

erran la zabal zazu



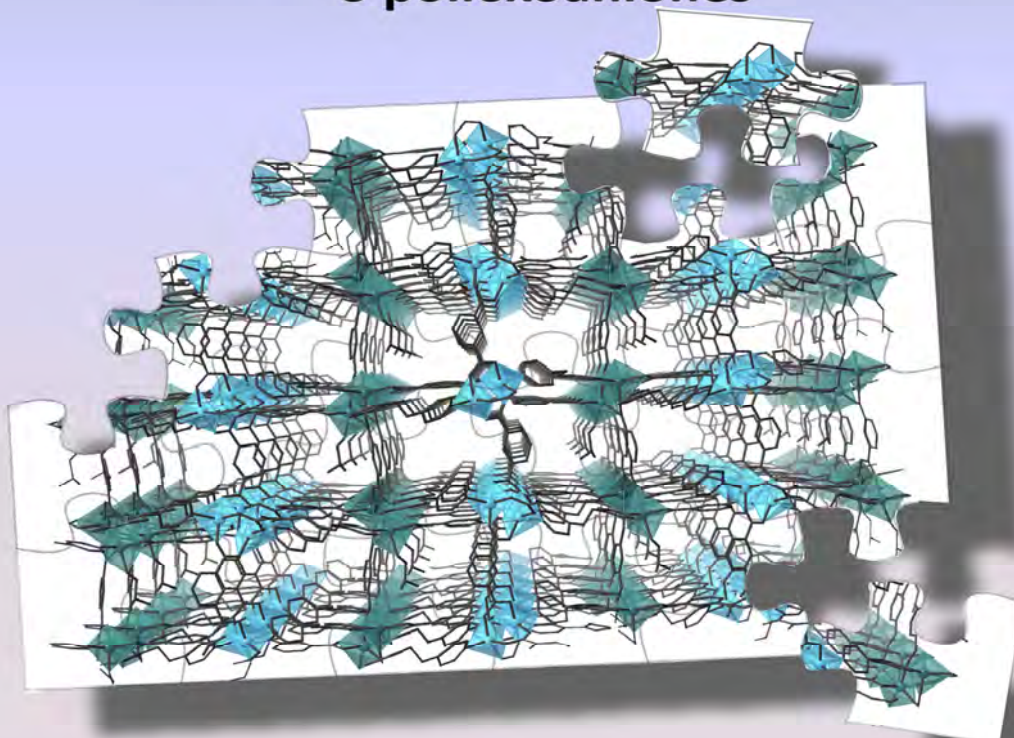
Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

FACULTY  
OF SCIENCE  
AND TECHNOLOGY  
UNIVERSITY  
OF THE BASQUE  
COUNTRY

Departamento de Química Inorgánica / Kimika Ezorganikoa Saila  
Departamento de Mineralogía y Petrología / Mineralogia eta Petrologia Saila

# Nuevas arquitecturas de MOFs y supraMOFs, basadas en la interacción de complejos de cobre con ligandos carboxilato o polioxoaniones



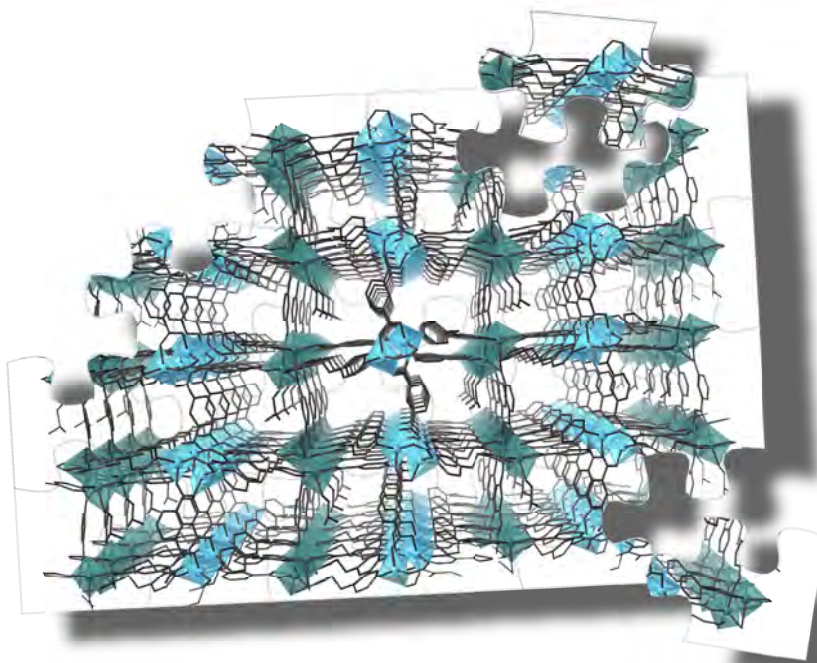
**Laura Bravo García**  
Junio 2019

Memoria para optar al grado de doctora  
por la Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea



Departamento de Química Inorgánica / Kimika Ezorganikoa Saila  
Departamento de Mineralogía y Petrología / Mineralogia eta Petrologia Saila

## Nuevas arquitecturas de MOFs y supraMOFs, basadas en la interacción de complejos de cobre con ligandos carboxilato o polioxoaniones



Laura Bravo García  
Junio 2019

Memoria para optar al grado de Doctora  
por la Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea



"Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay muchas otras montañas por escalar"

*Mandela N.*



A mis padres, Ángel y Bertha

A mi hermana, Mónica

A Asier





*En este espacio me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que este trabajo sea una realidad.*

*En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores, la Dra. Maribel Arriortua, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía, y al Dr. Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, Catedrático de Química Inorgánica. A ella, por la confianza que depositó en mí, su apoyo, paciencia y disposición; y a él, por aceptarme como una más en su grupo, abrirme las puertas de su despacho, por su apoyo, actitud y motivación.*

*También me gustaría agradecer el apoyo de todas las personas que me han ayudado con las medidas aquí presentadas, sin las cuales esta investigación no hubiera sido posible. Especialmente, debo mencionar al personal técnico de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco, UPV/EHU, por aportar, de forma cercana, su apoyo profesional y humano. Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo por los Dres. Javier Sangüesa, Aitor Larrañaga y Leire San Felices, cuya disponibilidad y cuya ayuda con cualquier cuestión o problema planteado, han sido ejemplares. Las medidas de análisis elemental y espectroscopia ultravioleta-visible, se han realizado a cargo del Dr. Luis Bartolomé. También me gustaría agradecer, de manera especial, al Prof. Luis Lezama por el apoyo prestado, y por la realización de las medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) aunque muchas de éstas, finalmente, no se recojan en esta memoria*

*Expreso mi gratitud a los señores y señoras miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo.*

*Es el turno ahora de mis compañeros, los cuales han amenizado este largo camino. A ellos con los que he compartido este tiempo, y de los cuales me he sentido orgullosa en muchas ocasiones. Me gustaría agradecer de manera muy especial, a la Dra. Edurne Serrano, por la ayuda ofrecida siempre de buen grado y por la cantidad de tiempo invertido en la reproducción de muestras, así como por su tremenda paciencia y por haber sido todo un ejemplo. Al Dr. Roberto Fernández, por su motivación, ilusión y capacidad de volcarse con los demás. Al Dr. Francisco Llano por instruirme y ser una referencia en este trabajo. Al Dr. Arkaitz Fidalgo, por su eterna paciencia y serenidad, sabiendo mantener siempre la calma. Al Dr. Eder Amayuelas, con su incesante humor, amenizando comidas y Santa Bárbaras. A la Dr. Karmele Vidal, por su empatía y capacidad para escuchar, aunque fuera a horas muy muy tempranas, a la Dra. Aroa Morán, por su espontaneidad, que junto con el optimismo del Dr. Aritza Wain hacían un equipo maravilloso. Gracias también a aquellos con los que no pude compartir tanto tiempo, los Dres. Verónica y Joseba, y a las nuevas incorporaciones; Iñigo y Mikel. A la Dra. Ana Martínez, que, pese a no ser directamente del grupo, siempre fue una más.*

*También me gustaría agradecer a aquellos que han estado presentes al final del camino, de los que pese a haber compartido menos tiempo, también me llevo muy buenas experiencias. Ellos me han acogido y me han hecho sentir una más. De nuevo, al Dr. Juanma Zorrilla, pero esta vez como compañero. Al Dr. Beñát Artetxe, y a Estitxu, siempre un gran apoyo con una enorme sonrisa. Y a los que aún les queda un largo camino, Aitor, Leti, Esti, Ángela y Celia.*

*A todos ellos, con los que he compartido muchos cafés y experiencias, atrás queda la producción de jabones, trineos improvisados, comidas bajo el árbol, hamburguesas de "Kobe", tantísimos "ándame ligera", cursos o congresos.*

*Y agradecer a mi familia, en especial a mis padres, a mi hermana y a Asier, que, aunque ajenos a este trabajo, han estado siempre cuidando de mi; por motivarme, ver las cosas con claridad cuando yo lo veía todo oscuro. A ellos por haberme acompañado todo este tiempo con su infinita paciencia. A mis abuelos, a los que, si estuvieran, les mentiría y diría que por fin acabé de estudiar. Y a toda la Chupipandi, que sin entender por qué, también han sufrido este trabajo, estando a mi lado desde mucho antes de que esto empezara.*

*A aquellos que, de manera directa o indirecta, pasaron a formar parte de este trabajo, Ohiane, Txus, Fernando y a todos los que no he mencionado porque esto sería eterno.*

*Por último, quisiera agradecer a la Universidad del País Vasco la concesión de la beca predoctoral que he disfrutado durante este tiempo de formación y al equipo Eidos por darme la oportunidad de comenzar en él este trabajo.*





<b>AIM</b>	<i>Atomic layer deposition in metal-organic framework</i>
<b>ATD</b>	<i>Análisis térmico diferencial</i>
<b>ATR</b>	<i>Reflectancia total atenuada</i>
<b>bdc</b>	<i>Anión 1,3-bencenodicarboxilato</i>
<b>bpa</b>	<i>1,2-bis(4-piridil)etano</i>
<b>btec</b>	<i>Anión benceno 1,2,4,5-tetracarboxilato</i>
<b>CCDC</b>	<i>The Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
<b>CMP</b>	<i>Conjugated microporous polymer</i>
<b>COF</b>	<i>Covalent organic frameworks</i>
<b>CSD</b>	<i>Cambridge structural database</i>
<b>CSM</b>	<i>Continuous shape measurements</i>
<b>CTAP</b>	<i>Compressed trigonal antiprism</i>
<b>DMF</b>	<i>Dimetilformamida</i>
<b>dpc</b>	<i>1,2-di(piridil)cetona</i>
<b>dpm�</b>	<i>Anión di(piridin-2-il)metanodiolato</i>
<b>DSC</b>	<i>Calorimetría diferencial de barrido</i>
<b>DTG</b>	<i>Termogravimetría derivada</i>
<b>EPR</b>	<i>Electronic paramagnetic resonance</i>
<b>ETAP</b>	<i>Elongated trigonal antiprism</i>
<b>fum</b>	<i>Anión fumarato</i>
<b>H<sub>2</sub>bdc</b>	<i>Ácido 1,3-bencenodicarboxílico</i>
<b>Hbdc</b>	<i>Anión 3-carboxibenzoato</i>
<b>H<sub>2</sub>dpm�</b>	<i>Di(2-piridil)metanodiol</i>
<b>Hdpm�</b>	<i>Anión hidroxidi(piridin-2-il)metanolato</i>
<b>H<sub>2</sub>fum</b>	<i>Ácido fumárico</i>
<b>Hfum</b>	<i>Anión 3-carboxiacrilato</i>
<b>H<sub>4</sub>btec</b>	<i>Ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico</i>
<b>Hbtec</b>	<i>5-carboxibenceno-1,2,4-tricarboxilato</i>
<b>HCP</b>	<i>Hypercrosslinked polymers</i>
<b>HOF</b>	<i>Hydrogen-bonded organic frameworks</i>
<b>IR</b>	<i>Infrarrojo</i>
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>MOA</b>	<i>Metal organic aerogels</i>
<b>MOF</b>	<i>Metal organic frameworks</i>
<b>MOG</b>	<i>Metal organic gels</i>
<b>PAF</b>	<i>Porous aromatic frameworks</i>
<b>PIM</b>	<i>Polymer with intrinsic microporosity</i>
<b>PMO</b>	<i>Periodic mesoporous organosilica</i>
<b>PSM</b>	<i>Post synthetic modifications</i>
<b>SALE</b>	<i>Solvent-assisted ligand exchange</i>
<b>SALI</b>	<i>Solvent-assisted ligand incorporation</i>
<b>SCF</b>	<i>Solid coordination framework</i>
<b>SMOF</b>	<i>Supramolecular metal organic frameworks</i>
<b>SOF</b>	<i>Supramolecular organic frameworks</i>
<b>TDX</b>	<i>Termodiffractometría de rayos X</i>

<b>TG</b>	<i>Termogravimetría</i>
<b>UV-Vis</b>	<i>Ultravioleta visible</i>
<b>VLPP</b>	<i>Vertex-linked polygons or polyhedra</i>
<b>X.a</b>	<i>Compuesto X. anhidro</i>
<b>X.bt</b>	<i>Compuesto X. baja temperatura</i>
<b>X.dh</b>	<i>Compuesto X. deshidratado</i>

---

1. Introducción.....	3
1.1. Compuestos híbridos de naturaleza cristalina .....	8
1.1.1. Estructuras metal-orgánicas (MOFs) .....	8
1.1.2. Estructuras supramoleculares metal-orgánicas (SMOFs) .....	9
1.2. Propiedades y aplicaciones de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina .....	13
1.3. Clasificación de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina.....	16
1.3.1. Según la conectividad del centro metálico .....	16
1.3.2. Según la respuesta del edificio cristalino.....	18
1.3.3. Según la dimensionalidad de sus componentes .....	19
1.3.4. Según la dimensionalidad del edificio cristalino.....	22
1.4. Diseño y síntesis .....	24
1.4.1. Características del centro metálico.....	25
1.4.2. Características de los ligandos orgánicos.....	27
1.4.3. Métodos de síntesis y modificaciones postsintéticas.....	29
1.5. Objetivo del trabajo.....	31
2. Compuestos iónicos y polinucleares basados en el catión Cu(II), 1,2-di(piridil)cetona y ligandos carboxílicos o polioxovanadatos.....	41
2.1. Introducción .....	43
2.2. Síntesis y caracterización química .....	47
2.2.1. Síntesis por ultrasonidos.....	49
2.2.2. Síntesis por calentamiento convencional .....	49
2.2.3. Síntesis en medio básico.....	49
2.2.4. Síntesis hidrotermal .....	49
2.2.5. Síntesis a partir de polioxovanadatos .....	50
2.3. Estudio vibracional .....	51
2.4. Estudio termogravimétrico.....	54
2.5. Estudio estructural .....	60
2.5.1. Compuestos iónicos basados en el catión complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ : <b>AX1</b> , <b>AX2</b> , <b>AY1</b> , <b>AZ1</b> , <b>AZ1.a</b> y <b>AZ2</b> .....	61
El complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .....	63
Empaquetamiento cristalino .....	67
Interacciones intermoleculares del complejo catión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .....	81

2.5.2. Compuestos polinucleares: <b>A1, AX3, AX4, AV1 y AV2</b> .....	86
Compuestos <b>AXn</b> .....	86
Compuestos <b>AVn</b> .....	104
2.6. Resumen y conclusiones .....	116
3. Compuestos iónicos y polinucleares basados en el catión Cu(II), 1,2-bis (4-piridil)etano y ligandos carboxílicos.....	121
3.1. Introducción.....	123
3.2. Síntesis y caracterización química .....	130
3.2.1. Síntesis asistida por microondas .....	132
3.2.2. Síntesis asistida por ultrasonidos .....	132
3.4. Estudio térmico.....	135
3.5. Estudio de estabilidad.....	140
3.6. Estudio estructural.....	141
3.6.1. Compuestos <b>BXn</b> .....	141
3.6.2. Compuesto <b>BY1</b> .....	161
3.6.3. Compuestos <b>BZn</b> .....	165
3.7. Resumen y conclusiones .....	181
4. Conclusiones.....	185
5. Bibliografía .....	191
Apéndice A: Técnicas instrumentales .....	209
Apéndice B: Material suplementario .....	233
Apéndice D: Trabajos publicados .....	269



---

# 1. Introducción

---



1. Introducción	
1.1. Compuestos híbridos de naturaleza cristalina	8
1.1.1. Estructuras metal-orgánicas (MOFs)	8
1.1.2. Estructuras supramoleculares metal-orgánicas (SMOFs)	9
1.2. Propiedades y aplicaciones de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina	13
1.3. Clasificación de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina	16
1.3.1. Según la conectividad del centro metálico	16
1.3.2. Según la respuesta del edificio cristalino	18
1.3.3. Según la dimensionalidad de sus componentes	19
1.3.4. Según la dimensionalidad del edificio cristalino	22
1.4. Diseño y síntesis	24
1.4.1. Características del centro metálico	25
1.4.2. Características de los ligandos orgánicos	27
1.4.3. Métodos de síntesis y modificaciones postsintéticas	29
1.5. Objetivo del trabajo	31

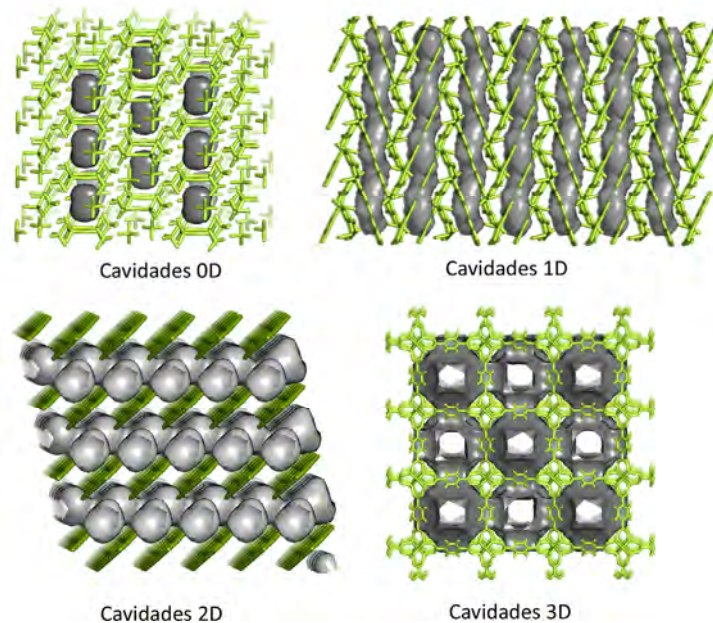
A lo largo de los siglos, los avances realizados a través de la observación y el aprendizaje, nos han permitido alterar nuestro entorno y modificarlo con el objetivo de mejorar nuestra calidad de vida. Sin embargo, transcurre mucho tiempo desde que el ser humano comienza a sacar partido a los materiales, hasta que comprende la relación entre sus propiedades y la estructura de la materia. Es en este punto, cuando puede considerarse que surge la ciencia de los materiales. Ésta, podría definirse como un campo multidisciplinar que estudia los fundamentos de las propiedades físicas de los 'materiales' y sus aplicaciones, estando presentes en ámbitos tan dispares como el campo biosanitario, la energía, el transporte, e incluso la industria alimentaria, y en un largo etcétera.

Dentro de esta disciplina, los materiales con porosidad permanente suscitan un gran interés debido a sus muchas aplicaciones.<sup>1</sup> Sin embargo, se trata de un grupo muy amplio y variado que, por definición, puede ser de carácter natural o sintético, sólido y con un tamaño de poro variable. La estructura que contiene estos poros puede, o no, estar ordenada y otorga

<sup>1</sup> a) Bakangura, E.; Wu, L.; Ge, L.; Yang, Z.; Xu, T. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *57*, 103-152; b) Bhanja, P.; Modak, A.; Bhaumik, A. *ChemCatChem* **2018**, *11*, 244-257; c) Cheng, Y.; Ying, Y.; Japip, S.; Jiang, S.-D.; Chung, T.-S.; Zhang, S.; Zhao, D. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1870355- 1870357; d) Inonu, Z.; Keskin, S.; Erkey, C. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 5959-5980; e) Wu, J.; Xu, F.; Li, S.; Ma, P.; Zhang, X.; Liu, Q.; Fu, R.; Wu, D. *Adv. Mater.* **2018**, *31*, n/a.; f) Jiang, J.-J.; Pan, M.; Liu, J.-M.; Wang, W.; Su, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10166-10173; g) Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586-11596, S11586/1-S11586/14; h) Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295; i) Parlett, C. M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3876-3893; j) McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.

al material un área superficial extremadamente alta, en relación a una cantidad relativamente pequeña de material. El diámetro de estos poros determina también su nomenclatura, siendo materiales microporosos aquellos que poseen cavidades inferiores a 2 nm, mesoporosos, de 2 a 50 nm y, macroporosos aquellos con diámetros mayores de 50 nm.<sup>2</sup>

Adicionalmente, también pueden clasificarse en función de la dimensionalidad de sus cavidades, tal y como propuso G. Ferey en el año 2001,<sup>3</sup> clasificándose como materiales porosos OD, 1D, 2D, 3D (Figura 1.1). Las cavidades de tipo OD están presentes en materiales cuyo poro es, en principio, inaccesible desde el exterior. Por tanto, según este criterio, puede considerarse como un material con cavidades inaccesibles. El segundo grupo consistiría en aquellos materiales que presentan cavidades con formas de canales, siendo el tamaño de este poro variable. Así, el siguiente tipo sería aquel que presente cavidades en forma de capas, y, por último, las tridimensionales o con canales monodimensionales interconectados entre sí en las diferentes direcciones del espacio.



**Figura 1.1.** Ejemplos de los diferentes tipos de entramado en función de la dimensionalidad de sus cavidades según la clasificación de G. Ferey: cavidades OD,<sup>4</sup> cavidades 1D,<sup>5</sup> cavidades 2D,<sup>6</sup> cavidades 3D.<sup>7</sup>

<sup>2</sup> Polarz, S.; Smarsly, B. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 581-612.

<sup>3</sup> Ferey, G. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084-3098.

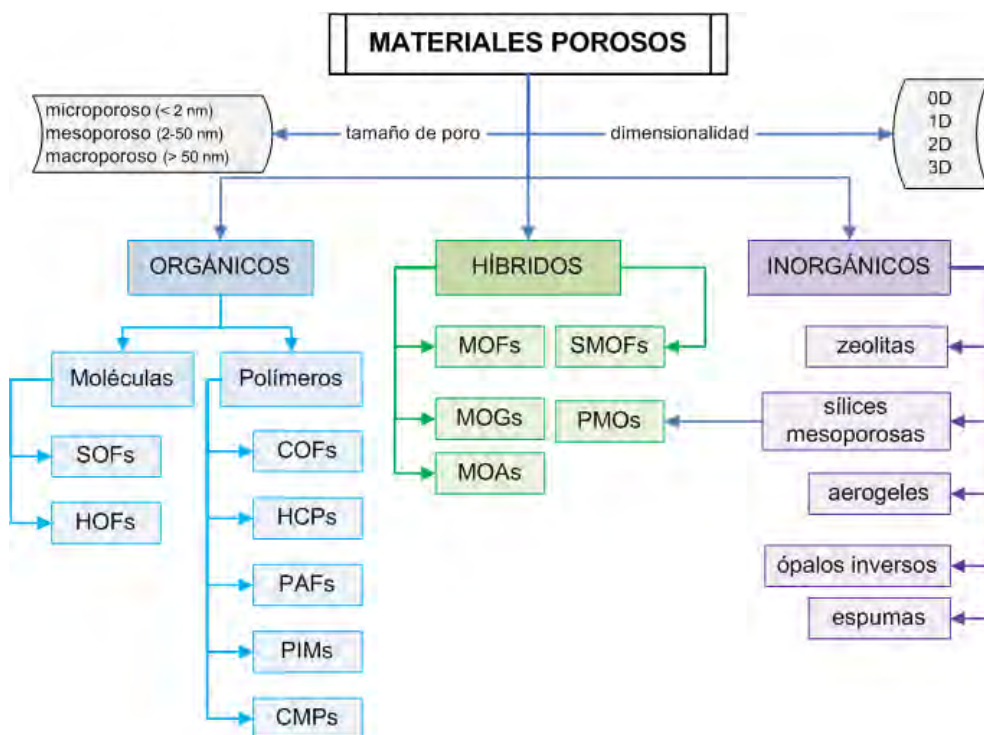
<sup>4</sup> Reinoso, S.; Vitoria, P.; San Felices, L.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m548-m550.

<sup>5</sup> Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.

<sup>6</sup> Llano-Tome, F.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.I. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726-8735.

<sup>7</sup> Thomas-Gipson, J.; Perez-Aguirre, R.; Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; Perez-Yanez, S.; Roman, P. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 975-983.

Puesto que las propiedades de los materiales dependen de su estructura, no todos los materiales porosos serán aptos para desempeñar determinadas aplicaciones. Aquellas tendrán una relación directa con la naturaleza del material. Estos materiales se pueden clasificar en: orgánicos, inorgánicos e híbridos.<sup>8</sup> A pesar de ello, sigue tratándose de una familia muy amplia, en la cual se pueden designar a los materiales de una manera más concreta. En la Figura 1.2 se muestran las principales nomenclaturas empleadas dentro de esta disciplina para hacer alusión, de una manera más específica, a este tipo de compuestos.



**Figura 1.2.** Nomenclatura empleada para designar a los diferentes materiales porosos más comunes según su naturaleza orgánica, inorgánica o híbrida.

De este modo, los materiales porosos íntegramente orgánicos más comunes son los SOF,<sup>9</sup> HOF,<sup>10</sup> COF,<sup>11</sup> HCP,<sup>12</sup> PAF,<sup>13</sup> PIM,<sup>14</sup> CMP.<sup>15</sup> Los materiales inorgánicos comprenden zeolitas,<sup>16</sup>

<sup>8</sup> Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2490-2509.

<sup>9</sup> a) Lu, J.; Perez-Krap, C.; Suyetin, M.; Alsmail, N. H.; Yan, Y.; Yang, S.; Lewis, W.; Bichoutskaia, E.; Tang, C. C.; Blake, A. J.; Cao, R.; Schroder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12828-12831; b) Zhang, K.-D.; Tian, J.; Hanifi, D.; Zhang, Y.; Sue, A. C.-H.; Zhou, T.-Y.; Zhang, L.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, Z.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17913-17918; c) Yang, W.; Greenaway, A.; Lin, X.; Matsuda, R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Lewis, W.; Hubberstey, P.; Kitagawa, S.; Champness, N. R.; Schroder, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14457-14469.

<sup>10</sup> a) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573; b) Li, P.; He, Y.; Guang, J.; Weng, L.; Zhao, J. C.-G.; Xiang, S.; Chen, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 547-549; c) Luo, X.-Z.; Jia, X.-J.; Deng, J.-H.; Zhong, J.-L.; Liu, H.-J.; Wang, K.-J.; Zhong, D.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11684-11687.

<sup>11</sup> a) Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822; b) Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Kloeck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.

sílices mesoporosas,<sup>17</sup> ópalo inverso,<sup>18</sup> aerogeles<sup>19</sup> y espumas.<sup>20</sup> Dentro de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos se encuadran los MOF,<sup>21</sup> SMOF,<sup>22</sup> MOG,<sup>23</sup> MOA,<sup>24</sup> PMO.<sup>7</sup> Todos estos acrónimos junto con su significado se muestran en la Tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Acrónimos de los materiales porosos más comunes junto con su significado y traducción.

Acrónimo	Significado
SOF	<i>Supramolecular Organic Frameworks</i> (entramados orgánicos supramoleculares).
HOF	<i>Hydrogen-bonded Organic Frameworks</i> (entramados orgánicos a través de enlaces de hidrógeno).
COF	<i>Covalent Organic Frameworks</i> (entramados orgánicos covalentes).
HCP	<i>Hypercrosslinked Polymers</i> (polímeros altamente entrecruzados).
PAF	<i>Porous Aromatic Frameworks</i> (entramados porosos aromáticos).
PIM	<i>Polymer with Intrinsic Microporosity</i> (polímeros con microporosidad intrínseca).
CMP	<i>Conjugated Microporous Polymer</i> (polímeros microporosos conjugados).
MOF	<i>Metal Organic Frameworks</i> (entramados metal-orgánicos).
SMOF	<i>Supramolecular Organic Frameworks</i> (entramados supramoleculares metal-orgánicos).
MOG	<i>Metal Organic Gels</i> (geles metal-orgánicos).
MOA	<i>Metal Organic Aerogels</i> (aerogeles metal-orgánicos).
PMO	<i>Periodic Mesoporous Organosilica</i> (organosílices periódicas mesoporosas).

En este apartado introductorio se hace énfasis en los materiales denominados MOF y SMOF, como subgrupos de compuestos de coordinación,<sup>25</sup> ya que la mayoría de los compuestos descritos en esta memoria se encuadran dentro de ellos.

Aunque los materiales porosos comenzaron a suscitar interés en los años 70, no fue hasta 1995 cuando O. M. Yaghi, y col.,<sup>26</sup> definieron los MOF por primera vez. Desde entonces, tras dos décadas de desarrollo científico y académico, y esfuerzo en este ámbito, el número de

<sup>12</sup> Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A. *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193-203.

<sup>13</sup> Ben, T.; Qiu, S. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26.

<sup>14</sup> a) Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530-563; b) McKeown, N. B.; Budd, P. M. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.

<sup>15</sup> Cooper, A. I. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295.

<sup>16</sup> a) Gomes Santiago, R.; Ferreira dos Santos, B.; Gomes Lima, I.; Oliveira Moura, K.; Carrijo Melo, D.; Mantovani Grava, W.; Bastos-Neto, M.; Pereira de Lucena, S. M.; Cristina Silva de Azevedo, D. *Chem. Eng. Commun.* **2018**, *10.1080/00986445.2018.1533468*; b) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419; c) Armbruster, T.; Gunter, M. *E. Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, *45*, 1-67.

<sup>17</sup> Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froeba, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.

<sup>18</sup> a) Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649-666; b) Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. *Science*, **1998**, *282*, 897-901.

<sup>19</sup> Ziegler, C.; Wolf, A.; Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Gaponik, N.; Eychmueller, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *5*, 13200-13221.

<sup>20</sup> Prud'homme, E.; Michaud, P.; Joussein, E.; Peyratout, C.; Smith, A.; Rossignol, S. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 15-22.

<sup>21</sup> a) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288; b) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673-674.

<sup>22</sup> a) Thomas-Gipson, J.; Perez-Aguirre, R.; Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; Perez-Yanez, S.; Roman, P. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 975-983; b) Tian, J.; Xu, Z.-Y.; Zhang, D.-W.; Wang, H.; Xie, S.-H.; Xu, D.-W.; Ren, Y.-H.; Wang, H.; Liu, Y.; Li, Z.-T. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, nº 11580, 1-10.

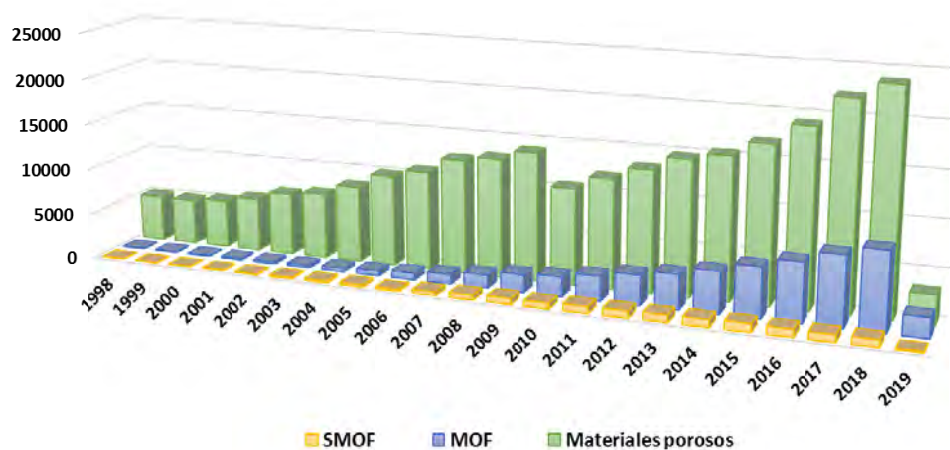
<sup>23</sup> a) Nune, S. K.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7623-7625; b) Qin, Z.-S.; Dong, W.-W.; Zhao, J.; Wu, Y.-P.; Tian, Z.-F.; Zhang, Q.; Li, D.-S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 186-193.

<sup>24</sup> Zhao, X.; Yuan, L.; Zhang, Z.-q.; Wang, Y.-s.; Yu, Q.; Li, J. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5287-5296.

<sup>25</sup> Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Oehrstroem, L.; O'Keefe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.

<sup>26</sup> Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, *378*, 703-706.

publicaciones en las que se hace referencia a estos términos, presentes en la base de datos *Web of Science*<sup>27</sup> ha crecido exponencialmente, dejando patente la versatilidad de este tipo de materiales (Figura 1.3).



**Figura 1.3.** Representación gráfica del número de publicaciones científicas anuales, presentes en la base de datos *Web of Science*<sup>27</sup> durante los últimos 20 años, referentes a los materiales porosos (verde), materiales tipo MOF (azul) y tipo SMOF (amarillo).

Además del gran número de trabajos presentes, debido a la controversia que existe sobre su nomenclatura y definición, un número apreciable de publicaciones que describen este tipo de compuestos quedarían excluidas de la gráfica anterior, ya que estarían referidas como SCFs (Solid Coordination Frameworks) o como MOPs (Metal Organic Polymers), en lugar de MOFs. Por ello, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definió en el 2013 el término MOF.<sup>28</sup> Por lo tanto, de aquí en adelante, se hará referencia a este tipo de compuestos como materiales porosos híbridos (o compuestos de coordinación) de naturaleza cristalina con la intención de abarcar ambos grupos, los MOF y los SMOF.

En la Tabla 1.2 se muestran, ordenadas según el número de citas totales, las publicaciones más relevantes en este campo (consulta realizada en marzo de 2019).

<sup>27</sup> Web of Science database, *Clarivate Analytics*. Consultada en abril de 2019.

<sup>28</sup> Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715-1724.

**Tabla 1.2.** Publicaciones con mayor número de citas en el campo de los materiales porosos.

Referencia	citas
Zhao, D.Y.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G.H.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D.; Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. <i>Science</i> <b>1998</b> , <i>279</i> , 548.	9465
Kitagawa, S. Kitaura, R.; Noro, S.; Functional porous coordination polymers. <i>Angew. Chem., Int. Ed.</i> <b>2004</b> , <i>43</i> , 2334.	7954
Yaghi, O.M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N.W.; Chae, H.K.; Eddaoudi, M.; Kim, J.; Reticular synthesis and the design of new materials. <i>Nature</i> . <b>2003</b> , <i>423</i> , 705.	5991
Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, Omar, M., Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. <i>Science</i> <b>2002</b> , <i>295</i> , 469.	5259
Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M.K.; Graetzel, M.; Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. <i>Nature</i> <b>2013</b> , <i>499</i> , 316.	5168
Li, J.R.; Kuppler, R.J.; Zhou, H.C.; Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. <i>Chemical Society Reviews</i> <b>2009</b> , <i>38</i> , 1477.	4678
Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. <i>Nature</i> <b>1999</b> , <i>402</i> , 276.	4602
Eddaoudi, M.; Moler, D.B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T.M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M.; Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. <i>Acc. Chem. Res.</i> <b>2001</b> , <i>34</i> , 319.	4461
Masuda, H. y Fukuda, K.; Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. <i>Science</i> <b>1995</b> , <i>268</i> , 1466.	4266
Ferey, G., Hybrid porous solids: past, present, future. <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>2008</b> , <i>37</i> , 191.	4112
Lee, J. Y. y col., Metal-organic framework materials as catalysts. <i>Chem. Soc. Rev.</i> <b>2009</b> , <i>38</i> , 1450.	4754
Furukawa, H.; Cordova K.E.; O'Keeffe M.; Yaghi O.M.; The chemistry and application of metal-organic frameworks. <i>Science</i> <b>2013</b> , <i>341</i> , 974.	3910
Li, J.R.; Sculley, J.; Zhou, H.C., Metal-organic frameworks for separations. <i>Chem. Rev.</i> <b>2012</b> , <i>112</i> , 869.	3637
Cui, Y.; Yanfeng Y.; Guodong Q.; Banglin C-; Luminescent functional metal-organic frameworks. <i>Chem. Rev.</i> <b>2012</b> , <i>112</i> , 1126.	3572
Rosi, N.L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D.T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. <i>Science</i> <b>2003</b> , <i>300</i> , 1127.	3404
Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S.I.; Oh, J.; Jeon, Y.J.; Kim, K.; A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. <i>Nature</i> <b>2000</b> , <i>404</i> , 982.	3371

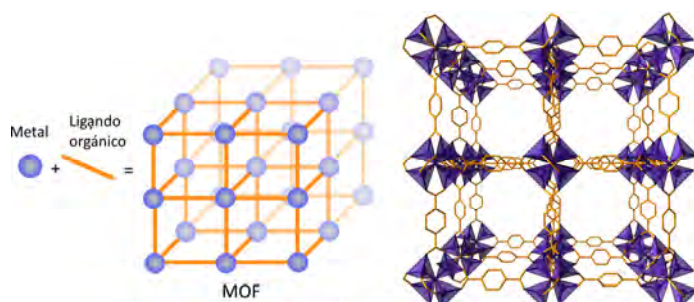
## 1.1. Compuestos híbridos de naturaleza cristalina

### 1.1.1. Estructuras metal-orgánicas (MOFs)

Los MOF son, por definición, compuestos híbridos que forman una red sólida de coordinación, constituida por ligandos orgánicos e iones metálicos y que presenta una estructura cristalina con potencial porosidad (Figura 1.4).<sup>28</sup>

De este modo, los ligandos orgánicos pueden definirse como los reactivos de partida que actuarán a modo de puente, mientras que el ion metálico constituirá el nodo, y juntos formarán el entramado principal. Al mismo tiempo, pueden existir también terceras entidades como son los contraiones o moléculas huésped, los cuales, pese a no formar parte del entramado principal, generalmente influyen en las propiedades del material.



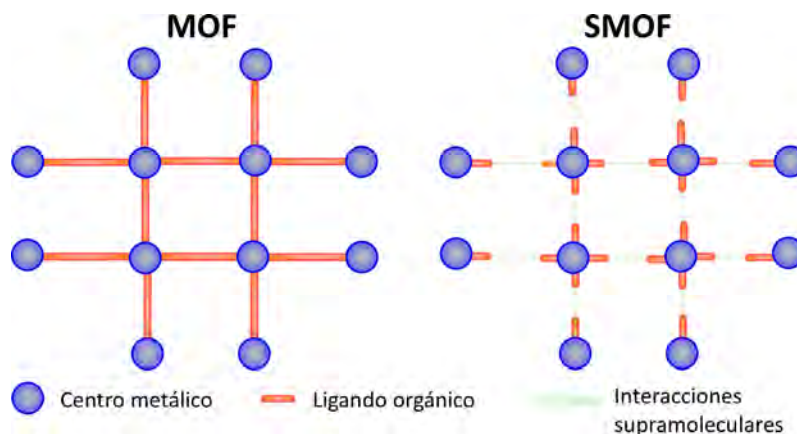


**Figura 1.4.** Representación esquemática de un material tipo MOF junto con un ejemplo de la estructura cristalina del MOF-5.<sup>29</sup>

La característica más importante de los ligandos conectores es, por lo tanto, el número de enlaces y orientaciones posibles que éstos sean capaces de formar. También es necesario destacar las opciones que presentan los posibles estados de oxidación que el metal pueda adoptar. La combinación de estos factores confiere a este tipo de compuestos una gran diversidad estructural y topológica, ampliando, como consecuencia de esta gran diversidad, las posibles aplicaciones que este tipo de materiales puede presentar.

### 1.1.2. Estructuras supramoleculares metal-orgánicas (SMOFs)

Además de las diferentes terminologías que pueden emplearse para hacer referencia a este tipo de estructuras, se suma la posibilidad de no ceñirse de manera estricta a su definición, pudiendo hacer uso del término supramolecular en el caso de no tratarse estrictamente de enlaces covalentes. Los entramados supramoleculares metal-orgánicos<sup>7</sup> o SMOFs, son aquellos compuestos cristalinos que adquieren su dimensionalidad a través de diferentes interacciones supramoleculares entre sus constituyentes o entidades discretas (Figura 1.5).



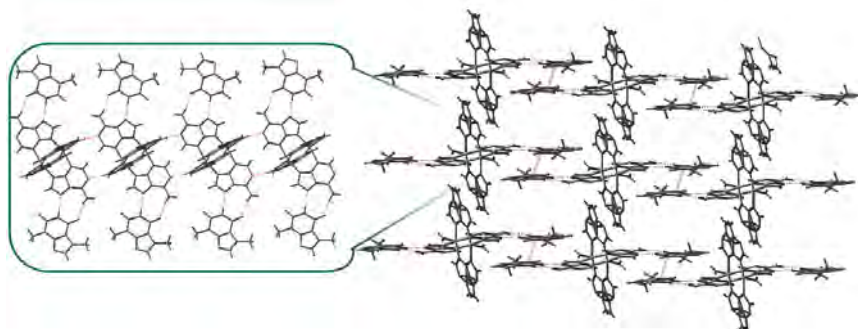
**Figura 1.5.** Representación esquemática de un material tipo MOF y un material tipo SMOF.

<sup>29</sup> Lock, N.; Wu, Y.; Christensen, M.; Cameron, L. J.; Peterson, V. K.; Bridgeman, A. J.; Kepert, C. J.; Iversen, B. B. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181-16186.

Existen muchas similitudes entre ambos materiales, desde los métodos sintéticos a utilizar, a las aplicaciones que pueden presentar, siendo la diferencia entre ambos consecuencia de tratarse de una red infinita o un sistema discreto molecular en el que pueden coexistir diferentes interacciones supramoleculares, siendo generalmente sistemas mas “flexibles”.

En este tipo de compuestos, podrían, por tanto, diferenciarse dos tipos de dimensionalidades: la adquirida de manera covalente acogiéndose a la definición estricta de los materiales tipo MOF y, aquella, adquirida a través interacciones supramoleculares selectivas y direccionales, pero de naturaleza mas débil, como son los enlaces de hidrógeno<sup>7,30</sup> o las interacciones entre anillos<sup>31</sup> (“supradimensionalidad”).

Un ejemplo de este tipo de materiales es el compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Htheo} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>32</sup> (Figura 1.6.) que adquiere su dimensionalidad gracias a las interacciones de apilamiento, de tipo cara-cara, entre los anillos aromáticos de las diferentes bases púricas que constituyen el compuesto.



**Figura 1.6.** Vista del empaquetamiento cristalino a través de interacciones supramoleculares (enlaces de hidrógeno e interacciones entre anillos) del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{ade})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{Htheo} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , tipo SMOF.

El concepto de química supramolecular fue empleado por primera vez en 1978 por Jean-Marie Lehn, Premio Nobel en 1987, quien la definió como “la química de los enlaces intermoleculares”.<sup>33</sup> Conviene destacar las interacciones no covalentes direccionales entre las posibles interacciones supramoleculares que pueden presentar este tipo de compuestos, ya que, aunque de manera aislada, son de fortaleza mucho menor que las covalentes, la visión de ellas como un conjunto, aumenta su relevancia.

- Enlaces de hidrógeno

Se trata de la fuerza intermolecular direccional más importante, cuyas primeras referencias surgen tras la publicación de Pauling en 1931<sup>34</sup> sobre la naturaleza de los enlaces químicos.

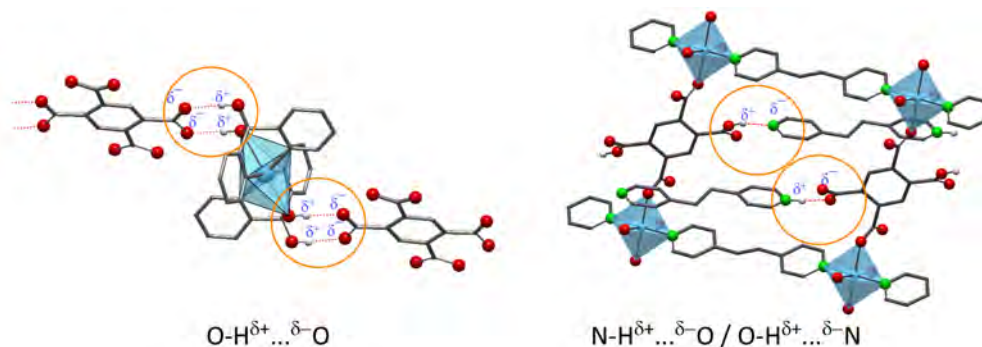
<sup>30</sup> a) Thomas-Gipson, J.; Beobide, G.; Castillo, O.; Froba, M.; Hoffmann, F.; Luque, A.; Perez-Yanez, S.; Roman, P. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4019-4029.

<sup>31</sup> a) Reger, D. L.; Horger, J. J.; Debreczeni, A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10225-10240; b) Reger, D. L.; Debreczeni, A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11754-11764.

<sup>32</sup> Pascual-Colino, J.; Beobide, G.; Castillo, O.; da Silva, I.; Luque, A.; Perez-Yanez, S. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3465-3476.

<sup>33</sup> Siegel, J. S. *Science* **1996**, *271*, 949-949.

Más tarde, en el periodo de los años 80, el desarrollo de este campo sufrió un estancamiento para volver a estar presente en la comunidad científica una década después. A pesar de que de manera general, el enlace de hidrógeno está considerado como un fenómeno muy amplio con fronteras difusas, la visión clásica lo define como una interacción debida a las diferentes electronegatividades de los átomos en el siguiente grupo:  $A-H^{\delta+} \cdots \delta^- B$ , donde el átomo de hidrógeno actúa como un puente entre los átomos A y B.<sup>35</sup> En la Figura 1.7 se muestran ejemplos de estos enlaces.



**Figura 1.7.** Detalle de los diferentes enlaces de hidrógeno supramoleculares del tipo  $O-H^{\delta+} \cdots \delta^- O$ , del tipo  $N-H^{\delta+} \cdots \delta^- O$  y del  $O-H^{\delta+} \cdots \delta^- N$ .

Normalmente estos tipos de enlaces se consideran interacciones débiles en relación con los enlaces covalentes o iónicos<sup>36</sup> pero, pese a ello, pueden clasificarse a su vez según su fortaleza como: enlaces *fuertes*, *moderados* y *débiles*,<sup>37</sup> en función de los valores del ángulo AHB, y las distancias  $H \cdots A$  y  $H \cdots B$ , tal y como se muestra en la Tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Clasificación de Jeffrey de los enlaces de hidrógeno.<sup>38</sup>

	<b>Fuerte</b>	<b>Moderado</b>	<b>Débil</b>
<b>Tipo de interacción</b> <b>A-H...B</b>	Fuertemente covalente	Mayormente electrostática	Electrostática
<b>Distancia</b>	$A-H \approx H \cdots B$	$A-H < H \cdots B$	$A-H \ll H \cdots B$
<b>H...B (Å)</b>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
<b>A...B (Å)</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
<b>Direccionalidad</b>	Fuerte	Moderada	Débil
<b>Angulo (°)</b>	175-180	>130	>90
<b>Energías de enlace (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	60-120	15-60	<15

En este contexto, los compuestos que basan su “dimensionalidad” en los enlaces de hidrógeno, son comúnmente llamados entramados de coordinación unidos por enlaces de hidrógeno; HBF (*Hydrogen-Bonded Framework*).<sup>39</sup>

<sup>34</sup> Pauling, L. J. *Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367-1401.

<sup>35</sup> a) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76; b) Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimon, L.; Chang, N.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555-1573.

