

MOFs BASADOS EN CUII-PDC-BPE (PDC= 2,5-PIRIDINDICARBOXILATO, BPE= 1,2-DI(4-PIRIDIL)ETILENO): CRISTALOQUÍMICA DE REDES 2D TIPO *HERRINGBONE*

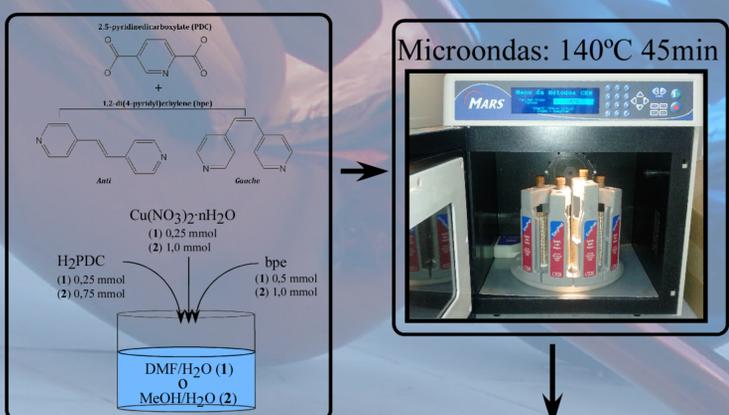
L. Bravo^{a,b}, F. Llano^a, B. Bazána^b, M. K. Urriaga^a, G. Barandika^c, M. I. Arriortua^{a,b}

^aDepartamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, UPV/EHU, Leioa, Bizkaia. ^bBBC Materials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, 48160, Derio, Bizkaia. ^cDepartamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, UPV/EHU, Vitoria-Gasteiz, Álava.

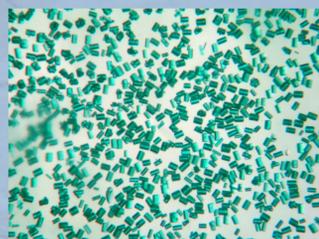
INTRODUCCIÓN

Los sólidos de coordinación (SCF), también conocidos como Metal Organic Frameworks (MOFs)¹, han desarrollado un gran avance en la última década debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras cristalinas con interesantes aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, catálisis, liberación controlada de fármacos y sensores, entre otras. El diseño y síntesis de este tipo de compuestos viene determinado por las propiedades de los ligandos utilizados, y entre la gran variedad existente, se ha optado por el uso del ligando policarboxílico PDC, ya que posee cinco átomos dadores y es no centrosimétrico. Por otra parte, se ha empleado un segundo ligando dipiridínico con objeto de extender la estructura cristalina. En este trabajo se presentan dos nuevos compuestos formados por Cu^I-PDC-bpe, Cu₂[(PDC)₂(bpe)(H₂O)₂]·3H₂O-DMF(1) y Cu[(PDC)(bpe)_{0,5}(H₂O)]·2H₂O(2). La estructura cristalina de ambos compuestos consiste en capas 2D tipo *herringbone* conectadas entre sí a través de enlaces de hidrógeno con las moléculas de cristalización, dando lugar a un entramado supramolecular 3D. El término *herringbone* se emplea en la literatura para describir una gran variedad de redes 2D formadas tanto por nodos tetraconectados (4-c) como por nodos triconectados (3-c) (1 y 2). Debido a ello, se ha llevado a cabo un estudio cristalino atendiendo a la estequiometría y ciertos parámetros estructurales de diversos compuestos en bibliografía con el objetivo de elucidar las características estructurales que definen a este tipo de redes *herringbone* 3-c.

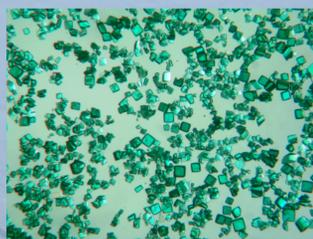
SÍNTESIS



Disolución de los reactivos bajo agitación constante, uso de radiación microondas para mejorar la solubilidad, y finalmente, vertido de las disoluciones en un vaso cristallizador, parcialmente tapado, donde cristalizarán los compuestos.



