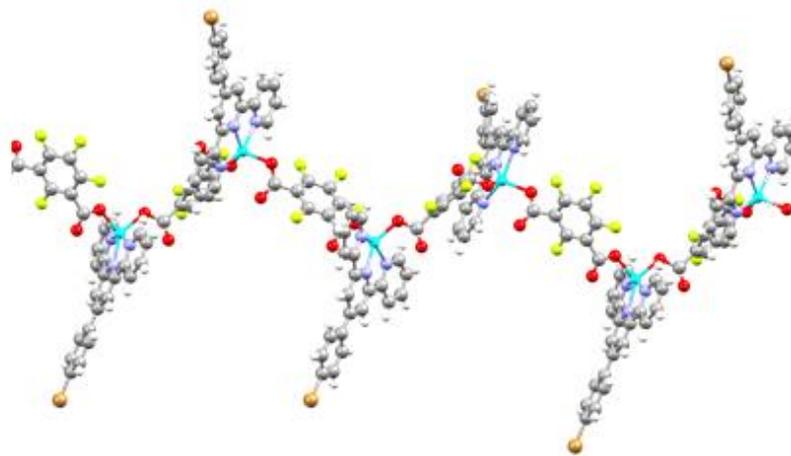


Las principales interacciones intermoleculares responsables del crecimiento de los cristales de los compuestos $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{BPCAM})\text{Cl}]\text{DMSO}$, son los enlaces de hidrógeno débiles, teniendo en común el descriptor $R_2^2(8)$.



CAPÍTULO 2

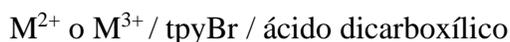
SÍNTESIS DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA



2.1 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

A partir del sistema ternario:



Se obtendrá una red polimérica variando una serie de cationes metálicos de la primera serie de transición: (M= Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)); y una serie de ácidos dicarboxílicos con sus grupos carboxilo en diferentes posiciones: ácido tetracloroftálico, ácido tetrabromoftálico (posiciones *orto*), **Figura 53**, **Figura 54**, ácido tetrafluoroisoftálico (posiciones *meta*), **Figura 55**, ácido 2,6-naftaléndicarboxílico (carboxilatos separados) **Figura 56**.

Objetivos

- Sintetizar el primer polímero de coordinación en cuyas redes se encuentre el ligante tpyBr, un ligante voluminoso que es difícil de integrar en redes poliméricas.
- Determinar qué factores fueron los indispensables (geometría del metal, separación de los grupos carboxilo del ácido dicarboxílico) para su síntesis.
- Analizar qué interacciones intermoleculares son las responsables del crecimiento de los cristales obtenidos.

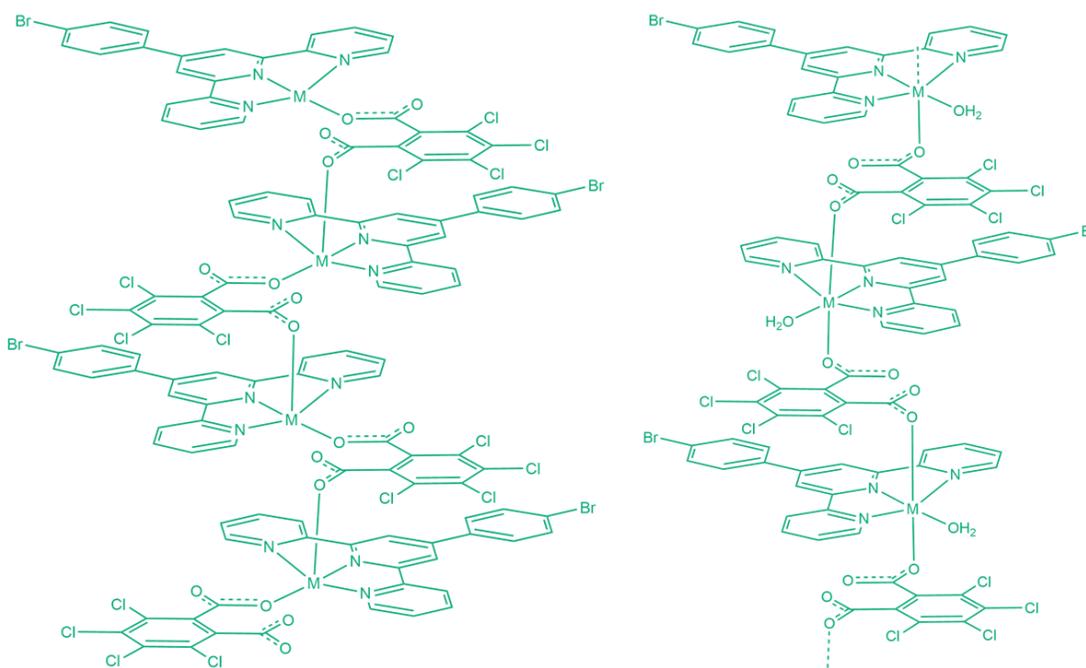


Figura 53. Polímeros de coordinación propuestos del sistema ternario M(II) / ácido tetracloroftálico / tpyBr (izquierda) geometría de pirámide de base cuadrada (derecha) geometría octaédrica. Posición *orto* entre los carboxilatos.

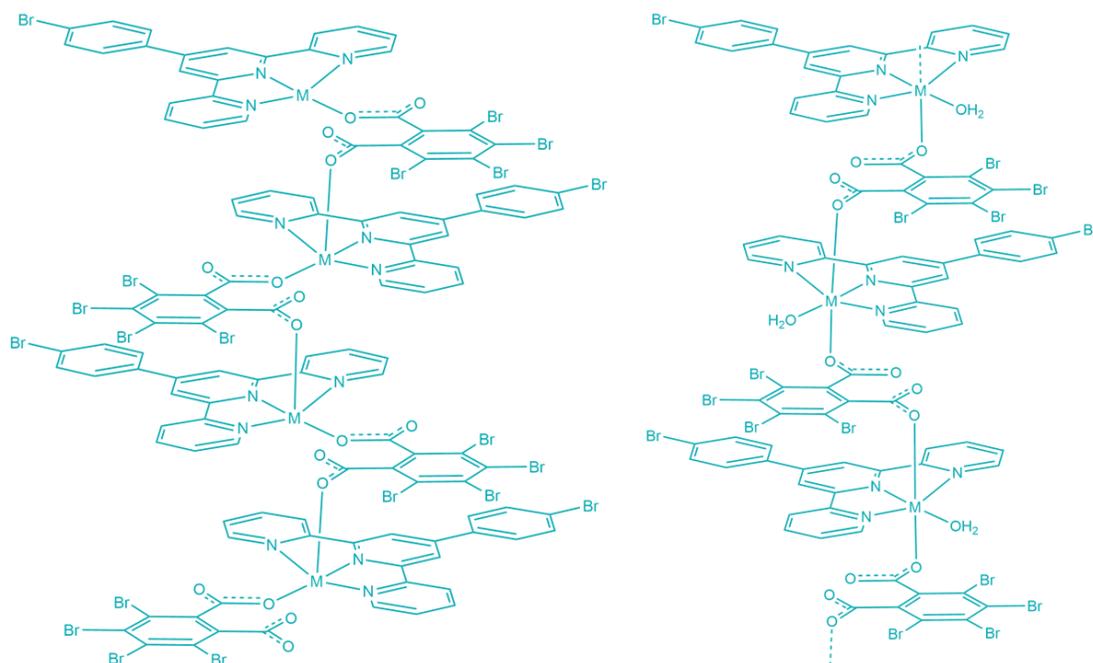


Figura 54. Polímeros de coordinación propuestos del sistema ternario M(II) / ácido tetrabromoftálico / tpyBr (izquierda) geometría de pirámide de base cuadrada (derecha) geometría octaédrica. Posición *orto* entre los carboxilatos.

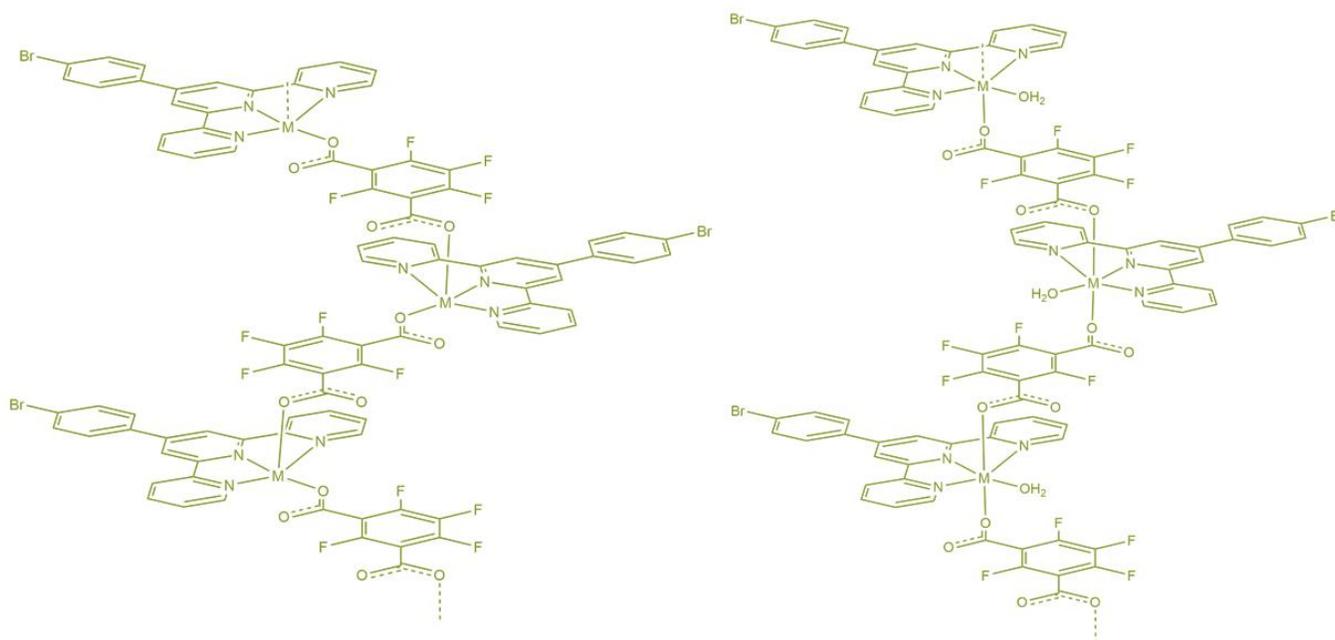


Figura 55. Polímeros de coordinación propuestos del sistema ternario M(II) / ácido tetrafluoroisoftálico / tpyBr (izquierda) geometría de pirámide de base cuadrada (derecha) geometría octaédrica. Posición *meta* entre los carboxilatos.

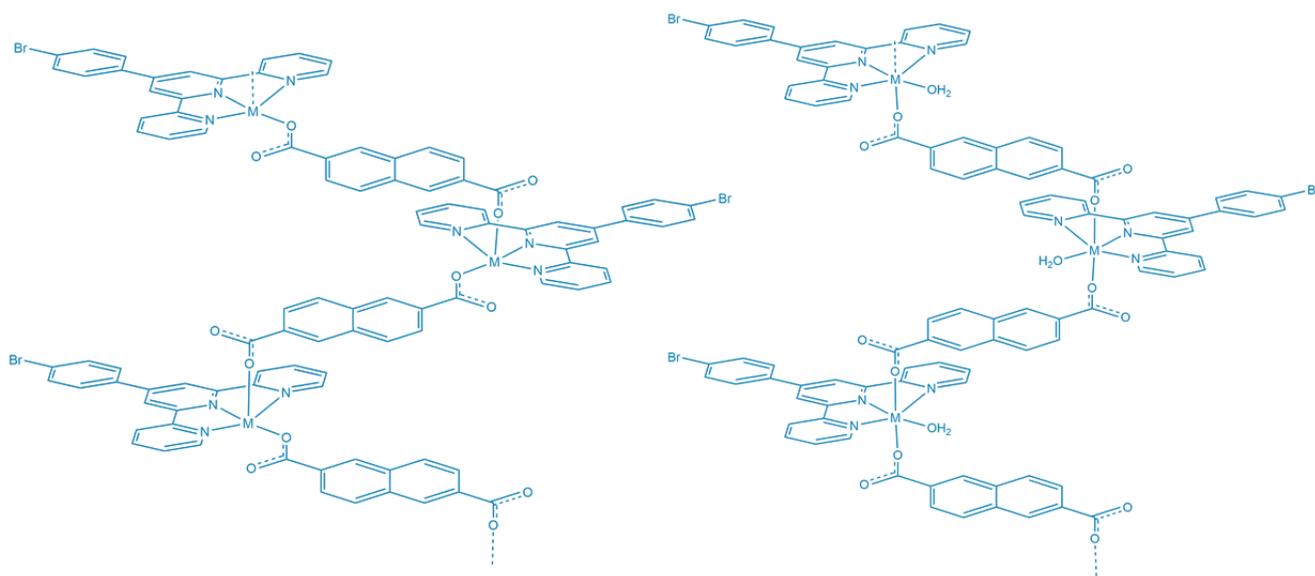


Figura 56. Polímeros de coordinación propuestos del sistema ternario M(II) / ácido 2,6-naftaléndicarboxílico / tpyBr (izquierda) geometría de pirámide de base cuadrada (derecha) geometría octaédrica. Carboxilatos muy separados.

2.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.2.1 SÍNTESIS DEL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

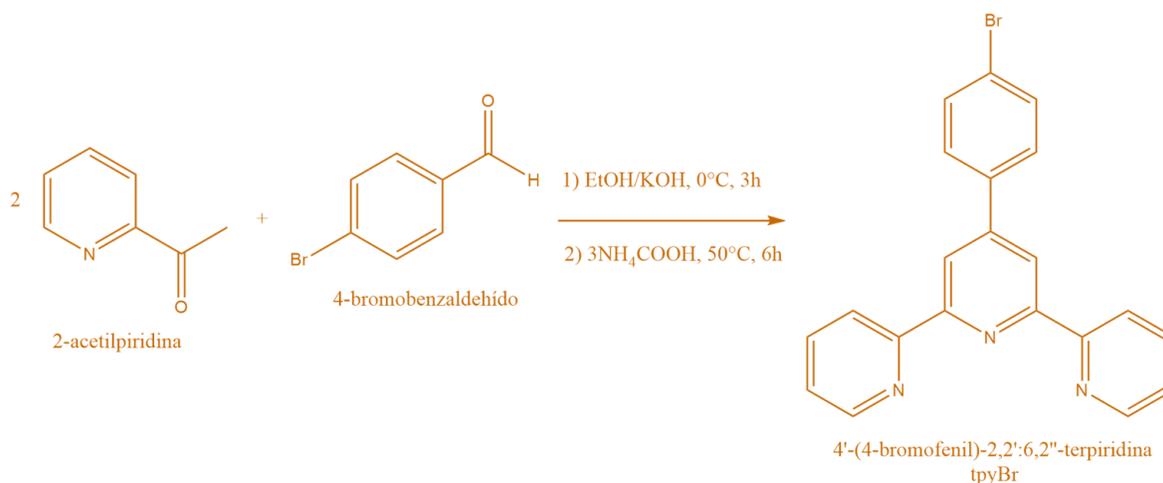


Figura 57. Reacción global para la obtención del ligante 4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina.

En un matraz de bola de 100 mL se disolvieron 18.01 mmol (1.011g) de KOH en 50 mL de etanol, a esa disolución se le agregaron 9.97 mmol (1.13 mL) de 2-acetilpiridina, el matraz se puso en un baño de hielo y se agregaron, a 0°C, 5.13 mmol (0.9479 g) de 4-bromobenzaldehído, la disolución se mantuvo a 0°C y en agitación durante 3h, al finalizarlas, se añadieron gota a gota 16.25 mmol (1.2528 g) de acetato de amonio previamente disuelto en 3 mL de H₂O destilada, para después calentar la disolución muy lentamente a 50°C, aproximadamente 1°C cada 5 min, y comenzar el reflujo hasta completar 4 h a partir de la adición del acetato de amonio. La disolución fue tornándose color café oscuro y al enfriarse por 30 min fue cambiando a amarillo con la aparición de un precipitado blanco. El precipitado se filtró a vacío y se lavó con etanol (2x10 mL). La **Figura 57** muestra la reacción global. Los datos de la caracterización se muestran a continuación:

R= 50.53 %. **EM (EI⁺):** m/z = 389, **RMN ¹H** (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ 8.72 ppm (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 8.62 ppm (s, 1H), 8.58 ppm (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.97 ppm (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 2H), 7.79 ppm (AA'XX', *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.71 ppm (AA'XX', *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.45 ppm (ddd, *J* = 7.3, 4.8, 1.2 Hz, 2H). **RMN ¹³C** (75 MHz, DMSO-*d*₆) δ 155.55, 154.70, 148.88, 147.84, 136.87, 136.44, 131.85, 128.54, 123.98, 122.60, 120.57, 117.43. Todos estos desplazamientos químicos coinciden con la literatura[54].

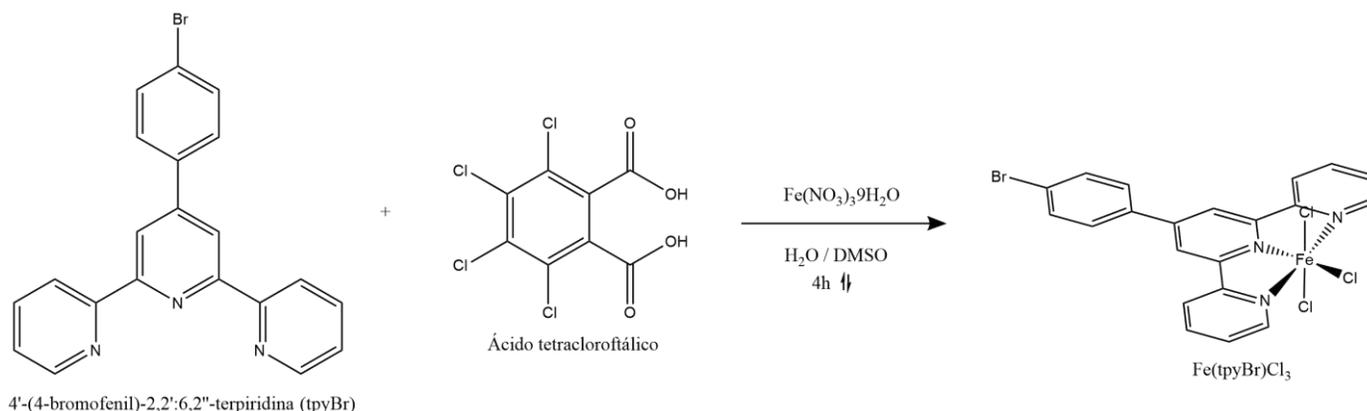
2.2.2 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$ 

Figura 58. Reacción global para la obtención del compuesto de coordinación $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

Se disolvieron en un vaso de precipitados de 10 mL 0.12 mmol (0.0485 g) de nitrato de hierro(III) nohidratado en 5 mL de H_2O destilada. En otro vaso de precipitados de 10 mL se disolvieron 0.15 mmol (0.0582 g) de tpyBr, en 5 mL de DMSO, ambas disoluciones se mezclaron lentamente hasta obtener una disolución color violeta y a esa disolución se agregaron 0.25 mmol (0.076 g) de ácido tetracloroftálico previamente disuelto en 10 mL de DMSO. La mezcla de reacción se puso a reflujo por 4 h y después se filtró por gravedad. La reacción global se muestra en la **Figura 58**. Aproximadamente 3 mL de la disolución se dejaron evaporando lentamente dentro de un vial y después de varias semanas se obtuvieron cristales color anaranjado que sirvieron para su estudio en difracción de rayos X en monocristal.

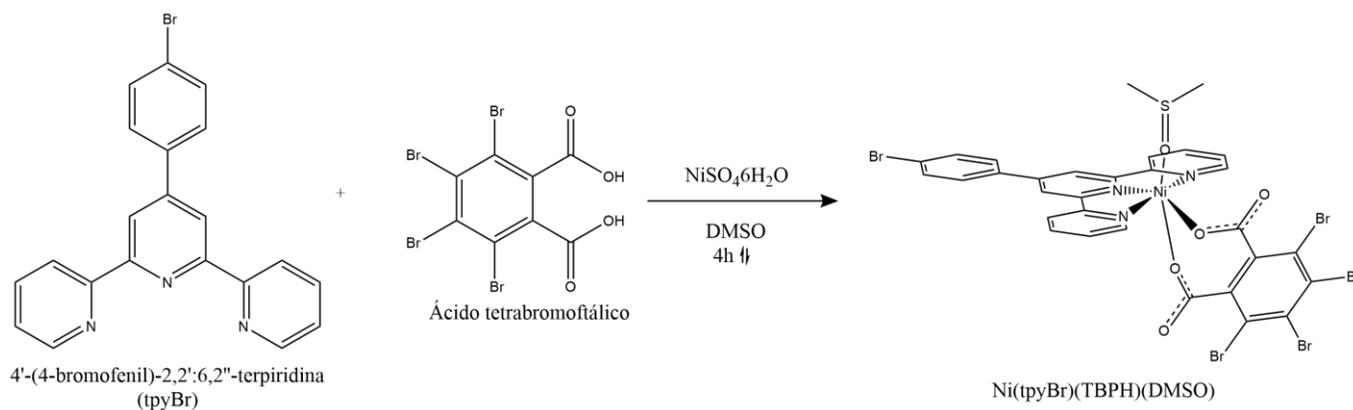
2.2.3 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$ 

Figura 59. Reacción global para la obtención del compuesto de coordinación $[\text{Ni}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Se disolvieron en un vaso de precipitados de 10 mL 0.23 mmol (0.0511 g) de sulfato de níquel(II) hexahidratado en 5 mL de H_2O destilada. En otro vaso de precipitados de 20 mL se disolvieron 0.19 mmol (0.0765 g) de tpyBr, en 10 mL de DMSO, ambas disoluciones se mezclaron lentamente hasta obtener una disolución color ocre claro y a esa disolución se agregaron 0.41 mmol (0.1958 g) de ácido tetrabromoflálico previamente disuelto en 3 mL de DMSO. Aproximadamente 3 mL de la disolución se dejaron evaporando lentamente dentro de un vial y después de varias semanas se obtuvo un cristal color verde que sirvió para su estudio de difracción de rayos X en monocristal. La reacción global se muestra en la **Figura 59**.

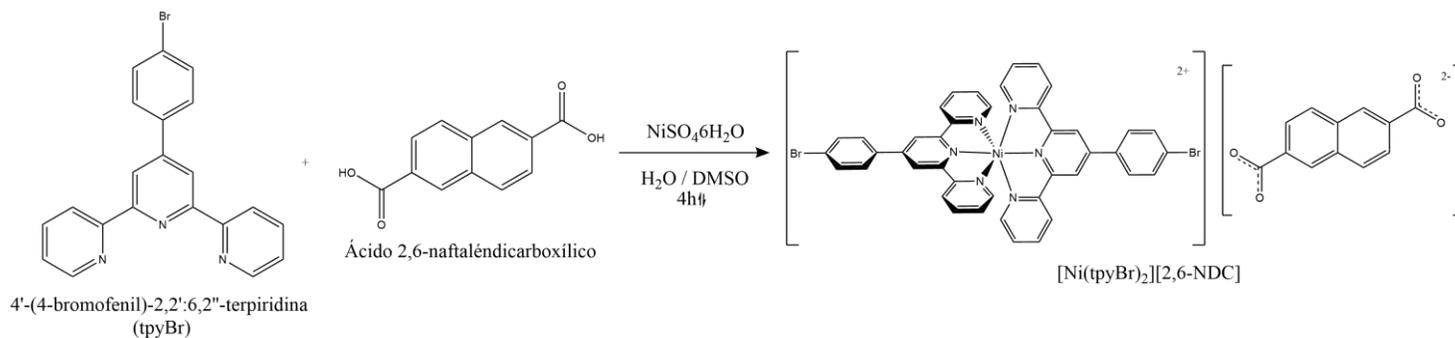
2.2.4 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$ 

Figura 60. Reacción global para la obtención del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

Se disolvieron en un vaso de precipitados de 10 mL 0.15 mmol (0.0402 g) de sulfato de níquel(II) hexahidratado en 10 mL de H_2O destilada. En otro vaso de precipitados de 10 mL se disolvieron 0.17 mmol (0.0660 g) de tpyBr, en 5 mL de DMSO, ambas disoluciones se mezclaron lentamente hasta obtener una disolución color amarillo ocre y a esa disolución se agregaron 0.32 mmol (0.0706 g) de ácido 2,6-naftaléndicarboxílico previamente disuelto en 10 mL de DMSO. La mezcla de reacción se puso a reflujo por 4 h y después se filtró por gravedad. La reacción global se muestra en la **Figura 60**. Aproximadamente 3 mL de la disolución se dejaron evaporando lentamente dentro de un vial y después de varias semanas se obtuvieron cristales color verde que sirvieron para su estudio en difracción de rayos X en monocristal.

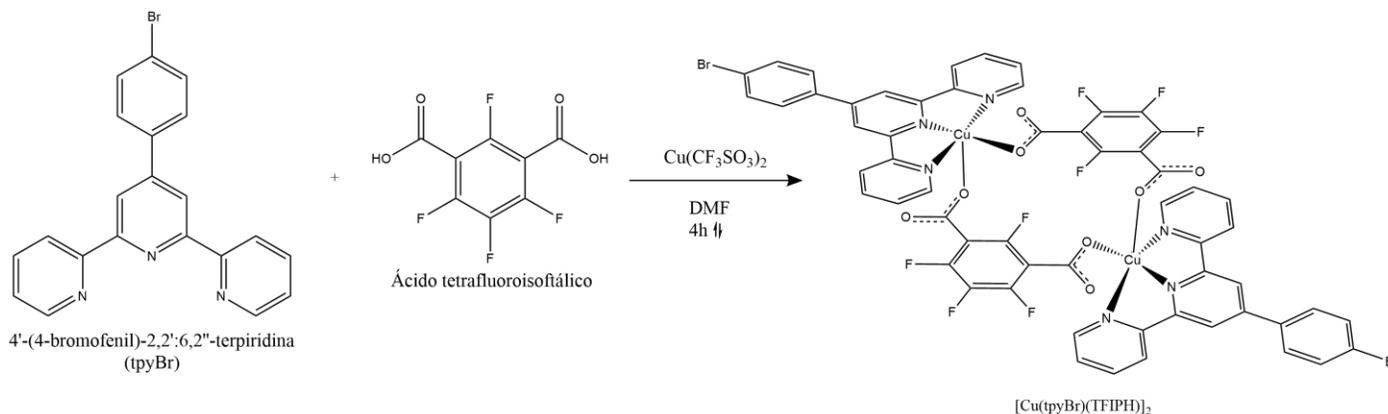
2.2.5 SÍNTESIS DEL COMPUESTO $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$ 

Figura 61. Reacción global para la obtención del compuesto de coordinación $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

En un vaso de precipitados de 10 ml, se disolvieron 0.24 mmol (0.0885 g) de trifluorometanosulfonato de cobre (II) en 5 ml de DMF. En otro vaso de precipitados de 10 ml, se disolvieron 0.19 mmol (0.0765 g) de tpyBr en 5 ml de DMF, ambas soluciones se mezclaron lentamente hasta obtener una disolución azul turquesa y a esa solución, se le agregaron 0.41 mmol (0.1017 g) de ácido tetrafluoroisoftálico previamente disuelto en 3 ml de DMF. La mezcla de reacción se puso a reflujo por 4 h y después se filtró por gravedad. La reacción global se muestra en la **Figura 61**. Se dejaron aproximadamente 3 ml de la solución en un vial, y después de varias semanas, se obtuvieron cristales verdes para su estudio en difracción de rayos X en monocristal.

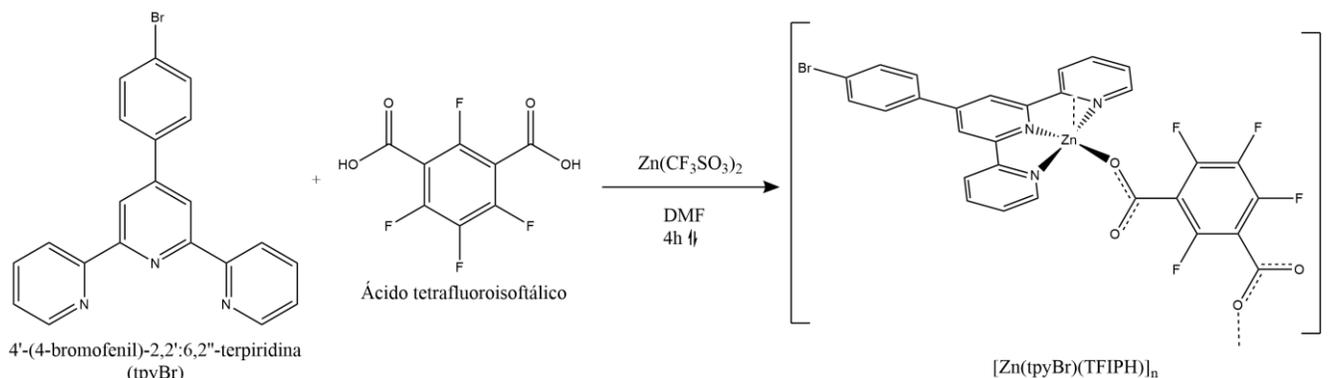
2.2.6 SÍNTESIS DEL POLÍMERO DE COORDINACIÓN
[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n

Figura 62. Reacción global para la obtención del polímero de coordinación [Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n.

En un vaso de precipitados de 10 ml, se disolvieron 0.23 mmol (0.0853 g) de trifluorometanosulfonato de zinc en 5 ml de DMF. En otro vaso de precipitados de 10 ml, se disolvieron 0.19 mmol (0.0765 g) de tpyBr en 5 ml de DMF, ambas soluciones se mezclaron lentamente hasta obtener una disolución incolora y a esa solución, se le agregaron 0.41 mmol (0.1017 g) de ácido tetrafluoroisoftálico previamente disuelto en 3 ml de DMF. La mezcla de reacción se puso a refluxo por 4 h y después se filtró por gravedad. La reacción global se muestra en la **Figura 62**. Se dejaron aproximadamente 3 ml de la solución en un vial, y después de varias semanas, el cristal incoloro obtenido se usó para su estudio en difracción de rayos X en monocristal.

2.3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

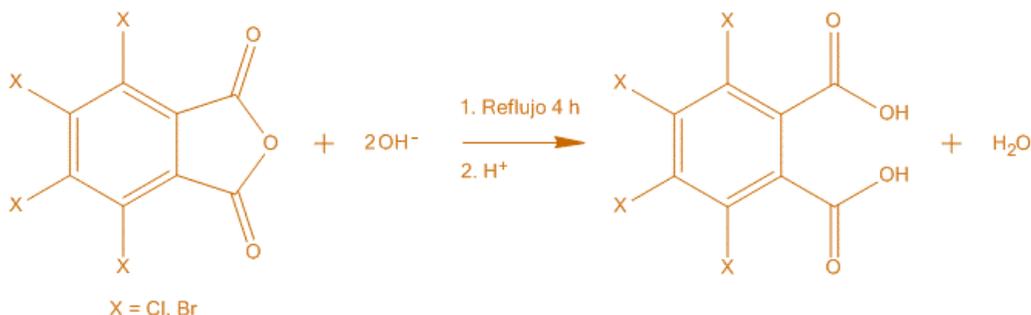


Figura 63. Hidrólisis de los anhídridos tetracloroftálico y tetrabromoftálico.

Para los ligantes exodontados ácido tetracloroftálico y ácido tetrabromoftálico, se necesitó hacer una hidrólisis de sus anhídridos correspondientes, **Figura 63**.

Con la finalidad de sintetizar el primer polímero de coordinación con el ligante 4'-(4-bromofenil)-2,2':6,2''-terpiridina (terpyBr), se utilizaron diferentes cationes metálicos y diferentes ácidos dicarboxílicos como ligantes exodontados, ver **Figura 64**.

La **Tabla 16** muestra un resumen de los compuestos obtenidos.

Tabla 16. Compuestos de coordinación obtenidos con el ligante tpyBr y ligantes exodontados.

Ligante exodontado	Ácido tetracloroftálico	Ácido tetrabromoftálico	Ácido 2,6-naftáldicarboxílico	Ácido tetrafluoroisofotálico
Catión metálico				
Fe(III)	Compuesto de coordinación monomérico	No cristalizó	No cristalizó	No cristalizó
Co(II)	No cristalizó	No cristalizó	No cristalizó	No cristalizó
Ni(II)	No cristalizó	Compuesto de coordinación monomérico	Compuesto de coordinación monomérico	No cristalizó
Cu(II)	No cristalizó	No cristalizó	No cristalizó	Compuesto de coordinación dimérico
Zn(II)	No cristalizó	No cristalizó	No cristalizó	Polímero de coordinación

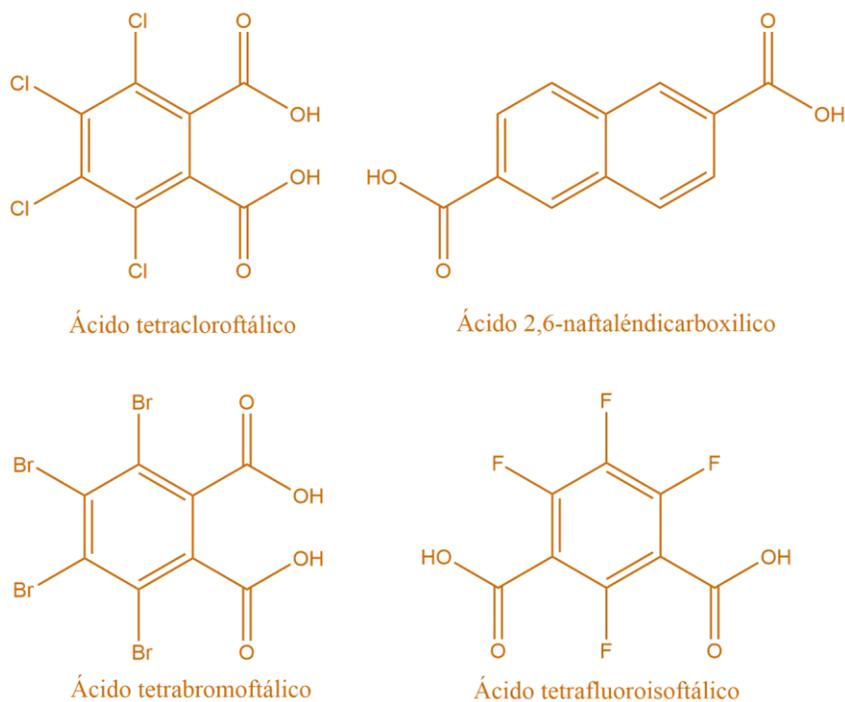


Figura 64. Ácidos dicarboxílicos utilizados como ligantes exodentados.

Los ácidos de la **Figura 64** servirán para enlazar a diferentes cationes metálicos por medio del enlace de coordinación que formarán con los carboxilatos, variado la posición de estos grupos. El ligante tpyBr servirá como ligante bloqueador, es decir, bloqueará algunos sitios de coordinación para establecer una geometría adecuada para la coordinación de los ligantes exodentados, por ejemplo, pirámide de base cuadrada o geometría octaédrica.



2.3.1 LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

2.3.1.1 ESPECTROSCOÍA EN EL INFRARROJO

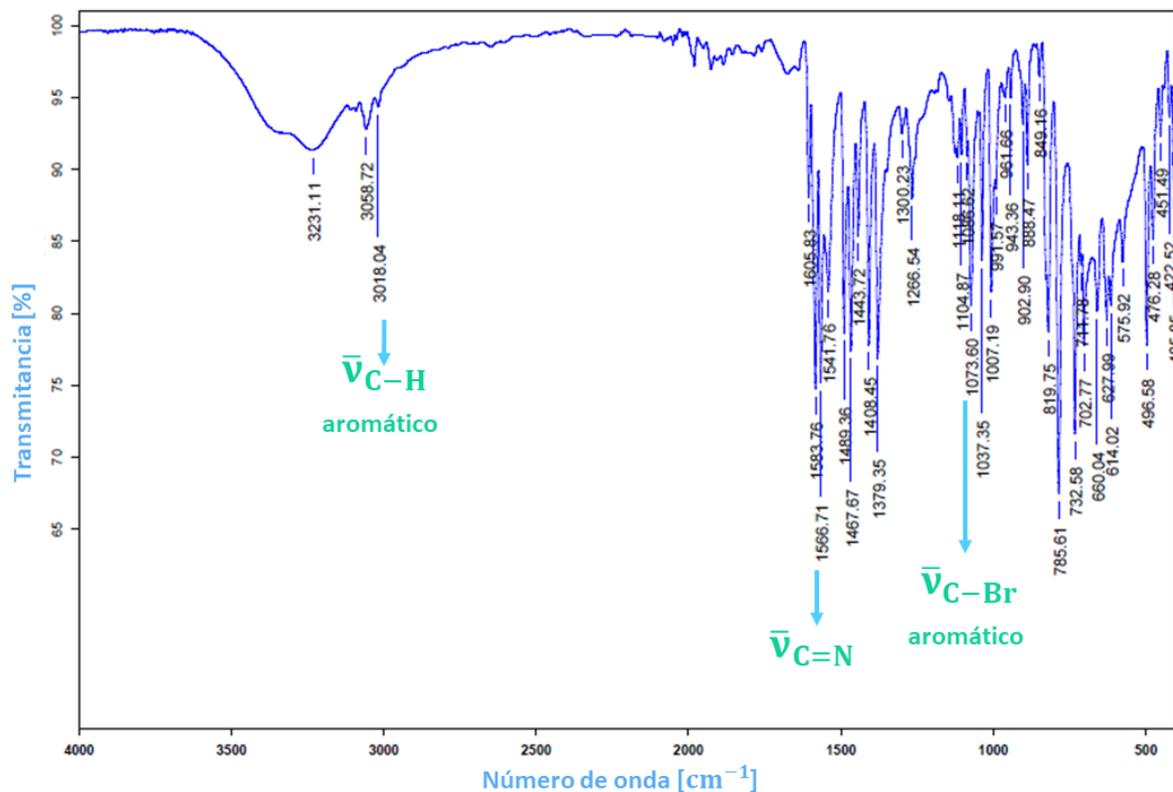


Figura 65. Espectro en el Infrarrojo del ligante tpyBr.

El espectro en el infrarrojo del ligante tpyBr, **Figura 65**, consta de tres bandas principales; la primera se localiza a $\bar{\nu} = 3018 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la vibración C-H aromática de los anillos de piridina. La segunda banda se encuentra en $\bar{\nu} = 1566 \text{ cm}^{-1}$ e indica la presencia de la vibración C=N aromática que proviene de los anillos de piridina. Por último, un enlace característico del ligante tpyBr, es el enlace C-Br, cuya vibración se localiza en $\bar{\nu} = 1073 \text{ cm}^{-1}$, esta señal se asigna a átomos de bromo unidos a anillos aromáticos en posición *para* al sustituyente[45].



2.3.1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS

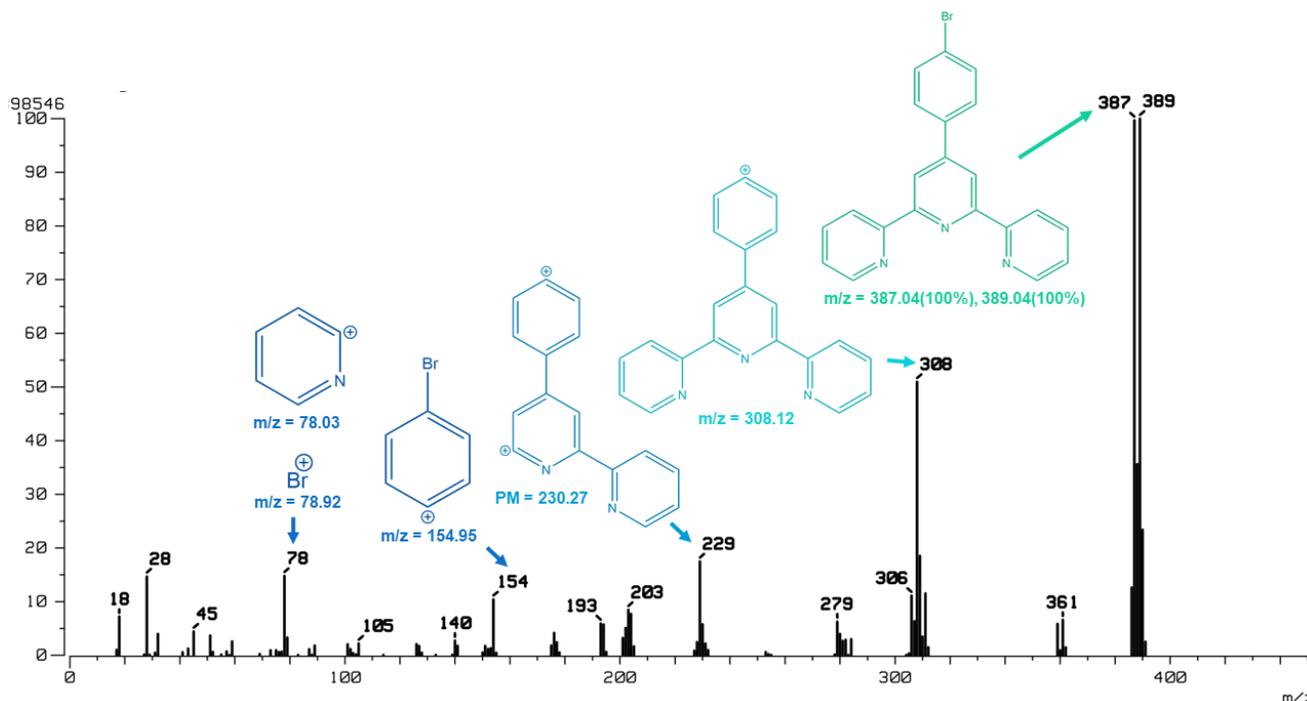


Figura 66. Espectro de masas del ligante tpyBr.

El espectro de masas del ligante tpyBr (Figura 66) obtenido por a técnica de *Impacto Electrónico*, muestra que el ion molecular y el pico base coinciden y tienen una relación $m/z = 389, 387$, estos dos valores se deben a la isotopía del átomo de bromo de la molécula, ya que este átomo tiene dos isótopos estables ^{79}Br con abundancia de 50.5% y ^{81}Br con abundancia de 49.5%. Los demás picos corresponden a las pérdidas lógicas al hacer la fragmentación del ligante tpyBr. El segundo pico más intenso corresponde al ligante sin el átomo de bromo ($m/z = 308.12$), identificando también al ion bromonio ($m/z = 78.92$) aunque esta señal de $m/z = 78$ también puede corresponder al ion piridinio. El pico con $m/z = 229$ podría corresponder a la molécula del ligante sin el átomo de bromo y sin un anillo de piridina (PM = 230.27 g/mol). Otro ion identificado es el grupo bromofenilo ionizado con $m/z = 154.95$.



2.3.1.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

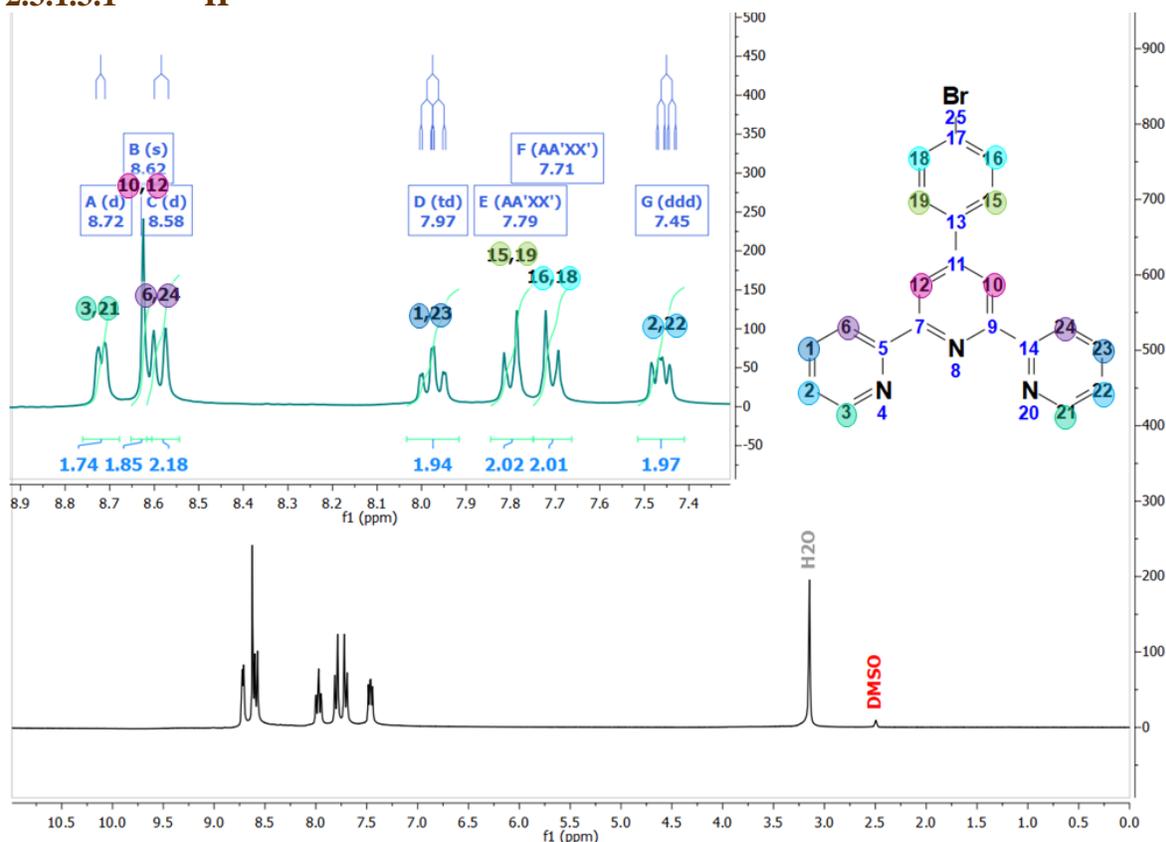
2.3.1.3.1 ^1H 

Figura 67. Espectro de RMN ^1H del ligante tpyBr.