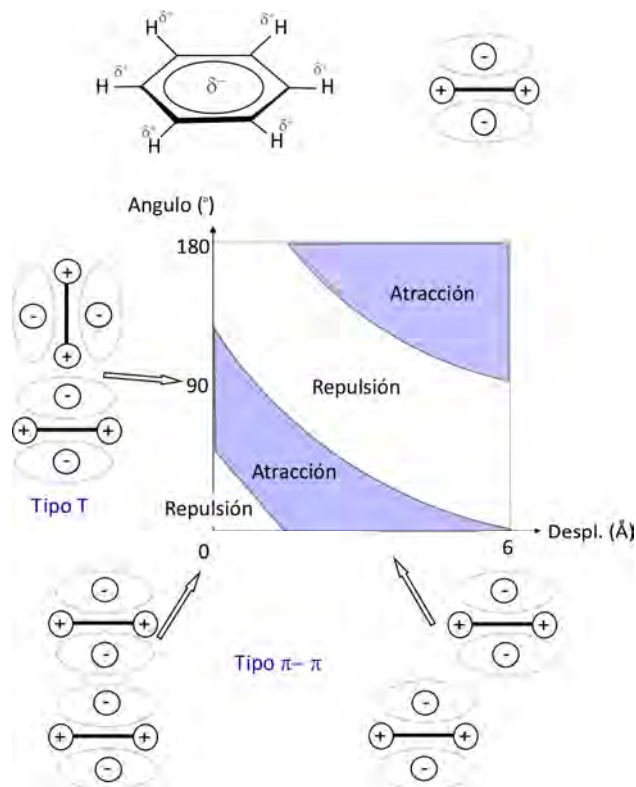
<sup>36</sup> a) Kojic-Prodic, B.; Molcanov, K. *Acta Chim.* **2008**, *55*, 692-708; b) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071-4097.

<sup>37</sup> Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

<sup>38</sup> Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York. **1997**.

- Interacciones entre anillos

Este tipo de interacción no covalente es también consecuencia de múltiples factores, siendo uno de ellos la superposición de los orbitales de tipo  $p$  en los sistemas conjugados  $\pi$ , haciéndose más fuertes conforme el número de electrones  $\pi$  se incrementa.<sup>40</sup> De este modo, el momento cuadrupolar de los anillos aromáticos del benceno puede ser visualizado como una densidad de carga negativa deslocalizada, por encima y por debajo, del plano del anillo (Figura 1.8).<sup>41</sup>



**Figura 1.8.** Distribución de cargas en un anillo aromático de benceno en función de: la posición relativa de los anillos, el ángulo y el desplazamiento de los centroides.

De nuevo, se trata de interacciones débiles que varían su carácter y fortaleza en función de su ángulo de interacción y distancia, tal y como se muestra en la Figura 1.8. De este modo, podrían definirse tres tipos de interacciones entre anillos, dos de tipo  $\pi-\pi$ , en las cuales los anillos se encuentran dispuestos paralelamente; y un tercero, en el que los anillos se encuentran posicionados de manera perpendicular. Estas últimas reciben el nombre de forma de T.<sup>42</sup>

<sup>39</sup> a) McKinlay, R. M.; Cave, G. W. V.; Atwood, J. L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 5944-5948; b) Jiang, J.-J.; Pan, M.; Liu, J.-M.; Wang, W.; Su, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10166-10173.

<sup>40</sup> Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *2*, 651-669.

<sup>41</sup> Arendorf, J.R.T.; *A study of some non-covalent functional group  $\pi$  interactions*, Tesis doctoral, University College London, 2011.

<sup>42</sup> Malone, J. F.; Murray, C. M.; Charlton, M. H.; Docherty, R.; Lavery, A. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.

- Interacciones entre anillos aromáticos y grupos X-H

Los anillos aromáticos pueden estar involucrados débilmente en enlaces de hidrógeno, ya que el anillo aromático puede actuar, en ocasiones, como grupo aceptor frente a una serie de grupos X-H (N-H, O-H o C-H) que, actúan como dadores. Pese a ser un concepto introducido en el año 1989 por Nishio y Hirota,<sup>43</sup> no ha sido muy estudiado desde los siguientes años hasta la fecha.

De este modo, tanto las interacciones del tipo C-H/ $\pi$ , como las X-H/ $\pi$ , presentarían un carácter similar a los enlaces de hidrógeno pudiéndose considerar ambos como “no-convencionales”, ya que en ellos es el carbono o el átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre (átomo X), el que actúa como dador.<sup>44</sup>

## 1.2. Propiedades y aplicaciones de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina

Los materiales porosos se agrupan normalmente según su funcionalidad y posibles aplicaciones que surgen de sus propiedades estructurales. Aunque este tipo de materiales híbridos goza de propiedades de interés, siendo conocidos por su amplia diversidad estructural o cristalinidad, obviamente éstos también presentan desventajas, como es la baja estabilidad térmica que surge del empleo de ligandos orgánicos, o la fragilidad que dicho orden conlleva.<sup>45</sup>

El hecho de estar constituidos por una estructura a base de nodos y conectores, les dota inherentemente de una practicidad en su diseño, siendo fácil controlar la estructura y su composición. De este modo, pueden limitarse en cierta manera diferentes factores, como son el tamaño del poro o la interpenetración, siempre intentando buscar un equilibrio, ya que, conectores rígidos de considerable longitud favorecen tamaños de poro mayores, pero, a su vez, fomentan la formación de redes interpenetradas que reducen el tamaño de sus cavidades. Además, es posible variar el tamaño de poro y modificar su funcionalización, mejorando la afinidad de estas cavidades respecto a las moléculas huésped.

Esto les permite ser empleados en procedimientos que requieren el uso de catalizadores heterogéneos,<sup>46</sup> o los convierte en aptos para separar moléculas de diferentes tamaños, siendo así empleados para la separación de mezclas,<sup>47</sup> o en el interior de columnas

---

<sup>43</sup> a) Nishio, M.; Hirota, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201-7245; b) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665-8701; c) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-1788.

<sup>44</sup> a) Levitt, M.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 751-754; b) Waters Marcey, L. *Curr Opin Chem Biol* **2002**, *6*, 736-741.

<sup>45</sup> Slater, A. G.; Cooper, A. I. *Science* **2015**, *348*, 988-990.

<sup>46</sup> a) Zeng, M.-H.; Feng, X.-L.; Chen, X.-M. *Dalton Trans.* **2004**, 2217-2223; b) Ma, L.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838-846; c) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061; d) Liu, B.; Jie, S.; Li, B. *Prog. Chem.* **2013**, *25*, 36-45.

<sup>47</sup> a) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982-986; b) Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnomolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 616-619; c) Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R. *Science* **2012**, *335*, 1606-1610; d) Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Remy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326-6327.

cromatografías.<sup>48</sup> Conjuntamente, el hecho de estar constituidos por elementos no pesados y formando estructuras con gran área superficial permite que se empleen en el almacenamiento de algunos gases como son el H<sub>2</sub><sup>49</sup> o el CO<sub>2</sub>,<sup>50</sup> entre otros. La posibilidad de poder separar y almacenar diferentes especies gaseosas, los ha impulsado hacia la cima en lo relativo a combatir los problemas medioambientales de la sociedad actual. De este modo, la comunidad científica ve en ellos una posible solución para acabar con los gases de efecto invernadero, problema que aún en la actualidad sigue muy presente y lamentablemente en auge.

Como nuevo reto, además de este conjunto de propiedades (porosidad, gran área superficial, posible funcionalización), se pretende adicionalmente dotar a este tipo de materiales con propiedades magnéticas u ópticas, ya que éstas son la base de los nuevos y enormes avances producidos en el campo de la nanotecnología. De este modo, se han usado en otras áreas de aplicación como son almacenamiento de datos y computación cuántica<sup>51</sup> o el diseño de nuevos conductores y superconductores.<sup>52</sup> Dentro de este grupo de propiedades magnéticas, las más interesantes son las representadas por ferromagnetismo y ferrimagnetismo, (ya que dan lugar a la magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica).

No obstante, pese a las desventajas que puedan presentar, su gran estabilidad fisicoquímica, su porosidad, su elevada área superficial, su gran diversidad topológica, y su posible funcionalización, convergen a su vez dotando a estos materiales de un gran número de utilidades, siendo prueba de ello algunos de los ejemplos que se muestran en la Figura 1.9 y en la Tabla 1.4.

---

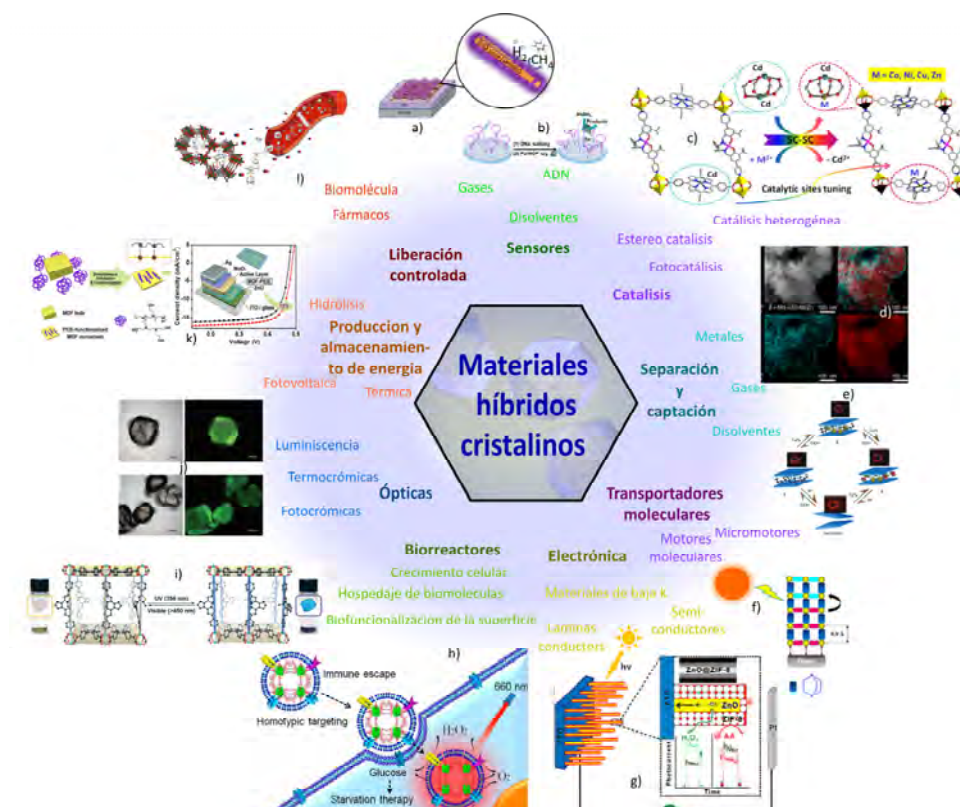
<sup>48</sup> a) Gu, Z.-Y.; Yan, X.-P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1477-1480, S1477/1-S1477/6; b) Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390-1393.

<sup>49</sup> a) Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314; b) Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Zhao, X.; Fletcher, A. J.; Fox, S.; Rossi, A. G.; Megson, I. L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K. M.; Morris, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203-1209.

<sup>50</sup> a) Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Liu, J.; Lim Jie, S.; Zou, R.; Zhao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2142-2145.; b) Venna, S. R.; Carreon, M. A. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 3-19.

<sup>51</sup> a) Doitomi, K.; Hirao, H. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2309-2317; b) Zhang, B.; Baker, P. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wang, Z.; Su, S.; Zhu, D.; Pratt, F. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 122-125.

<sup>52</sup> Zhang, X.; Zhou, Y.; Cui, B.; Zhao, M.; Liu, F. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6166-6170.



**Figura 1.9.** Algunas de las aplicaciones de los materiales porosos en los diferentes campos de aplicación son: a) sensores de gases ( $H_2$  y  $CH_4$ ),<sup>53</sup> b) biosensores de ADN,<sup>54</sup> c) catalizadores heterogéneos,<sup>55</sup> d) intercambiadores metálicos,<sup>56</sup> e) intercambiadores de disolventes,<sup>57</sup> f) transportadores moleculares,<sup>58</sup> g) materiales semiconductores,<sup>59</sup> h) biorreactores en biomedicina,<sup>60</sup> i) materiales fotocromáticos,<sup>61</sup> j) materiales luminiscentes,<sup>62</sup> k) sistemas fotovoltaicos<sup>63</sup> y l) sistemas de liberación controlada de fármacos.<sup>64</sup>

<sup>53</sup> Drobek, M.; Kim, J.-H.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Julbe, A.; Kim, S. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8323-8328.

<sup>54</sup> Yan, T.; Zhu, L.; Ju, H.; Lei, J. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 14493-14499.

<sup>55</sup> Li, J.; Fan, Y.; Ren, Y.; Liao, J.; Qi, C.; Jiang, H. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1203-1212.

<sup>56</sup> Santaclara, J. G.; Olivos-Suarez, A. I.; Gonzalez-Nelson, A.; Osadchii, D.; Nasalevich, M. A.; van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Sheveleva, A. M.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Murray, A. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Gascon, J. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 8963-8967.

<sup>57</sup> Wu, C.-D.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1958-1961.

<sup>58</sup> Goswami, S.; Chen, M.; Wasielewski, M. R.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 34409-34417.

<sup>59</sup> Zhan, W.-W.; Kuang, Q.; Zhou, J.; Kong, X.; Xie, Z.; Zheng, L. J. *Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926-1933.

<sup>60</sup> Li, S.-Y.; Cheng, H.; Xie, B.-R.; Qiu, W.-X.; Zeng, J.-Y.; Li, C.-X.; Wan, S.-S.; Zhang, L.; Liu, W.-L.; Zhang, X.-Z. *ACS Nano* **2017**, *11*, 7006-7018.

<sup>61</sup> Mehlana, G.; Bourne, S. A. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4238-4259.

<sup>62</sup> Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.

<sup>63</sup> Xing, W.; Ye, P.; Lu, J.; Wu, X.; Chen, Y.; Zhu, T.; Peng, A.; Huang, H. J. *Power Sources* **2018**, *401*, 13-19.

<sup>64</sup> Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubanck, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R.; *Nat. Soc. Rev.* **2010**, *9*, 172-178.

**Tabla 1.4.** Campos de aplicación de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina.

Campo	Aplicación
Medio ambiente	Adsorción de gases de efecto invernadero <sup>65</sup> Adsorción de contaminantes <sup>66</sup>
Biosanitario	Biorreactores <sup>67</sup> Liberación controlada de fármacos <sup>68</sup> Diagnóstico médico <sup>69</sup>
Tecnológico	Sensores <sup>70</sup> Materiales ópticos <sup>71</sup> Almacenamiento de masa y energía <sup>72</sup> Dispositivos electrónicos <sup>73</sup>
Industrial	Separación y purificación de mezclas <sup>74</sup> Catálisis <sup>75</sup>

### 1.3. Clasificación de los materiales porosos híbridos de naturaleza cristalina

Existen varios criterios de clasificación, los cuales se basan bien en el comportamiento del edificio cristalino, o en sus componentes fundamentales. Estos modos de clasificación, se detallan en orden cronológico, siendo el último de ellos, el más extendido y empleado.

#### 1.3.1. Según la conectividad del centro metálico

Los primeros intentos de clasificación de estos compuestos se basan en una notación empleada únicamente en redes tridimensionales. La notación de Wells se definió en 1977<sup>76</sup> basándose en la conectividad del nodo metálico. Se expresa en términos de  $(n, p)$ ; donde  $p$  es el número de conexiones adyacentes y  $n$  el número de nodos próximos en un radio cercano. Así, en una red de topología  $(6,3)$ , como la que se muestra en la Figura 1.10, el

<sup>65</sup> a) Tang, J.-Y.; Luo, J.-S.; Lu, S. *Polymer Bulletin* **2017**, *8*, 86-95; b) Li, J.-R.; Ma, Y.-G.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J.-M.; Jeong, H.-K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H.-C. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791-1823; c) McDonald, T. M.; Mason, J. A.; Kong, X.; Bloch, E. D.; Gygi, D.; Dani, A.; Crocella, V.; Giordanino, F.; Odoh, S. O.; Drisdell, W. S.; Vlasisvljevich, B.; Dzubak, A. L.; Poloni, R.; Schnell, S. K.; Planas, N.; Lee, K.; Pascal, T.; Wan, L. F.; Prendergast, D.; Neaton, J. B.; Smit, B.; Kortright, J. B.; Gagliardi, L.; Bordiga, S.; Reimer, J. A.; Long, J. R. *Nature* **2015**, *519*, 303-308.

<sup>66</sup> a) Dias, E. M.; Petit, C. J. *Mater. Chem.* **2015**, *3*, 22484-22506; b) Zuhra, Z.; Zhao, Z.; Qin, L.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Ali, S.; Tang, F.; Ping, E. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 1623-1632.

<sup>67</sup> Li, S.-Y.; Cheng, H.; Xie, B.-R.; Qiu, W.-X.; Zeng, J.-Y.; Li, C.-X.; Wan, S.-S.; Zhang, L.; Liu, W.-L.; Zhang, X.-Z. *ACS Nano* **2017**, *11*, 7006-7018.

<sup>68</sup> Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y. J. *Med. Chem.* **2014**, *57*, 5679-5685.

<sup>69</sup> a) Taylor, K. M. L.; Rieter, W. J.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358-14359; b) Rowe, M. D.; Thamm, D. H.; Kraft, S. L.; Boyes, S. G. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 983-993.

<sup>70</sup> Gharib, M.; Safarifar, V.; Morsali, A. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *42*, 112-118.

<sup>71</sup> Mingabudinova, L. R.; Vinogradov, V. V.; Milichko, V. A.; Hey-Hawkins, E.; Vinogradov, A. V. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5408-5431.

<sup>72</sup> Li, S.-L.; Xu, Q. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1656-1683.

<sup>73</sup> Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994-6010.

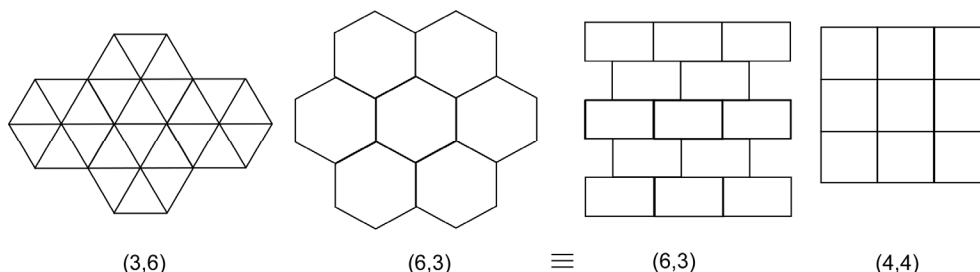
<sup>74</sup> Ren, X.-Y.; Sun, T.-J.; Hu, J.-I.; Wang, S.-D. *Xiandai Huagong* **2015**, *35*, 23-27.

<sup>75</sup> Kathalikkattil, A. C.; Babu, R.; Tharun, J.; Roshan, R.; Park, D.-W. *Catal. Surv. Asia* **2015**, *19*, 223-235.

<sup>76</sup> Wells, A. F. *Wiley Monographs in Crystallography Series: Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley, New York, **1977**, 268.

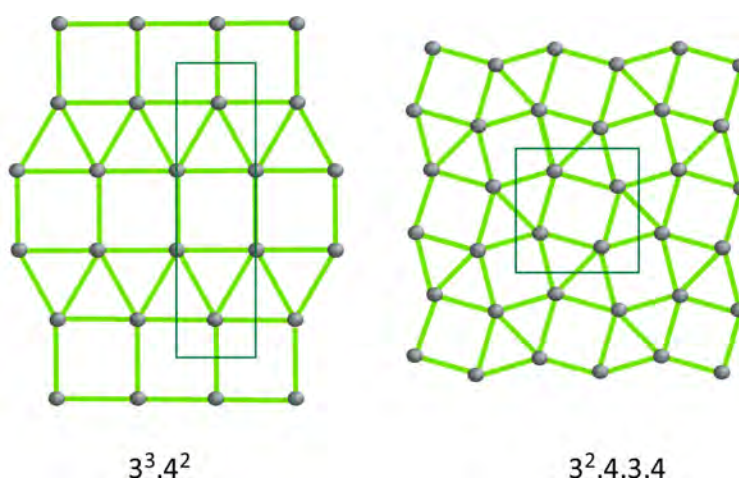


número seis indicaría el número de vértices, mientras que el número tres indicaría cuántos de ellos rodean a cada vértice. De esta manera, las redes representadas en la figura serían geoméricamente diferentes, pero topológicamente idénticas. Por ello, esta notación únicamente puede aplicarse en redes simples, como información adicional, mientras que para aquellas más complejas sería conveniente el uso de otra notación que tuviera en cuenta las conexiones colineales.



**Figura 1.10.** Ejemplos de algunas de las diferentes geometrías posibles de la notación de Wells: (3,6), (6,3) y (4,4).

Cuando esta terminología resulta imprecisa, se emplea también la notación de Schläfli, definida por Blatov y col.<sup>77</sup> Para esta notación, se definen anillos como circuitos cortos cerrados, en los cuales no existen posibles simplificaciones para cada ángulo y vértice (Figura 1.11). Esta notación se representa para una red con vértices  $n$ -coordinados del modo:  $A^a B^b \dots$ , donde  $a$  es el número de ciclos de tipo A,  $b$  el número de ciclos de tipo B, ... y  $a+b+\dots=n(n-1)/2$ , en torno a un nodo.



**Figura 1.11.** Representación esquemática de dos redes periódicas junto con su notación de Schläfli.

<sup>77</sup> a) Blatov, V. A.; O'Keeffe, M.; Proserpio, D. M. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44-48; b) Natarajan, S.; Mahata, P. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2304-2318.

### 1.3.2. Según la respuesta del edificio cristalino

En 1998, Kitagawa y Kondo<sup>78</sup> expusieron que, factores como la temperatura o la luz, pueden provocar en estos materiales la eliminación o reemplazo de las moléculas huésped presentes en el interior del entramado. Estos materiales pueden comportarse de diferentes formas frente a este estímulo, clasificándose, por tanto, como materiales de 1ª generación, 2ª generación o 3ª generación (Figura 1.12).

**Materiales de 1ª generación:** Se trata de aquellos en los que el edificio cristalino colapsa tras eliminar las moléculas huésped de sus cavidades. Este colapso puede ser o no reversible dependiendo del compuesto. Un ejemplo de este tipo de materiales es el compuesto  $[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{CPT})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2(\text{DMA})_5 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ , el cual colapsa tras la deshidratación.<sup>79</sup>

**Materiales de 2ª generación:** Se trata de estructuras rígidas cuyo edificio cristalino no se altera con la pérdida del disolvente o ante el intercambio molecular, manteniendo íntegramente su cristalinidad. Un ejemplo de este tipo de materiales es el compuesto  $\{[\text{Zn}(\text{bdc})(\text{dpds})] \cdot 0.62(\text{MeOH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ ,<sup>80</sup> el cual presenta una porosidad permanente tras la eliminación de las moléculas de cristalización, tanto de agua como de metanol.

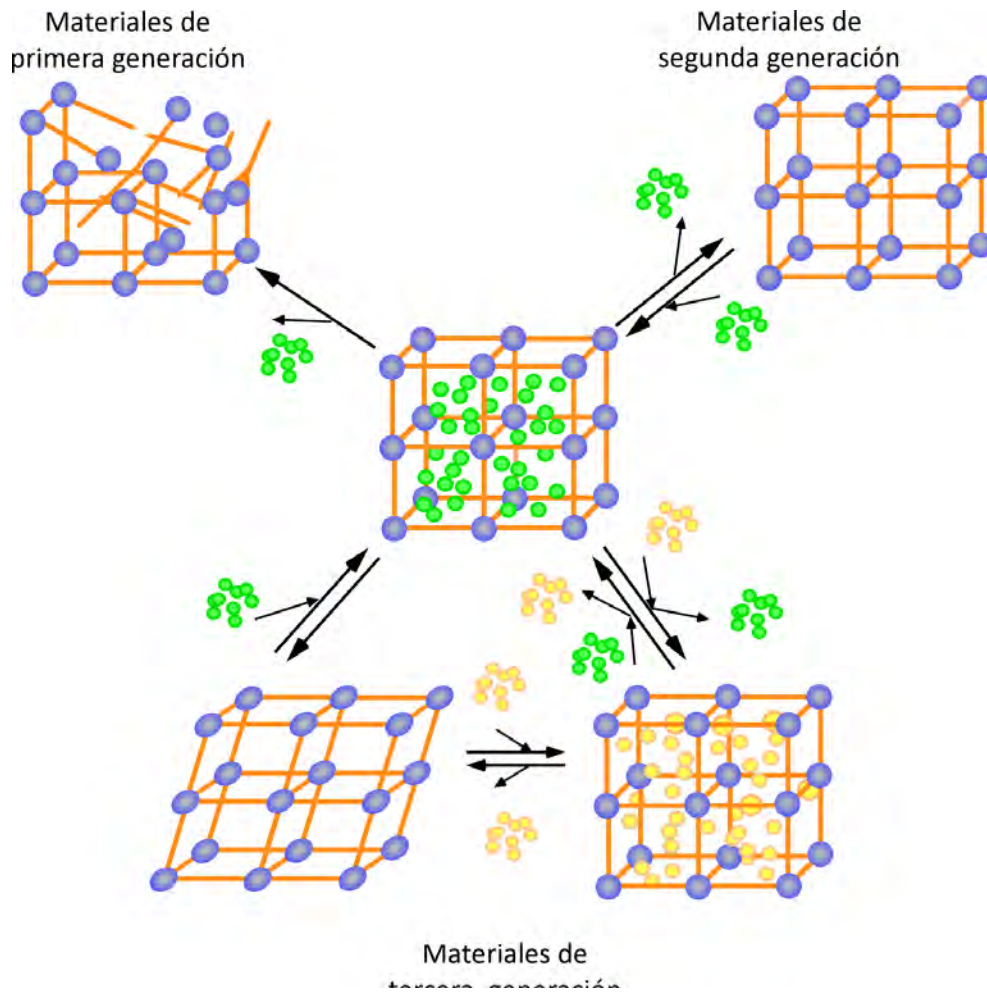
**Materiales de 3ª generación:** Se trata de estructuras flexibles. Éstas responden adaptándose a estímulos externos, como es la eliminación de moléculas huésped, variaciones en la presión o temperatura, cambios en la luz, en el campo magnético o en el eléctrico. Un ejemplo de este tipo de materiales es el compuesto  $[\text{Zn}(\text{hfipbb})(\text{bpt})]_n \cdot n(\text{DMF})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ,<sup>81</sup> el cual reacciona de una manera flexible tras la eliminación del disolvente de sus poros, resultando de este proceso y de la adición de diferentes disolventes, cuatro fases diferentes:  $[\text{Zn}(\text{hfipbb})(\text{bpt})]_n \cdot n(\text{EtOH})_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{hfipbb})(\text{bpt})]_n \cdot n(\text{DCM})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{Zn}(\text{hfipbb})(\text{bpt})]_n \cdot n(\text{DMA})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})_2$ , y  $[\text{Zn}(\text{hfipbb})(\text{bpt})]_n \cdot n(\text{H}_2\text{O})_3$ .

<sup>78</sup> Kitagawa, S.; Kondo, M. *Bull. Chem. Soc.* **1998**, *71*, 1739-1753.

<sup>79</sup> Ye, Y.; Chen, S.; Chen, L.; Huang, J.; Ma, Z.; Li, Z.; Yao, Z.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Xiang, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30912-30918.

<sup>80</sup> Wang, C.-C.; Sheu, G.-B.; Ke, S.-Y.; Shin, C.-Y.; Cheng, Y.-J.; Chen, Y.-T.; Cho, C.-H.; Ho, M.-L.; Chen, W.-T.; Liao, R.-H.; Lee, G.-H.; Sheu, H.-S. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1264-1272.

<sup>81</sup> Chatterjee, N.; Oliver, C. L. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7570-7578.



**Figura 1.12.** Representación esquemática de materiales tipo MOF, según la clasificación de Kitagawa y Kondo.

### 1.3.3. Según la dimensionalidad de sus componentes

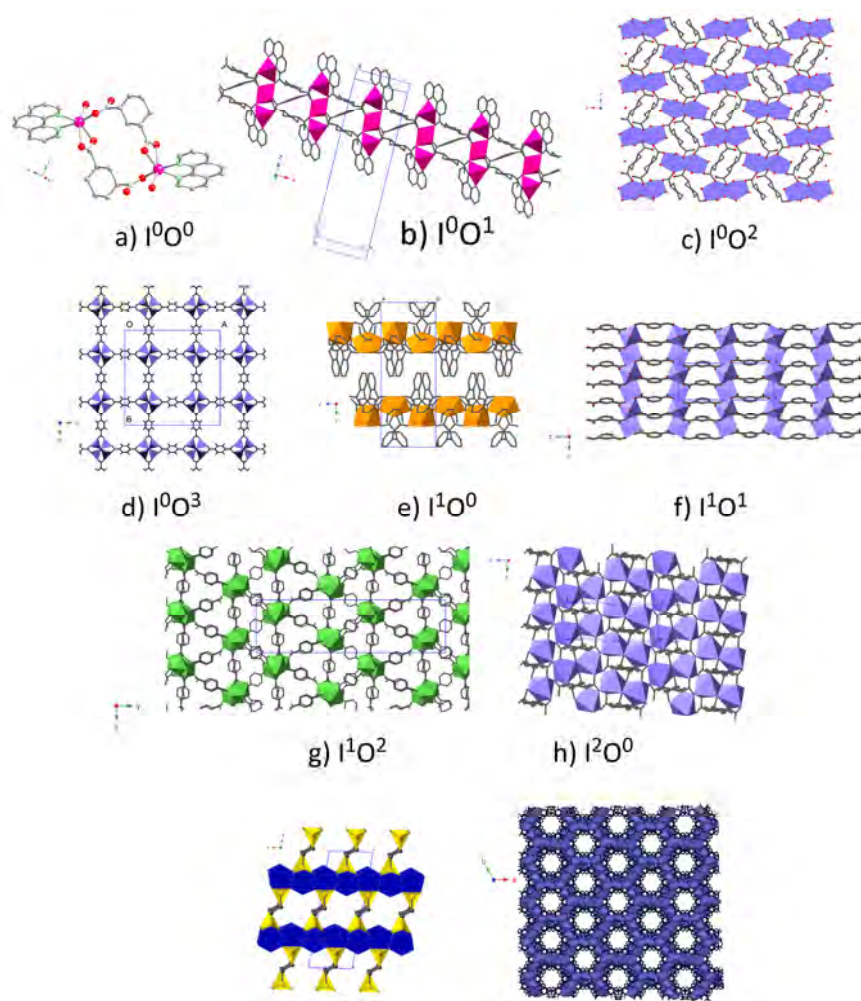
Este tipo de compuestos híbridos, también puede clasificarse según la dimensionalidad que generen sus componentes, es decir, la parte orgánica y la inorgánica. En la siguiente tabla (Tabla 1.5) se muestra la clasificación propuesta por Rao y col.<sup>82</sup> en el año 2008. En esta clasificación, el término  $m$  representan la dimensionalidad otorgada al entramado por el ligando orgánico y, el término  $n$ , representará la dimensionalidad inorgánica. Finalmente, la dimensionalidad total del entramado vendrá representada como el conjunto de los dos términos,  $l^n O^m$ .

<sup>82</sup> Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. J. *Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 159801-159801.

**Tabla 1.5.** Clasificación de los materiales híbridos inorgánico-orgánicos según la dimensionalidad de sus constituyentes.

		Dimensionalidad Inorgánica				
		$I^n$				
Dimensionalidad Metal-Orgánica	$O^m$	0	1	2	3	
		$I^0O^0$	Complejo molecular	$I^1O^0$ Cadena. Material híbrido	$I^2O^0$ Capa. Material híbrido	$I^3O^0$ 3D. Material híbrido
		$I^0O^1$	Cadena. Polímero de coordinación	$I^1O^1$ Capa. Material híbrido	$I^2O^1$ 3D. Material híbrido	
		$I^0O^2$	Capa. Polímero de coordinación	$I^1O^2$ 3D. Material híbrido		
		$I^0O^3$	3D. Polímero de coordinación			

De este modo, el primer grupo denominado como  $I^0O^0$ , se trata de una familia de complejos moleculares con conectividad 0 en sus dos componentes, es decir de entidades aisladas, tal y como se muestra en la Figura 1.13. El resto de las entidades reflejadas en la primera columna ( $I^0O^1$ ,  $I^0O^2$ ,  $I^0O^3$ ) consiste en diferentes familias de polímeros de coordinación, con dimensionalidad entre 1 y 3. Las entidades de la segunda columna,  $I^1O^0$ ,  $I^1O^1$ ,  $I^1O^2$ , son materiales híbridos, de nuevo con dimensionalidad resultante de entre 1 y 3, pero en la cual la conectividad adquirida por la parte inorgánica le otorga una dimensionalidad mínima de 1D. Lo mismo ocurriría para los materiales híbridos recogidos en la tercera y cuarta columna en la que la dimensionalidad mínima sería 2 y 3, respectivamente.



**Figura 1.13.** a) Estructura de tipo  $I^0O^0$ :  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(1,3\text{-CHDC})(1,10\text{-phen})]$ ; <sup>83</sup> b) estructura de tipo  $I^0O^1$ :  $[\text{Mn}_3(1,3\text{-CHDC})_3(1,10\text{-phen})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>83</sup> c) estructura de tipo  $I^0O^2$ :  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2((1,3\text{-CHDC}))] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>84</sup> d) estructura de tipo  $I^0O^3$ :  $[\text{Zn}_4\text{O}(1,4\text{-BDC})_2] \cdot x\text{Solv}$ ; <sup>84</sup> e) estructura de tipo  $I^1O^0$ :  $[\text{Nd}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)]$ ; <sup>85</sup> f) estructura de tipo  $I^1O^1$ :  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2((1,3\text{-CHDC}))]$ ; <sup>86</sup> g) estructura de tipo  $I^1O^2$ :  $[\text{La}_3(1,4\text{-HCHDC})_2(1,4\text{-BDC})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; <sup>87</sup> h) estructura de tipo  $I^2O^0$ :  $[\text{Cd}(1,2\text{-CHDC})]$ ; <sup>83</sup> i) estructura de tipo  $I^2O^1$ :  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PO}_3)]$ ; <sup>88</sup> j) estructura de tipo  $I^3O^0$ :  $[\text{Ni}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . <sup>89</sup>

<sup>83</sup> Thirumurugan, A.; Avinash, M. B.; Rao, C. N. R. *Dalton Trans* **2006**, *1*, 221-228.

<sup>84</sup> Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

<sup>85</sup> Thirumurugan, A.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3852-3858.

<sup>86</sup> Jiang, J.-J.; Pan, M.; Liu, J.-M.; Wang, W.; Su, C.-Y. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10166-10173.

<sup>87</sup> Rao, K. P.; Thirumurugan, A.; Rao, C. N. R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3193-3201.

<sup>88</sup> Merrill, C. A.; Cheetham, A. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 278-284.

<sup>89</sup> Vaidhyanathan, R.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R. *Dalton Trans.* **2003**, *8*, 1459-1464.

### 1.3.4. Según la dimensionalidad del edificio cristalino

Este tipo de compuestos también puede clasificarse según la dimensionalidad del edificio cristalino<sup>90</sup> en materiales: 0D, 1D, 2D o 3D. Se trata de la clasificación más extendida en este campo dentro de la comunidad científica. Según este criterio, las estructuras 0D son entramados en los que las diferentes entidades formadas por el metal y el ligando se extienden en el espacio gracias a interacciones de tipo electrostático, enlaces de hidrógeno,  $\pi$ - $\pi$  o van der Waals. Por el contrario, las 3D se extienden infinitamente en las tres direcciones del espacio gracias a los enlaces metal-ligando. Las 1D y 2D son estructuras cristalinas intermedias entre estos dos extremos dentro de esta clasificación. Existen en la bibliografía diversos y variados ejemplos de todas ellas.

Como ejemplos de entidades discretas pueden citarse los compuestos como  $[\text{Ag}(\text{dmapym})_2(\text{ox})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}]^{91}$  o bien el  $[\text{Co}(\text{Hcpoa})_2(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{92}$ . Estos entramados se extienden en el espacio gracias a los enlaces de hidrógeno formados entre la molécula de agua y, en el primer caso, entre el ligando carboxílico y, en el segundo, con el ligando piridínico. Una prueba clara de la gran variabilidad topológica que presentan estos compuestos, se encuentra en la publicación de Zhuang<sup>92</sup> y col. donde se recogen compuestos con diferentes dimensionalidades partiendo del mismo conector. De este modo, podemos señalar como compuestos monodimensionales, el  $[\text{Co}(\text{Hcpoa})_2(4,4'\text{-bpy})_2]$  y el  $[\text{Co}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot[\text{Co}(\text{cpoa})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{92}$ . Como ejemplos de estructuras bidimensionales se describen los compuestos:  $[\text{Ag}(\text{mapym})(\text{suc})_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]^{91}$ ,  $[\text{Ag}_2(\text{mapym})_2(\text{glu})\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]^{91}$ ,  $[\text{Ni}(\text{cpoa})(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]^{92}$ ,  $[\text{Zn}_2(\text{cpoa})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})]^{92}$  y  $[\text{Zn}(\text{cpoa})(\text{bpe})_{0.5}]\cdot 0.5(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})^{92}$ .

Sin embargo, los entramados más significativos son los tridimensionales, dado que generalmente presentan mayor estabilidad. Los compuestos  $[\text{Ag}_2(\text{mapym})_2(\text{ipa})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{91}$ ,  $[\text{Zn}(\text{cpoa})(\text{bpe})_{0.5}]\cdot 0.5(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH})^{92}$  y  $[\text{Co}(\text{cpoa})(\text{bpe})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}^{92}$  son ejemplos de ellos.

Dentro de este grupo de compuestos tridimensionales, los más conocidos son el grupo de MOFs publicado por Yaghi y col., es decir los compuestos MOF-5,<sup>93</sup> MOF-74<sup>94</sup> o MOF-177<sup>95</sup> (Figura 1.14) consistentes en unidades tetranucleares de iones Zn unidos por ligandos dicarboxilato; los HKUST (*Hong Kong University of Science and Technology*) obtenidos por el grupo de Williams<sup>96</sup> consistentes en unidades dinucleares de iones Cu y ligandos tetracarboxilato; y los MIL (*Materials of Institut Lavoisier*) del grupo de Férey,<sup>97</sup> formados por trímeros de Cr y ligandos tetracarboxilato.

<sup>90</sup> Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.

<sup>91</sup> Sun, D.; Zhang, N.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3699-3709.

<sup>92</sup> Zhuang, W.; Zheng, X.; Li, L.; Liao, D.; Ma, H.; Jin, L. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 653-667.

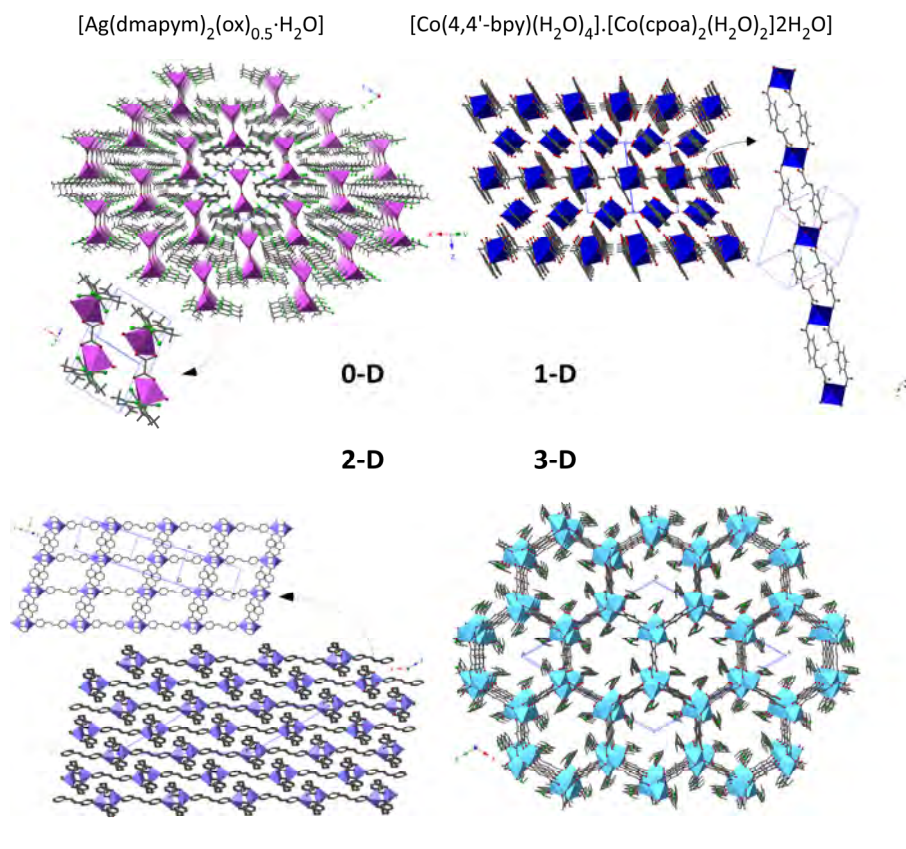
<sup>93</sup> Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, M. *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

<sup>94</sup> Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469-472.

<sup>95</sup> Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553-8557.

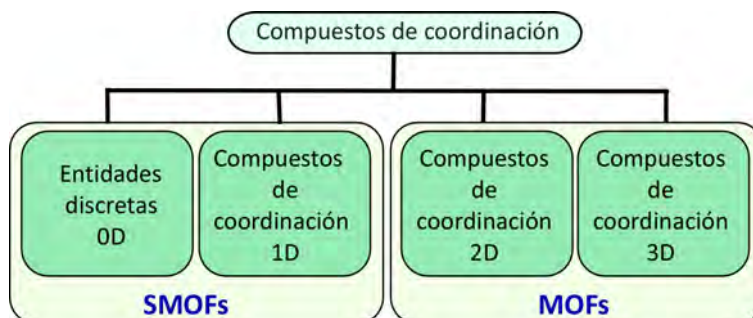
<sup>96</sup> Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.

<sup>97</sup> Sassoey, C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Taulelle, F. *Chem. Commun.* **2000**, 943-944.



**Figura 1.14.** Representación de la estructura cristalina de compuestos cero (0D)<sup>91</sup>, mono (1D)<sup>92</sup>, di (2D)<sup>92</sup> y tridimensionales (3D).<sup>94</sup>

En este contexto Batten y col.<sup>25</sup> presentaron una clasificación más estricta del término MOF dentro de este tipo de compuestos de coordinación, basándose en los términos definidos por O’Keeffe, distinguiendo tres grupos: las unidades discretas, los compuestos de coordinación monodimensionales, y las estructuras 2D y 3D, que serán las estrictamente denominadas MOF (Figura 1.15).

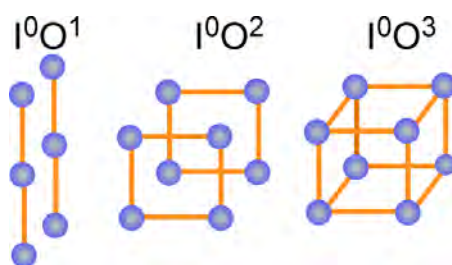


**Figura 1.15.** Clasificación de los compuestos de coordinación según Batten y col.<sup>25</sup> y su correspondencia con la definición de los materiales híbridos tipo SMOF y MOF.

## 1.4. Diseño y síntesis

Dada la definición de este tipo de materiales, parece lógico que el diseño de los mismos recaiga directamente sobre sus componentes: la parte orgánica y la metálica, conociéndose también como “*Building Blocks Units*” (BBUs) o bloques de construcción. El diseño de estos materiales con el objetivo de alcanzar las propiedades deseadas presenta dos posibles enfoques.

El primero de ellos se cimienta en el trabajo de Wells,<sup>76</sup> el cual se basaba en estos nodos para clasificar y nombrar los entramados tridimensionales y, a partir de él, se puede plantear un enfoque tipo nodo-espaciador para el diseño de este tipo de materiales,<sup>98</sup> de modo que el entramado se simplifica considerándose estos centros metálicos como nodos capaces de coordinar los diferentes ligandos orgánicos. Los ligandos se suponen segmentos lineales de carbono (espaciadores) con diferentes grupos funcionales terminales, que, gracias a las diferentes coordinaciones y geometrías nodales, permitirán los entramados de diferente dimensionalidad (Figura 1.16).



**Figura 1.16.** Representación simplificada de un MOF  $1^0O^1$ ,  $1^0O^2$  y  $1^0O^3$ .

El segundo enfoque tiene en cuenta las geometrías de las BBU<sup>99</sup> y representa las redes como poliedros o polígonos sujetos por sus vértices, recibiendo el acrónimo VLPP (*Vertex-Linked Polygons or Polyhedra*).<sup>100</sup> Desde esta última perspectiva puede apreciarse con mayor claridad, la relación geométrica existente entre las diferentes BBU. (Figura 1.17).

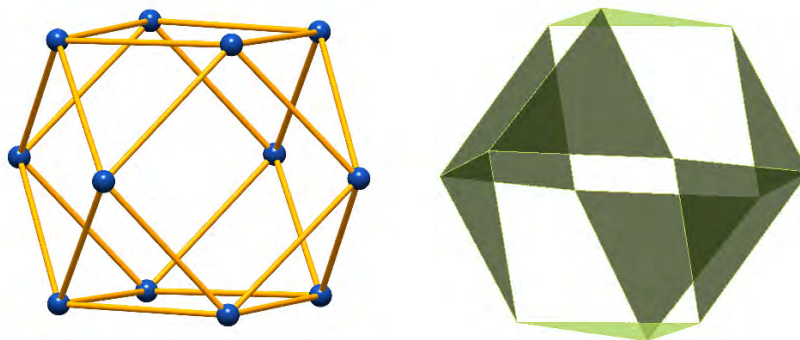
De estos dos enfoques se concluye que el análisis topológico para el diseño de este tipo de materiales consiste en la simplificación de la red polimérica al máximo, omitiendo átomos o grupos de átomos que no participan en la conectividad.

<sup>98</sup> Robson, R. *Dalton* **2000**, *21*, 3735-3744.

<sup>99</sup> Moulton, B.; Lu, J.; Mondal, A.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **2001**, *9*, 863-864.

<sup>100</sup> Lu, J.; Mondal, A.; Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2113-2116.





**Figura 1.17.** A la izquierda se visualiza una estructura de tipo 0D-*nanoball*<sup>101</sup> representada en modo nodo espaciado y, a la derecha, en modo VLPP.

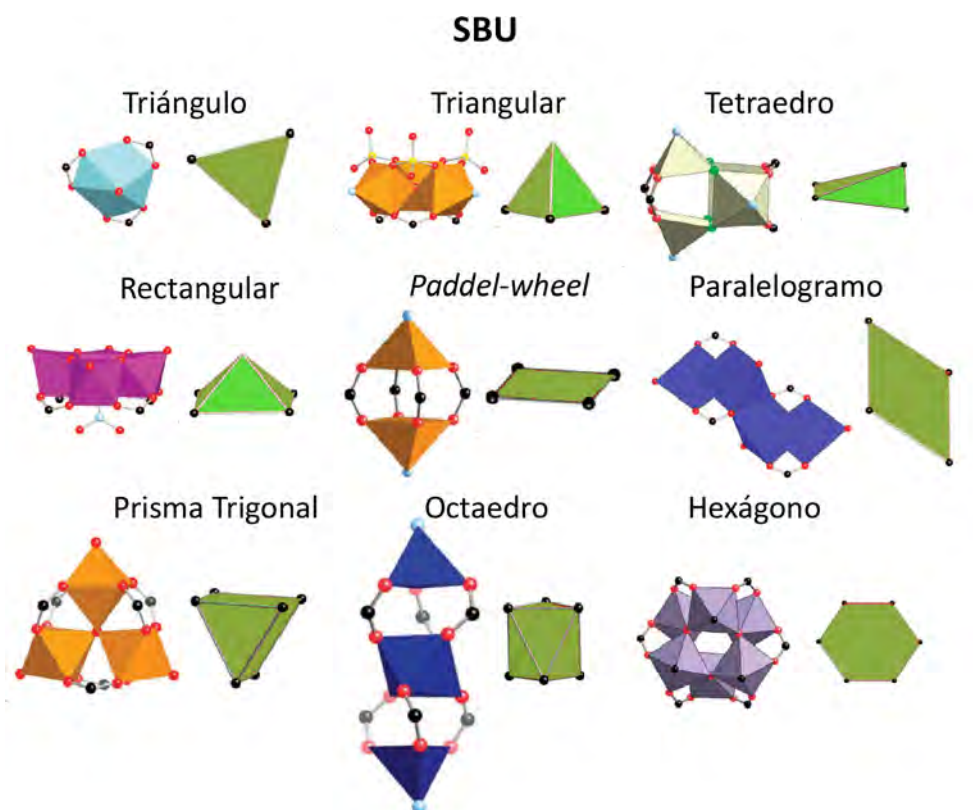
#### 1.4.1. Características del centro metálico

Los dos enfoques, nodo-espaciador y la VLPP, que facilitan el diseño de este tipo de estructuras, descuidan las características del centro metálico, ya que éstas no ponen de manifiesto si se trata de un único centro metálico o si, por el contrario, se trata de una combinación de ellos para formar un clúster. En el año 2001, Yaghi y col.<sup>102</sup> extendieron el uso del término unidades de construcción secundarias (*Secondary Building Units*, SBUs), ya empleado para describir la estructura de las zeolitas, a la descripción de los MOF, con el cual se analizan las características de estos nodos. En la Figura 1.18 se muestran algunos ejemplos de ellas al enlazar el metal con los ligandos carboxilato y, en esta imagen, se puede visualizar el gran número de SBUs que pueden existir y su gran diversidad estructural. El uso de estas SUB permite aportar mayor predictibilidad a los materiales híbridos, controlando la conectividad de sus nodos.<sup>103</sup>

<sup>101</sup> Li, J.-R.; Zhou, H.-C. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 893-898.