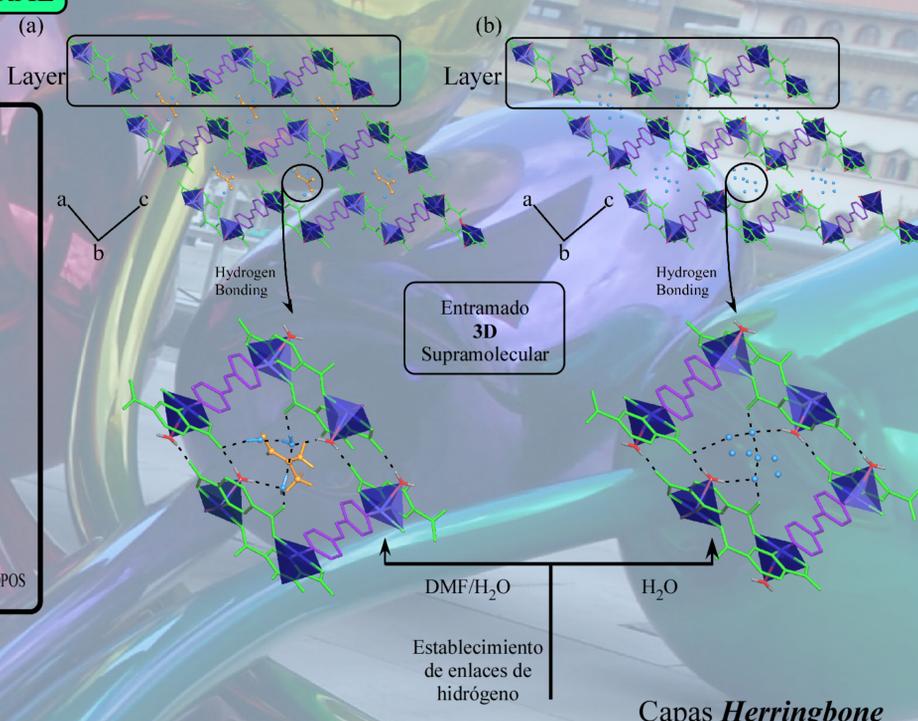
Compuesto 1



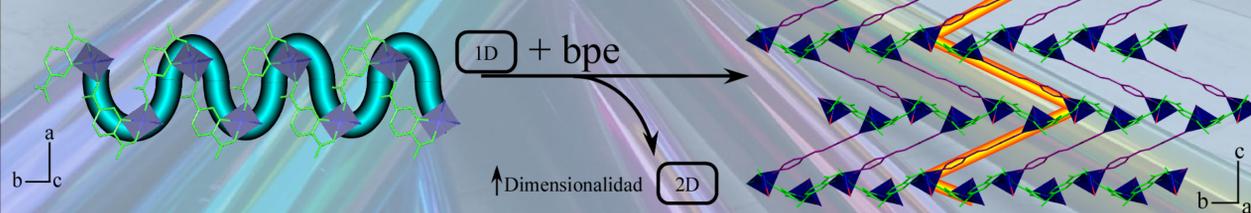
Compuesto 2

DESCRIPCIÓN ESTRUCTURAL

Fórmula	C ₂₉ H ₃₃ N ₅ O ₁₄ Cu ₂	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₇ Cu
Grupo Espacial, (n°)	Pn, (7)	P2 ₁ /n, (15)
a(Å)	11.4682(2)	11.3256(3)
b(Å)	8.8977(1)	8.9352(2)
c(Å)	15.6872(2)	15.1672(4)
β(°)	94.074(1)	93.037(2)
Volumen (Å ³), Z	1596.69(1), 2	1532.71(3), 4
Temperatura (K)	100(10)	100(10)
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	1.67	1.60
ρ _{obs} (g·cm ⁻³) (flotación)	1.68(5)	1.61(5)
μ (mm ⁻¹)	2.341	2.380
Radiación λ(Å)	1.54184	1.54184
N° reflns., Indep.	11540, 4648	11849, 3051
N° of parameters / restrict.	519 / 14	232 / 3
R1 (obs), wR2 (obs) (I > 2σ(I))	0.029, 0.076	0.048, 0.137
Goof S	1.041	1.014
Resolución	SIR92	SIR92
Refinamiento	SHELXL-97	SHELXL-97
Análisis Estructural	PLATON, TOPOS	PLATON, TOPOS