En el espectro completo de RMN ^1H del ligante tpyBr indicado en la **Figura 67** muestra nueve señales, la señal a 3.15 ppm corresponde a agua como impureza debido probablemente a que la muestra no estaba completamente seca al hacer el experimento. La señal con un desplazamiento a 2.49 ppm corresponde al disolvente deuterado DMSO- d_6 .

En el espectro expandido se muestran siete señales; la señal **A**, con un desplazamiento de 8.72 ppm es un doblete que integra para los protones 3 y 21, se eligió esta señal debido a que estos protones están desplazados a campo bajo pues los desprotegen los átomos de nitrógeno cercanos. La señal **B**, a 8.62 ppm es un singulete que integra para los protones 10 y 12, estos protones son los únicos que no tienen “vecinos” cercanos y por ello se les asignó la señal con multiplicidad de singulete. Para las siguientes señales la asignación ya no es tan fácil, así que se necesitaron de los experimentos COSY, HSQC y HMBC (véase Anexo), para poder asignar con mayor precisión estos protones, por el momento, únicamente se describirán las señales restantes. La señal **C** a 8.58 ppm se encima un poco con la señal B, sin embargo se le dio la multiplicidad de doblete que integra para los protones 6 y 24. La señal **D** a 7.97 ppm es un triple de dobles que integra para los protones 1 y 23. Las señales **E** y **F**, con desplazamientos de 7.79 y 7.71 ppm pertenecen a un sistema AA'XX', e integran para los protones 15, 19, 16 y 18, confirmando así la sustitución del Br del anillo bromado. Por último, la señal **G** a 7.45 ppm es un doble de doble de dobles que integra para los protones 2 y 22.

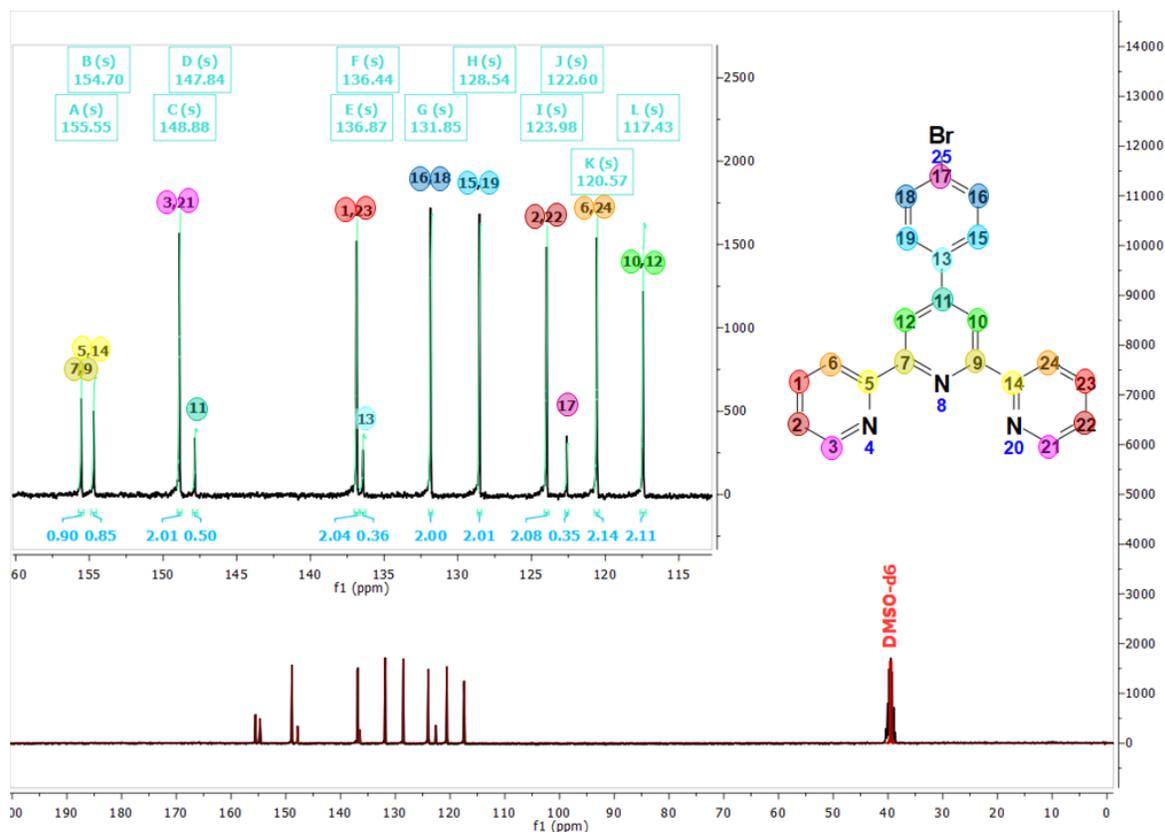
2.3.1.3.2 ^{13}C 

Figura 68. Espectro de RMN ^{13}C del ligante tpyBr.

El experimento de ^{13}C muestra trece señales en el espectro completo de la **Figura 68**, la señal a 39.50 ppm corresponde al disolvente deuterado DMSO-d6. En la expansión del espectro, se ven doce señales, nuevamente las señales **A**, **B** y **C** (desplazamientos a 155.55, 154.78 y 148.88 ppm, respectivamente), que están desplazadas a campo bajo, se les asignaron esos desplazamientos ya que representan carbonos desprotegidos, pues están enlazados a átomos de nitrógeno. Las señales **D**, **F** y **J** (desplazamientos a 147.84, 136.44 y 122.60 ppm, respectivamente), representan a carbonos cuaternarios debido a que su intensidad es muy baja e integran para un sólo carbono, esto se confirmó con el experimento de DEPT, **Figura 69**, dado que estas señales desaparecieron, asegurando que representan carbonos cuaternarios. Las señales **A** y **B** también representan carbonos cuaternarios, debido a su baja intensidad, la integral indica que integran para un carbono, sin embargo en realidad integran para dos carbonos, esto confirmado con el resto de experimentos de RMN, además de que estas señales también desaparecieron en el espectro de DEPT. Dentro de los carbonos cuaternarios, los únicos enlazados a átomos de nitrógeno son los carbonos 5, 14 y 7, 9, por lo tanto, hasta el momento podemos saber que estos carbonos corresponden a las señales **A** y **B**, pero se necesitan más experimentos para saber qué par es representado por cada una de esas señales. La señal **C** está desplazada a campo bajo, integra para dos carbonos y no representa a carbonos cuaternarios, lo que indica que se le pueden asignar los carbonos 3 y 21. El resto de las señales integran para dos carbonos. Sin embargo, su asignación sigue sin ser fácil, por lo que se necesitaron de más experimentos.



2.3.1.3.3 DEPT

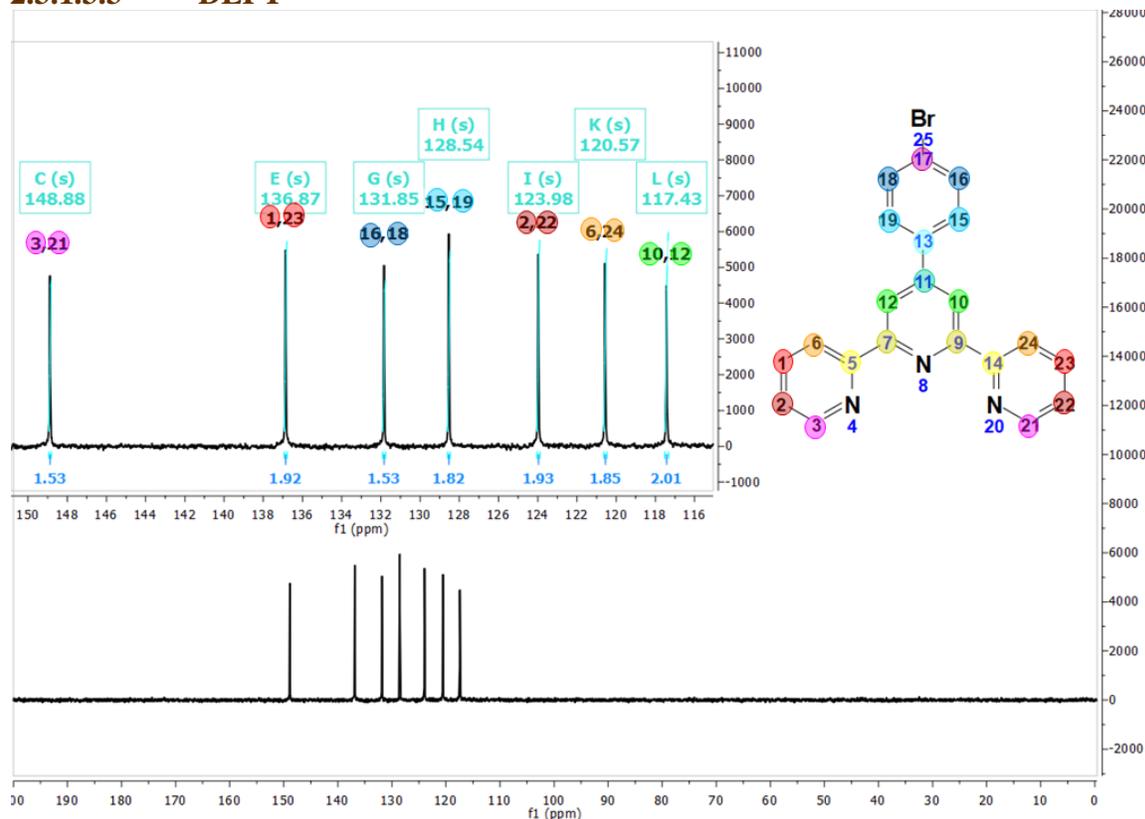


Figura 69. Espectro de RMN ^{13}C DEPT del ligante tpyBr.

Como se mencionó anteriormente, las señales de los carbonos cuaternarios desaparecieron en el experimento de DEPT 135, estas señales eran las **A, B, D, F y J** que corresponden a los carbonos 5 y 14, 7 y 9, 11, 13 y 17, con desplazamientos químicos de 155.55, 154.70, 147.84, 136.44 y 122.60 ppm respectivamente, más adelante con el experimento de HMBC se explicará el porqué de esa asignación.

Nótese que en todos los espectros las señales que comparten el mismo color representan protones equivalentes dada la simetría de la molécula.

En la sección *Anexo* se muestran los espectros de RMN en 2D; COSY, HSQC Y HMBC, que corroboran la asignación de todas las señales.

2.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$

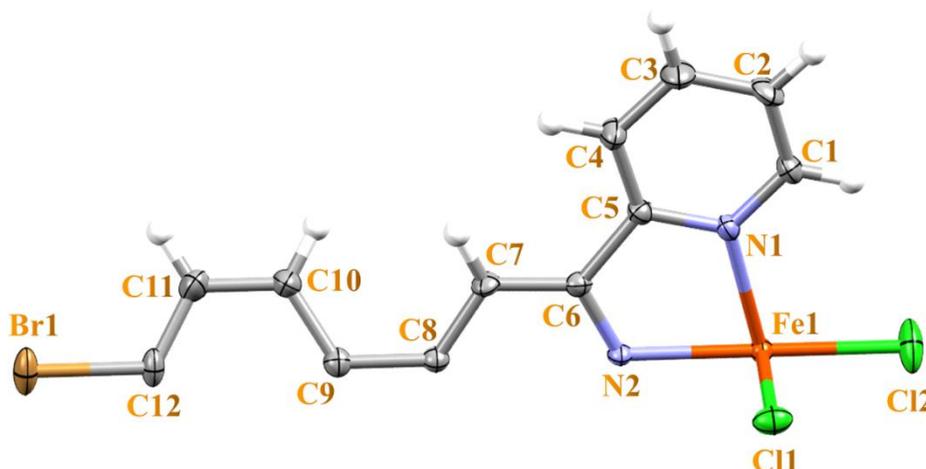


Figura 70. Unidad asimétrica del compuesto de coordinación $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$ con elipsoides térmicos 50% de probabilidad.

El compuesto de coordinación con fórmula mínima $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{BrCl}_3\text{FeN}_3$, cristalizó en un sistema cristalino monoclinico; ($a = 11.7175(5) \text{ \AA}$, $b = 22.2543(8) \text{ \AA}$, $c = 8.6613(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 112.2366(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), con un grupo espacial $C_{2/c}$, ver **Tabla 17**. La unidad asimétrica, **Figura 70**, equivale a $\frac{1}{2}$ de la molécula ($Z' = \frac{1}{2}$) y la celda unitaria, **Figura 72**, contiene 6 moléculas del compuesto de coordinación ($Z = 6$). El catión Fe^{3+} , compensa su carga por medio de tres aniones cloruro que, se cree, provienen del ácido tetracloroftálico como productos de una catálisis homogénea mediada por hierro, la **Figura 71**, se muestran algunos ejemplos de reacciones de deshalogenación de haluros de arilo, el primer ejemplo consta un catalizador de Pd(II) con una terpiridina funcionalizada en presencia de formiato de potasio[55], de los tres ejemplos, éste es el más parecido a las condiciones de lo que pudo haber ocasionado la reacción de deshalogenación del ácido tetracloroftálico. Los catalizadores de hierro reportados que también catalizan esta reacción son uno de Fe(0), el pentacarbonil hierro(0)[56], y otro de Fe(III), *tris*(acetilacetato) de hierro (III)[57]. Sin embargo, las condiciones de reacción no son parecidas a las manejadas en este proyecto.

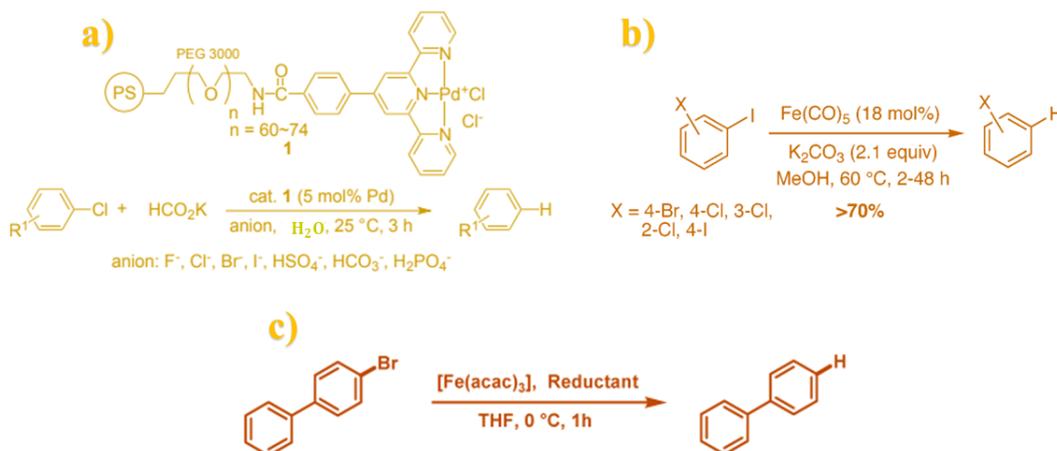
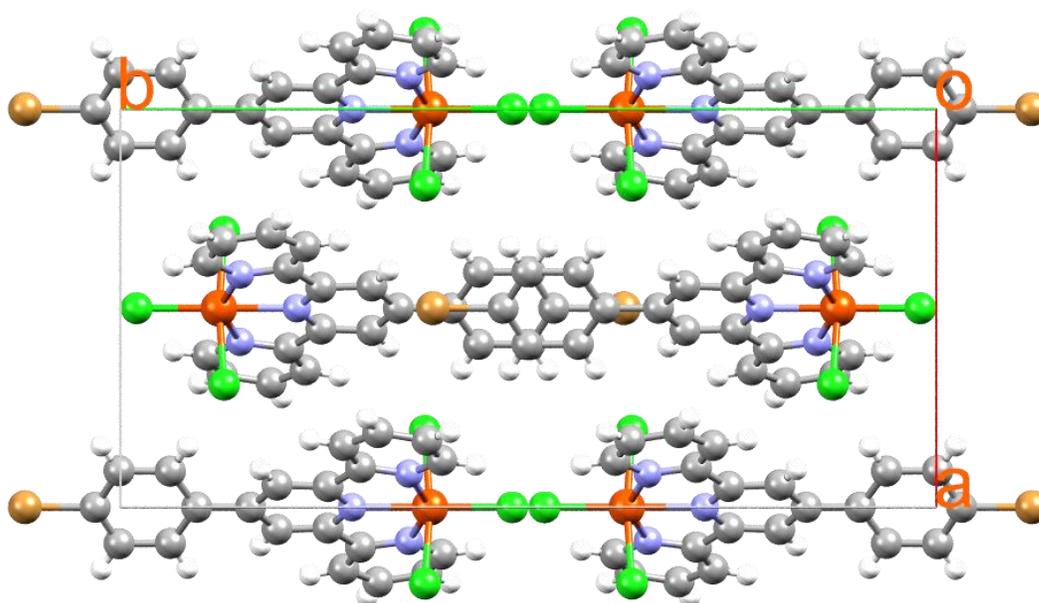


Figura 71. Catalizadores de la reacción de deshalogenación de haluros de arilo; a) Catalizador de Pd(II) con una terpiridina funcionalizada, b) Catalizador de Fe(0) ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), c) Catalizador de Fe(III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$).

Tabla 17. Datos cristalográficos del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{Cl}_6\text{Fe}_2\text{N}_6$	
Peso molecular	1100.92 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{C}_{2/c}$	
Dimensiones de unidad de celda	a= 11.718(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 22.254(8) Å	$\beta = 112.2378(1)^\circ$
	c = 8.661(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2090.59(2) Å ³	
Z	6	
Refinamiento		
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0350, w R2 = 0.0630	

Figura 72. Celda unitaria del compuesto de coordinación $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$, vista sobre el plano ab.

La geometría en el centro metálico es un octaedro distorsionado en donde las posiciones ecuatoriales las ocupa el ligante tpyBr y un cloruro, mientras que las posiciones apicales las ocupan dos cloruros. En la **Tabla 18** y la **Tabla 19** se enlistan las distancias y ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto. La **Figura 73** muestra los poliedros de coordinación en donde se destaca la distorsión de la geometría octaédrica.

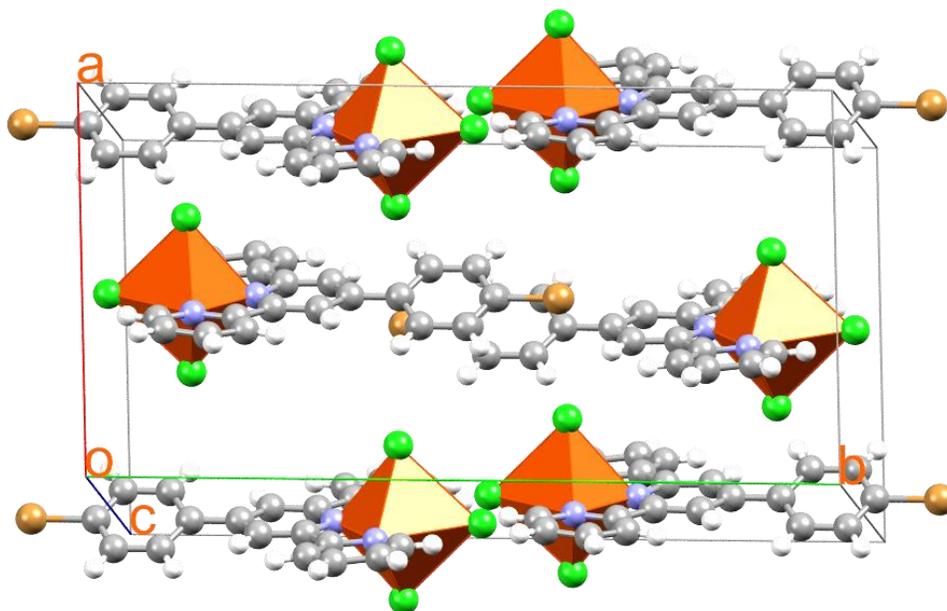
Tabla 18. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

Enlace	Distancia (Å)
Fe1-N1	2.146(2)
Fe1-N2	2.123(3)
Fe1-Cl1	2.342(8)
Fe1-Cl2	2.244(1)

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

Tabla 19. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

Enlace	Ángulo (°)
Cl2-Fe1-N2	180(0)
Cl1-Fe1-N2	86.60(2)
Cl1-Fe1-N1	88.26(7)
Cl1-Fe1-Cl2	93.40(2)
N1-Fe1-N2	74.53(6)
N1-Fe1-Cl2	105.47(6)

Figura 73. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

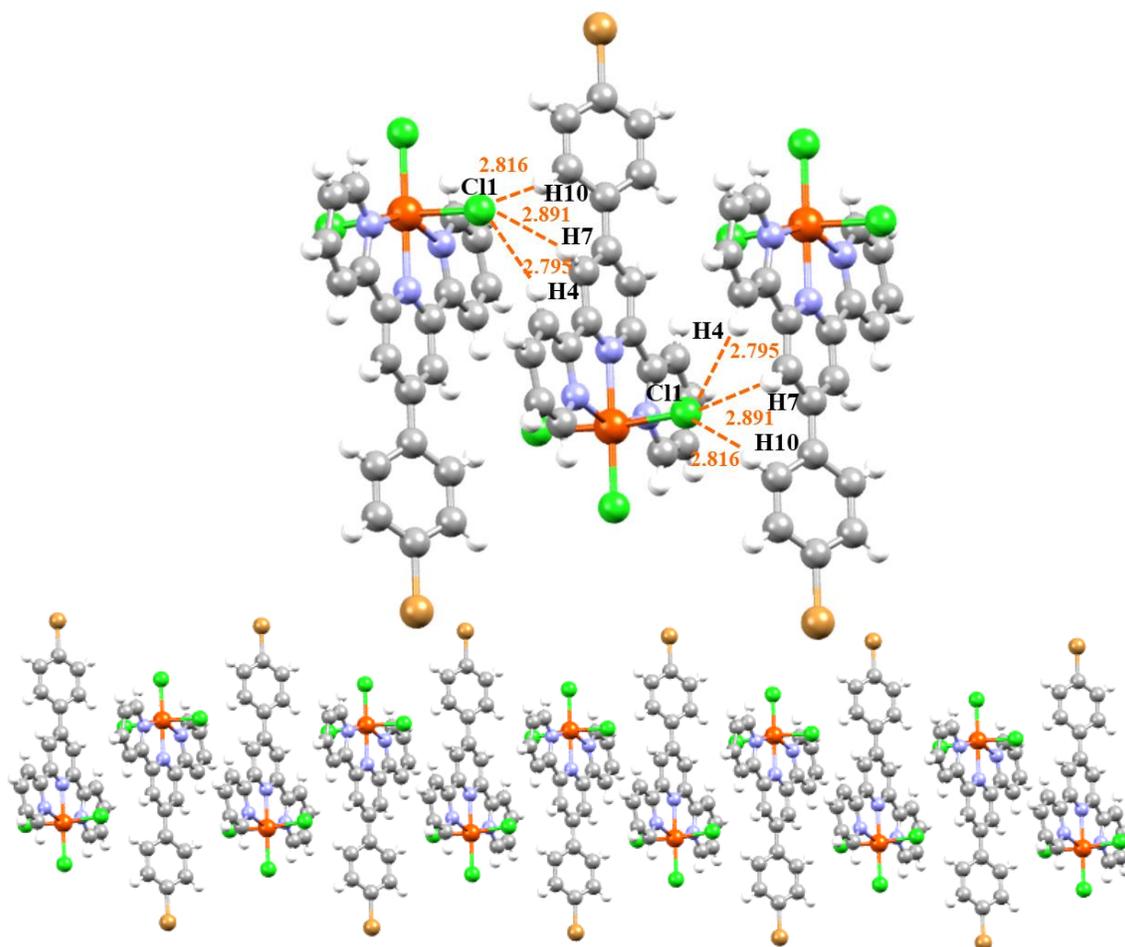


Figura 74. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno de cuatro centros, en el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

El crecimiento del cristal en una dirección está mediado por interacciones de enlace de hidrógeno débiles de cuatro centros, en donde el átomo Cl1 actúa como aceptor de tres hidrógenos H4, H7 y H10, con distancias de 2.795, 2.891 y 2.816 Å, respectivamente. La **Figura 74** muestra estas interacciones.

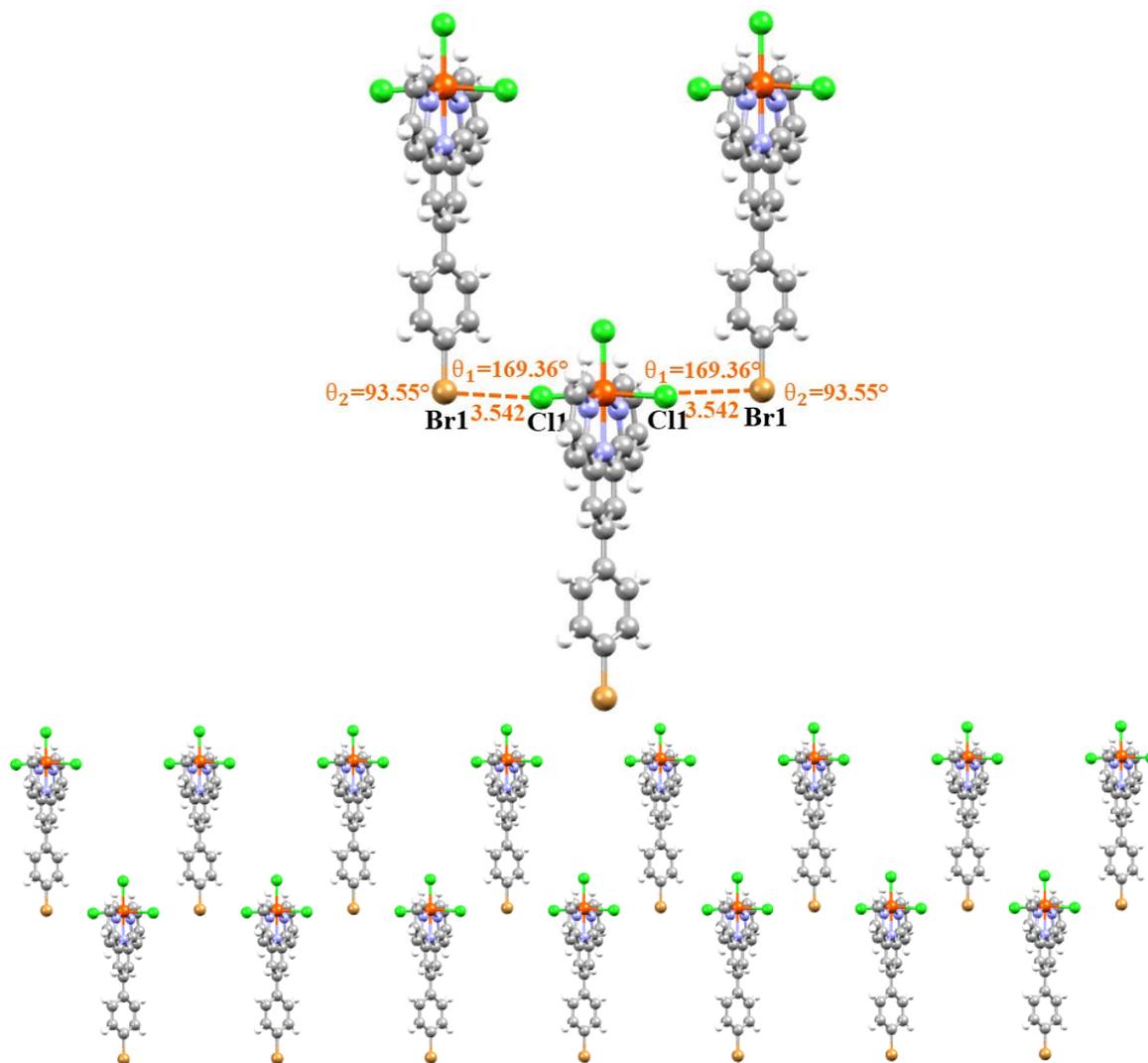


Figura 75. Cadena formada por interacciones de enlace de halógeno en el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

Hacia otra dirección, el crecimiento del cristal está determinado por interacciones de enlace de halógeno de tipo II, entre los átomos Cl1 y Br1, la distancia entre ellos es de 3.542 Å y los ángulos θ_1 y θ_2 , valen 169.36° y 93.55° , respectivamente, en la **Figura 75** se pueden apreciar estos parámetros.

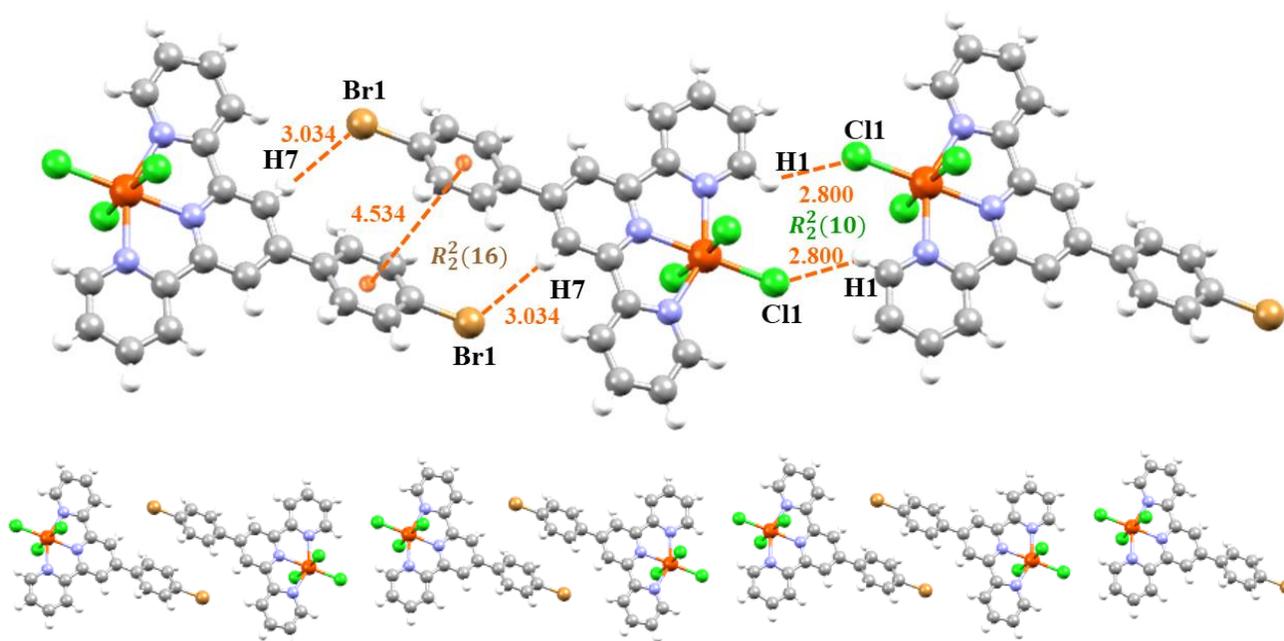


Figura 76. Cadena formada por interacciones π y enlaces de hidrógeno débiles en el compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

La tercera cadena con la que se termina de construir la red cristalina consta de tres interacciones; una de ellas es un enlace de hidrógeno débil entre los átomos Br1 y H7, con una distancia de 3.034 Å, el descriptor de Etter para esta interacción es $R_2^2(16)$, **Figura 76**. Otra interacción que apoya la interacción anterior es una interacción π de tipo cara a cara desplazada entre los anillos bromados, con una distancia de 4.534 Å; si bien, una interacción $\pi \cdots \pi$ tiene una distancia centroide-centroide alrededor de 3.8 Å [19], esta distancia es demasiado grande para ser considerada una interacción $\pi \cdots \pi$, sin embargo, para corroborar su existencia se mapeo la superficie de Hirshfeld con la propiedad Índice de forma; esta superficie ayuda a identificar interacciones $\pi \cdots \pi$, debido a que si en la superficie aparecen sombras de triángulos con colores complementarios sobre los anillos que están involucrados en la interacción (**Figura 77**), esto es indicio de la existencia de una interacción $\pi \cdots \pi$ [58]. Por último, se da otra interacción de enlace de hidrógeno débil entre los átomos Cl1 y H1 con una distancia de 2.800 Å y un descriptor $R_2^2(10)$.

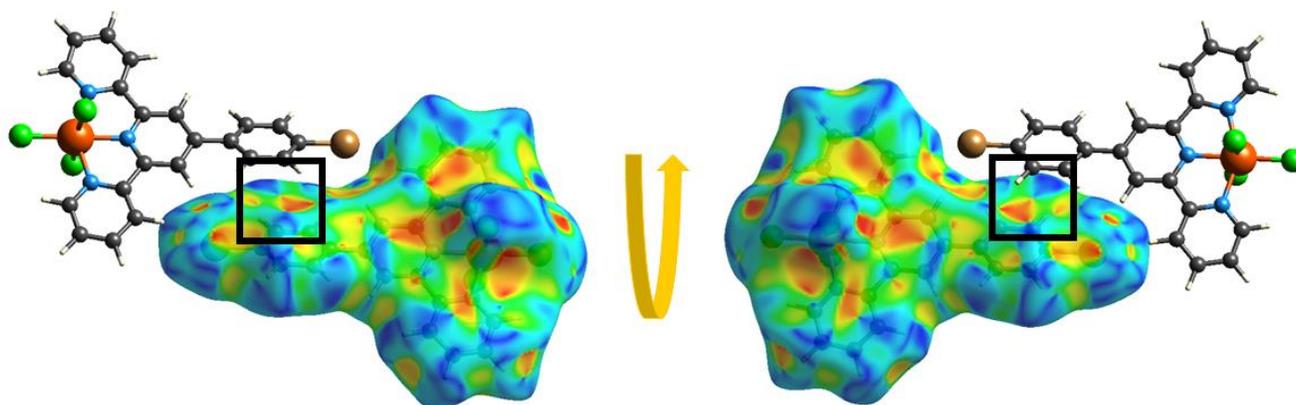


Figura 77. Superficies de Hirshfeld con la propiedad *Índice de Forma* que muestran la interacción $\pi \cdots \pi$.

La **Figura 78** muestra un resumen del crecimiento de las tres cadenas descritas (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

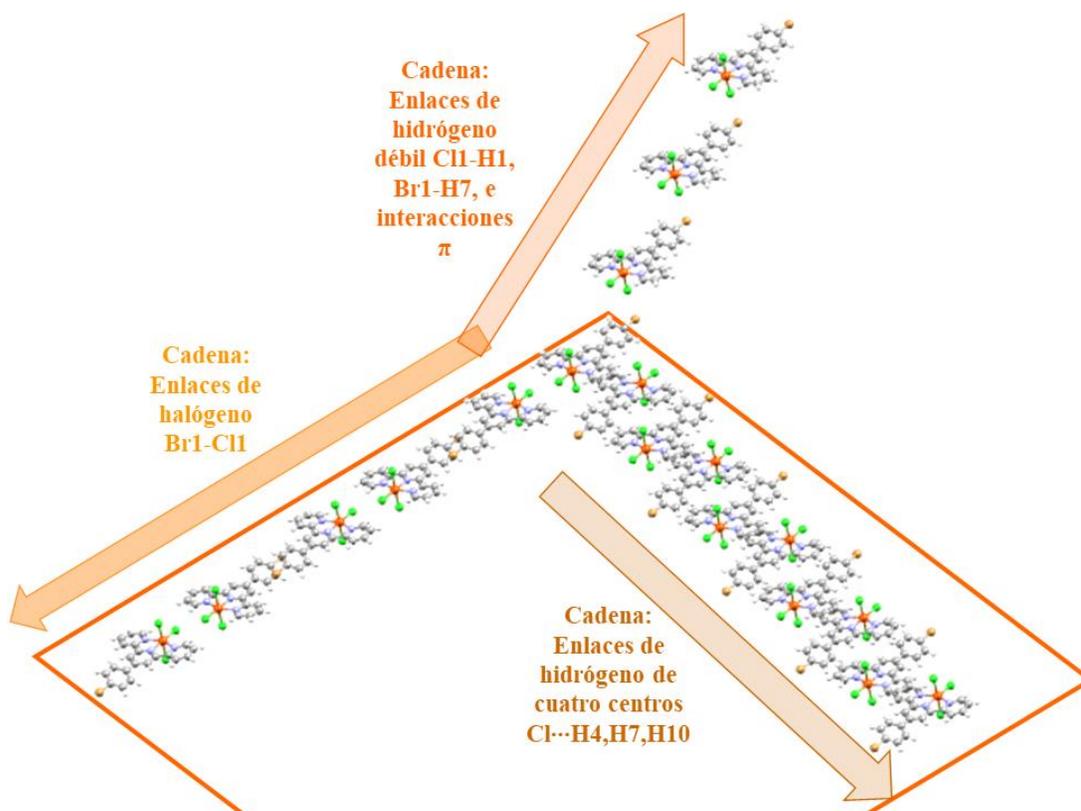


Figura 78. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$.

2.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$

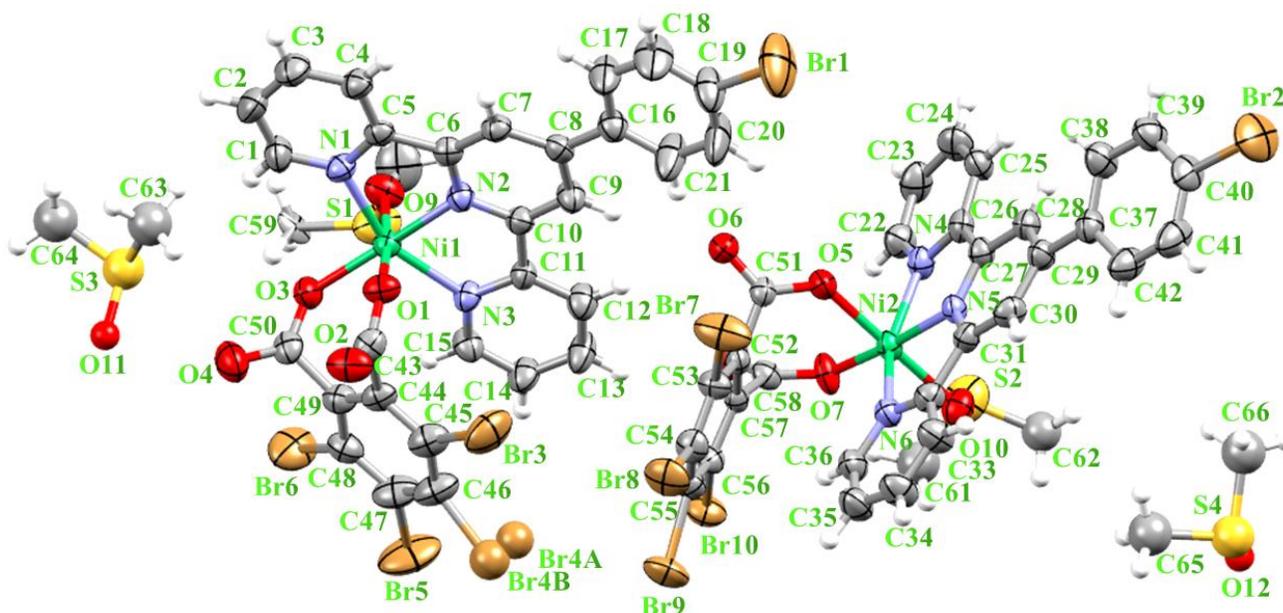


Figura 79. Unidad asimétrica del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$ con elipsoides térmicos 50% de probabilidad.

Este compuesto con fórmula empírica $\text{C}_{31.75}\text{H}_{22.25}\text{Br}_5\text{N}_3\text{NiO}_{5.50}\text{S}_{1.75}$, cristalizó en un sistema cristalino triclinico ($a = 11.4539(6) \text{ \AA}$, $b = 18.1793(9) \text{ \AA}$, $c = 21.0867(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 111.788(2)^\circ$, $\beta = 98.852(2)^\circ$, $\gamma = 98.448(2)^\circ$), con un grupo espacial P-1, los datos cristalográficos se muestran en la **Tabla 20**. La unidad asimétrica (**Figura 79**) consta de dos compuestos de coordinación de Ni(II) ($Z' = 2$), cada uno tiene coordinado el ligante tpyBr, el anión tetrabromoftálico (TBPH), y una molécula de DMSO que se usó como disolvente, fuera de la esfera de coordinación se tienen dos moléculas de disolvente. La celda unitaria (**Figura 80**) contiene cuatro moléculas del compuesto de coordinación ($Z = 4$). Cada ion Ni^{2+} compensa su carga por medio del anión TBPH que tiene coordinados al catión metálico sus dos grupos carboxilato con carga -1.

La geometría de los dos centros metálicos es octaédrica distorsionada (**Tabla 21** y **Tabla 22**), en donde el ligante tpyBr está coordinado en tres posiciones de la región ecuatorial del octaedro por medio de los átomos de nitrógeno, la cuarta posición ecuatorial la ocupa un oxígeno del anión; en las posiciones apicales se tiene otro oxígeno de la misma molécula del anión y un oxígeno de la molécula de DMSO coordinada. La distorsión de a geometría octaédrica se aprecia mejor viendo los poliedros de coordinación de la **Figura 81**.

Tabla 20. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{31.75}\text{H}_{22.25}\text{Br}_5\text{N}_3\text{NiO}_{5.50}\text{S}_{1.75}$	
Peso molecular	1048.14 g/mol	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 11.4539(6) \text{ \AA}$	$\alpha = 111.788(2)^\circ$
	$b = 18.1793(9) \text{ \AA}$	$\beta = 98.852(2)^\circ$
	$c = 21.0867(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 98.448(2)^\circ$
Volumen	$3927.7(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Refinamiento		
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2170	

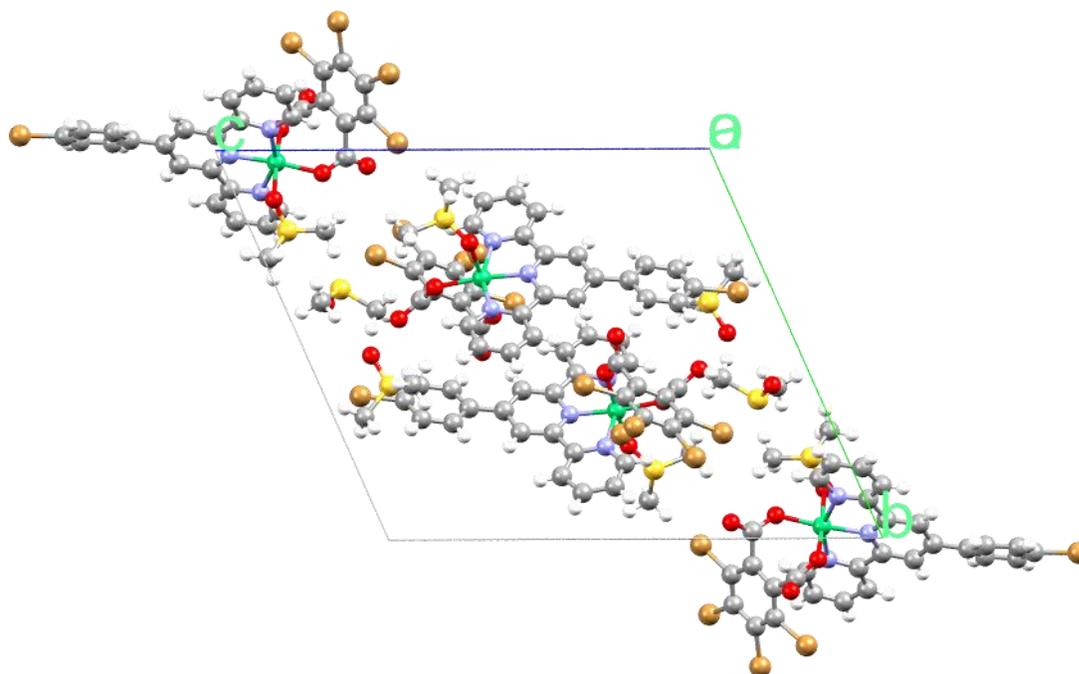


Figura 80. Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$ vista sobre el plano bc.