<sup>102</sup> Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247.

<sup>103</sup> Kalmutzki Markus, J.; Hanikel, N.; Yaghi Omar, M. *Sci Adv* **2018**, *4*, eaat9180.



**Figura 1.18.** Ejemplos de algunas de las diferentes SBU formadas por clúster metálicos con ligandos carboxilato, junto con las geometrías de las SUB y sus puntos de extensión (resaltadas en verde y negro, respectivamente).<sup>106</sup>

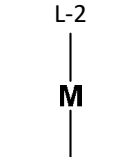
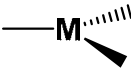

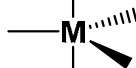

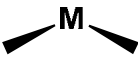
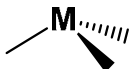

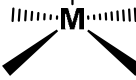


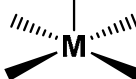
Estas SUB están íntimamente relacionadas con el metal y su valencia, ya que el elemento en sí puede presentar varias geometrías de coordinación posibles, tal y como se muestra en la Tabla 1.6. Así, en lo referente a la síntesis de estos materiales porosos, la tendencia más extendida dentro de la comunidad científica es el empleo de metales de transición,<sup>104</sup> sin embargo, aunque menos común, también se da el uso de lantánidos.<sup>105</sup> Además, desde un punto de vista magnético, los iones de la primera serie de transición resultan de interés ya que, a pesar de no presentar anisotropía magnética, al poseer los electrones en orbitales más externos, las interacciones magnéticas que presentan son generalmente más fuertes.<sup>106</sup> Además, muestran números más bajos de coordinación, lo que facilita la predicción de la estructura final.

<sup>104</sup> Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.

<sup>105</sup> a) Qiu, S.; Zhu, G. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891-2911; b) Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926-940.

<sup>106</sup> Kurmoo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353-1379.

**Tabla 1.6.** Alguno de los posibles modos de coordinación de los metales.

2	3	4	5	6
L-2 	TP-3 	T-4 	BPT-5 	OC-6 
vT-2 	vT-3 	SP-4 	SPY-5 	TPR-6 
		SS-4 	vOC-5 	

L-2 = Lineal; vT-2 = divacante tetraédrica; TP-3 = trigonal plana; vT-3 = vacante tetraédrica; T-4 = plano cuadrada; SP-4 = tetraédrica; SS-4 = disfenoide o balancín; BPT-5 = bipirámide trigonal; SPY-5 = pirámide cuadrada; vOC-5 = vacante octaédrica; OC-6 = octaédrica; TRP-6= prisma trigonal.

#### 1.4.2. Características de los ligandos orgánicos

La dimensionalidad y geometría de sus constituyentes orgánicos tendrán también una relación directa con la topología de la red resultante y, la funcionalidad de los ligandos, determinará la fortaleza de los enlaces de coordinación formados. Los ligandos orgánicos más comunes son aquellos que presentan átomos N o O-dadores<sup>107</sup> siendo, entre ellos, el más conocido, el ligando neutro 4,4'-bipiridinina.<sup>108</sup> En la Figura 1.19 se muestran los principales conectores de este tipo más empleados.

Al igual que en los metales, estos ligandos también son de interés desde un punto de vista magnético, ya que los derivados biperidínicos pueden sufrir el fenómeno denominado *spin-crossover*.<sup>109</sup> Adicionalmente, el uso de ligandos multidentados como los ligandos carboxílicos, no solo aportaría más rigidez al entramado, sino que también aumentaría el acoplamiento. Esta rigidez, viene asociada a su capacidad para agregar iones metálicos en forma de clúster, mediante enlaces de tipo M-O-C fijando el entramado. Parece lógico pensar que el empleo de ligandos largos y, por lo tanto, flexibles, podría ser una técnica apropiada para aumentar el tamaño de poro. Sin embargo, como ya se ha comentado, el empleo de éstos puede ser contraproducente, ya que, en lugar de cavidades de mayor tamaño con disolvente en su interior, puede favorecerse la formación de redes

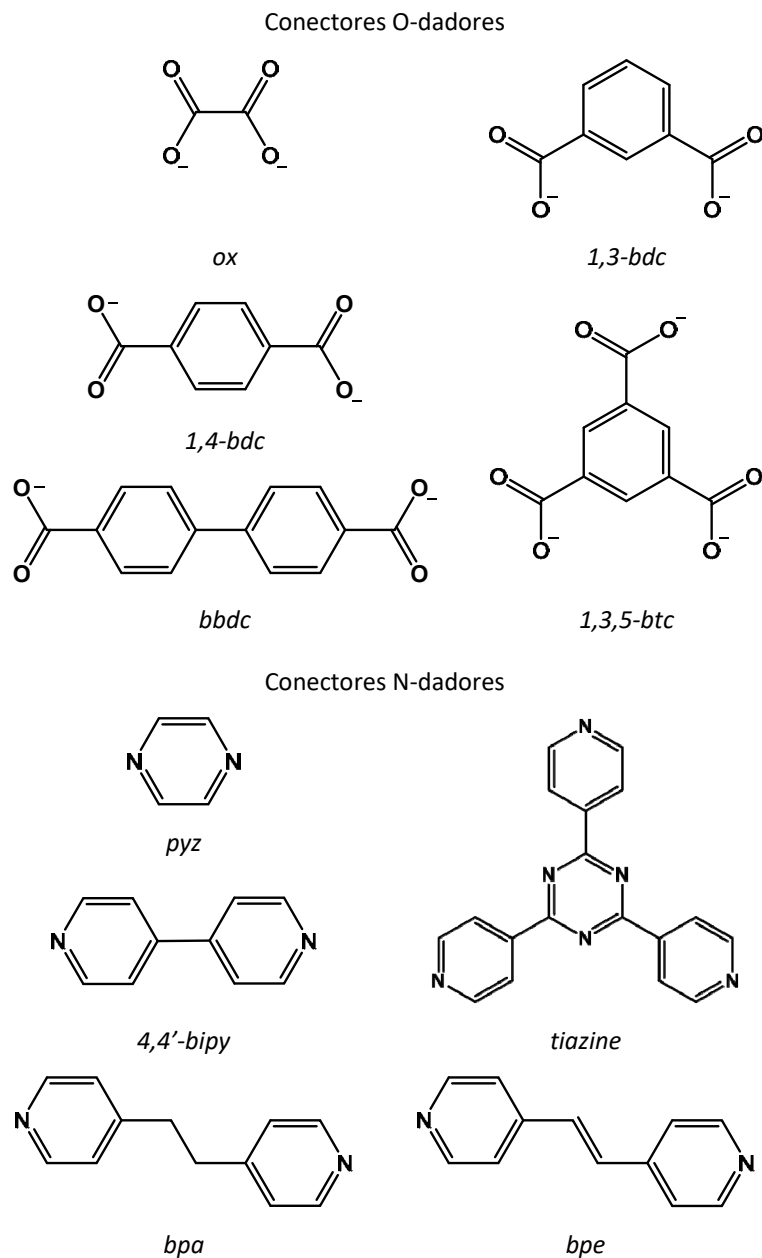
<sup>107</sup> Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247; b) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.

<sup>108</sup> a) Wang, C.; deKrafft, K. E.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211-7214; b) Zhao, X.; Liang, D.; Liu, S.; Sun, C.; Cao, R.; Gao, C.; Ren, Y.; Su, Z. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7133-7138.

<sup>109</sup> Le Guennic, B.; Matouzenko, G. S.; Borshch, S. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3020-3023.

interpenetradas. Este fenómeno de interpenetración, reduciría notablemente la capacidad del poro.

Es importante destacar que los diferentes disolventes empleados también influirán en la rigidez del entramado, ya que éstos permiten formar enlaces de hidrógeno que le aportarán una estabilidad adicional a la red cristalina.



**Figura 1.19.** Principales conectores N y O-dadores empleados, junto con una de sus posibles abreviaturas.

### 1.4.3. Métodos de síntesis y modificaciones postsintéticas

En la actualidad, los métodos de síntesis de estos materiales se pueden englobar dentro de dos grupos: los métodos convencionales, y los no convencionales o alternativos.<sup>110</sup> En este contexto, el término convencional se emplea para hacer referencia a la clase de aporte energético, refiriéndose, en este caso, al tipo de calentamiento por convección. Puede intuirse que este tipo de compuestos, dada su estabilidad térmica, generalmente no son sintetizados a temperaturas muy elevadas. Dentro de los convencionales podemos encontrar los métodos solvotermales<sup>111</sup> en los que se lleva a cabo la síntesis en recipientes cerrados lo que induce un aumento de presión, mientras que los no solvotermales, como su nombre indica, se llevan a cabo a presión atmosférica, con temperaturas de reacción que van desde temperatura ambiente, hasta la de ebullición del disolvente.

En relación a los métodos alternativos existentes podrían destacarse, por ejemplo, el calentamiento por ultrasonidos<sup>112</sup> o por microondas<sup>113</sup>. Éstos reducen notablemente el tiempo de reacción respecto a la síntesis clásica solvothermal. Sin embargo, tiempos más cortos de cristalización tienen consecuencias en el tamaño y calidad de los cristales obtenidos.

Adicionalmente a los métodos sintéticos, también es conveniente destacar las posibles y muy variadas modificaciones postsintéticas (PSM)<sup>114</sup> que pueden llevarse a cabo en este tipo de compuestos. La posibilidad de variar el tamaño y la naturaleza de las estructuras sin cambiar su topología subyacente, amplía aún más el campo de aplicación de estos materiales, mejorando sus propiedades. El principal objetivo, de este tipo de modificaciones reside mayormente en su funcionalización,<sup>94</sup> sin embargo, en algunos casos, también se busca el aumento de estabilidad. La primera modificación postsintética descrita, fue publicada por Seo y col.<sup>47</sup> en el año 2000. En ella, se sometía a una N-alquilación a los grupos piridilo libres mediante yodometano y 1-yodoheptano modificando, de este modo, el tamaño de la cavidad. En la actualidad, el aumento del uso de este tipo de procedimientos llevó a clasificarlos en tres grupos (Figura 1.20): incorporación de ligando asistida por disolvente (SALI), deposición atómica por capas en MOFs (AIM), e intercambio de ligandos orgánicos asistida por disolvente (SALE).<sup>115</sup>

<sup>110</sup> Stock, N.; Biswas, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.

<sup>111</sup> a) Hu, Z.; Gami, A.; Wang, Y.; Zhao, D. *Adv. Sustainable Syst.* **2017**, *1*, 1700092; b) Farha, O. K.; Oezguer Yazaydin, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S.-B. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.

<sup>112</sup> a) Abdollahi, N.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C.; Wang, J. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *45*, 50-56; b) Naseri, H.; Sharifi, A.; Ghaedi, M.; Dashtian, K.; Khoramrooz, S. S.; Manzouri, L.; Khosravani, S. A.; Pezeshkpour, V.; Sadri, F.; Askarinia, M. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *44*, 223-230.

<sup>113</sup> a) Zhang, L.; Chen, X.; Li, C.; Armbruester, M.; Peng, Z.; Liang, C. *Chemistry Select* **2018**, *3*, 1658-1666; b) Kurisingal, J. F.; Babu, R.; Kim, S.-H.; Li, Y. X.; Chang, J.-S.; Cho, S. J.; Park, D.-W. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8*, 591-600; c) Hillman, F.; Brito, J.; Jeong, H.-K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5586-5593.

<sup>114</sup> a) Wang, Z.; Cohen, S. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369; b) Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *3*, 1248-1256.

<sup>115</sup> Islamoglu, T.; Goswami, S.; Li, Z.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 805-813.

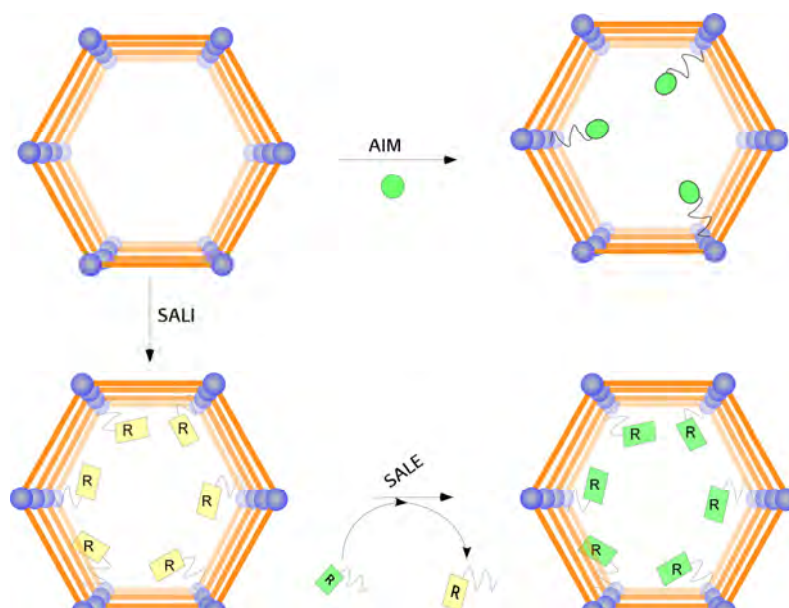


Figura 1.20. Representación esquemática de las posibles modificaciones postsintéticas (PSM).<sup>116</sup>

**Incorporación de ligando asistida por disolvente (SALI):** este tipo de PSM implica el reemplazo de ligandos orgánicos lábiles por otros ligandos funcionales. Para ello, se requiere la presencia de centros metálicos insaturados capaces de coordinarse al nuevo ligando.<sup>117</sup>

**Deposición atómica por capas en MOFs (AIM):** se trata de una técnica efectiva, mediante la cual se adiciona otro nodo o centro metálico como soporte.<sup>118</sup> Los materiales más susceptibles a este tipo de modificaciones son aquellos que presentan sitios reactivos y buena estabilidad térmica y química ya que, generalmente, este proceso se lleva a cabo a partir 100 °C.

**Intercambio de ligandos orgánicos asistida por disolventes (SALE):** mientras que las anteriores PSM involucran al centro metálico, éstas se centran en la sustitución o modificación del ligando orgánico. Por ello, se usan tanto para controlar el tamaño de poro como para conseguir nuevas topologías.<sup>119</sup>

<sup>116</sup> Islamoglu, I.; Goswami, G.; Li, Z.; Howarth, A.J.; Farha, O.k.; Hupp, J.H.; *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 805-813.

<sup>117</sup> a) Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Ferey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4144-4148; b) McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. A.; Wiers, B. M.; Hong, C. S.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7056-7065.

<sup>118</sup> a) Kim, I. S.; Borycz, J.; Platero-Prats, A. E.; Tussupbayev, S.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Gagliardi, L.; Chapman, K. W.; Cramer, C. J.; Martinson, A. B. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4772-4778; b) Mondloch, J. E.; Bury, W.; Fairen-Jimenez, D.; Kwon, S.; DeMarco, E. J.; Weston, M. H.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Stair, P. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10294-10297.

<sup>119</sup> Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652-5655.

## 1.5. Objetivo del trabajo

El trabajo recogido en esta memoria se enmarca como una de las líneas de investigación alineada dentro de las estrategias RIS3 (H2020, UE). Se trata de una de las nuevas estrategias por las que se apuesta en la Unión Europea como nueva política de crecimiento para el periodo 2014-2020, presentando una misión principal “mejorar el bienestar, el crecimiento económico sostenible y el empleo de la sociedad vasca mediante una política de investigación e innovación basada en la especialización inteligente y la mejora de la eficiencia del Sistema de Ciencia, Tecnología e Innovación”. Dicha línea consiste en la preparación y posterior caracterización tanto química como estructural de los materiales híbridos cristalinos de tipo MOF o SMOF, así como del estudio de las propiedades que éstos presentan. El hecho de ser aptos en procesos como el almacenamiento de gases, la liberación controlada de sustancias (fármacos o combustibles ligeros), en catalizadores o en sensores, explica el creciente interés que ha suscitado actualmente su desarrollo en la comunidad científica.

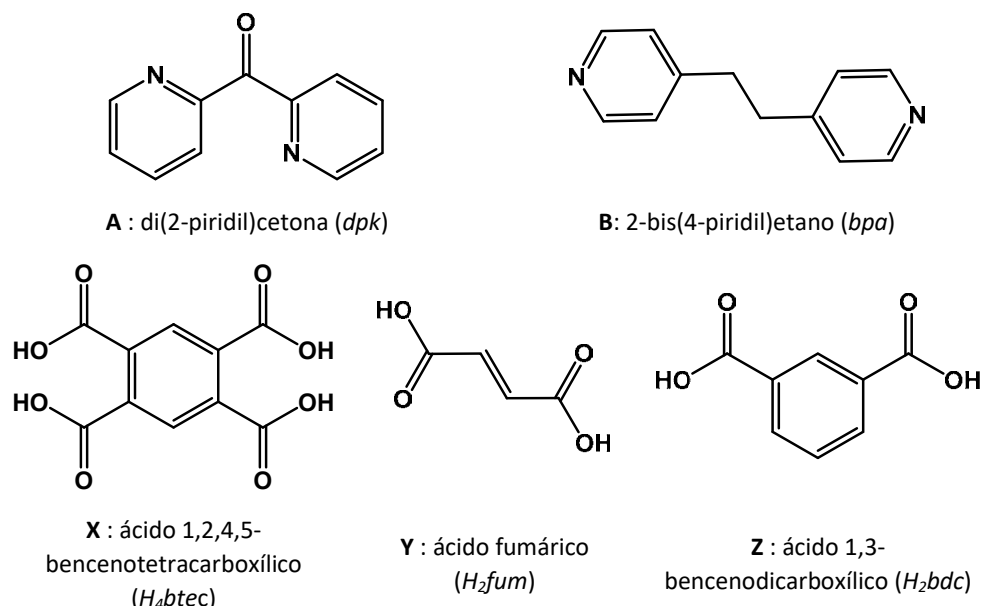
De este modo, se ha empleado para la preparación de materiales híbridos cristalinos, una de las estrategias más utilizadas en la actualidad, la cual se basa en la combinación en torno a un nodo metálico, de ligandos orgánicos N y/o O dadores con propiedades y funcionalidades diversas.

En este contexto, el objetivo del trabajo consiste en la búsqueda de nuevos compuestos de tipo MOF y SMOF; así como el estudio de la influencia de sus ligandos y los diferentes métodos sintéticos en las propiedades de estos entramados supramoleculares.

Para ello, se decidió emplear el cobre como metal principal en el desarrollo de este trabajo, y, de entre la gran variedad de ligandos orgánicos disponibles, se han seleccionado los mostrados en la Figura 1.21, como derivados bipyridínicos, el ligando di(2-piridil)cetona (*dpk*) y el ligando, 2-bis(4-piridil)etano (*bpa*); y como ligandos carboxílicos, los ligandos ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (*H<sub>4</sub>btec*), ácido fumárico (*H<sub>2</sub>fum*) y el ácido 1,3-bencenodicarboxílico (*H<sub>2</sub>bdc*), los cuáles se tratarán para mayor simplificación como: **A** y **B**; o **X**, **Y**, y **Z**, respectivamente, en la nomenclatura abreviada de los compuestos aquí mostrados. De este modo, se presentan las diferentes combinaciones mostradas en la Tabla 1.7.

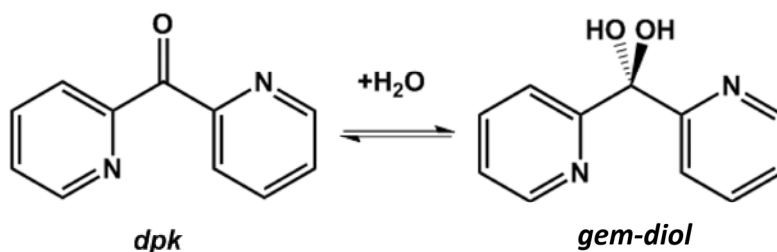
**Tabla 1.7.** Diferentes combinaciones posibles formadas entre los ligandos piridínicos y policarboxílicos empleados.

	<b>X: <i>H<sub>4</sub>btec</i></b>	<b>Y: <i>H<sub>2</sub>fum</i></b>	<b>Z: <i>H<sub>2</sub>bdc</i></b>
<b>A: <i>dpk</i></b>	AX <sub>n</sub>	AY <sub>n</sub>	AZ <sub>n</sub>
<b>B: <i>bpa</i></b>	BX <sub>n</sub>	BY <sub>n</sub>	BZ <sub>n</sub>



**Figura 1.21.** Esquema de los ligandos bipyridínicos y policarboxílicos utilizados junto con la simplificación empleada en su nomenclatura.

De entre los ligandos de base nitrogenada, el *dpk* presenta mayor variabilidad debido a su grupo cetónico central. Tal y como se muestra en la Figura 1.22, éste, muestra inicialmente dos nitrógenos y un oxígeno dador; sin embargo, debe destacarse, que se hidroliza fácilmente y, en todos los casos aquí presentes, se encuentra formando un *gem-diol*, también conocido como di(2-piridil)metanodiol (*H<sub>2</sub>dpm*). Este *gem-diol* aporta un grupo hidroxilo adicional, presentando, de esta forma, dos nitrógenos y dos oxígenos dadores.



**Figura 1.22.** Estructura del *dpk* y del *gem-diol* (*H<sub>2</sub>dpm*).

Estos cuatro átomos dadores, proporcionan al ligando múltiples y variados modos de coordinación. Dichos modos de coordinación se recogen en esta memoria según la nomenclatura empleada por Stamatatos y col.,<sup>120</sup> que es una aplicación particular de la notación de Harris.<sup>121</sup> Esta notación describe los modos de coordinación como  $X.Y_1Y_2Y_3\dots Y_n$ ,

<sup>120</sup> Stamatatos, T. C.; Efthymiou, C. G.; Stoumpos, C. C.; Perlepes, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3361-3391.

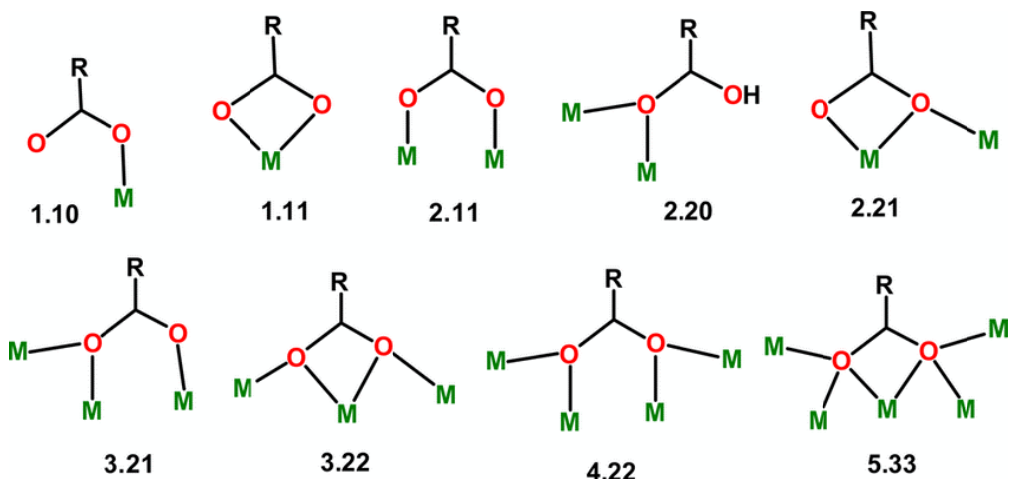
<sup>121</sup> Coxall, A.R.; Harris, S.G.; Henderson, D.K.; Parson, S.; Tasker A.P.; Winpenny, R.E.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2000**, 2349-2356.



donde X es el número total de iones metálicos unidos al ligando en su conjunto, y cada valor de Y se refiere al número de iones metálicos unidos a los diferentes átomos dadores. El orden de los grupos Y sigue las reglas de prioridad de *Cahn-Ingold-Prelog*.<sup>122</sup>

Por el contrario, los ligandos policarboxílicos presentan mayor rigidez, y, además, al desprotonarse sus grupos carboxílicos muestran mayor número de modos de coordinación (Figura 1.23).

En el Apéndice B se muestran algunas propiedades de estos ligandos, como las constantes de acidez o las superficies de potencial electrostático tanto de su forma neutra como iónica.



**Figura 1.23.** Modos de coordinación de los grupos carboxilato a los centros metálicos, junto con su notación de Harris.<sup>123</sup>

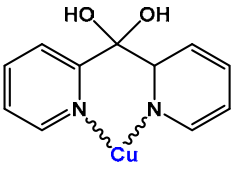
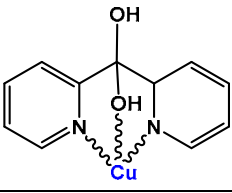
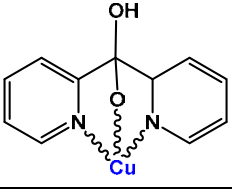
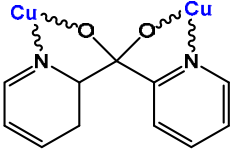
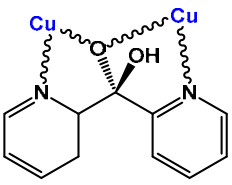
En las siguientes tablas (Tablas 1.8-1.12) se recogen los modos de coordinación al ion Cu(II) más comunes que presentan estos ligandos, y sus derivados desprotonados, en los compuestos presentes en la base de datos CSD (consultada en enero de 2019; versión 5.39, noviembre 2017),<sup>124</sup> junto con la notación de Harris para la descripción de los distintos modos de coordinación al ion Cu(II). Así mismo, se muestran los códigos de referencia de dichas estructuras, mientras que las referencias completas se recogen en el Apéndice B (Tablas B.4-B.8).

<sup>122</sup> Cahn, R. S.; Ingold, C. K.; Prelog, V. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **1966**, *5*, 385-415.

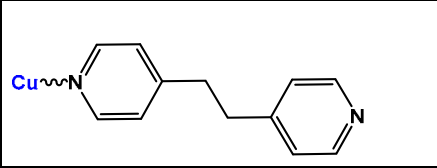

<sup>123</sup> Goura, J.; Chandrasekhar, V. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6854-6965.

<sup>124</sup> Allen, F. H. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 380-388.

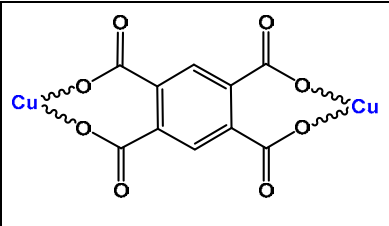
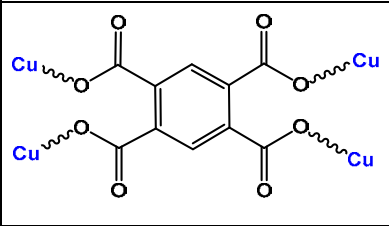
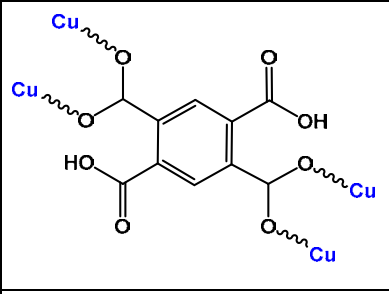
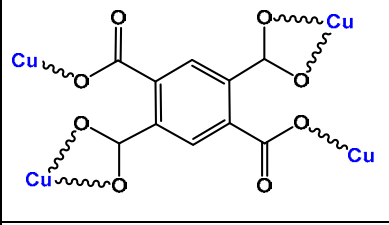
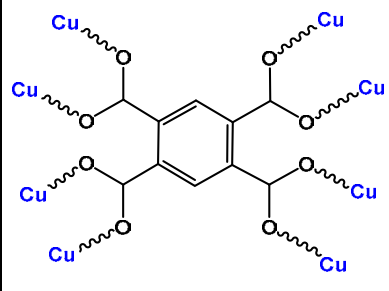
**Tabla 1.8.** Modos de coordinación del ligando  $H_2dpm$  y sus derivados a iones Cu(II) junto con los códigos de referencia.

	<p><math>\kappa^2 N, N'; 1.0011</math>  <i>ABUXIE, BPYKTA, BPYKTB, POFBUI, WEBRUQ</i></p>
	<p><math>\kappa^2 N, N'; \kappa O; 1.1011</math>  <i>ACIGEA, AHOQAR, AHOQEV, AJUJUK, BPYKTB10, COLSOM, CURXOE, DUBFAI, DUDNOG, EGAQIO, FEBFOK, FEBGAX, FECJU, GOJPEB, HITBIW, HUXDIO, IMUYOE, IWOMAI, MORHIL, MORHOR, MORHUX, NAWHUO, NOZNIZ, QAGBEF, XUBPIU, XUHYEG, XUHYIK, YIHXUK</i></p>
	<p><math>\kappa^2 N, N'; \kappa O; 1.1011</math>  <i>DONCIU, RABJOT</i></p>
	<p><math>\mu^2-(\kappa^2 N, N'; \kappa^2 O, O'); 2. 1111</math>  <i>DONCIU</i></p>
	<p><math>\mu^2-(\kappa^2 N, N'); \mu^2-(\kappa O); 2.1011</math>  <i>BUQKII, CICHAY, EGAWOZ, EHAKOO, ESOCAR, FEBFEA, FEBFUQ, FEBGEB, FECJAB, HAXBEN, HUXDOU, HUXDUA, HUXFAI, IMUXET, POFBOC, RABJUJ, RICQEA, RORHIP, SOTPAT, TASDEW, TOGLAC, TOGLEG, UQEQUEN, VIMCAX, WIYSIG, WIYSOM, WIYSUS, ZOWNEE</i></p>

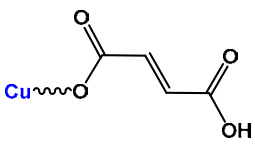
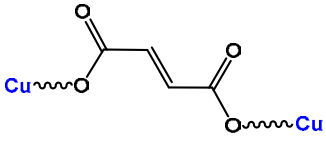
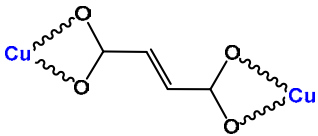
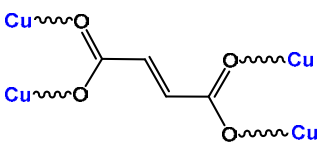
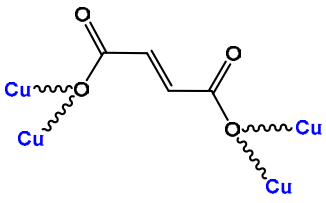
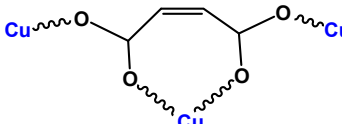
**Tabla 1.9.** Modos de coordinación del ligando *bpa* y sus derivados a iones Cu(II) junto con los códigos de referencia.

	<p><b><math>\kappa N</math>; 1.10</b>            EFEBUN, ESUBID, EYEFYI, FERNOG</p>
	<p><b><math>\mu^2-(\kappa^2 N, N')</math>, 2.11</b>            NEHREA, NEHRIE, NEHROK, NEHRUQ, NEHSIF,            WAYQUL, ACAJIZ, AQUWIU, ATOBER, AVUKOS,            BAMLEH, BEXDUE, BOTPEG, BUSQUC, CEKHAD,            CEKHEH, CIKRUL, DAQFAC, DIRNAV, DUKROR,            DUMMEF, EFEBEX, EFEBIB, EFEBOH, EFEBUN,            EFECAU, ENIBAE, EQIMOH, EWEZIQ, EWIDUL,            EWIFAT, EWUVEZ, EWUVID, EXOHUU, EXOJAC,            EYEDOC, EYEFAQ, EYEFEU, EYEFYI, FERNOG, FIHVID,            GUHSUZ, HACDUL, HAYFIX, HEQUJ, HIFFUZ, HIPBUF,            HONXEP, HOPCOF, HOYKEM, HOYZOK, HOZTIA,            HUYMIZ, HUYSOF, INALOA, INALUG, IRAXOP,            IRAXUV, IRAYAC, IRAYEG, IXOHEK, KATPED, KESROQ,            KESRUW, KOLMEE, KOLMII, KOLNAB, KUSREX, LIFLIW,            LIFLOC, LIFLUI, LIMMIE, MABKEG, MABKIK,            MABKIK01, MIWJUY, MOTXUO, MUQBOQ, MUQCEH,            NALNOG, NANMIB, NERSUA, NERTAH, NEZSAN,            NILHEW, NUHMAF, NUMYUQ, OBONUO, OFUYUK,            OMAREB, OPOKEL, PAKSOK, PERZUI, PEVTIU,            PEVTOA, PEVTUG, PEVVAO, PEVVES, PEVVIW, PICWIJ,            PUJQEQ, PULJAJ, PULJEN, QOQGUP, QOGHAW,            QUHHUX, QUHJAF, RESSEP, SUPBUC, UTOSEC,            UZIKAQ, UZIKU, VUFRUK, WEZMIZ, WOPMIX,            WUGGEL, XASFAY, XASFEC, XASFEC01, XORBUC,            XOYSEK, XULFOA, XUSQIM, YAMYOD, YAWTAS,            YAXCIK, YAZJAL, YENYUM, YIGZUL, YIVPAW,            YODDOM, ZUFMUK</p>

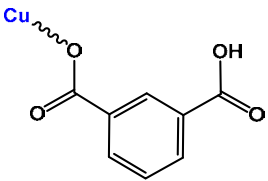
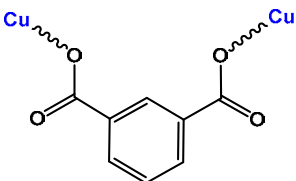
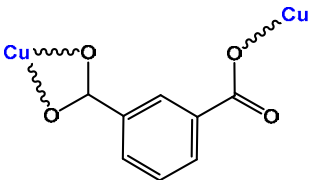
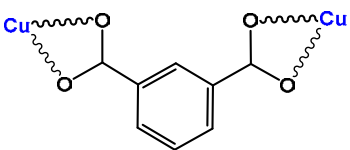
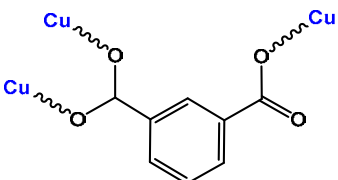
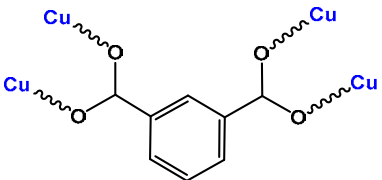
**Tabla 1.10.** Modos de coordinación del ligando  $H_4btca$  y sus derivados a iones Cu(II) junto con los códigos de referencia.

	<p><math>\mu^2</math>-[<math>\kappa^4(O^1, O^7), (O^3, O^5)</math>]; <b>2.10101010</b>  <i>GECNIL; JUFYAM; JUFYEQ; ROGSEM</i></p>
	<p><math>\mu^4</math>-[<math>\kappa^4 O^1, O^3, O^5, O^7</math>]; <b>4.10101010</b>  <i>BOVTAH, EKARUE, EKASEP, FERCI, HIFPOC, HIFPUI, HIFPUI01, IDINI, INIYEJ, INIYEJ01, JUFYUG, KENDAK, KUBQV, MAJHOW, MEMGAN, MEVLII, MOYWON, MUMKUA, MURCAD, ONIFOH, ONIFUN, OPENED, PADPIU, QIMBAR, ROGSEM, UMETAI, UPIXOH, VIYWOQ, WASNOU, WOPVIH, XADFAL, XOJZEC, ZAFDIW, ZAFDOC</i></p>
	<p><math>\mu^4</math>-[<math>\kappa^4 O^1, O^2, O^5, O^6</math>]; <b>4.11001100</b>  <i>GOBTUO, RAMCUF, TOXYEM</i></p>
	<p><math>\mu^4</math>-[<math>\kappa^6 O^1, (O^3, O^4), O^5, (O^7, O^8)</math>]; <b>4.10111011</b>  <i>ESEHOB, FEBGEB, ILOJOJ, JUFYUG, MEVLII01, MOHMIG, ONIFIB, WARYIY, ZAFDES, ZUFMUK</i></p>
	<p><math>\mu^8</math>-[<math>\kappa^8 O^1, O^2, O^3, O^4, O^5, O^6, O^7, O^8</math>]; <b>8.11111111</b>  <i>PORVID, VITKUG, YIHWAO</i></p>

**Tabla 1.11.** Modos de coordinación del ligando *H<sub>2</sub>fum* y sus derivados a iones Cu(II) junto con los códigos de referencia

	<p><b><math>\kappa O</math>; 1.1000</b> ULWFAK, REFKIX, REZHUA</p>
	<p><b><math>\mu^2-(\kappa^2 O^1, O^3)</math>; 2.1010</b> BULMIF, DEFYIX, DUFROL, EDUJIY, FARVEA, FEMBAB, GISHAS, HERBIP, HONSAF, ICEPEL, IDICAB, IGAREN, LECCAX, MOKVAL, MOQTIV, MOYHIR, POTXAX, POXMAR, POXMEV, QOGHIF, RAMBIS, ISKUA, SIXLUH, SIXMAO, VEDYAH, VELMAB, WASPAI, WUTMED, WUZQOX, XAMCUK, XOPSIE, XUPTOR, XUPTUX, YATYIC, YEBQEB, YURHUP, YURJAX</p>
	<p><b><math>\mu^2-[\kappa^4(O^1, O^2), (O^3, O^4)]</math>; 2.1111</b> FETREB; DEFYIX; YIDGIC; BULMAX; BULMIF; QOGHIF; LUHZAR</p>
	<p><b><math>\mu^4-(\kappa^4 O^1, O^2, O^3, O^4)</math>; 4.1111</b> BULMUR, DEZZUE, DIBBAS, DIBBAS01, DIBBAS02, DIBBEW, FIYFAV, IYFEZ, FOSJIH, IYOWIC, IYOWOI, ODUPUY, OPUCAE, UHINAA, XUPTOR</p>
	<p><b><math>\mu^4-[\kappa^2(O^1, O^1), (O^3, O^3)]</math>; 4.2020</b> EVOJEG, VELMAB, XAMCUK</p>
	<p><b><math>\mu^3-[\kappa^4 O^1, O^3, (O^2, O^4)]</math>; 3.1111</b> CUMALE, MODLEX, MUGNUY, MUGPAG, REHMOI</p>

**Tabla 1.12.** Modos de coordinación del ligando  $H_2bdc$  y sus derivados a iones Cu(II) junto con los códigos de referencia.

	<p><math>\kappa O</math>; <b>1.1000</b>  <i>ONSIN, IMIDOY, NUJKAF, RALCAK, RASYIU, TENXIV</i></p>
	<p><math>\mu^2-(\kappa^2 O^1, O^3)</math>; <b>2.1010</b>  <i>AGIJUW, ASUGOK, BABTEF, BIWFET, BIWFUJ, BURBEW, CODJOW, DAYCAJ, DAYCEN, EBOWUN, EBOXAU, EWUVEZ, EWUVID, EZUZUU, FEBFUQ, GEWXAJ, HEFNUD, HITYAM, HITYIU, IHEWEZ, LUJQEM, LUJQOW, MOHMOM, NALNOG, NERWIR, NUJJOS, NUJJUY, OLUCAZ, PASNEE, PUHRUG, PUNNET, PUPSOJ, RALBUD, RARXUE, RARYAL, RARYEP, RASYIU, REYSIX, ROGSEM, SESCOJ, SITSOJ, SUMHEO, TAHQAW, TAVDIF, TEJQAC, TENXIV, TICLOH, TILBAS, UCELOE, WEMPAH, WIMVAQ, XUPCUG, YIDYEQ, YUYBUQ, ZATFUY</i></p>
	<p><math>\mu^2-(\kappa^3(O^1, O^2), O^3)</math>; <b>2.1110</b>  <i>BABTEF, BAQRIX, CODKAJ, DICRUE, DUFTIJ, EWUVID, FIDTUI, HITXUF, HITYEQ, JOFKOF, KIPQEH, MEKHER, METSAG, MIKGOE, OMOLEJ, RUFZOJ, TIGRIM, TUBJAD, UVOCIS, VOTFUH, WEHDIZ, XIBWUC</i></p>
	<p><math>\mu^2-(\kappa^4(O^1, O^2), (O^3, O^4))</math>; <b>2.1111</b>  <i>FOLCAM, JUMZEY, KIPQIL, LOZVUT, RUFZOJ, SAZLEN, TEWJUB, USEDUS</i></p>
	<p><math>\mu^3-(\kappa^3 O^1, O^2, O^3)</math>; <b>3.1110</b>  <i>AGIBAU, CASGOV, CODKAJ, EBOXOI, EMEPIV, EMEPOB, EMEPOB01, GATXUV, HONSEJ, IPOWOA, KIPROS, MUQBOQ, PARTIM, PASNEE, QAPRAD, RURYOT, SUYCOE, TEJQAC, UMOWEZ, WAJDOB, XUBVEX, XULSED, YOPLOF</i></p>
	<p><math>\mu^4-(\kappa^4 O^1, O^2, O^3, O^4)</math>; <b>4.1111</b>  <i>AJIHOQ, BARZEA, BARZOK, CIFGAB, DEGSOY, DIKFAF, DILKAL, DIZQEK, EBUCEJ, FEBFUQ, GICQIU, HATGUF, IPOWOA, IWESOU, IWETEL, KAHHOR, KAHHUX, KIPQUX, MAQPIE, MIQCEU, MOBDIR, MOFGOE, MOHMOM, NANMIB, OFEJAM, PACFOP, PUYMUT, TALSUV, TIGSAF, UKUPOG, UKUPUM, UKUQAT; UKUQEX; UZAVAT; VAMSAG; XAJDAP; XAJDOD; XEYBEI</i></p>

Se han obtenido de esta búsqueda un total de 64 compuestos que contienen el ion Cu(II) y el ligando  $H_2dpmd$  o sus derivados, 136 con el ligando puente *bpa*, y, para los ligandos policarboxílicos y derivados: 54 para el ligando *btec*, 70 para el ligando *fum* y 152 para el ligando *bdc*, todos ellos coordinados, al menos, a un ion cobre(II).





---

2. Compuestos iónicos y polinucleares  
basados en el catión Cu(II), 1,2-  
di(piridil)cetona y ligandos carboxílicos  
o polioxovanadatos

---



2. Compuestos iónicos y polinucleares basados en el catión Cu(II), 1,2-di(piridil)cetona y ligandos carboxílicos o polioxovanadatos	
2.1. Introducción .....	43
2.2. Síntesis y caracterización química.....	47
2.2.1. Síntesis por ultrasonidos .....	49
2.2.2. Síntesis por calentamiento convencional .....	49
2.2.3. Síntesis en medio básico .....	49
2.2.4. Síntesis hidrotermal .....	49
2.2.5. Síntesis a partir de polioxovanadatos .....	50
2.3. Estudio vibracional .....	51
2.4. Estudio termogravimétrico .....	54
2.5. Estudio estructural .....	60
2.5.1. Compuestos iónicos basados en el catión complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ : <b>AX1</b> , <b>AX2</b> , <b>AY1</b> , <b>AZ1</b> , <b>AZ1.a</b> y <b>AZ2</b> .....	61
El complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .....	63
Empaquetamiento cristalino.....	67
Interacciones intermoleculares del complejo catión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .....	81
2.5.2. Compuestos polinucleares: <b>A1</b> , <b>AX3</b> , <b>AX4</b> , <b>AV1</b> y <b>AV2</b> .....	86
Compuestos <b>AXn</b> .....	86
Compuestos <b>AVn</b> .....	104
2. 6. Resumen y conclusiones .....	116

## 2.1. Introducción

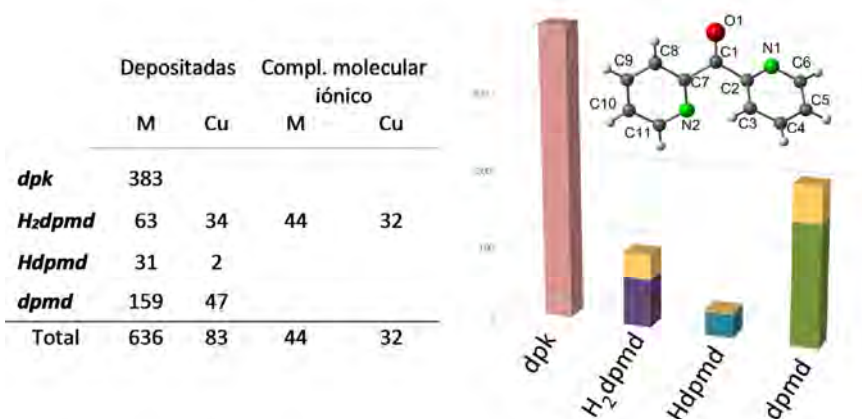
En este capítulo se describe una primera familia de compuestos obtenidos a partir de sales de Cu(II), el ligando 1,2-di(piridil)cetona (*dpk*) y los ligandos policarboxílicos: ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (*H<sub>4</sub>btec*), ácido fumárico (*H<sub>2</sub>fum*) y ácido 1,3-benzenodicarboxílico (*H<sub>2</sub>bdc*), junto con dos compuestos polinucleares obtenidos al hacer reaccionar una sal de cobre(II), el ligando *dpk* y sales de polioxovanadatos.

Una búsqueda bibliográfica de estructuras depositadas en la base de datos CSD (CSD: versión 5.39, noviembre 2017)<sup>1</sup> que contienen el ligando *dpk* o alguno de sus derivados de la hidrólisis (*H<sub>2</sub>dpmd*, *Hdpmd*, *dpmd*) coordinados a un metal, alcanza un total de 636, de las cuales 83 son complejos de cobre (marcadas en la siguiente Figura 2.1 en amarillo). Para

<sup>1</sup> Allen, F. H. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 380-388. Consultada en enero de 2019.