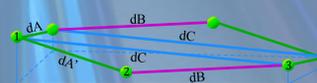
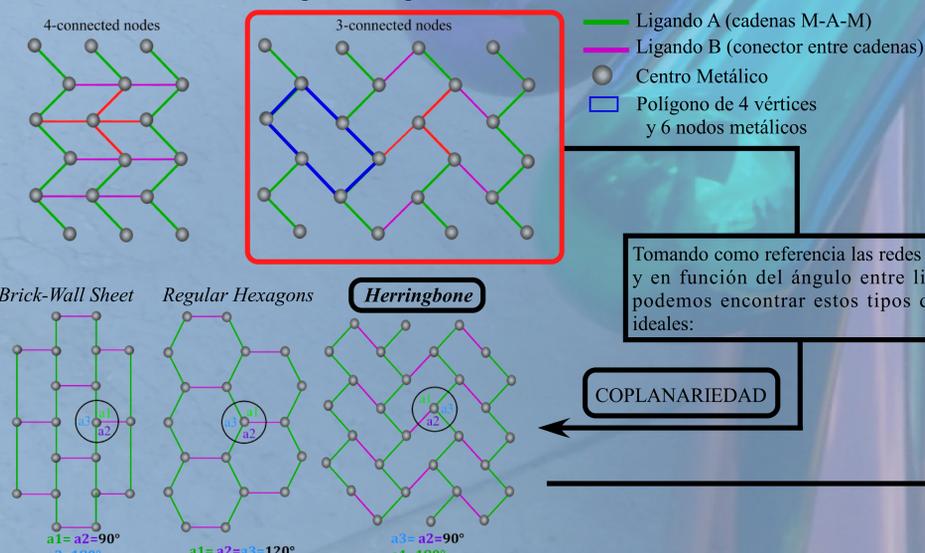


Cadenas helicoidales Cu-PDC-Cu

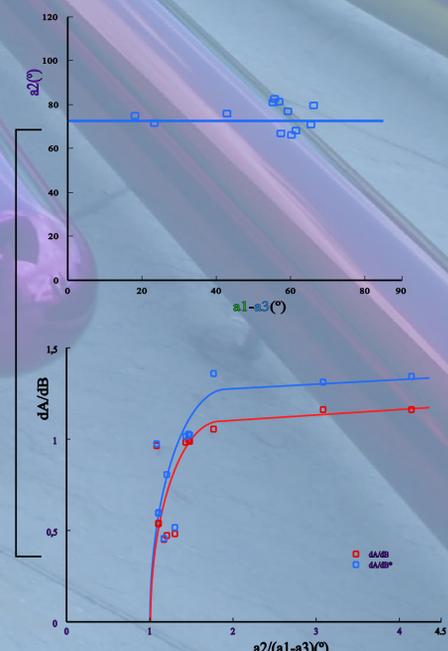


CRISTALOQUÍMICA DE REDES TIPO *HERRINGBONE*

Redes 2D formadas por polígonos de 4 vértices, encontrándose nodos de tipo 4-c o tipo 3-c.



Definiendo distancias entre centros metálicos a través del ligando A y ligando B, así como midiendo los ángulos a1, a2 y a3, se ha llevado a cabo un estudio cristalino de 12 estructuras cristalinas tipo *Herringbone* 3-c, identificando los parámetros estructurales, correlacionando ángulos y distancias, que definen este tipo de redes.



BIBLIOGRAFÍA

- Li M., Li D., O'Keeffe M., Yaghi O. M., Chem. Rev., 2014, 114, 1343-1370.
- Wang C., Liu D., Lin W., J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 13222-13234.
- Calderón-Casado A., Barandika G., Bazan B., Urriaga M-K., Arriortua M-I., CrystEngComm, 2013, 117, 19991-20001.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2010-15375) y al Gobierno Vasco (Grupo Consolidado, IT-630-13) la financiación obtenida, y al soporte técnico de SGIker por las medidas realizadas. F. Llano-Tomé agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación su beca de formación (BES-2011-045781). L. Bravo agradece su beca de formación a la UPV/EHU.