Tabla 21. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Ni1-N1	2.108(7)	Ni2-N4	2.124(8)
Ni1-N2	1.992(7)	Ni2-N5	1.997(7)
Ni1-N3	2.137(7)	Ni2-N6	2.147(7)
Ni1-O1	2.049(6)	Ni2-O5	2.047(6)
Ni1-O3	2.032(6)	Ni2-O7	2.010(6)
Ni1-O9	2.101(6)	Ni2-O10	2.142(6)

Tabla 22. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
N2-Ni1-O3	173.9(3)	N5-Ni2-O7	172.9(3)
N2-Ni1-O1	84.6(3)	N5-Ni2-O5	89.0(3)
O3-Ni1-O1	90.1(3)	O7-Ni2-O5	90.5(3)
N2-Ni1-O9	96.2(3)	N5-Ni2-O10	93.4(3)
O3-Ni1-O9	88.7(3)	O7-Ni2-O10	86.7(3)
O1-Ni1-O9	173.6(3)	O5-Ni2-O10	175.6(3)
N2-Ni1-N1	77.8(3)	N5-Ni2-N4	77.7(3)
O3-Ni1-N1	98.8(3)	O7-Ni2-N4	95.2(3)
O1-Ni1-N1	84.5(3)	O5-Ni2-N4	84.0(3)
O9-Ni1-N1	89.5(3)	N4-Ni2-O10	92.9(3)
N2-Ni1-N3	78.1(3)	N5-Ni2-N6	77.4(3)
O3-Ni1-N3	105.6(3)	O7-Ni2-N6	109.7(3)
O1-Ni1-N3	97.2(3)	O5-Ni2-N6	96.2(3)
O9-Ni1-N3	89.2(3)	O10-Ni2-N6	88.0(3)
N1-Ni1-N3	155.5(3)	N4-Ni2-N6	155.1(3)

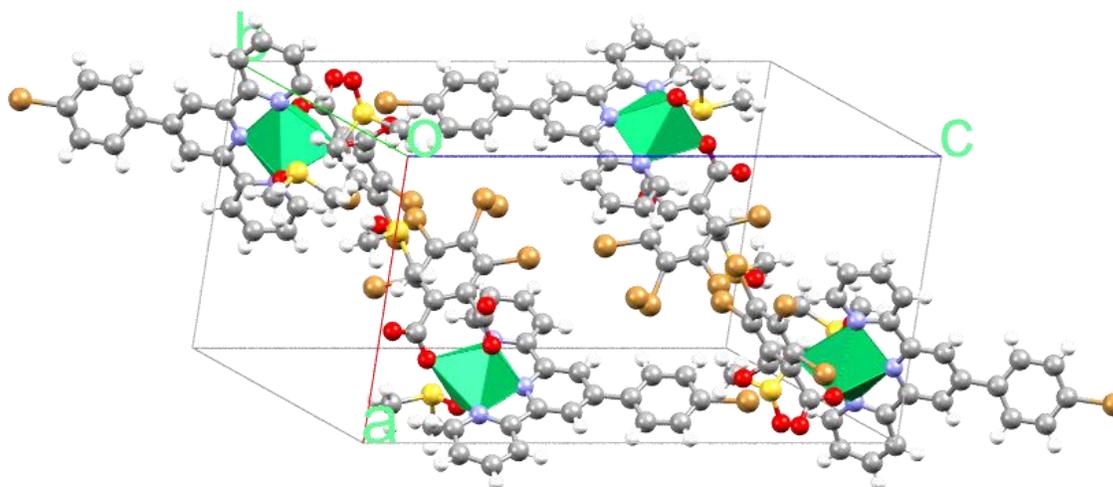


Figura 81. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

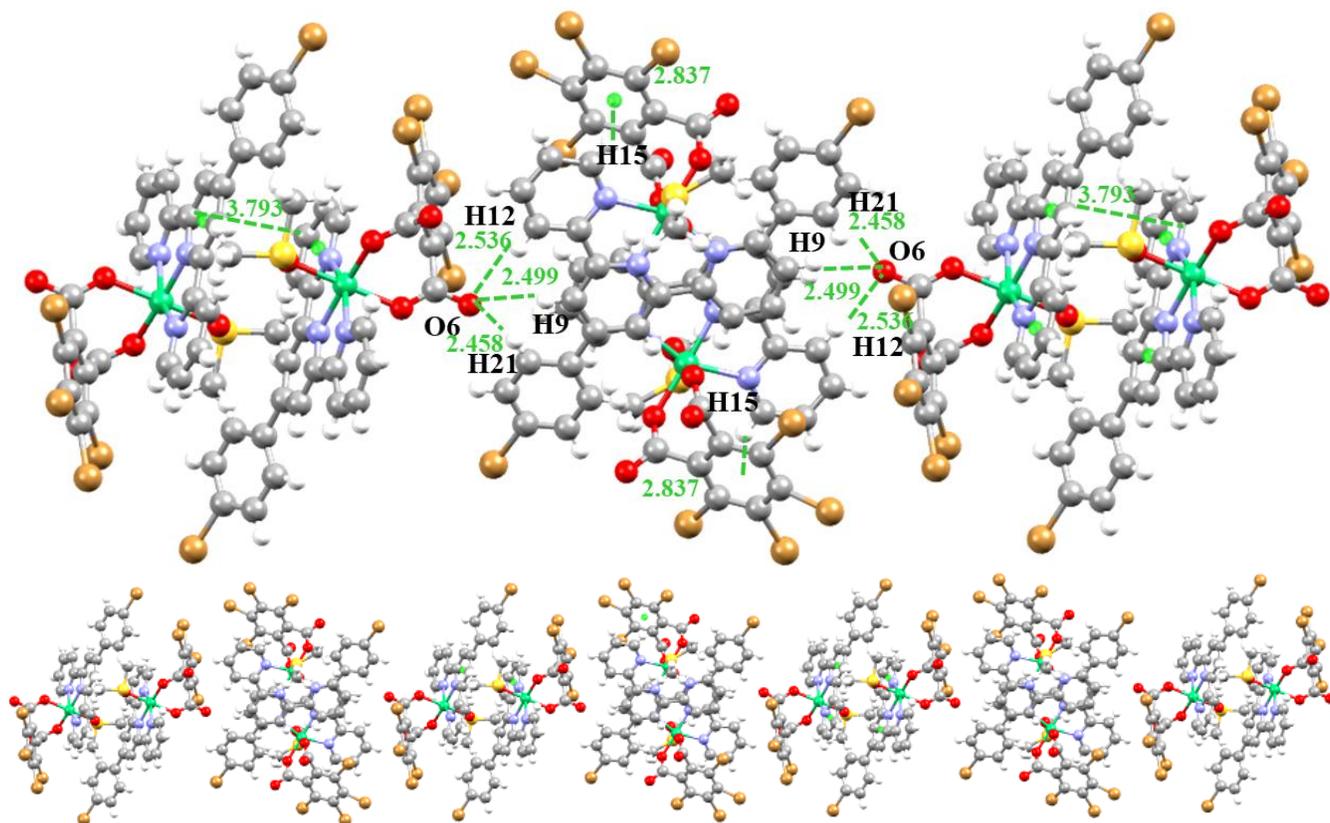


Figura 82. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno de cuatro centros e interacciones π en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

El cristal de este compuesto de coordinación de Ni(II) crece en la primera dirección por medio de tres tipos de interacciones intermoleculares diferentes que se describirán a continuación: la primera es una interacción de enlace de hidrógeno de cuatro centros, el O6

acepta tres hidrógeno, H12, H9 y H21 con 2.536, 2.499 y 2.458 Å, respectivamente. Otra interacción importante de tipo C-H... π donde el H15 interacciona con la nube π de un anillo tetrabromado, con 2.837 Å de distancia como se muestra en la **Figura 82**. Por último, existe una interacción π cara a cara desplazada entre dos anillos de piridina con 3.793 Å, la **Figura 83**, muestra la superficie de Hirshfeld que corrobora esta interacción[58].

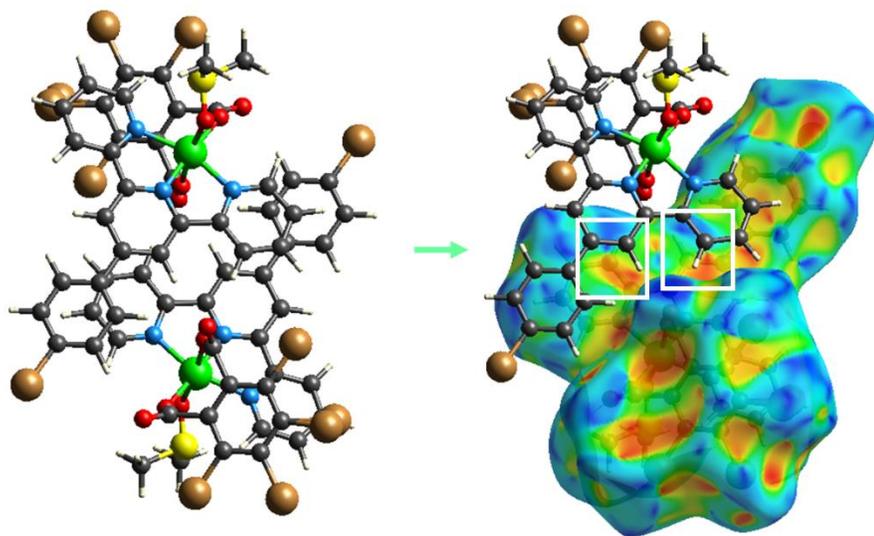


Figura 83. Superficie de Hirshfeld con propiedad Índice de Forma donde se muestra la interacción π ... π .

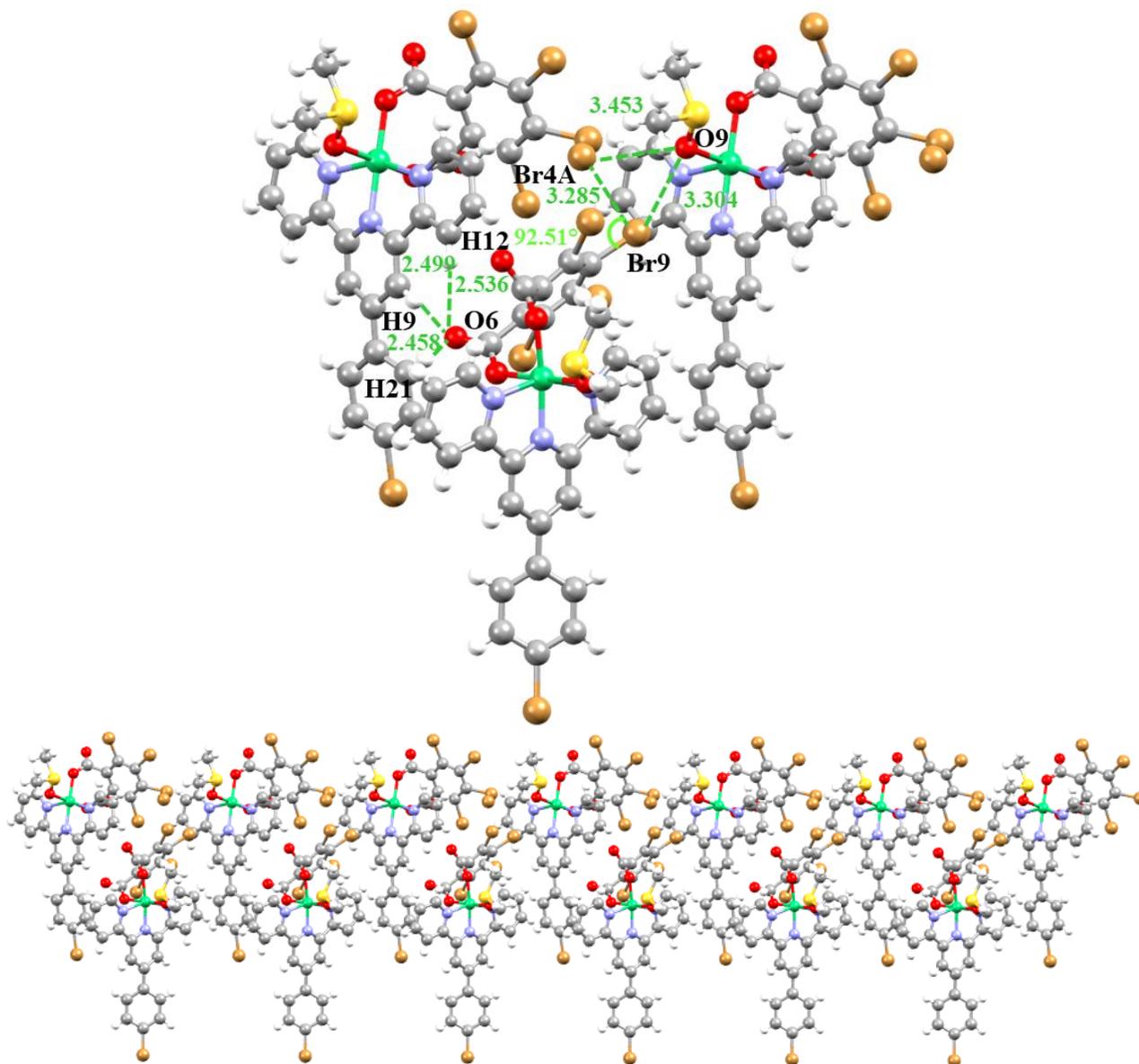


Figura 84. Cadena de interacciones de enlace de hidrógeno de cuatro centros e interacciones de enlace de halógeno en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

El crecimiento de la segunda cadena en otra dirección depende de la interacción de enlace de hidrógeno de cuatro centros descrita anteriormente, junto con tres interacciones de enlace de halógeno, el O9 acepta al Br4A y al Br9 con distancias de 3.303(8) y 3.304(7) Å, en esta interacción el par de electrones del O9 interactúa con el hueco σ de estos átomos de Br. Por otra parte, se forma también un enlace de halógeno Br4A \cdots Br9 de tipo II, con un ángulo de 92.51° en donde el hueco σ del Br4A interactúa con el cinturón π del Br9, a una distancia de 3.285(3). Estas interacciones de enlace de halógeno forman un triángulo, como se ve en la **Figura 84**.

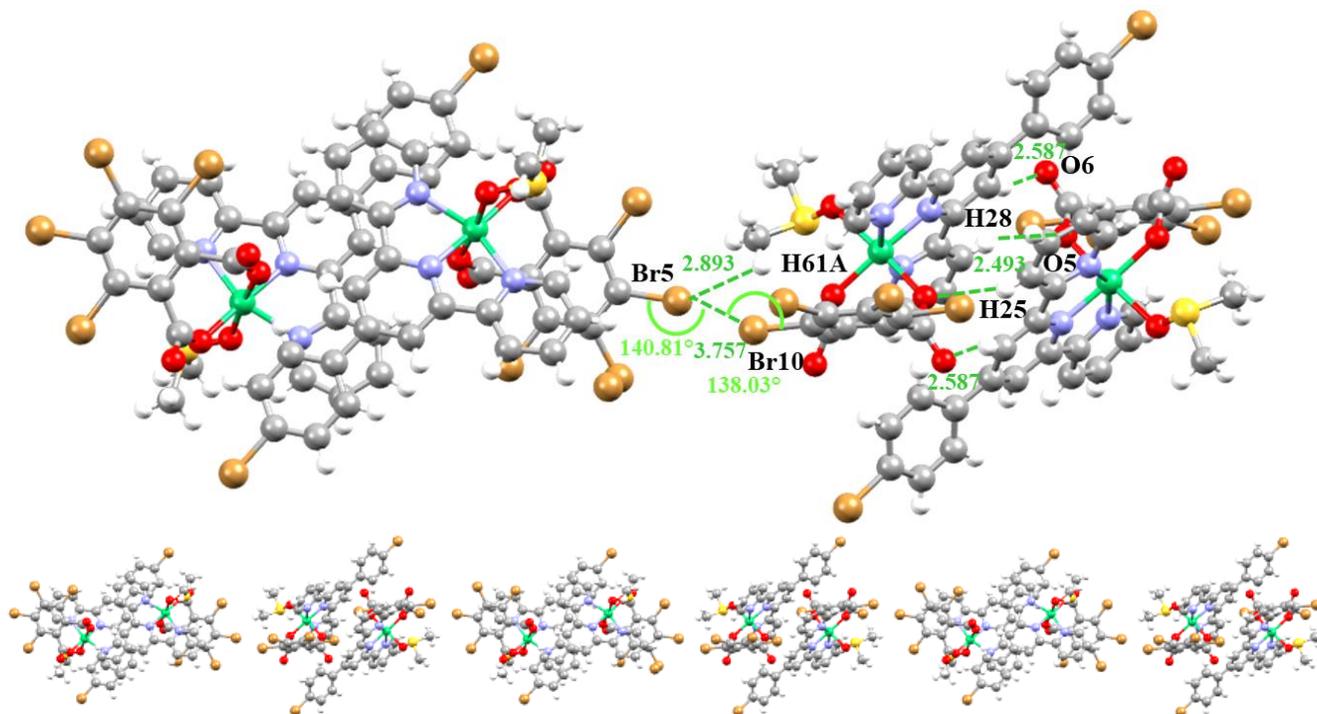


Figura 85. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles y enlaces de halógeno en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Por último, la tercera cadena está conformada por una interacción de enlace de halógeno de tipo I ($\theta_1 \approx \theta_2$, $\theta_1 = 140.81^\circ$, $\theta_2 = 138.03^\circ$), Br5 y Br10 están a una distancia de 3.757(2) Å, esta distancia es ligeramente más grande que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos de bromo, sin embargo, la base de datos cristalográfica de Cambridge reporta cristales cuya distancia de interacción C-Br \cdots Br-C varían desde los 3.1 Å hasta los 4.4 Å[59]. Los ángulos θ_1 y θ_2 no son completamente iguales debido a que el Br5 también está involucrado en un enlace de hidrógeno débil con el H61A, con distancia de 2.893 Å. Otros dos enlaces de hidrógeno débiles se dan entre los átomos O6-H28 y O5-H25, con distancia de 2.587 y 2.493 Å, respectivamente, y se han reportado cristales con enlaces de hidrógeno débiles con distancias $d(\text{H}\cdots\text{A})$ de hasta 3.0 Å[12], ver **Figura 85**.

La **Figura 86** muestra un resumen de estas interacciones (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

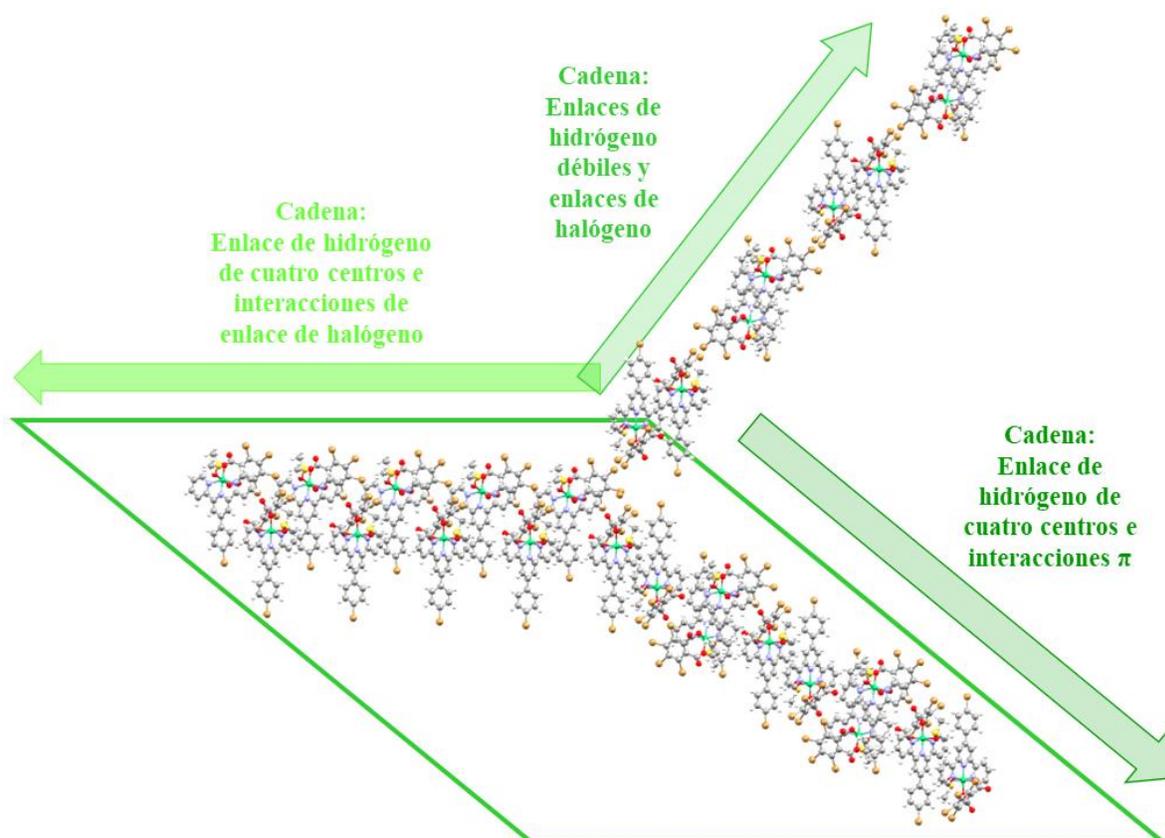


Figura 86. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

2.3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL COMPUESTO DE COORDINACIÓN $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$

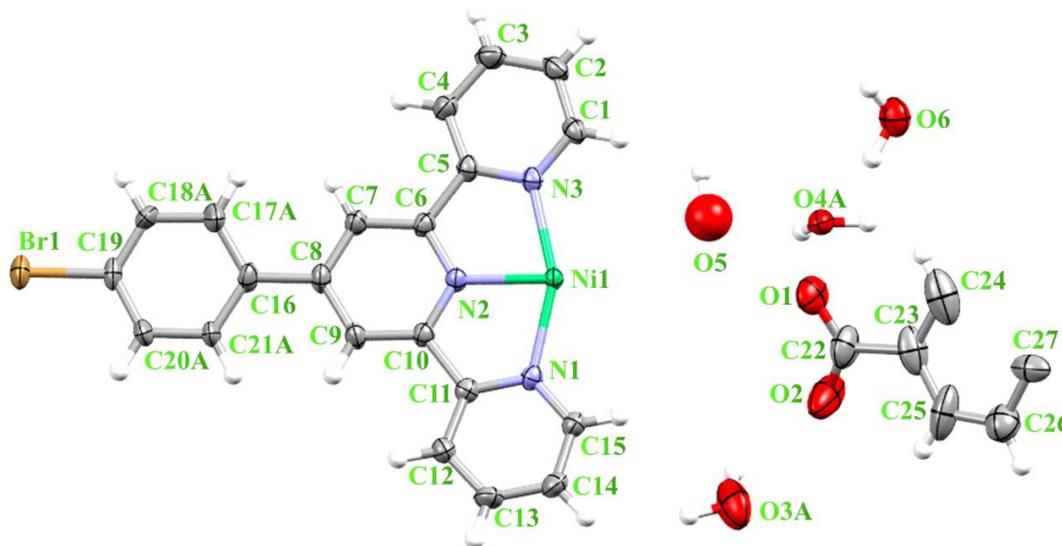


Figura 87. Unidad asimétrica del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$ con elipsoides térmicos 50% de probabilidad.

Este compuesto de Ni(II) tiene por fórmula empírica $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{Ni}_{0.50}\text{O}_{5.50}$, cristalizó en un sistema cristalino monoclinico ($a = 12.9087(1) \text{ \AA}$, $b = 9.0076(8) \text{ \AA}$, $c = 21.556(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.483(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) con un grupo espacial $\text{P}_{2/n}$, ver **Tabla 23**. La unidad asimétrica (**Figura 87**) corresponde a $1/2$ de la molécula del compuesto de coordinación y el contra-anión

2,6-naftaléndicarboxilato ($Z' = 1/2$) y tiene cuatro moléculas de agua, dos de ellas con desorden. La celda unitaria (**Figura 89**) contiene dos moléculas del compuesto de coordinación ($Z = 2$). El anillo de bromofenilo también presenta desorden, así como los oxígenos O3 y O4 de las moléculas de disolvente, el desorden no se muestra en la **Figura 87** para tener una mejor visualización del compuesto. El catión metálico Ni^{2+} , compensa su carga por medio del contra-anión 2,6-naftaléndicarboxilato, ya que tiene dos cargas negativas en sus grupos carboxilato, esta molécula no se coordinó al centro metálico, como se esperaba, sino que se coordinaron dos ligandos tpyBr, dándole al Ni(II) una geometría octaédrica distorsionada (**Tabla 24** y **Tabla 25**), el ángulo que forman estas dos moléculas de tpyBr es de 76.06° , como se ve en la **Figura 88**.

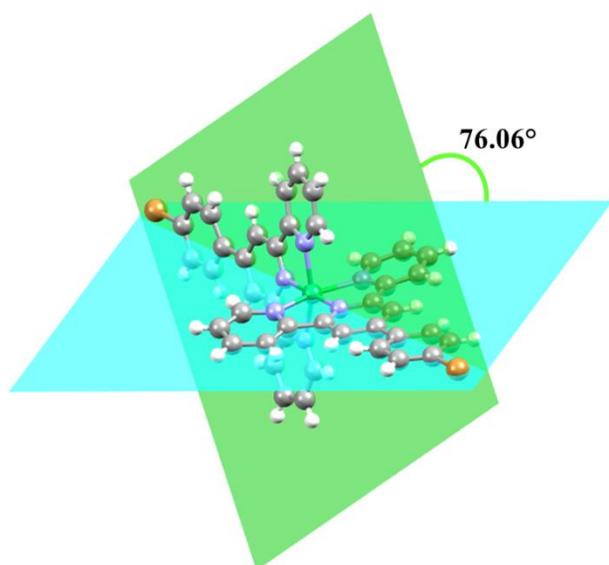


Figura 88. Ángulo que forman las dos moléculas de tpyBr en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

Tabla 23. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{5.5}$	
Peso molecular	587.76 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P}_{2/n}$	
Dimensiones de unidad de celda	a= 12.9087(1) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.0076(8) Å	$\beta = 90.483(3)^\circ$
	c= 21.556(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2506.3(4) Å ³	
Z	2	
Refinamiento		
R [I>2σ (I)]	R1 =0.0617, w R2=0.1613	

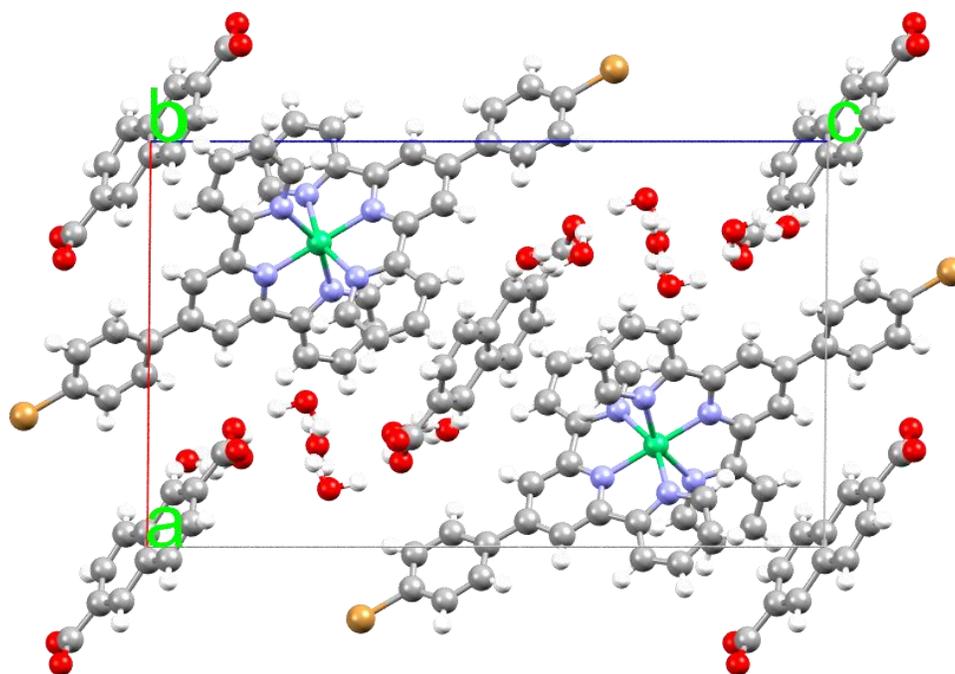


Figura 89, Celda unitaria del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$, vista sobre el plano ac.

Tabla 24. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

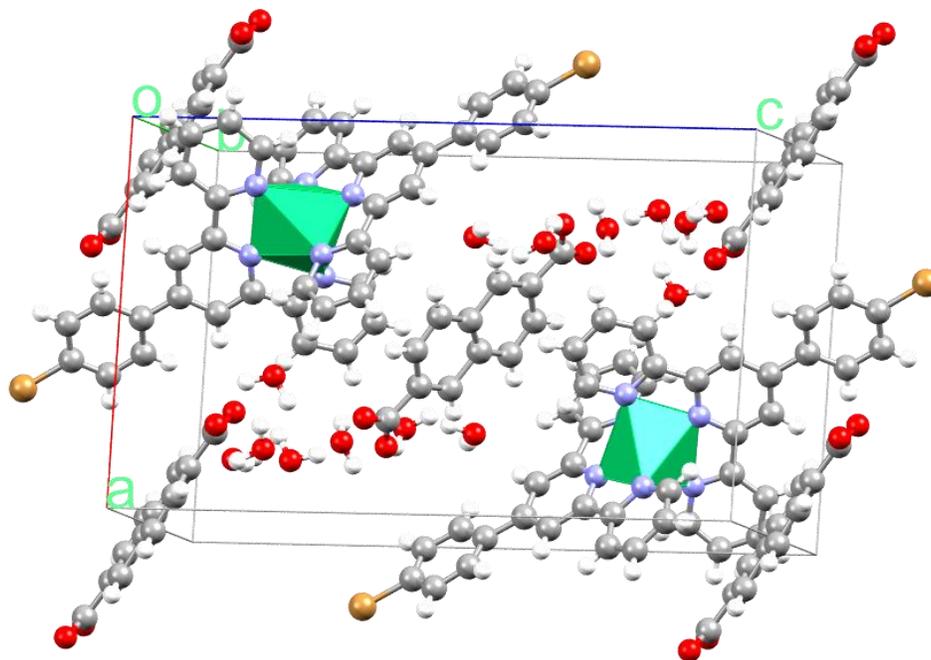
Enlace	Distancia (Å)
Ni1-N1	2.117(4)
Ni1-N2	1.991(4)
Ni1-N3	2.103(4)

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

Tabla 25. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

Enlace	Ángulo (°)
N1-Ni1-N3	155.43(1)
N1-Ni1-N2	77.55(1)
N2-Ni1-N3	78.04(1)

La geometría octaédrica distorsionada se destaca en la vista de la celda unitaria con poliedros de coordinación de la **Figura 90**.

Figura 90. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

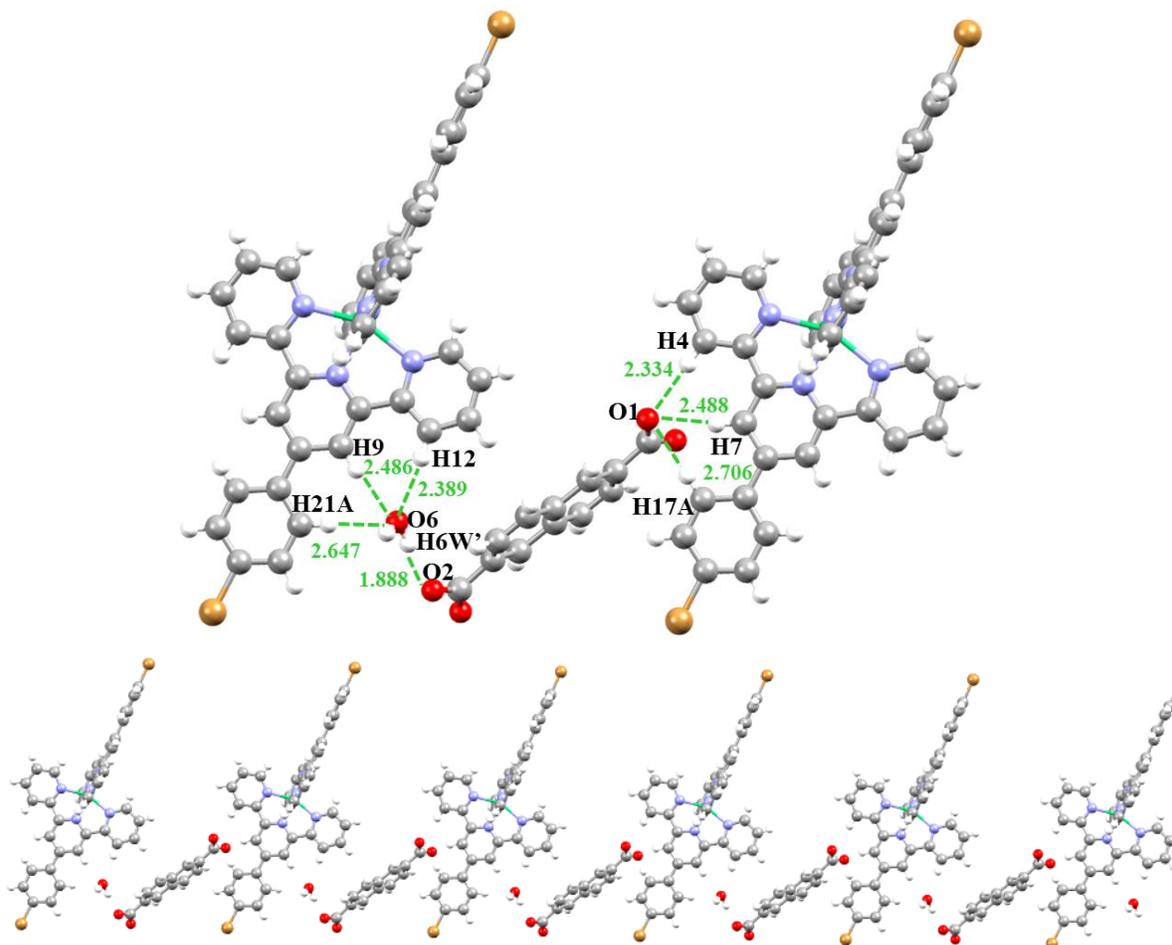


Figura 91. Cadena de enlaces de hidrógeno en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

El crecimiento en tres dimensiones comienza hacia una dirección con tres enlaces de hidrógeno importantes, uno de ellos está construido por cuatro centros, en los que el O1 de un grupo carboxilato del anión 2,6-naftalèndicarboxilato actúa como aceptor de tres hidrógenos, H4, H7 y H17A, con distancias de 2.334, 2.488 y 2.706 Å, respectivamente, estos enlaces de hidrógeno son débiles. El segundo enlace de hidrógeno relevante es en el que involucra una molécula de agua; el O2 del anión actúa como aceptor del hidrógeno H6W' del agua, y el oxígeno de ésta, a su vez, acepta a los hidrógenos H21A, H9 y H12. La primera interacción es de 1.888 Å y es fuerte, mientras que las de cuatro centros miden 2.647, 2.486 y 2.389 Å, respectivamente, y son débiles. Todo esto se muestra en la **Figura 91**.

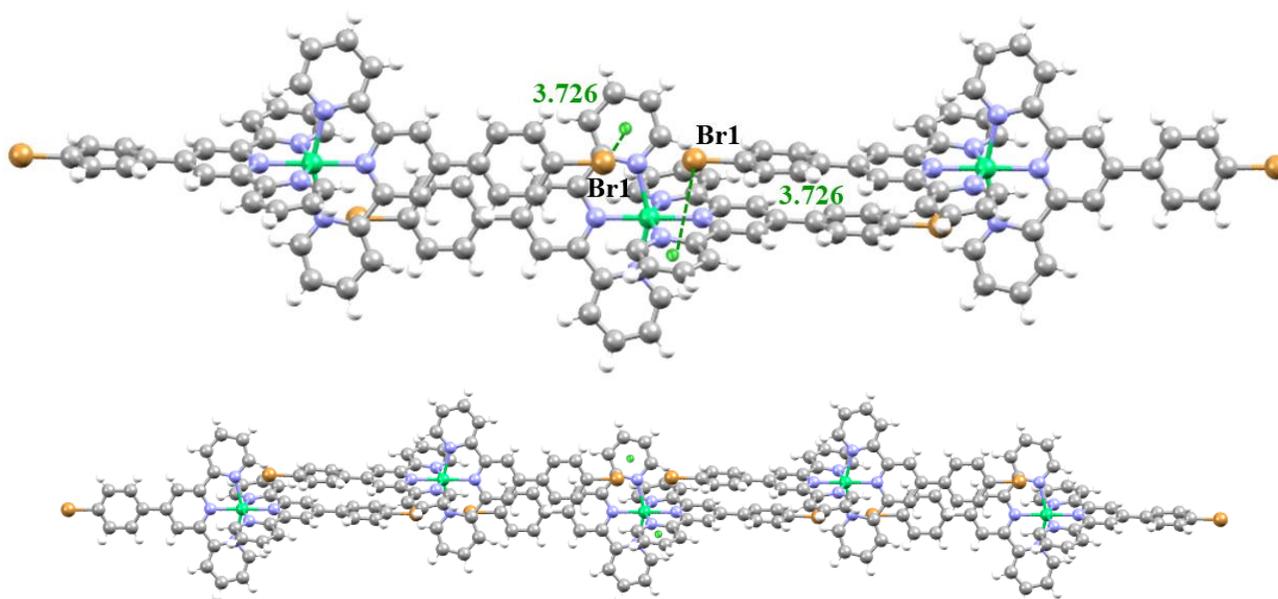


Figura 92. Cadena formada por interacciones $\text{Br}\cdots\pi$ en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

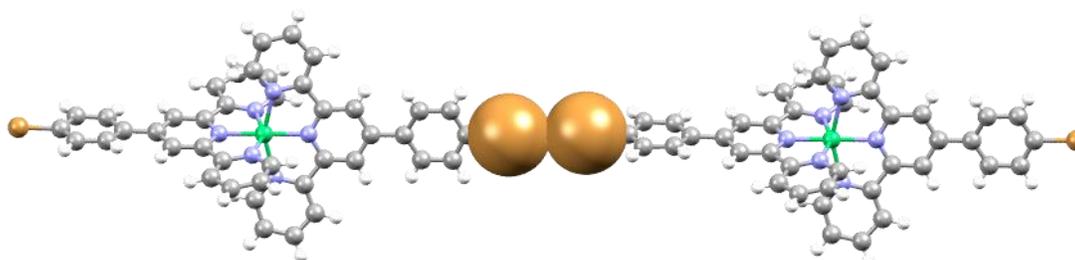


Figura 93. Interacción controversial entre los átomos de Br.

Hacia otra dirección el crecimiento de la estructura supramolecular está determinado por una interacción halógeno- π , en la que el Br1 interacciona con uno de los anillos de piridina de una molécula vecina, a una distancia de 3.726 Å (límite interacción $\text{C}-\text{Br}\cdots\pi = 3.73$ Å)[60] (Figura 92). La interacción dentro del cristal es inusual ya que los átomos de Br están cara a cara uno del otro a 3.415(7) Å (distancia menor que la suma de los radios de van der Waals del bromo; 3.7 Å; límite de la distancia $\text{C}-\text{Br}\cdots\text{Br}-\text{C}$ en cristales reportados 4.4 Å[59]) y 176.65°, existiendo una posible repulsión entre sus huecos σ (Figura 93).

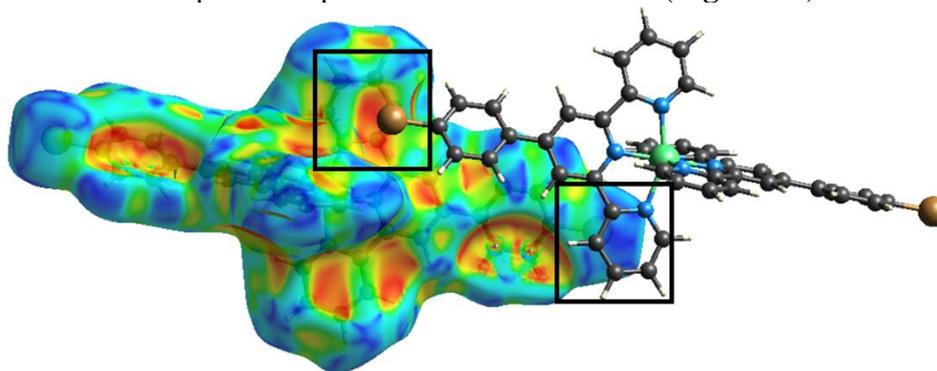


Figura 94. Superficies de Hirshfeld con la propiedad *Índice de forma*, dónde se muestra la interacción $\text{Br}\cdots\pi$.

Sin embargo, se estudió el cristal mapeando la superficie de Hirshfeld con la propiedad de *Índice de forma*, de una molécula del complejo de Ni cercana a otra, la **Figura 94** muestra la complementariedad de los colores rojo-azul en los recuadros negros[58]. La superficie frente al átomo de Br (sombra roja) y frente al anillo de piridina (sombra azul), indica una posible interacción Br \cdots π . Se puede inferir que esta interacción Br \cdots π es más fuerte que la repulsión entre los huecos σ de los átomos de bromo.

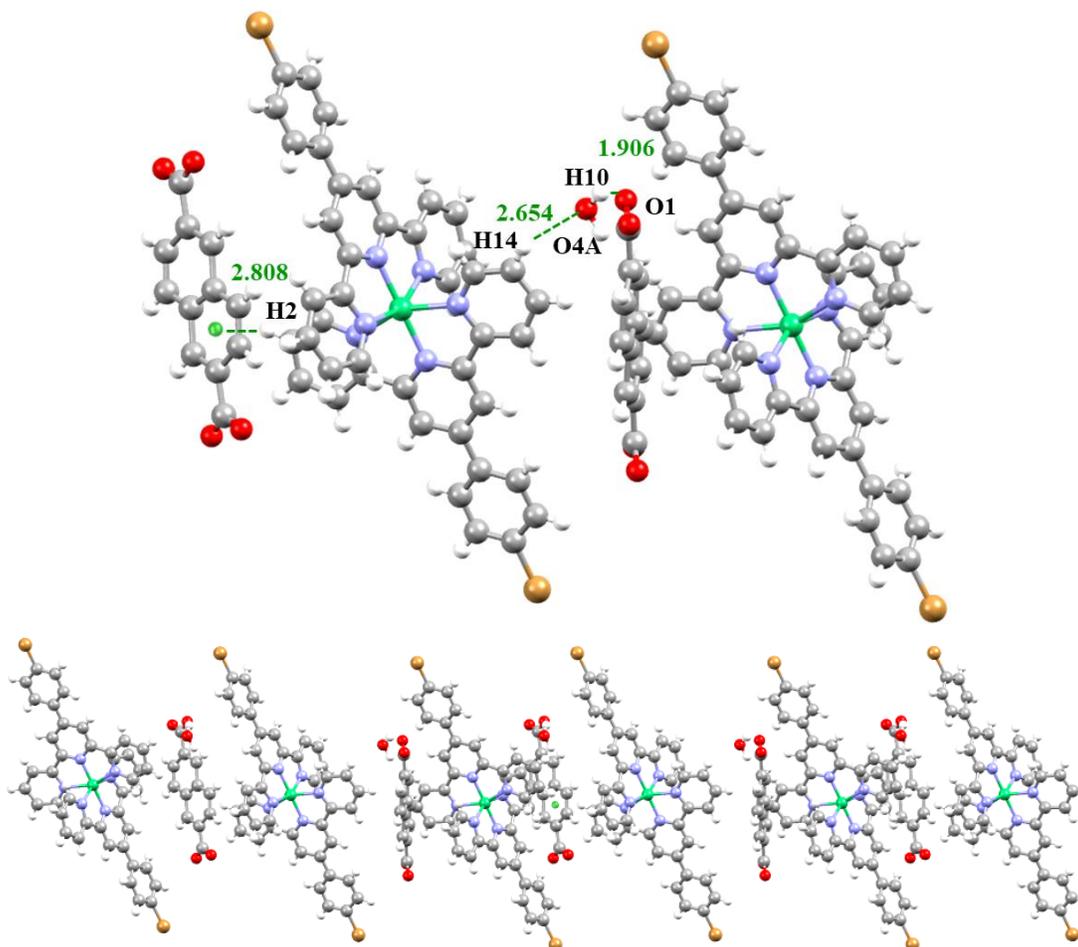


Figura 95. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno fuertes en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.

Por último, el cristal crece por medio de otras interacciones de enlace de hidrógeno. En la primera, el O1 del anión acepta al H10 de una molécula de agua cercana a 1.906 Å, este enlace de hidrógeno es fuerte. El O4A de esta misma molécula de agua acepta al H14 de una piridina del compuesto de coordinación a 2.654 Å, este enlace de hidrógeno es débil. A su vez, el H2 interactúa con la nube π de un anillo del anión, a 2.808 Å, todos estos patrones se repiten en una dirección como se muestra en la **Figura 95**.