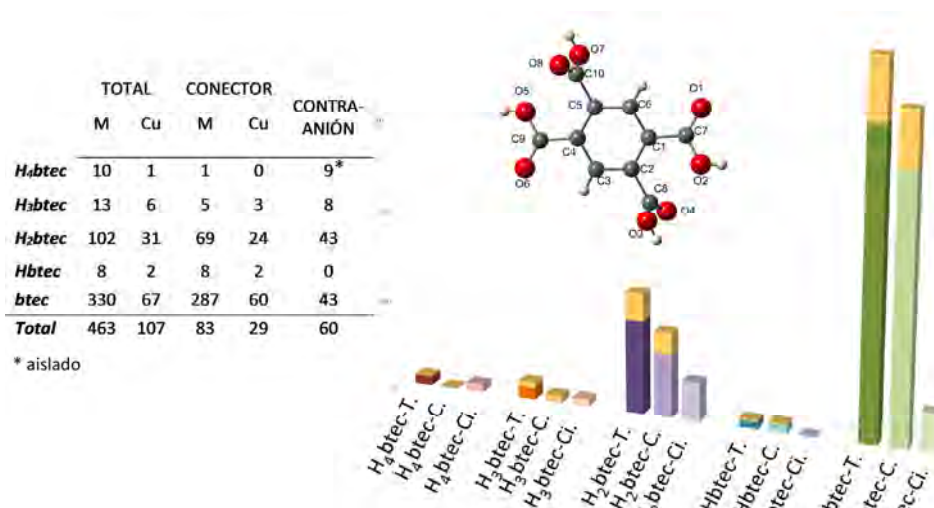
este ligando existen dos tipos de estructuras claramente distinguibles: los complejos iónicos y los polinucleares.

En los compuestos iónicos, el ligando di(piridin-2-il)metanodiol (*dpmd*) actúa como ligando tridentado, donde el cobre presenta el cromóforo  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  fruto de la coordinación en *fac* de dos ligandos  $\text{H}_2\text{dpmd}$ . No obstante, entre los diferentes modos de coordinación posibles, conviene destacar aquellos en los que actúa como puente entre diferentes centros metálicos, como ocurre en la mayoría de los complejos polinucleares.

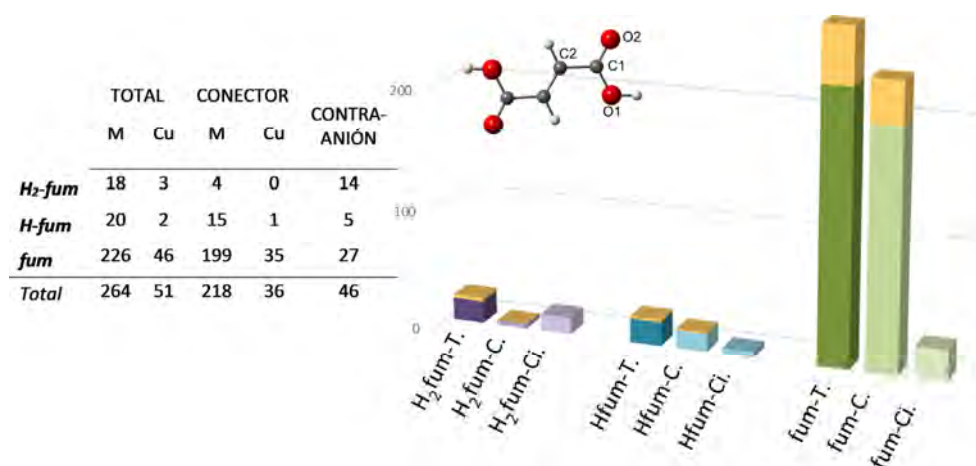


**Figura 2.1.** Estadística de compuestos de coordinación con los ligandos *dpk*,  $\text{H}_2\text{dpmd}$ , *Hdpmd*, *dpmd*, depositadas en la CSD; en amarillo se presentan las que contienen cobre. En la parte superior, se representa una vista, en detalle, de la estructura molecular del ligando junto con su nomenclatura habitual.

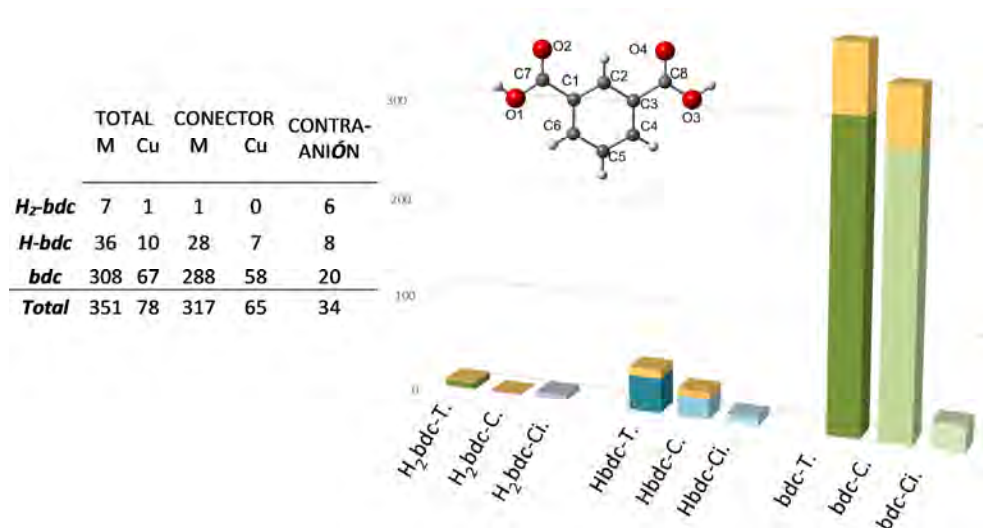
En cuanto a los ligandos carboxílicos seleccionados, junto con los diferentes derivados fruto de sucesivas desprotonaciones, habría que considerar para el  $\text{H}_4\text{btec}$  los derivados de  $\text{H}_3\text{btec}^-$ ,  $\text{H}_2\text{btec}^{2-}$ ,  $\text{Hbtec}^{3-}$  y  $\text{btec}^{4-}$ ; para el  $\text{H}_2\text{fum}$ , los aniones de  $\text{Hfum}^-$  y  $\text{fum}^{2-}$  y, para el  $\text{H}_2\text{bdc}$ , las especies aniónicas de  $\text{Hbdc}^-$  y  $\text{bdc}^{2-}$ . Éstos pueden actuar como ligandos conectores dentro de los complejos polinucleares, o bien como aniones dentro de los compuestos iónicos. Así, existen un total de 463 estructuras para el  $\text{H}_4\text{btec}$  y derivados, de las cuales, en 43 se encuentra el ligando *btec* actuando como contraión (Figura 2.2). Para los derivados del ligando  $\text{H}_2\text{fum}$ , se encuentran un total de 264, y 27 en los que actúa como contraión (Figura 2.3) y para el  $\text{H}_2\text{bdc}$ , 351 y 20, respectivamente (Figura 2.4). En estas figuras se muestra que los derivados totalmente desprotonados del ligando *btec*, así como las especies dianiónicas de todos los ligandos policarboxílicos empleados en este trabajo, son los más comunes.



**Figura 2.2.** Estadística de compuestos de coordinación con los ligandos *H<sub>4</sub>btec*, *H<sub>3</sub>btec*, *H<sub>2</sub>btec*, *Hbtec* y *btec* depositadas en la CSD; en amarillo se muestran aquellas que contienen cobre; T = Total, C = Conector, Ci = Contraión. En la parte superior, se visualiza una vista, en detalle, de la estructura molecular del ligando junto con su nomenclatura habitual.



**Figura 2.3.** Estadística de compuestos de coordinación con los ligandos *H<sub>2</sub>fum*, *Hfum* y *fum* depositadas en la CSD; en amarillo se indican aquellas que contienen cobre; T = Total, C = Conector, Ci = Contraión. En la parte superior, se visualiza una vista, en detalle, de la estructura molecular del ligando junto con su nomenclatura habitual.



**Figura 2.4.** Estadística de compuestos de coordinación con los ligandos *H<sub>2</sub>bdc*, *Hbdc* y *bdc* depositadas en la CSD; en amarillo se señalan aquellas que contienen cobre; T = Total, C = Conector, Ci = Contraión. En la parte superior, se representa una vista, en detalle, de la estructura molecular del ligando junto con su nomenclatura habitual.

A pesar del gran número de compuestos de cobre existentes, tanto con el ligando *dpmd*, como con los otros ligandos policarboxílicos, hasta la fecha, se han descrito sólo ocho estructuras que contienen el ion cobre(II), el ligando *dpmd* y alguno de los ligandos policarboxilato. De éstas, tres contienen el cromóforo  $\text{Cu}_4\text{O}_2$  combinado con el ligando *btec*; tres, el ligando *fum* y, dos, con el ligando *bdc*. La mayor parte de estos compuestos se publicaron en año 2017 por Fidelli y col.,<sup>2</sup> donde se describen los compuestos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{H}_2\text{btec}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{Hbdc}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{dpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ , y  $[\text{Cu}_2(\text{Hdpmd})_5(\text{bdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})]_n$ , perteneciendo los dos primeros a la familia de los compuestos iónicos y, los últimos, a los compuestos polinucleares extendidos.

En este capítulo, se describe la síntesis, caracterización química, comportamiento térmico, y estructura de una serie de compuestos basados en la interacción entre el ion  $\text{Cu}(\text{II})$ , el ligando *dpmd* y, alguno de los derivados aniónicos de los ácidos policarboxílicos descritos en la parte superior. Además, también se incluyen dos compuestos fruto de la interacción con polioxovanadatos (Tabla 2.1).

<sup>2</sup> Fidelli, A. M.; Kessler, V. G.; Escuer, A.; Papaefstathiou, G. S. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4355-4367.

## 2.2. Síntesis y caracterización química

En la Tabla 2.1 y en el Esquema 2.1 se resumen los métodos preparativos y las condiciones de síntesis que se han empleado para la obtención de los diferentes compuestos descritos en este capítulo.

**Tabla 2.1.** Resumen de las condiciones de síntesis empleadas en la preparación de los compuestos.

	Fórmula molecular	Método <sup>a</sup>	T (°C)	pH	Disolvente	t (min)
<b>Compuestos iónicos</b>						
<b>AX1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> btec]	US	TA <sup>b</sup>	3	DMF/H <sub>2</sub> O	20
		CC	45	3	DMF/H <sub>2</sub> O	3
		HT	80	3	DMF/H <sub>2</sub> O	48 h
<b>AX1.dh</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][pmda]*	C	180			4h
<b>AX2</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [btec]·15.2 H <sub>2</sub> O	MB	TA	13	DMF/H <sub>2</sub> O	
<b>AY1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][fum]	US	TA	3	DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>AZ1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> bdc] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	US	TA	3	DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>AZ1.a</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> bdc] <sub>2</sub>	US	TA	3	DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>AZ2</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][bdc]·0.75H <sub>2</sub> O	US	TA	3	DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>Compuestos polinucleares</b>						
<b>A1</b>	[Cu <sub>3</sub> (dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Hdpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	MB	TA	13	DMF/H <sub>2</sub> O	
<b>A1.dh</b>	[Cu <sub>3</sub> (dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Hdpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	C	75			
<b>AX3</b>	[Cu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> dpm <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (btec)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·18nH <sub>2</sub> O	MB	TA	13	DMF/H <sub>2</sub> O	
<b>AX4</b>	[Cu <sub>4</sub> (Hdpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (btec) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ·6nH <sub>2</sub> O	HT	80	MB	DMF/H <sub>2</sub> O	48 h
<b>AX4.dh</b>	[Cu <sub>4</sub> (Hdpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (btec) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	C	140			
<b>AV1</b>	[CuV <sub>6</sub> (dpm <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]·H <sub>2</sub> O·DMF	US	TA	6-7	DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>AV2</b>	[Cu <sub>4</sub> V <sub>2</sub> (dpm <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (Hdpm <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ][CuV <sub>8</sub> (dpm <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	US	TA	6-13	DMF/H <sub>2</sub> O	20

<sup>a</sup> US: ultrasonidos; CC: calentamiento convencional; MB: medio básico (NH<sub>3</sub>); HT: hidrotermal; C: calentamiento;

<sup>b</sup> TA: temperatura ambiente. \* Sin resolución estructural.

Para los compuestos iónicos, el procedimiento de síntesis seguido consistió en combinar, bajo las mismas condiciones de reacción, el ión Cu(II) y el ligando **A** (*dpm<sub>2</sub>*) con los diferentes ligandos policarboxílicos (**X**: *H<sub>2</sub>btec*, **Y**: *H<sub>2</sub>fum*, **Z**: *H<sub>2</sub>bdc*), con el objetivo de comprobar el efecto del tamaño, simetría y aromaticidad de éstos en la naturaleza y en la dimensionalidad de los productos finales.<sup>3</sup> Además, se ha explorado la utilización de aniones inorgánicos voluminosos, como son los polioxovanadatos (**V**: [V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]<sup>4-</sup>), en lugar de los policarboxilatos, variando así la flexibilidad del contraión, ya que los polioxovanadatos son especies cuya nuclearidad es fuertemente dependiente del pH.<sup>4</sup>

Finalmente, para comprobar la influencia de los diferentes métodos sintéticos, se seleccionó únicamente la combinación Cu(II)/*dpm<sub>2</sub>*/*H<sub>2</sub>btec* (**AX<sub>n</sub>**), y con ella se exploraron métodos de síntesis adicionales. Así se empleó el método hidrotermal<sup>5</sup> para la síntesis del compuesto **AX4**. Mediante calentamiento convencional, se obtuvo el compuesto **AX1**, en forma de muestra policristalina, el cual se utilizó como precursor para obtener, en medio

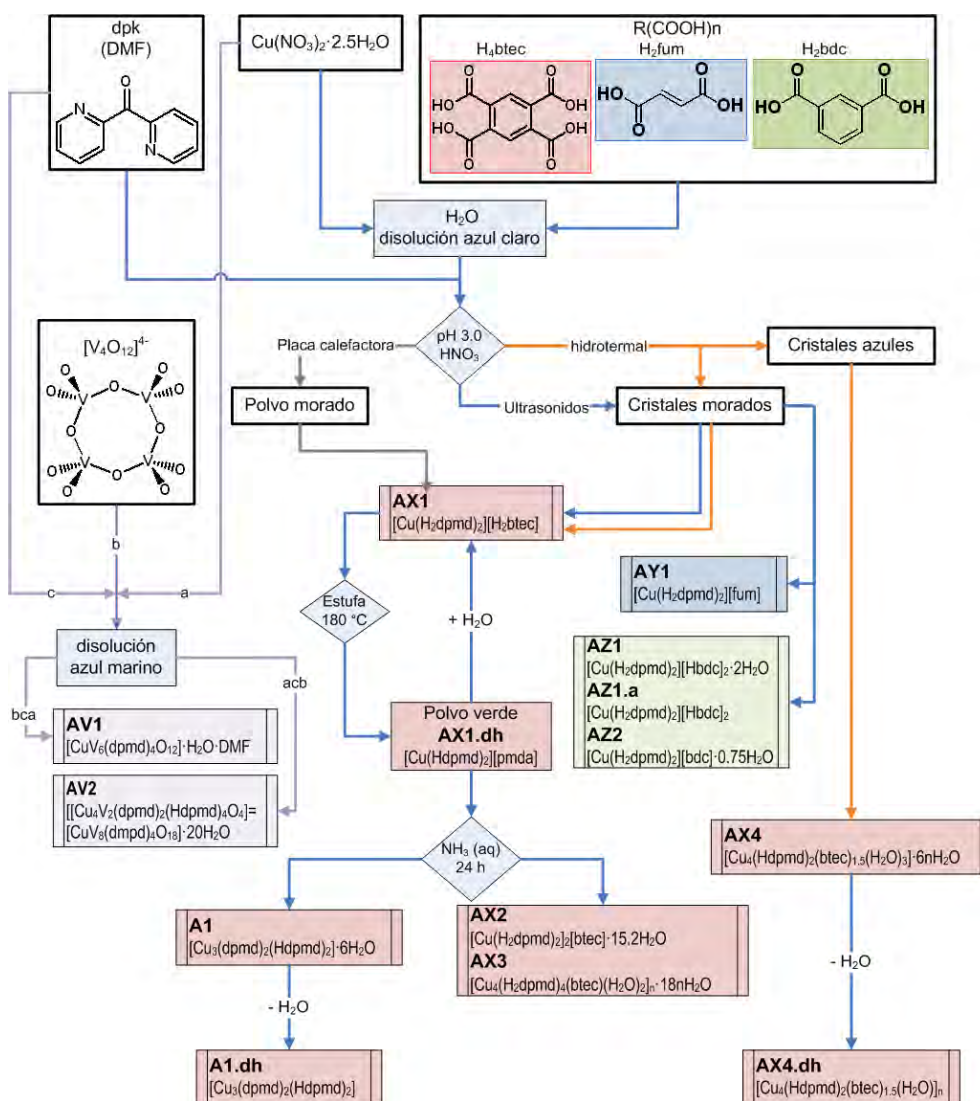
<sup>3</sup> Van Vleet, M. J.; Weng, T.; Li, X.; Schmidt, J. R. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3681-3721.

<sup>4</sup> Li, J.-k.; Hu, C.-W. *Wuji Huaxue Xuebao* **2015**, *31*, 1705-1725.

<sup>5</sup> Dunne, P. W.; Munn, A. S.; Starkey, C. L.; Huddle, T. A.; Lester, E. H. *Philos. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 1-21.

básico, los compuestos **AX2** y **AX3**. Como subproducto final de esta síntesis se obtuvo el compuesto **A1** que, por deshidratación a 75 °C, proporciona la especie anhidra **A1.dh**.

Conviene destacar, que, para todas las síntesis mostradas en este capítulo, el ajuste preciso del pH es crítico, dado que las posibilidades de desprotonación de los grupos carboxílicos presentes y su proximidad en los valores de  $pK_a$ , puede conducir a la formación de diferentes fases, dificultando el estudio. Dichos valores de  $pK_a$ , constantes de solubilidad, junto con algunas propiedades de los ligandos empleados en estas síntesis, se encuentran detallados en el Apéndice B, Tabla B.3. En el Apéndice A se puede encontrar una breve descripción de las técnicas de síntesis empleadas.



**Esquema 2.1.** Procedimiento general de síntesis para la obtención de los compuestos descritos en este capítulo.



### 2.2.1. Síntesis por ultrasonidos

Este método de síntesis se ha empleado para obtener los compuestos **AX1**, **AY1**, **AZ1** y **AZ1.a**. El procedimiento de síntesis consiste en disolver 0.0196 g (0.10 mmol)  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y 0.10 mmol del ligando carboxílico pertinente ( $H_4btec = 0.0254$  g,  $H_2fum = 0.0116$  g,  $H_2bdc = 0.0166$  g) en 10 mL de agua destilada. Manteniendo la agitación, se añaden 0.20 mmol de *dpk* en 10 mL de DMF. Se ajusta el pH de la disolución a 3.0 con  $\text{HNO}_3$  (1.0 M). La disolución se mantiene en agitación hasta homogeneizar el sistema. En el propio vaso de precipitados, la disolución se somete a sonicación durante 20 minutos. Transcurrido este tiempo, se transvasa a un cristizador donde se deja a temperatura ambiente para una evaporación lenta del disolvente.

### 2.2.2. Síntesis por calentamiento convencional

Este método de síntesis, que en parte es muy similar al anteriormente descrito, se ha empleado únicamente para la obtención del compuesto **AX1**; éste se preparó disolviendo 0.0196 g (0.10 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y 0.0254 g (0.10 mmol) de *H<sub>4</sub>btec* en 10 mL de agua destilada manteniendo la agitación. Se añaden 0.0368 g (0.20 mmol) de *dpk* disueltos en 10 mL de DMF, ajustando el pH de la disolución a 3.0 ( $\text{HNO}_3$  1 M). La disolución se mantiene en agitación y con calentamiento convencional, a 45 °C. Transcurridos 3 minutos, comienza a precipitar el compuesto **AX1** en forma policristalina. Tras filtrar y lavar el polvo con agua destilada, éste se almacena como reactivo de partida o precursor de los demás compuestos.

### 2.2.3. Síntesis en medio básico

Este procedimiento de síntesis parte del precursor (compuesto **AX1**) sintetizado previamente mediante calentamiento convencional. Para ello, se toman 100 mg del precursor y se dispersan con acetona en un vaso de 150 mL. Se somete a un tratamiento térmico en estufa, a 180 °C durante 4 horas, para obtener el compuesto **AX1.dh** de color turquesa. A continuación, este compuesto se disuelve en 25 mL de amoniaco comercial (40%), dando una disolución azul en la que cristaliza el compuesto **AX3**, junto con algunos cristales grandes y morados fácilmente separables, que corresponden al compuesto **AX2**. Finalmente, cuando apenas queda disolución, aparecen unos cristales morados del compuesto **A1**.

### 2.2.4. Síntesis hidrotermal

Este método de síntesis se ha empleado únicamente para la combinación *H<sub>2</sub>dpmd/H<sub>4</sub>btec* (**AX1** y **AX4**). La síntesis fue llevada a cabo en un vial de 8 mL. Se disolvieron 0.0124 g (0.07 mmol) de *dpk* en 3 mL de DMF. Seguidamente, se adicionaron 3 mL de una disolución acuosa de 0.0051 g (0.02 mmol) de *btec* y de 0.0060 g (0.02 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , introduciéndolo en un vial de reacción. Con ayuda de una pipeta Pasteur, se adiciona 1 gota (aproximadamente 15  $\mu\text{L}$ ) de una disolución 2 M de  $\text{NH}_3$ . Se homogeniza con agitación y, posteriormente, se introduce en la estufa a 80 °C durante 24 horas. Pasado este tiempo, se obtienen cristales morados del compuesto **AX1** junto con cristales azules del compuesto **AX4**.

### 2.2.5. Síntesis a partir de polioxovanadatos

Para la síntesis de los compuestos **AV1**, se adicionaron 0.285 g (1.55 mmol) de *dpk* disueltos en 10 mL de DMF, sobre 20 mL de una disolución acuosa que contenía 0.245 g (0.35 mmol) del ciclotetrametavanadato de *tert*-butilamonio,<sup>6</sup>  $(\text{Bu}^t\text{NH}_3)_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$ . A la disolución resultante anterior, se añadieron, gota a gota, 0.177 g (0.79 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 10 mL de agua, siendo el pH de la disolución resultante de 6.5. Por lo tanto, el orden de adición fue el siguiente:  $\{dpk \rightarrow [\text{V}_4]\} \leftarrow [\text{Cu}]$ . La disolución final se vierte a un cristizador para la evaporación lenta del disolvente, donde transcurridas 48 h, se obtienen agujas de color amarillo claro.

El compuesto **AV2** fue sintetizado alterando el orden de mezcla de los reactivos:  $\{\text{Cu} \rightarrow dpk\} \rightarrow [\text{V}_4]$ , siendo las cantidades de los reactivos 0.176 g (0.78 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  en 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 0.283 g (1.54 mmol) de *dpk* en 10 mL de DMF; 0.206 g (0.30 mmol) de  $(\text{Bu}^t\text{NH}_3)_4[\text{V}_4\text{O}_{12}]$  en 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . La disolución resultante se transpasa a un cristizador y, transcurridos 10 días, se obtienen cristales prismáticos de color verde flotando en la disolución que se recogieron por desnatado.

El contenido de C, H y N de los compuestos recogidos en el presente trabajo se ha determinado mediante microanálisis elemental, mientras que para la determinación cualitativa del Cu se ha recurrido a técnicas de absorción atómica. Las condiciones experimentales de la medida se recogen brevemente en el Apéndice A. Los resultados obtenidos para los compuestos mostrados en este capítulo se muestran en la Tabla 2.2.<sup>7</sup>

**Tabla 2.2.** Análisis elemental experimental y (calculado) de C, H, N de los compuestos **AX1**, **AX2**, **AY1**, **AZ1**, **AZ1.a**, **AZ2**, **A1**, **AX3**, **AX4**, **AV1** y **AV2**.

Compuesto	Fórmula empírica	C	H	N
<b>AX1</b>	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$	53.58 (50.98)	3.68 (2.30)	7.90 (5.98)
<b>AX2</b>	$\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{CuN}_4\text{O}_{15.5}$	*nd (44.23)	nd (4.53)	nd (7.64)
<b>AY1</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_8$	57.03 (56.33)	3.65 (4.03)	10.23 (11.37)
<b>AZ1</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{CuN}_4\text{O}_{14}$	54.22 (54.74)	4.22 (4.07)	6.48 (6.72)
<b>AZ1.a</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{CuN}_4\text{O}_{12}$	57.39 (57.17)	4.03 (3.78)	7.07 (7.01)
<b>AZ2</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{25.5}\text{CuN}_4\text{O}_{8.7}$	*nd (55.42)	nd (4.03)	nd (8.61)
<b>A1</b>	$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_{14}$	47.97 (47.70)	4.20 (4.32)	10.17 (10.09)
<b>AX3</b>	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{35.7}$	*nd (38.80)	nd (15.28)	nd (6.74)
<b>AX4</b>	$\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{Cu}_4\text{N}_4\text{O}_{25}$	37.41 (37.53)	3.91 (2.45)	5.26 (4.73)
<b>AV1</b>	$\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{CuN}_9\text{O}_{22}\text{V}_6$	38.65 (39.06)	2.26 (2.30)	8.65 (8.72)
<b>AV2</b>	$\text{C}_{110}\text{H}_{84}\text{Cu}_5\text{N}_{20}\text{O}_{63.6}\text{V}_{10}$	36.65 (37.01)	2.10 (2.37)	8.40 (7.85)

\* nd = no disponible

<sup>6</sup> Román, P.; San José, A.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 775-776.

<sup>7</sup> La cantidad obtenida de algunos compuestos impide la utilización de algunas técnicas experimentales de caracterización; sin embargo, su descripción estructural se incluye en esta memoria a efectos comparativos por su similitud con alguno de los demás compuestos. En estos casos, los resultados de dichas caracterizaciones se muestran como nd = no disponible.

## 2.3. Estudio vibracional

La espectroscopia infrarroja se empleó como técnica cualitativa preliminar, ya que relaciona con rapidez y facilidad la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales. Las condiciones experimentales de las diferentes medidas se recogen en el Apéndice A junto con una breve descripción de la técnica, mientras que la asignación de las bandas observadas de los diferentes modos de vibración se indica en las Figuras 2.5 y 2.6 y en las Tablas 2.3 y 2.4. Los espectros IR de los ligandos precursores se encuentran detallados en el Apéndice B, Figuras B.3-B.7.

**Tabla 2.3.** Número de onda de las bandas observadas ( $\text{cm}^{-1}$ ) junto con sus asignaciones para los espectros IR de los compuestos iónicos: **AX1, AX2, AY1, AZ1, AZ1.a y AZ2.**

Asignación		Compuesto						
Banda	nº ondas	AX1	AX2	AY1	AZ1	AZ1.a	AZ2	
<b>A</b>	$\nu(\text{O-H}_{\text{diol}})$	3650-3200	3385(m)	3437(m)	3436(m)	3430(m)	3383(f)	3450(m)
<b>B</b>	$\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$	3150-3050	3000(f)	3203(d)	3091(f)	3045(d)	3080(m)	3063(m)
<b>C</b>	$\nu(\text{O-H}_{\text{carboxílico}})$	3000-2500	2715(m)			2572(d)	2650(m)	
<b>D</b>	$\nu(\text{C=O}_{\text{carboxílico}})$	1700-1680	1702(f)		1680(m)	1706(m)	1700(m)	1659(m)
<b>E</b>	$\nu(\text{C=C}_{\text{aromático}})$	1600	1606(m)	1608(d)	1557(m)	1615(m)	1600(m)	1600(f)
		1580	1573(m)	1562(d)	1511(m)	1530(m)	1541(m)	1590(m)
		1500	1535(m)	1481(d)	1485(d)	1484(m)	1489(m)	1439(f)
		1450	1462(m)	1446(d)	1475(d)	1423(m)	1423(m)	1419(f)
<b>F</b>	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	1300	1335(f)	1373(m)	1371(f)	1379(m)	1371(m)	1309(m)
<b>G</b>	$\delta(\text{C=O}_{\text{carboxílico}})$	1300-1200	1290(m)		1294(m)	1284(m)	1280(d)	1249(f)
<b>H</b>	$\nu(\text{C-O}_{\text{diol}})$	1275-1200	1230(f)	1215(m)	1230(f)	1226(m)	1221(m)	1179(d)
<b>I</b>	$\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$	950-650	858(d)	928(d)	805(m)	803(m)	836(m)	958(m)
			793(d)	802(d)	777(d)	763(m)	797(m)	858(m)
			756(d)	763(m)	750(m)	726(m)	761(m)	748(m)
			670(d)	671(d)	671(f)	680(m)	710(m)	658(m)

*Intensidad de las bandas:* f = fuerte, m = media, d = débil. *Modos vibracionales:*  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de flexión.

Dado que los compuestos poseen los mismos grupos funcionales, sus espectros IR son semejantes, presentando bandas comunes en la mayoría de ellos. De este modo, por encima de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentran las vibraciones de tensión (O-H) de los ligandos *Hdpmd* y de la hidratación de la muestra. Por otro lado, alrededor de los  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , aparecen las bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, propios de las moléculas orgánicas, en todos los casos, aromáticas, y entre  $1650$  y  $1400 \text{ cm}^{-1}$  se observa un grupo de bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C, propias de estas mismas moléculas, y la vibración de tensión del  $\text{H}_2\text{O}$ . En torno a los  $1380$  y  $1330 \text{ cm}^{-1}$ , aparece una banda intensa debida a la vibración de tensión del enlace C-N.

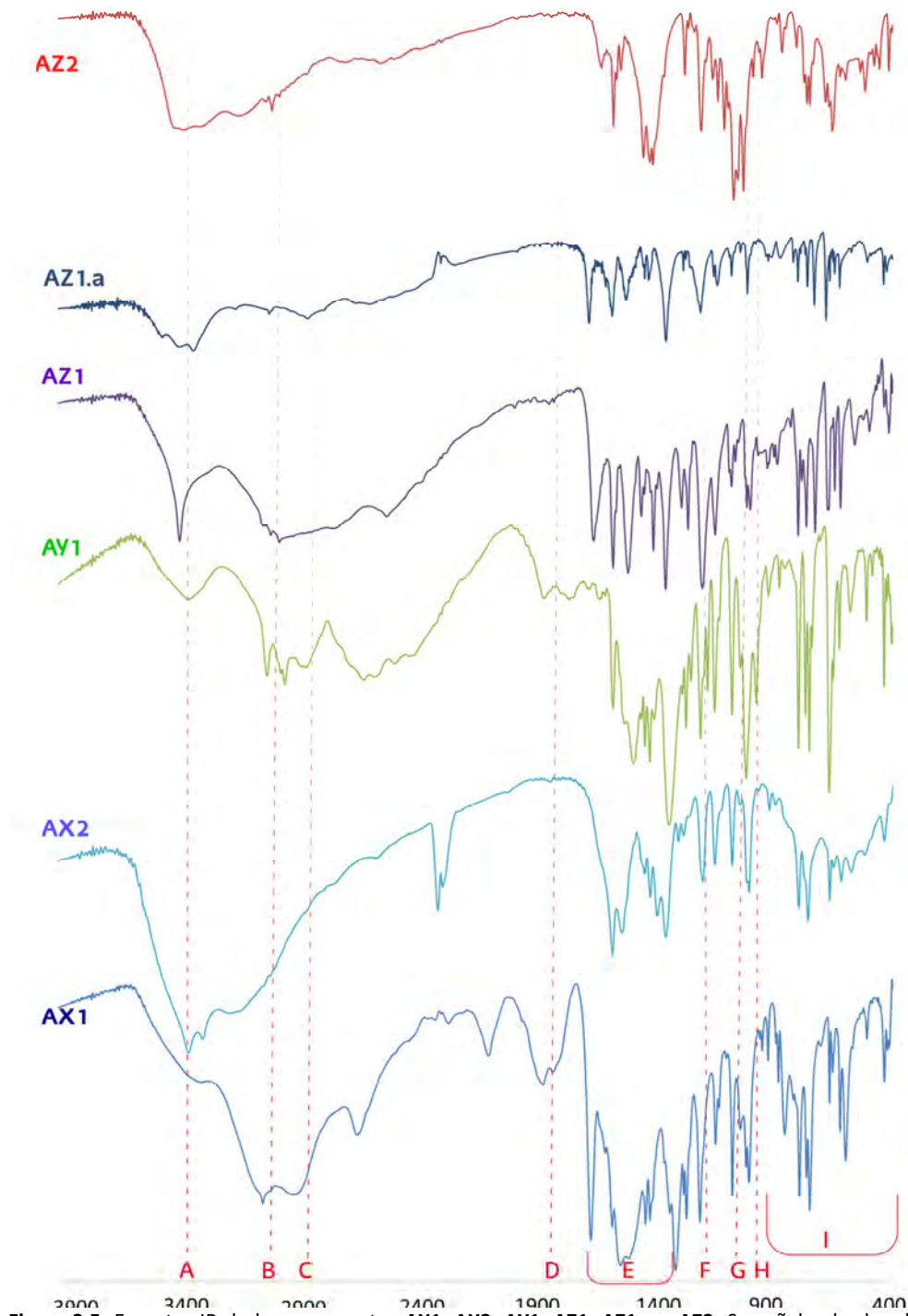
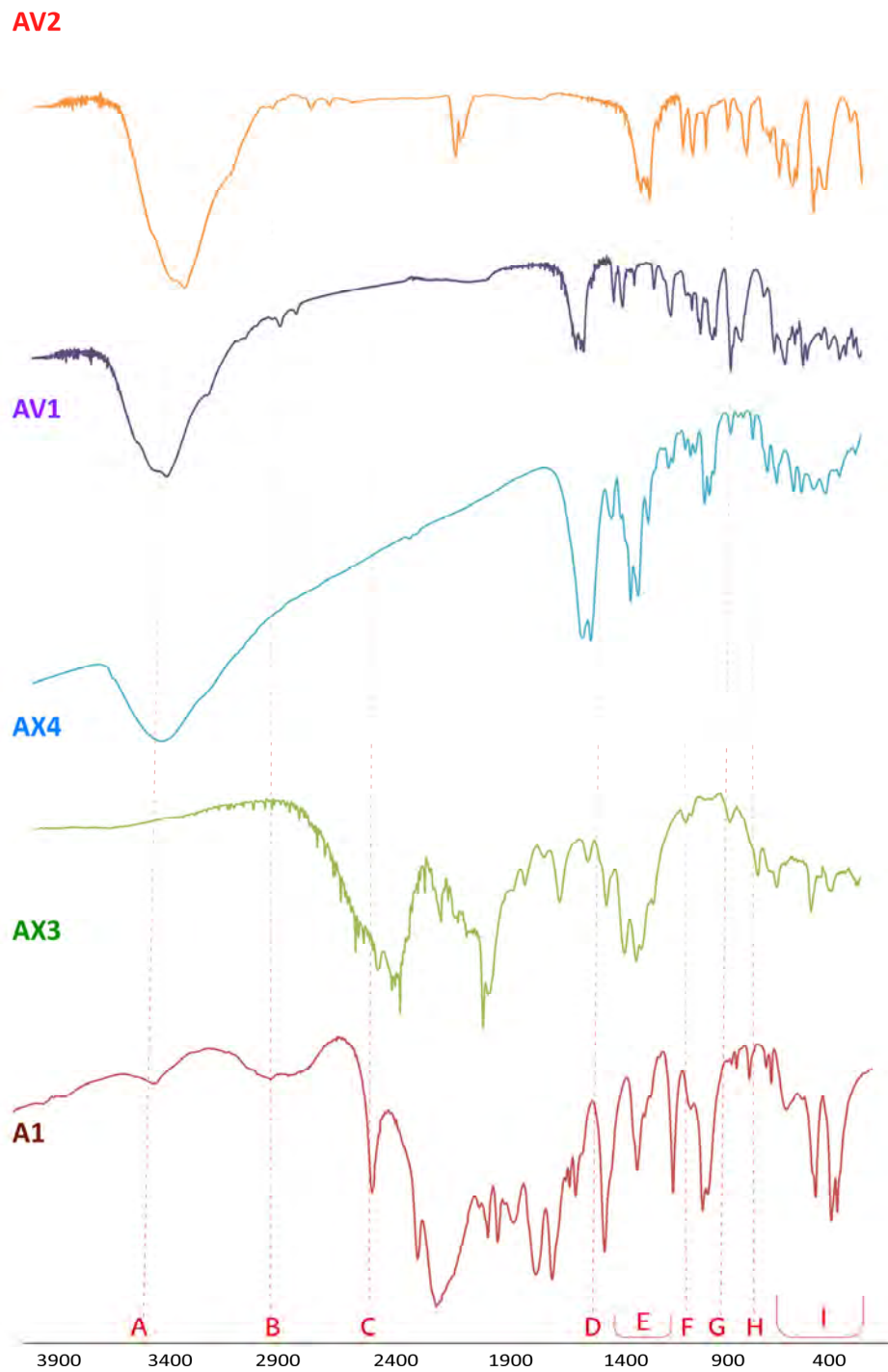


Figura 2.5. Espectro IR de los compuestos AX1, AX2, AY1, AZ1, AZ1.a y AZ2. Se señalan las bandas más características.



**Figura 2.6.** Espectro IR de los compuestos A1, AX3, AX4, AV1 y AV2. Se señalan las bandas más características.

**Tabla 2.4.** Número de onda de las bandas observadas ( $\text{cm}^{-1}$ ) junto con sus asignaciones para los espectros IR de los compuestos polinucleares: **A1**, **AX3**, **AX4**, **AV1** y **AV2**.

Asignación			Compuesto				
Banda	nº ondas	A1	AX3	AX4	AV1	AV2	
<b>A</b>	$\nu(\text{O-H})$	3650-3200	3437(m)		3425(f)	3400(f)	3444(f)
<b>B</b>	$\nu(\text{C-H}_{\text{aromático}})$	3150-3050	3076(m)			3222(d)	3327(d)
<b>C</b>	$\nu(\text{O-H}_{\text{carboxílico}})$	3000-2500					
<b>D</b>	$\nu(\text{C=O}_{\text{carboxílico}})$	1700-1680		1681(d)			
<b>D'</b>	$\nu(\text{C=O}_{\text{carboxílico}})$	1584 1450			1584(f) 1449 (m)		
<b>E</b>	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{C=C}_{\text{aromático}})$	1600 1580 1500 1450	1615(f) 1589(f) 1485(f) 1420(m)	1603(d) 1593(d) 1505(d) 1455(m)	1604(m) 1573(m) 1481(m) 1400(m)	1644(f) 1602(m) 1484(d) 1428(d)	1600(m) 1472(m) 1416(m) 1388(d)
<b>F</b>	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	1300	1280(f)	1347(f)	1363(m)	1306(d)	1305(d)
<b>G</b>	$\delta(\text{C=O}_{\text{carboxílico}})$	1300-1200		1278(d)	1323(m)		
<b>H</b>	$\nu(\text{C-O}_{\text{diol}})$	1275-1200	1231 (f)	1219(m)	1234(d)	1222(m)	1222(m)
<b>I</b>	$\delta(\text{C-H}_{\text{aromático}})$	950-650	948(m) 858(d) 760(m) 666(m)	869(m) 805(m) 763(m) 680(m)	802(d) 763(d) 690(d) 655(d)	954 (m) 912(m) 824(m) 787(m)	1069(f) 958(f) 805(f) 625(f)

*Intensidad de las bandas:* f = fuerte, m = media, d = débil. *Modos vibracionales:*  $\nu$  = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de flexión.

Sobre 1700 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las bandas de tensión y flexión de los compuestos carboxílicos, respectivamente.<sup>8</sup> Algunas de estas bandas, resultan de interés ya que pueden emplearse para determinar el modo de coordinación del centro metálico.<sup>9</sup> Según la bibliografía, éstas al establecer enlace con el centro metálico de un modo bidentado, se desplazan hacia valores menores (como es el caso del compuesto **AX4**), presentando dos bandas alrededor de 1580 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  para las tensiones antisimétrica y simétrica, respectivamente,<sup>10</sup> etiquetadas como D', en la tabla superior.

## 2.4. Estudio termogravimétrico

El análisis térmico de los compuestos englobados en este capítulo se ha llevado a cabo mediante termogravimetría para **AX1**, **AY1**, **AZ1.a**, **A1**, **AX4**, **AV1** y **AV2** y termodifracción para **AX1**, **AY1**, **AZ1**, **AZ1.a**, **A1**, **AX4**, **AV1** y **AV2**.

El análisis termogravimétrico (TG) se ha realizado bajo las condiciones experimentales que se recogen en el Apéndice A, donde también se recoge una breve descripción de la técnica instrumental. En las Figuras 2.7 y 2.8 se representan las curvas TG para la descomposición térmica de dichos compuestos, mientras que en las Figuras B.8 y B.9 del Apéndice B se representan las curvas TG, ADT o DSC. En la Tabla 2.5 se muestran las etapas existentes en dichas descomposiciones, así como: el número de procesos que las constituyen, la

<sup>8</sup> Elkin, M. D.; Smirnov, V. V.; Likhter, A. M.; Grechuhina, O. N. *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **2018**, *12*, 38-43.

<sup>9</sup> Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 324-31.

<sup>10</sup> Perlepes, S. P.; Huffman, J. C.; Christou, G. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1471-1479.

temperatura inicial, la final, la máxima de la curva ATD o bien DSC y la pérdida de masa que conllevan.

En general, la descomposición térmica de los compuestos transcurre a través de etapas en las cuales se observa una pérdida continua de masa, por lo que la temperatura inicial y final deben tomarse como orientativas.

**Tabla 2.5.** Etapas, número de procesos, temperatura inicial, final y de los máximos (°) de ATD o DSC y pérdida de masa parcial asociada (%) en la descomposición térmica de los compuestos.

	Etapas	Procesos	T inicial	T final	T max	$\Delta H$	$\Delta\%masa$
<b>AX1</b>	E1	1	155	190	<b>180</b>	Endo	10.0
	E2	5	190	320	200, 235, <b>250</b> , 285, 300	Exo	79.4
<b>AY1</b>	E1	2	135	470	<b>200</b> , 415		85
<b>AZ1.a</b>	E1	1	96	160	140, 185	Endo	9.8
	E2	2	214	425	265, 295, <b>373</b>	Exo	80.2
<b>A1</b>	E1	1	40	125	<b>75</b>	Endo	9.4
	E2		130	380	187, <b>284</b> , 310, 335	Exo	68.0
<b>AX4</b>	E1	1	40	90	<b>66</b>	Endo	11.3
	E2	2	195	385	273, <b>322</b>	Exo	58.1
<b>AV1</b>	E1	1	25	100	<b>61</b>	Exo	7.7
	E2	3	170	580	284, <b>410</b> , 500, 530	Endo	60.7
<b>AV2</b>	E1	1	35	95	<b>76</b>	Endo	7.1
	E2	4	160	500	275, 290, 303, 374, <b>459</b>	Exo	60.2

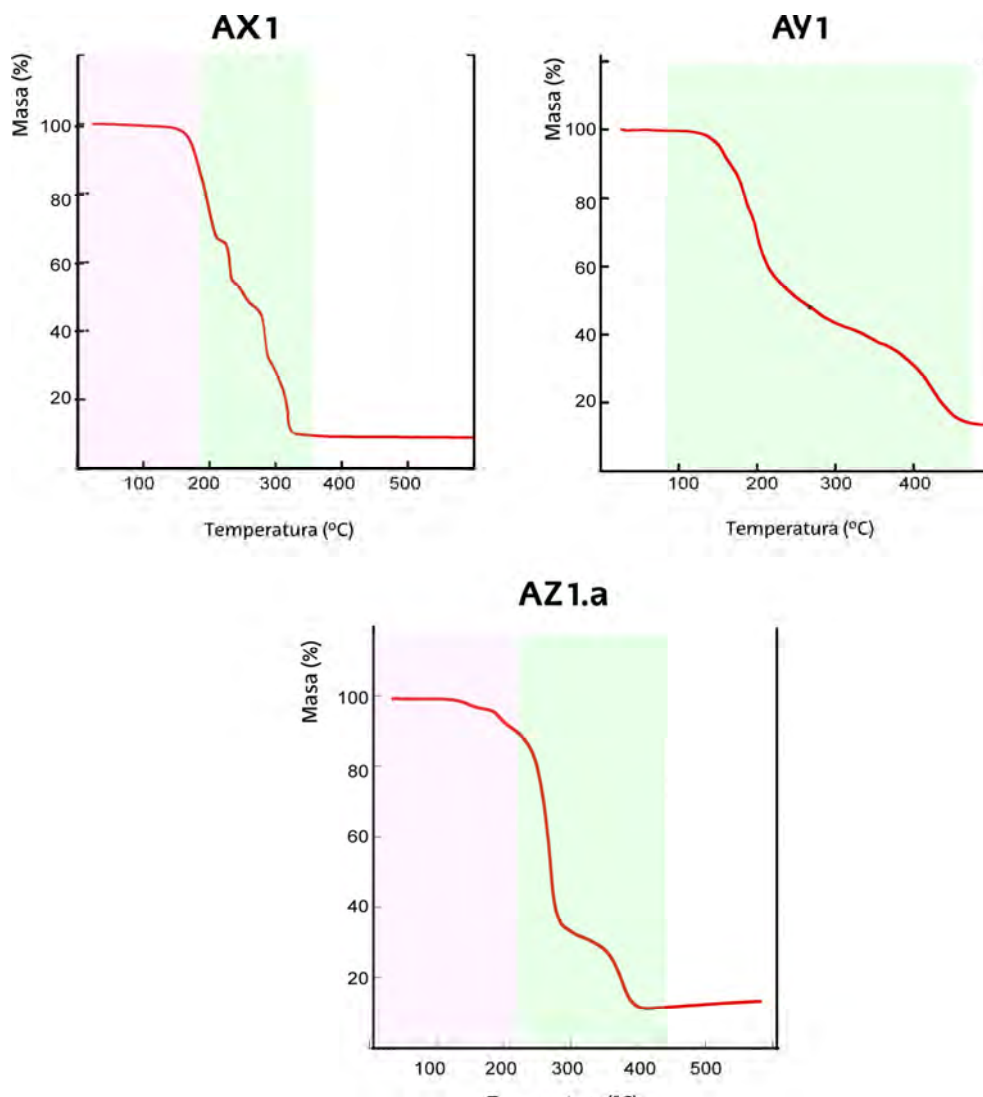
En negrita se señala el máximo absoluto de cada etapa.

Resultados no disponibles para: **AZ1**, **AX2** y **AV1**.<sup>7</sup>

Para todos los compuestos, tanto los que no presentan moléculas de solvatación, como para los que sí la muestran, la descomposición de los ligandos orgánicos se diría que transcurre a través de una única etapa endotérmica, en la cual tienen lugar varios procesos que corresponden a la combustión de los ligandos orgánicos presentes en dichos compuestos (sombreada en verde en la figura). Esta etapa será definida como E1 para aquellos que no sufran la pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O (**AY1** y **AV2**) y, E2, para los que sí la sufran (**AX1**, **AZ1**, **A1**, **AX4** y **AV2**). El compuesto **AZ1.a** también presenta esta etapa previa, pero, en su caso, se corresponde con una impureza en la muestra. Las mencionadas etapas muestran unas temperaturas de inicio que oscilan entre los 130 y los 190 °C y que finalizan entre 250 y 400 °C. El residuo final fue caracterizado mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina y coincide con CuO, identificándose como el mineral tenorita,<sup>11</sup> excepto para el compuesto **AV2**, que al contener vanadio proporciona un residuo que se corresponde con una mezcla de los minerales blossomita<sup>12</sup> y shcherbina.<sup>13</sup>

<sup>11</sup> Calos, N. J.; Forrester, J. S.; Schaffer, G. B. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 273-80.

<sup>12</sup> Robinson, P.D.; Hughes, J.M.; Malinconico, M.L.; *Am. Mineral.* **1987**, *72*, 397-400.