La **Figura 96** muestra un resumen de las interacciones descritas anteriormente (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

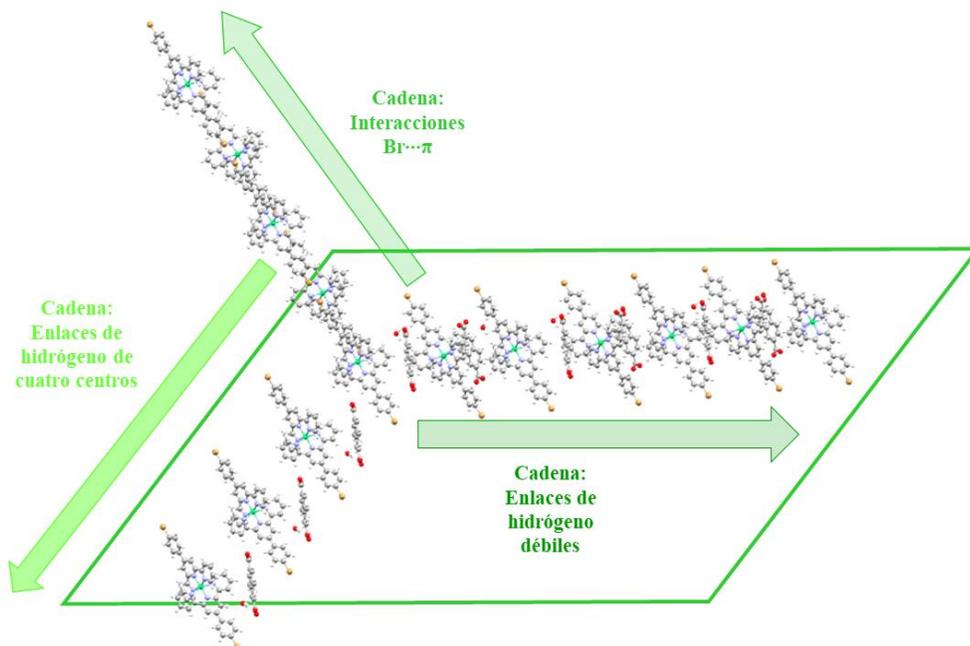


Figura 96. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$.



2.3.5

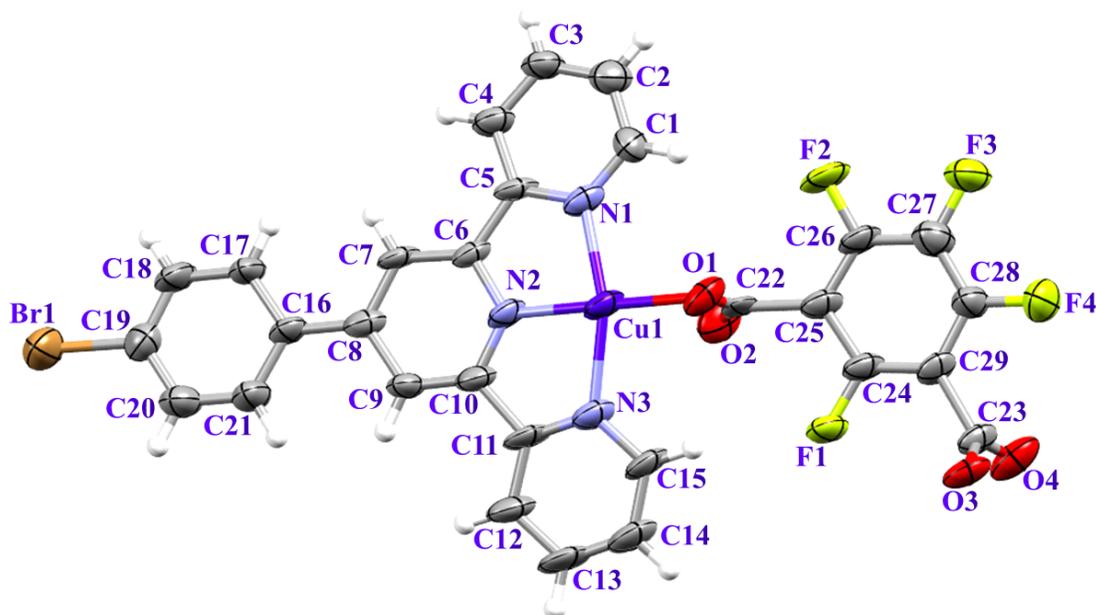
DIFRACCIÓN DE RAYOS EN MONOCRISTAL DEL
COMPUESTO DE COORDINACIÓN [Cu^{II}(tpyBr)(TFIPH)]₂

Figura 97. Unidad asimétrica del compuesto de coordinación [Cu^{II}(tpyBr)(TFIPH)]₂ con elipsoides térmicos 50% de probabilidad.

El compuesto de Cu(II) con fórmula mínima C₂₉H₁₄BrCuF₄N₃O₄, cristalizó en un sistema cristalino monoclinico ($a = 13.319(3) \text{ \AA}$, $b = 23.673(4) \text{ \AA}$, $c = 8.316(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92.015(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$), y con un grupo espacial P2_{1/c}, ver **Tabla 26**. La unidad asimétrica (**Figura 97**) se compone de un medio del compuesto de coordinación ($Z' = \frac{1}{2}$), este compuesto no cristalizó con disolvente. La celda unitaria (**Figura 98**) posee cuatro moléculas del compuesto de coordinación dimérico ($Z = 4$).

El catión metálico Cu²⁺, compensa su carga formando dos enlaces con dos carboxilatos diferentes de moléculas de tetrafluoroisofthalatos, de esta forma se genera un compuesto de coordinación dimérico en donde el catión Cu(II) tiene una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau = 0.29$); la base de la pirámide la conforman los tres nitrógenos del ligante tpyBr y un oxígeno de un carboxilato, la posición apical de la pirámide la ocupa otro oxígeno de otra molécula de tetrafluoroisofthalato diferente, pero esta misma molécula se coordina a otro catión Cu(II) por el segundo de sus carboxilatos, formando así un dímero. En la **Figura 99**, se puede apreciar la distorsión de la geometría pbc viendo los poliedros de coordinación.

La **Tabla 27** y la **Tabla 28** muestran las distancias y ángulos de enlace dentro de la esfera de coordinación.

Tabla 26. Datos cristalográficos del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{29}\text{H}_{14}\text{BrCuF}_4\text{N}_3\text{O}_4$	
Peso molecular	687.88 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/c$	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 13.319(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 23.673(4) \text{ \AA}$	$\beta = 92.015(5)^\circ$
	$c = 8.316(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2620.3(9) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Refinamiento		
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1065, w R2 = 0.2662	

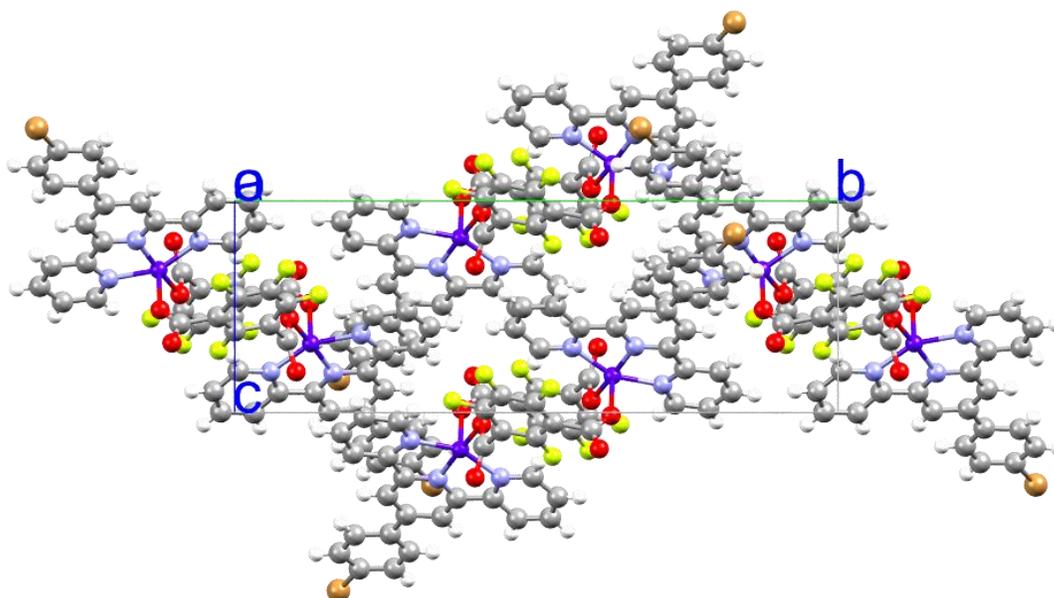


Figura 98. Celda unitaria del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$, vista sobre el plano bc.

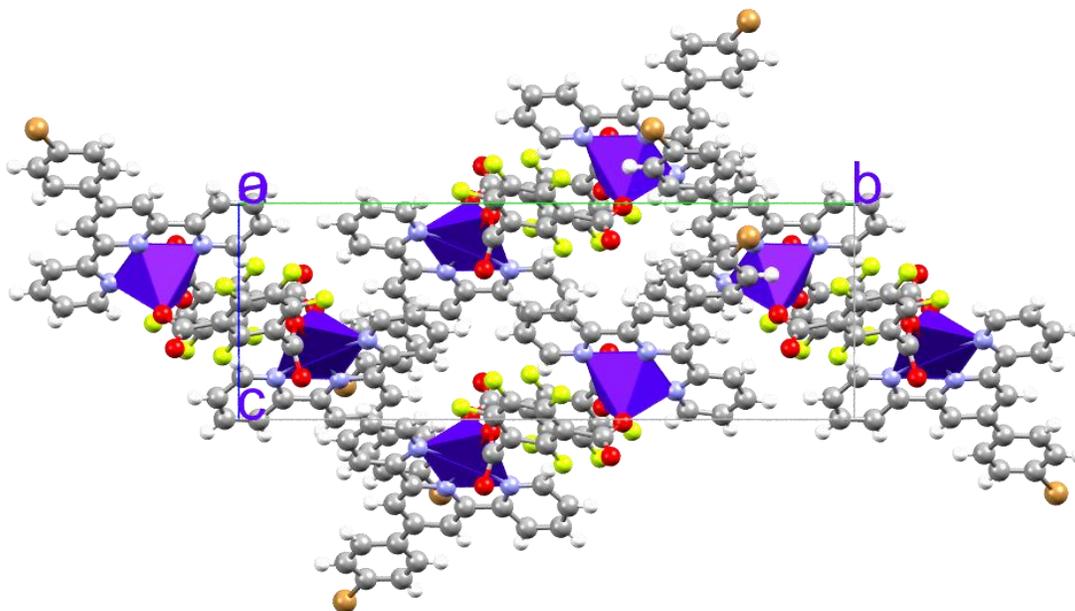
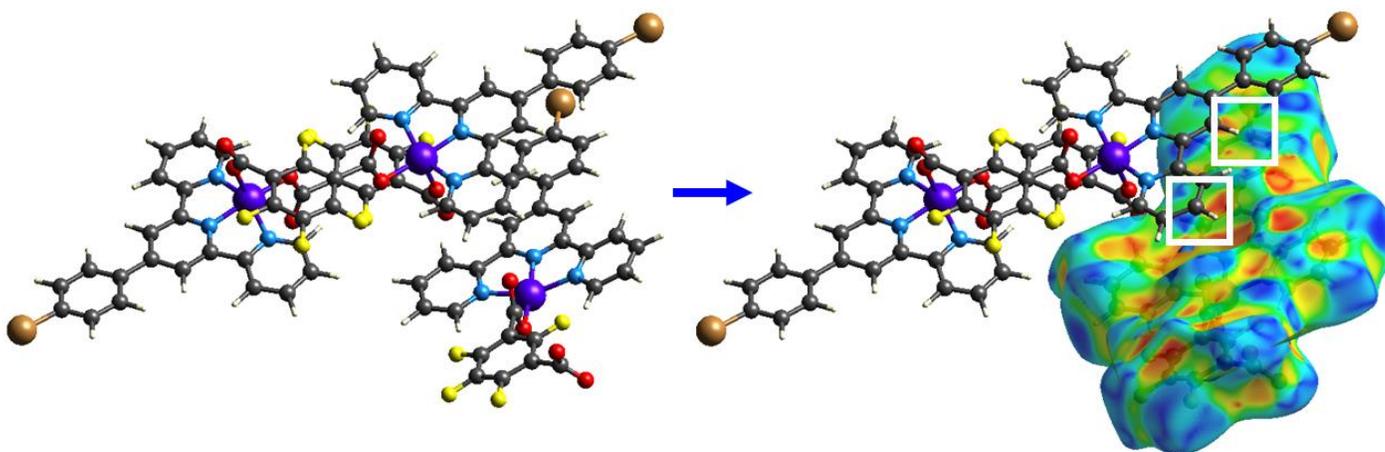
Tabla 27. Distancias dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

Enlace	Distancia (Å)
Cu1-O1	1.925(8)
Cu1-O3#1	2.201(8)
Cu1-N1	2.049(8)
Cu1-N2	1.942(8)
Cu1-N3	2.045(8)

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

Tabla 28. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O(1)-Cu(1)-N(2)	172.9(4)	N(3)-Cu(1)-N(1)	155.3(4)
O(1)-Cu(1)-N(3)	100.9(3)	O(1)-Cu(1)-O(3)#1	98.8(3)
N(2)-Cu(1)-N(3)	78.7(3)	N(2)-Cu(1)-O(3)#1	88.2(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	99.2(3)	N(3)-Cu(1)-O(3)#1	97.5(3)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.6(3)	N(1)-Cu(1)-O(3)#1	93.4(3)

Figura 99. Celda unitaria con poliedros de coordinación del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.Figura 100. Superficie de Hirshfeld con la propiedad *Índice de Forma* para corroborar la interacción $\pi \cdots \pi$.

El cristal de este compuesto de cobre crece de la siguiente manera: se presenta una interacción $\pi \cdots \pi$ entre el anillo bromado y el anillo de piridina central, esta interacción se corrobora con la superficie de Hirshfeld con la propiedad *Índice de Forma* (**Figura 100**), en la que se ve la complementariedad del color de las sombras de los triángulos[58].

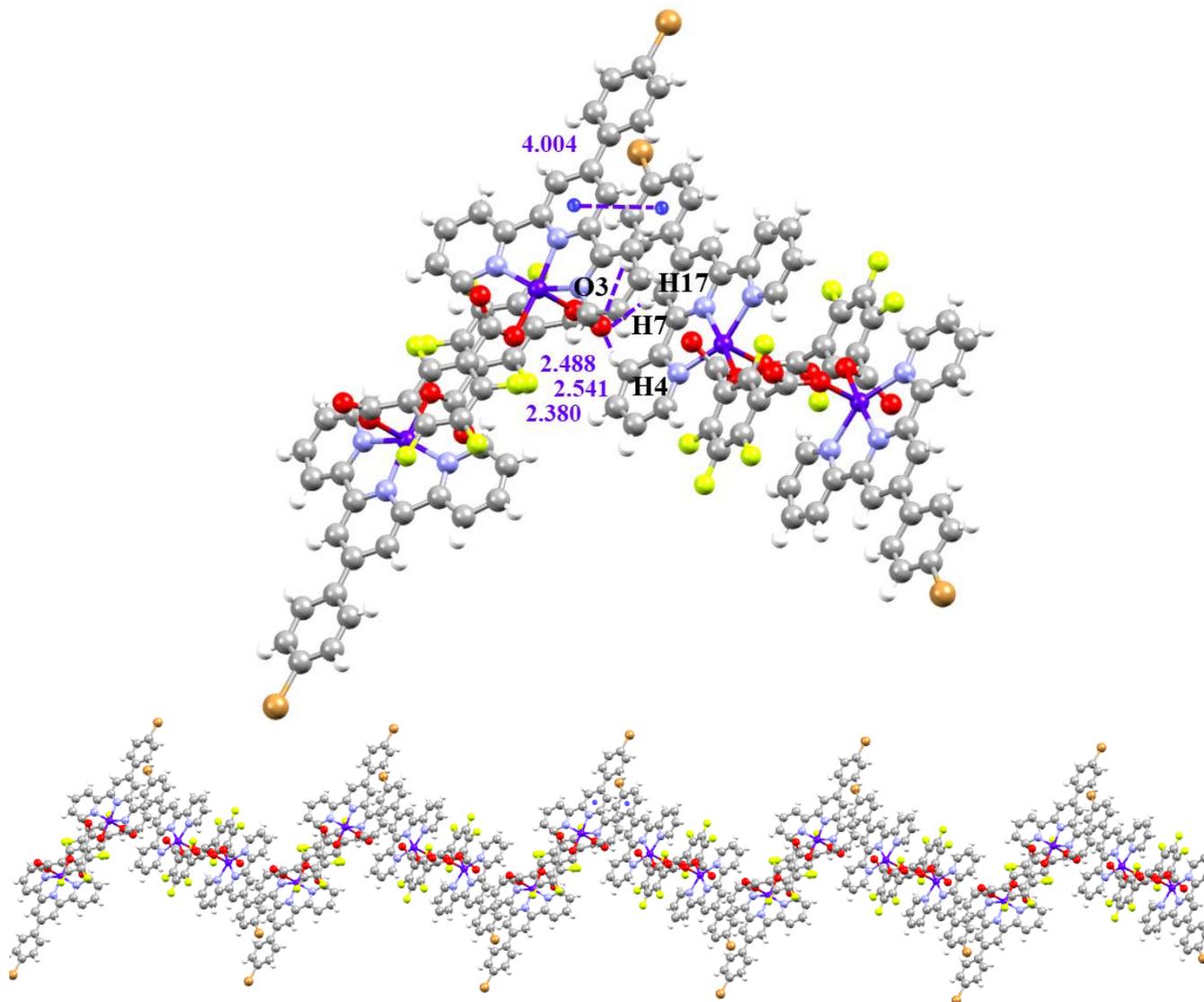


Figura 101. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno de cuatro centros e interacciones π , en el compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

Esta interacción $\pi \cdots \pi$ de tipo cara a cara desplazada entre el anillo de piridina del centro del ligante tpyBr y el anillo de bromofenilo de otro ligante cercano, tiene una distancia centroide-centroide es de 4.004 Å.

La primera cadena también está formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles de cuatro centros entre el O3 del anión tetrafluoroisofalato con los hidrógenos H17, H7 y H4, con distancias de 2.488, 2.541 y 2.380 Å, respectivamente, todo esto se muestra en la **Figura 101**.

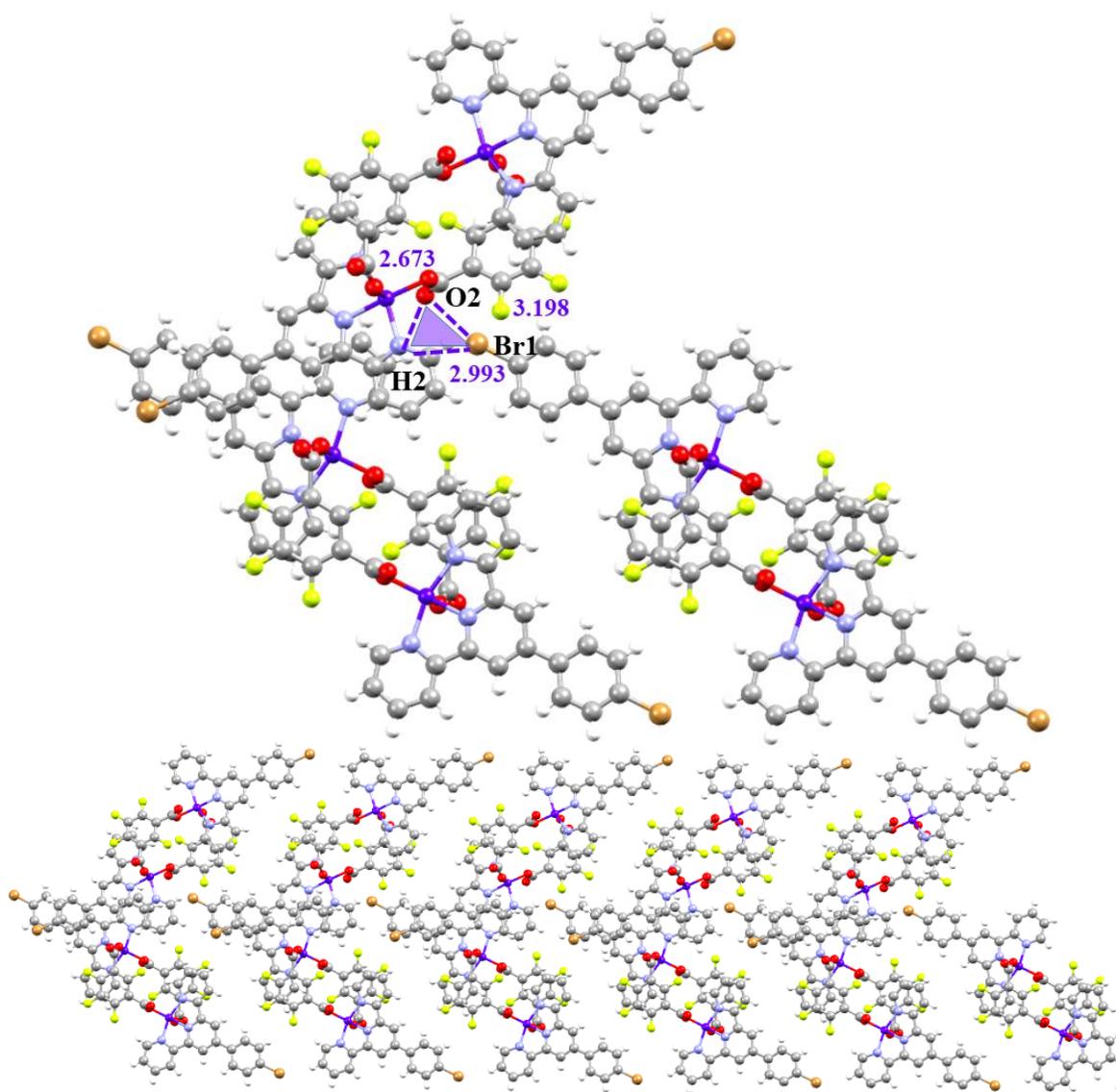


Figura 102. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles e interacciones de enlace de halógeno en el compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

En otra dirección, el cristal se expande por tres interacciones; dos de ellas son dos enlaces de hidrógeno débiles, entre los átomos O2-H2 y Br1-H2, con distancias de 2.673 y 2.993 Å, respectivamente. La otra interacción es un enlace de halógeno entre el O2 y el Br1, con una distancia de 3.198(9) Å. Estas tres interacciones forma un triángulo en el que; el hueco σ del Br1 interacciona con el par de electrones libre del O2, el otro par libre del O2 interacciona con la densidad electrónica positiva del H2, y ésta a su vez interacciona con el cinturón π del Br1, formándose así un triángulo de interacciones mostrado en la **Figura 102**.

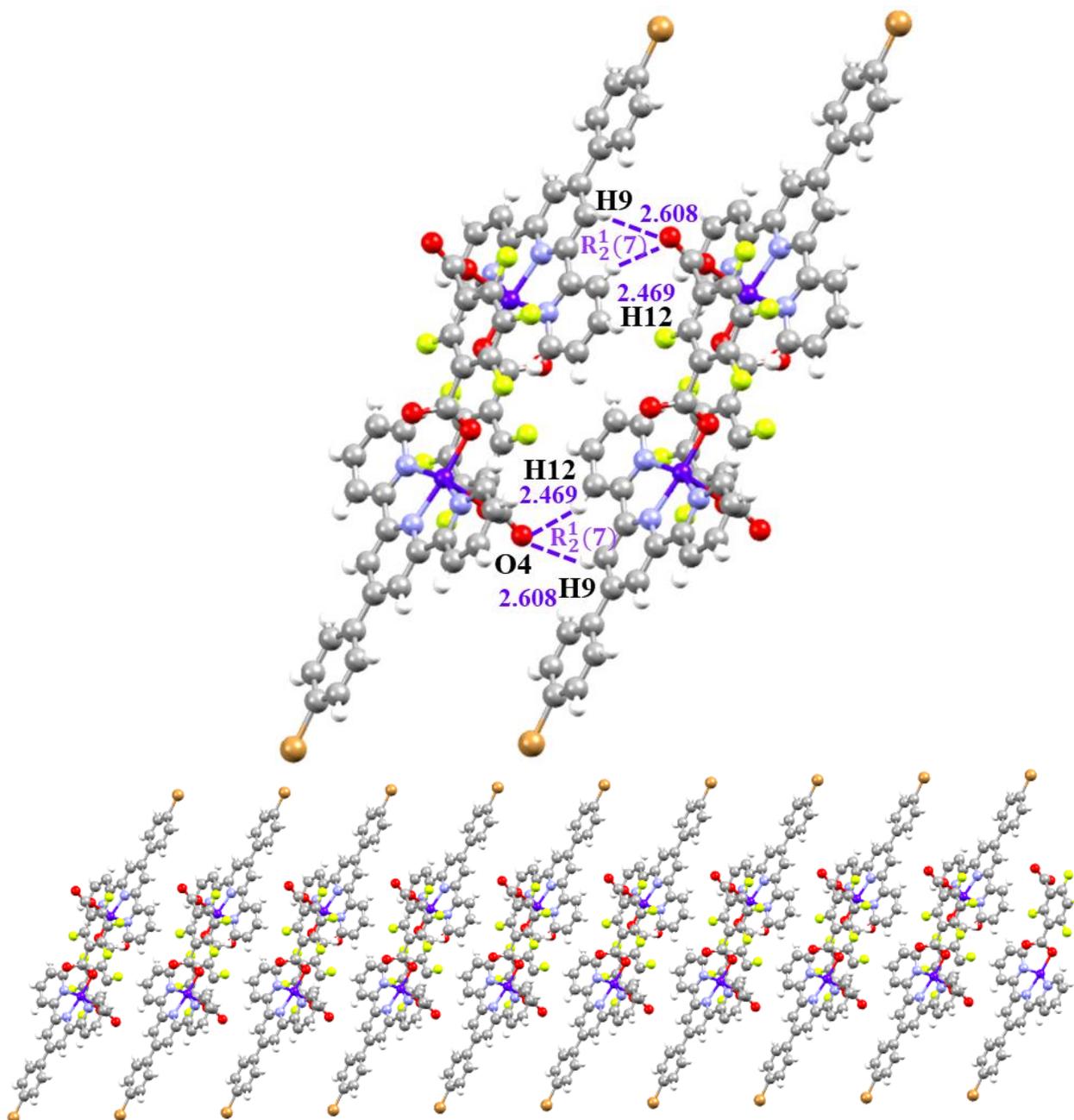


Figura 103. Cadena formada por interacciones de enlace de hidrógeno débiles en el compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

Por último, el compuesto crece en la última dirección formando dos enlaces de hidrógeno débiles, los hidrógenos H9 y H12 del ligante tpyBr son aceptados por el oxígeno O4, con distancias de 2.608 y 2.469 Å, respectivamente, **Figura 103**.

La **Figura 104** muestra un resumen del crecimiento del cristal en las tres direcciones descritas anteriormente (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

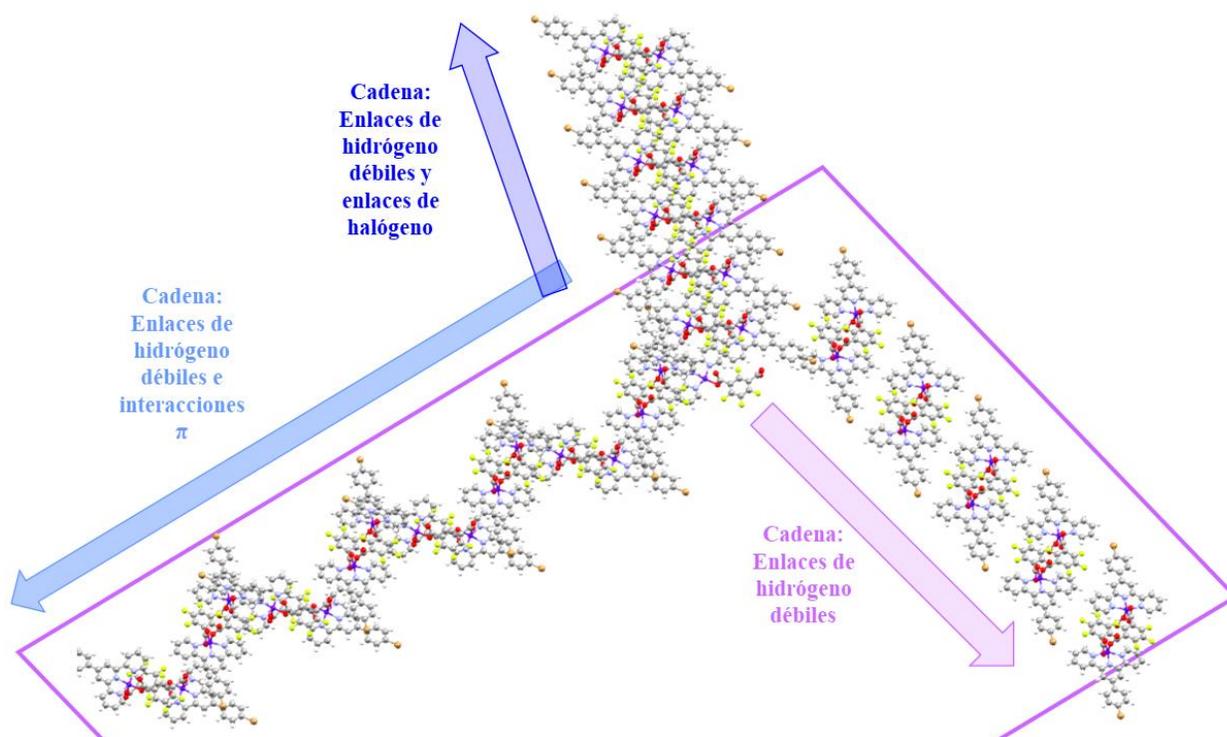


Figura 104. Estructura supramolecular tridimensional del compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$.

2.3.6

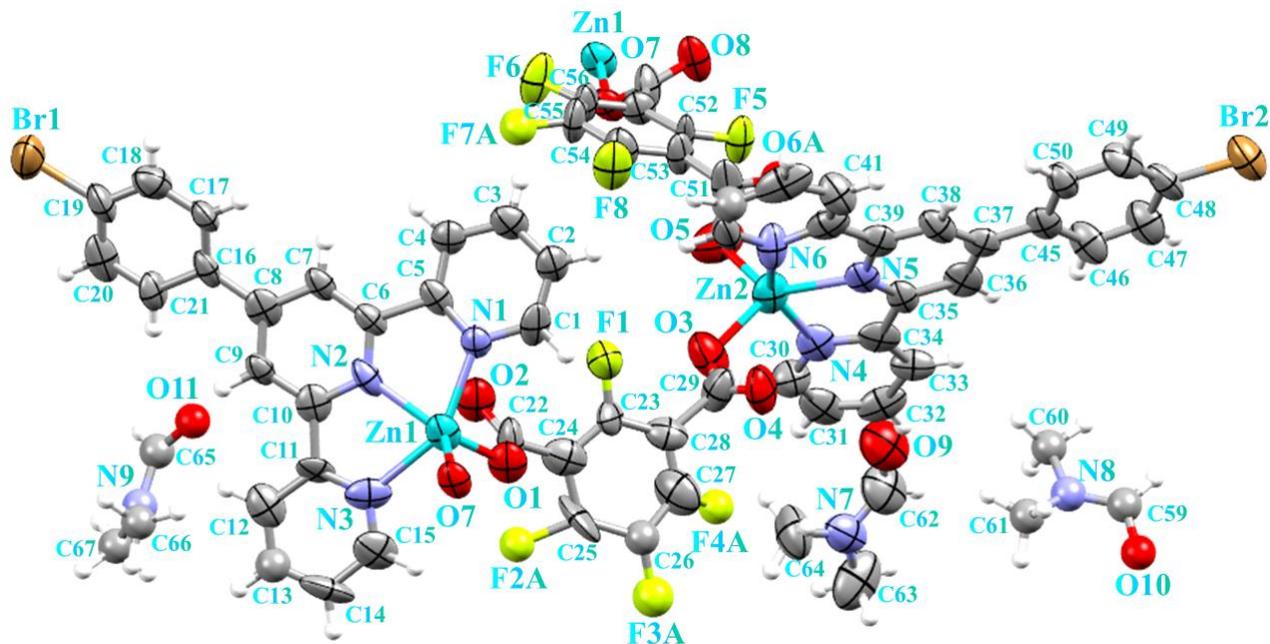
DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL DEL
POLÍMERO DE COORDINACIÓN $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$ 

Figura 105. Unidad asimétrica del polímero de coordinación $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$ con elipsoides térmicas 50% de probabilidad.

Como último compuesto se logró sintetizar un polímero de coordinación de zinc(II) usando el ácido tetrafluoroisoftálico. La fórmula empírica es $C_{33}H_{24.5}BrZnF_4N_{4.25}O_{5.25}$, el polímero cristalizó en un sistema cristalino monoclinico ($a = 17.072(4) \text{ \AA}$, $b = 17.551(4) \text{ \AA}$, $c = 22.885(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 105.558(5)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) con un grupo espacial $P2_{1/n}$, ver **Tabla 29**. La unidad asimétrica ($Z' = 1$) (**Figura 105**) contiene dos compuestos de coordinación de zinc(II) con el ligante tpyBr y ambos están unidos por el anión tetrafluoroisoftalato, la unidad también contiene tres moléculas de DMF, que se usó como disolvente en la síntesis. La celda unitaria (**Figura 106**) contiene cuatro moléculas del compuesto de coordinación ($Z = 4$). Cada catión Zn^{2+} compensa su carga al enlazarse con dos carboxilatos diferentes con carga -1 provenientes del anión tetrafluoroisoftalato, a su vez, cada anión enlaza dos cationes Zn^{2+} infinitamente, formando la cadena polimérica. La geometría para cada ion metálico es de pirámide de base cuadrada distorsionada ($\tau_{Zn1} = 0.176$, $\tau_{Zn2} = 0.184$), la base de la pirámide la forman los nitrógenos del ligante tpyBr junto con un oxígeno del anión tetrafluoroisoftalato, la posición apical de la pirámide la tiene un segundo oxígeno de un anión tetrafluoroisoftalato diferente, la **Figura 107**, la **Tabla 30** y la **Tabla 31** muestran la distorsión de la geometría con los poliedros de coordinación y los datos de las distancias y ángulos dentro de la esfera de coordinación.

Tabla 29. Datos cristalográficos del polímero de coordinación $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$.

Fórmula empírica	$\text{C}_{33}\text{H}_{24.5}\text{BrZnF}_4\text{N}_{4.25}\text{O}_{5.25}$	
Peso molecular	785.85 g/mol	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$\text{P2}_1/n$	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 17.072(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.551(4) \text{ \AA}$	$\beta = 105.558(5)^\circ$
	$c = 22.885(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6606(3) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Refinamiento		
R $[I > 2\sigma(I)]$	R1 = 0.1281, w R2 = 0.3231	

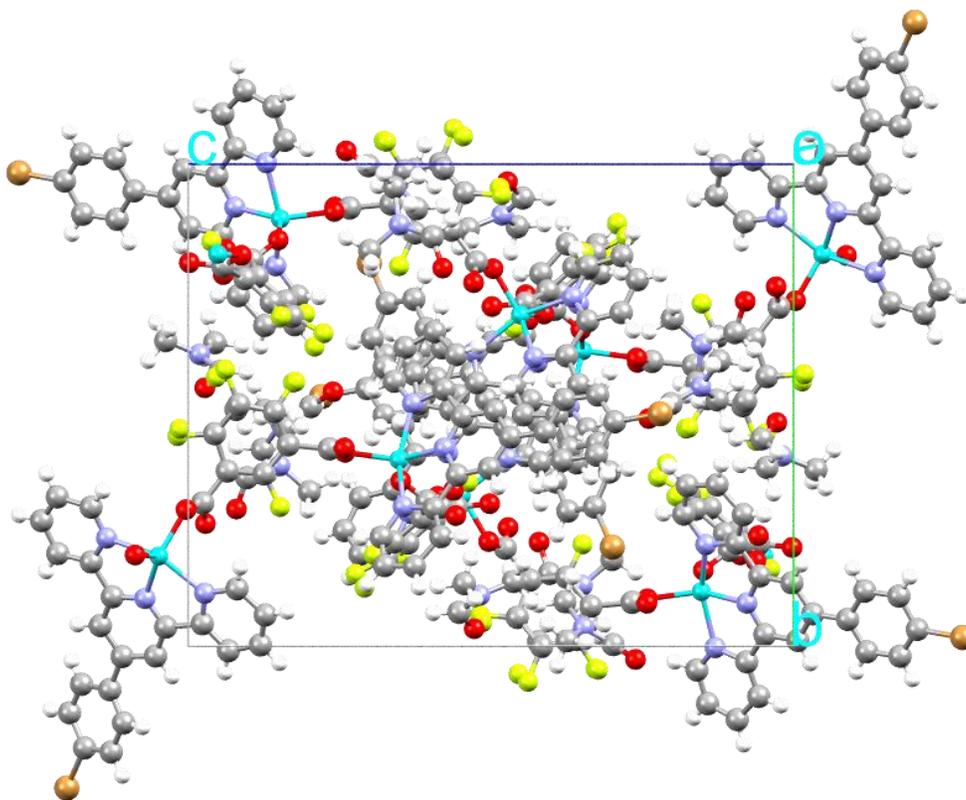


Figura 106. Celda unitaria del polímero $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$ vista sobre el plano bc.

Tabla 30. Distancias dentro de la esfera de coordinación del polímero $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$.

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Zn1-O7#1	1.956(9)	Zn2-O5	1.967(2)
Zn1-O1	1.959(2)	Zn2-O3	1.982(2)
Zn1-N2	2.076(4)	Zn2-N5	2.078(2)
Zn1-N1	2.156(2)	Zn2-N6	2.119(5)
Zn1-N3	2.231(5)	Zn2-N4	2.148(5)

Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$ #2 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$

Tabla 31. Ángulos dentro de la esfera de coordinación del polímero $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$.

Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O7#1-Zn1-O1	103.5(4)	O5-Zn2-O3	95.3(7)
O7#1-Zn1-N2	117.8(4)	O5-Zn2-N5	125.1(6)
O1-Zn1-N2	138.1(4)	O3-Zn2-N5	139.4(5)
O7#1-Zn1-N1	109.9(4)	O5-Zn2-N6	102.4(6)
O1-Zn1-N1	98.6(5)	O3-Zn2-N6	100.4(6)
N2-Zn1-N1	74.5(5)	N5-Zn2-N6	76.6(6)
O7#1-Zn1-N3	90.4(4)	O5-Zn2-N4	100.3(5)
O1-Zn1-N3	99.4(5)	O3-Zn2-N4	96.1(6)
N2-Zn1-N3	75.0(6)	N5-Zn2-N4	74.9(6)
N1-Zn1-N3	148.7(6)	N6-Zn2-N4	150.4(6)

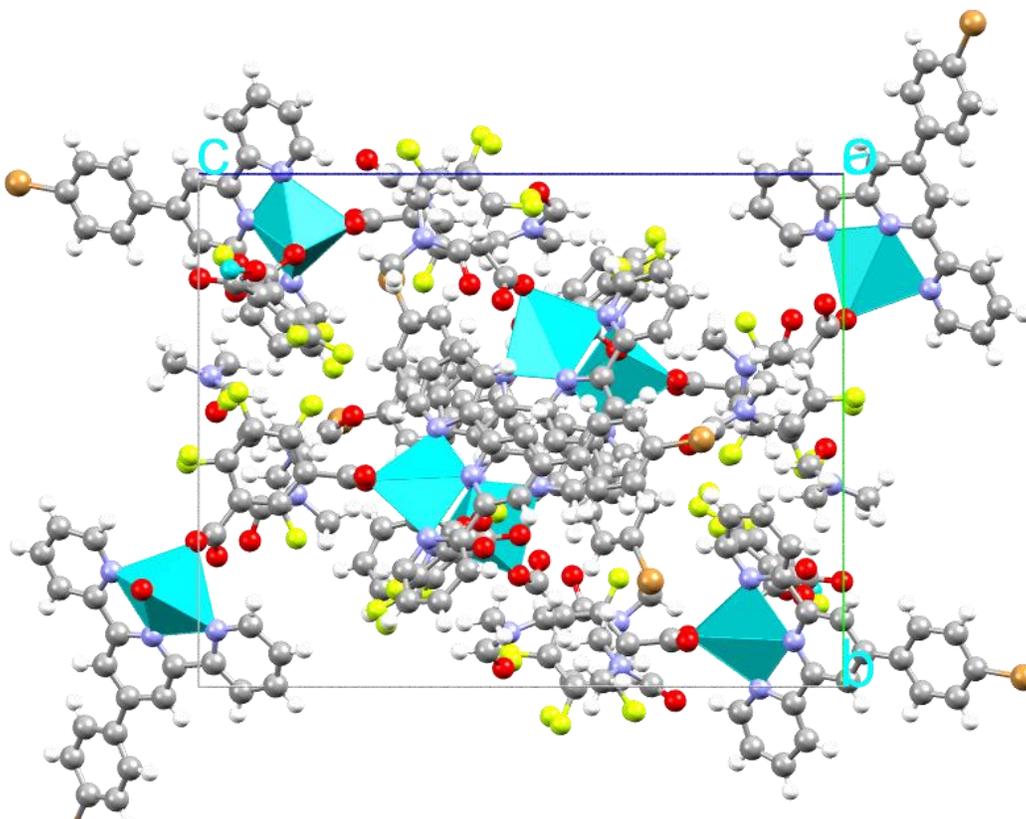


Figura 107. Celda unitaria con poliedros de coordinación del polímero $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$.

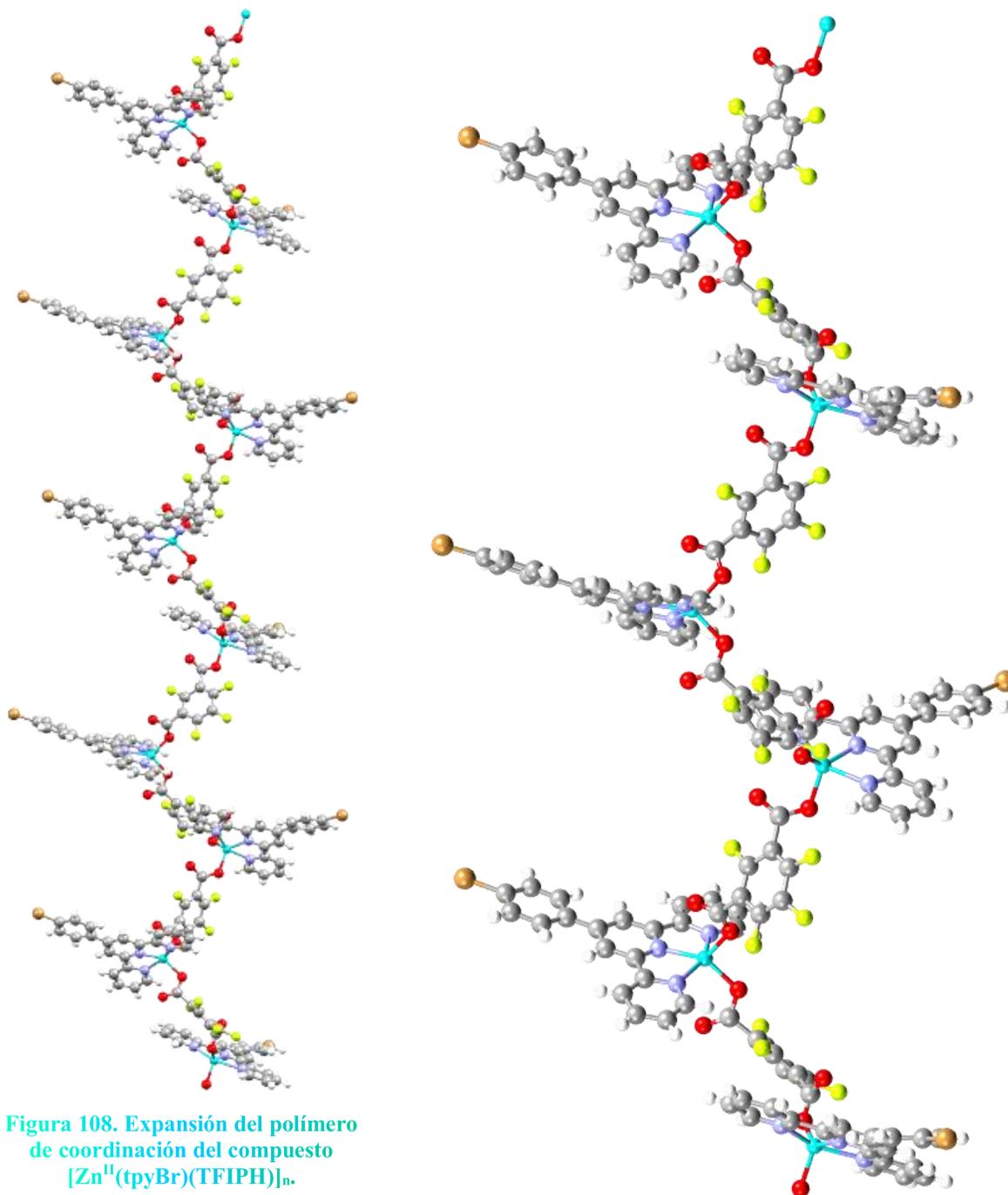


Figura 108. Expansión del polímero de coordinación del compuesto $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$.

La primera cadena que forma este compuesto es el polímero de coordinación 1D a través de enlaces de coordinación infinitos en una dirección, entre los cationes $\text{Zn}(\text{II})$ y los carboxilatos del anión tetrafluoroisofalato, como se ve en la **Figura 108**, las unidades asimétricas del cristal están unidas mediante estos enlaces de coordinación, los ligandos tpyBr van girando sobre un eje formando una cadena tipo zig-zag, la distancia entre los átomos de zinc es de 9.575 Å (Zn1-Zn2) y 10.245 Å (Zn2-Zn1).