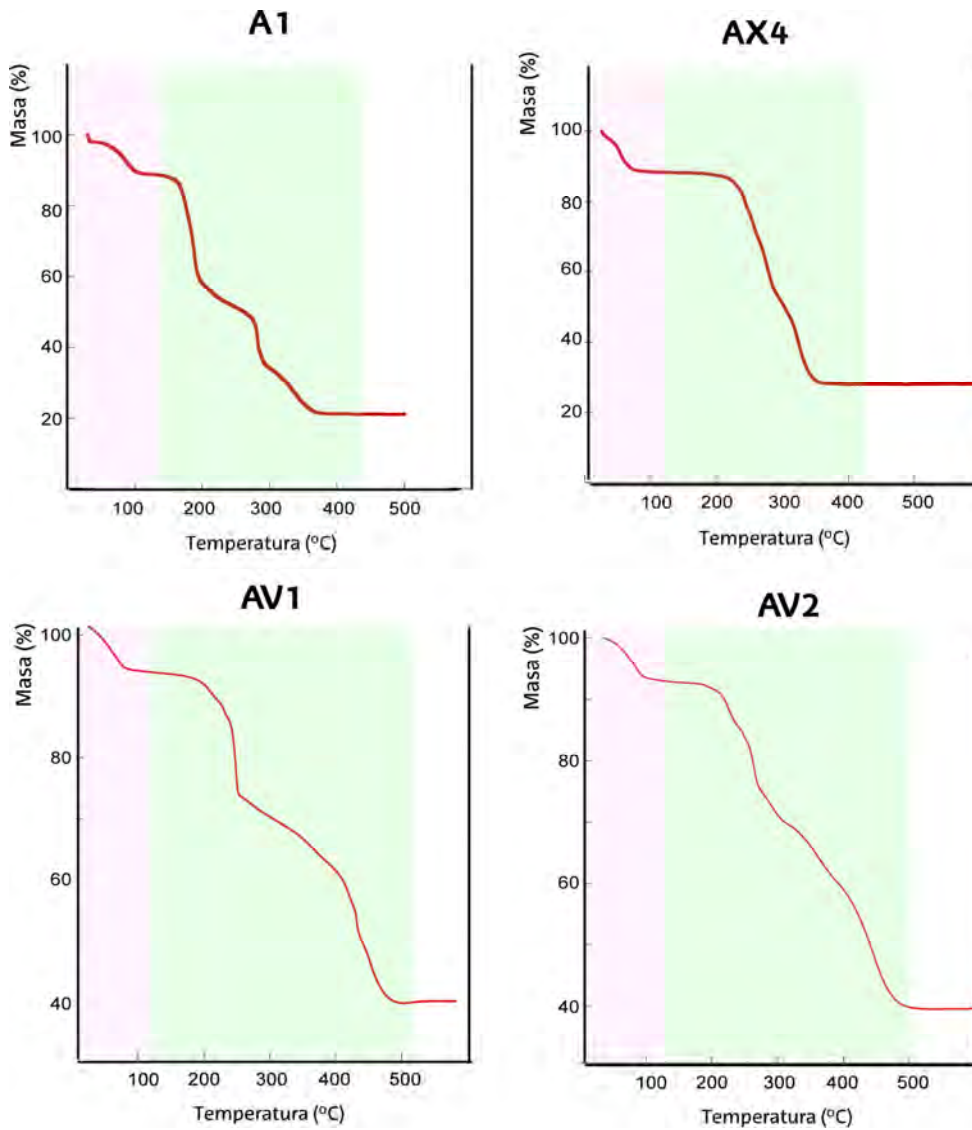


**Figura 2.7.** Termogramas de los compuestos **AX1**, **AY1** y **AZ1.a** desde temperatura ambiente hasta 500 o 600°C. Marcados en rosa, los procesos endotérmicos correspondientes a la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcados en verde, los procesos de combustión de los ligandos orgánicos.

Los compuestos hidratados (**A1** y **AX4**), presentan una etapa previa exotérmica por debajo de 130 °C, que se corresponde con la deshidratación de los mismos. En el caso del compuesto **A1**, se ha podido calcular, de manera aproximada, que esta pérdida de masa supone un proceso endotérmico con un máximo a 75 °C y una entalpia de  $\Delta H = 21.48$  kJ/mol (Figura B.9, del Apéndice B).

<sup>13</sup> Enjalbert, R.; Galy, J. *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.* **1986**, *C42*, 1467-1469.

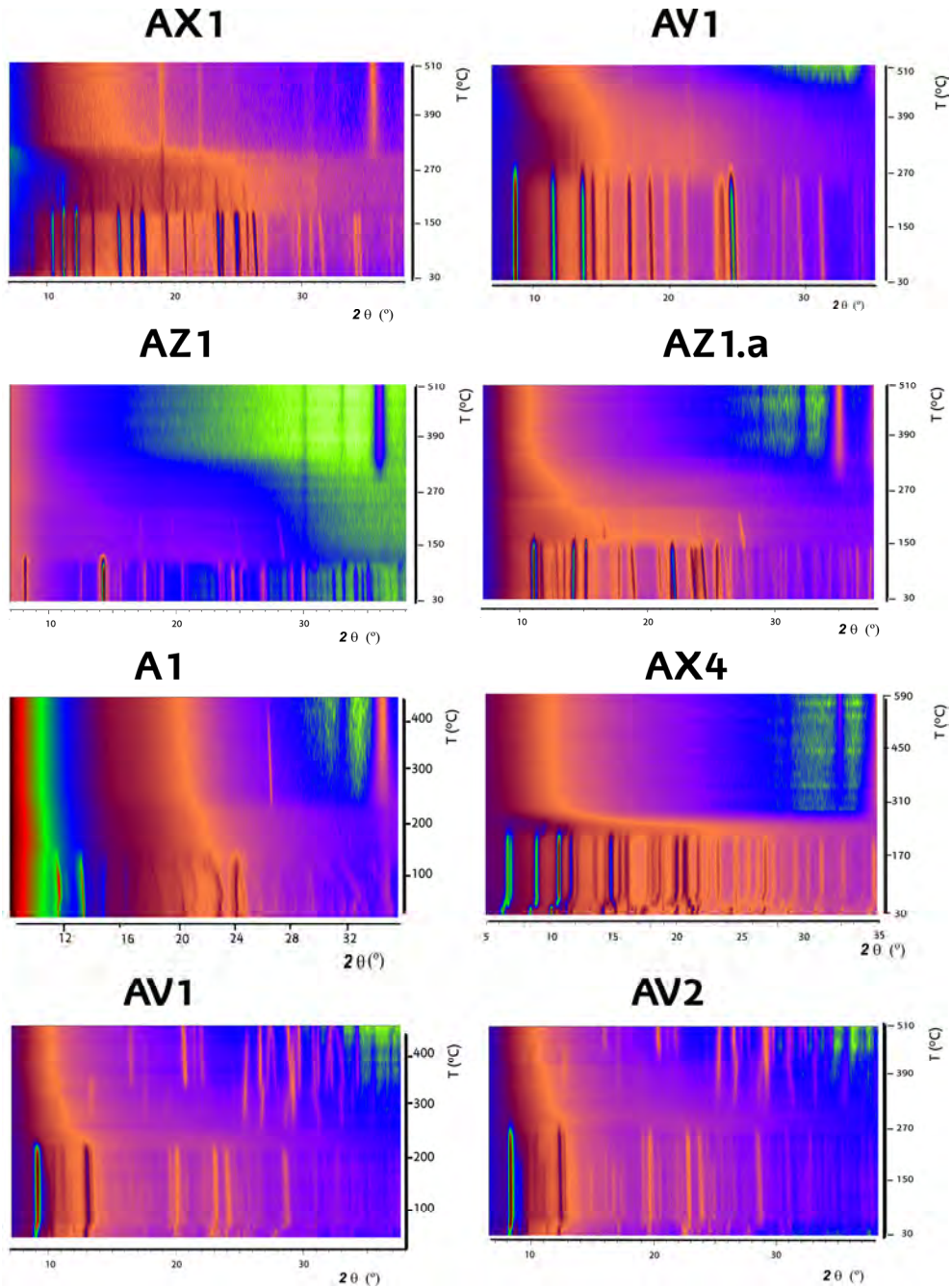




**Figura 2.8.** Termogramas de los compuestos **A1**, **AX4**, **AV1** y **AV2** desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Marcados en rosa se muestran los procesos endotérmicos correspondientes con la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcados en verde, los procesos de descomposición de los ligandos orgánicos.

La estabilidad térmica del edificio cristalino se confirmó mediante la realización de termofractogramas (Figura 2.9), apreciándose en la mayoría de los casos cambios de fase como consecuencia de la eliminación de las moléculas de disolvente. Únicamente para el compuesto **AV1** se observa una única fase, estable hasta una temperatura en torno a 260 °C; para el resto de compuestos se aprecia la existencia de diferentes fases según va aumenta la temperatura. Así, para el compuesto **AX1** se observa una segunda fase estable que presenta menor cristalinidad en un intervalo de 180-270 °C. Esto también sucede en los

compuestos **AZ1** y **AZ1.a** que muestran una fase estable y difícilmente apreciable en el termodifractograma entre 120 y 200 °C.

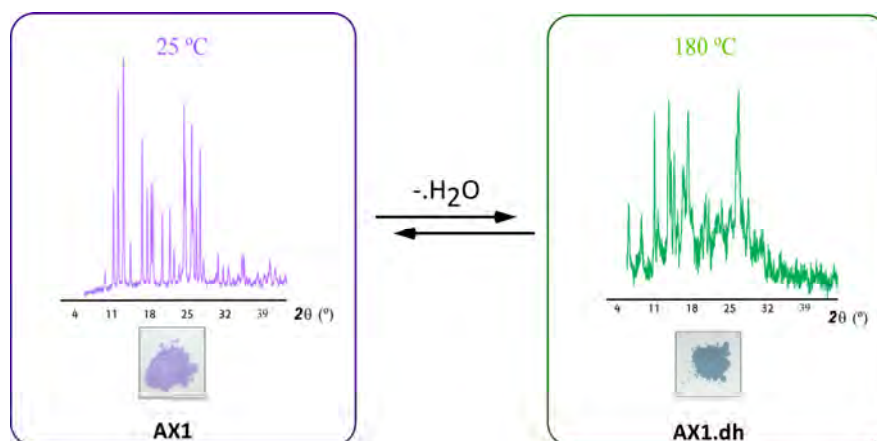


**Figura 2.9.** Termodifractograma de los compuestos **AX1**, **AY1**, **AZ1**, **AZ1.a**, **A1**, **AX4**, **AV1** y **AV2** desde temperatura ambiente hasta 510 o 600 °C.

Para los compuestos **AX1**, **AX4** y **AV2**, los cambios de fase se presentan a temperaturas notablemente inferiores, 75, 80 y 80 °C, respectivamente. Estas bajas temperaturas se deben a que dichos cambios de fase tienen lugar por la eliminación de las moléculas de agua de cristalización. Una vez eliminadas éstas, las fases son estables hasta 180, 200 y 180 °C, respectivamente.

Es de destacar, que los compuestos **AV1** y **AV2** presentan unos difractogramas complejos, ya que, tras la segunda fase obtenida a consecuencia de la deshidratación, se inicia otra estable en un intervalo de temperaturas comprendido entre 180 y 285 °C, seguida de una fase amorfa, donde comienza la degradación de los componentes orgánicos, para dar como residuo final una mezcla de los compuestos  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  y  $12\text{V}_2\text{O}_5$  (blossita<sup>12</sup> y shcherbina<sup>13</sup>).

Es necesario destacar el comportamiento del compuesto **AX1**, dado que en su etapa previa a la descomposición (E1), a 180 °C, muestra una pérdida de masa correspondiente con la eliminación de varias moléculas de agua. No obstante, este compuesto no posee moléculas de agua de cristalización, ni de coordinación, por lo que dichas moléculas procederían de la deshidratación de los ligandos orgánicos. Para confirmar este hecho se realizó un estudio de reversibilidad, pudiéndose comprobar que la fase deshidratada sufre un cambio de color, de morado a turquesa, y que, si se sumerge la muestra policristalina en agua destilada, el compuesto recupera su estructura inicial, tal y como se muestra en la Figura 2.10.



**Figura 2.10.** Difracción de rayos X en muestra policristalina del compuesto **AX1** y el **AX1** deshidratado a 180 °C (**AX1.dh**).

Este proceso, se considera de interés ya que es, en este punto, donde se consigue la fase empleada como precursora en los siguientes compuestos polinucleares.

Esta deshidratación coincide con la pérdida de cuatro moléculas de agua por centro metálico. Por lo tanto, las moléculas de agua podrían proceder de la eliminación de los dos grupos hidroxilo del ligando  $H_2btec$  acompañados, de dos hidrógenos pertenecientes a sendos grupos diol de los dos complejos de cobre adyacentes, con la consiguiente ciclación del  $btec$ , para dar lugar al dianhídrido piromelítico.

## 2.5. Estudio estructural

Desde el punto de vista estructural los compuestos descritos en este capítulo se pueden clasificar en dos grupos:

- Compuestos iónicos: son aquellos que contienen como especie catiónica el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y como especie aniónica alguno de los correspondientes aniones carboxilato: el benceno 1,2,4,5-tetracarboxilato (*btec*), el fumarato (*fum*) o isoftalato (*bdc*). Se describen las estructuras de los siguientes compuestos:
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{H}_2\text{btec}]$  (AX1)
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]_2[\text{btec}] \cdot 15.2\text{H}_2\text{O}$  (AX2)
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{fum}]$  (AY1)
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{Hbdc}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (AZ1)
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{Hbdc}]_2$  (AZ1.a)
  - $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{bdc}] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$  (AZ2)
- Compuestos polinucleares: en este grupo se incluyen tanto aquellos compuestos moleculares como extendidos, que contienen dos o más iones Cu(II) conectados, bien por los ligandos dipiridilmetanodiol ( $\text{H}_2\text{dpmd}$ ), bien por el ligando carboxílico, o bien por ambos. Asimismo, en este grupo se describen los compuestos derivados de la reacción de una sal de cobre, con *dpk* y algunos polioxovanadatos. Se han caracterizado cinco compuestos, junto con otros dos, fruto de la deshidratación de dos de ellos.
  - $[\text{Cu}_3(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A1)
  - $[\text{Cu}_3(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_2]$  (A1.dh)
  - $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{dpmd})_4(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 18n\text{H}_2\text{O}$  (AX3)
  - $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$  (AX4)
  - $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  (AX4.dh)
  - $[\text{CuV}_6(\text{dpmd})_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  (AV1)
  - $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_4\text{O}_4][\text{CuV}_8(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (AV2)

En la descripción estructural de estos compuestos se incluye su empaquetamiento cristalino, tanto a través de enlaces de hidrógeno como interacciones entre anillos aromáticos. En los compuestos iónicos que contienen el catión complejo, se presenta un estudio de la distorsión del poliedro de coordinación, empleando medidas de forma (CSM)<sup>14</sup> junto con un estudio comparativo con los cromóforos equivalentes encontrados en la base de datos CSD, a través del programa ConQuest<sup>15</sup> y un estudio de superficies de Hirshfeld<sup>16</sup> para el catión complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ . En el Apéndice A se encuentran una breve introducción sobre los programas empleados para este estudio.

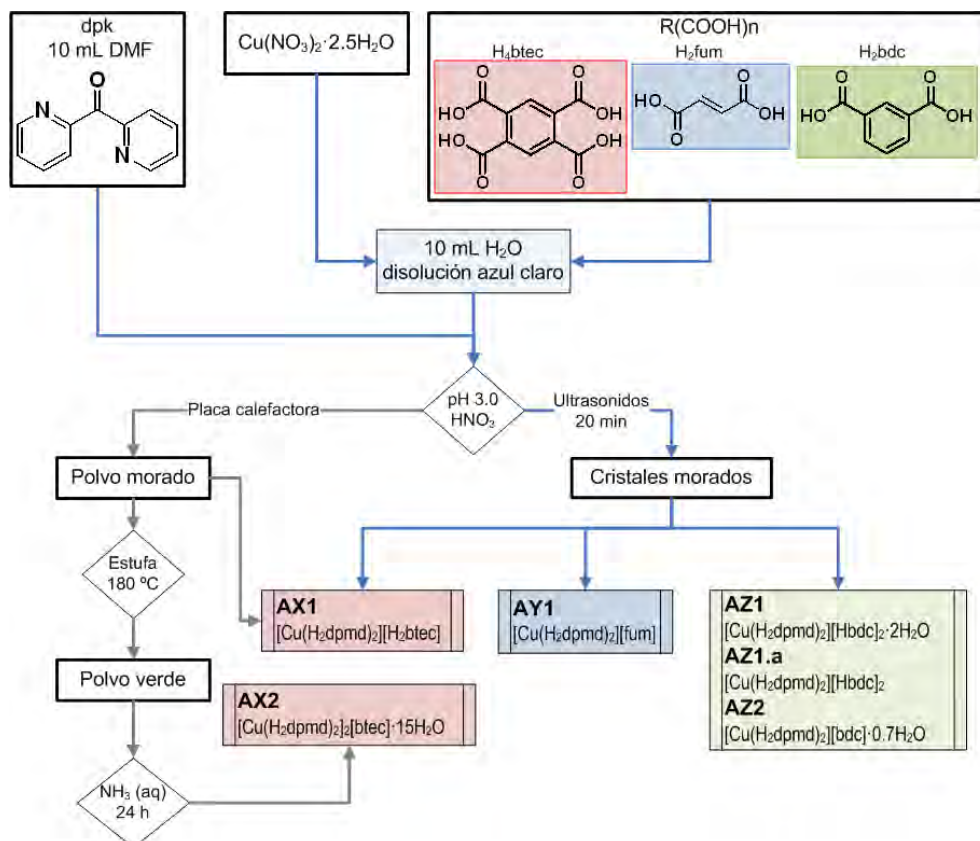
<sup>14</sup> Llunel, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Álvarez, S.; SHAPE 2.1. Program for the stereochemical analysis of molecular fragments by means of continuous shape measures and associated tools, **2013**. Universitat de Barcelona. <http://www.ee.ub.edu>.

<sup>15</sup> Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 389-397.

<sup>16</sup> Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.

### 2.5.1. Compuestos iónicos basados en el catión complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ : AX1, AX2, AY1, AZ1, AZ1.a y AZ2

En este apartado se describen los compuestos iónicos obtenidos a partir de la combinación del ion Cu(II) y los ligandos *dpk* y *H<sub>4</sub>btec*, según el procedimiento mostrado en el siguiente esquema:



Esquema 2.2. Procedimiento de síntesis para los compuestos iónicos AXn, AY1 y AZn.

La difracción de rayos X sobre monocristal ha permitido determinar la estructura cristalina de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{H}_2\text{btec}]$ , (AX1);  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{btec}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , (AX2);  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{fum}]$ , (AY1);  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{Hbdc}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (AZ1);  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{Hbdc}]_2$ , (AZ1.a); y  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{bdc}] \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ , (AZ2). Dado que presentan el mismo catión complejo, su estudio estructural se mostrará dentro de un mismo apartado. Los datos cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento se muestran en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6.** Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento de los compuestos iónicos AX1, AX2, AY1, AZ1, AZ1.a y AZ2.

Datos físicos y cristalográficos						
Compuesto	AX1	AX2	AY1	AZ1	AZ1.a	AZ2
Fórmula	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>15.5</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>34</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>25.5</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8.7</sub>
MM (g mol <sup>-1</sup> )	720.09	724.70	582.01	834.23	798.20	645.98
S.C.	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico	Monoclínico
G.E. (nº)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)	P2 <sub>1</sub> /c (14)	Pbca (61)	C2/c (15)
a (Å)	7.8348(4)	10.5613(4)	7.9300(6)	13.7279(4)	13.3509(3)	9.1629(3)
b (Å)	9.2128(7)	11.6435(5)	7.9377(9)	7.8042(3)	15.8855(3)	13.0562(3)
c (Å)	11.0156(7)	14.5285(7)	10.1466(10)	16.1130(5)	16.5370(2)	24.0897(7)
α (°)	104.848(6)	109.347(4)	82.512(9)	90.00	90.00	90.00
β (°)	105.810(5)	109.822(4)	87.075(7)	94.758(3)	90.00	91.826(3)
γ (°)	101.694(5)	91.573(3)	71.677(9)	90.00	90.00	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	707.03(8)	1566.02(11)	601.11(10)	1720.32(10)	3507.27(11)	2880.45(14)
Z	1	2	1	2	4	4
F(000)	369	750	299	862	1644	1330
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.797	0.778	1.821	0.717	0.696	0.819
Dx (gcm <sup>-3</sup> )	1.691	1.537	1.608	1.610	1.512	1.488
Morfología	Prismática	Prismática	Prismática	Prismática	Prismática	Prismática
Color	Violeta	Violeta	Violeta	Violeta	Violeta	Violeta
Tamaño	0.06x0.04x0.02	0.60x0.40x0.28	0.07x0.05x0.03	0.17x0.12x0.09	0.68x0.44x0.33	0.53x0.28x0.19
Condiciones del registro						
λ (Kα), Å	1.54184	0.71073	1.54184	0.71073	0.71073	0.71073
Temperatura (K)	150.0(1)	100.1(1)	100.0(1)	100.0(1)	100.0(1)	100.3(1)
Intervalo de θ (°)	4.39, 74.15	1.86, 27.83	4.36, 72.86	2.52, 27.73	3.16, 26.89	2.71, 27.95
Intervalo h, k, l	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 12	-9 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14, -8 ≤ l ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 12	-17 ≤ h ≤ 17 -9 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 20	-15 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 18, -10 ≤ l ≤ 20	11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 29
Refl. medidas	4428	10774	3801	12128	17639	10642
Refl. indep. (R <sub>int</sub> )	2563 (0.03)	6248 (0.02)	2087 (0.02)	3557 (0.05)	3671 (0.04)	2874 (0.02)
Refl. obsv. [I > 2σ(I)]	2266	5967	1911	3030	3129	2726
Parám./Restric.	232/2	514/15	223/2	276/2	262/3	218/14
R <sub>1</sub> [I > 2σ(I)]	0.0317	0.0557	0.0278	0.0452	0.0339	0.0303
wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	0.0370	0.1216	0.0691	0.1143	0.0819	0.0728
R <sub>1</sub> [Todas]	0.0785	0.0579	0.0312	0.0536	0.0426	0.0320
wR <sub>2</sub> [Todas]	0.0819	0.1228	0.0711	0.1213	0.0878	0.0739
GoF	1.044	1.216	1.068	1.026	1.058	1.069
Max., min., e.Å <sup>-3</sup>	0.209, -0.386	1.601, -0.587	0.293, -0.334	1.007, -1.050	0.324, -0.574	0.380, -0.368

$$R_1 = \sum |F_0| | |F_0| - |F_c| | / \sum |F_0|, \quad wR_2 = \sqrt{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2}$$

Todos estos compuestos iónicos contienen el catión complejo [Cu(H<sub>2</sub>dpm<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, que está constituido por un ion Cu(II), y por dos ligandos di(piridin-2-il)metanodiol, H<sub>2</sub>dpm<sub>2</sub>; cada uno de ellos se coordina en *fac* al ión cobre a través de los nitrógenos piridínicos, y un oxígeno perteneciente al *gem*-diol más cercano al centro metálico, coordinado como 1.1011 según la nomenclatura de Harris.<sup>17</sup>

<sup>17</sup> a) Stamatatos, T. C.; Efthymiou, C. G.; Stoumpos, C. C.; Perlepes, S. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3361-3391, b) Coxall, A.R.; Harris, S.G.; Henderson, D.K.; Parson, S.; Tasker A.P.; Winpenny, R.E.; *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **2000**, 2349-2356.

La unidad asimétrica del compuesto **AX1**, está constituida por medio catión complejo centrosimétrico  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y medio anión 2,5-dicarboxiltereftalato  $[\text{H}_2\text{btec}]^{2-}$ , también situado en un centro de inversión. El compuesto **AX2** contiene en su unidad asimétrica dos medios cationes complejos centrosimétricos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , la mitad de un anión centrosimétrico benceno-1,2,4,5-tetracarboxilato,  $[\text{btec}]^{4-}$ , y 7.6 moléculas de agua desordenadas en 11 posiciones cristalográficas.

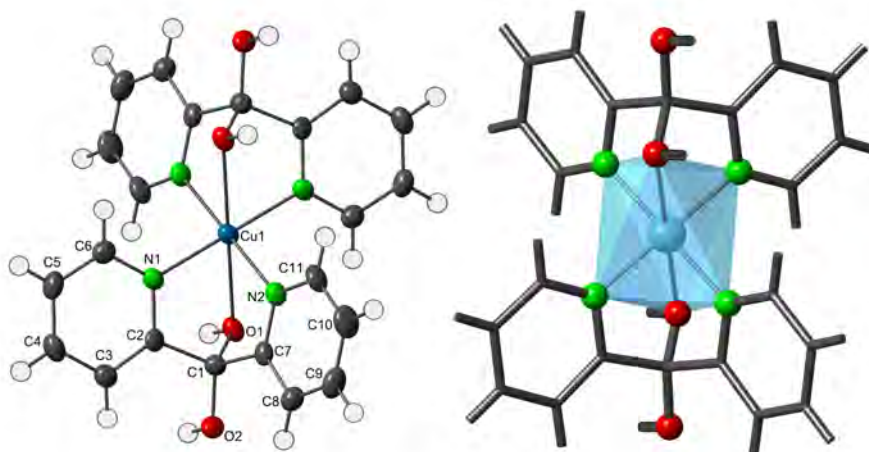
La sal de fumarato, **AY1**, contiene en su unidad asimétrica medio catión complejo centrosimétrico  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y un anión centrosimétrico fumarato, *fum*, que está desordenado en dos posiciones.

El compuesto **AZ1** contiene en su unidad asimétrica medio catión complejo centrosimétrico  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , un anión 3-carboxibenzoato  $[\text{bdc}]^-$  y una molécula de agua de hidratación, mientras que el compuesto **AZ1.a** no contiene agua de hidratación. Finalmente, la unidad asimétrica del compuesto **AZ2** está formada por medio catión complejo centrosimétrico  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , un anión isoftalato también centrosimétrico,  $[\text{bdc}]^{2-}$ , y una molécula de agua con factor de población del 37%.

En las Figuras B.10-B.15 del Apéndice B se muestra una vista ORTEP<sup>18</sup> de la unidad asimétrica de cada uno de estos compuestos.

#### El complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$

La Figura 2.11 muestra unas representaciones ORTEP<sup>18</sup> y mixta (poliedro/ barras y esferas) del complejo catiónico junto con la nomenclatura empleada para designar a sus átomos.

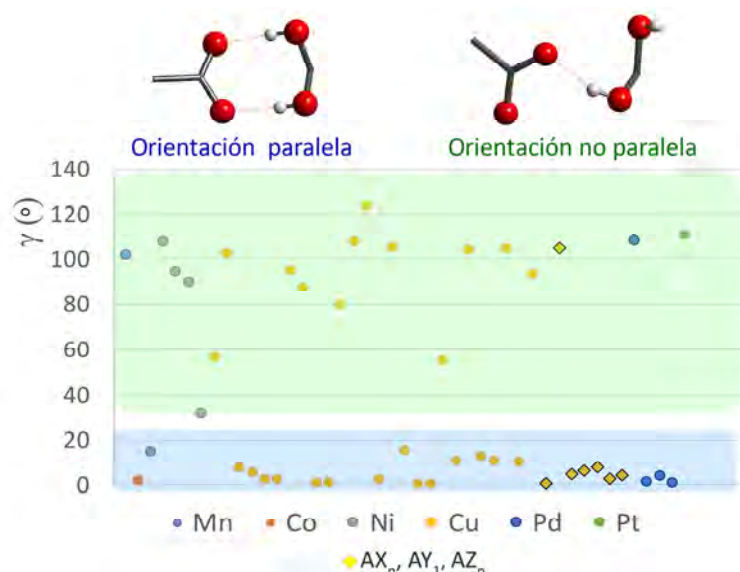


**Figura 2.11.** Vistas ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) y mixta (poliedro/barras y esferas) del complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , junto con la nomenclatura empleada.

Con el objetivo de realizar un estudio topológico de este tipo de estructuras en las que el ligando forma un complejo de tipo  $[\text{M}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  (siendo M = metal de transición) se ha

<sup>18</sup> Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565-566.

llevado a cabo una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (CSD: versión 5.39, noviembre 2017)<sup>1</sup> para conocer aquellos compuestos que contienen dicho catión complejo. Así, se presentan un total de 27 compuestos con cobre, 5 con níquel, 4 con paladio y 1 con cobalto, con manganeso o con platino, en los cuales los grupos dioles presentes con capacidad de formar interacciones supramoleculares pueden encontrarse en dos orientaciones diferentes, en función del ángulo de torsión entre los dos dioles ( $\gamma$ ) (Figura 2.12). Por tanto, valores próximos a 0°, (orientación paralela de los enlaces O-H del diol) vendrán favorecidos por la presencia de un único anión, en el cual el grupo carboxilato formará sendos enlaces de hidrógeno de tipo doble puente. Por otro lado, las orientaciones no paralelas, con ángulos entre 30 y 130°, vienen favorecidas por la presencia de, más aniones que cationes y/o moléculas de cristalización. De este modo, la “supradimensionalidad” vendrá, por tanto, determinada por el tipo y número de aniones.



**Figura 2.12.** Representación gráfica del ángulo de torsión de los grupos diol de los complejos de tipo  $[M(H_2dpmd)_2]^{2+}$  junto con las dos orientaciones posibles para los enlaces de hidrógeno formados por estos grupos diol.

En concreto, los compuestos descritos en este apartado se incluirían en el grupo de  $[Cu(H_2dpmd)_2]^{2+}$ , el más extenso, que presenta mayoritariamente orientaciones paralelas, y para el cual se han hallado un total de 27 compuestos con 32 fragmentos.

Además, en todos ellos, el ion Cu(II) está situado en un centro de inversión con coordinación octaédrica distorsionada,  $CuN_4O_2$ , de manera que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los nitrógenos piridínicos con distancias Cu-N, que oscilan entre 1.986 (3) y 2.043 (1) Å. Las posiciones axiales están ocupadas por sendos oxígenos hidroxílicos y con distancias comprendidas entre 2.355 (1) y 2.427 (2) Å. En la Tabla 2.7 se recogen las longitudes y ángulos de enlace para los compuestos mostrados (**AX1**, **AX2**, **AY1**, **AZ1**, **AZ1.a** y **AZ2**) que contienen dicho catión complejo.

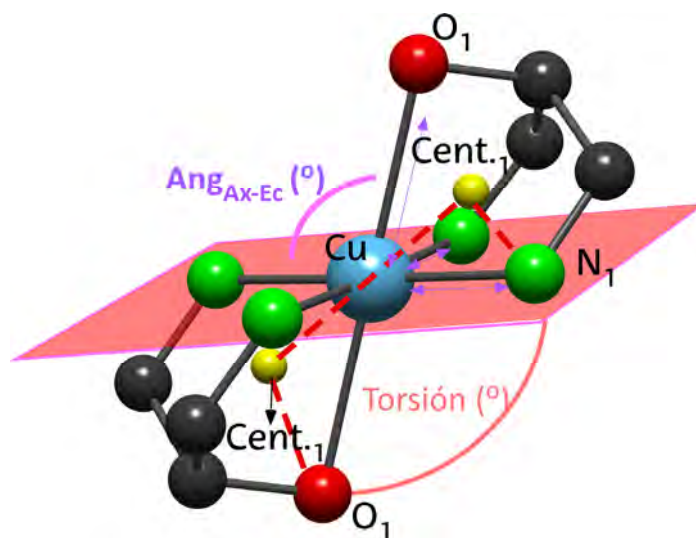


**Tabla 2.7.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) para los complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  presentes en los compuestos iónicos estudiados.

Compuesto	AX1	AX2*		AY1	AZ1	AZ1.a	AZ2
		Cu1	Cu2				
<b>Distancias de enlace (Å)</b>							
Cu1-N1	1.986(3)	2.010(3)	2.013(3)	2.029(1)	1.986(2)	1.995(1)	2.032(1)
Cu1-N1 <sup>i</sup>	1.986(3)	2.010(3)	2.013(3)	2.029(1)	1.986(2)	1.995(1)	2.032(1)
Cu1-N2	2.021(3)	2.004(3)	2.020(3)	2.006(2)	2.018(2)	2.043(1)	2.006(1)
Cu1-N2 <sup>i</sup>	2.021(3)	2.004(3)	2.020(3)	2.006(2)	2.018(2)	2.043(1)	2.006(1)
Cu1-O1	2.427(2)	2.390(2)	2.411(2)	2.355(1)	2.455(2)	2.391(1)	2.399(1)
Cu1-O1 <sup>i</sup>	2.427(2)	2.390(2)	2.411(2)	2.355(1)	2.455(2)	2.391(1)	2.399(1)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>							
N1-Cu1-N2	87.34(1)	87.95(1)	88.0(1)	88.19(6)	89.16(8)	88.38(6)	88.85(6)
N1-Cu1-N2 <sup>i</sup>	92.66(1)	92.05(1)	92.0(1)	91.81(6)	90.84(8)	91.62(6)	91.15(6)
N1-Cu1-O1	73.33(1)	73.53(1)	73.6(1)	74.03(5)	73.52(7)	76.25(5)	76.38(5)
N1-Cu1-O1 <sup>i</sup>	106.67(1)	106.47(1)	106.4(1)	105.97(5)	106.48(7)	103.75(5)	103.62(5)
N2-Cu1-O1	76.16(1)	76.32(1)	75.23(9)	76.84(5)	74.79(7)	72.68(5)	73.92(5)
N2-Cu1-O1 <sup>i</sup>	103.83(1)	103.68(1)	104.77(9)	103.16(5)	105.21(5)	107.32(5)	106.08(5)

\* Para el compuesto **AX2**, Cu1: N1=N1A, N2=N2A, O1=O1A, **AX2** Cu2: N1= N1B, N2=N2B, O1=O1B. Códigos de simetría: compuesto **AX1**, **AZ1**, **AZ1.a** (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; compuesto **AX2** (i)  $-x+4, -y+3, -z+2$ ; compuesto **AY1** (i)  $-x+1, -y, -z+1$  y compuesto **AZ2** (i)  $-x+1/2, -y+3/2, z$ .

En la Tabla 2.8 se resumen las distancias Cu-N, Cu-O y el ángulo de torsión (N1-centroide1-centroide2-O1), (Figura 2.13), para los compuestos que contienen el catión complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , tanto los descritos en esta memoria, como los encontrados en la CSD, junto con las medidas continuas de forma (CSM) para una coordinación 6. Los valores de dichas medidas junto con las referencias de los compuestos encontrados en la CSD se encuentran en el Apéndice, Tabla B.9.



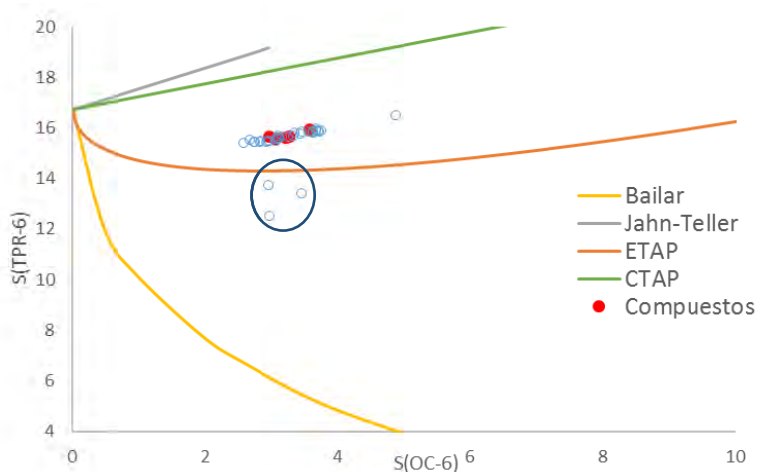
**Figura 2.13.** Parámetros definidos (ángulos (°) y distancias (Å)) dentro del complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .

**Tabla 2.8.** Distancias Cu-N, Cu-O, ángulos diedros y medidas de forma para el poliedro  $\text{CuN}_4\text{O}_2$  de los compuestos iónicos que contienen el catión  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .

	AX1	AX2*	AY1	AZ1	AZ1.a	AZ2	CSD	CSD <sub>med.</sub>
<b>Cu-N</b>	1.98-2.02	2.01-2.02	2.01-2.03	1.99-2.02	1.99-2.04	2.01-2.03	1.94-2.05	2.01
<b>Cu-O</b>	2.427	1) 2.390 2) 2.411	2.365	2.455	2.392	2.399	2.32-2.59	2.42
<b>Torsión (°)</b>	56.55	1) 55.78 2) 55.43	55.51	55.01	54.95	55.28	50.4-61.9	55.7
<b>Ang<sub>AX-EC</sub> (°)</b>	69.36	1) 70.02 2) 67.02	69.06	67.31	67.22	67.06	64.4-70.5	68.3
<b>S(OC-6)</b>	3.274	1) 3.068 2) 3.244	3.272	3.588	3.197	2.990	2.59-4.88	3.24
<b>S(TPR-6)</b>	15.64	1) 15.57 2) 15.61	15.65	15.95	15.61	15.64	12.50-16.51	15.42

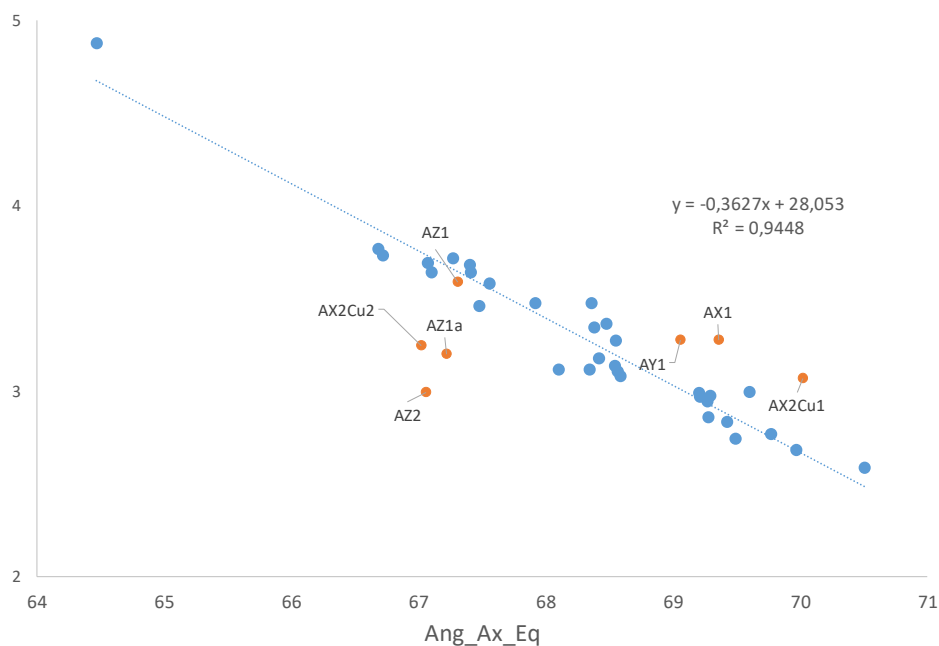
\* 1) Cu1; 2) Cu2.

Estos valores se muestran en la gráfica de la Figura 2.14, en la cual se ha representado la relación entre las medidas de forma octaédrica y prisma trigonal. Como puede verse, estos puntos están en concordancia con la línea de tendencia de una elongación del antiprisma trigonal (ETAP) y muy alejados de la línea de tendencia de una compresión del antiprisma trigonal (CTAP). Dentro de estos valores, también puede observarse la distorsión producida por el efecto Jahn-Teller.



**Figura 2.14.** Representación gráfica de los valores de distorsión del ion cobre de los complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  presentes en la CSD, junto con las líneas de tendencia.

Tres de estos cuatro puntos, se encuentran por debajo de la línea de tendencia que se obtiene al sufrir el octaedro una elongación antiprismática. Esto se debe a que el empaquetamiento de estos tres compuestos fuerza al entorno de coordinación a posicionarse con un ángulo de torsión, N1-centroide1-centroide2-O1, ligeramente diferente del valor medio de  $55^\circ$  (Figura 2.15). Finalmente, un cuarto punto, muestra un efecto Jahn-Teller más acusado, al tener la mayor distancia Cu-O.

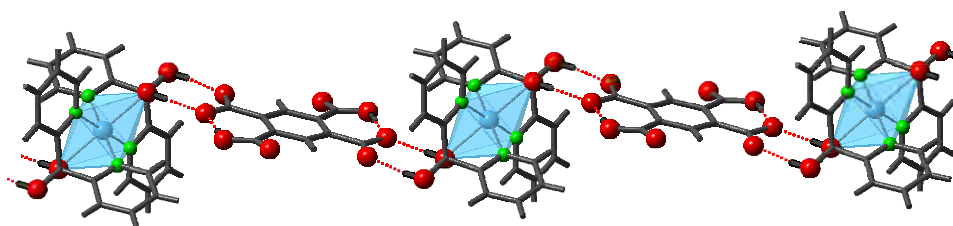


**Figura 2.15.** representación del  $\text{Ang}_{\text{Ax-Eq}}$  frente a la distorsión octaédrica (OC-O) para los compuestos que presentan el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ . En azul, los compuestos de la CSD<sup>1</sup> y, en naranja, los compuestos **AX1**, **AX2**, **AY1**, **AZ1**, y **AZ1.a** y **AZ2**.

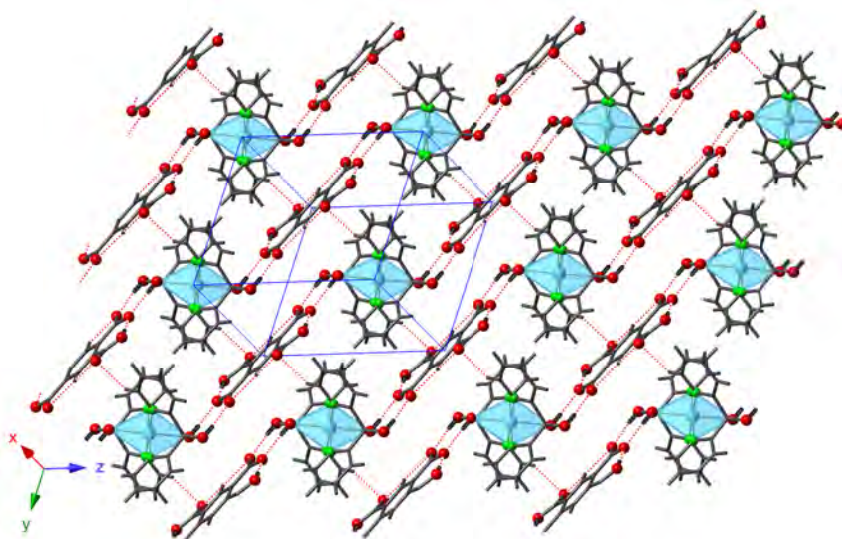
### *Empaquetamiento cristalino*

#### **Compuesto AX1**

El empaquetamiento cristalino del compuesto **AX1** está constituido por cadenas escalonadas que siguen la secuencia ...cación...anión..., y que se extienden a lo largo de la dirección [0-11] a través de enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O, que implican a los grupos diol del ligando di(piridin-2-il)metanodiol y a los oxígenos del carboxilato, (O1-H1...O2A y O2-H2...O1A). (Figura 2.16). En la Figura 2.17 se muestran estas cadenas que se conectan entre sí a través de enlaces de hidrógeno (C6-H6...O4A) e interacciones entre anillos, para formar capas paralelas al plano yz. Así, las interacciones entre el anillo del ligando carboxilato y el anillo piridínico N2 conectan distintas cadenas dentro de una misma capa, en una disposición tipo sándwich, en las cuales el anillo del *H<sub>2</sub>btec* queda emparedado entre los anillos N2, por situarse en un centro de inversión. Las interacciones de tipo T, entre los anillos piridínicos (N1...N2), unen cadenas dentro de una misma capa a lo largo del eje y.

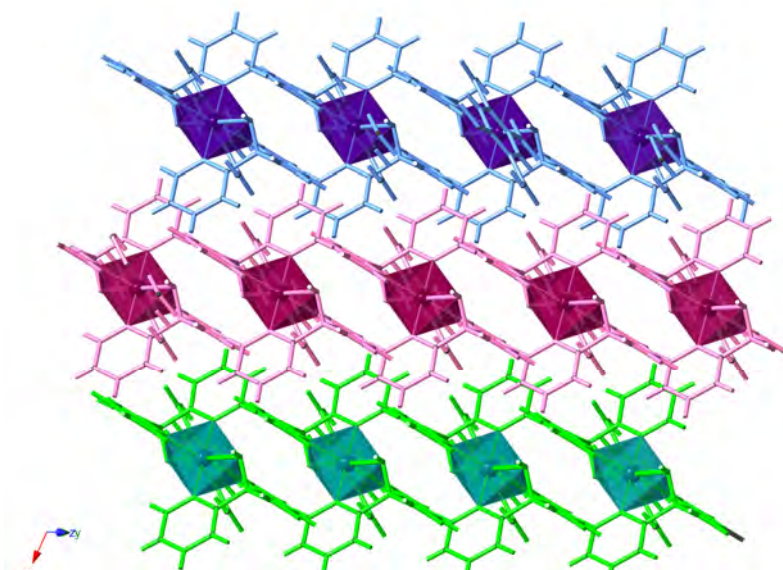


**Figura 2.16.** Vista de las cadenas del anión-catión en el compuesto **AX1** conectadas a través de enlaces de hidrógeno en la dirección [0-11].



**Figura 2.17.** Vista de las capas formadas en el plano (110) del compuesto **AX1** a través de enlaces de hidrógeno (marcados con líneas de puntos roja) e interacciones de anillos.

Estas capas se apilan según la dirección del eje  $x$ , conectándose a través de enlaces de hidrógeno del tipo  $C-H \cdots O$  (Figura 2.18). Los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas para este compuesto, se muestran en la Tabla 2.9.



**Figura 2.18.** Vista del empaquetamiento cristalino del compuesto **AX1** mostrando las diferentes capas apilándose a lo largo del eje *x*.

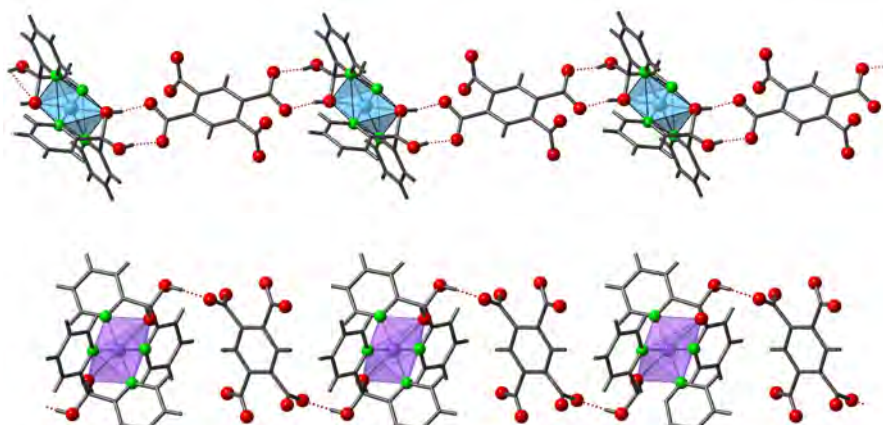
**Tabla 2.9.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes del compuesto **AX1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1-H1...O2A <sup>i</sup>	2.683(2)	174(3)	C3-H3...O1A <sup>ii</sup>	3.126(3)	118
O2-H2...O1A <sup>i</sup>	2.658(2)	174(3)	C4-H4...O1A <sup>ii</sup>	3.147(3)	116
O3A-H3A...O2A (intra)	2.434(2)	178	C6-H6...O4A <sup>iii</sup>	3.121(3)	131
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	
CgN1-CgN2 <sup>iv</sup>	5.145(1)	70.79(1)	0.013(1)	4.844(9)	
CgN2-CgC1 <sup>v</sup>	4.110(1)	24.54(1)	3.866(9)	3.060(1)	

Códigos de simetría: (i) -1+x, -1+y, z; (ii) 1-x, 1-y, 2-z; (iii) 1-x, 1-y, 1-z; (iv) x, -1+y, z; (v) x, +1+y, z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j=**N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j=**N2**: N2, C7, C8, C9, C10, C11; i/j=**C1**: C1A, C2A, C3Ab, C1Ab, C2Ab, C3A (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.2).