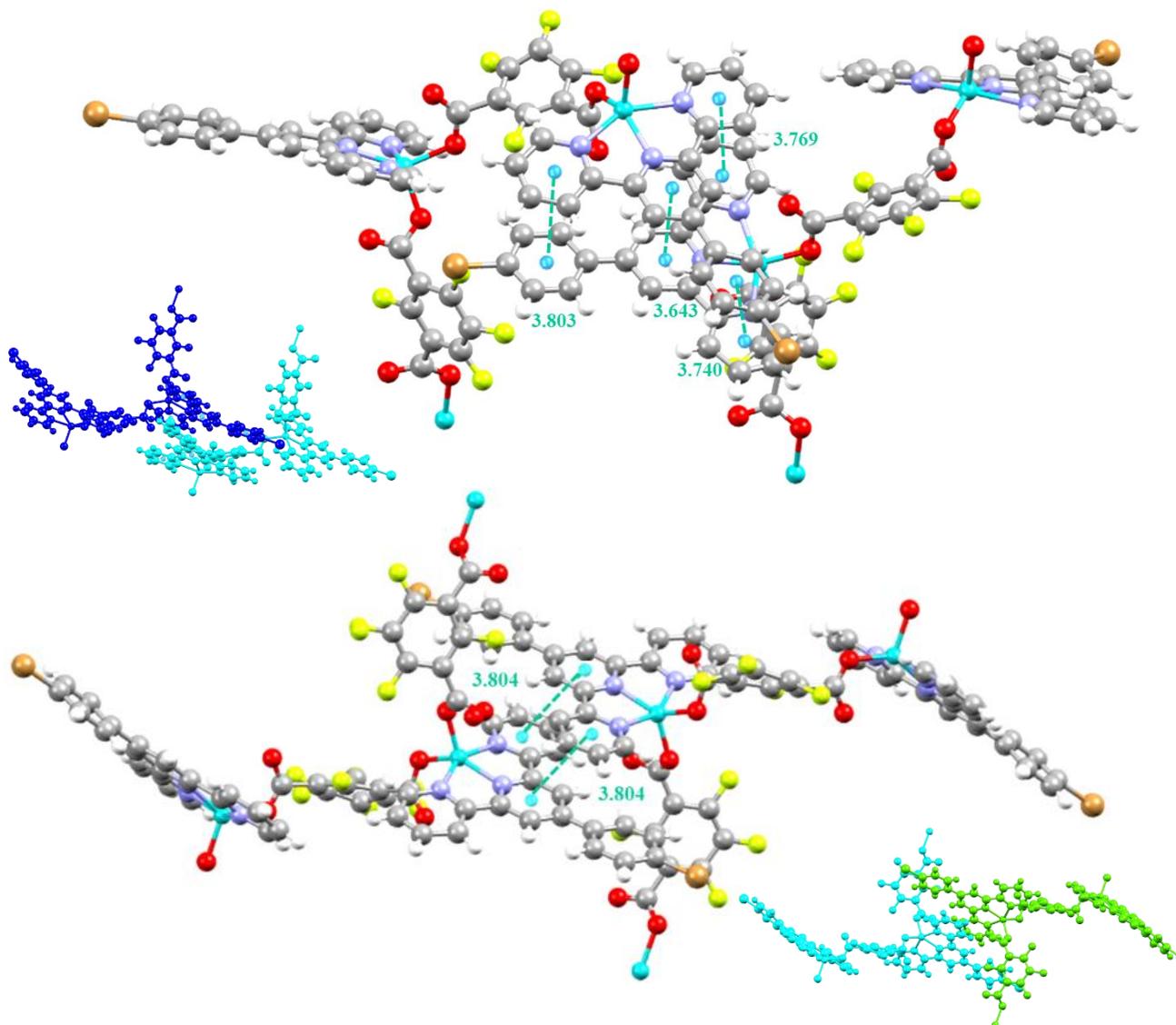


Figura 109. (Arriba) Interacciones π con superposición completa entre los ligantes tpyBr. (Abajo) Interacciones π con superposición parcial entre los ligantes tpyBr.

La forma en que interaccionan las cadenas poliméricas lateralmente entre ellas es por traslape π entre los anillos aromáticos de los ligantes tpyBr, estas interacciones π son de tipo cara a cara desplazada y forman una cadena unidimensional. Cada ligante tpyBr presenta dos tipos de interacciones π por arriba y por debajo. En la primera interacción π , todos los anillos del ligante se superponen completamente con otro ligante de una cadena polimérica vecina, (**Figura 109**, arriba), con distancias centroide-centroide de 3.769 y 3.643 Å entre dos anillos de pirimidina y, 3.803 y 3.740 Å entre un anillo de pirimidina y otro de bromofenilo, completando así cuatro interacciones π . En la segunda interacción π presente, sólo se superponen parcialmente los ligantes tpyBr (**Figura 109**, abajo), de manera que sólo interaccionan dos anillos de piridina de dos cadenas poliméricas diferentes, con una distancia centroide-centroide de 3.804 Å. Cabe destacar que no existe un límite oficial entre la distancia de interacción $\pi \cdots \pi$, sin embargo, la mayoría de los cristales reportados en la base cristalográfica de Cambridge tienen distancias cercanas a 3.8 Å [19].

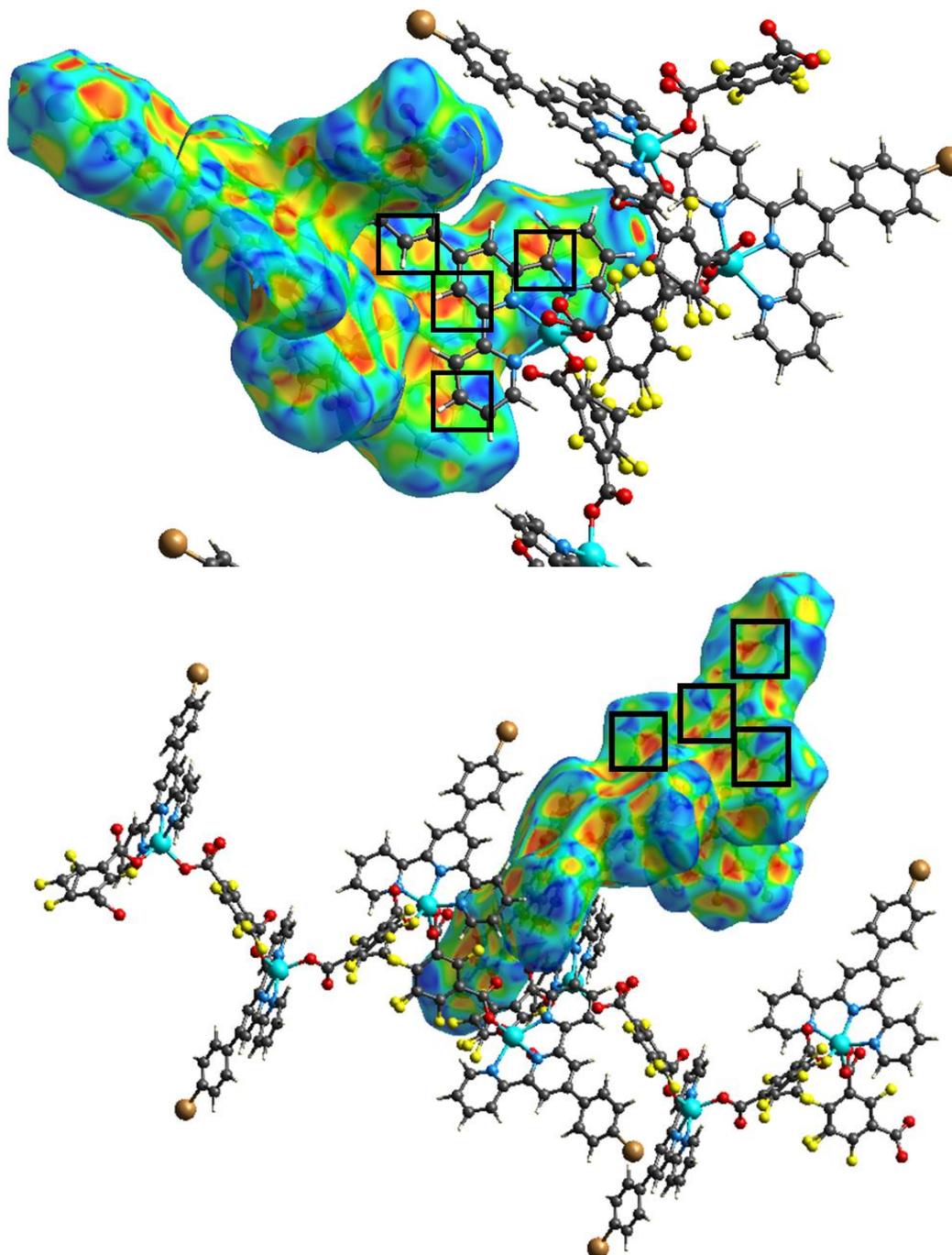


Figura 110. Superficies de Hirshfeld con la propiedad *Índice de Forma* que corrobora las interacciones $\pi\cdots\pi$.

Estas interacciones $\pi\cdots\pi$ se corroboraron al mapear las superficies de Hirshfeld con la propiedad *Índice de Forma*, en la cual se ven las sombras representativas en colores complementarios características de las interacciones $\pi\cdots\pi$ [58], mostradas en los recuadros de la **Figura 110**.



La **Figura 111** muestra como interaccionan y se entrelazan las cadenas poliméricas con los dos tipos de superposiciones.

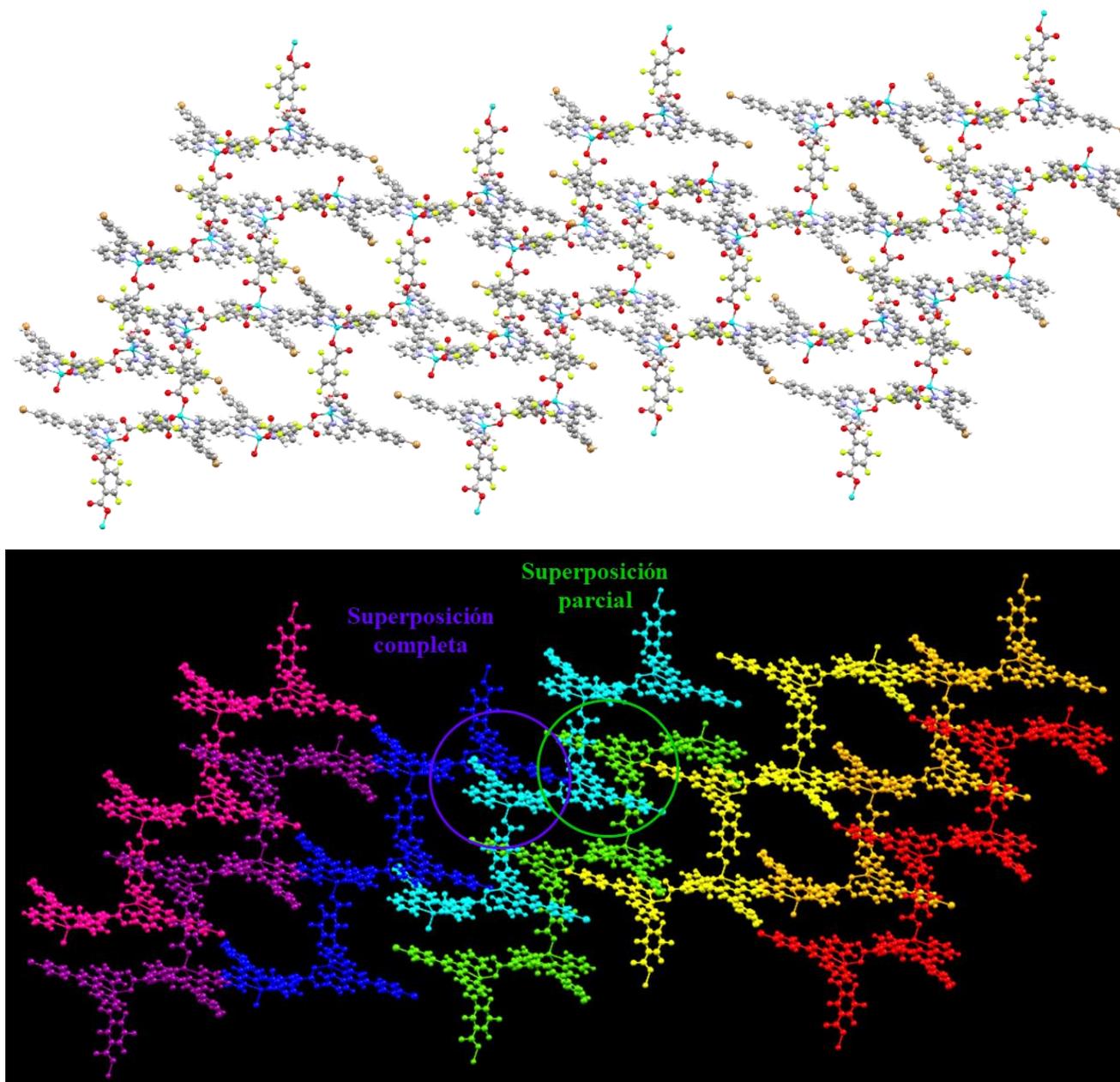


Figura 111. Interacciones π entre ocho cadenas poliméricas diferentes, la imagen de abajo muestra estas cadenas con colores diferentes para su mejor diferenciación.

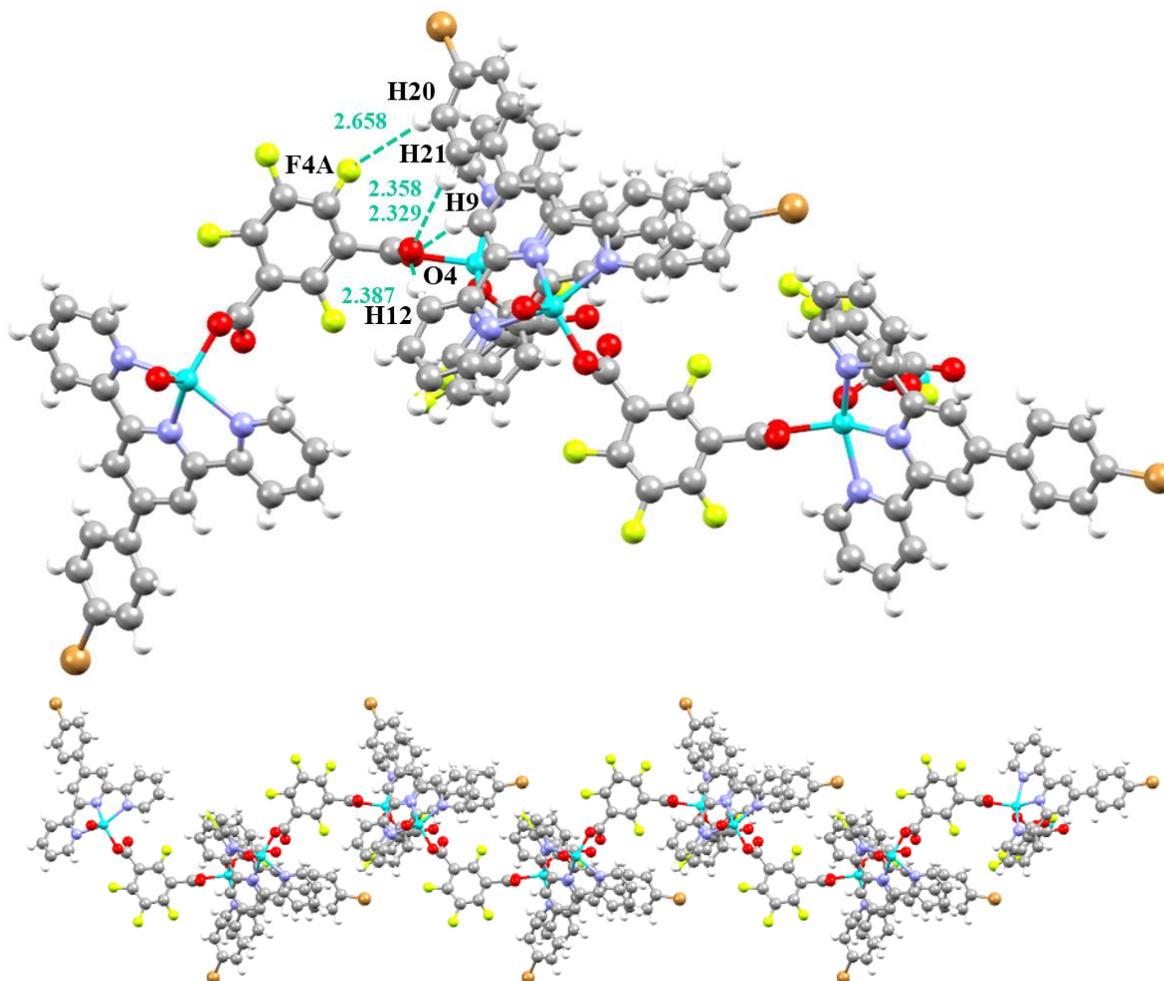


Figura 112. Cadena formada por enlaces de hidrógeno de cuatro centros y F \cdots H en el polímero $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$.

Las interacciones π descritas anteriormente también están soportadas por interacciones de enlace de hidrógeno débiles de cuatro centros e hidrógeno-flúor, para formar la segunda cadena. En estos enlaces de hidrógeno el O4 acepta a los hidrógenos H21, H9 y H12, con distancias de 2.358, 2.329 y 2.387 Å, respectivamente, a parte también el átomo de flúor desordenado F4A forma otro enlace de hidrógeno débil con el H20 a unos 2.658 Å de distancia. La **Figura 112** muestra estos enlaces de hidrógeno y también la superposición de los ligandos tpyBr desde una vista superficial.

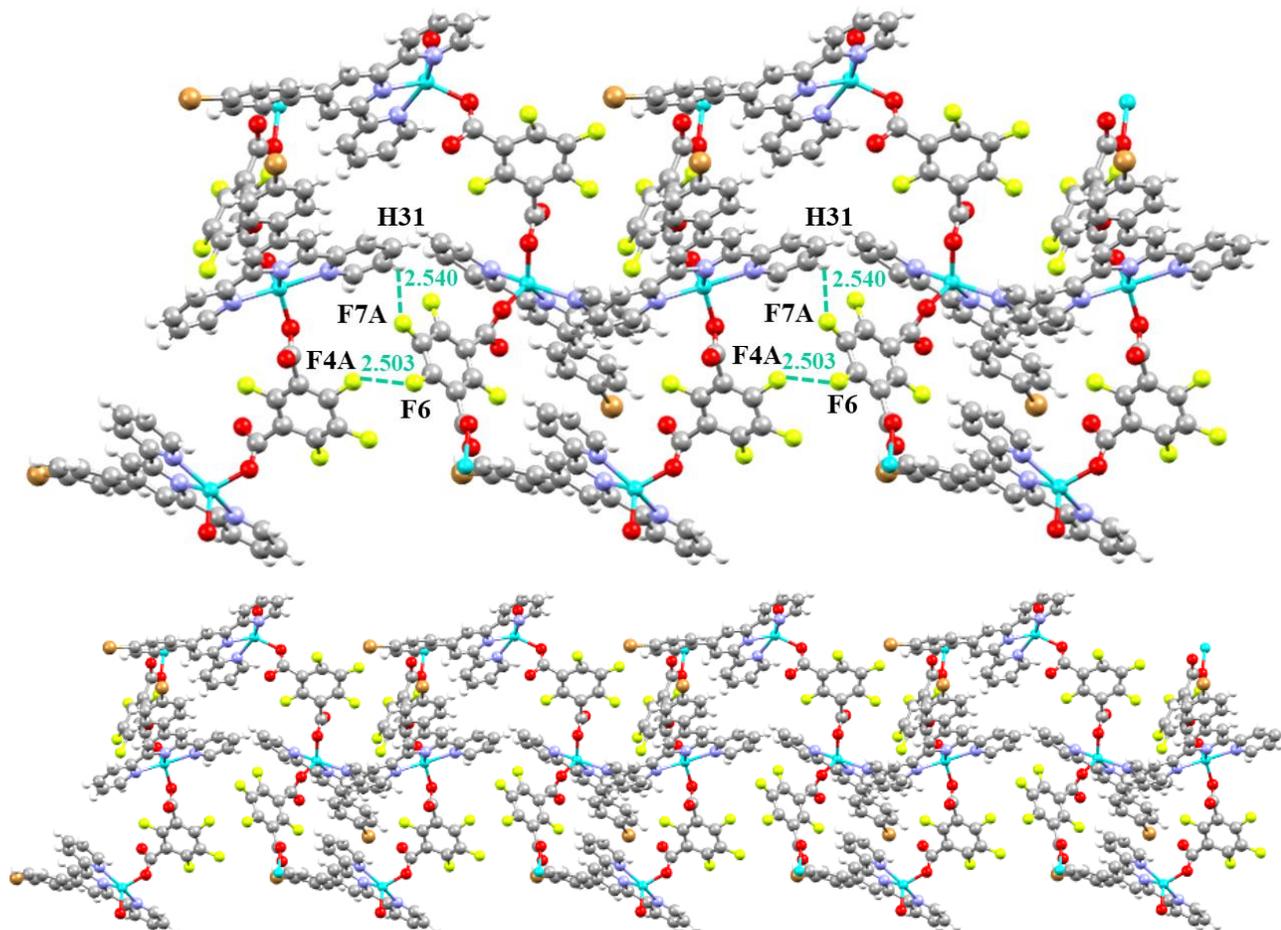


Figura 113. Cadena formada por enlaces de hidrógeno débiles $F\cdots H$ e interacciones $F\cdots F$ en el polímero $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$.

En una tercera dirección, se forma una cadena por medio de interacciones donde están involucrados los átomos de flúor del anión tetrafluoroisofalato, una interacción, es un enlace de hidrógeno débil entre el F7A y el H31, con una distancia de 2.540 Å. Hacia esa misma dirección, también se forma una interacción de enlace de halógeno de tipo I ($d_{F\cdots F} = 2.503(5)$ Å, $\theta_1 = 137.70$, $\theta_2 = 127.70$), entre los átomos de flúor, F4A \cdots F6 (**Figura 113**); si bien la interacción $F\cdots F$, es muy poco frecuente, debido a que el hueco σ del flúor es muy pobre, se han reportado casos donde átomos de flúor en sistemas de alta conjugación presentan este tipo de interacciones[61], [62]. Además, estos átomos de flúor se encuentran en posiciones *orto* y *para* con respecto a los carboxilatos del anión, teóricamente en estas posiciones, por efectos de resonancia, los carboxilatos retiran más densidad electrónica, por lo que se puede asumir que se da un aumento del hueco σ en los átomos de flúor.

La **Figura 114** muestra el crecimiento supramolecular tridimensional del polímero de coordinación (las flechas no corresponden a los ejes cristalográficos).

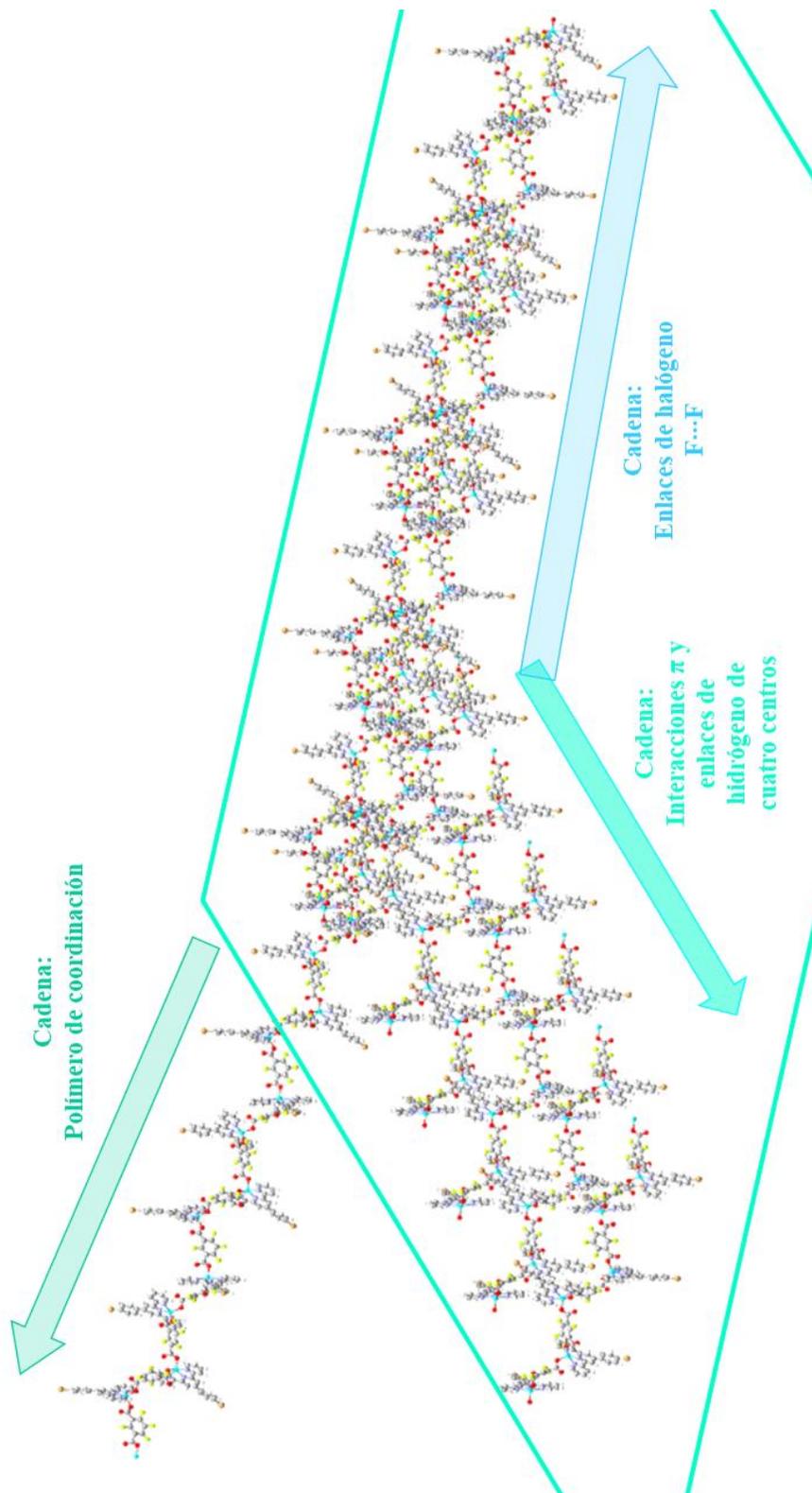


Figura 114. Estructura supramolecular tridimensional del polímero $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$

2.3.7 ANÁLISIS DE LA POROSIDAD Y SITIOS ACCESIBLES DEL POLÍMERO $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$

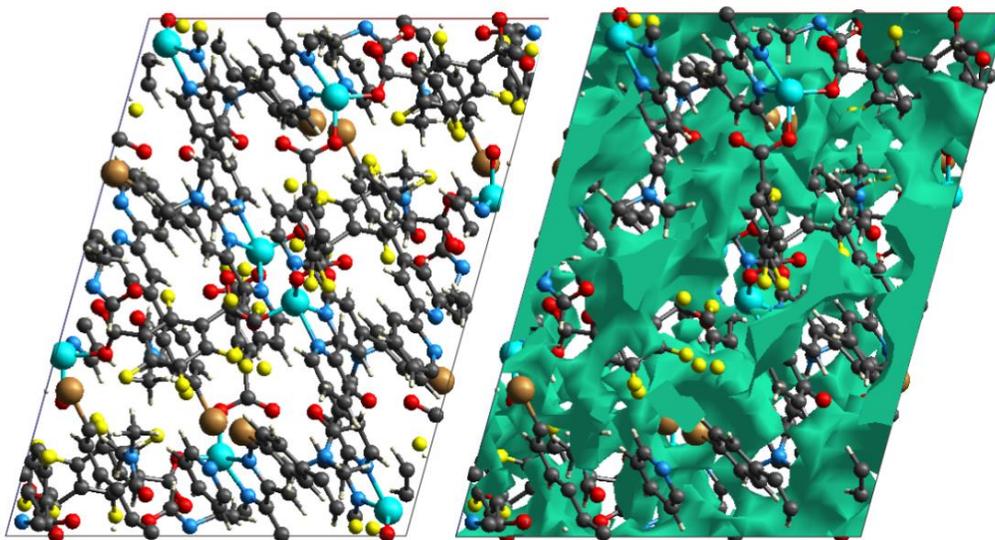


Figura 115. (Izquierda) Átomos que quedan dentro de la celda unitaria del polímero de coordinación $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$ vista sobre el eje b. (Derecha) Superficie que forman los huecos dentro de la celda unitaria del polímero de coordinación $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$, generada con *CrystalExplorer* (isovalor: 0.002 au, calidad: very low).

Con la finalidad de evaluar si el polímero de coordinación tiene espacios accesibles a otras moléculas, se generó, con el programa *CrystalExplorer*[63], la superficie de los huecos dentro de la celda unitaria, mostrada en la **Figura 115**. El volumen de esta superficie calculado con el programa es de 686.95 \AA^3 y su área es de $2,102.45 \text{ \AA}^2$. También se calculó el volumen de ocupado de una molécula de DMF, obteniendo un valor de 109.11 \AA^3 . Los cálculos para obtener el porcentaje del volumen disponible dentro de la celda unitaria son los siguientes:

$$\begin{aligned} V_{\text{Celda}} &= \text{Volumen de la celda: } 6,606 \text{ \AA}^3 \\ V_{\text{Huecos}} &= \text{Volumen de los huecos dentro de la celda: } 686.95 \text{ \AA}^3 \\ V_{\text{Disolvente}} &= \text{Volumen que ocupa una molécula de DMF (disolvente): } 109.11 \text{ \AA}^3 \text{ (seis moléculas completas dentro de la celda unitaria)} \\ V_{\text{Disponible}} &= V_{\text{Huecos}} + 6V_{\text{Disolvente}} = 686.95 \text{ \AA}^3 + 6(109.11 \text{ \AA}^3) = 1,341.61 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 6,606 \text{ \AA}^3 &\rightarrow 100\% \\ 1,341.61 \text{ \AA}^3 &\rightarrow 20.3 \text{ \% espacio disponible} \end{aligned}$$

Únicamente el 20.3% de la celda queda disponible para albergar alguna molécula, esto sin tomar en cuenta la estabilidad del polímero de coordinación sin las moléculas de disolvente de cristalización.

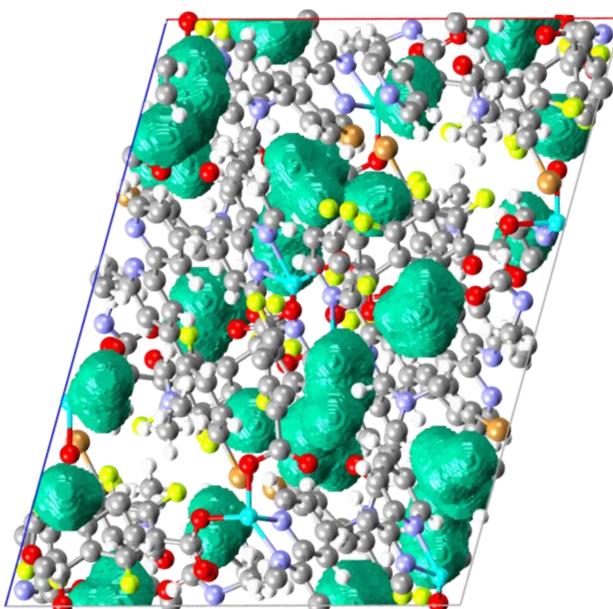


Figura 116. Huecos de prueba con radios de 1 Å, generados con el programa Mercury (*Probe radius*= 1Å, *Grid spacing*= 0.1 Å, superficie de contacto, equivalentes a 4.7% volumen de la celda unitaria (308.68 Å³).

De igual forma se generaron con el programa *Mercury*, huecos de prueba para analizar la porosidad del polímero de coordinación por unidad de celda, el radio de los huecos de prueba mostrados en la **Figura 116**, es de 1 Å, por lo tanto este compuesto puede clasificarse como un material ultramicroporoso[64] (diámetros de poro menores a 5 Å), nuevamente sin tomar en cuenta la ausencia del disolvente de cristalización, esta superficie ocupa el 4.7% del volumen de la celda unitaria equivalente a 308.68 Å³.

2.4 DISCUSIÓN

2.4.1 HACIA LA OBTENCIÓN DEL PRIMER POLÍMERO DE COORDINACIÓN CON EL LIGANTE 4'-(4-BROMOFENIL)-2,2':6,2''-TERPIRIDINA

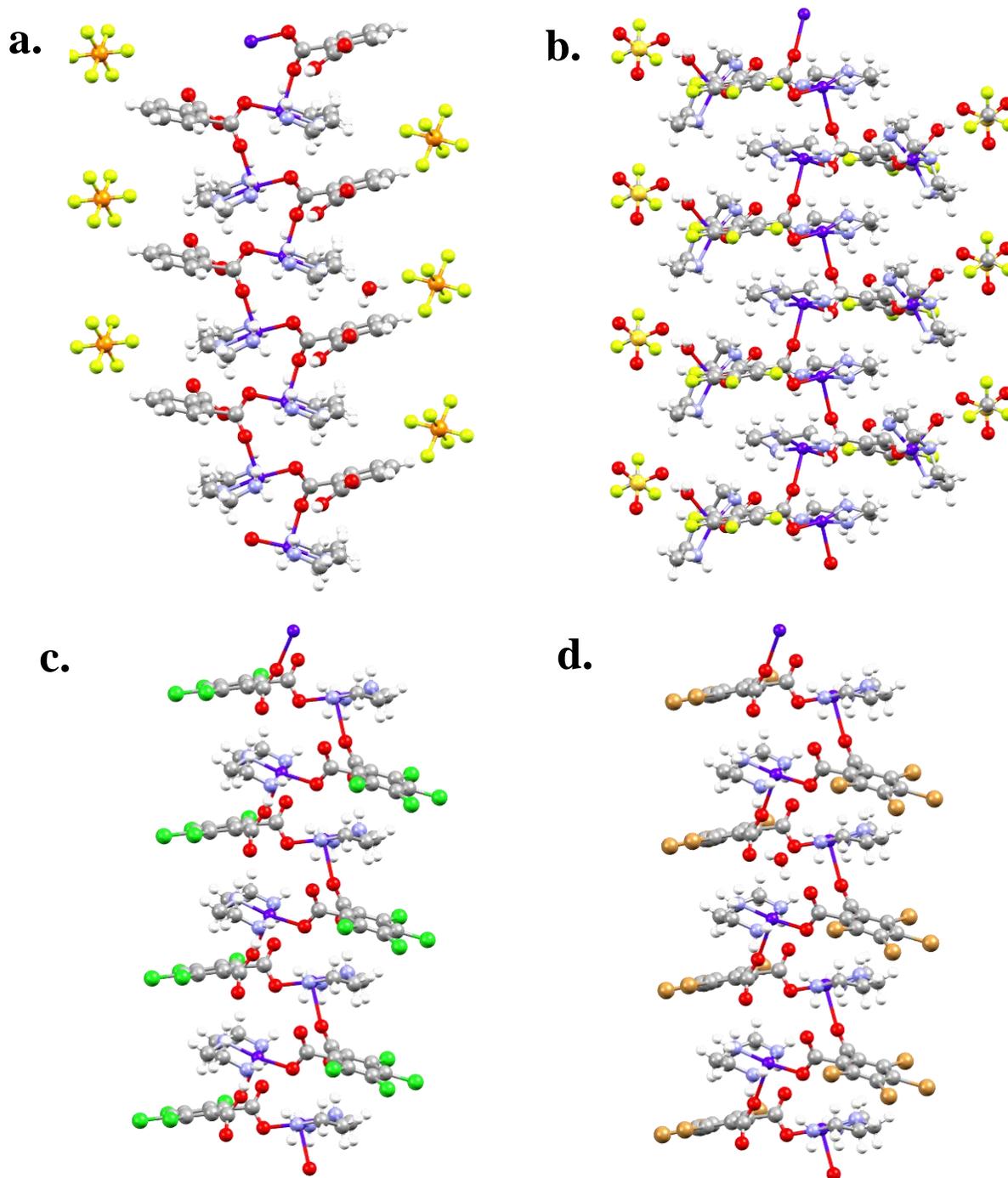


Figura 117. Polímeros de coordinación obtenidos con el sistema ternario Cu(II) / derivado de ácido ftálico / dietilentriamina, (a) ácido ftálico (b) ácido tetrafluoroftálico (c) ácido tetracloroftálico (d) ácido tetrabromoftálico.

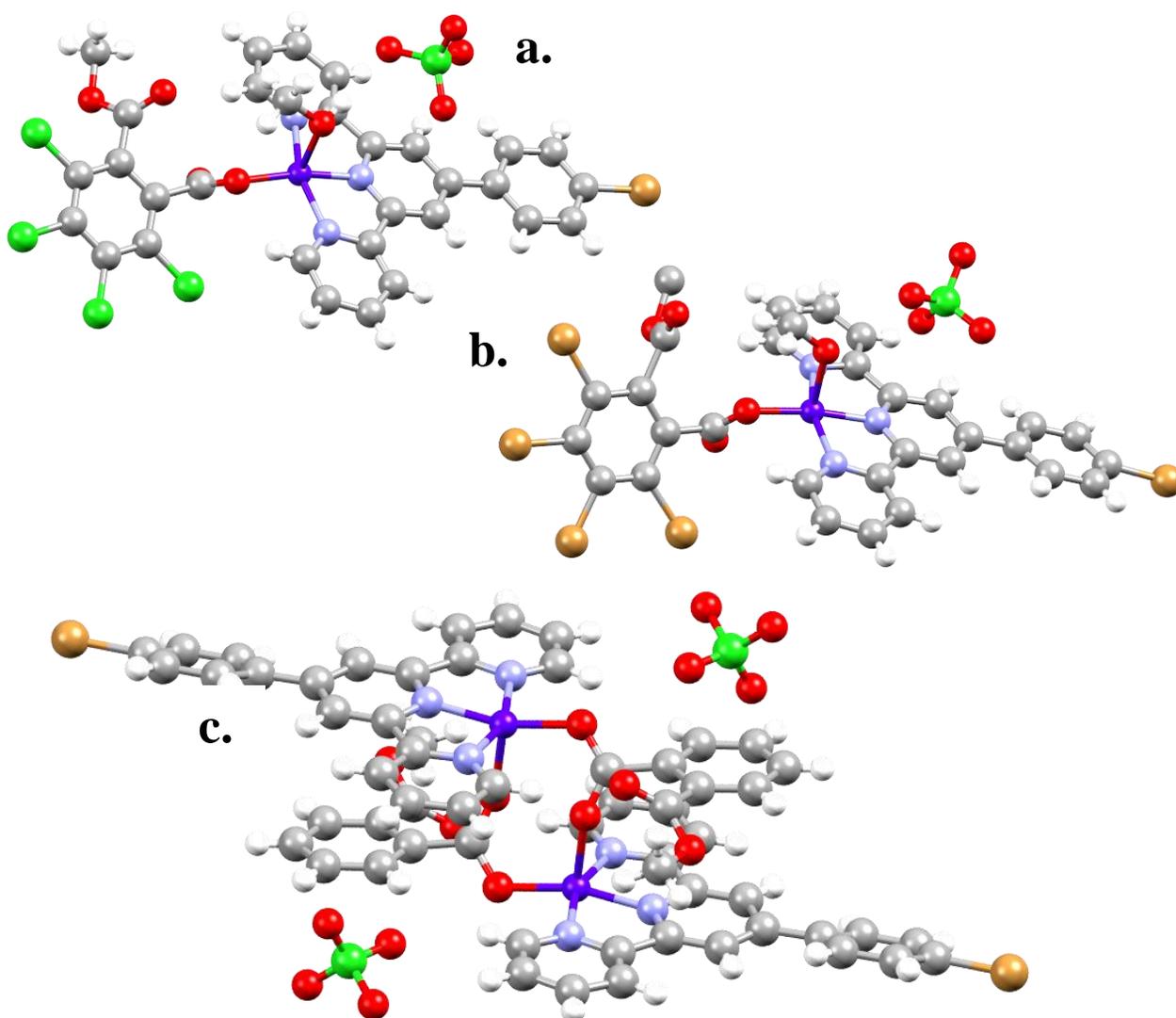


Figura 118. Compuestos de coordinación obtenidos con el sistema ternario Cu(II) / derivado de ácido ftálico / tpyBr, (a) ácido tetracloroftálico (b) tetrabromoftálico (c) ácido ftálico.

A pesar de la riqueza estructural de los compuestos de coordinación con el ligante tpyBr, ninguno de los compuestos encontrados en la base cristalográfica de Cambridge es polimérico, los autores se han interesado en otras propiedades de los compuestos sintetizados. Es por ello que con este proyecto se contribuye a explorar aún más la química de coordinación de este ligante.

Nuestro equipo de trabajo ya ha sintetizado redes poliméricas con el sistema ternario Cu(II) / ácido dicarboxílico / dietilentriamina[7], **Figura 117**. Los ácidos dicarboxílicos utilizados como ligantes exodentados fueron: ácido ftálico (**Figura 117 a**), tetrafluoroftálico (**Figura 117 b**), tetracloroftálico (**Figura 117 c**), y tetrabromoftálico (**Figura 117 d**), todos estos ácidos tienen una posición *orto* entre sus grupos carboxilo; como amina tridentada se usó la dietilentriamina, siendo ésta una amina pequeña que permitió el crecimiento de la red polimérica en una dimensión, obteniendo diferentes tipos de cadenas y reacciones reproducibles.

Intentar crecer una red polimérica utilizando como amina tridentada el ligante tpyBr representa un reto debido al tamaño de la amina y el posible impedimento estérico que representa para formar una red, nuestro equipo de trabajo ya ha intentado crecer una red sin éxito[8] manteniendo los grupos carboxilatos en posición *orto* utilizando Cu(II), al hacer estas reacciones se tuvieron problemas en la síntesis, dada la metilación de uno de los grupos carboxilato de los ácidos empleados, **Figura 118**. En el compuesto de la **Figura 118 c**, únicamente se llegó a obtener un dímero, siendo que se manejaron los mismos reactivos que en el compuesto de la **Figura 117 a**, en donde sí se formó el polímero de coordinación, la única diferencia es que se usó dietilentriamina.

Debido a estos resultados, se propuso explorar con más metales de transición y con la variación en la posición entre los grupos carboxilato de los ligantes exodentados, teniendo como sistema óptimo para la formación del polímero con el ligante tpyBr el sistemas ternario:

Zn(II) / ácido tetrafluoroisoftálico / tpyBr

A continuación, se discutirán y compararán las variaciones (propiedades del metal y posición de los grupos carboxilato) entre los compuestos sintetizados.

Las propiedades del metal.

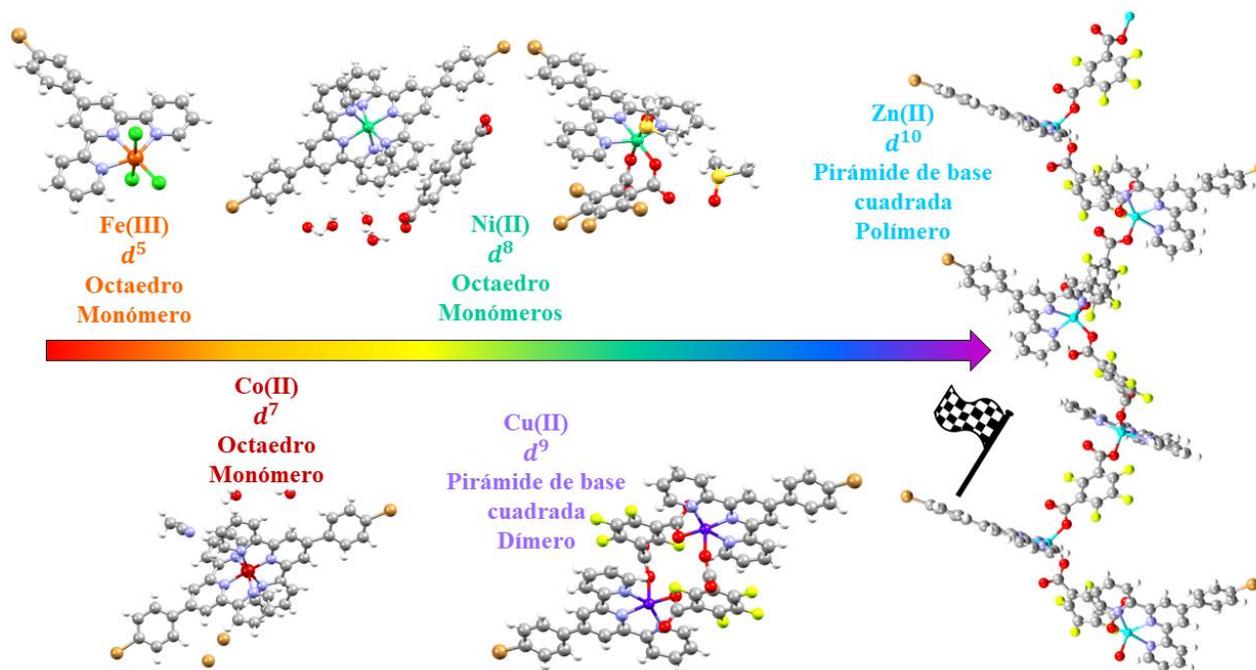


Figura 119. Transición estructural entre los compuestos con el ligante tpyBr de d^5 a d^{10} .