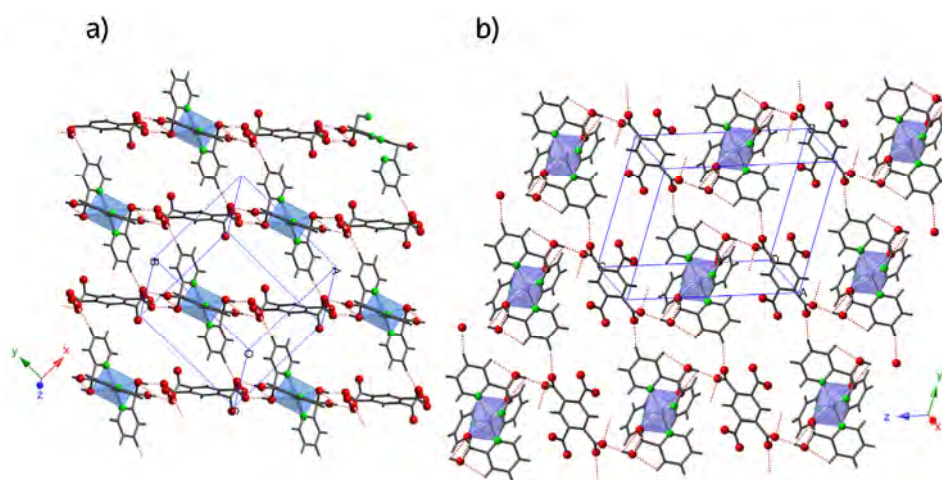
### Compuesto AX2

El empaquetamiento cristalino de este compuesto se basa en cadenas del tipo catión...anión que implican a cada uno de los dos complejos de cobre y al anión benceno 1,2,4,5-tetracarboxilato, *btec*. Así, las cadenas del complejo de Cu1 se extienden a lo largo de la dirección [1-10] a través de enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O en los que intervienen ambos grupos OH del diol, como grupos dadores, y ambos oxígenos de un grupo carboxilato como aceptores. En la cadena del complejo de Cu2 sólo interviene uno de los grupos OH del diol y un oxígeno carboxilato para formar enlaces de hidrógeno a lo largo de la dirección [001] (Figura 2.19).



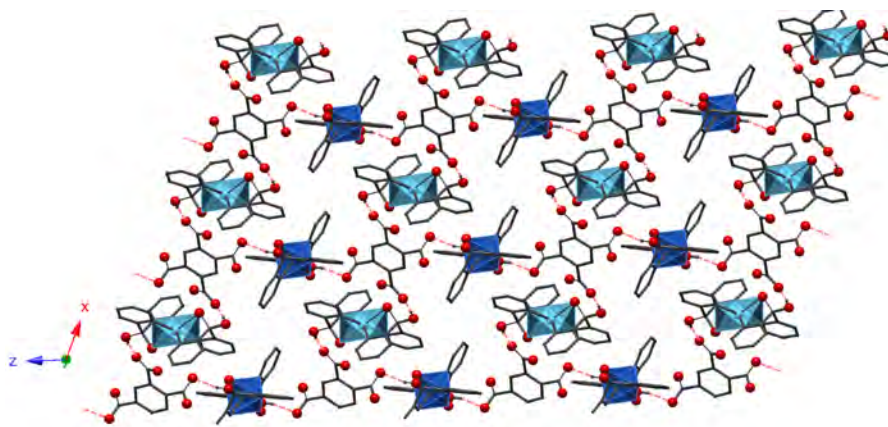
**Figura 2.19.** Vista de las cadenas catión···anión de Cu1 a lo largo de la dirección [1-10] (imagen superior) y, Cu2, a lo largo de la dirección [001] (imagen inferior) del compuesto AX2.

Tanto las cadenas de Cu1 como las de Cu2 se unen a través de interacciones C-H···O para formar capas paralelas al plano  $xy$  y al plano  $yz$ , respectivamente. Estas capas son perpendiculares entre sí, de modo que se entrecruzan actuando el ligando tetracarboxilato como nodo (Figuras 2.20 y 2.21). En el espacio intersticial de este entramado quedarían alojadas las moléculas de agua, las cuales forman una extensa red de enlaces de hidrógeno que, junto con las interacciones entre anillos, refuerzan el entramado estructural. En la Figura 2.22 se muestra una vista PyMOL<sup>19</sup> del compuesto donde queda patente el espacio ocupado por las moléculas de agua de hidratación (24.8%).



**Figura 2.20.** Vista de las capas formadas en el plano  $xy$  por el Cu1 (a) y en el plano  $yz$  por el Cu2 (b), a través de enlaces de hidrógeno.

<sup>19</sup> Schrodinger, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.2.



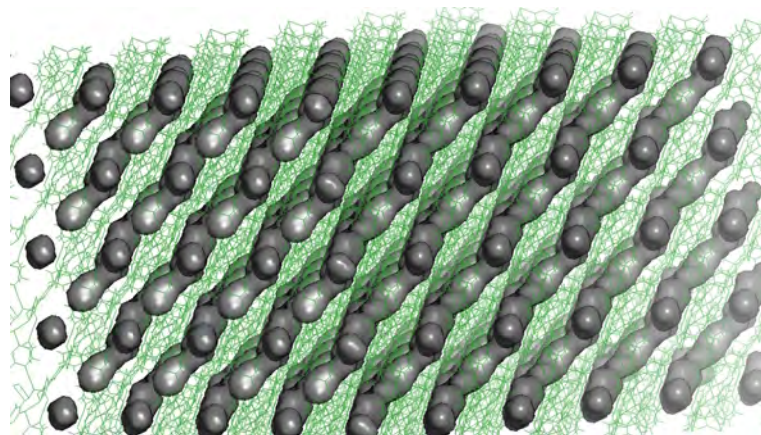
**Figura 2.21.** Vista a lo largo del eje y del empaquetamiento cristalino del compuesto **AX2**. Cu1 (azul claro) y Cu2 (azul oscuro). Las aguas de hidratación se han omitido para mayor claridad.

Los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas para este compuesto, se muestran en la Tabla 2.10.

**Tabla 2.10.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **AX2**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1A-H1A...O3	2.556(3)	169(5)	C3B-H3B...O1 <sup>ii</sup>	3.222(5)	127
O2A-H2A...O4	2.653(4)	168(4)	C5A-H5A...O2B <sup>iii</sup>	3.319(5)	142
O2B-H2B...O2	2.721(4)	163(5)	C9A-H9A...O2 <sup>v</sup>	3.283(5)	160
O1B-H1B...O2W <sup>i</sup>	2.618(4)	171(5)	C9B-H9B...O1 <sup>v</sup>	3.274(5)	156
O1W-H1WA...O2	2.873(5)	164(7)	C6A-H6A...O1W <sup>v</sup>	3.226(5)	132
OW...O (9 interacciones)		2.62-3.21	C6B-H6B...O2W	3.410(5)	153
OW...OW (18 interacciones)		2.71-2.94			
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	
CgN1A-CgN2B	3.927(2)	21.4(2)	3.608(2)	3.876(2)	
CgN1A-CgN1B	4.847(2)	68.2(2)	1.601(2)	4.555(2)	
CgN1B-CgC1 <sup>vi</sup>	5.514(2)	81.0(2)	0.952(2)	5.091(2)	
CgC1-CgN2A <sup>vii</sup>	5.033(2)	89.3(2)	0.080(2)	4.953(2)	

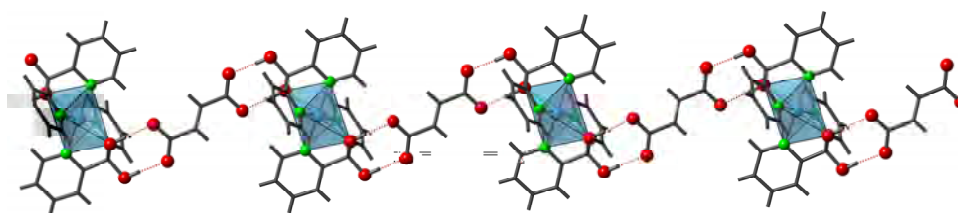
Códigos de simetría (i) 1-x,2-y,1-z; (ii) -x,2-y,1-z; (iii) -x,1-y, -z; (iv) -x,2-y, -z; (v) 1+x, y,1+z; (vi) 1+x, y,1+z; (vii) -1+x, y, z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j=**N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j=**N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j=**N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j=**N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B; **C1**: C1, C2, C3a, C1a, C2a, C3 (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.2).



**Figura 2.22.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **AX2**, en los cuales se situarían las moléculas de agua de hidratación.

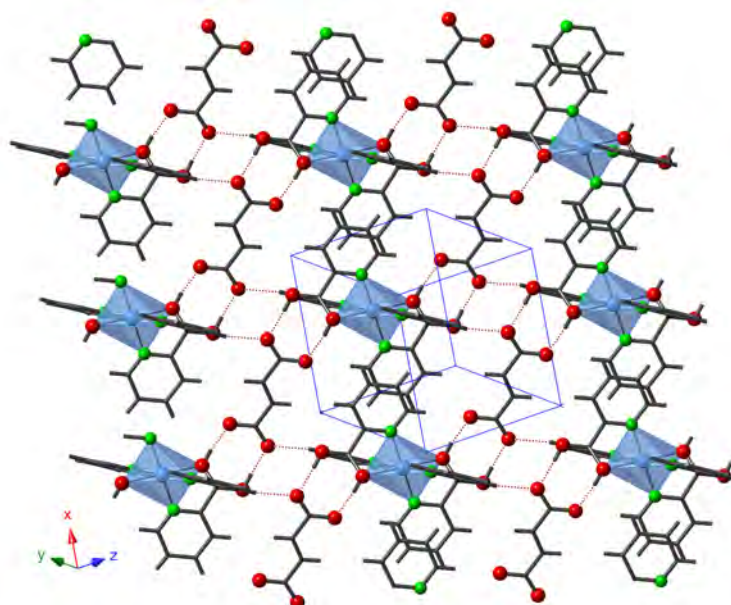
### Compuesto **AY1**

La estructura cristalina del compuesto **AY1** se basa en cadenas del tipo catión...anión entre el complejo de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y el ligando fumarato, que se extienden a lo largo de la dirección [1-11] a través de enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O, que implican los grupos diol del ligando di(piridin-2-il)metanodiol y los oxígenos carboxilato del anión fumarato, con orientación paralela (Figura 2.23). Estas cadenas, se unen entre sí, tanto a través de interacciones C-H...O, como a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  (N1...N1) y tipo T (N1...N2), formando capas paralelas al plano (011) (Figura 2.24).



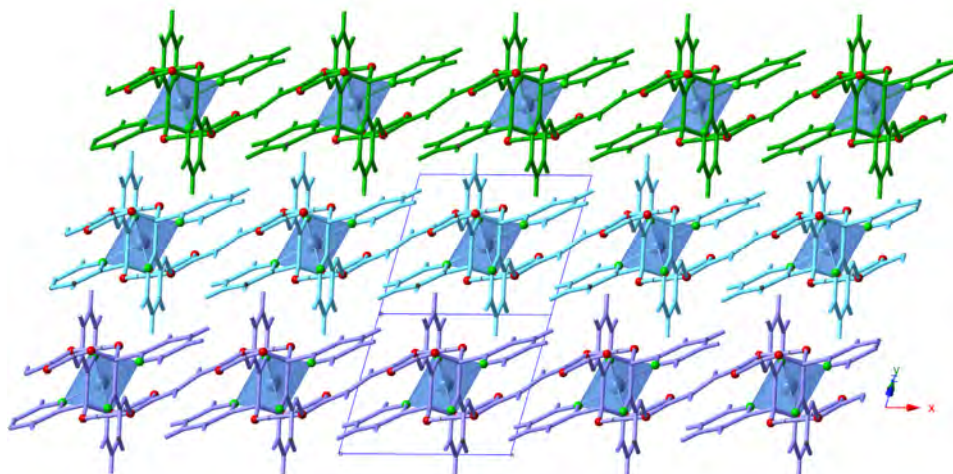
**Figura 2.23.** Cadena catión-anión a lo largo de la dirección [1-11], formada entre el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y el ligando fumarato del compuesto **AY1**. Uno de los ligandos fumarato se ha omitido por claridad.





**Figura 2.24.** Vista de la capa del compuesto **AY1** formadas entre el fumarato y el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpm}\mu)_2]^{2+}$  a través de enlaces de hidrógeno (para mayor claridad se ha representado sólo uno de los aniones fumarato).

En la Figura 2.25 se ha representado el empaquetamiento cristalino de este compuesto donde las capas se apilan a lo largo de la dirección  $[011]$ , interactuando a través de enlace  $\pi$ - $\pi$  ( $\text{N}2\cdots\text{N}2$ ) y tipo T ( $\text{N}1\cdots\text{N}2$ ). Los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas para este compuesto se muestran en la Tabla 2.11.



**Figura 2.25.** Empaquetamiento cristalino del compuesto **AY1**, donde las sucesivas capas están representadas en colores diferentes.

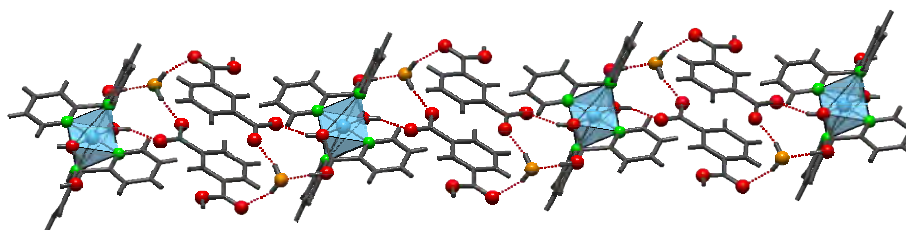
**Tabla 2.11.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes del compuesto **AY1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1-H1...O4A	2.666(9)	169(3)	C2A-H2A...O4A <sup>i</sup>	2.845(1)	100
O1-H1...O4B	2.455(7)	171(3)	C6-H6...O4A <sup>ii</sup>	3.416(8)	161
O2-H2...O3A	2.537(7)	177(3)	C6-H6...O4B <sup>ii</sup>	3.252(8)	148
O2-H2...O3B	2.733(8)	165(3)	C8-H8...O3A <sup>iii</sup>	3.041(6)	132
			C8-H8...O3B <sup>iii</sup>	3.292(8)	146
			C11-H11...O2 <sup>iv</sup>	3.340(3)	156
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1-CgN1 <sup>v</sup>	3.681(1)	0.00	3.425(7)	3.425(7)	1.348
CgN2-CgN1 <sup>v</sup>	4.932(1)	69.66(9)	0.837(4)	4.752(7)	
CgN2-CgN2 <sup>vi</sup>	4.512(1)	0.00	3.270(8)	3.270(8)	3.110

Códigos de simetría: (i)  $-x, 1-y, -z$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $1-x, 1-y, -z$ ; (iv)  $x, -1. +y, z$ ; (v)  $2-x, -y, 1-z$ ; (vi)  $1-x, -y, -z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j=**N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j=**N2**: N2, C7, C8, C9, C10, C11 (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.3).

### Compuesto AZ1

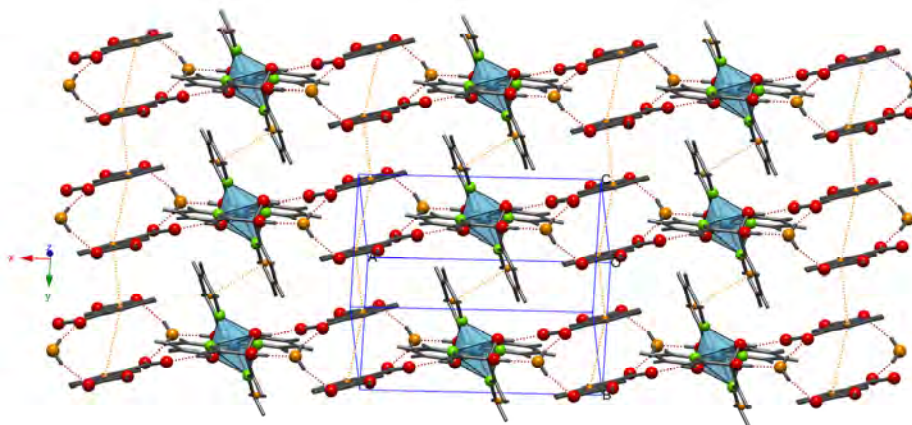
El compuesto **AZ1** forma cadenas que discurren a lo largo del eje  $x$ , en las cuales cada par de complejos catiónicos se encuentran puenteados por dos ligandos carboxibenzoato, *Hbdc* y dos moléculas de  $H_2O$ , que están relacionados por un centro de inversión. Tal y como se muestra en la Figura 2.26, cada grupo hidroxilo del complejo conecta con un anión *Hbdc* y una molécula de agua (O1-H1...O2A, O2-H2...O1W) que, a su vez, establecen enlaces de hidrógeno entre sí (O1W-H1WA...O1A). El ligando *Hbdc* y la molécula de agua forman de nuevo una interacción con un par de moléculas semejantes (O1W-H1WB...O3A), para, finalmente, conectar con el grupo diol del complejo; además, los dos aniones carboxibenzoato establecen interacciones  $\pi$ - $\pi$  (C1...C1).



**Figura 2.26.** Cadenas del compuesto **AZ1** a lo largo de la dirección [100], formadas a través de enlaces de hidrógeno (marcados con línea discontinua) y donde la molécula de agua de cristalización se visualiza en color naranja.

Estas cadenas establecen interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos iguales (N2...N2, C1...C1) y tipo T (N1...N2), que las unen para formar capas paralelas al plano  $xy$  (Figura 2.27). Estas capas se apilan a lo largo el eje  $z$ , y se unen entre sí a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos *Hbdc* (O4A-H4A...O1A) e interacciones de tipo T entre anillos (N1...N2) (Figura 2.28).

Los datos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas se muestran en la Tabla 2.12.

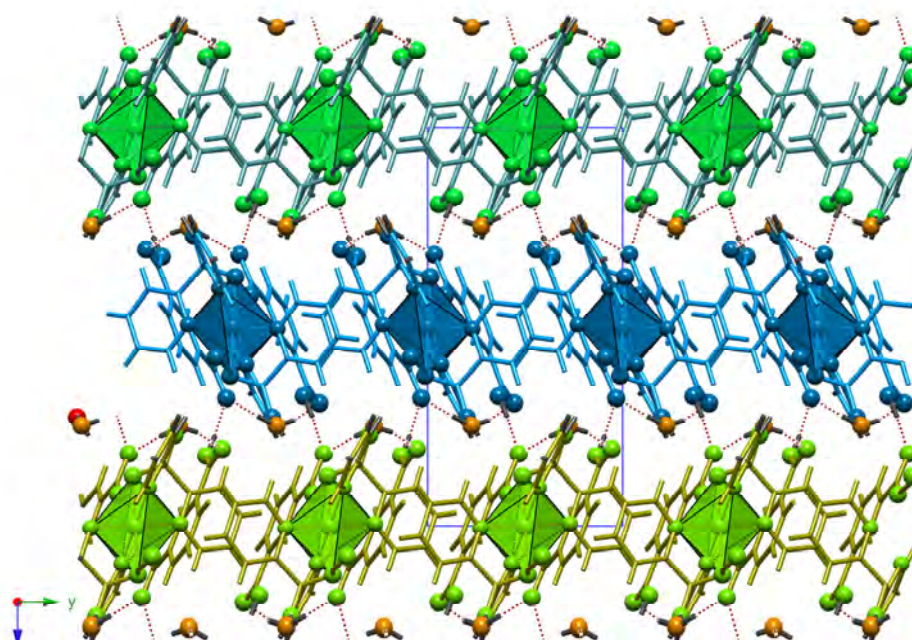


**Figura 2.27.** Capas del compuesto **AZ1** formadas por medio de enlaces de hidrógeno (línea de puntos roja) e interacciones entre anillos (línea de puntos naranja).

**Tabla 2.12.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes del compuesto **AZ1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	D-H...A	D-H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O2A	2.651(2)	161(3)	C2A-H2A...O4A	2.730(3)	100
O2-H2...O1W	2.552(3)	173(4)	C3-H3...O1 <sup>iii</sup>	3.258(3)	146
O1W-H1WA...O1A	2.631(3)	167(3)	C5-H5...O4A <sup>iv</sup>	3.080(3)	115
O1W-H1WB...O3A <sup>i</sup>	2.797(3)	160(4)	C6-H6...O2A <sup>v</sup>	3.197(3)	138
O4A-H4A...O1A <sup>ii</sup>	2.590(2)	159(3)	C9-H9...O2A <sup>v</sup>	3.471(3)	170
			C11-H11...O2 <sup>vi</sup>	3.426(3)	154
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN2-CgN2 <sup>vii</sup>	3.673(1)	0.02(1)	3.523(1)	3.5233(1)	1.037
CgC1-CgC1 <sup>vii</sup>	3.957(1)	0.00(1)	3.545(1)	3.5452(1)	1.933
CgC1-CgC1 <sup>viii</sup>	4.038(1)	0.00(1)	3.425(1)	3.4255(1)	1.933
CgN1-CgN2 <sup>ix</sup>	5.569(1)	67.79(1)	0.833(9)	4.0465(1)	
CgN1-CgN2 <sup>vii</sup>	4.796(1)	63.93(1)	1.097(9)	4.6481(1)	
CgN2-CgC1 <sup>vii</sup>	5.068(1)	82.13(1)	0.492(1)	4.8695(1)	

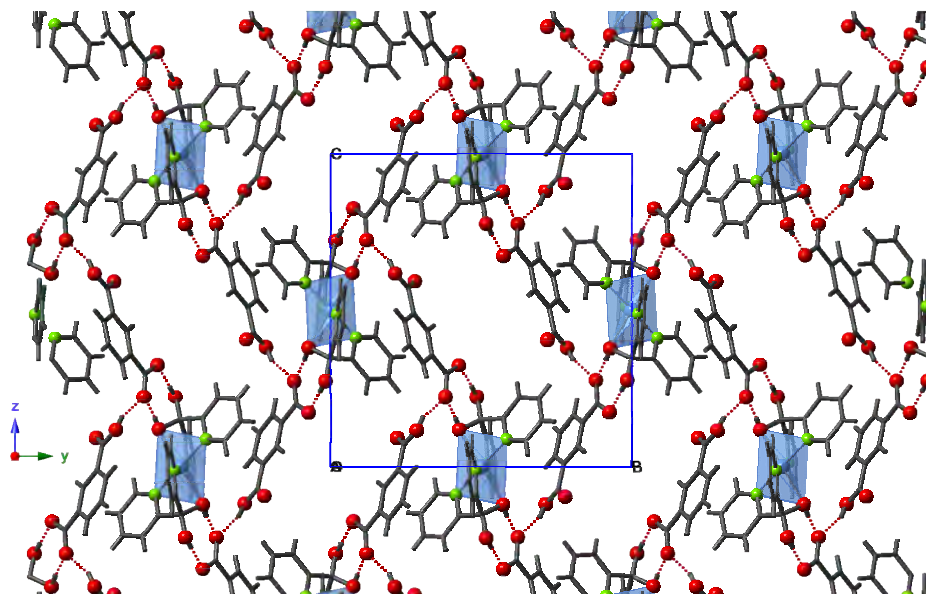
Códigos de simetría: (i)  $-x, -y, 1-z$ ; (ii)  $x, -1/2-y, -1/2+z$ ; (iii)  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (iv)  $1-x, -y, 1-z$ ; (v)  $x, 1+y, z$ ; (vi)  $x, 1/2-y, -1/2+z$ ; (vii)  $-x, -y, 1-z$ ; (viii)  $-x, -1-y, 1-z$ ; (ix)  $1-x, -1/2+y, 3/2-z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j = **N2**: N2, C7, C8, C9, C10, C11; i/j = **C1**: C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.4).



**Figura 2.28.** Empaquetamiento cristalino del compuesto **AZ1**, donde las sucesivas capas se muestran en diferentes colores.

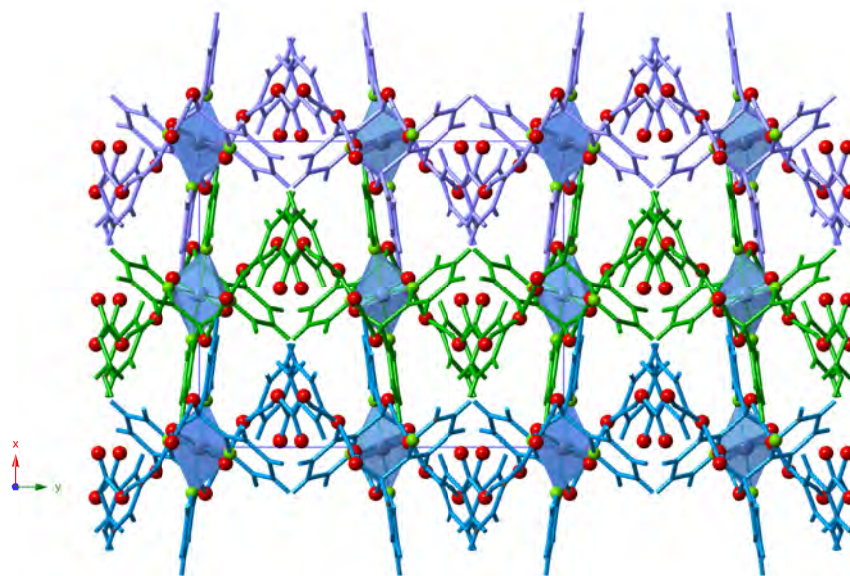
#### **Compuesto AZ1.a**

Como se ha indicado en el apartado de síntesis, el compuesto **AZ1.a** surge en la misma disolución en la que aparecen los cristales de **AZ1**, por lo que no es fruto de la deshidratación de dicho compuesto. El compuesto **AZ1.a** presenta un carácter bidimensional basado en capas paralelas al plano  $yz$ , donde los aniones 3-carboxibenzoato forman enlaces de hidrógeno con los respectivos dioles que poseen orientaciones paralelas del catión complejo ( $O1-H1\cdots O1A$  y  $O2-H2\cdots O2A$ ) y con otro ligando *Hbdc*, en el que interviene el grupo carboxílico protonado ( $O4A-H4A\cdots O1A$ ) (Figura 2.29). Además, estas uniones se ven reforzadas por la presencia de interacciones entre anillos aromáticos ( $N1\cdots C1$ ,  $N2\cdots C1$ ). Estas capas se apilan a lo largo del eje  $x$  a través de enlaces de hidrógeno del tipo  $C-H\cdots O$  e interacciones entre anillos ( $N2\cdots C1$ ,  $C1\cdots N2$ ), (Figura 2.30).



**Figura 2.29.** Vista de una capa del compuesto **AZ1.a** formada por interacciones entre los complejos de Cu(II) y los aniones 3-carboxibenzoato.

Los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas para este compuesto se muestran en la Tabla 2.13.



**Figura 2.30.** Vista del empaquetamiento del apilamiento de las capas del compuesto **AZ1.a**, a lo largo de la dirección del eje x.

**Tabla 2.13.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes del compuesto **AZ1.a**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	D-H...A	D-H...A	D...A	D-H...A
O1-H1...O1A <sup>i</sup>	2.603(2)	175(2)	C4A-H4AA...O4A	2.728(2)	100
O2-H2...O2A <sup>i</sup>	2.646(2)	174(2)	C4-H4...O3A <sup>iii</sup>	3.282(2)	131
O4A-H4A...O1A <sup>ii</sup>	2.576(2)	160(2)	C5-H5...O4A <sup>iv</sup>	3.412(2)	146
			C5A-H5A...O3A <sup>v</sup>	3.365(2)	150
			C10-H10...O2A <sup>v</sup>	3.252(2)	173

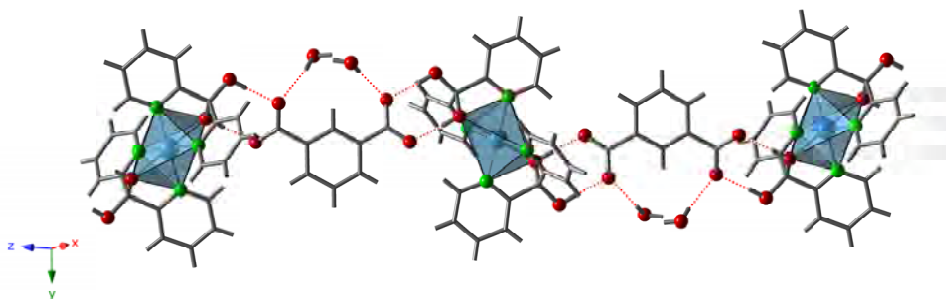
  

Interacciones entre anillos				
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'
CgN1-CgC1	3.903(1)	22.00(9)	3.615(8)	3.884(8)
CgN2-CgC1	4.372(1)	40.72(9)	2.798(8)	4.299(8)
CgN2-CgC1 <sup>vi</sup>	4.030(1)	28.93(9)	3.929(8)	3.810(8)
CgC1-CgN2 <sup>vi</sup>	5.635(1)	70.39(9)	0.559(8)	3.853(8)

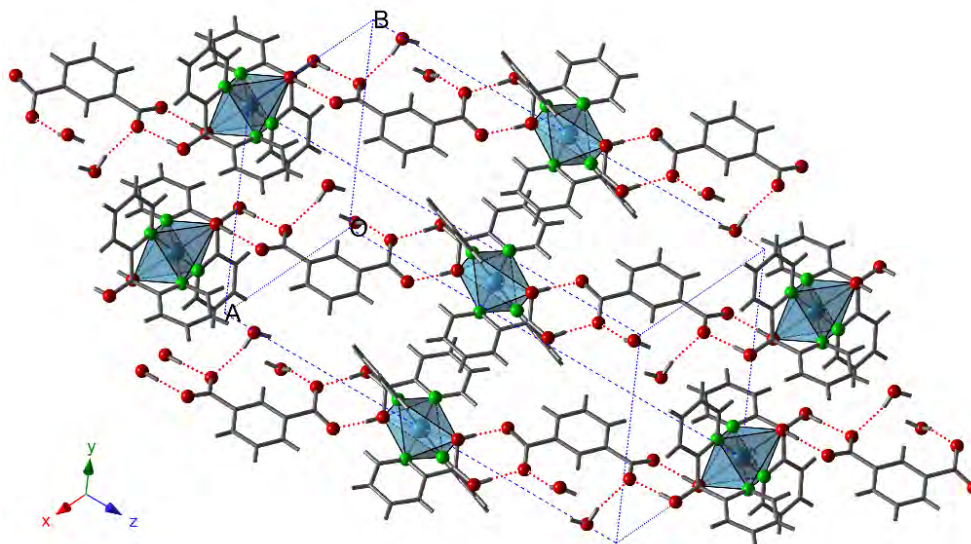
Códigos de simetría: (i)  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (ii)  $x, 1/2-y, -1/2+z$ ; (iii)  $x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (iv)  $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$ ; (v)  $1/2+x, 1/2-y, 1-z$ ; (vi)  $3/2-x, 1/2+y, z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j=**N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j=**N2**: N2, C7, C8, C9, C10, C11; i/j = **C1**: C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.4).

### Compuesto AZ2

La estructura cristalina del compuesto **AZ2** se basa en cadenas del tipo catión...anión entre el complejo de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  y el ligando isoftalato, que se extienden a lo largo de la dirección  $[20-1]$  a través de enlaces de hidrógeno del tipo O-H...O, que implican los grupos diol del ligando di(piridin-2-il)metanodiol con orientaciones paralelas y los oxígenos carboxilato del anión isoftalato (Figura 2.31). Estas cadenas, se unen entre sí, tanto a través de interacciones C-H...O, como a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  ( $\text{N2}\cdots\text{N2}$ ) y tipo T ( $\text{N1}\cdots\text{N2}$ ), formando capas paralelas al plano (112) (Figura 2.32).

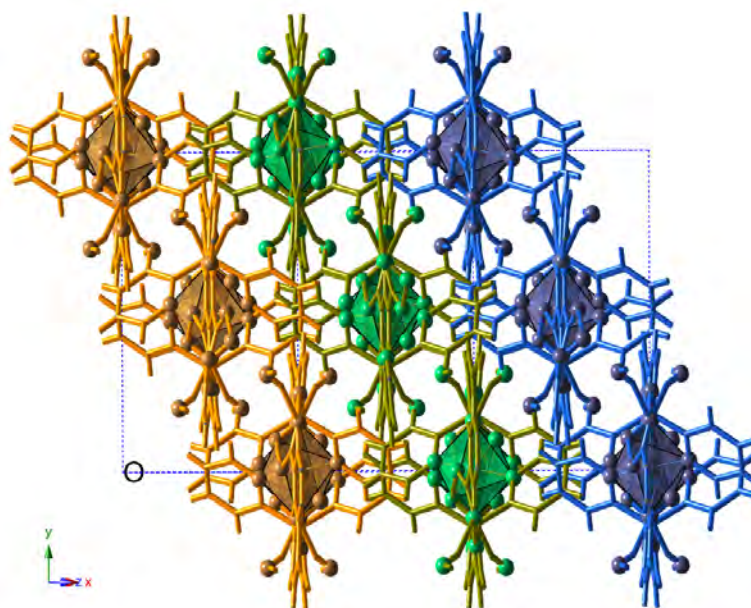


**Figura 2.31.** Vista de la cadena catión-anión en el compuesto **AZ2** a través de enlaces de hidrógeno en la dirección  $[20-1]$ .



**Figura 2.32.** Vista de las capas formadas en el plano (112) del compuesto **AZ2** a través de enlaces de hidrógeno (marcados con líneas de puntos) e interacciones de anillos.

Estas capas se apilan conectándose a través de interacciones entre anillos de tipo T ( $N1 \cdots C1A$ ) (Figura 2.33). Los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno junto con las interacciones entre anillos descritas para este compuesto, se muestran en la Tabla 2.14.



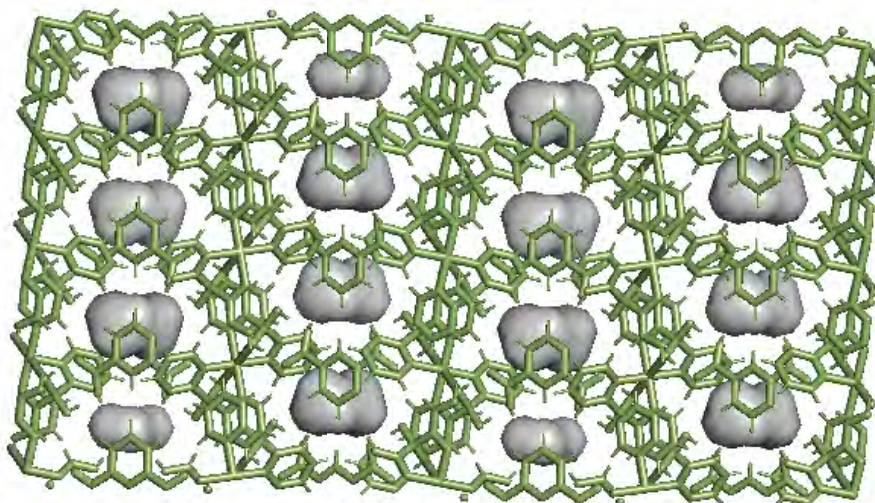
**Figura 2.33.** Vista del empaquetamiento cristalino del compuesto **AZ2** mostrando las diferentes capas apiladas (resaltadas en diferentes colores).

**Tabla 2.14.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes del compuesto **AZ2**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1-H1...O1A	2.587(2)	178(3)	O1W-H1WA...O1W'	2.900(17)	126
O2-H2...O2A	2.600(2)	178(3)	O1W-H1WB...O2A	2.982(7)	155
			C6-H6...O2 <sup>ii</sup>	3.307(3)	152
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1-CgN2	4.633(1)	64.61(1)	2.4779(9)	2.4717(8)	
CgN1-CgN2 <sup>iii</sup>	4.932(1)	64.61(1)	0.9714(9)	4.7273(8)	
CgN2-CgN2 <sup>iv</sup>	3.609(1)	0.02(9)	3.4493(8)	3.4493(8)	1.065
CgC1A-CgN1 <sup>v</sup>	4.734(1)	60.34(1)	1.1787(1)	4.5282(9)	

Códigos de simetría (i)  $-x+2, y, -z+1/2$ ; (ii)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (iii)  $1/2-x, 3/2-y, 1-z$ ; (iv)  $1/2-x, 3/2-y, 1-z$ ; (v)  $1+x, y, z$ .  
 Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j=N1: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j= N2: N2, C7, C8, C9, C10, C11; i/j= C1: C1A, C2A, C3Ab, C1Ab, C2Ab, C3A (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.4).

En la Figura 2.34 se muestra una vista PyMOL del compuesto donde queda patente el espacio ocupado por las moléculas de agua de hidratación (10.5%).



**Figura 2.34.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **AZ2**, en los cuales se situarían las moléculas de agua de hidratación.



*Interacciones intermoleculares del complejo catión  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$* 

Dados los diferentes empaquetamientos en los que puede estar presente este complejo, se realizó un estudio de las interacciones intermoleculares del catión a través de las superficies de Hirshfeld<sup>16,20</sup> en todos los compuestos descritos. Estas superficies codifican información sobre todas las interacciones intermoleculares de forma simultánea, y son una poderosa herramienta para dilucidar y comparar dichas interacciones, así como para detectar las características y tendencias comunes en una clase específica de compuestos. La superficie de Hirshfeld consiste en dividir el espacio del cristal en regiones (promolécula) donde la contribución de la suma de las distribuciones electrónicas de átomos excede la contribución de la correspondiente suma del resto del cristal,<sup>16,21</sup> es decir, refleja la interacción entre diferentes tamaños atómicos y distancias de contacto intermoleculares. En el Apéndice A se recoge una breve introducción teórica a las superficies de Hirshfeld.

En las Figuras 2.35 y 2.36 se representan junto a la superficie de Hirshfeld ( $d_e$ ) la correspondiente huella dactilar<sup>22</sup> en dos dimensiones de cada uno de los complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , siendo diferentes todas ellas.

Para el compuesto **AX1** se aprecia un único pico en los enlaces de hidrógeno, que se corresponde con los enlaces dadores, de dentro a fuera, del complejo. Próximas a este pico, se encuentran las interacciones de tipo  $\text{H}\cdots\text{H}$ , en el entorno de  $d_e=d_i$  (1.20 Å). Esta línea oblicua, traza un eje sobre el cual también se encuentran las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Por debajo de este eje y por encima, casi de manera simétrica, se encuentran las interacciones  $\text{H}\cdots\pi$  (marcadas en verde como 2 y 2').

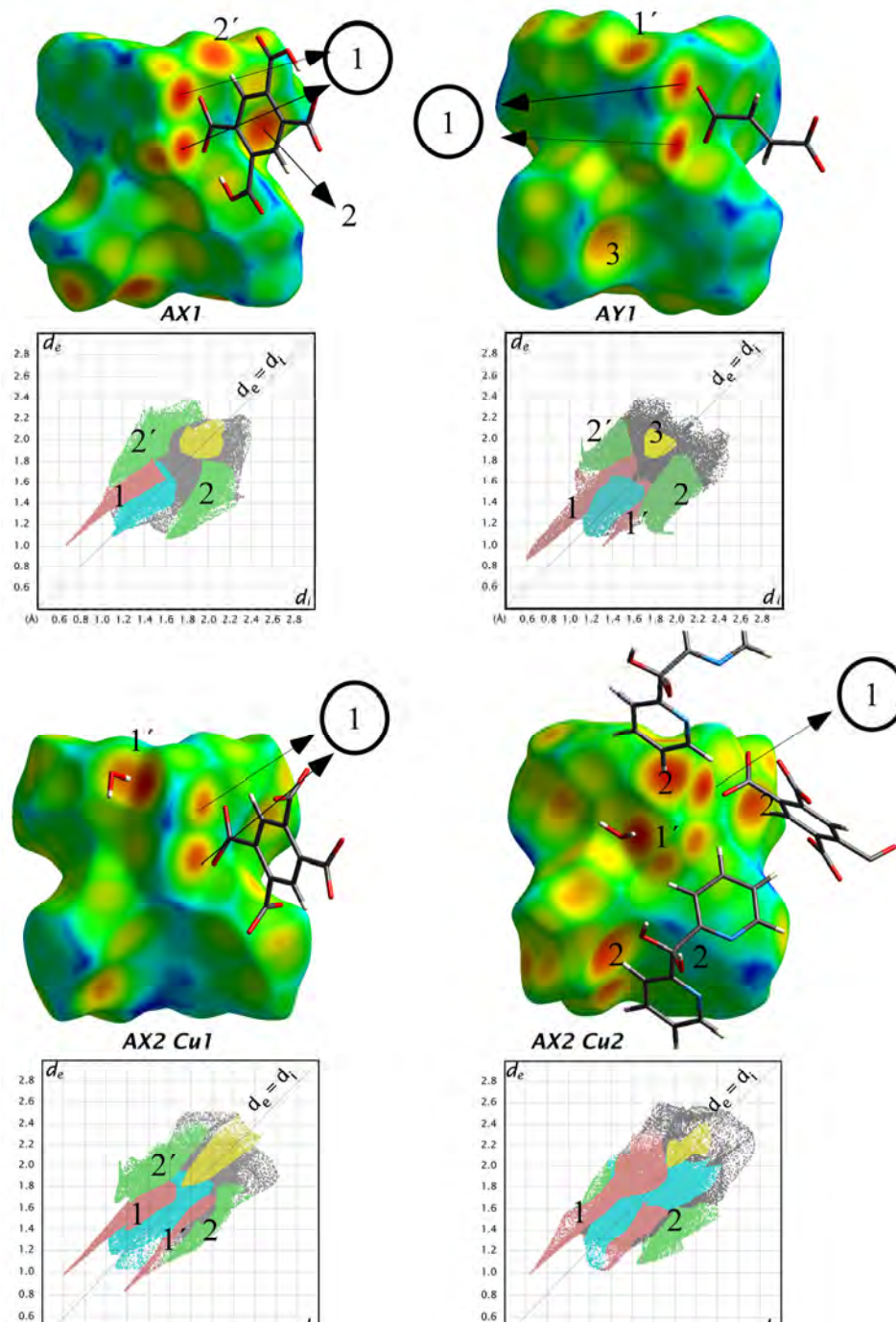
El compuesto **AX2** contiene dos complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  cristalograficamente independientes. Éstos presentan unas interacciones intermoleculares diferentes; mientras que el Cu1 tiene sus dos grupos diol orientados de manera paralela formando enlaces de hidrógeno dobles con los oxígenos de los grupos carboxilato, el Cu2 orienta sus oxígenos dioles de manera no paralela para formar enlaces de hidrógeno con moléculas diferentes, lo que se traduce en que ambos complejos poseen huellas dactilares no coincidentes. Sin embargo, ambos, presentan como pico más intenso las interacciones de tipo  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (marcadas como 1) o viceversa (marcadas como 1'). En el caso del complejo Cu2, pierden importancia las interacciones de tipo 2' (interacciones  $\pi$  de tipo T de dentro a fuera del complejo), para ser sobrepasadas por los enlaces de hidrógeno.

Por el contrario, la huella dactilar del complejo **AY1**, muestra dos picos para los enlaces de hidrógeno (marcados en color rosa como 1 y 1'), siendo menos pronunciados y, por tanto, menos intensos, en los cuales el complejo actúa como aceptor (1'). De nuevo, tanto las interacciones  $\pi$ - $\pi$  o cara-cara, como las de tipo T (marcadas en amarillo y verde, respectivamente) muestran valores muy semejantes a los del anterior complejo, **AX2-Cu1**.

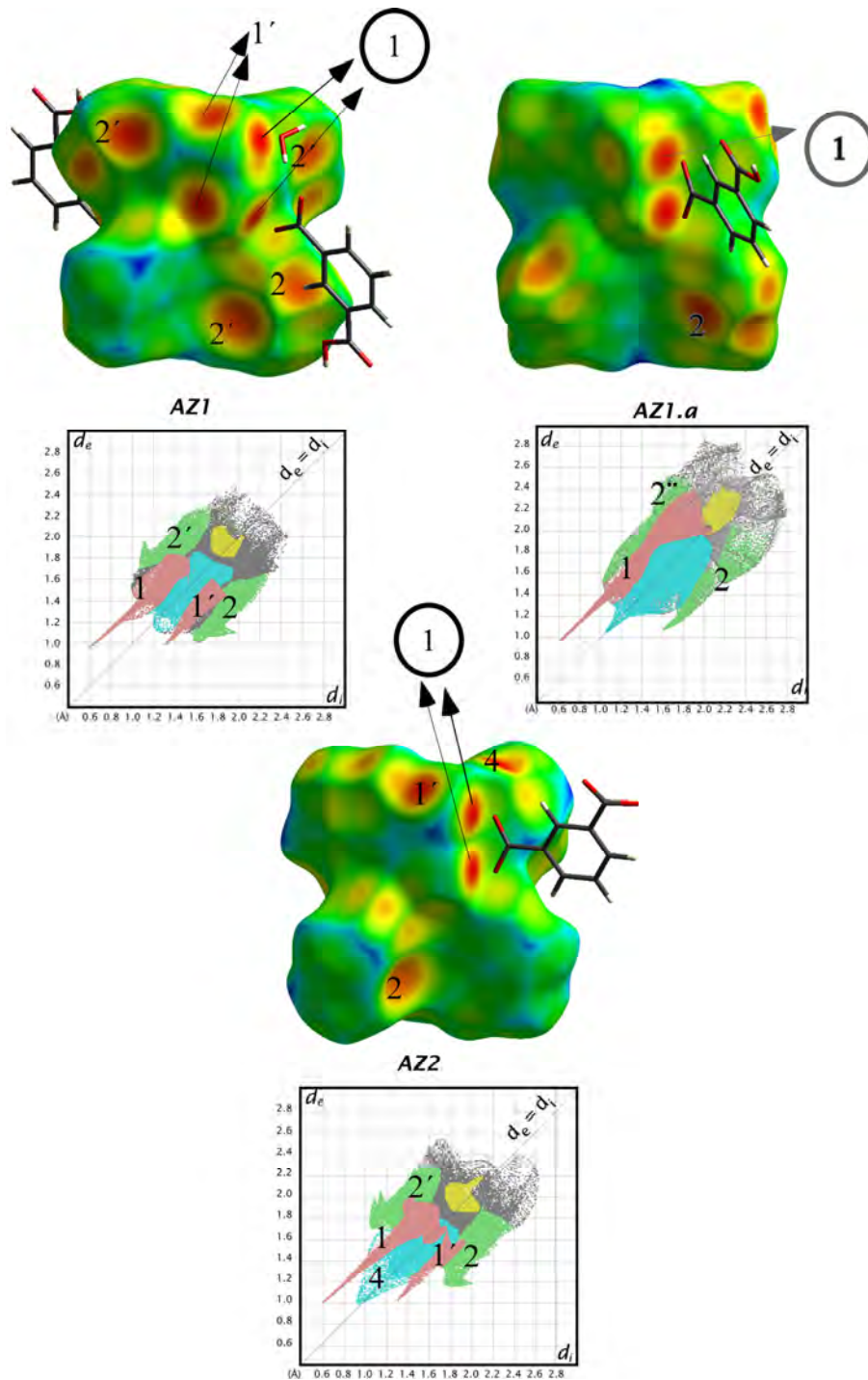
<sup>20</sup> a) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2004**, *B60*, 627-668; b) Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-38.

<sup>21</sup> McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. *Chem. Commun.* **2007**, 3814-3816.

<sup>22</sup> Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378-392.