La mayoría de los compuestos de Fe(III) (sistema d^5) reportados, presentan una geometría octaédrica, pero no todos presentan propiedades catalíticas, en el caso del compuesto $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{tpyBr})\text{Cl}_3$, es posible que en presencia del anión tetraclorofalato, haya participado en una reacción catalítica, en vez de la coordinación de este anión al centro metálico.

No se logró cristalizar un compuesto de Co(II) en este proyecto, pero nuestro equipo de trabajo ha obtenido compuestos de este metal con el ligante tpyBr, resultando un compuesto



de coordinación en una relación metal-ligante 1:2., pero no hay evidencia hasta ahora de la coordinación de un anión dicarboxilato.

Para Ni(II) (sistema d^8), la geometría preferencial también es octaédrica, aunque también existen compuestos cuadrados planos y tetraédricos, como el tetracarbonil-níquel. En este proyecto, el efecto quelato se hizo evidente en los compuestos de Co(II) y Ni(II), al obtener nuevamente un compuesto de coordinación en una relación metal-ligante 1:2, como pasó con el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$, en donde se coordinaron dos ligantes tpyBr. Sin embargo, en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$, ya comienza a coordinarse uno de los aniones dicarboxilatos, el tetrabromoftalato, pero se coordinaron los dos carboxilatos al centro metálico, haciendo imposible crecer una red polimérica.

Nuestro equipo de trabajo ha reportado polímeros de coordinación de Cu(II), con ligantes tridentados pequeños como dietilentriamina y terpiridina, con geometrías de pirámides de base cuadrada distorsionada. Sin embargo, en este caso, el ligante tridentado tpyBr, indujo sólo la formación de un dímero en el compuesto $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$, por efecto estérico. Por último, Zn(II) al tener un sistema de orbitales d^{10} llenos, su energía de campo cristalino resulta ser cero y puede adoptar cualquier geometría[65], donde destacan octaedros, tetraedros y pirámides de base cuadrada, en este caso, el compuesto $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$, adoptó una geometría de pirámide base cuadrada menos distorsionada que la de cobre, algo que pudo influir en la obtención del polímero de coordinación.

En resumen, bajo estas condiciones de reacción, el compuesto de Fe(III) prefirió reaccionar catalíticamente con el anión; los compuestos de Co(II) y Ni(II) formaron compuestos de coordinación en una relación metal-ligante tpyBr 1:2, pero ya se empieza a coordinar un anión dicarboxilato en uno de los compuestos de Ni(II); con Cu(II) se obtuvo un dímero y finalmente con Zn(II) el polímero, teniendo así una congruencia de d^5 a d^{10} , como se muestra en **Figura 119**.

El ligante exodentado.

Otra variable en el proyecto fue la distancia entre los carboxilatos del ligante exodentado, al analizar los compuestos se ve que, una separación muy grande entre los carboxilatos, así como una corta distancia entre ellos no favorecen la formación de un polímero, ya que en una separación muy marcada como en el anión 2,6-naftaléndicarboxilato, el anión no se coordinó y sirvió como contra-anión del compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$, y en una separación corta, (posiciones *orto* entre los carboxilatos), como con el anión tetrabromoftalato, ocurrió la coordinación pero de los dos carboxilatos al mismo centro metálico, como sucedió en el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$.

Al parecer, una distancia media entre los carboxilatos (posiciones *meta* entre los carboxilatos), sí promueve la formación de dímeros y polímeros, como sucede en los compuestos $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_2$ y $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TFIPH})]_n$, pero esto no es determinante ya que en estos dos compuestos también cambió la geometría del centro metálico siendo pirámide de base cuadrada distorsionada. En resumen, la posición *meta* entre los carboxilatos favorece la construcción del polímero.



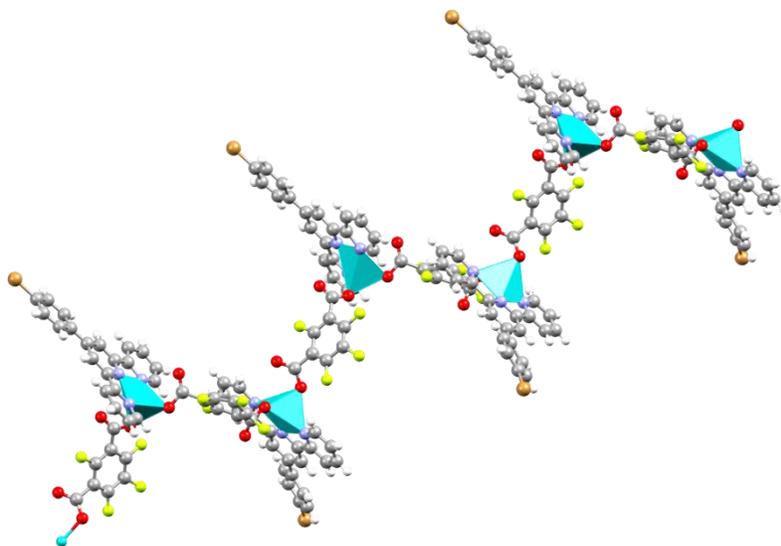
2.5 CONCLUSIÓN

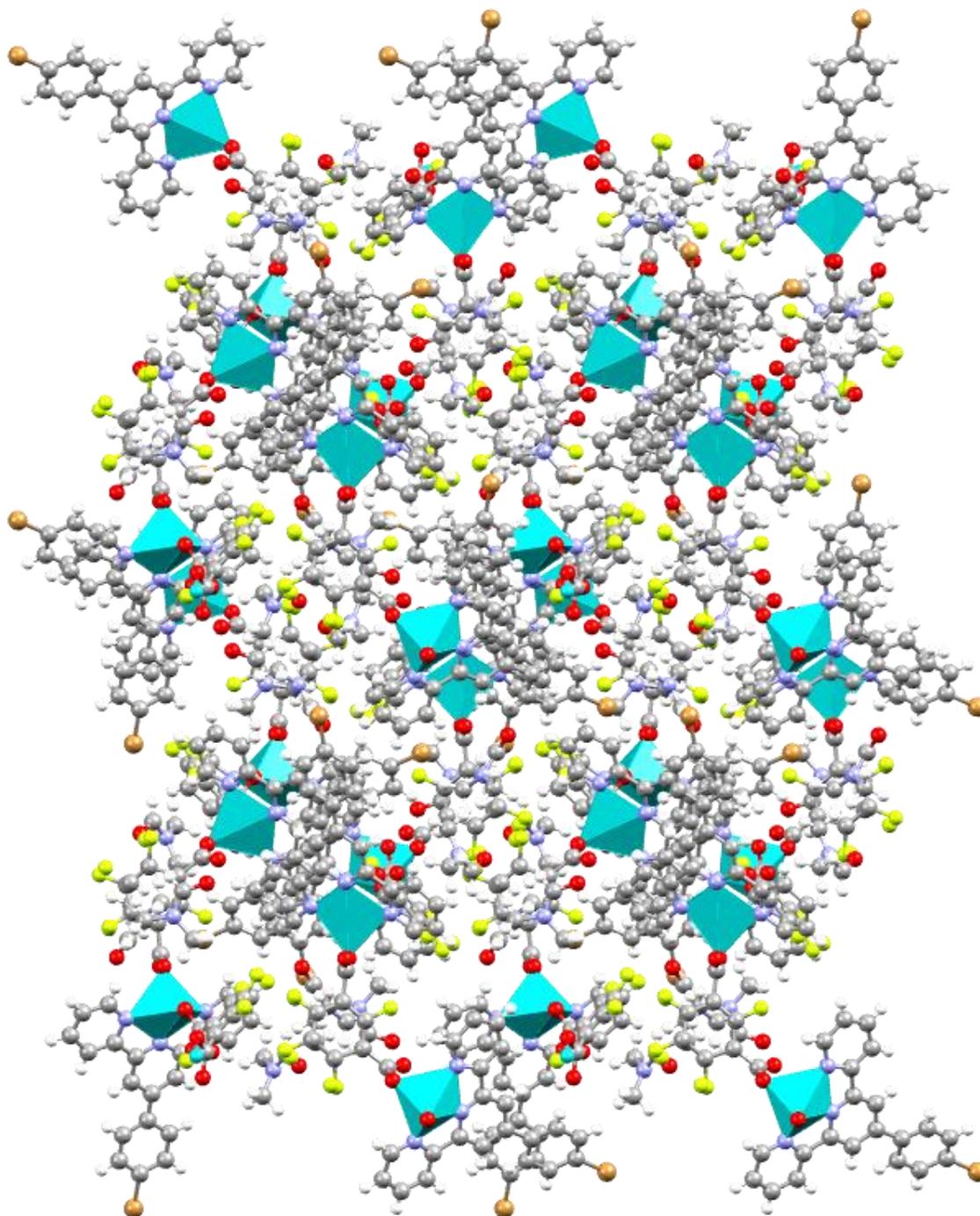
Se obtuvo el primer polímero de coordinación unidimensional con el ligante tpyBr utilizando el sistema ternario

Zn(II) / ácido tetrafluoroisoftálico / tpyBr

La combinación idónea entre el metal de transición y el ligante exodentado dictaminó que la geometría pirámide de base cuadrada no tan distorsionada y la separación con posición *meta* entre los carboxilatos del ligante exodentado favorecen la obtención del polímero de coordinación.

Las interacciones débiles de apilamiento π en el ligante tpyBr dentro del polímero de coordinación, hacen que tenga un acomodo más compacto, favoreciendo así su crecimiento. Los enlaces de hidrógeno débiles de cuatro centros son una interacción que se repite en todas las estructuras cristalinas involucradas con el ligante tpyBr.







BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. A. Safin, A. Pialat, I. Korobkov, and M. Murugesu, "Unprecedented Trinuclear Ag I Complex with 2, 4, 6-Tris (2- pyrimidyl) -1, 3, 5-triazine as an Efficient Catalyst for the Aziridination of Olefins," *Chem. Eu. J.*, vol. 21, no. 3, pp. 1–7, 2015, doi: 10.1002/chem.201405938.
- [2] T. Shiga, H. Miyamoto, G. N. Newton, and H. Oshio, "Two-electron redox-active tricyano iron(ii) complex with 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine as a building block for coordination polymers," *Dalt. Trans.*, vol. 47, no. 38, pp. 13402–13407, 2018, doi: 10.1039/c8dt02315h.
- [3] M. Safin, Damir A. Frost, Jamie M., Murugesu, "The Renaissance of 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) Coordination Chemistry," *Dalt. Trans.*, vol. 44, pp. 20287–20294, 2015, doi: 10.1039/C5DT03435C.
- [4] P. Paul, B. Tyagi, M. M. Bhadbhade, and E. Suresh, "Predominance of electron-withdrawing effect over angular strain in the metal-promoted hydrolysis of 2,4,6-tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, pp. 2273–2277, 1997.
- [5] T. Klemens *et al.*, "Synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices of rhenium(i) carbonyls incorporating functionalized 2,2':6',2"-terpyridines," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 61, pp. 56335–56352, 2016, doi: 10.1039/c6ra08981j.
- [6] D. Shao *et al.*, "Slow Magnetic Relaxation and Spin-Crossover Behavior in a Bicomponent Ion-Pair Cobalt(II) Complex," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 33, pp. 3862–3867, 2017, doi: 10.1002/ejic.201700719.
- [7] L. E. Cruz-Estrada and J. Valdés-Martínez, "Versatilidad estructural en polímeros de coordinación del sistema ternario Cu(II) / dietilentriamina / derivados de ácido ftálico.," 2017.(Tesis de licenciatura, UNAM)
- [8] R. V. Velázquez-Castillo and J. Valdés-Martínez, "Estudio de las interacciones intermoleculares en compuestos de coordinación usando L: 4'-(4- bromofenil)-2,2':6,2"-terpiridina," 2018.(Tesis de Maestría UNAM)
- [9] K. Paek, C. B. Knobler, E. F. Maverick, and D. J. Cram, "Host-Guest Complexation. 51. Cyanospherands, a New Type of Salt Binder," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 23, pp. 8662–8671, 1989, doi: 10.1021/ja00205a016.
- [10] S. Wishkerman, J. Bernstein, and M. B. Hickey, "Crystal Engineering with Cocrystals of Benzo-[18]Crown-6 and Urea and Thiourea Derivatives," *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 7, pp. 3204–3210, 2009.
- [11] H. He, W. Klein, L. A. Jantke, and T. F. Fässler, "Metal-Centered Zintl Ions Isolated by Direct Extraction from Endohedral Intermetallic Precursor: [Co_{1-x}@Sn₉]₄- (x ≈ 0.32) and [Co₂@Sn₁₇]₅-," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 640, no. 14, pp. 2864–2870, 2014, doi: 10.1002/zaac.201400379.
- [12] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, and A. Ramanan, "Crystal Engineering A Textbook," *World Sci. Publ.*, 2011, doi: 10.1002/047086334X.
- [13] J. L. Atwood and J. W. Steed, "Encyclopedia of Supramolecular Chemistry," in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry, Volumen 2*, 2004, pp. 1139–1149.
- [14] J. Steed, D. Turner, and K. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. 2008.
- [15] G. R. Desiraju, "Hydrogen bridges in crystal engineering: Interactions without borders," *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, no. 7, pp. 565–573, 2002, doi: 10.1021/ar010054t.
- [16] M. Etter and J. McDonald, "Graph set analysis of hydrogen bonds patterns in organic crystals," *Acta Cryst.*, vol. B46, pp. 265–262, 1990.



- [17] D. A. Adsmond and D. J. W. Grant, "Hydrogen bonding in sulfonamides," *J. Pharm. Sci.*, vol. 90, no. 12, pp. 2058–2077, 2001, doi: 10.1002/jps.1157.
- [18] L. Wolf, " π - π (π - stacking) Interactions: Origin and Modulation," *SED Gr. Meet.*, 2011.
- [19] C. Janiak, "A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands †," *Dalton Trans.*, no. 21, pp. 3885–3896, 2000, doi: 10.1039/b003010o.
- [20] G. Cavallo *et al.*, "The halogen bond," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 4, pp. 2478–2601, 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
- [21] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray, and P. Politzer, "Halogen bonding: The σ -hole: Proceedings of 'Modeling interactions in biomolecules II', Prague, September 5th-9th, 2005," *J. Mol. Model.*, vol. 13, no. 2, pp. 291–296, 2007, doi: 10.1007/s00894-006-0130-2.
- [22] I. S. Youn *et al.*, "Halogen- π Interactions between Benzene and X_2/CX_4 ($X = Cl, Br$): Assessment of Various Density Functionals with Respect to CCSD(T)," *J. Phys. Chem. A*, vol. 4, p. acs.jpca.6b09395, 2016, doi: 10.1021/acs.jpca.6b09395.
- [23] H. Matter *et al.*, "Evidence for C-Cl/C-Br? interactions as an important contribution to protein-ligand binding affinity," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 16, pp. 2911–2916, 2009, doi: 10.1002/anie.200806219.
- [24] M. Sarkar and K. Biradha, "Crystal engineering of metal-organic frameworks containing amide functionalities: Studies on network recognition, transformations, and exchange dynamics of guests and anions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 7, no. 7, pp. 1318–1331, 2007, doi: 10.1021/cg070100h.
- [25] M. Andruh, "Oligonuclear complexes as tectons in crystal engineering: structural diversity and magnetic properties.," *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 25, pp. 2565–77, 2007, doi: 10.1039/b616972d.
- [26] R. Robson, "Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): A personal view," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 38, pp. 5113–5131, 2008, doi: 10.1039/b805617j.
- [27] K. Banerjee, S. Roy, M. Kotal, and K. Biradha, "Coordination Polymers Containing Tubular, Layered, and Diamondoid Networks: Redox, Luminescence, and Electron Paramagnetic Resonance Activities," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 11, pp. 5604–5613, 2015, doi: 10.1021/acs.cgd.5b01329.
- [28] D. A. Safin, P. M. J. Szell, A. Keller, I. Korobkov, D. L. Bryce, and M. Murugesu, "Interaction of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT) with CoX_2 ($X = Cl, Br$) in water: Trapping of new self-assembled water-chloride/bromide clusters in a $[Co(bpca)_2]^+$ host (bpca = bis(2-pyrimidylcarbonyl)amidate anion)," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 9, pp. 7147–7152, 2015, doi: 10.1039/c5nj01125f.
- [29] R. Rabelo *et al.*, "Synthesis, crystal structure and magnetic properties of $[Co(bpcam)_2]ClO_4 \cdot dmsol \cdot H_2O$, $[Co(bpcam)_2]2[Co(NCS)_4] \cdot dmsol \cdot H_2O$ and $[Ni(bpcam)_2] \cdot H_2O$ [Hbpcam = bis(2-pyrimidylcarbonyl)amide]," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 14, pp. 6911–6921, 2017, doi: 10.1039/c7nj00526a.
- [30] D. C. de Castro Gomes *et al.*, "Syntheses, crystal structures and magnetic properties of mono- and polynuclear [bis(2-arylcarbonyl)amidate]copper(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 27, no. 2, pp. 559–573, 2008, doi: 10.1016/j.poly.2007.10.017.
- [31] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22, pp. 3533–3539, 1963, doi: 10.1021/ja00905a001.
- [32] D. A. Safin *et al.*, "Anion-induced AgI self-assemblies with electron deficient aromatic ligands: Anion- π -system interaction as a driving force for the templated coordination networks," *ChemComm*, vol. 00, pp. 1–3, 2012, doi: 10.1039/C5CC01597A.
- [33] D. A. Safin, Y. Xu, I. Korobkov, D. L. Bryce, and M. Murugesu, "Renaissance of the coordination chemistry of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT). Part I: First crystal structure of a TPymT complex with a d-metal cation†," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 10419–10422, 2013, doi: 10.1039/c3ce42146e.



- [34] D. A. Safin, R. J. Holmberg, K. M. N. Burgess, K. Robeyns, D. L. Bryce, and M. Murugesu, "Hybrid material constructed from $\text{Hg}(\text{NCS})_2$ and 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT): Coordination of TPymT in a 2,2'-bipyridine-like mode," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, no. 3, pp. 441–446, 2015, doi: 10.1002/ejic.201402832.
- [35] D. A. Safin, K. M. N. Burgess, I. Korobkov, and D. L. Bryce, "Renaissance of the coordination chemistry of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine (TPymT). Part II: new insights into the reaction of TPymT with $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$," *CrystEngComm*, vol. 1, no. 613, pp. 3466–3469, 2014, doi: 10.1039/c4ce00009a.
- [36] A. M. Garcia, D. M. Bassani, J. M. Lehn, G. Baum, and D. Fenske, "Self-assembly of multicomponent multimetallic lead(II) complexes of cylindrical architecture," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 5, no. 4, pp. 1234–1238, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3765(19990401)5:4<1234::AID-CHEM1234>3.0.CO;2-G.
- [37] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, T. S. M. Abedin, and L. K. Thompson, "The effect of steric hindrance on the Fe(II) complexes of triazine-containing ligands," *Polyhedron*, vol. 27, no. 2, pp. 493–501, 2008, doi: 10.1016/j.poly.2007.10.002.
- [38] L. Chenneberg, J. G. Ferreira, and G. S. Hanan, "Supramolecular interactions in a copper(II) 4'-(4-bromophenyl)-2, 2':6',2"-terpyridine complex," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 67, no. 4, pp. 81–84, 2011, doi: 10.1107/S0108270111004641.
- [39] X. Xie, L. Yang, and F. Luo, "Dual magnetic behavior of dysprosium(III) molecular magnet and Co(II) spin-crossover in an isolated [3d]-[4f] compound," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 105, pp. 93–96, 2019, doi: 10.1016/j.inoche.2019.04.030.
- [40] S. Amabilino *et al.*, "Photorelease of nitric oxide (NO) on ruthenium nitrosyl complexes with phenyl substituted terpyridines," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 15, pp. 7371–7383, 2017, doi: 10.1039/c7nj00866j.
- [41] M. Polson, S. Fracasso, V. Bertolasi, M. Ravaglia, and F. Scandola, "Iridium Cyclometalated Complexes with Axial Symmetry. Synthesis and Photophysical Properties of a trans-Biscyclometalated Complex Containing the Terdentate Ligand 2,6-Diphenylpyridine," *Inorg. Chem.*, vol. 43, no. 6, pp. 1950–1956, 2004, doi: 10.1021/ic0351848.
- [42] A. Maroń, A. Szlapa, K. Czerwińska, J. G. Mańcki, S. Krompiec, and B. Machura, "Solid-state and solution photoluminescence of platinum(II) complexes with 4'-substituted terpyridine ligands-structural, spectroscopic and electrochemical studies," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 29, pp. 5528–5536, 2016, doi: 10.1039/c6ce00890a.
- [43] D. A. Safin, N. A. Tumanov, A. A. Leitch, and J. L. Brusso, "Elucidating the elusive crystal structure of 2,4,6-tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine," *CrystEngComm*, 2015, doi: 10.1039/C5CE00097A.
- [44] T. Marzo *et al.*, "Synthesis, characterization and DNA interactions of [Pt₃(TPymT)Cl₃], the trinuclear platinum (II) complex of the TPymT ligand," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 3, no. March, pp. 3–8, 2018, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2018.03.009.
- [45] E. Pretsch, P. Buhlmann, and M. Badertscher, *Structure Determination of Organic Compounds*, vol. 43, no. 10, 2010.
- [46] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, and A. Nudelman, "NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities," vol. 3263, no. 3, pp. 7512–7515, 1997, doi: 10.1021/jo971176v.
- [47] C. P. Newman, G. W. V. Cave, M. Wong, W. Errington, N. W. Alcock, and J. P. Rourke, "Dimetalated platinum carbonyl complexes: platinum-platinum interactions in the solid state," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 18, pp. 2678–2682, 2001, doi: 10.1039/b105073g.
- [48] I. Castro, J. Faus, M. Julve, and T. Debaerdemaeker, "Copper(II)-assisted Hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 3. Crystal Structures of Diaqua[bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) Nitrate Dihydrate and Aqua[bis(2-pyridylcarbonyl)amido]copper(II) Nitrate Monohydrate," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, vol. 2, no. 1, pp. xix–xxii, 1990.



- [49] J. Faus, M. Julve, and T. Debaerdemaeker, "Copper(II)-assisted Hydrolysis of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine. Part 2. Crystal Structures of [Bis(2-pyridylcarbonyl)amido] (pyridine-2-carboxamide)copper(II) Trifluoromethanesulphonate and [Bis(2-pyridylcarbonyl)amido] [2,4,6-tris(2-pyr," *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, no. 1, pp. 1681–1687, 1989.
- [50] X. Zhou, D. Li, S. Zheng, X. Zhang, and T. Wu, "Cu(I) or Cu(I)-Cu(II) Mixed-Valence Complexes of 2,4,6-Tri(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Syntheses, Structures, and Theoretical Study of the Hydrolytic Reaction Mechanism," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 18, pp. 7119–7125, 2006.
- [51] A. Bondi, "Van der Waals Volumes and Radii," *J. Phys. Chem. A*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964, doi: 10.1021/j100785a001.
- [52] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A32, pp. 751–767, 1976, doi: 10.1023/A:1018927109487.
- [53] B. Cordero *et al.*, "Covalent radii revisited," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 21, pp. 2832–2838, 2008, doi: 10.1039/b801115j.
- [54] A. Maroń *et al.*, "Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines – an experimental and theoretical study," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 14, no. 15, pp. 3793–808, 2016, doi: 10.1039/c6ob00038j.
- [55] T. Suzuka, H. Sueyoshi, S. Maehara, and H. Ogasawara, "Reactivity of aryl halides for reductive dehalogenation in (Sea)water using polymer-supported terpyridine palladium catalyst," *Molecules*, vol. 20, no. 6, pp. 9906–9914, 2015, doi: 10.3390/molecules20069906.
- [56] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, and L. Zani, "Iron-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 12, pp. 6217–6254, 2004.
- [57] W. M. Czaplík, S. Grupe, M. Mayer, and A. J. Von Wangelin, "Practical iron-catalyzed dehalogenation of aryl halides," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 34, pp. 6350–6352, 2010, doi: 10.1039/c0cc01980a.
- [58] M. a. Spackman and D. Jayatilaka, "Hirshfeld surface analysis," *CrystEngComm*, vol. 11, pp. 19–32, 2009, doi: 10.1039/b818330a.
- [59] M. Capdevila-Cortada and J. J. Novoa, "The nature of the C-Br...Br-C intermolecular interactions found in molecular crystals: A general theoretical-database study," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 17, pp. 3354–3365, 2015, doi: 10.1039/c5ce00272a.
- [60] M. . Prasanna and T. . Guru Row, "C-halogen... π interactions and their influence on molecular conformation and crystal packing: a database study," *Cryst. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 135–154, 2000, doi: 10.1016/S1463-0184(00)00035-6.
- [61] P. Fre, C. Moussallem, M. Allain, and C. Mallet, "Fluorine – fluorine type II versus p F – p stacking interactions in the supramolecular organizations of extended thiophene derivatives end capped by imino-perfluorophenyl units," *J. Fluor. Chem.*, vol. 178, pp. 34–39, 2015, doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.06.018.
- [62] R. Bhaskar, K. Siram, D. P. Karothu, T. N. G. Row, and S. Patil, "Unique Type II Halogen ... Halogen Interactions in Penta fluorophenyl- Appended 2,2' -Bithiazoles," *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, no. 3, pp. 1045–1049, 2013.
- [63] M. J. Turner, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, and M. A. Spackman, "Visualisation and characterisation of voids in crystalline materials," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 6, pp. 1804–1813, 2011, doi: 10.1039/c0ce00683a.
- [64] M. Sánchez-Serratos, J. R. Álvarez, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra, "Porous coordination polymers (Pcps): New platforms for gas storage," *J. Mex. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 43–57, 2016, doi: 10.29356/jmcs.v60i2.72.
- [65] J. R. Gispert, *Química de Coordinación*. 2000.

ANEXO

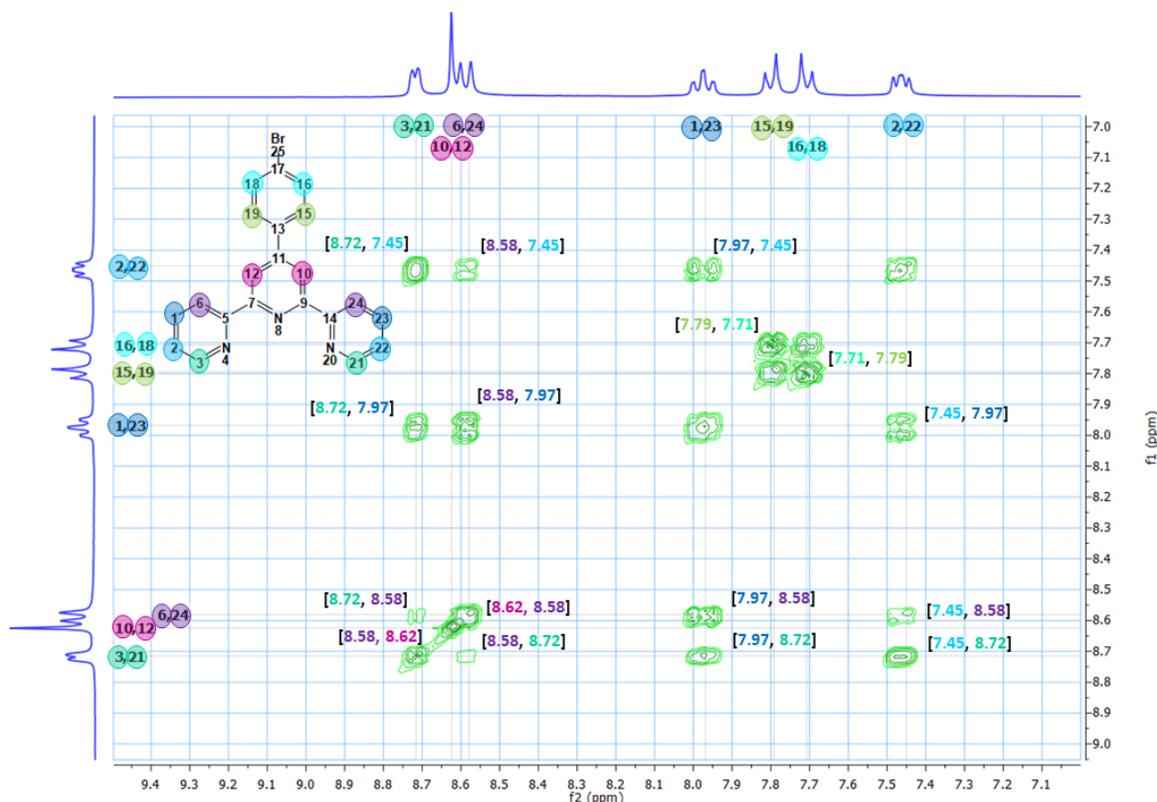
Resonancia Magnética Nuclear en 2D del ligante tpyBr
COSY

Figura 120. Espectro de RMN en 2D de la correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY del ligante tpyBr.

El experimento de RMN en 2D (correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY), sirvió para asignar algunos protones de la molécula. Con el experimento de RMN ^1H ya se había asignado la señal para los carbonos 10 y 12 cuya multiplicidad es singulete así que estos protones deberían correlacionar con los protones 6 y 24 y 19 y 15, en el espectro de la **Figura 120**, los protones 10 y 12 solo correlacionan con la señal a 8.58 ppm, así que esta señal debería pertenecer a los protones 6 y 24 o 19 y 15. Los protones 3 y 21 deben tener la señal más desplazada a campo bajo al estar cercanos a los átomos de nitrógeno, esta señal cuyo desplazamiento es 8.72 ppm, correlaciona con las señales con desplazamientos a 7.45, 7.97 y 8.58 ppm, por lo tanto ésta última señal a 8.58 ppm corresponde a los protones 6 y 24, ya que correlaciona también con los protones 10 y 12. Por lo tanto, las señales a 7.45 y 7.97 ppm deben pertenecer a los protones 2 y 22 o 3 y 21 (protones aun no asignados del anillo de piridina). Ya por descarte, las señales a 7.71 y 7.79 ppm deben pertenecer a los protones 15 y 19 o 16 y 18 (protones del anillo de bromofenilo), sin embargo, se necesitarán de los experimentos de HSQC y HMBC para completar y corroborar la asignación de estos protones.



HSQC

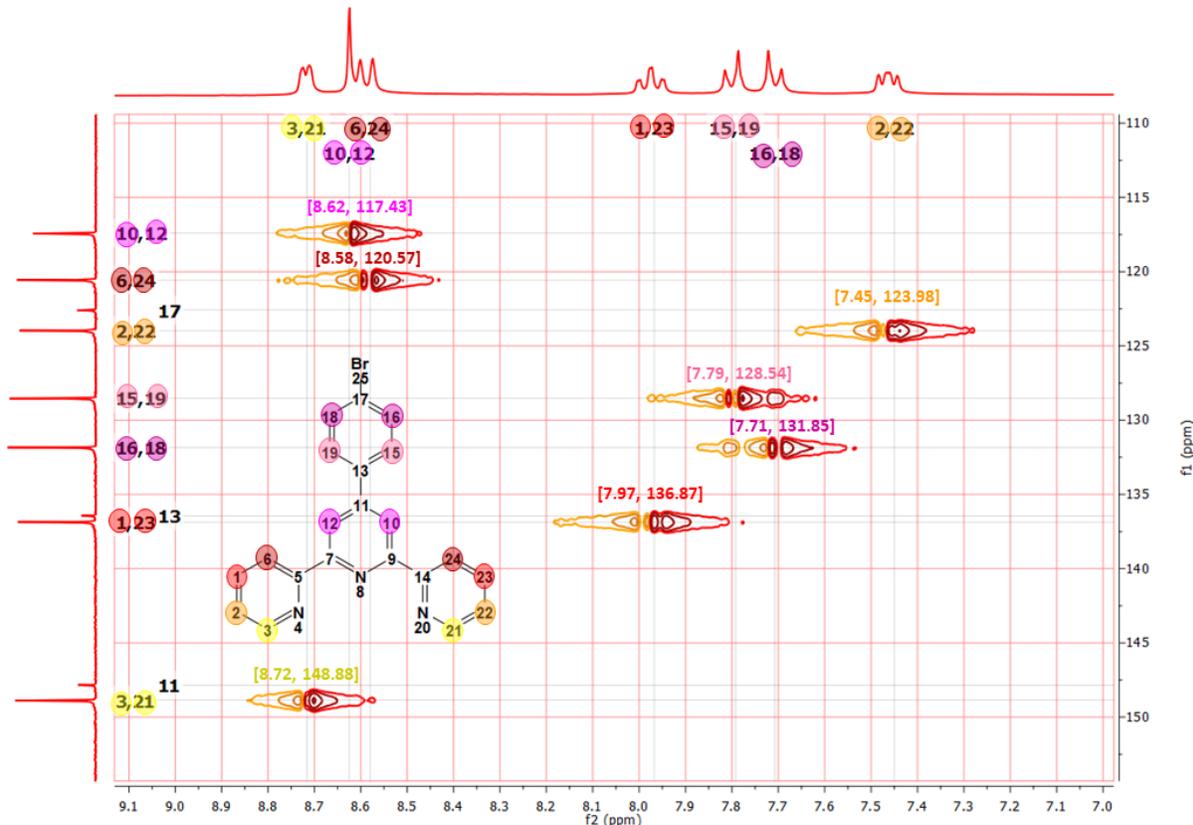


Figura 121. Espectro de RMN en 2D de la correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia HSQC, del ligante tpyBr.

El experimento de RMN en 2D (correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia, *HSQC*), **Figura 121**, nos sirvió para asignar los átomos de carbono a los cuales están enlazados los protones ya asignados. Los protones 3 y 21 correlacionan con la señal a 148.88 ppm en el espectro de carbono, esta señal ya se había intuido que pertenecía a estos carbonos debido a que está desplazada a campo bajo. Los protones 6 y 24 correlacionan con la señal de carbono a 120.57 ppm, de esta forma se le asignan estos carbonos. Los protones 10 y 12 correlacionan con la señal de carbono a 117.43 ppm. Para asignar las señales faltantes, (carbonos 2 y 22, 1 y 23, 15 y 19, 16 y 18), se necesitó del experimento HMBC.



HMBC

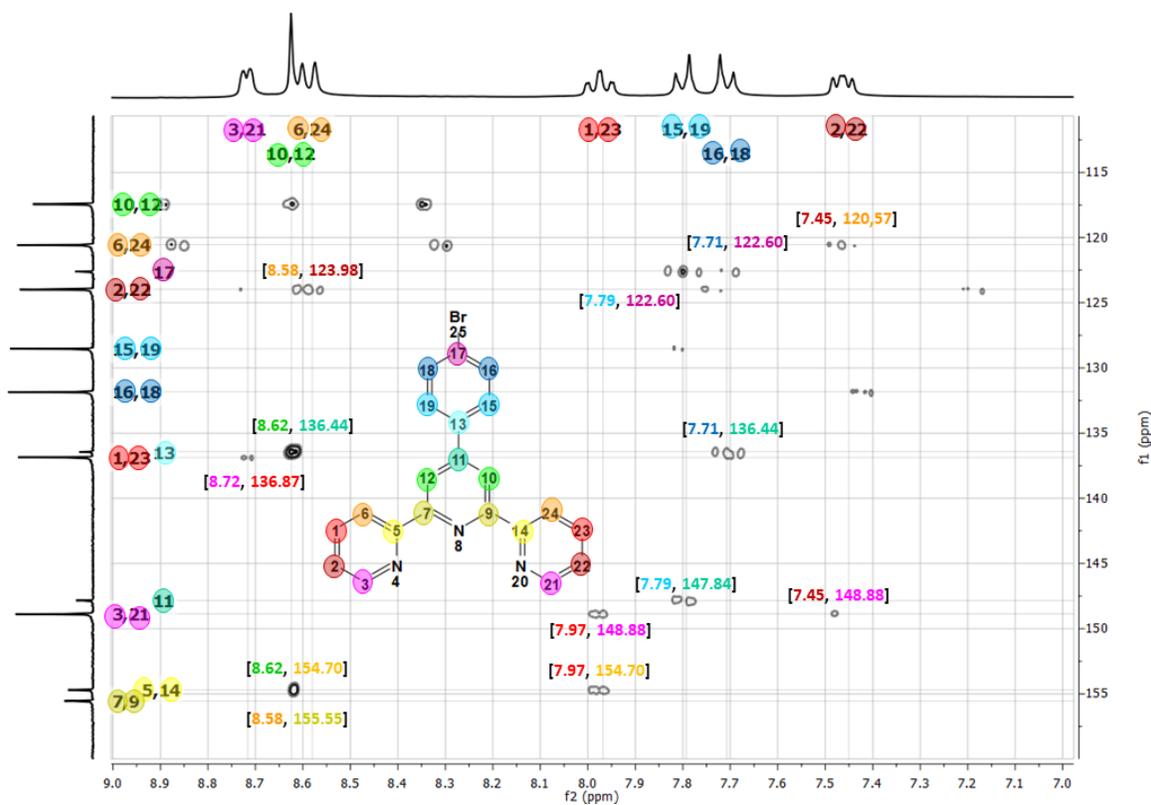


Figura 122. Espectro de RMN en 2D de la correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o tres enlaces de distancia HMBC del ligante tpyBr.

Con el experimento de RMN en 2D (correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o tres enlaces de distancia, *HMBC*), se terminaron de asignar todas las señales de la molécula. Con respecto a los carbonos cuaternarios, la señal a 8.58 ppm de los protones 6 y 24 ya asignados, correlaciona a tres enlaces con la señal a 155.55 ppm en el espectro de carbono, concluyendo que pertenece a los carbonos cuaternarios 7 y 9; por descarte entonces, la señal a 154.70 ppm corresponde a los carbonos 5 y 14, los cuales correlacionan a tres enlaces de distancia con los protones 10 y 12, ya asignados, teniendo congruencia. Los protones 10 y 12 deben correlacionar a tres enlaces con el carbono cuaternario 13, se observa una correlación de estos protones con la señal de un carbono cuaternario a 136.44 ppm, concluyendo así que pertenece al carbono 13. Este carbono 13 entonces debe correlacionar a tres enlaces con los protones 16 y 18 aún no asignados, el espectro muestra una correlación del carbono 13 con la señal de los protones a 7.71 ppm, concluyendo que pertenece a éstos, entonces por descarte, la señal de protón a 7.79 ppm corresponde a los protones 15 y 19, para confirmar esta premisa, estos protones deben correlacionarse con el carbono cuaternario 11, aún no asignado, el espectro muestra la señal de protón a 7.79 ppm correlaciona con la señal de carbono cuaternario a 147.84 ppm, concluyendo así que estas señales sí pertenecen a los protones 15 y 19 y al carbono 11. Por ende, los protones 15 y 19 deben correlacionar a tres enlaces con el carbono cuaternario 17, se observa una correlación de los protones 15 y 19 con la señal del carbono cuaternario a 122.60 ppm, incluso esta señal correlaciona a dos enlaces con los protones 16 y 18, confirmando así que pertenece al carbono cuaternario 17. Fácilmente se pueden asignar los protones restantes, la señal de los protones 6 y 24 correlaciona a tres enlaces con la señal



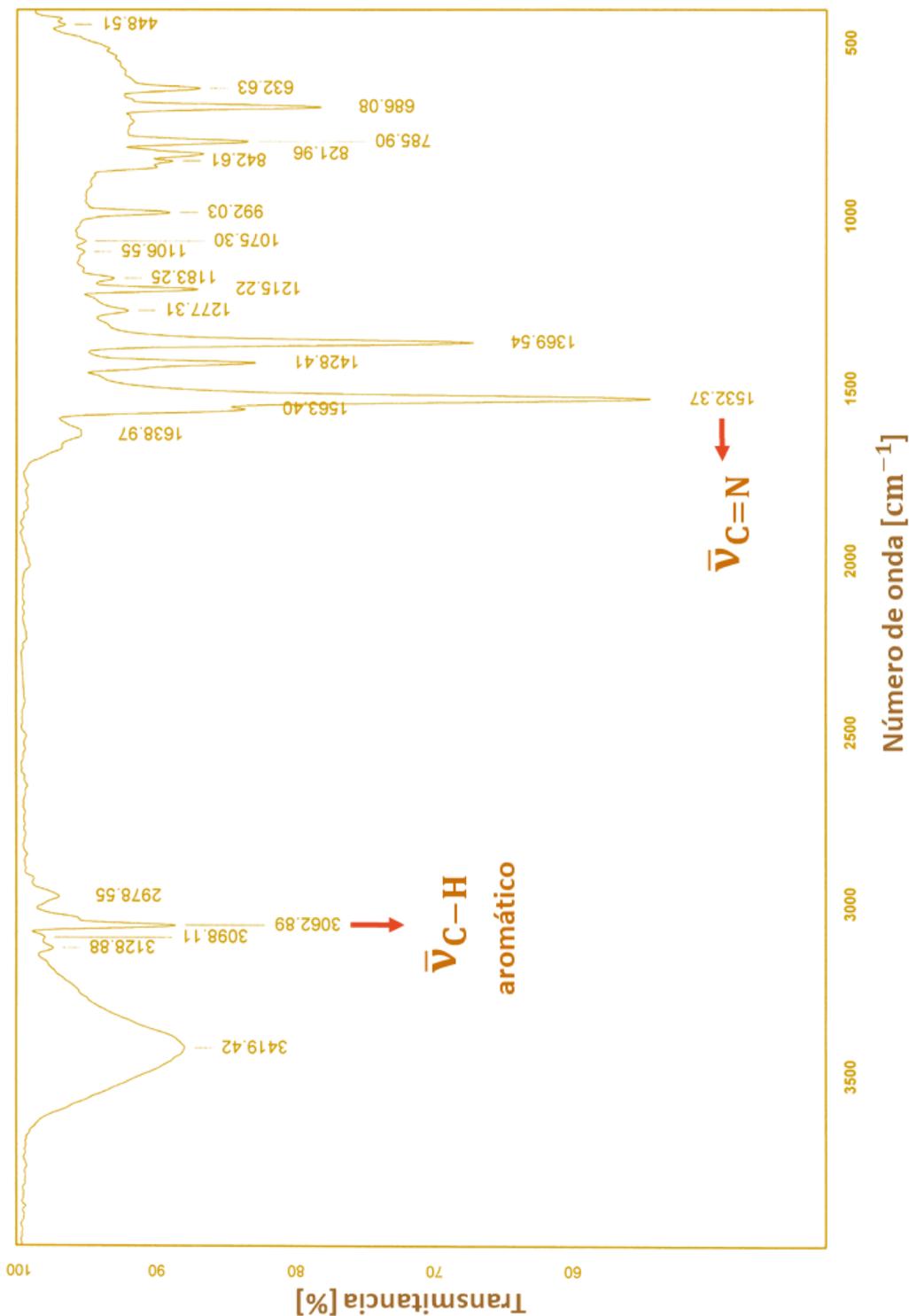
de carbono a 123.98 ppm, por lo tanto esta señal debe pertenecer a los carbonos 2 y 22, el espectro sí muestra una correlación entre estas señales. Por último, los carbonos 5 y 14 deben correlacionar a tres enlaces con los protones faltantes 1 y 23, se observa una correlación de los carbonos 5 y 14 con la señal de protón a 7.97 ppm, concluyendo que esta última es de los protones 1 y 23. En el espectro de la **Figura 122**, todas las correlaciones tienen congruencia a dos o tres enlaces de distancia entre todos los carbonos y protones, incluso estas asignaciones se confirman con el espectro de HSQC.



APÉNDICE

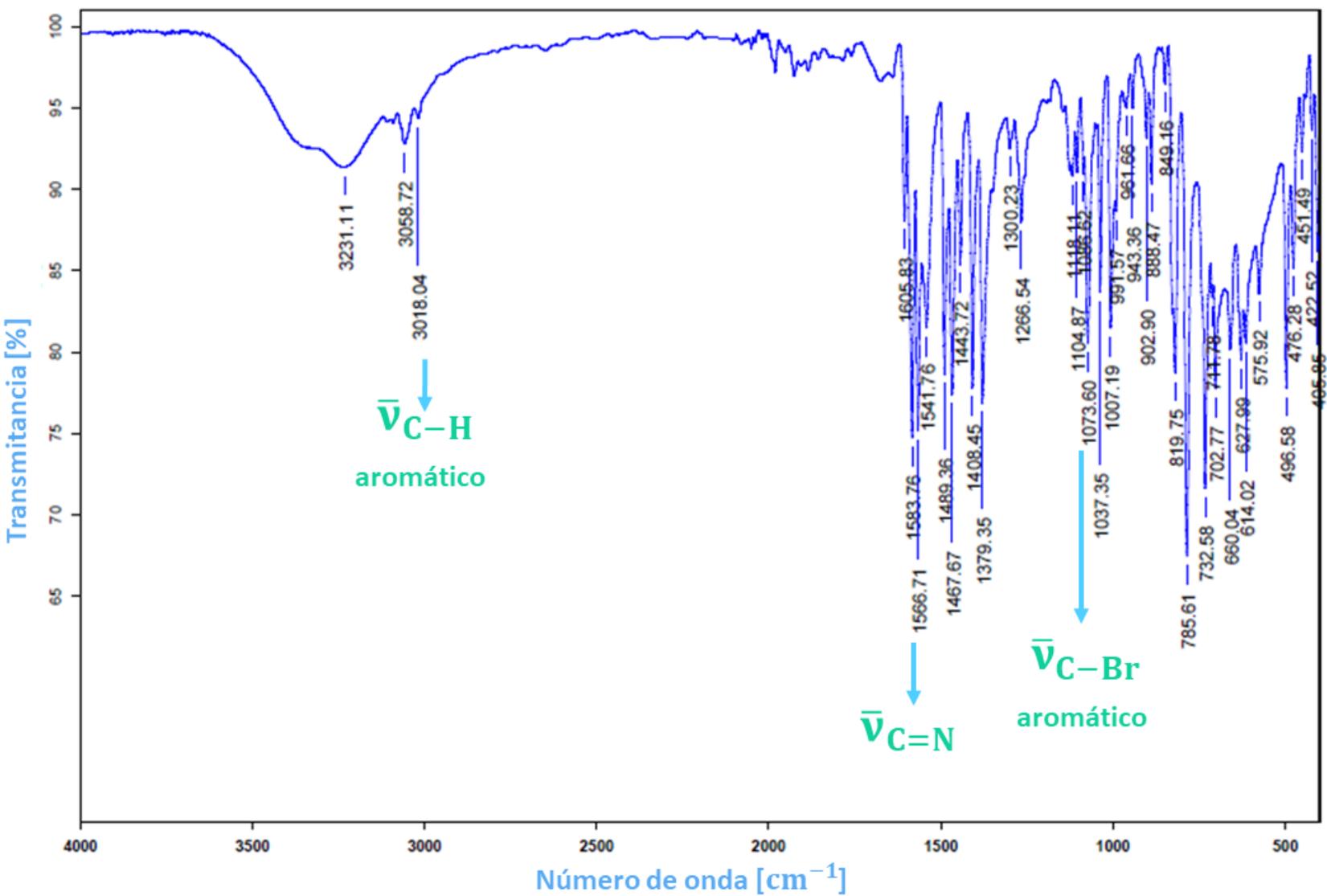
A. ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

Espectro en el Infrarrojo del ligante TPymT





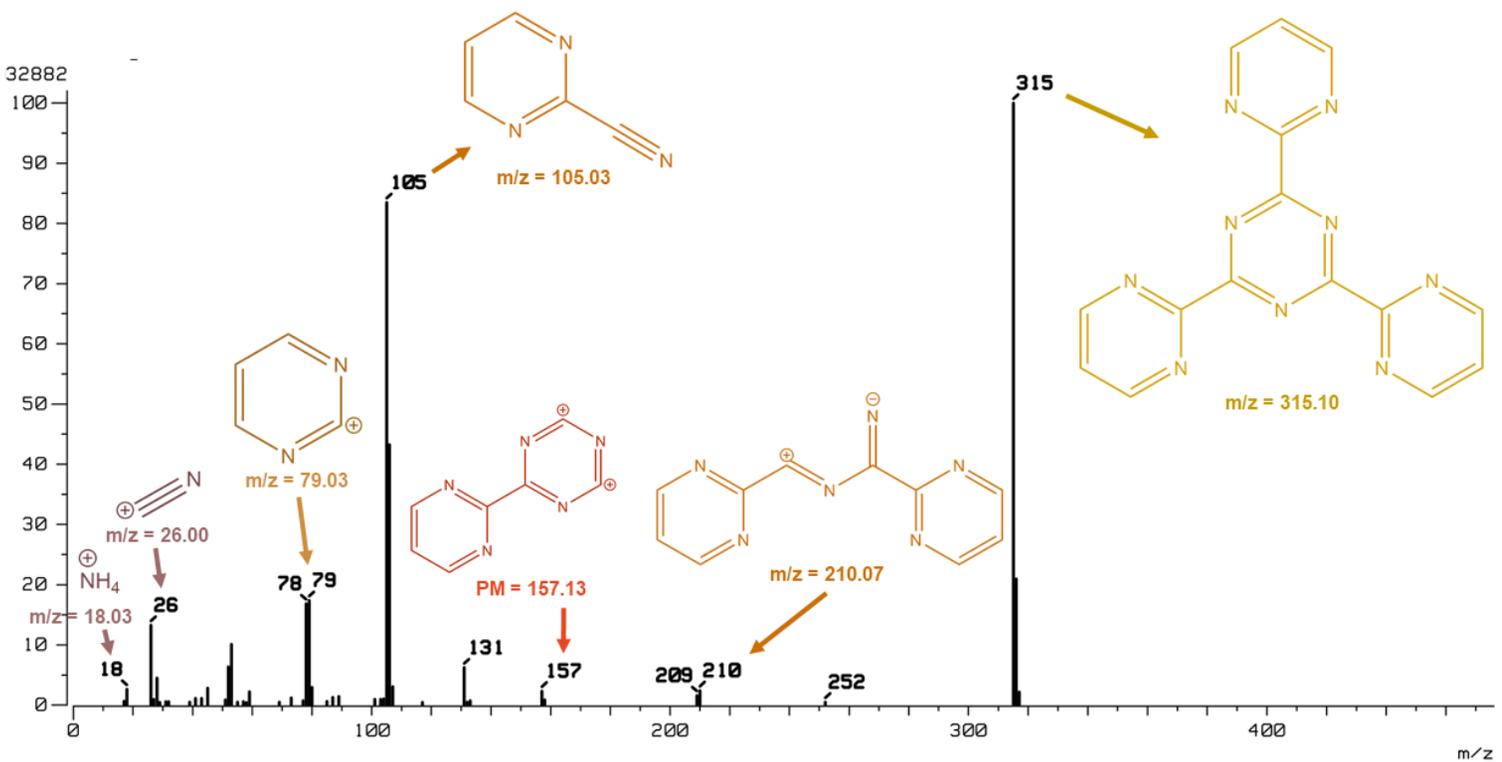
Espectro en el Infrarrojo del ligante tpyBr





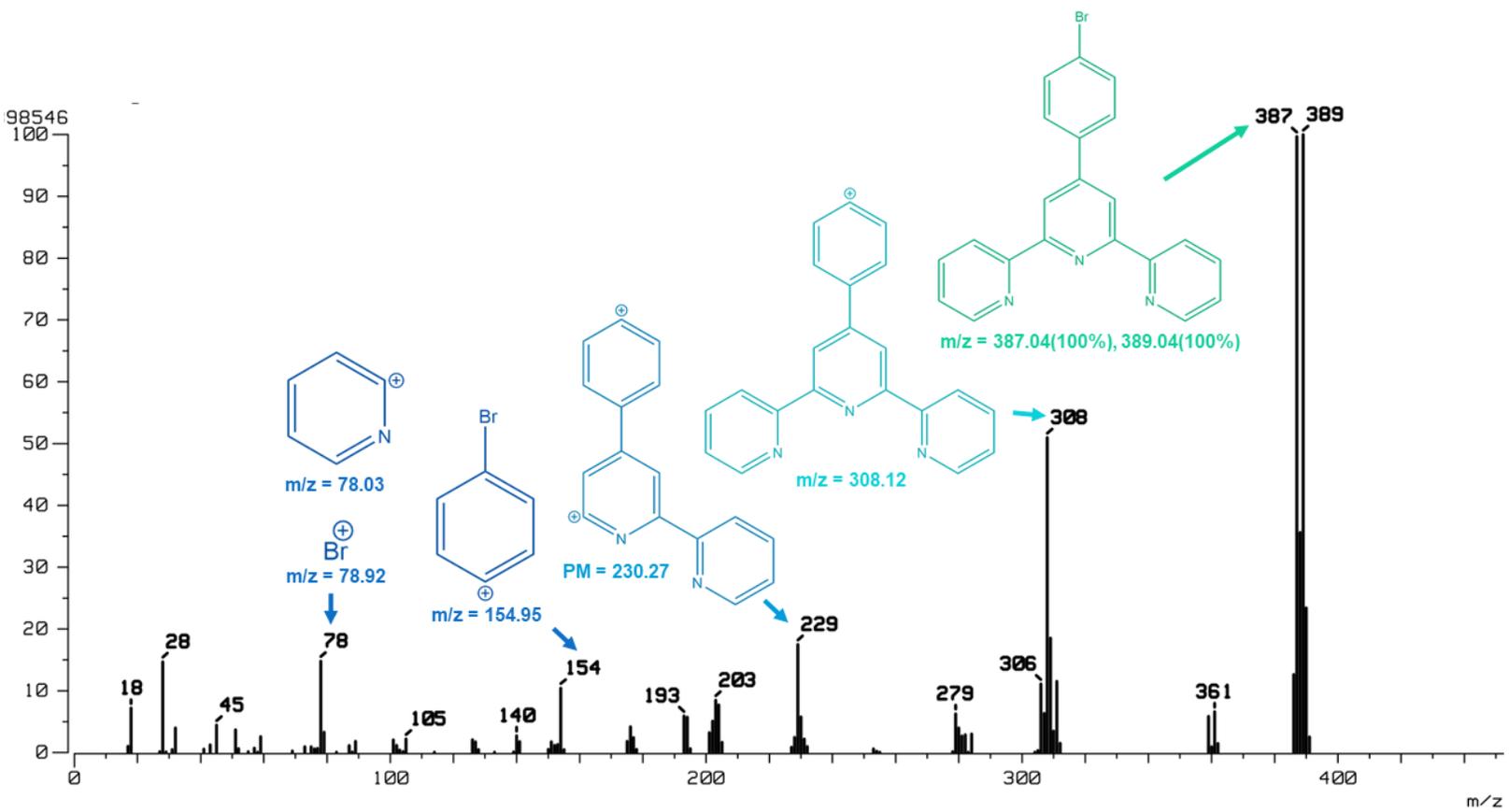
B. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Espectro de masas del ligante TPymT





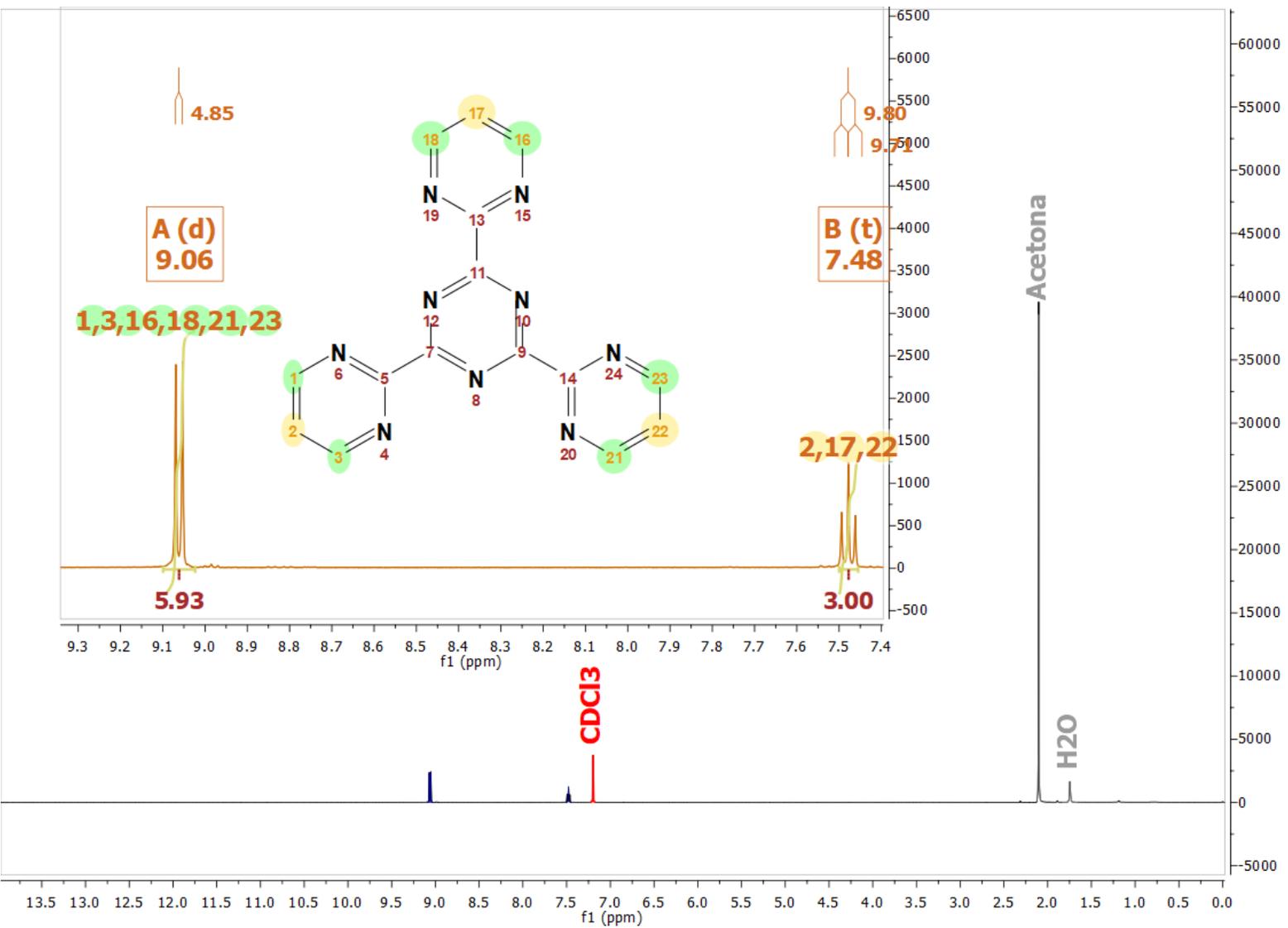
Espectro de masas del ligante tpyBr





C. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Espectro de RMN ¹H del ligante TPymT

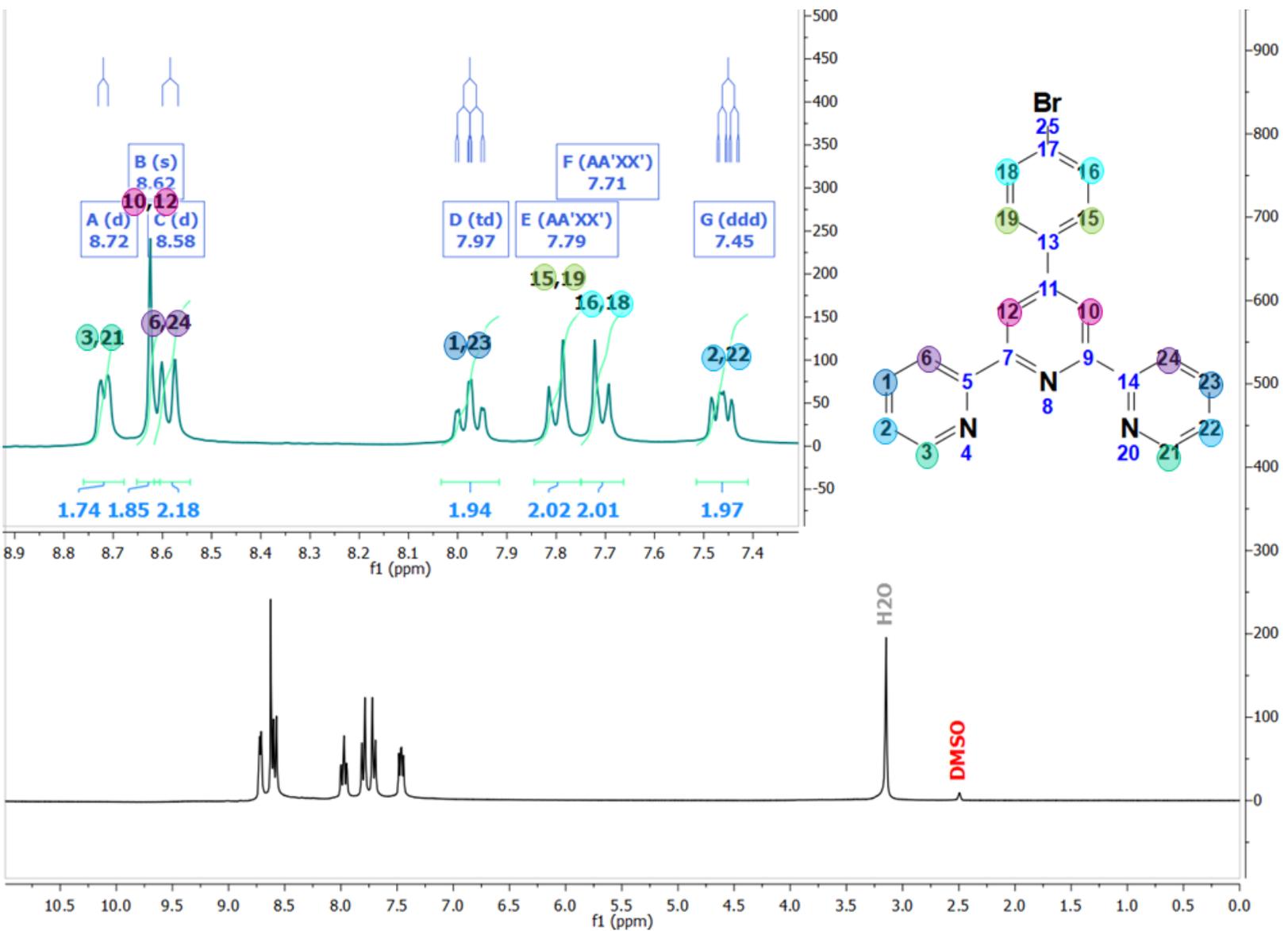




APÉNDICE



Espectro de RMN ¹H del ligante tpyBr

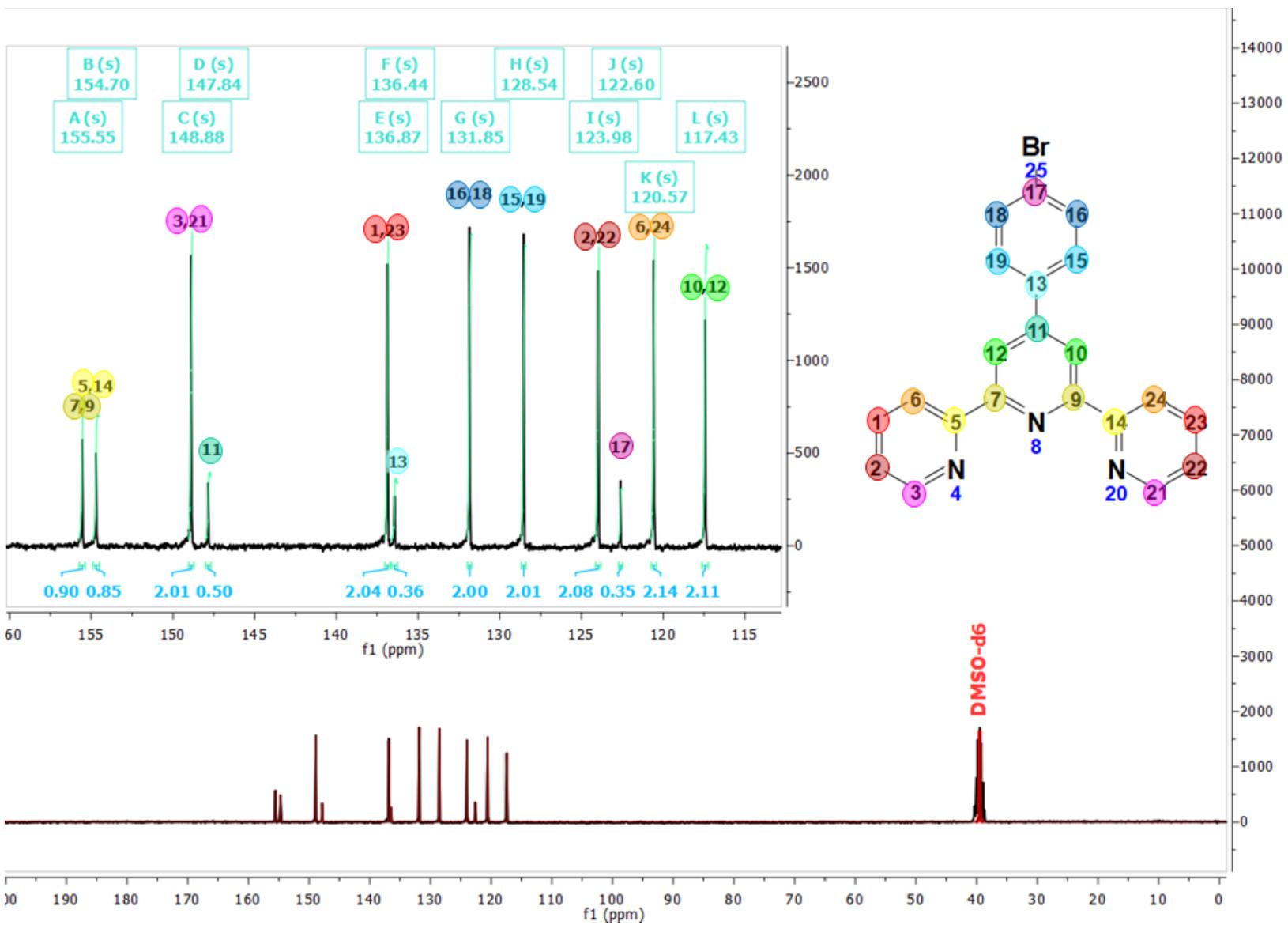




APÉNDICE

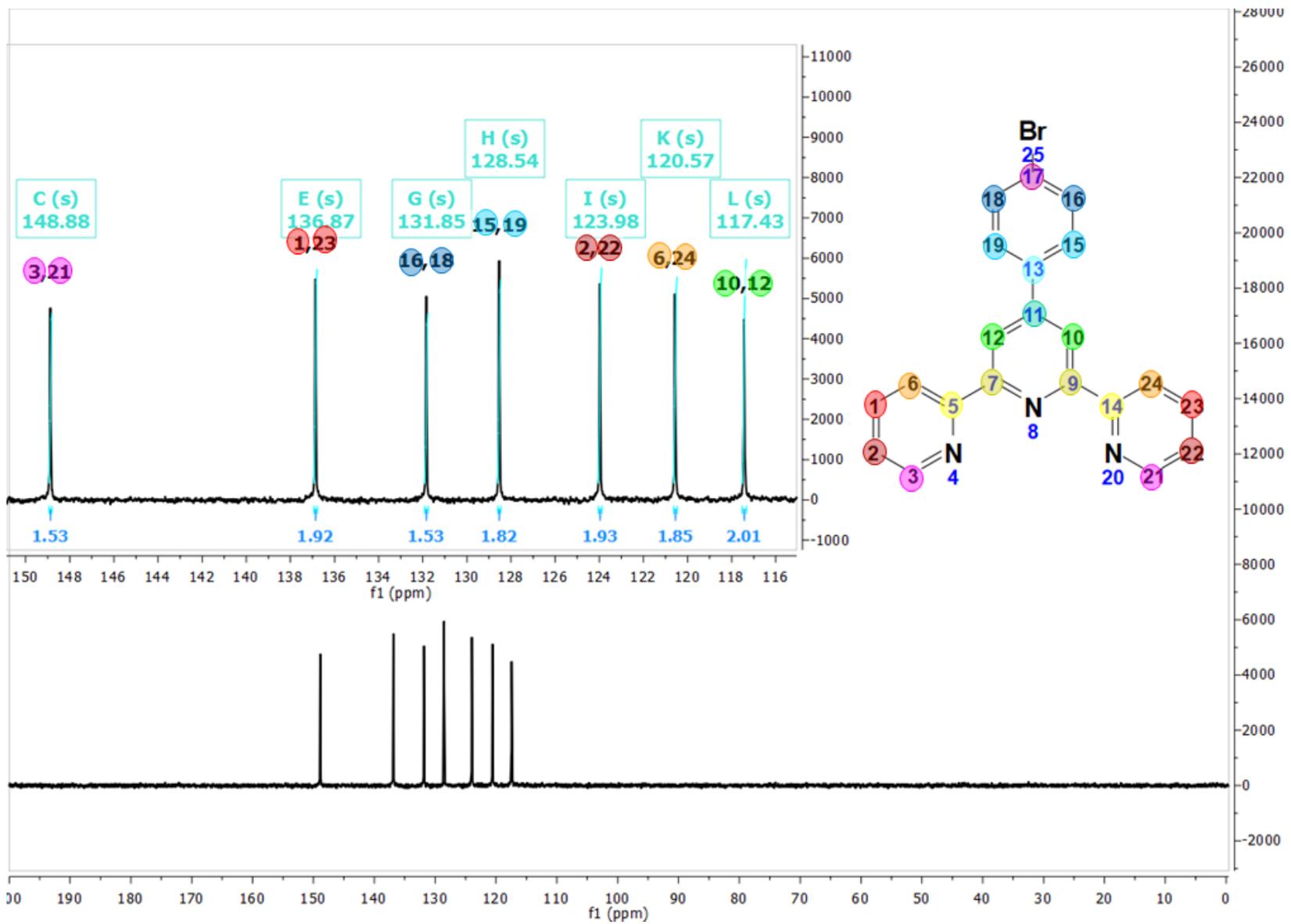


Espectro de RMN ¹³C del ligante tpyBr





Espectro de RMN ¹³C DEPT del ligante tpyBr

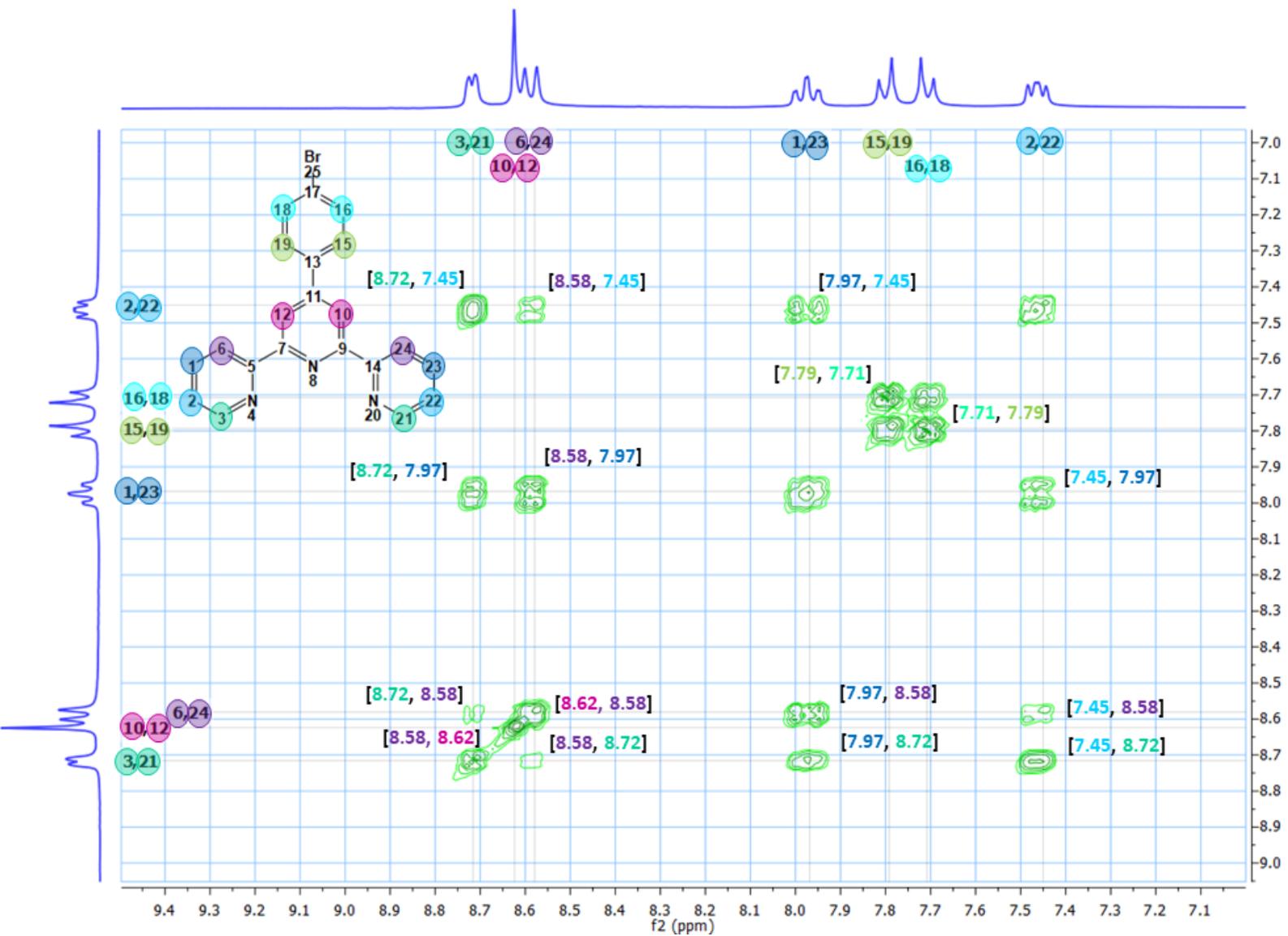




Espectro de RMN en 2D de la correlación homonuclear ^1H - ^1H COSY del ligante

*tpy*Br

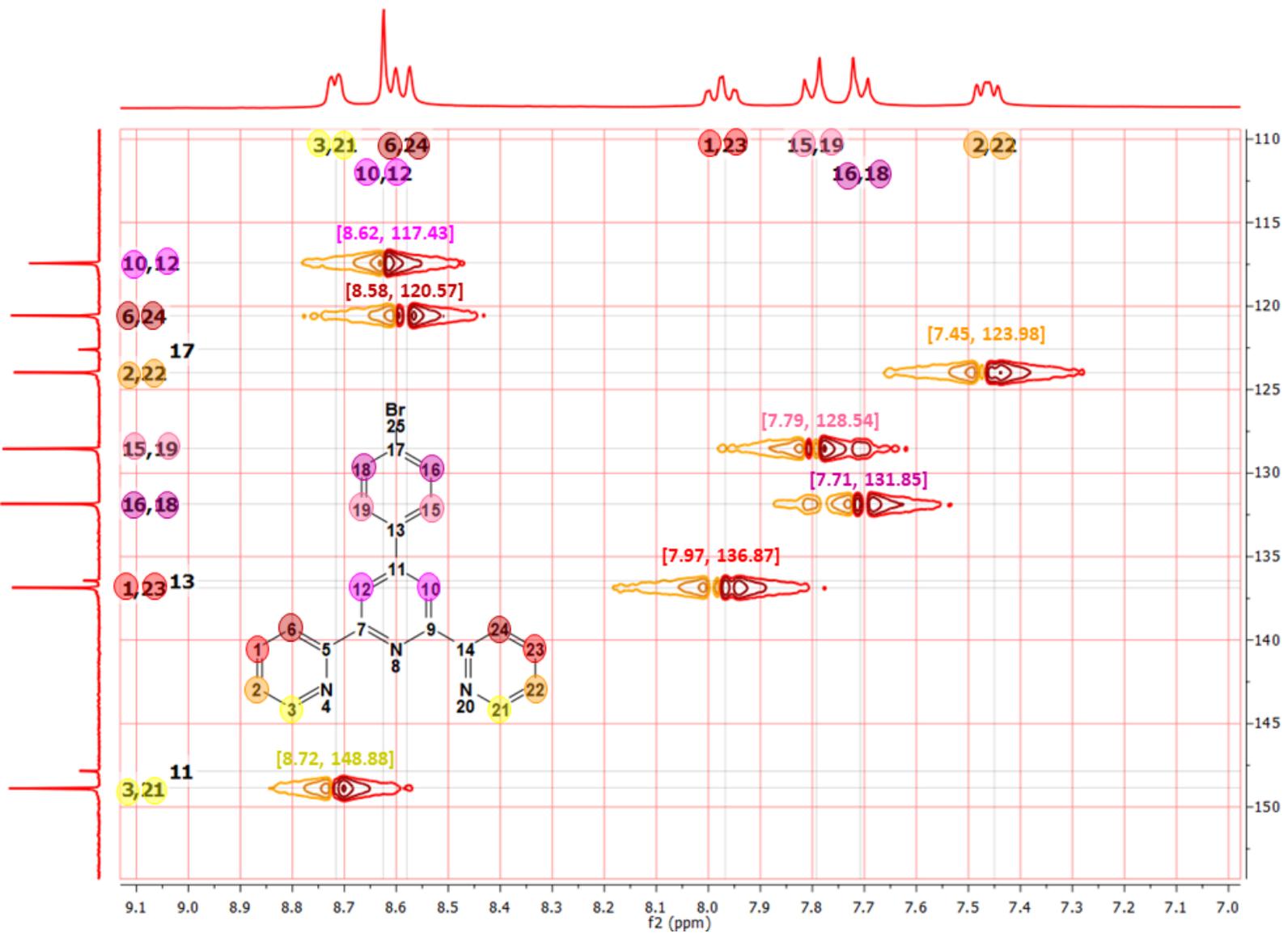
(μdd) f_1





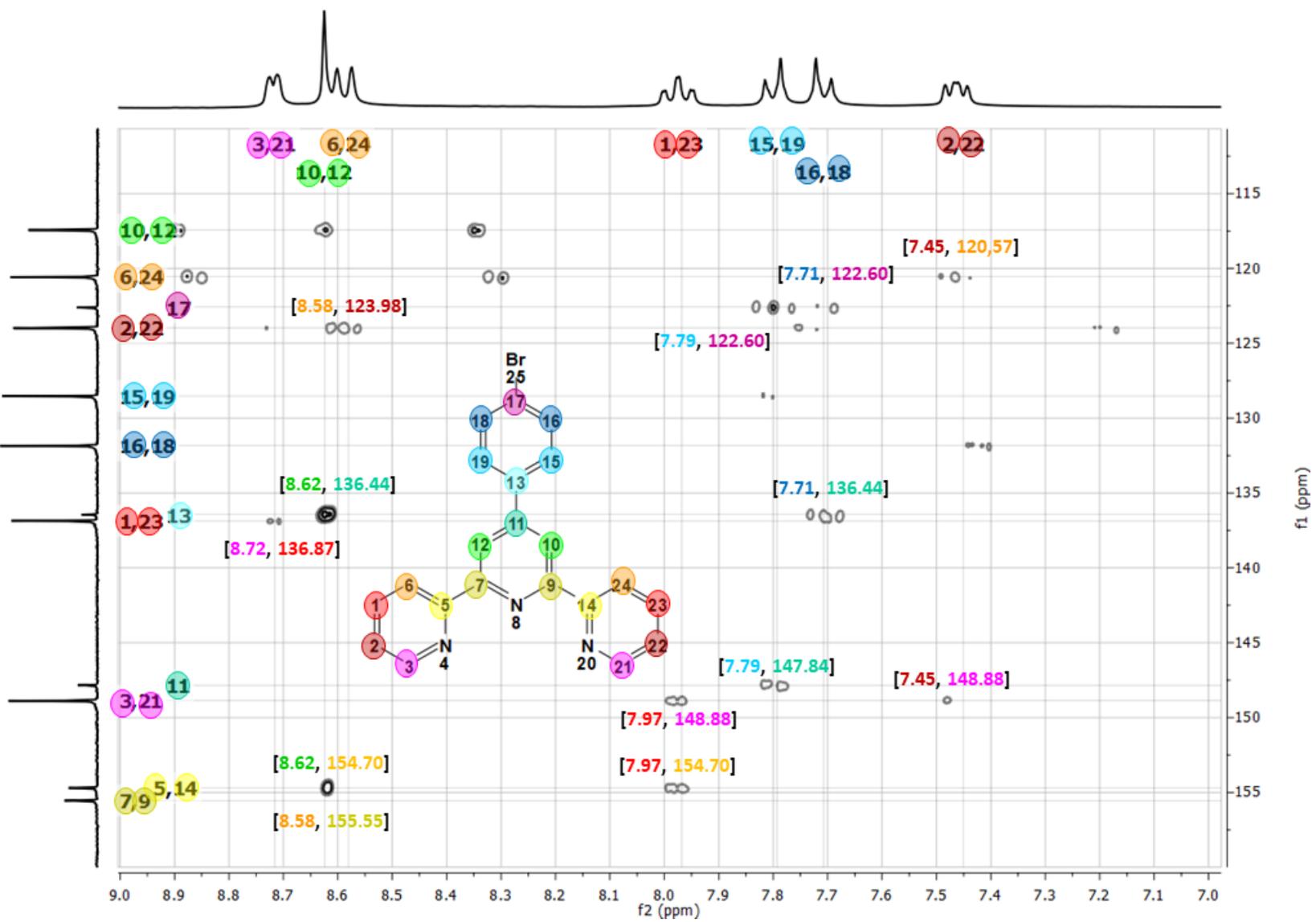
Espectro de RMN en 2D de la correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace de distancia HSQC del ligante tpyBr

(ppm) f1





Espectro de RMN en 2D de la correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o tres enlaces de distancia HMBC del ligante tpyBr





D. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL

Fórmula empírica	C ₁₂ H ₈ ClN ₅ O ₂ Pd	
Peso molecular	403.09 g/mol	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C _{2/c}	
Dimensiones de unidad de celda	a = 18.736(3) Å	α = 90°
	b = 6.9956(1) Å	β = 99.331(4)°
	c = 18.320(3) Å	γ = 90°
Volumen	2369.4(6) Å ³	
Z	8	
Densidad (calculada)	2.260 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	1.808 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.402x0.115x0.070 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	3329	
No. de parámetros	180	
No. de restricciones	1	
Ajuste de refinamiento sobre F ²	0.925	
R [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0340, w R2 = 0.1055	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0474, w R2 = 0.1203	
S	0.920	
Densidad residual	1.500 and -0.368 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace del compuesto de coordinación [Pd ^{II} (BPCAM)Cl]H ₂ O			
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Pd(1)-N(3)	1.963(3)	N(3)-C(5)	1.366(4)
Pd(1)-N(2)	2.013(3)	N(4)-C(7)	1.340(4)
Pd(1)-N(4)	2.031(3)	N(4)-C(10)	1.341(4)
Pd(1)-Cl(1)	2.3047(10)	C(4)-C(5)	1.518(4)
O(1)-C(5)	1.197(4)	N(5)-C(7)	1.327(4)
N(1)-C(4)	1.332(5)	N(5)-C(8)	1.339(6)
N(1)-C(3)	1.338(5)	C(6)-C(7)	1.514(4)
C(1)-N(2)	1.348(4)	C(8)-C(9)	1.355(6)
C(1)-C(2)	1.373(5)	C(9)-C(10)	1.381(5)
N(2)-C(4)	1.349(5)		
O(2)-C(6)	1.192(4)		
C(2)-C(3)	1.364(6)		
N(3)-C(6)	1.365(4)		



Ángulos de enlace del compuesto de coordinación [Pd ^{II} (BPCAM)Cl]H ₂ O					
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
N(3)-Pd(1)-N(2)	81.97(12)	N(1)-C(3)-C(2)	122.6(3)	N(5)-C(7)-C(6)	117.1(3)
N(3)-Pd(1)-N(4)	81.54(11)	C(7)-N(4)-C(10)	117.5(3)	N(4)-C(7)-C(6)	116.7(3)
N(2)-Pd(1)-N(4)	163.51(12)	C(7)-N(4)-Pd(1)	112.9(2)	N(5)-C(8)-C(9)	122.9(4)
N(3)-Pd(1)-Cl(1)	178.98(8)	C(10)-N(4)-Pd(1)	129.6(3)	C(8)-C(9)-C(10)	118.6(4)
N(2)-Pd(1)-Cl(1)	97.01(9)	N(1)-C(4)-N(2)	125.5(3)	N(4)-C(10)-C(9)	119.6(4)
N(4)-Pd(1)-Cl(1)	99.48(9)	N(1)-C(4)-C(5)	117.5(3)		
C(4)-N(1)-C(3)	115.9(3)	N(2)-C(4)-C(5)	117.0(3)		
N(2)-C(1)-C(2)	119.9(3)	O(1)-C(5)-N(3)	127.9(3)		
C(1)-N(2)-C(4)	117.4(3)	O(1)-C(5)-C(4)	121.7(3)		
C(1)-N(2)-Pd(1)	129.7(2)	N(3)-C(5)-C(4)	110.4(3)		
C(4)-N(2)-Pd(1)	112.9(2)	C(7)-N(5)-C(8)	115.2(3)		
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(3)	O(2)-C(6)-N(3)	126.6(3)		
C(6)-N(3)-C(5)	124.4(3)	O(2)-C(6)-C(7)	122.3(3)		
C(6)-N(3)-Pd(1)	117.3(2)	N(3)-C(6)-C(7)	111.1(3)		
C(5)-N(3)-Pd(1)	117.7(2)	N(5)-C(7)-N(4)	126.2(3)		

Fórmula empírica	C₂₄H₂₄Cl₂N₁₀O₆Pt₂S₂	
Peso molecular	1073.73 g/mol	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 _{1/n}	
Dimensiones de unidad de celda	a = 12.559(8) Å	α = 90°
	b = 7.327(4) Å	β = 109.637(2)°
	c = 18.127(1) Å	γ = 90°
Volumen	1570.95(2) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	2.270 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	9.256 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.370x0.188x0.054 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	4617	
No. de parámetros	210	
No. de restricciones	0	
Ajuste de refinamiento sobre F²	0.910	
R [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0544, w R2 = 0.1251	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1280, w R2 = 0.1623	
S	0.910	
Densidad residual	1.940 and -1.750 e.Å ⁻³	



Distancias de enlace del compuesto de coordinación Pt ^{II} (BPCAM)Cl ₂ DMSO			
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Pt(1)-N(3)	1.975(7)	C(7)-C(6)	1.519(1)
Pt(1)-N(2)	1.999(8)	C(2)-C(3)	1.408(1)
Pt(1)-N(4)	2.009(8)	N(2)-C(3)	1.312(1)
Pt(1)-Cl(1)	2.319(3)	N(2)-C(4)	1.352(1)
S(1)-O(3)	1.499(8)	O(2)-C(6)	1.197(1)
S(1)-C(12)	1.743(1)	C(6)-N(3)	1.358(1)
S(1)-C(11)	1.774(1)	N(3)-C(5)	1.387(1)
C(1)-N(1)	1.341(2)	C(5)-C(4)	1.519(2)
C(1)-C(2)	1.369(1)	N(5)-C(8)	1.334(1)
N(1)-C(4)	1.330(1)	N(4)-C(10)	1.327(1)
O(1)-C(5)	1.217(1)	C(10)-C(9)	1.345(1)
C(7)-N(5)	1.299(1)	C(9)-C(8)	1.379(2)
C(7)-N(4)	1.374(1)		

Ángulos de enlace del compuesto de coordinación [Pt ^{II} (BPCAM)Cl ₂]DMSO					
Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)
N(3)-Pt(1)-N(2)	82.9(3)	C(3)-N(2)-C(4)	117.9(9)	C(10)-N(4)-Pt(1)	130.1(7)
N(3)-Pt(1)-N(4)	81.9(3)	C(3)-N(2)-Pt(1)	129.2(6)	C(7)-N(4)-Pt(1)	113.1(6)
N(2)-Pt(1)-N(4)	164.8(3)	C(4)-N(2)-Pt(1)	113.0(7)	N(1)-C(4)-N(2)	125.2(1)
N(3)-Pt(1)-Cl(1)	179.6(3)	O(2)-C(6)-N(3)	128.0(1)	N(1)-C(4)-C(5)	117.6(9)
N(2)-Pt(1)-Cl(1)	97.1(2)	O(2)-C(6)-C(7)	121.0(1)	N(2)-C(4)-C(5)	117.2(9)
N(4)-Pt(1)-Cl(1)	98.1(2)	N(3)-C(6)-C(7)	111.0(8)	N(4)-C(10)-C(9)	121.9(1)
O(3)-S(1)-C(1)	105.8(6)	N(2)-C(3)-C(2)	121.1(9)	C(10)-C(9)-C(8)	118.2(1)
O(3)-S(1)-C(1)	105.6(6)	C(6)-N(3)-C(5)	126.0(8)	N(5)-C(8)-C(9)	120.8(1)
C(12)-S(1)-C(1)	97.7(7)	C(6)-N(3)-Pt(1)	117.8(7)		
N(1)-C(1)-C(2)	122.9(1)	C(5)-N(3)-Pt(1)	116.1(7)		
C(4)-N(1)-C(1)	116.2(1)	O(1)-C(5)-N(3)	127.0(1)		
N(5)-C(7)-N(4)	123.8(9)	O(1)-C(5)-C(4)	122.2(1)		
N(5)-C(7)-C(6)	120.1(9)	N(3)-C(5)-C(4)	110.8(8)		
N(4)-C(7)-C(6)	116.1(9)	C(7)-N(5)-C(8)	118.5(1)		
C(1)-C(2)-C(3)	116.7(1)	C(10)-N(4)-C(7)	116.8(9)		