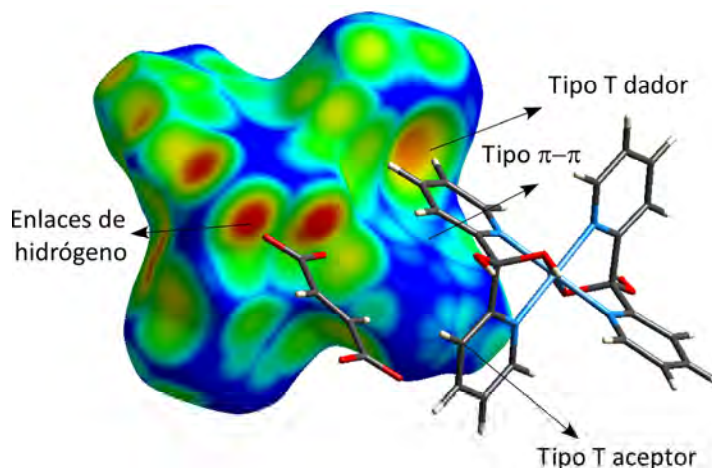
**Figura 2.35.** Compuestos AX1, AY1 y AX2. Superficie de Hirshfeld- $d_e$  (arriba) y huella dactilar de los correspondientes complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  con indicación de los distintos tipos de interacciones. En color azul se muestran las interacciones H-H; rosa, enlaces de hidrógeno; verde, interacciones H- $\pi$ ; amarillo, interacciones  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 2.36.** Compuestos **AZ1**, **AZ1.a**, **AZ2**. Superficie de Hirshfeld- $d_e$  (arriba) y huella dactilar de los correspondientes complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  con indicación de los distintos tipos de interacciones. En color azul se muestran las interacciones H-H; rosa, enlaces de hidrógeno; verde, interacciones H- $\pi$ ; amarillo, interacciones  $\pi$ - $\pi$ .

Es necesario resaltar las diferencias presentes entre los compuestos **AZ1** y **AZ1.a**, **AZ2**, los cuales, pese a tratarse de fases diferentes que presentan los mismos ligandos, poseen huellas dactilares muy distintas. Así, resulta difícil despreciar la importancia que toman para el complejo **AZ2** las interacciones H...H.

Como ejemplo ilustrativo, la Figura 2.37 muestra la superficie de Hirshfeld- $d_e$ , entre 1.0 (rojo) y 2.0 Å (azul), donde se ven los tres tipos de interacciones entre anillos presentes en los compuestos que contienen el catión complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .

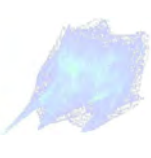
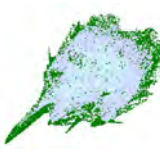
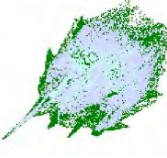

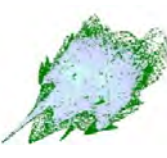



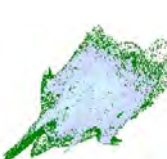
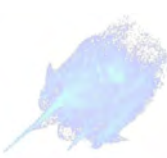







**Figura 2.37.** Superficie de Hirshfeld- $d_e$  del compuesto **AY1** donde se muestran los tres tipos de interacciones entre anillos (tipo T dador, tipo T aceptor, tipo  $\pi$ - $\pi$ ) y los enlaces de hidrógeno.

En la Tabla 2.15 se muestra un diagrama de correlación de los diferentes entornos intermoleculares alrededor de cada catión complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ , al comparar las diferentes huellas dactilares de cada uno de los complejos iónicos descritos. De este modo, al superponerlas se muestran las regiones  $d_e$ - $d_i$ , no coincidentes en color verde. Los valores de correlación medios, teniendo en cuenta que, valores próximos a cero indican una alta correlación de las estructuras, oscilan entre 0.288 y 0.508 (**AX1**, 0.368; **AY1**, 0.368; **AZ1**, 0.390; **AZ1.a**, 0.460; **AZ2**, 0.377).

Se puede apreciar que el complejo de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  del compuesto **AZ1.a**, es el que más difiere del resto de los compuestos descritos, los cuales presentan factores de correlación medios menores de 0.390. Sin embargo, ha de destacarse que esta diferencia, no viene necesariamente dada por el anión empleado, ya que la diferencia entre este complejo y el presente en el compuesto **AZ1** es también elevada, lo que vendría a demostrar la importancia que tienen las moléculas de agua de hidratación en la construcción y estabilidad del edificio cristalino, dada su gran capacidad para formar enlaces de hidrógeno.

**Tabla 2.15.** Diferencia grafica y numérica entre las diferentes huellas dactilares de los complejos descritos de  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ ; las cifras indican los factores de correlación entre los diferentes complejos.

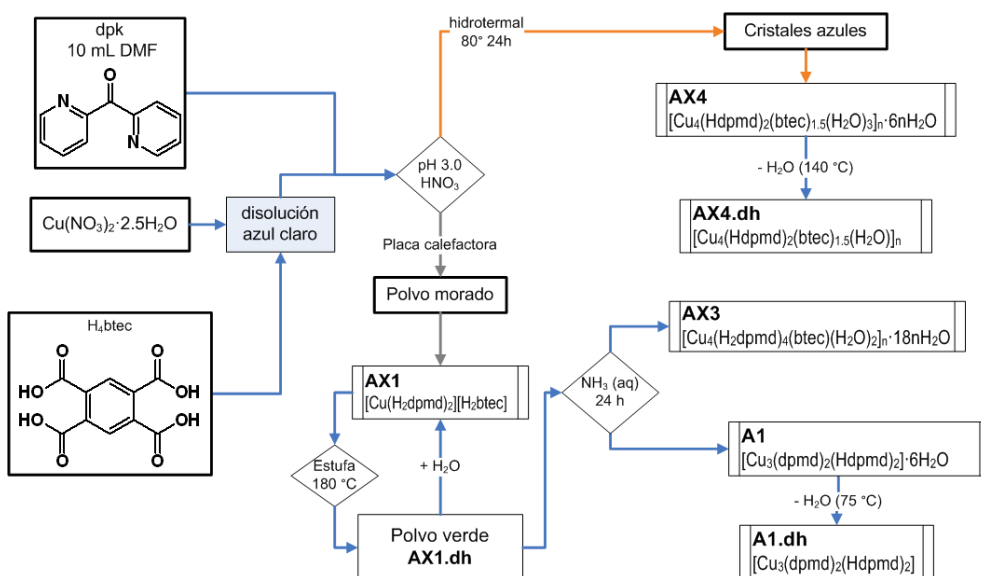
	AX1	AY1	AZ1	AZ1.a	AZ2
AX1					
AY1	0.288				
AZ1	0.351	0.349			
AZ1.a	0.473	0.508	0.501		
AZ2	0.358	0.328	0.360	0.463	

## 2.5.2. Compuestos polinucleares: A1, AX3, AX4, AV1 y AV2

En este apartado se describen los compuestos tanto moleculares como extendidos que presentan dos o más centros metálicos, conectados a través de los ligandos *dpmd* y *btec*, con diferentes grados de protonación. También, se incluyen los compuestos polinucleares obtenidos al utilizar polioxovanadatos en el procedimiento de síntesis. Se han determinado las estructuras cristalinas de los siguientes compuestos:  $[\text{Cu}_3(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , (**A1**);  $[\text{Cu}_3(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_2]$ , (**A1.dh**);  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{dpmd})_4(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 18n\text{H}_2\text{O}$ , (**AX3**);  $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ , (**AX4**);  $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , (**AX4.dh**);  $[\text{CuV}_6(\text{dpmd})_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ , (**AV1**); y  $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_4\text{O}_4][\text{CuV}_8(\text{dpmd})_4\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , (**AV2**).

### Compuestos AXn

En este apartado se describen los compuestos polinucleares obtenidos a partir de la combinación del ion Cu(II) y los ligandos *dpk* y *H<sub>4</sub>btec* según el procedimiento de síntesis mostrado en el siguiente esquema:



Esquema 2.3. Procedimiento de síntesis para los compuestos polinucleares AXn.

### Compuestos A1 y A1.dh

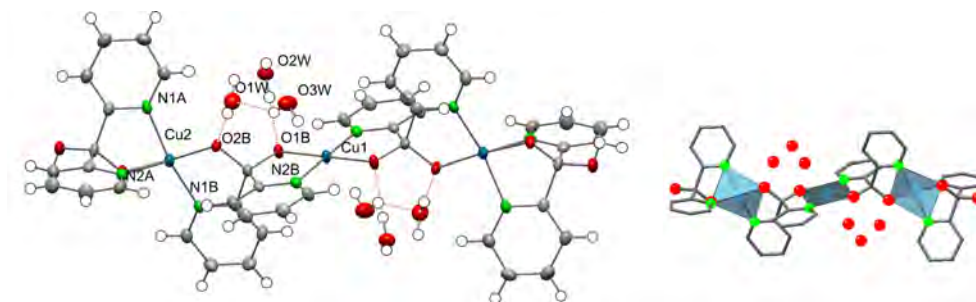
El compuesto **A1**,  $[\text{Cu}_3(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , así como su fase deshidratada (**A1.dh**), fueron obtenidos a través de una disolución en medio básico del precursor **AX1.dh**. Ambos están relacionados, presentando una estructura similar. Los datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento para ambas fases se muestran en la Tabla 2.16.

**Tabla 2.16.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural de los compuestos **A1**, **A1.dh**.

Datos físicos y cristalográficos			Condiciones de registro		
Compuesto	A1	A1.dh	Compuesto	A1	A1.dh
Fórmula	C <sub>44</sub> H <sub>46</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>14</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>34</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	λ (Kα), Å	0.71073	0.71073
MM (g mol <sup>-1</sup> )	1101	993	Temperatura (K)	100.0(1)	290.0(1)
S.C.	Triclínico	Triclínico	Intervalo de Θ (°)	2.41, 26.39	2.40, 26.50
G.E. (n°)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)	Intervalo h, k, l	-10 ≤ h ≤ 10	-8 ≤ h ≤ 10
a (Å)	8.1481(6)	8.2085(5)		-11 ≤ k ≤ 11,	-10 ≤ k ≤ 10,
b (Å)	8.8978(6)	8.8340(5)		-20 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ l ≤ 20
c (Å)	16.5164(11)	16.6059(10)	Refl. medidas	8802	7680
α (°)	74.544(6)	77.323(5)	Refl indep. (R(int))	4665 (0.04)	4674 (0.02)
β (°)	88.115(6)	87.333(5)	Refl. observ. [I>2σ(I)]	3712	3587
γ (°)	80.635(6)	80.259(5)	Parámetros./Restric.	341/7	290/1
V(Å <sup>3</sup> )	1138.7(1)	1157.8(1)	R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0567	0.0456
Z	1	1	wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1343	0.1190
F(000)	565	505	R <sub>1</sub> [Todas]	0.0743	0.0645
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.465	1.424	wR <sub>2</sub> [Todas]	0.1343	0.1311
Dx (g cm <sup>-3</sup> )	1.606	1.425	GoF	1.104	1.052
Morfología	Prismática	Prismática	Max. y min. e.Å <sup>-3</sup>	1.409 -0.707	0.546, -0.440
Color	Azul	Verde			
Tamaño	0.16x0.09x0.07	0.16x0.09x0.07			

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

La unidad asimétrica del compuesto **A1** está constituida por la mitad de un complejo trinuclear centrosimétrico, [Cu<sub>3</sub>(dpmd)<sub>2</sub>(Hdpmd)<sub>2</sub>], y tres moléculas de agua de hidratación (Figura 2.38), que no estarían presentes en la fase deshidratada, **A1.dh**. En el complejo trinuclear, el cobre central Cu1 posee un entorno de coordinación planocuadrado, CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donde los átomos dadores proceden de dos ligandos *dpmd* (2.1111)<sup>17</sup> que, a su vez, actúan de puente con los cobres externos, Cu2 y Cu2', a través del oxígeno y nitrógeno restantes. Cada Cu2 completa su esfera de coordinación con otro ligando *Hdpmd* (1.1001)<sup>17</sup>, formando además enlace en el plano basal con un N y un O, dando lugar a una pirámide de base cuadrada distorsionada, CuN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, donde uno de los ligandos N del *Hdpmd* ocupa la posición apical de la pirámide. Las distancias y ángulos de enlace de cada centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 2.17.



**Figura 2.38.** Vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 60% de probabilidad) del compuesto **A1** junto con la nomenclatura de los átomos de Cu, O y N; y vista mixta (poliedro/bolas y palos) del mismo compuesto.

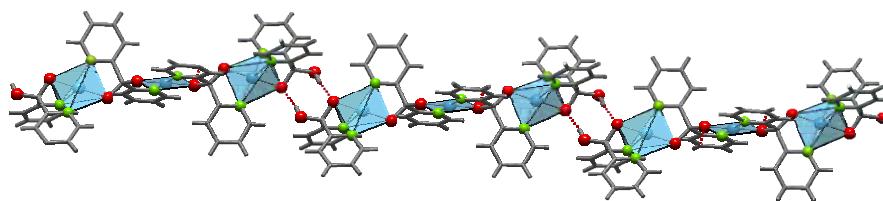
**Tabla 2.17.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos presentes en los compuestos **A1** y **A1.dh**.

	<b>A1</b>	<b>A1.dh</b>		<b>A1</b>	<b>A1.dh</b>
<b>Distancias de enlace (Å)</b>					
Cu1-O1B <sup>i</sup>	1.896(3)	1.878(2)	Cu2-O1A	1.953(3)	1.955(2)
Cu1-O1B	1.896(3)	1.878(2)	Cu2-O2B	1.897(3)	1.866(3)
Cu1-N2B <sup>i</sup>	1.972(3)	1.966(3)	Cu2-N1A	2.008(4)	2.008(3)
Cu1-N2B	1.972(3)	1.966(3)	Cu2-N1B	1.993(3)	1.983(3)
			Cu2-N2A	2.433(3)	2.471(3)
<b>Ángulos de enlace (°)</b>					
O1B <sup>i</sup> -Cu1-N2B	95.1(2)	84.7(1)	O2B-Cu2-N1A	94.8(1)	92.5(1)
N2B-Cu1-O1B	84.9(1)	95.3(1)	N1A-Cu2-O1A	81.8(1)	81.6(1)
O1B-Cu1-N2B <sup>i</sup>	95.1(1)	84.7(1)	O1A-Cu2-N1B	97.1(1)	99.3(1)
N2B <sup>i</sup> -Cu1-O1B <sup>i</sup>	84.9(1)	95.3(1)	N1B-Cu2-O2B	84.3(1)	84.5(1)
O1B-Cu1-O1B <sup>i</sup>	180.0(2)	180.0(1)	O2B-Cu2-N2A	109.9(1)	111.8(1)
N2B-Cu1-N2B <sup>i</sup>	180.0(2)	180.0(2)	N1A-Cu2-N2A	84.4(1)	83.4(1)
			O2B-Cu2-O1A	173.7(1)	171.2(1)
			N1B-Cu2-N1A	160.8(1)	163.6(1)
			N1B-Cu2-N2A	114.0(1)	112.7(1)
			O1A-Cu2-N2A	75.2(1)	74.2(1)
<b>Distorsión de los poliedros de coordinación</b>					
	<b>Cu1</b>	<b>A1</b>	<b>A1.dh</b>	<b>Cu2</b>	<b>A1</b>
<b>SP-4</b>		0.238	0.256	<b>vOC-5</b>	3.754
<b>SS-4</b>		18.687	18.571	<b>TBPY-5</b>	5.879
				<b>SPY-5</b>	2.815
					3.027

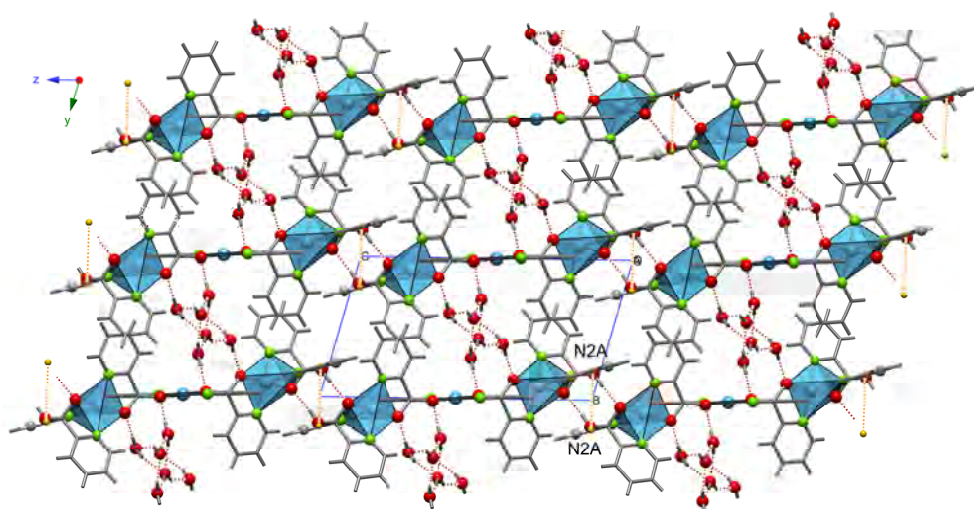
Códigos de simetría: (i)  $-x, -y+2, -z$ , vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = bipirámide trigonal, SPY-5 = pirámide cuadrada, SP-4 = plano cuadrada, SS-4 = *acis*-divacante octaédrica.

Los complejos moleculares interactúan entre sí a través de enlaces de hidrógeno, que implican al grupo diol (O2A-H2A...O1A) de sus *Hdpm*d terminales, formando cadenas que se extienden a lo largo de la dirección  $[-101]$ , (Figura 2.39). La Figura 2.40 presenta una vista del empaquetamiento cristalino a lo largo de la dirección  $x$ , donde las uniones entre las diferentes cadenas se establecen a través de interacciones entre los anillos N2A y enlaces de hidrógeno, generando capas de cadenas paralelas al plano  $yz$ .





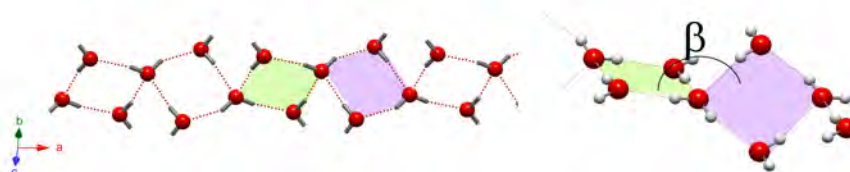
**Figura 2.39.** Vista en la dirección  $[-101]$  de las cadenas formadas a través de enlaces de hidrógeno (línea discontinua) en los compuestos **A1** y **A1.dh**.



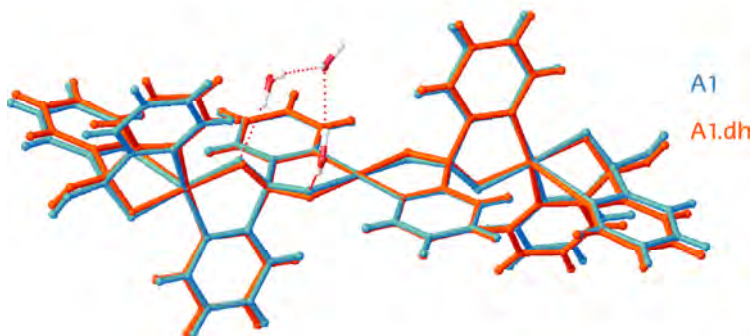
**Figura 2.40.** Vista en el plano  $yz$  de las cadenas formadas a través de enlaces de hidrógeno en el compuesto **A1**.

Además, en el caso de la fase hexahidratada, existen también enlaces de hidrógeno entre los oxígenos de los ligandos de *dpmd* internos y las moléculas de hidratación ( $O1W-H1WB\cdots O2B$ ). Dichas moléculas se sitúan en canales a lo largo del eje  $x$  y establecen entre sí la mayoría de sus enlaces de hidrógeno, formando clústeres tetraméricos que se disponen alternadamente compartiendo los vértices para extenderse a lo largo del canal, con un giro  $67.3^\circ$  ( $\beta$ ) respecto al tetrámero anterior (Figura 2.41). Debido a esta circunstancia, su ausencia no influye de manera apreciable en la estabilidad del compuesto y es por ello que se ha podido aislar la fase deshidratada, a través de una transformación monocristal-monocristal, promovida por la temperatura. Asimismo, las cavidades presentes en ambas fases no varían siendo en el compuesto **A1** un 17.5% del volumen total de la estructura cristalina, y en la fase deshidratada un 17.4%. La Figura 2.42 muestra las dos fases superpuestas, donde se aprecia el alto grado de coincidencia espacial.

Se ha llevado a cabo una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (CSD) (CSD: versión 5.39, noviembre 2017)<sup>1</sup> para localizar aquellos compuestos que contienen cuatro moléculas de hidratación en una disposición plana formando un cuadrilátero. Se han hallado un total de 1108 compuestos que presentan aguas de hidratación en este tipo de disposición.

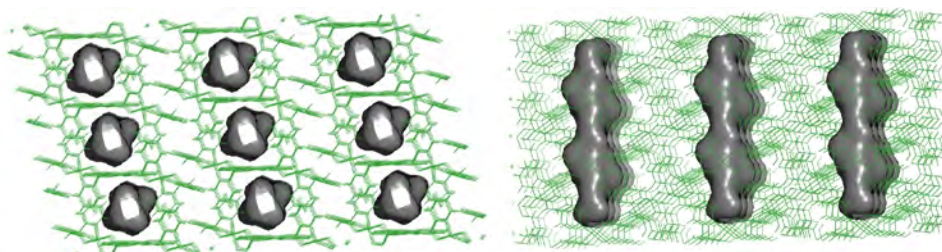


**Figura 2.41.** Vista de las cadenas de moléculas de hidratación, formadas por tetrámeros, a lo largo de los canales en el eje x.



**Figura 2.42.** Vista de las estructuras **A1** y **A1.dh** superpuestas mediante el programa OLEX2.<sup>23</sup>

Las cavidades presentes en el compuesto deshidratado se muestran en la Figura 2.43 y los valores numéricos de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno citados, junto con las interacciones entre anillos descritas, se presenta en la Tabla 2.18.



**Figura 2.43.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **A1**, en los cuales se situarían las moléculas de agua de hidratación.

<sup>23</sup> Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

**Tabla 2.18.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en los compuestos **A1** y **A1.dh**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
<b>A1</b>					
O2A-H2A...O1A <sup>i</sup>	2.589(4)	167(4)	C-H...OW (2 enlaces)	3.282- 3.359	131- 147
O1W-H1WB...O2B	2.772(5)	175(7)	C6B-H6B...O2A <sup>i</sup>	3.307(5)	160
O2W-H2WB...O1B	2.803(5)	180(8)	C9B-H9B...O1A <sup>iv</sup>	3.406(6)	175
O1W-H1WA...O3W	2.872(5)	163(6)	C10A-H10A...O2A <sup>iv</sup>	3.202(6)	148
O2W-H2WA...O3W	2.839(6)	165(5)			
O3W-H3WA...O2W <sup>ii</sup>	2.831(6)	172(6)			
O3W-H3WB...O1W <sup>iii</sup>	2.805(6)	152(9)			
<b>A1.dh</b>					
O2A-H2A...O1A <sup>i</sup>	2.610(4)	174(6)	C6B-H6B...O2A <sup>i</sup>	3.381(6)	162
			C8A-H8A...O2A	2.824(5)	100
			C10A-H10A · O2A <sup>vi</sup>	3.250(5)	151
			C11B-H11B...O1B <sup>i</sup>	3.068(5)	113
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
<b>A1</b>					
CgN1A-CgN1B <sup>vii</sup>	4.180(3)	29.1(2)	3.113(2)	4.0687(2)	
CgN1A-CgN1B <sup>viii</sup>	5.361(3)	29.1(2)	4.018(2)	2.9079(2)	
CgN2A-CgN2A <sup>ix</sup>	4.003(3)	0.0(2)	3.491(2)	3.4907(2)	1.959
CgN1B-CgN2B <sup>vi</sup>	5.256(3)	68.3(2)	3.498(2)	4.4796(1)	
CgN2A-CgN1B <sup>vii</sup>	4.781(3)	77.1(2)	1.053(2)	4.6978(2)	
CgN1B-CgN2A <sup>i</sup>	5.220(2)	77.1(2)	0.721(2)	4.5305(2)	
CgN2B-CgN1A <sup>vi</sup>	5.256(3)	68.3(2)	4.480(2)	3.4978(2)	
CgN2B-CgN1A <sup>viii</sup>	4.942(3)	68.3(2)	0.912(2)	4.8493(2)	
<b>A1.dh</b>					
CgN1A-CgN1B <sup>vii</sup>	4.180(3)	26.8(2)	3.156(2)	4.038(2)	
CgN1A-CgN1B <sup>viii</sup>	5.331(3)	26.8(2)	4.078(2)	3.066(2)	
CgN2A-CgN2A <sup>ix</sup>	3.966(3)	0.0(2)	3.438(2)	3.437(2)	1.978
CgN1B-CgN2B <sup>vi</sup>	5.435(3)	83.4(2)	3.033(2)	4.753(2)	
CgN2A-CgN1B <sup>vii</sup>	4.831(3)	79.0(2)	0.931(2)	4.729(2)	
CgN1B- CgN2A <sup>i</sup>	5.294(2)	79.0(2)	0.719(2)	4.557(2)	
CgN2B-CgN1A <sup>vi</sup>	5.202(3)	71.4(2)	4.503(2)	3.269(2)	
CgN2B-CgN1 <sup>viii</sup>	5.189(3)	71.4(2)	0.731(2)	5.064(2)	

Códigos de simetría: (i) 1-x,2-y, -z, (ii) 1-x,1-y,1-z; (iii)-x,1-y,1-z; (iv)= 1-x,2-y, -z; (v) x,1+y, z; (vi)-1+x, y, z; (vii) x, -1+y, z; (viii) 1+x, -1+y, z; (ix) -x,2-y, -z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B (nomenclatura semejante a la empleada en la Figura 2.1).

### Compuesto AX3

Los datos cristalográficos junto con las condiciones de registro y refinamiento del compuesto **AX3** con fórmula molecular:  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{dpmd})_4(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 18n\text{H}_2\text{O}$ , se muestran en la Tabla 2.19.

**Tabla 2.19.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural del compuesto **AX3**.

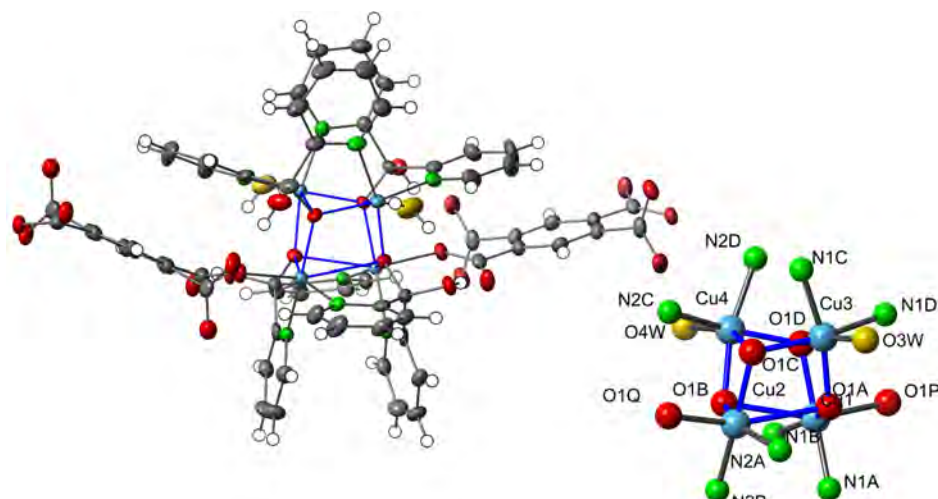
Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro	
Fórmula	$\text{C}_{54}\text{H}_{72}\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_{35.7}$	$\lambda$ (K $\alpha$ ), Å	0.71073
MM (g $\text{mol}^{-1}$ )	1661.45	Temperatura (K)	100.0(1)
S.C.	Triclínico	Intervalo de $\Theta$ (°)	2.94, 27.11
G.E. (n°)	$P\bar{1}$ (2)	Intervalo h, k, l	-13 $\leq$ h $\leq$ 13
a (Å)	10.9068(3)		-18 $\leq$ k $\leq$ 19,
b (Å)	15.4442(6)		-22 $\leq$ l $\leq$ 25
c (Å)	20.9676(7)	Refl. medidas	28041
$\alpha$ (°)	97.682(3)	Refl indep. (R(int))	12973 (0.03)
$\beta$ (°)	95.240(3)	Refl. observ. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	10933
$\gamma$ (°)	102.458(3)	Parámetros/Restric.	1038/11
V (Å $^3$ )	3391.4(2)	R $_1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0330
Z	2	wR $_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0727
F(000)	1712	R $_1$ [Todas]	0.0430
$\mu$ (mm $^{-1}$ )	1.339	wR $_2$ [Todas]	0.0775
Dx (gcm $^{-3}$ )	1.627	GoF	1.023
Morfología	Prismática	Max. y min. e.Å $^{-3}$	0.697, -0.653
Color	Verde		
Tamaño	0.18x0.16x0.09		

$$R_1 = \sum |F_0| \left| |F_0| - |F_c| \right| / \sum |F_0|, \quad wR_2 = \sqrt{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2 / \sum w|F_0|^2}$$

Este compuesto exhibe en su unidad asimétrica un clúster tetranuclear de cobre tipo cubano  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  (Figura 2.44). Cada cobre presenta un cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , donde los ligandos piridínicos A y B, actúan de puente entre los cobres Cu1 y Cu2, y proporcionan sendos oxígenos que constituirán la cara superior del cubo, según el modo de coordinación de Harris<sup>17</sup> 3.3011. La sexta posición de coordinación de los iones cobre está ocupada por un oxígeno carboxilato de un ligando *btec*. Del mismo modo, los cobres Cu3 y Cu4 están puenteados por los ligandos *Hdpmd* C y D, los cuales también proporcionan los oxígenos de la cara inferior (3.3011)<sup>17</sup>. En este caso, la sexta posición de coordinación de ambos cobres está ocupada por una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ .

La disposición de los ligandos en este clúster permite interacciones intramoleculares tanto de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de los diferentes ligando piridínicos (N1C $\cdots$ N2D y N2C $\cdots$ N2D), como de tipo T (N2C $\cdots$ N2D).

Las distancias y los principales ángulos de enlace de cada centro metálico, así como la distorsión de los poliedros se resumen en la Tabla 2.20.



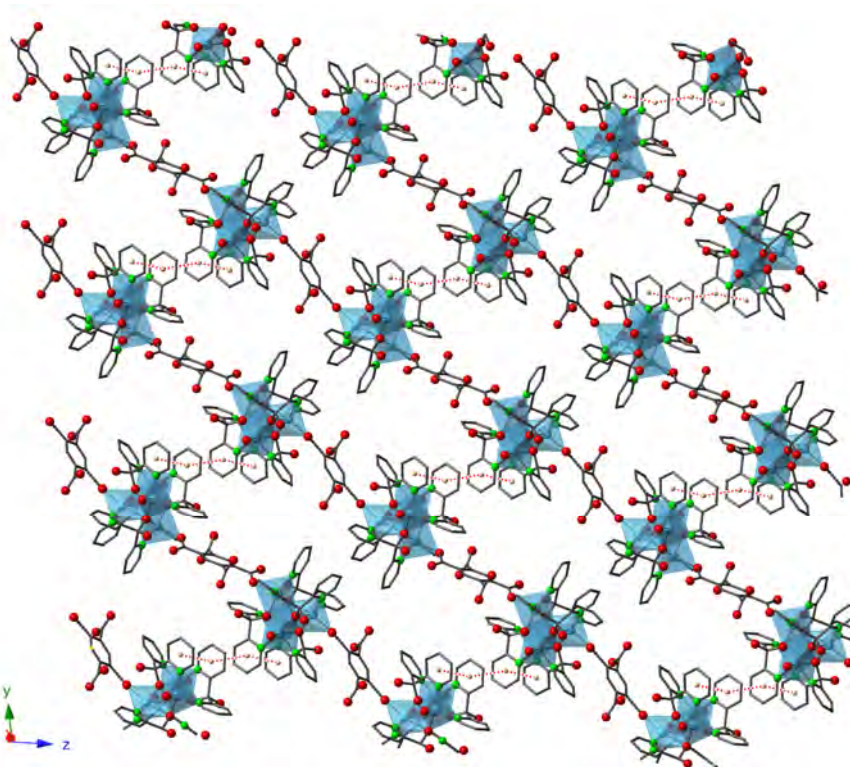
**Figura 2.44.** Vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto **AX3** (las moléculas de agua de cristalización se han omitido por claridad). A la derecha, detalle del clúster cubano, Cu<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>, junto con la nomenclatura empleada.

**Tabla 2.20.** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **AX3**.

Distancias de enlace (Å)							
Cu1-N1A	2.009(2)	Cu2-N2B	1.982(2)	Cu3-N1C	1.980(2)	Cu4-N2D	2.004(2)
Cu1-N1B	2.024(2)	Cu2-N2A	2.065(2)	Cu3-N1D	2.007(2)	Cu4-N2C	2.021(2)
Cu1-O1D	2.002(2)	Cu2-O1B	1.978(2)	Cu3-O1A	1.949(2)	Cu4-O1D	1.964(2)
Cu1-O1A	1.953(2)	Cu2-O1C	1.988(2)	Cu3-O1C	1.952(2)	Cu4-O1B	1.968(2)
Cu1-O1P	2.273(2)	Cu2-O1Q	2.149(2)	Cu3-O3W	2.451(2)	Cu4-O4W	2.363(2)
Cu1-O1B	2.527(2)	Cu2-O1A	2.591(2)	Cu3-O1D	2.569(2)	Cu4-O1C	2.532(2)
Ángulos de enlace (°)							
N1A-Cu1-N1B	97.06(8)	N2B-Cu2-N2A	97.20(8)	N1C-Cu3-N1D	97.30(9)	N2D-Cu4-N2C	95.83(8)
O1D-Cu1-O1B	70.84(6)	O1C-Cu2-O1A	69.78(6)	O1A-Cu3-O1D	70.38(6)	O1B-Cu4-O1C	72.38(6)
O1A-Cu1-O1D	84.23(7)	O1B-Cu2-O1A	83.02(6)	O1A-Cu3-O1C	86.21(7)	O1D-Cu4-O1B	85.12(7)
O1A-Cu1-O1B	85.24(6)	O1B-Cu2-O1C	85.64(7)	O1C-Cu3-O1D	86.59(6)	O1D-Cu4-O1C	87.36(6)
Distorsión de los poliedros de coordinación							
	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4			
OC-6	3.585	4.005	4.042	3.482			
TPR-6	9.038	8.071	10.573	9.599			

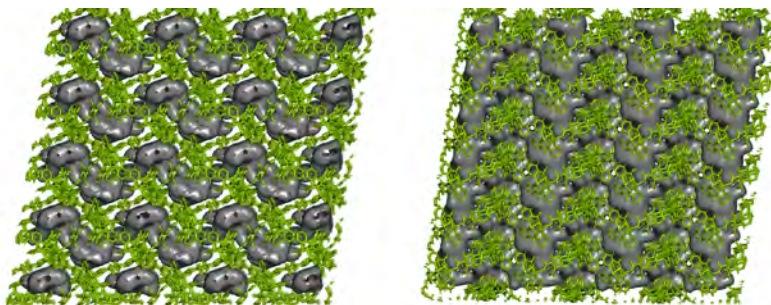
OC-6 = octaedro y TPR-6 = prisma trigonal.

El empaquetamiento cristalino del compuesto **AX3** presenta un carácter netamente monodimensional, puesto que está formado por cadenas de cubanos puenteados por grupos *btec*, que discurren a lo largo de la dirección [11-1], tal y como se muestra en la Figura 2.45. Estas cadenas se unen entre sí formando capas paralelas al plano (-520) a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre anillos, que forman la secuencia N1C...N2D...N2D...N1C.



**Figura 2.45.** Vista de la capa formada por la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre cadenas del compuesto **AX3** (las moléculas de aguas se han omitido por claridad y las líneas de puntos indican las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de la secuencia N1C...N2D...N2D...N1C).

De esta disposición surgen cavidades a lo largo de la dirección del eje  $x$ , que se conectan entre sí a través de canales de menor tamaño, y en su interior se alojan las moléculas de disolvente, las cuales forman una extensa red de enlaces de hidrógeno (Figura 2.46). Estas cavidades resultan ser un 31.5% del volumen total de la estructura cristalina. Los valores de las distancias y ángulos de enlace correspondientes a los enlaces de hidrógeno, junto con las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 2.21.



**Figura 2.46.** Vistas de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos ocupados por el disolvente en el compuesto **AX3**.

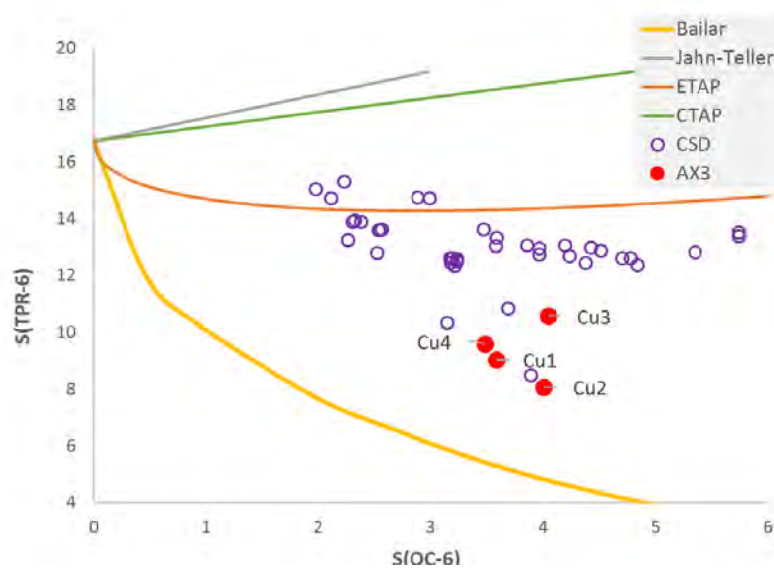
**Tabla 2.21.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **AX3**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O2A-H2A...O2P	2.670(2)	176(3)	C3B-H3B...O2A <sup>i</sup>	3.191(3)	139
O2B-H2B...O2Q	2.683(2)	169(3)	C3D-H3D...O2D	2.754(3)	100
O2C-H2C...O1Q	2.822(3)	145(2)	C3P-H3P...O2P <sup>ii</sup>	2.787(3)	100
O2C-H2C...O4Q	2.917(3)	125(3)	C6B-H6B...O1P	3.078(3)	128
O2D-H2D...O1P	2.950(3)	139(3)	C6B-H6B...O3P	3.094(3)	149
O2D-H2D...O4P	2.888(3)	134(3)	C8A-H8A...O2A	2.702(3)	100
OW-H...O(9 interac)	2.685-3.031	141-176	C11A-H11A...O1Q	3.052(3)	124
OW-H...OW(15 interac)	2.687-2.972	110-175	C11A-H11A...O3Q	3.396(3)	156
C-H...OW(8 interac.)	3.025-3.372	119-175			
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1A-CgN2B	3.811(1)	21.87(1)	3.655(1)	3.407(1)	
CgN2A-CgN2B <sup>iii</sup>	5.471(1)	80.37(1)	1.843(1)	4.092(1)	
CgN1B-CgN1A	5.219(1)	80.97(1)	0.255(1)	3.291(1)	
CgN2C-CgN2D	5.041(1)	86.37(1)	0.822(1)	3.582(1)	
CgN2C-CgC1Q	4.264(1)	6.83(1)	3.334(1)	3.305(1)	2.695
CgC1P-CgN2D	4.689(1)	82.98(1)	2.180(1)	2.765(1)	
CgN1D-CgC1P	4.658(1)	1.53(1)	3.295(1)	3.376(1)	3.210
CgN2D-CgN1C	3.672(2)	15.36(1)	3.364(1)	3.498(1)	1.117
CgN2D-CgN2D <sup>iv</sup>	3.758(1)	0.00(1)	3.360(1)	3.360(1)	1.682
CgC1Q-CgN2C	4.264(1)	6.83(1)	3.305(1)	3.334(1)	2.659

Códigos de simetría: (i) 1+x,y,z; (ii) -x,1-y,1-z; (iii) -x,1-y,-z; (iv) 1-x,2-y,1-z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B; i/j = **C1O**: C1O, C2O, C3O, C4O, C5O, C6O; i/j = **C1P**: C1P, C2P, C3P, C4P, C5P, C6P (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.2).

#### Estudio de distorsión dentro del clúster Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

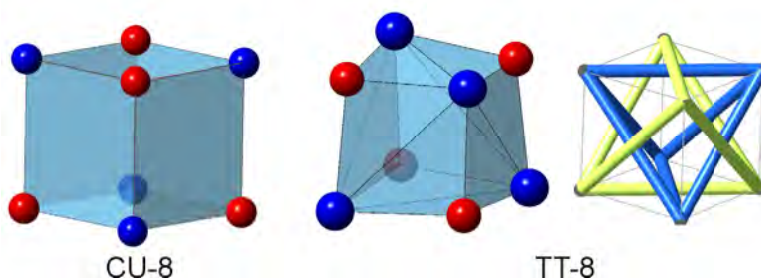
Se ha realizado el estudio de distorsión tanto de los poliedros de coordinación para los cuatro centros metálicos del compuesto **AX3**, como del clúster Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. El valor de S(OC-6) para todos los cobres presentes en el compuesto se encuentra entre 3.5 y 4.1, lo que indica una fuerte distorsión de los mismos. Asimismo, se ha realizado una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (CSD: versión 5.39, noviembre 2017)<sup>1</sup> para localizar dentro de los clústeres tipo cubano de cobre, aquellos donde el metal presenta el mismo entorno de coordinación, CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Se han encontrado 11 compuestos con 40 fragmentos diferentes. Los resultados de las medidas de forma para todos ellos se han representado en la Figura 2.47. Debemos destacar que tres de los cuatro centros metálicos del compuesto **AX3** presentan la menor desviación respecto al paso TPR-6 a OC-6 (Bailar).



**Figura 2.47.** Relación entre las medidas de forma prisma trigonal (TPR-6) y octaedro (OC-6) de un modelo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  presente en el compuesto **AX3**.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un estudio comparativo de la distorsión del cubo de todas las estructuras depositadas en la CSD que presentan el clúster heterocubano  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ . Se han obtenido un total de 44 compuestos y 50 fragmentos. Los valores obtenidos junto con sus referencias, se encuentran en el Apéndice B, Tabla B.10.

Los dos poliedros que presentan menor distorsión son el cubo (CU-8, simetría  $O_h$ ) y el triakis-tetraedro (TT-8, simetría  $T_d$ ), Figura 2.48<sup>24</sup>. El cubo presenta sus 6 caras regulares y equivalentes, mientras que el triakis-tetraedro presenta 12 caras irregulares (triángulos isósceles) pero equivalentes entre sí, pudiéndose considerar como dos tetraedros de diferente tamaño, interpenetrados.



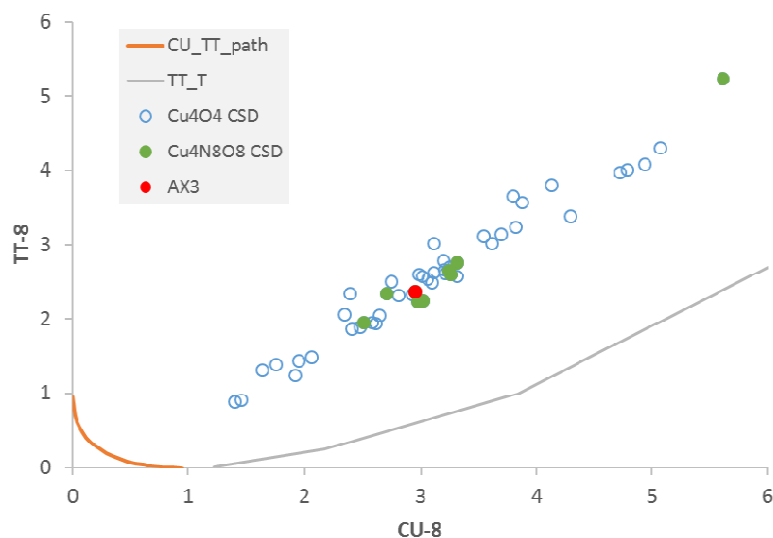
**Figura 2.48.** Representación en forma de poliedro de un cubo (CU-8) (izquierda) y un triakis-tetraedro (TT-8) junto a su representación basada en dos tetraedros interpenetrados (derecha).

El clúster cubano del compuesto **AX3** presenta valores en torno a 2.5 para ambos poliedros. En la Figura 2.49 se han representado las medidas de forma de triakis-tetraedro frente al

<sup>24</sup> Casanova, D.; Llnell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479-1494.



cubo para todos los heterocubanos  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  presentes en la CSD junto con el del compuesto **AX3**.



**Figura 2.49.** Representación gráfica de las medidas de forma con respecto al triakis-tetraedro (TT-8) y cubo (CU-8) para los heterocubanos  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  presentes en compuesto **AX3** (en rojo) y los compuestos de la CDS ( $\text{Cu}_4\text{O}_4\text{-NC}_6$  en azul y  $\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_8$  en verde).

Como puede apreciarse, un de los puntos correspondientes a  $\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}_8$  (en verde) queda fuera de los valores medios de distorsión. Dicho punto se corresponde con el compuesto  $[\text{Cu}_4(\text{SL})_4(\text{NO}_3)_2(\text{EtOH})]^{25}$ , (siendo SL el isómero S del ligando 1,2-bis(benzoimidazol-2-yl)-l-hidroxietano), el cual, debido al gran tamaño, fuerza una mayor distorsión del cubano.

#### Compuestos **AX4** y **AX4.dh**<sup>26</sup>

Los datos cristalográficos, las condiciones de registro y refinamiento del compuesto **AX4**,  $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ , junto con los de su fase deshidratada ( $[\text{Cu}_4(\text{Hdpmd})_2(\text{btec})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ ) (**AX4.dh**), se muestran en la Tabla 2.22.

La unidad asimétrica del compuesto **AX4**, está formada por dos dímeros de cobre similares, pero no idénticos, que a su vez están puenteados por los ligandos *btec*,  $[\{\text{Cu}_2(\text{Hdpmd})(\text{H}_2\text{O})\}(\mu\text{-btec})_{1.5}\{\text{Cu}_2(\text{Hdpmd})(\text{H}_2\text{O})_2\}]$ , y seis moléculas de agua de hidratación, desordenadas en doce posiciones cristalográficas, con factores de ocupación comprendidos entre 0.15 y 1. Todos los centros metálicos presentan un entorno pentacoordinado  $\text{CuNO}_4$ .

<sup>25</sup> Van Albada, G.A.; Reedijk, J.; Hamalainen, R.; Turpeinen, U.; Spek, L.; *Inorg.Chim. Acta*, **1989**, *163*, 213-222.

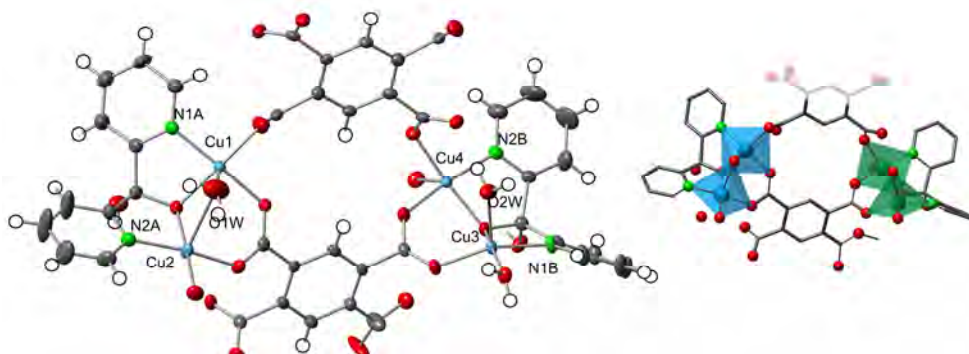
<sup>26</sup> El compuesto **AX4** ha sido descrito por Fidelli y col. *CrystEngComm*, **2017**, *19*, 4355 (CSD: FEBGEB). No obstante, se incluye en esta tesis a efectos comparativos con el compuesto **AX4.dh**, cuya estructura se describe por primera vez.