Fórmula empírica	C₄₂H₂₈Br₂Cl₆Fe₂N₆	
Peso molecular	1100.92 g/mol	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	C _{2/c}	
Dimensiones de unidad de celda	a= 11.718(5) Å	α = 90°
	b = 22.254(8) Å	β = 112.2378(1)°
	c= 8.661(2) Å	γ = 90°
Volumen	2090.59(2) Å ³	
Z	6	
Densidad (calculada)	1.749 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	3.029 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.308x0.111x0.068 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	1924	
No. de parámetros	135	
No. de restricciones	0	
Ajuste de refinamiento sobre F²	1.145	
R [I>2σ (I)]	R1 =0.0350, w R2=0.0630	
Índices R (todos los datos)	R1 =0.0469, w R2=0.0678	
S	1.145	
Densidad residual	0.457 and -0.339 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace del compuesto de coordinación Fe ^{III} (tpyBr)Cl ₃			
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Br(1)-C(12)	1.913(4)	C(5)-C(6)	1.484(4)
C(1)-N(1)	1.337(4)	C(6)-N(2)	1.336(3)
C(1)-C(2)	1.378(4)	C(6)-C(7)	1.387(4)
N(1)-C(5)	1.356(4)	C(7)-C(8)	1.400(4)
N(1)-Fe(1)	2.146(2)	C(8)-C(7)#1	1.400(4)
Cl(1)-Fe(1)	2.3418(8)	C(8)-C(9)	1.473(6)
Fe(1)-N(2)	2.123(3)	C(9)-C(10)	1.395(4)
Fe(1)-N(1)#1	2.146(2)	C(9)-C(10)#1	1.395(4)
Fe(1)-Cl(2)	2.2440(1)	C(10)-C(11)	1.389(4)
Fe(1)-Cl(1)#1	2.3418(8)	C(11)-C(12)	1.366(4)
C(3)-C(2)	1.375(4)	C(12)-C(11)#1	1.366(4)
C(3)-C(4)	1.383(4)	N(2)-C(6)#1	1.336(3)
C(4)-C(5)	1.386(4)		



Ángulos de enlace del compuesto de coordinación Fe ^{III} (tpyBr)Cl ₃					
Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)
N(1)-C(1)-C(2)	122.4(3)	N(1)-Fe(1)-Cl(1)	88.27(7)	C(7)#1-C(8)-C(9)	121.19(2)
C(1)-N(1)-C(5)	119.2(3)	N(1)#1-Fe(1)-Cl(1)	89.91(7)	C(10)-C(9)-C(10)#1	117.8(4)
C(1)-N(1)-Fe(1)	123.3(2)	Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)	93.40(2)	C(10)-C(9)-C(8)	121.10(2)
C(5)-N(1)-Fe(1)	117.50(2)	Cl(1)#1-Fe(1)-Cl(1)	173.20(5)	C(10)#1-C(9)-C(8)	121.10(2)
N(2)-Fe(1)-N(1)	74.53(6)	C(2)-C(3)-C(4)	120.1(3)	C(11)-C(10)-C(9)	121.2(3)
N(2)-Fe(1)-N(1)#1	74.54(6)	C(3)-C(4)-C(5)	118.6(3)	C(12)-C(11)-C(10)	118.7(3)
N(1)-Fe(1)-N(1)#1	149.07(1)	N(1)-C(5)-C(4)	121.2(3)	C(11)-C(12)-C(11)#1	122.4(4)
N(2)-Fe(1)-Cl(2)	180.0	N(1)-C(5)-C(6)	114.5(3)	C(11)-C(12)-Br(1)	118.8(2)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	105.47(6)	C(4)-C(5)-C(6)	124.2(3)	C(11)#1-C(12)-Br(1)	118.8(2)
N(1)#1-Fe(1)-Cl(2)	105.46(6)	N(2)-C(6)-C(7)	121.0(3)	C(3)-C(2)-C(1)	118.5(3)
N(2)-Fe(1)-Cl(1)#1	86.60(2)	N(2)-C(6)-C(5)	113.8(3)	C(6)-N(2)-C(6)#1	120.9(3)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)#1	89.91(7)	C(7)-C(6)-C(5)	125.2(3)	C(6)-N(2)-Fe(1)	119.53(2)
N(1)#1-Fe(1)-Cl(1)#1	88.27(7)	C(6)-C(7)-C(8)	119.7(3)	C(6)#1-N(2)-Fe(1)	119.53(2)
Cl(2)-Fe(1)-Cl(1)#1	93.40(2)	C(7)-C(8)-C(7)#1	117.6(4)		
N(2)-Fe(1)-Cl(1)	86.60(2)	C(7)-C(8)-C(9)	121.18(2)		

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

Fórmula empírica	C_{31.75}H_{22.25}Br₅N₃NiO_{5.50}S_{1.75}	
Peso molecular	1048.14 g/mol	
Temperatura	298(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de unidad de celda	a = 11.4539(6) Å	α = 111.788(2)°
	b = 18.1793(9) Å	β = 98.852(2)°
	c = 21.0867(1) Å	γ = 98.448(2)°
Volumen	3927.7(3) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.773 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	5.715 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.369 x 0.335 x 0.120 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	14416	
No. de parámetros	863	
No. de restricciones	13	
Ajuste de refinamiento sobre F²	1.045	
R [I > 2σ (I)]	R1 = 0.0845, wR2 = 0.2170	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1256, wR2 = 0.2481	
S	1.045	
Densidad residual	1.857 and -2.362 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Br(1)-C(19)	1.897(1)	N(1)-C(5)	1.348(1)	S(3)-O(11)	1.497(1)	N(5)-Ni(2)	1.997(7)
Ni(1)-N(2)	1.992(7)	Br(4A)-C(46)	1.858(1)	S(3)-C(64)	1.767(1)	Br(6)-C(48)	1.865(1)
Ni(1)-O(3)	2.032(6)	Br(4B)-C(46)	1.962(2)	S(3)-C(63)	1.803(1)	C(6)-N(2)	1.353(1)
Ni(1)-O(1)	2.049(6)	S(4)-O(12)	1.507(1)	C(3)-C(2)	1.391(5)	C(6)-C(7)	1.379(2)
Ni(1)-O(9)	2.101(6)	S(4)-C(65)	1.778(1)	O(3)-C(50)	1.268(1)	O(6)-C(51)	1.232(1)
Ni(1)-N(1)	2.108(7)	S(4)-C(66)	1.788(1)	N(3)-C(15)	1.325(1)	N(6)-C(36)	1.324(2)
Ni(1)-N(3)	2.137(7)	C(4)-C(3)	1.393(4)	N(3)-C(11)	1.346(1)	N(6)-C(32)	1.352(1)
C(1)-N(1)	1.333(2)	C(4)-C(5)	1.396(2)	Br(5)-C(47)	1.889(1)	N(6)-Ni(2)	2.147(7)
C(1)-C(2)	1.375(5)	O(4)-C(50)	1.224(1)	C(5)-C(6)	1.479(2)	Br(9)-C(55)	1.896(9)
S(1)-O(9)	1.495(7)	N(4)-C(26)	1.338(1)	O(5)-C(51)	1.262(1)	C(9)-C(10)	1.397(3)
S(1)-C(59)	1.771(7)	N(4)-C(22)	1.347(2)	O(5)-Ni(2)	2.047(6)	C(9)-C(8)	1.402(2)
S(1)-C(60)	1.785(3)	N(4)-Ni(2)	2.124(8)	N(5)-C(31)	1.330(1)	Br(8)-C(54)	1.872(9)
O(1)-C(43)	1.244(1)	Br(3)-C(45)	1.877(1)	N(5)-C(27)	1.338(1)	C(8)-C(7)	1.394(2)
C(8)-C(16)	1.489(3)	C(16)-C(17)	1.366(4)	C(28)-C(29)	1.393(3)	C(37)-C(38)	1.395(4)
O(8)-C(58)	1.211(1)	C(16)-C(21)	1.368(5)	C(29)-C(30)	1.397(3)	C(37)-C(42)	1.407(4)
Br(7)-C(53)	1.894(9)	C(15)-C(14)	1.382(3)	C(29)-C(37)	1.482(3)	C(38)-C(39)	1.375(4)
O(7)-C(58)	1.260(1)	C(18)-C(19)	1.351(7)	S(2)-C(62)	1.75(2)	C(39)-C(40)	1.355(5)
O(7)-Ni(2)	2.010(6)	C(18)-C(17)	1.380(9)	S(2)-C(61)	1.768(1)	C(40)-C(41)	1.395(6)
Br(10)-C(56)	1.895(8)	C(19)-C(20)	1.347(7)	O(2)-C(43)	1.227(1)	C(41)-C(42)	1.364(5)
C(10)-N(2)	1.348(1)	C(20)-C(21)	1.354(6)	Br(2)-C(40)	1.883(9)	C(43)-C(44)	1.521(2)
C(10)-C(11)	1.477(2)	C(23)-C(22)	1.359(4)	C(30)-C(31)	1.378(3)	C(44)-C(49)	1.372(3)
O(10)-S(2)	1.485(7)	C(23)-C(24)	1.379(5)	C(31)-C(32)	1.481(3)	C(44)-C(45)	1.384(4)
O(10)-Ni(2)	2.142(6)	C(24)-C(25)	1.370(4)	C(32)-C(33)	1.406(3)	C(45)-C(46)	1.401(8)
C(11)-C(12)	1.402(3)	C(25)-C(26)	1.406(3)	C(33)-C(34)	1.370(4)	C(46)-C(47)	1.372(7)
C(12)-C(13)	1.371(4)	C(27)-C(28)	1.388(2)	C(34)-C(35)	1.351(5)	C(47)-C(48)	1.406(6)
C(13)-C(14)	1.387(4)	C(27)-C(26)	1.472(2)	C(35)-C(36)	1.393(4)	C(48)-C(49)	1.397(3)
C(49)-C(50)	1.535(3)	C(52)-C(57)	1.384(2)	C(53)-C(54)	1.368(3)	C(55)-C(56)	1.396(2)
C(51)-C(52)	1.523(2)	C(52)-C(53)	1.390(2)	C(54)-C(55)	1.395(3)	C(56)-C(57)	1.391(2)



Ángulos de enlace del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})(\text{TBPH})(\text{DMSO})]\text{DMSO}$

Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)
N(2)-Ni(1)-O(3)	173.9(3)	C(11)-N(3)-Ni(1)	112.7(5)	C(20)-C(19)-C(18)	119.6(1)	C(62)-S(2)-C(61)	98.7(3)
N(2)-Ni(1)-O(1)	84.6(3)	N(1)-C(5)-C(4)	122.6(8)	C(20)-C(19)-Br(1)	119.7(9)	C(10)-N(2)-C(6)	120.5(7)
O(3)-Ni(1)-O(1)	90.1(3)	N(1)-C(5)-C(6)	115.0(7)	C(18)-C(19)-Br(1)	120.8(9)	C(10)-N(2)-Ni(1)	119.2(6)
N(2)-Ni(1)-O(9)	96.2(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.4(8)	C(19)-C(20)-C(21)	120.8(1)	C(6)-N(2)-Ni(1)	118.7(6)
O(3)-Ni(1)-O(9)	88.7(3)	C(51)-O(5)-Ni(2)	130.1(6)	C(20)-C(21)-C(16)	121.2(1)	C(31)-C(30)-C(29)	119.1(8)
O(1)-Ni(1)-O(9)	173.6(3)	C(31)-N(5)-C(27)	120.3(7)	C(22)-C(23)-C(24)	118.5(9)	N(5)-C(31)-C(30)	121.8(8)
N(2)-Ni(1)-N(1)	77.8(3)	C(31)-N(5)-Ni(2)	120.5(6)	N(4)-C(22)-C(23)	123.4(9)	N(5)-C(31)-C(32)	113.3(8)
O(3)-Ni(1)-N(1)	98.8(3)	C(27)-N(5)-Ni(2)	119.0(6)	C(25)-C(24)-C(23)	119.7(1)	C(30)-C(31)-C(32)	125.0(8)
O(1)-Ni(1)-N(1)	84.5(3)	N(2)-C(6)-C(7)	120.6(8)	C(24)-C(25)-C(26)	118.6(9)	N(6)-C(32)-C(33)	121.1(8)
O(9)-Ni(1)-N(1)	89.5(3)	N(2)-C(6)-C(5)	112.9(7)	N(5)-C(27)-C(28)	121.2(8)	N(6)-C(32)-C(31)	115.7(7)
N(2)-Ni(1)-N(3)	78.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	126.4(8)	N(5)-C(27)-C(26)	113.9(7)	C(33)-C(32)-C(31)	123.2(8)
O(3)-Ni(1)-N(3)	105.6(3)	C(36)-N(6)-C(32)	118.3(8)	C(28)-C(27)-C(26)	124.8(8)	C(34)-C(33)-C(32)	118.8(9)
O(1)-Ni(1)-N(3)	97.2(3)	C(36)-N(6)-Ni(2)	128.6(6)	N(4)-C(26)-C(25)	121.4(8)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(1)
O(9)-Ni(1)-N(3)	89.2(3)	C(32)-N(6)-Ni(2)	113.1(6)	N(4)-C(26)-C(27)	115.3(8)	C(34)-C(35)-C(36)	118.7(9)
N(1)-Ni(1)-N(3)	155.5(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(8)	C(25)-C(26)-C(27)	123.1(8)	N(6)-C(36)-C(35)	123.1(9)
N(1)-C(1)-C(2)	121.9(1)	S(1)-O(9)-Ni(1)	120.9(4)	C(27)-C(28)-C(29)	118.9(8)	C(38)-C(37)-C(42)	117.3(9)
O(9)-S(1)-C(59)	108.0(7)	C(7)-C(8)-C(9)	117.7(8)	C(28)-C(29)-C(30)	118.5(8)	C(38)-C(37)-C(29)	121.7(9)
O(9)-S(1)-C(60)	105.1(6)	C(7)-C(8)-C(16)	122.4(8)	C(28)-C(29)-C(37)	119.6(8)	C(42)-C(37)-C(29)	121.1(9)
C(59)-S(1)-C(60)	97.0(7)	C(9)-C(8)-C(16)	119.7(8)	C(30)-C(29)-C(37)	121.9(8)	C(39)-C(38)-C(37)	121.6(1)
C(43)-O(1)-Ni(1)	130.5(6)	C(6)-C(7)-C(8)	120.5(8)	N(5)-Ni(2)-O(7)	172.9(3)	C(40)-C(39)-C(38)	119.6(1)
C(1)-N(1)-C(5)	119.0(8)	C(58)-O(7)-Ni(2)	131.6(6)	N(5)-Ni(2)-O(5)	89.0(3)	C(39)-C(40)-C(41)	120.6(9)
C(1)-N(1)-Ni(1)	126.8(6)	N(2)-C(10)-C(9)	121.2(8)	O(7)-Ni(2)-O(5)	90.5(3)	C(39)-C(40)-Br(2)	119.7(8)
C(5)-N(1)-Ni(1)	114.1(6)	N(2)-C(10)-C(11)	113.4(8)	N(5)-Ni(2)-N(4)	77.7(3)	C(41)-C(40)-Br(2)	119.7(8)
O(12)-S(4)-C(65)	110.2(9)	C(9)-C(10)-C(11)	125.3(8)	O(7)-Ni(2)-N(4)	95.2(3)	C(42)-C(41)-C(40)	119.7(1)
O(12)-S(4)-C(66)	109.3(9)	S(2)-O(10)-Ni(2)	117.7(4)	O(5)-Ni(2)-N(4)	84.0(3)	C(41)-C(42)-C(37)	120.8(1)
C(65)-S(4)-C(66)	93.9(7)	N(3)-C(11)-C(12)	121.6(8)	N(5)-Ni(2)-O(10)	93.4(3)	O(2)-C(43)-O(1)	125.5(9)
C(3)-C(4)-C(5)	117.4(9)	N(3)-C(11)-C(10)	116.0(7)	O(7)-Ni(2)-O(10)	86.7(3)	O(2)-C(43)-C(44)	116.1(9)
C(26)-N(4)-C(22)	118.2(8)	C(12)-C(11)-C(10)	122.3(8)	O(5)-Ni(2)-O(10)	175.6(3)	O(1)-C(43)-C(44)	118.4(7)
C(26)-N(4)-Ni(2)	113.6(6)	C(13)-C(12)-C(11)	118.9(9)	N(4)-Ni(2)-O(10)	92.9(3)	C(49)-C(44)-C(45)	120.5(9)
C(22)-N(4)-Ni(2)	127.7(7)	C(12)-C(13)-C(14)	119.3(9)	N(5)-Ni(2)-N(6)	77.4(3)	C(49)-C(44)-C(43)	120.3(8)
O(11)-S(3)-C(64)	112.1(9)	C(17)-C(16)-C(21)	117.6(10)	O(7)-Ni(2)-N(6)	109.7(3)	C(45)-C(44)-C(43)	119.2(8)
O(11)-S(3)-C(63)	109.2(9)	C(17)-C(16)-C(8)	121.6(9)	O(5)-Ni(2)-N(6)	96.2(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.4(1)
C(64)-S(3)-C(63)	93.3(6)	C(21)-C(16)-C(8)	120.7(9)	N(4)-Ni(2)-N(6)	155.1(3)	C(44)-C(45)-Br(3)	120.2(8)
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(9)	N(3)-C(15)-C(14)	123.3(9)	O(10)-Ni(2)-N(6)	88.0(3)	C(46)-C(45)-Br(3)	120.4(9)
C(50)-O(3)-Ni(1)	129.2(6)	C(15)-C(14)-C(13)	118.3(9)	C(1)-C(2)-C(3)	119.0(1)	C(47)-C(46)-C(45)	120.0(1)
C(15)-N(3)-C(11)	118.5(7)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(1)	O(10)-S(2)-C(62)	104.9(9)	C(47)-C(46)-Br(4A)	115.6(8)
C(15)-N(3)-Ni(1)	128.8(6)	C(16)-C(17)-C(18)	120.8(1)	O(10)-S(2)-C(61)	103.5(1)	C(45)-C(46)-Br(4A)	123.7(9)



Fórmula empírica	C₂₇H₂₄BrN₃Ni_{0.5}O_{5.5}	
Peso molecular	587.76 g/mol	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P _{2/n}	
Dimensiones de unidad de celda	a= 12.9087(1) Å	α = 90°
	b = 9.0076(8) Å	β = 90.483(3)°
	c= 21.556(2) Å	γ = 90°
Volumen	2506.3(4) Å ³	
Z	2	
Densidad (calculada)	1.558 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.050 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.318x0.221x0.082 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	4615	
No. de parámetros	407	
No. de restricciones	11	
Ajuste de refinamiento sobre F²	1.136	
R [I>2σ (I)]	R1 =0.0617, w R2=0.1613	
Índices R (todos los datos)	R1 =0.0771, w R2=0.1756	
S	1.136	
Densidad residual	1.861 and -0.667 e.Å ⁻³	

Distancias de enlace del compuesto de coordinación [Ni^{II}(tpyBr)₂](2,6-NDC)4H₂O

Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
O(1)-C(22)	1.262(8)	N(2)-C(10)	1.343(6)	C(12)-C(11)	1.386(6)	C(18B)-C(19)	1.397(5)
N(1)-C(15)	1.339(5)	C(2)-C(3)	1.374(7)	C(12)-C(13)	1.394(6)	C(20B)-C(19)	1.376(8)
N(1)-C(11)	1.357(5)	O(2)-C(22)	1.241(8)	C(13)-C(14)	1.376(7)	C(20B)-C(21B)	1.38(2)
N(1)-Ni(1)	2.117(4)	N(3)-C(5)	1.353(5)	C(14)-C(15)	1.375(7)	C(22)-C(23)	1.517(7)
Ni(1)-N(2)	1.991(4)	C(3)-C(4)	1.389(7)	C(16)-C(21B)	1.366(8)	C(23)-C(24)	1.330(1)
Ni(1)-N(2)#1	1.991(4)	C(7)-C(8)	1.389(7)	C(16)-C(17B)	1.389(2)	C(23)-C(25)	1.429(1)
Ni(1)-N(3)	2.103(4)	C(7)-C(6)	1.392(6)	C(16)-C(21A)	1.402(6)	C(24)-C(27)#2	1.564(9)
Ni(1)-N(3)#1	2.103(4)	C(6)-C(5)	1.476(6)	C(16)-C(17A)	1.412(3)	C(25)-C(26)	1.362(9)
Ni(1)-N(1)#1	2.117(4)	C(5)-C(4)	1.389(6)	C(17A)-C(18A)	1.377(7)	C(26)-C(27)	1.341(9)
Br(1)-C(19)	1.893(5)	C(8)-C(9)	1.408(6)	C(18A)-C(19)	1.359(4)	C(27)-C(27)#2	1.356(1)
C(1)-N(3)	1.342(6)	C(8)-C(16)	1.482(7)	C(20A)-C(19)	1.375(8)	C(27)-C(24)#2	1.564(9)
C(1)-C(2)	1.369(7)	C(9)-C(10)	1.384(6)	C(20A)-C(21A)	1.39(2)		
N(2)-C(6)	1.337(6)	C(10)-C(11)	1.489(6)	C(17B)-C(18B)	1.389(8)		



Ángulos de enlace del compuesto de coordinación $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{tpyBr})_2](2,6\text{-NDC})4\text{H}_2\text{O}$

Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)
C(6)-N(2)-C(10)	120.5(4)	C(5)-C(4)-C(3)	118.8(4)	C(17B)-C(16)-C(8)	119.7(6)	C(20A)-C(19)-Br(1)	118.3(8)
C(6)-N(2)-Ni(1)	119.2(3)	C(7)-C(8)-C(9)	118.4(4)	C(21A)-C(16)-C(8)	122.1(7)	C(18B)-C(19)-Br(1)	119.4(6)
C(10)-N(2)-Ni(1)	120.2(3)	C(7)-C(8)-C(16)	120.7(4)	C(17A)-C(16)-C(8)	120.5(6)	O(2)-C(22)-O(1)	124.8(5)
C(1)-C(2)-C(3)	119.2(4)	C(9)-C(8)-C(16)	120.9(4)	C(18A)-C(17A)-C(16)	120.0(1)	O(2)-C(22)-C(23)	116.3(6)
C(1)-N(3)-C(5)	118.3(4)	C(10)-C(9)-C(8)	119.1(4)	C(19)-C(18A)-C(17A)	120.4(1)	O(1)-C(22)-C(23)	118.9(6)
C(1)-N(3)-Ni(1)	127.5(3)	N(2)-C(10)-C(9)	121.4(4)	C(19)-C(20A)-C(21A)	118.3(4)	C(24)-C(23)-C(25)	119.8(6)
C(5)-N(3)-Ni(1)	113.8(3)	N(2)-C(10)-C(11)	113.1(4)	C(20A)-C(21A)-C(16)	121.7(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.9(7)
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(4)	C(9)-C(10)-C(11)	125.5(4)	C(16)-C(17B)-C(18B)	121.3(1)	C(25)-C(23)-C(22)	119.3(6)
C(8)-C(7)-C(6)	119.4(4)	C(11)-C(12)-C(13)	118.1(4)	C(17B)-C(18B)-C(19)	118.4(1)	C(23)-C(24)-C(27)#2	117.6(7)
N(2)-C(6)-C(7)	121.3(4)	C(14)-C(13)-C(12)	119.3(4)	C(19)-C(20B)-C(21B)	120.1(4)	C(26)-C(25)-C(23)	125.4(8)
N(2)-C(6)-C(5)	113.5(4)	C(15)-C(14)-C(13)	118.9(4)	C(16)-C(21B)-C(20B)	121.1(4)	C(27)-C(26)-C(25)	113.3(7)
C(7)-C(6)-C(5)	125.2(4)	N(1)-C(15)-C(14)	123.4(4)	C(18A)-C(19)-C(20A)	121.8(9)	C(26)-C(27)-C(27)#2	130.4(8)
N(3)-C(5)-C(4)	121.6(4)	C(21B)-C(16)-C(17B)	118.8(9)	C(20B)-C(19)-C(18B)	120.2(9)	C(26)-C(27)-C(24)#2	116.1(6)
N(3)-C(5)-C(6)	114.7(4)	C(21A)-C(16)-C(17A)	117.3(9)	C(18A)-C(19)-Br(1)	119.9(6)	C(27)#2-C(27)-C(24)#2	113.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)	123.6(4)	C(21B)-C(16)-C(8)	121.4(8)	C(20B)-C(19)-Br(1)	120.4(8)	N(1)-C(11)-C(12)	122.8(4)

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

Fórmula empírica	C₂₉H₁₄BrCuF₄N₃O₄	
Peso molecular	687.88 g/mol	
Temperatura	301(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /c	
Dimensiones de unidad de celda	a= 13.319(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 23.673(4) Å	$\beta = 92.015(5)^\circ$
	c= 8.316(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	2620.3(9) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.744 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.430 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	0.404x0.205x0.031 mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	5155	
No. de parámetros	379	
No. de restricciones	1	
Ajuste de refinamiento sobre F²	1.072	
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1065, w R2 = 0.2662	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1992, w R2 = 0.3335	
S	1.072	



Densidad residual

1.787 and -1.323 e.Å⁻³

Distancias de enlace del compuesto de coordinación [Cu ^{II} (tpyBr)(TFIPH)] ₂							
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Cu(1)-O(1)	1.925(8)	N(2)-C(6)	1.337(1)	C(6)-C(7)	1.398(4)	C(18)-C(19)	1.342(6)
Cu(1)-N(2)	1.942(8)	O(2)-C(22)	1.291(3)	C(7)-C(8)	1.368(4)	C(19)-C(20)	1.377(5)
Cu(1)-N(3)	2.045(8)	F(2)-C(26)	1.330(1)	C(8)-C(9)	1.424(3)	C(20)-C(21)	1.347(6)
Cu(1)-N(1)	2.049(8)	O(3)-C(23)	1.244(3)	C(8)-C(16)	1.475(5)	C(22)-C(25)	1.535(5)
Cu(1)-O(3)#1	2.201(8)	O(3)-Cu(1)#1	2.201(8)	C(9)-C(10)	1.344(5)	C(23)-C(29)	1.528(3)
F(1)-C(24)	1.330(2)	F(3)-C(27)	1.343(3)	C(10)-C(11)	1.486(3)	C(24)-C(29)	1.366(5)
O(1)-C(22)	1.301(4)	C(3)-C(4)	1.395(5)	C(12)-C(11)	1.378(5)	C(24)-C(25)	1.407(3)
Br(1)-C(19)	1.876(2)	N(3)-C(11)	1.330(5)	C(12)-C(13)	1.390(5)	C(25)-C(26)	1.382(5)
C(1)-N(1)	1.346(3)	N(3)-C(15)	1.360(2)	C(13)-C(14)	1.361(8)	C(26)-C(27)	1.375(6)
C(1)-C(2)	1.362(5)	C(4)-C(5)	1.384(3)	C(15)-C(14)	1.374(6)	C(27)-C(28)	1.367(6)
N(1)-C(5)	1.354(3)	O(4)-C(23)	1.201(3)	C(16)-C(21)	1.388(5)	C(28)-C(29)	1.381(5)
C(2)-C(3)	1.350(6)	F(4)-C(28)	1.342(3)	C(16)-C(17)	1.410(3)		
N(2)-C(10)	1.326(3)	C(5)-C(6)	1.460(4)	C(17)-C(18)	1.380(6)		

Ángulos de enlace del compuesto de coordinación [Cu ^{II} (tpyBr)(TFIPH)] ₂					
Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)	Enlace	Ángulo (°)
O(1)-Cu(1)-N(2)	172.9(4)	N(1)-C(5)-C(6)	114.2(8)	C(20)-C(19)-Br(1)	120.3(9)
O(1)-Cu(1)-N(3)	100.9(3)	C(4)-C(5)-C(6)	124.4(1)	C(21)-C(20)-C(19)	120.0(1)
N(2)-Cu(1)-N(3)	78.7(3)	N(2)-C(6)-C(7)	119.6(9)	C(20)-C(21)-C(16)	122.2(1)
O(1)-Cu(1)-N(1)	99.2(3)	N(2)-C(6)-C(5)	113.8(9)	O(2)-C(22)-O(1)	132.7(1)
N(2)-Cu(1)-N(1)	79.6(3)	C(7)-C(6)-C(5)	126.7(8)	O(2)-C(22)-C(25)	115.1(1)
N(3)-Cu(1)-N(1)	155.3(4)	C(8)-C(7)-C(6)	119.5(9)	O(1)-C(22)-C(25)	112.2(1)
O(1)-Cu(1)-O(3)#1	98.8(3)	C(7)-C(8)-C(9)	118.4(1)	O(4)-C(23)-O(3)	126.6(1)
N(2)-Cu(1)-O(3)#1	88.2(3)	C(7)-C(8)-C(16)	121.9(9)	O(4)-C(23)-C(29)	117.9(1)
N(3)-Cu(1)-O(3)#1	97.5(3)	C(9)-C(8)-C(16)	119.8(9)	O(3)-C(23)-C(29)	115.5(1)
N(1)-Cu(1)-O(3)#1	93.4(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.3(9)	F(1)-C(24)-C(29)	119.4(8)
C(22)-O(1)-Cu(1)	105.6(6)	N(2)-C(10)-C(9)	121.3(9)	F(1)-C(24)-C(25)	116.0(1)
N(1)-C(1)-C(2)	121.5(1)	N(2)-C(10)-C(11)	111.7(1)	C(29)-C(24)-C(25)	124.6(1)
C(1)-N(1)-C(5)	119.1(9)	C(9)-C(10)-C(11)	126.9(1)	C(26)-C(25)-C(24)	115.2(1)
C(1)-N(1)-Cu(1)	127.0(7)	C(11)-C(12)-C(13)	118.5(2)	C(26)-C(25)-C(22)	122.9(8)
C(5)-N(1)-Cu(1)	113.8(7)	N(3)-C(11)-C(12)	122.1(1)	C(24)-C(25)-C(22)	121.9(9)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(1)	N(3)-C(11)-C(10)	114.5(9)	F(2)-C(26)-C(27)	117.8(1)
C(10)-N(2)-C(6)	122.0(9)	C(12)-C(11)-C(10)	123.2(1)	F(2)-C(26)-C(25)	119.9(1)
C(10)-N(2)-Cu(1)	119.7(7)	C(14)-C(13)-C(12)	118.9(1)	C(27)-C(26)-C(25)	122.2(1)
C(6)-N(2)-Cu(1)	118.2(7)	N(3)-C(15)-C(14)	120.2(2)	F(3)-C(27)-C(28)	120.8(1)
C(23)-O(3)-Cu(1)#1	141.7(7)	C(21)-C(16)-C(17)	116.3(1)	F(3)-C(27)-C(26)	120.0(1)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(1)	C(21)-C(16)-C(8)	122.6(9)	C(28)-C(27)-C(26)	119.2(1)
C(11)-N(3)-C(15)	119.5(9)	C(17)-C(16)-C(8)	121.1(9)	F(4)-C(28)-C(27)	119.0(1)
C(11)-N(3)-Cu(1)	114.5(6)	C(18)-C(17)-C(16)	120.8(1)	F(4)-C(28)-C(29)	118.6(9)
C(15)-N(3)-Cu(1)	126.0(8)	C(19)-C(18)-C(17)	120.0(1)	C(27)-C(28)-C(29)	122.2(1)
C(5)-C(4)-C(3)	117.8(1)	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(1)	C(24)-C(29)-C(28)	116.3(9)
N(1)-C(5)-C(4)	121.5(1)	C(18)-C(19)-Br(1)	119.0(9)	C(24)-C(29)-C(23)	121.5(9)

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



Fórmula empírica	$C_{33}H_{24.5}BrZnF_4N_{4.25}O_{5.25}$	
Peso molecular	785.85 g/mol	
Temperatura	150(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de unidad de celda	$a = 17.072(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.551(4)$ Å	$\beta = 105.558(5)^\circ$
	$c = 22.885(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6606(3)$ Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.580 Mg/m ³	
Coefficiente de absorción	2.024 mm ⁻¹	
Tamaño del cristal	$0.383 \times 0.064 \times 0.064$ mm ³	
Refinamiento		
No. de reflexiones	12521	
No. de parámetros	832	
No. de restricciones	12	
Ajuste de refinamiento sobre F^2	1.052	
R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1281, w R2 = 0.3231	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.2737, w R2 = 0.2442	
S	1.052	
Densidad residual	0.856 and -0.771 e.Å ⁻³	



Distancias de enlace del compuesto de coordinación $[Zn^{II}(tpyBr)(TFIPH)]_n$							
Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)	Enlace	Distancia (Å)
Zn(1)-O(7)#1	1.956(9)	C(3)-C(4)	1.39(2)	N(8A)-C(60)	1.51(3)	C(25)-C(26A)	1.48(4)
Zn(1)-O(1)	1.959(2)	F(4A)-C(27)	1.29(4)	N(8A)-C(61)	1.41(3)	C(26A)-C(27)	1.32(4)
Zn(1)-N(2)	2.076(4)	F(4B)-C(27)	1.44(3)	F(8)-C(54)	1.372(7)	C(26B)-C(27)	1.59(7)
Zn(1)-N(1)	2.156(2)	O(4)-C(29)	1.18(2)	C(8)-C(9)	1.38(2)	C(28)-C(27)	1.34(3)
Zn(1)-N(3)	2.231(5)	C(4)-C(5)	1.37(2)	C(8)-C(16)	1.53(2)	C(28)-C(29)	1.52(3)
C(1)-N(1)	1.372(8)	N(4)-C(30)	1.31(2)	C(9)-C(10)	1.39(2)	C(30)-C(31)	1.32(3)
C(1)-C(2)	1.41(2)	N(4)-C(34)	1.40(2)	N(9)-C(65)	1.299(1)	C(31)-C(32)	1.34(2)
Br(1)-C(19)	1.911(8)	F(5)-C(52)	1.340(6)	N(9)-C(67)	1.416(1)	C(32)-C(33)	1.44(2)
F(1)-C(23)	1.337(8)	C(5)-C(6)	1.549(9)	N(9)-C(66)	1.470(2)	C(33)-C(34)	1.35(2)
O(1)-C(22)	1.194(8)	O(5)-C(51)	1.26(2)	O(9)-C(62)	1.26(3)	C(34)-C(35)	1.47(2)
N(1)-C(5)	1.311(9)	N(5)-C(35)	1.335(9)	C(12)-C(13)	1.35(3)	C(35)-C(36)	1.39(2)
Zn(2)-O(5)	1.967(2)	N(5)-C(39)	1.340(9)	C(12)-C(11)	1.39(2)	C(36)-C(37)	1.37(2)
Zn(2)-O(3)	1.982(2)	F(6)-C(56)	1.326(6)	C(11)-C(10)	1.50(2)	C(37)-C(38)	1.37(2)
Zn(2)-N(5)	2.078(2)	C(6)-C(7)	1.36(2)	O(11)-C(65)	1.251(1)	C(37)-C(45)	1.43(2)
Zn(2)-N(6)	2.119(5)	O(6A)-C(51)	1.14(3)	O(10)-C(59)	1.250(1)	C(38)-C(39)	1.37(2)
Zn(2)-N(4)	2.148(5)	O(6B)-C(51)	1.35(3)	C(13)-C(14)	1.31(3)	C(39)-C(40)	1.47(2)
C(2)-C(3)	1.32(2)	N(6)-C(44)	1.38(2)	C(14)-C(15)	1.41(2)	C(40)-C(41)	1.39(2)
Br(2)-C(48)	1.878(6)	N(6)-C(40)	1.39(2)	C(16)-C(17)	1.32(2)	C(41)-C(42)	1.45(3)
F(2A)-C(25)	1.50(4)	O(7)-C(58)	1.303(7)	C(16)-C(21)	1.426(9)	C(42)-C(43B)	1.33(3)
F(2B)-C(25)	1.29(3)	O(7)-Zn(1)#2	1.956(9)	C(17)-C(18)	1.38(2)	C(43B)-C(44)	1.32(3)
O(2)-C(22)	1.29(2)	N(7)-C(62)	1.29(3)	C(19)-C(18)	1.32(2)	C(45)-C(46)	1.37(2)
N(2)-C(6)	1.296(8)	N(7)-C(64)	1.44(2)	C(19)-C(20)	1.40(2)	C(45)-C(50)	1.40(2)
N(2)-C(10)	1.343(8)	N(7)-C(63)	1.43(3)	C(21)-C(20)	1.34(2)	C(46)-C(47)	1.34(2)
F(3B)-C(26A)	1.39(4)	C(7)-C(8)	1.379(9)	C(23)-C(24)	1.35(2)	C(47)-C(48)	1.37(2)
F(3A)-C(26B)	1.39(7)	F(7A)-C(55)	1.32(2)	C(23)-C(28)	1.40(2)	C(48)-C(49)	1.39(2)
O(3)-C(29)	1.30(2)	F(7B)-C(55)	1.37(2)	C(22)-C(24)	1.47(2)	C(49)-C(50)	1.40(2)
N(3)-C(11)	1.28(2)	O(8)-C(58)	1.226(6)	C(25)-C(26B)	1.24(7)	C(51)-C(53)	1.47(2)
N(3)-C(15)	1.28(2)	N(8A)-C(59)	1.27(3)	C(25)-C(24)	1.45(3)	C(52)-C(53)	1.36(2)



Ángulos de enlace del compuesto de coordinación [Zn ^{II} (tpyBr)(TFIPH)] _n							
Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)	Enlace	Ángulo (Å)
O(7)#1-Zn(1)-O(1)	103.5(4)	C(34)-N(4)-Zn(2)	117.1(2)	C(13)-C(14)-C(15)	117.0(9)	F(4A)-C(27)-C(28)	120(3)
O(7)#1-Zn(1)-N(2)	117.8(4)	N(1)-C(5)-C(4)	126.5(4)	N(3)-C(15)-C(14)	122.6(9)	C(26A)-C(27)-C(28)	124(3)
O(1)-Zn(1)-N(2)	138.1(4)	N(1)-C(5)-C(6)	112.8(4)	C(17)-C(16)-C(21)	118.6(6)	C(28)-C(27)-F(4B)	124(2)
O(7)#1-Zn(1)-N(1)	109.9(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.7(6)	C(17)-C(16)-C(8)	123.4(4)	C(28)-C(27)-C(26B)	106(3)
O(1)-Zn(1)-N(1)	98.6(5)	C(51)-O(5)-Zn(2)	122.1(2)	C(21)-C(16)-C(8)	118.0(6)	F(4B)-C(27)-C(26B)	128(3)
N(2)-Zn(1)-N(1)	74.5(5)	C(35)-N(5)-C(39)	122.1(4)	C(16)-C(17)-C(18)	120.9(5)	O(4)-C(29)-O(3)	127.1(8)
O(7)#1-Zn(1)-N(3)	90.4(4)	C(35)-N(5)-Zn(2)	119.7(1)	C(18)-C(19)-C(20)	119.2(8)	O(4)-C(29)-C(28)	121.3(6)
O(1)-Zn(1)-N(3)	99.4(5)	C(39)-N(5)-Zn(2)	117.5(2)	C(18)-C(19)-Br(1)	121.6(7)	O(3)-C(29)-C(28)	111.6(7)
N(2)-Zn(1)-N(3)	75.0(6)	N(2)-C(6)-C(7)	121.6(3)	C(20)-C(19)-Br(1)	119.1(3)	N(4)-C(30)-C(31)	123.2(9)
N(1)-Zn(1)-N(3)	148.7(6)	N(2)-C(6)-C(5)	112.9(5)	C(19)-C(18)-C(17)	121.3(8)	C(32)-C(31)-C(30)	123.8(9)
N(1)-C(1)-C(2)	122.7(5)	C(7)-C(6)-C(5)	125.5(5)	C(20)-C(21)-C(16)	119.6(7)	C(31)-C(32)-C(33)	115.8(8)
C(22)-O(1)-Zn(1)	117.3(3)	C(44)-N(6)-C(40)	112.7(5)	C(21)-C(20)-C(19)	120.2(6)	C(34)-C(33)-C(32)	117.9(8)
C(5)-N(1)-C(1)	115.1(3)	C(44)-N(6)-Zn(2)	131.5(3)	C(24)-C(23)-F(1)	119.5(7)	C(33)-C(34)-N(4)	122.5(6)
C(5)-N(1)-Zn(1)	118.1(1)	C(40)-N(6)-Zn(2)	115.8(2)	C(24)-C(23)-C(28)	124.8(8)	C(33)-C(34)-C(35)	125.5(7)
C(1)-N(1)-Zn(1)	126.8(2)	C(58)-O(7)-Zn(1)#2	119.4(9)	F(1)-C(23)-C(28)	115.5(5)	N(4)-C(34)-C(35)	111.9(6)
O(5)-Zn(2)-O(3)	95.3(7)	C(62)-N(7)-C(64)	117(2)	O(1)-C(22)-O(2)	126.8(8)	N(5)-C(35)-C(36)	119.6(5)
O(5)-Zn(2)-N(5)	125.1(6)	C(62)-N(7)-C(63)	119(2)	O(1)-C(22)-C(24)	115.7(7)	N(5)-C(35)-C(34)	115.6(5)
O(3)-Zn(2)-N(5)	139.4(5)	C(64)-N(7)-C(63)	123.5(9)	O(2)-C(22)-C(24)	116.7(5)	C(36)-C(35)-C(34)	124.7(1)
O(5)-Zn(2)-N(6)	102.4(6)	C(6)-C(7)-C(8)	121.4(5)	C(26B)-C(25)-F(2B)	123(4)	C(37)-C(36)-C(35)	121.5(6)
O(3)-Zn(2)-N(6)	100.4(6)	C(59)-N(8A)-C(60)	119(2)	C(26B)-C(25)-C(24)	115(4)	C(38)-C(37)-C(36)	114.2(5)
N(5)-Zn(2)-N(6)	76.6(6)	C(59)-N(8A)-C(61)	119(2)	F(2B)-C(25)-C(24)	117(2)	C(38)-C(37)-C(45)	124.7(5)
O(5)-Zn(2)-N(4)	100.3(5)	C(60)-N(8A)-C(61)	121(2)	C(24)-C(25)-C(26A)	122(2)	C(36)-C(37)-C(45)	121.1(6)
O(3)-Zn(2)-N(4)	96.1(6)	C(9)-C(8)-C(7)	116.6(5)	C(24)-C(25)-F(2A)	100(2)	C(37)-C(38)-C(39)	125.8(6)
N(5)-Zn(2)-N(4)	74.9(6)	C(9)-C(8)-C(16)	121.6(4)	C(26A)-C(25)-F(2A)	137(3)	N(5)-C(39)-C(38)	116.6(6)
N(6)-Zn(2)-N(4)	150.4(6)	C(7)-C(8)-C(16)	121.7(5)	C(23)-C(24)-C(25)	112.4(9)	N(5)-C(39)-C(40)	115.8(6)
C(3)-C(2)-C(1)	118.1(6)	C(8)-C(9)-C(10)	119.4(4)	C(23)-C(24)-C(22)	123.1(8)	C(38)-C(39)-C(40)	127.5(8)
C(6)-N(2)-C(10)	120.4(4)	C(65)-N(9)-C(67)	123.9(9)	C(25)-C(24)-C(22)	123.7(8)	C(41)-C(40)-N(6)	123.0(6)
C(6)-N(2)-Zn(1)	121.4(1)	C(65)-N(9)-C(66)	114.5(2)	C(27)-C(26A)-F(3B)	123(3)	C(41)-C(40)-C(39)	123.4(9)
C(10)-N(2)-Zn(1)	118.0(1)	C(67)-N(9)-C(66)	121.0(2)	C(27)-C(26A)-C(25)	114(3)	N(6)-C(40)-C(39)	113.3(7)
C(29)-O(3)-Zn(2)	116.6(2)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(9)	F(3B)-C(26A)-C(25)	120(3)	C(40)-C(41)-C(42)	116.1(7)
C(11)-N(3)-C(15)	120.9(7)	N(3)-C(11)-C(12)	119.1(6)	C(25)-C(26B)-F(3A)	107(6)	C(43B)-C(42)-C(41)	122(2)
C(11)-N(3)-Zn(1)	115.4(2)	N(3)-C(11)-C(10)	115.4(5)	C(25)-C(26B)-C(27)	111(5)	C(44)-C(43B)-C(42)	116(2)
C(15)-N(3)-Zn(1)	123.5(4)	C(12)-C(11)-C(10)	125.4(7)	F(3A)-C(26B)-C(27)	123(6)	C(43B)-C(44)-N(6)	129.8(9)
C(2)-C(3)-C(4)	121.5(6)	N(2)-C(10)-C(9)	120.6(5)	C(27)-C(28)-C(23)	119.1(8)	C(46)-C(45)-C(50)	116.0(5)
C(5)-C(4)-C(3)	116.2(5)	N(2)-C(10)-C(11)	115.5(5)	C(27)-C(28)-C(29)	116.7(9)	C(46)-C(45)-C(37)	122.8(6)
C(30)-N(4)-C(34)	116.6(6)	C(9)-C(10)-C(11)	123.8(5)	C(23)-C(28)-C(29)	124.0(7)	C(50)-C(45)-C(37)	121.2(6)
C(30)-N(4)-Zn(2)	126.3(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120(2)	F(4A)-C(27)-C(26A)	113(3)	C(47)-C(46)-C(45)	122.6(8)

Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 $x-1/2, -y+3/2, z+1/2$ #2 $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$



EL INSTITUTO DE QUÍMICA
DE LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

otorga la presente

CONSTANCIA

α: Leonardo Enrique Cruz Estrada

Por la presentación del cartel:

Síntesis y química de coordinación de ligantes derivados de la 2,4,6-tris(2-pirimidil)-1,3,5-triazina y obtención de un polímero de coordinación con el ligante 4'-

En el simposio del Instituto de Química, que se llevó del 19 al 21 de junio de

Ciudad Universitaria, CDMX, a 22 de julio de 2019

Dr. Jorge Peón Peralta
Director

Dr. Fernando Cortés Guzmán
Secretario Académico