**Tabla 2.22.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural de los compuestos **AX4**, **AX4.dh**.

Datos físicos y cristalográficos			Condiciones de registro		
Compuesto	AX4	AX4.dh	Compuesto	AX4	AX4.dh
Fórmula	C <sub>37</sub> H <sub>29</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>25</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>23</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>17</sub>	λ (Kα), Å	1.54184	0.71073
MM (g mol <sup>-1</sup> )	1183.80	1049.75	Temperatura (K)	150.0(1)	100.0(2)
S.C.	Monoclínico	Monoclínico	Intervalo de Θ (°)	3.28, 67.48	2.73, 26.00
G.E. (n°)	P 2 <sub>1</sub> /c (14)	P 2 <sub>1</sub> /n (14)	Intervalo h, k, l	-10 ≤ h ≤ 12	-13 ≤ h ≤ 12
a (Å)	10.17443(10)	10.6179(8)		-19 ≤ k ≤ 19,	-18 ≤ k ≤ 18,
b (Å)	16.19599(16)	14.9362(13)		-32 ≤ l ≤ 32	-30 ≤ l ≤ 30
c (Å)	27.0753(3)	24.679(2)	Refl. medidas	30889	35389
α (°)	90.00	90.00	Refl indep. (R(int))	8010 (0.05)	7645 (0.14)
β (°)	95.296(9)	90.456(7)	Refl. observ. [I>2σ(I)]	6728	4483
γ (°)	90.00	90.00	Parámetros/Restric.	679/1	569/4
V(Å <sup>3</sup> )	4442.6(8)	3913.9(6)	R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0396	0.0740
Z	4	4	wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0958	0.1517
F(000)	2380	2100	R <sub>1</sub> [Todas]	0.0499	0.1393
μ (mm <sup>-1</sup> )	3.018	2.227	wR <sub>2</sub> [Todas]	0.1032	0.1882
Dx (g cm <sup>-3</sup> )	1.770	1.781	GoF	1.041	1.053
Morfología	Prismática	Prismática	Max. y min. e.Å <sup>-3</sup>	1.167,	1.539,
Color	Turquesa	Turquesa		-0.575	-0.763
Tamaño	0.12x0.08x 0.04	0.12x0.08x 0.04			

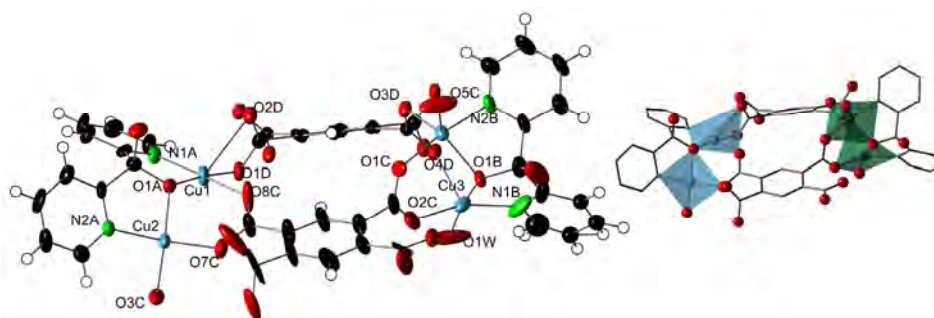
$$R_1 = \sum |F_o| \left| |F_o| - |F_c| \right| / \sum |F_o|, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

Así, en el dímero Cu<sub>2A</sub>, formado por los Cu1 y Cu2, los centros metálicos están puenteados por un ligando *Hdpmd* (2.2011)<sup>17</sup>, una molécula de agua y los dos oxígenos de un grupo carboxilato. Ambos cobres presentan una geometría de pirámide de base cuadrada, donde las posiciones basales están ocupadas por dos oxígenos de sendos grupos carboxilato, un oxígeno diolato y un nitrógeno piridínico, mientras que la posición axial estaría ocupada por la molécula de H<sub>2</sub>O. (Figura 2.50). En cambio, en el dímero Cu<sub>2B</sub>, formado por los Cu3 y Cu4, éstos están puenteados por un oxígeno diolato y un grupo carboxilato y presentan ambos una geometría de pirámide de base cuadrada, con un cromóforo CuNO<sub>4</sub>. Para el Cu3, las posiciones basales estarían ocupadas por un oxígeno carboxilato, un oxígeno diolato, un nitrógeno piridínico y una molécula de agua, y la posición axial estaría ocupada de nuevo por otra molécula de agua. A diferencia de éste, el Cu4 presenta en las posiciones basales un oxígeno diolato, un nitrógeno piridínico y dos oxígenos carboxilato pertenecientes a dos ligandos *btec* diferentes y, la posición axial, la ocuparía un oxígeno carboxilato de otro ligando *btec*.



**Figura 2.50.** Vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 70% de probabilidad) junto con su nomenclatura y vista mixta (poliedro/bolas y palos) de la unidad asimétrica del compuesto **AX4** (en azul el dímero de Cu<sub>2A</sub> y en verde el dímero Cu<sub>2B</sub>).

La fase deshidratada, **AX4.dh**, [Cu<sub>4</sub>(Hdpmd)<sub>2</sub>(btec)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub>, presenta diferencias significativas no solo en el entorno de coordinación de los metales, sino también en su posición relativa debido a una reorganización de los ligandos orgánicos (Figura 2.51). Así, al perder el dímero Cu<sub>2A</sub> la molécula de agua (O1W), el Cu1 sigue manteniendo la pentacoordinación gracias a que el grupo carboxilato del ligando *btec*<sub>D</sub>, rota hasta que ambos oxígenos quedan coordinados al Cu1, con lo que el ángulo Cu1-O-C (°), que inicialmente tenía el valor de 108°, pasa a ser de 103.7° (Figuras 2.52 y 2.53). De este modo, puede considerarse parte del entorno de coordinación en la fase deshidratada según San Felices y col.<sup>27</sup> En este trabajo se determina un ángulo máximo de 104° a partir del cual el ligando R-COO se considera como monodentado. Sin embargo, en el compuesto **AX4.dh**, la coordinación del Cu2 se hace plano cuadrada, CuNO<sub>3</sub>.

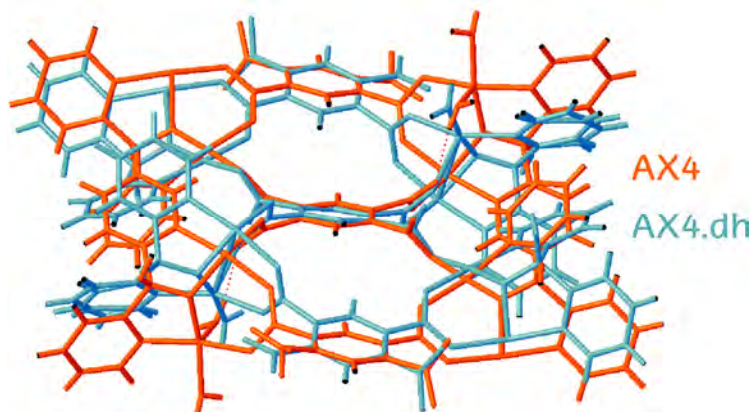


**Figura 2.51.** Vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) junto con su nomenclatura y vista mixta (poliedro/bolas y palos) del compuesto **AX4.dh** (en azul el dímero de Cu<sub>2A</sub> y, en verde, el dímero Cu<sub>2B</sub>).

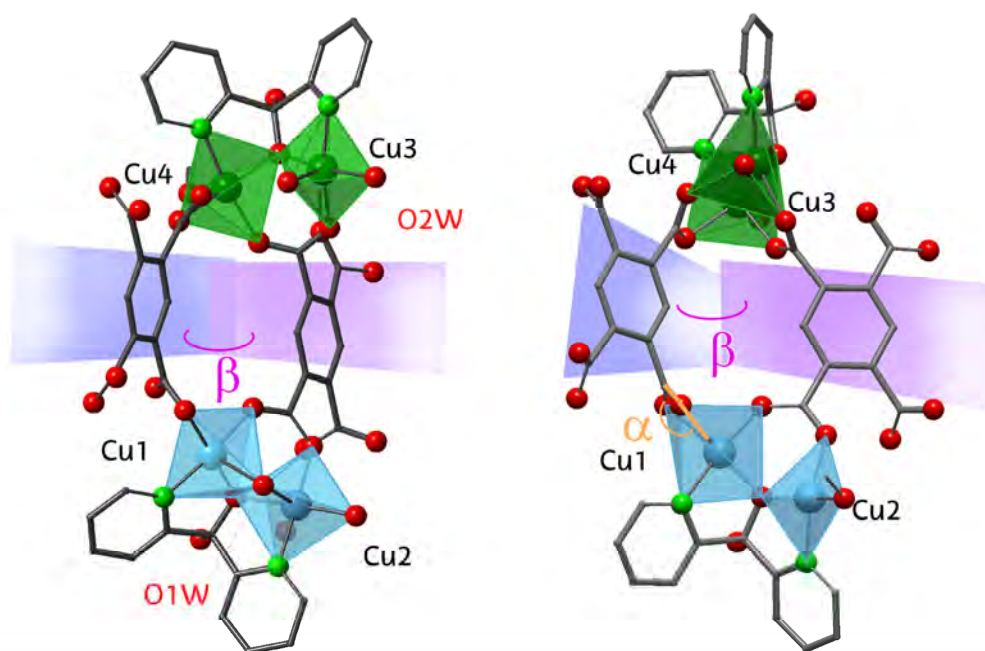
En el caso del Cu3 del dímero Cu<sub>2B</sub>, la pérdida de una de las dos moléculas de agua de coordinación (OW2) desencadena, igualmente, una rotación de un grupo carboxilato del ligando *btec*<sub>D</sub>, dando como resultado un nuevo enlace del cobre con el grupo carboxílico.

<sup>27</sup> San Felices, L.; Vitoria, P.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Reinoso, S.; Etxebarria, J.; Lezama, L. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 5138-5146.

Éste actúa de puente entre ambos centros metálicos del dímero; por su parte, el entorno de coordinación del Cu4 cambia de un entorno de pirámide cuadrada a una bipirámide trigonal.



**Figura 2.52.** Vista de las unidades asimétricas de los compuestos **AX4** y **AX4.dh**, superpuestas mediante el programa OLEX2.<sup>23</sup>



**Figura 2.53.** Detalle de la variación del ángulo  $\alpha$  (Cu-O-C) y el ángulo  $\beta$  entre anillos de los ligandos btec para los compuestos **AX4** (izquierda) y **AX4.dh** (derecha).

La pérdida de la molécula de H<sub>2</sub>O en el compuesto conlleva, para el Cu1, un gran aumento en la distorsión de este centro metálico, pese a mantener su entorno en forma de pirámide de base cuadrada, pasando de los valores iniciales para la contribución de vacante octaédrica y pirámide de base cuadrada 1.916 y 1.166, a valores finales de 7.556 y 7.376.

Las distancias y ángulos de enlace junto con las medidas de forma para cada centro metálico se resumen en la Tabla 2.23.

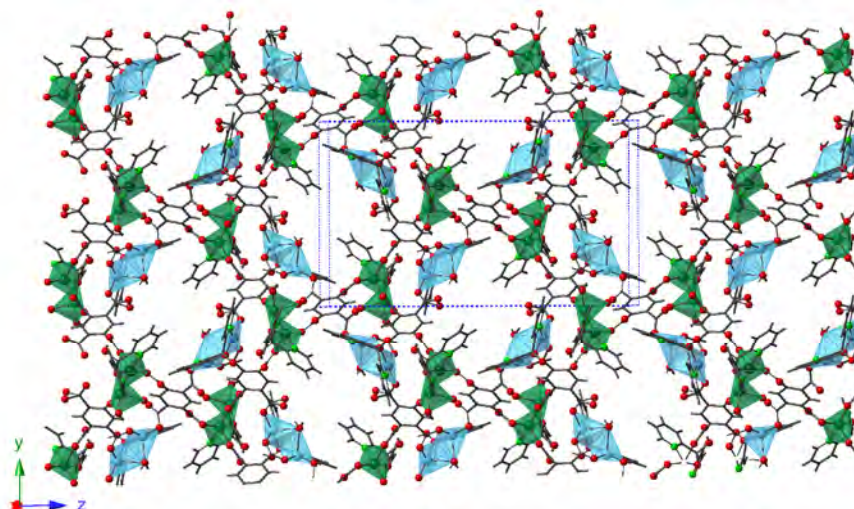
**Tabla 2.23.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **AX4** y **AX4.dh**.

Distancias de enlace (Å)								
AX4		AX4.dh		AX4		AX4.dh		
Cu1-N1A	1.971(3)	Cu1-N1A	1.954(6)	Cu3-N1B	1.978(3)	Cu3-N1B	1.974(8)	
Cu1-O1A	1.957(2)	Cu1-O1A	1.931(5)	Cu3-O1B	1.955(2)	Cu3-O1B	1.917(5)	
Cu1-O1D	1.937(2)	Cu1-O1D	1.949(5)	Cu3-O2C	1.945(2)	Cu3-O2C	1.945(6)	
Cu1-O8C	1.973(2)	Cu1-O8C <sup>i</sup>	1.913(6)	Cu3-O3W	1.987(2)	Cu3-O4D	2.280(5)	
Cu1-O1W	2.448(4)	Cu1-O2D	2.605(6)	Cu3-O2W	2.187(3)	Cu3-O1W	1.955(7)	
Cu2-N2A	1.969(3)	Cu2-N2A	1.970(6)	Cu4-N2B	1.978(3)	Cu4-N2B	1.981(7)	
Cu2-O1A	1.958(2)	Cu2-O1A	1.907(5)	Cu4-O1B	1.947(2)	Cu4-O1B	1.998(5)	
Cu2-O3C <sup>i</sup>	1.942(2)	Cu2-O3C <sup>ii</sup>	1.887(5)	Cu4-O1C	1.957(2)	Cu4-O1C	1.938(6)	
Cu2-O7C	1.938(2)	Cu2-O7C <sup>i</sup>	1.946(5)	Cu4-O3D	1.958(2)	Cu4-O3D	1.991(5)	
Cu2-O1W	2.523(3)			Cu4-O6C <sup>ii</sup>	2.316(2)	Cu4-O5C <sup>iii</sup>	2.054(7)	
Ángulos de enlace (°)								
N1A-Cu1-O1A	82.46(1)	O1A-Cu1-N1A	83.1(2)	N1B-Cu3-O1B	82.76(1)	O1B-Cu3-N1B	81.8(3)	
N1A-Cu1-O1W	100.73(1)	N1A-Cu1-O2D	99.2(2)	N1B-Cu3-O2W	98.85(1)	N1B-Cu3-O4D	109.5(3)	
O1A-Cu1-O1W	84.56(1)	O1A-Cu1-O2D	127.87(2)	O1B-Cu3-O2W	108.51(1)	O1B-Cu3-O4D	100.6(2)	
O1D-Cu1-O1W	98.86(1)	O1D-Cu1-O2D	56.2(2)	O2C-Cu3-O2W	101.28(1)	O2C-Cu3-O4D	93.5(2)	
O8C-Cu1-O1W	92.73(1)	O8C-Cu1-O2D	84.1(2)	O3W-Cu3-O2W	83.37(1)	O1W-Cu3-O4D	88.2(3)	
N1A-Cu1-O8C	165.35(1)	O8C <sup>i</sup> -Cu1-N1A	173.1(3)	N1B-Cu3-O2C	159.78(1)	N1B-Cu3-O2C	156.9(3)	
O1A-Cu1-O1D	176.58(1)	O1A-Cu1-O1D	174.8(2)	O1B-Cu3-O3W	167.11(1)	O1B-Cu3-O1W	170.9(3)	
N2A-Cu2-O1A	82.54(1)			N2B-Cu4-O1B	82.58(1)	N2B-Cu4-O1B	82.1(2)	
N2A-Cu2-O1W	95.72(1)			N2B-Cu4-O6C <sup>ii</sup>	90.75(1)	N2B-Cu4-O5C <sup>iii</sup>	93.7(3)	
O1A-Cu2-O1W	82.51(1)			O1B-Cu4-O6C <sup>ii</sup>	108.55(1)	O1B-Cu4-O5C <sup>iii</sup>	113.4(3)	
O3C <sup>i</sup> -Cu2-O1W	98.93(1)			O1C-Cu4-O6C <sup>ii</sup>	98.25(9)	O1C-Cu4-O5C <sup>iii</sup>	90.7(3)	
O7C-Cu2-O1W	95.99(1)			O3D-Cu4-O6C <sup>ii</sup>	86.98(9)	O3D-Cu4-O5C <sup>iii</sup>	110.4(3)	
N2A-Cu2-O7C	166.35(1)	O7C <sup>i</sup> -Cu2-N2A	159.5(3)	N2B-Cu4-O1C	170.30(1)	N2B-Cu4-O1C	172.3(3)	
O1A-Cu2-O3C <sup>i</sup>	178.11(1)	O3C <sup>ii</sup> -Cu2-O1A	164.2(3)	O1B-Cu4-O3D	164.47(1)	O3D-Cu4-O1B	136.2(2)	
Distorsión de los poliedros de coordinación								
	Cu1		Cu2		Cu3		Cu4	
	AX4	AX4.dh	AX4	AX4.dh*	AX4	AX4.dh	AX4	AX4.dh
<b>SPY-5/*SS-4</b>	1.166	7.376	1.264	10.521	0.999	1.256	1.256	2.547
<b>vOC-5/*SP-4</b>	1.916	7.556	2.058	2.550	1.765	1.967	1.967	3.993
<b>TBPY-5/*T-4</b>	4.750	11.735	4.731	19.911	4.950	5.387	5.387	0.950

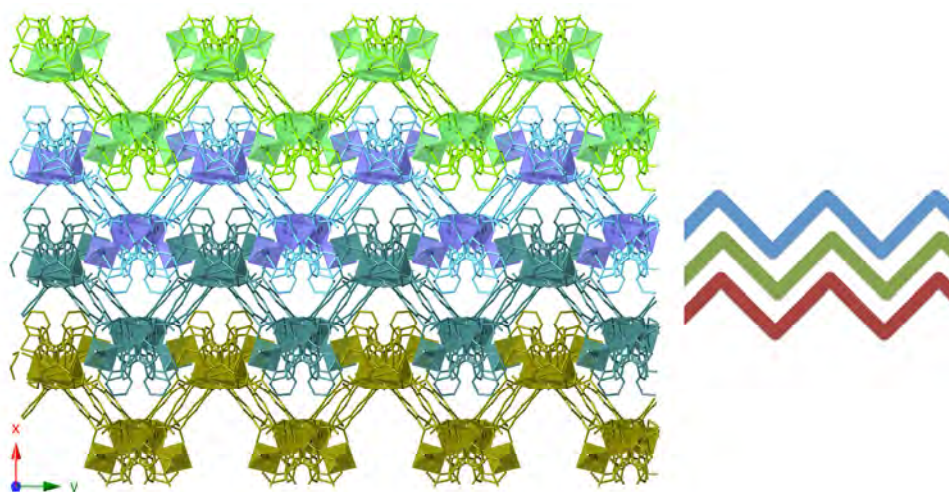
Códigos de simetría **AX4** : (i)  $-x+2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ . **AX4.dh** (i)  $-x, -y, -z+1$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii)  $-x-1/2, y+1/2, -z+3/2$ . vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = biperámide trigonal, SPY-5 = pirámide cuadrada, SP-4 = plano cuadrada, SS-4 = acis-divacante octaédrica y T-4 = tetraédrica (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.2).

El empaquetamiento cristalino del compuesto **AX4** puede describirse en base a dímeros de cobre puenteados por un ligando *dpm*d que, a su vez, están conectados entre sí a través de los ligandos *btec* formando capas corrugadas en el plano (100) (Figura 2.54). Estas capas se apilan a lo largo de la dirección del eje x, y el espacio entre ellas lo ocuparían las moléculas

de agua de hidratación (Figura 2.55), estableciéndose una extensa red de enlaces de hidrógeno que, junto con las diferentes interacciones entre anillos, contribuyen a reforzar el entramado cristalino.



**Figura 2.54.** Vista a lo largo del eje  $x$  de las capas en el compuesto **AX4**. Las moléculas de  $H_2O$  se han omitido para mayor claridad. El dímero de  $Cu1-Cu2$  se visualiza en azul y, el de  $Cu3-Cu4$ , en verde.



**Figura 2.55.** Vista de las capas en el compuesto **AX4** (marcadas en diferentes colores) a lo largo del eje  $z$ , apiladas en la dirección  $[100]$ .

Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 2.24.

**Tabla 2.24.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en los compuestos **AX4** y **AX4.dh**.

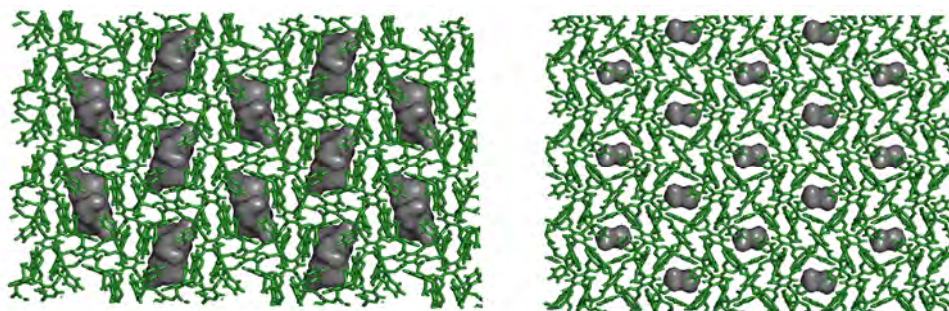
Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
<b>AX4</b>					
O2A-H2A...O2B <sup>ii</sup>	2.788(3)	161(4)	C4B-H4B...O7C <sup>v</sup>	3.418(4)	162
O2B-H2B...O5C <sup>iii</sup>	2.623(3)	178(4)	C5B-H5B...O1C <sup>iv</sup>	3.200(4)	162
O1W-H1WB...O4C <sup>ii</sup>	2.725(8)	177(7)	C6A-H6A...O1D	3.077(5)	114
O1W-H1WB...O9C <sup>ii</sup>	2.919(8)	152(5)	C6A-H6A...O4D <sup>vi</sup>	3.239(4)	157
O2W-H2WA...O2D <sup>iv</sup>	2.760(3)	171(4)	C6B-H6B...O3W	2.929(4)	108
O2W-H2WB...O4D	2.688(3)	169(6)	C9A-H9A...O5W <sup>vii</sup>	3.251(1)	130
O3W-H3WA...O1A <sup>v</sup>	2.869(3)	148(3)	C10A-H10A...O5C <sup>vii</sup>	3.218(5)	157
O3W-H3WA...O2A <sup>v</sup>	3.133(3)	150(3)	C10B-H10B...O15W <sup>v</sup>	3.380(2)	151
O3W-H3WB...O5C <sup>iv</sup>	2.625(3)	167(5)	C11A-H11A...O3C <sup>ii</sup>	3.067(5)	115
O4W-H4WB...O3D	2.845(5)	162(5)			
O1W-H1WA...O14W <sup>i</sup>	2.577(7)	169(6)			
O1W-H1WA...O13W <sup>i</sup>	3.131(1)	168(6)			
O1W-H1WA...O15W <sup>i</sup>	3.200(2)	169(6)			
<b>AX4.dh</b>					
O2A-H2A...O2D <sup>i</sup>	2.690(9)	147(11)	C5A-H5A...O3D <sup>i</sup>	3.241(9)	128
O2B-H2B...O6C <sup>j</sup>	2.710(1)	170(6)	C4BA-H5B...O1C <sup>j</sup>	3.600(2)	152
O1W-H1WA...O6C <sup>ii</sup>	3.112(1)	150(7)	C6B-H6BA...O1W	2.994(1)	121
O1W-H1WA...O2B <sup>iii</sup>	3.143(1)	128(10)			
O1W-H1WB...O1A <sup>i</sup>	3.048(9)	124(7)			
O1W-H1WB...O2A <sup>i</sup>	2.906(1)	177(10)			
Interacciones entre anillos					
<b>AX4</b>					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1A-CgN2B <sup>vi</sup>	4.841(2)	37.7(2)	4.393(2)	3.1240(2)	
CgN2A-CgN1B <sup>ii</sup>	4.150(2)	7.8(2)	3.863(2)	4.0067(2)	1.083
CgC1C-CgN1B <sup>iv</sup>	4.561(2)	67.9(2)	2.020(1)	4.5283(2)	
CgC1C-CgN1B <sup>ii</sup>	4.803(2)	79.3(2)	0.919(1)	4.5741(2)	
CgC1D-CgN1A <sup>viii</sup>	4.818(2)	50.0(2)	2.160(1)	4.5666(2)	
<b>AX4.dh</b>					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN2B-CgN1A <sup>iv</sup>	4.965(5)	62.3(4)	1.912(4)	4.891(3)	
CgN1B-CgN2A <sup>v</sup>	4.227(7)	17.4(6)	3.198(6)	3.765(3)	1.922
CgC1C-CgN1B <sup>vi</sup>	4.592(8)	58.4(6)	2.034(4)	4.572(6)	
CgC1C-CgN1B <sup>iii</sup>	4.556(8)	79.3(6)	1.222(4)	4.512(6)	
CgC1D-CgN2A <sup>vii</sup>	5.531(5)	89.9(4)	0.708(3)	5.461(3)	
CgN1B-CgN1A <sup>iv</sup>	4.642(7)	41.3(6)	1.765(7)	4.159(4)	
CgN2B-CgN2A <sup>viii</sup>	4.663(5)	31.4(4)	3.598(4)	3.862(3)	

Códigos de simetría **AX4**: (i)  $1+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; (ii)  $2-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $2-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (iv)  $-1+x, y, z$ ; (v)  $1-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (vi)  $2-x, 1-y, 1-z$ ; (vii)  $3-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (viii)  $3-x, 1-y, 1-z$ . **AX4.dh**: (i)  $1-x, -y, 1-z$ ; (ii)  $1+x, y, z$ ; (iii)  $1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$ ; (iv)  $-x, -y, 1-z$ ; (v)  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; (vi)  $1+x, y, z$ ; (vii)  $-1-x, -y, 1-z$ ; (viii)  $1+x, 1+y, z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B; i/j = **C1C**: C1C, C2C, C3C, C4C, C5C, C6C; i/j = **C1D**: C1D, C2A, C3D, C1Dc, C2Dc, 3Dc (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 2.1 y 2.2).

La fase deshidratada, **AX4.dh**, también presenta una estructura similar basada en capas corrugadas, donde las interacciones entre anillos presentan una mayor relevancia como

consecuencia del cambio en la orientación de los anillos aromáticos, manteniéndose las interacciones  $\pi$ - $\pi$  dentro de una misma capa: N2A...N1B, N1A...N2B; y de tipo T en una secuencia alternada: C1C...N1B...C1C y surgiendo nuevas interacciones dentro de una misma capa y entre capas (N2B...N2A y N 1B...N1A).

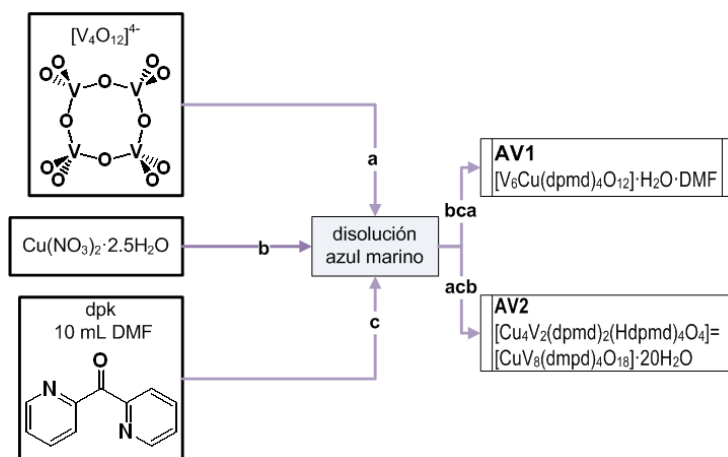
El cálculo del volumen de poro para las dos fases (Figura 2.56) indica un mayor tamaño de poro para la fase hidratada (18.4%), que para la deshidratada (8.9%), lo que está en concordancia con una disminución del volumen de la celda en **AX4.dh** del 10% con respecto a **AX4**. En ambos casos, estos huecos están repartidos en dos posiciones diferentes; (0 ½ 0) y (0 0 ½) para la fase hidratada y (0 0 0) y (0 ½ ½) para la deshidratada.



**Figura 2.56.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **AX4** (izquierda), en los cuales se situarían las moléculas de agua hidratación y del compuesto **AX4.dh** (derecha).

#### Compuestos AVn

En este apartado se describen los compuestos polinucleares obtenidos a partir de la combinación del ion Cu(II) y el ligando *dpc* con polioxovanadatos, según el procedimiento mostrado en el siguiente esquema:



**Esquema 2.4.** Procedimiento de síntesis para los compuestos polinucleares **AVn**.



### Compuesto AV1

La reacción de la sal de tetrabutilamonio de ciclotetavandato con nitrato de cobre y *dpm* conduce a la formación de un nuevo compuesto molecular, **AV1**, que contiene iones cobre(II) y vanadio(V) conectados por grupos oxo y ligandos *dpm*.

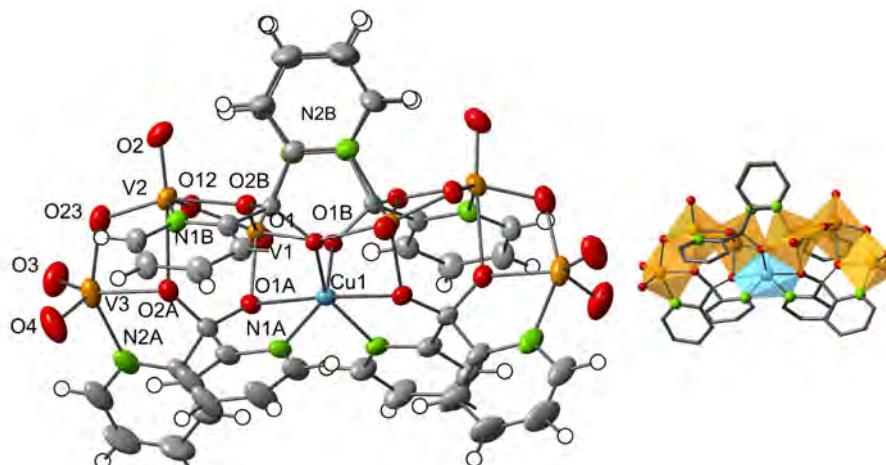
Los datos cristalográficos y las condiciones de registro y refinamiento de este compuesto con fórmula  $[\text{CuV}_6(\text{dpm})_4\text{O}_{12}] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ , se muestran en la Tabla 2.25.

**Tabla 2.25.** Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento para el compuesto **AV1**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro	
Fórmula	$\text{C}_{47}\text{H}_{33}\text{CuN}_9\text{O}_{22}\text{V}_6$	$\lambda$ (K $\alpha$ ), Å	1.54184
MM (g $\text{mol}^{-1}$ )	1445.00	Temperatura (K)	150.0(1)
S.C.	Monoclínico	Intervalo de $\theta$ (°)	4.45, 72.62
G.E. (n°)	1 2/a (15)	Intervalo h, k, l	-21 $\leq$ h $\leq$ 22
a (Å)	18.2525(4)		-18 $\leq$ k $\leq$ 18
b (Å)	15.1226(4)		-24 $\leq$ l $\leq$ 19
c (Å)	19.9556(7)	Refl. medidas	22553
$\alpha$ (°)	90.00	Refl indep. (R(int))	5518 (0.07)
$\beta$ (°)	97.399(3)	Refl. observ. [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4350
$\gamma$ (°)	90.00	Parámetros/Restric.	391/0
V (Å <sup>3</sup> )	5462.4(3)	R <sub>1</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0522
Z	4	wR <sub>2</sub> [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0695
F(000)	2884	R <sub>1</sub> [Todas]	0.1381
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	9.444	wR <sub>2</sub> [Todas]	0.1523
Dx (gcm <sup>-3</sup> )	1.757	GoF	1.026
Morfología	Agujas	Max. y min. e.Å <sup>-3</sup>	1.208, -0.596
Color	Amarillo		
Tamaño	0.31x0.10x0.03		

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| \cdot ||F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_0| - |F_c|)^2}{\sum w|F_0|^2}}$$

La unidad asimétrica del compuesto **AV1** está constituida por el clúster molecular con simetría  $C_2$ ,  $[\text{CuV}_6(\text{dpm})_4\text{O}_{12}]$ , una molécula de N, N'-dimetilformamida y una molécula de agua, con factores de población para las moléculas de disolvente del 50%. El clúster  $\{\text{CuV}_6\text{O}_{20}\text{N}_8\}$  contiene siete centros metálicos. El cobre ocupa la posición central sobre el eje binario, con una coordinación octaédrica muy distorsionada  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ ; las posiciones equatoriales estarían ocupadas por 2 N y 2 O de cada uno de los ligandos *dpm*, y las posiciones axiales corresponderían a los oxígenos diolato de los *dpm* N-dadores. (Figura 2.57).



**Figura 2.57.** A la izquierda vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) del clúster  $\text{CuV}_6\text{O}_{20}\text{N}_8$ , junto con la nomenclatura empleada. A la derecha, se visualiza una vista mixta (poliedro/bolas y palos) del clúster  $\text{CuV}_6\text{O}_{20}\text{N}_8$  a lo largo del eje  $x$ . Los poliedros de coordinación del cobre se presentan marcados en azul y los del vanadio en naranja.

Los seis vanadios son equivalentes, dos a dos, ya que están relacionados por el eje binario. Así, dos de estos tres centros metálicos poseerían una coordinación octaédrica de tipo  $\text{VO}_5\text{N}$ , mientras que un tercero presentaría un entorno  $\text{VO}_4\text{N}$ , con una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. De este modo, el *dpmd* (4.2211)<sup>17</sup> actúa como puente entre el centro metálico de cobre y los diferentes vanadios. De alguna manera, cada clúster de tres vanadios mantiene parte de la estructura original de ciclotetrametavanato, donde parte de éste se ha abierto y fragmentado para permitir la inclusión de un ion cobre(II) y que los vanadios se coordinen a los ligandos *dpmd* a través de los grupos piridínicos y diolato, con lo que su número de coordinación se ve aumentado de cuatro a cinco o seis, manteniéndose seis de los grupos oxo del ciclo.

Las distancias y ángulos de enlace de cada centro metálico y las correspondientes medidas se resumen en la Tabla 2.26.

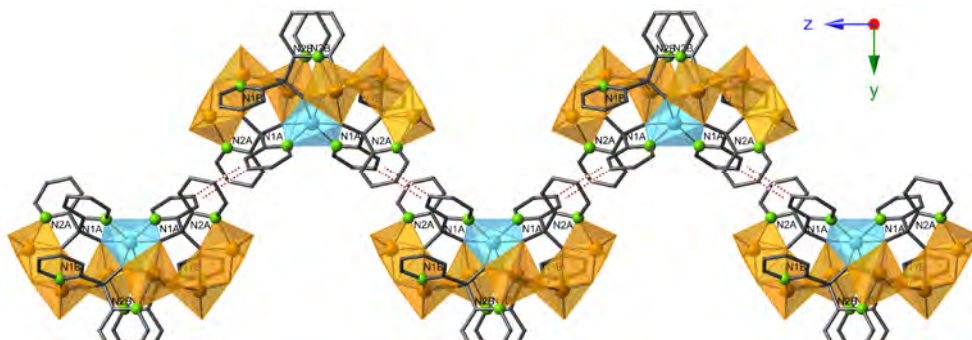
**Tabla 2.26.** Distancias(Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **AV1**.

Distancias de enlace (Å)							
Cu1-N1A	1.991(4)	V1-O1	1.594(3)	V2-O2	1.596(4)	V3-O4	1.619(4)
Cu1-N1Ai	1.991(4)	V1-O12	1.737(3)	V2-O23	1.733(3)	V3-O3	1.624(4)
Cu1-O1B <sup>i</sup>	1.981(3)	V1-O1A	1.925(3)	V2-O12	1.935(3)	V3-O23	1.935(4)
Cu1-O1B	1.981(3)	V1-O1B <sup>i</sup>	1.990(3)	V2-O2B	1.967(3)	V3-O2A	1.959(3)
Cu1-O1A	2.313(3)	V1-O2B	2.308(3)	V2-O2A	2.293(3)	V3-N2A	2.133(5)
Cu1-O1A <sup>i</sup>	2.313(3)	V1-N2B <sup>i</sup>	2.113(4)	V2-N1B	2.121(3)		
Ángulos de enlace (°)							
O1A-Cu1-O1A	176.4(1)	O1-V1-O1A	103.6(1)	O2-V2-O2A	174.6(1)	O2A-V3-N2A	74.7(1)
O1B-Cu1-O1A	110.9(1)	O1-V1-O1B <sup>i</sup>	100.5(1)	O2-V2-O2B	100.3(1)	O3-V3-O2A	135.2(1)
O1B <sup>i</sup> -Cu1-O1A <sup>i</sup>	110.9(1)	O1-V1-O2B	170.3(1)	O2-V2-O12	102.5(1)	O3-V3-O23	97.7(2)
O1B <sup>i</sup> -Cu1-O1A	71.7(1)	O1-V1-O12	101.8(1)	O2-V2-O23	101.4(1)	O3-V3-N2A	90.6(1)
O1B-Cu1-O1A <sup>i</sup>	71.7(1)	O1-V1-N2B <sup>i</sup>	93.2(1)	O2-V2-N1B	101.3(2)	O4-V3-O2A	114.3(1)
O1B <sup>i</sup> -Cu1-O1B	94.6(2)	O1A-V1-O1B <sup>i</sup>	80.5(1)	O2B-V2-O2A	85.1(1)	O4-V3-O3	109.6(2)
O1B-Cu1-N1A	89.7(1)	O1A-V1-O2B	85.9(1)	O2B-V2-N1B	76.0(1)	O4-V3-O23	107.2(2)
O1B <sup>i</sup> -Cu1-N1A	148.6(1)	O1A-V1-N2B <sup>i</sup>	152.7(1)	O12-V2-O2A	78.4(1)	O4-V3-N2A	98.9(2)
O1Bi-Cu1-N1A <sup>i</sup>	89.7(1)	O1B <sup>i</sup> -V1-O2B	83.0(1)	O12-V2-O2B	78.2(1)	O23-V3-O2A	77.6(1)
O1B-Cu1-N1A <sup>i</sup>	148.6(1)	O1B <sup>i</sup> -V1-N2Bi	75.3(1)	O12-V2-N1B	147.5(1)	O23-V3-N2A	147.9(1)
N1A <sup>i</sup> -Cu1-O1A	100.0(1)	O12-V1-O1A	103.5(1)	O23-V2-O2A	73.2(1)		
N1A <sup>i</sup> -Cu1-O1A <sup>i</sup>	77.6(1)	O12-V1-O1B <sup>i</sup>	155.6(1)	O23-V2-O2B	157.3(1)		
N1A-Cu1-O1A	77.6(1)	O12-V1-O2B	73.4(1)	O23-V2-O12	103.2(1)		
N1A-Cu1-O1A <sup>i</sup>	100.0(1)	O12-V1-N2B <sup>i</sup>	93.7(1)	O23-V2-N1B	93.3(1)		
N1A <sup>i</sup> -Cu1-N1A	102.5(2)	N2B <sup>i</sup> -V1-O2B	78.8(1)	N1B-V2-O2A	80.0(1)		
Distorsión de los poliedros de coordinación							
	Cu1	V1	V2			V3	
OC-6	5.473	1.681	1.960	vOC-5		3.471	
TPR-6	9.302	13.661	12.214	TBPY-5		3.987	
				SPY-5		1.839	

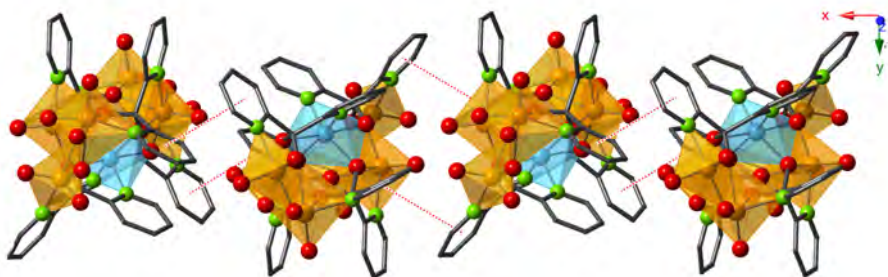
Códigos de simetría: (i)  $-x+1/2, y, -z+1$ . HP-6 = hexagonal, PPY-6 = pirámide pentagonal, OC-6 = octaedro, TPR-6 = prisma trigonal, vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = bpirámide trigonal, SPY-5 = pirámide cuadrada.

El empaquetamiento cristalino del compuesto **AV1** se puede describir como cadenas sinusoidales de clústeres unidos a través de una doble interacción de tipo T entre los anillos piridínicos N1A y N2A, a lo largo del eje z, (Figura 2.58). Además, estas cadenas se unen entre sí con las adyacentes, que se encuentran en una disposición antiparalela, a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos N1B y N2A a lo largo del eje x (Figura 2.59). Estas cadenas se apilan a lo largo de la dirección [010] dejando, entre ellas, espacio para albergar o bien una molécula de DMF o de agua, ambas desordenadas (Figuras 2.60 y 2.61).

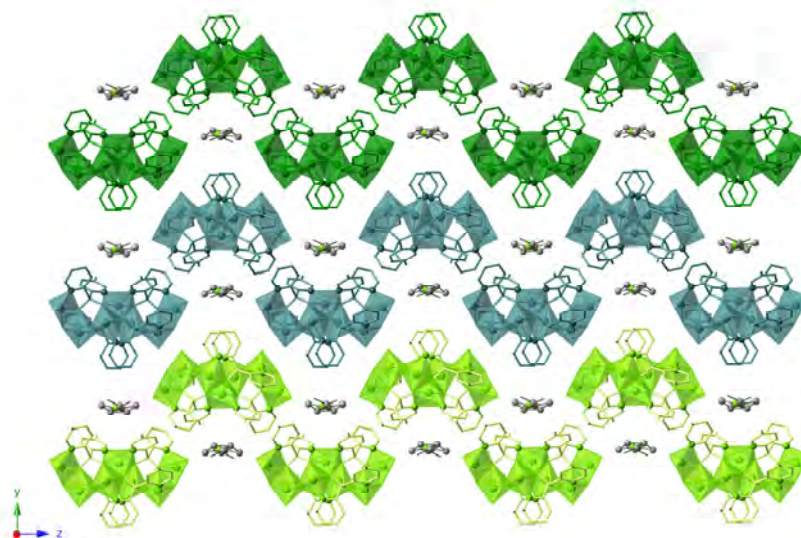
Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones de anillos se resumen en la Tabla 2.27.



**Figura 2.58.** Vista en la dirección  $[100]$  de las cadenas formadas a través de interacciones de tipo T (marcadas con línea discontinua) entre anillos en el compuesto **AV1**. Las moléculas de disolvente se han eliminado para mayor simplicidad.



**Figura 2.59.** Vista a lo largo del eje  $y$ , de los clústeres del compuesto **AV1**, en una disposición antisimétrica que forman diferentes cadenas, estableciendo interacciones entre anillos de tipo  $\pi$ - $\pi$ . Las moléculas de disolvente se han eliminado para mayor simplicidad.

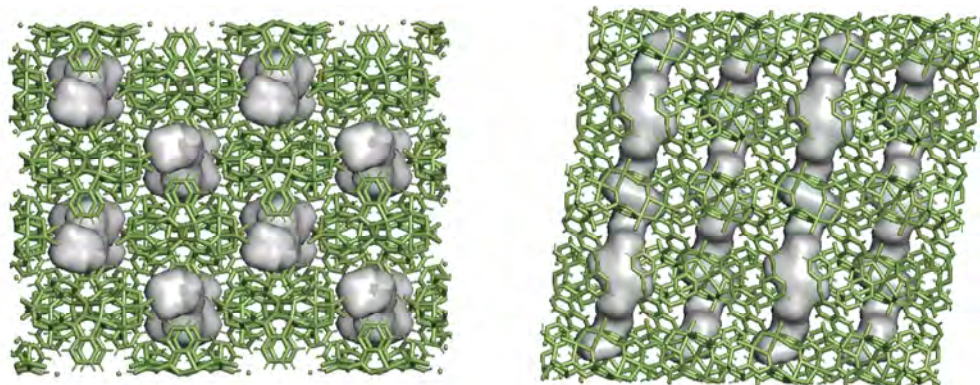


**Figura 2.60.** Vista a lo largo del eje  $x$ , de las diferentes cadenas de clústeres del compuesto **AV1** (marcadas en diferentes colores), entre las cuales se disponen las moléculas de disolvente.

**Tabla 2.27.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **AV1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
C3B-H3B...O1 <sup>i</sup>	3.216(5)	133	C9A-H9A...O1S	3.272(1)	136
C5B-H5B...O3 <sup>j</sup>	3.128(6)	126	C10A-H10A...O12 <sup>ii</sup>	3.441(8)	153
C6B-H6B...O23	3.026(5)	110	C10B-H10B...O1S <sup>iii</sup>	3.381(1)	164
C8B-H8B...O2	3.151(7)	137	C11B-H11B...O12 <sup>iii</sup>	3.042(6)	112
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	
CgN1A-CgN1B	3.731(3)	8.4(2)	3.562(2)	3.6835(2)	
CgN2A-CgN1A <sup>iv</sup>	5.136(3)	83.5(3)	0.196(2)	4.708(2)	
CgN2A-CgN1B <sup>v</sup>	4.008(3)	26.4(2)	3.418(2)	3.7687(2)	
CgN2B-CgN2B <sup>vi</sup>	4.174(3)	16.2(2)	4.113(2)	4.113(2)	

Códigos de simetría: (i)  $1/2+x, 1-y, z$ ; (ii)  $-x, -1/2+y, 1/2-z$ ; (iii)  $1/2-x, 1+y, 1-z$ ; (iv)  $1/2-x, 1/2-y, 1/2-z$ ; (v)  $-1/2+x, 1-y, z$ ; (vi)  $1/2-x, y, 1-z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B (nomenclatura semejante a la empleada en la Figura 2.1).



**Figura 2.61.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **AV1**, en los cuales se sitúan las moléculas de disolvente.

El cálculo del volumen de poro para el compuesto **AV1** (Figura 2.61) indica un tamaño de poro del 16.9%, donde se alojarían las moléculas de disolvente.

### Compuesto AV2

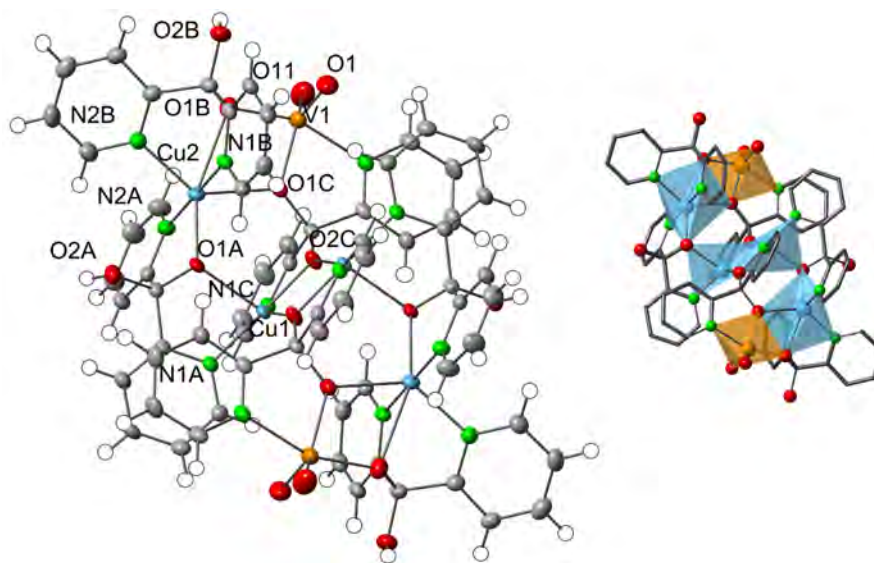
La adición de una disolución formada por nitrato de cobre y ligando *dpk* a una de ciclotetrametavanadato de tetrabutilamonio, conduce a la formación de un nuevo compuesto iónico, **AV2**, que contiene dos iones polinucleares de cobre y vanadio (Figura 2.62).

Los datos cristalográficos, las condiciones de registro y refinamiento del compuesto **AV2**, con fórmula  $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_4\text{O}_4][\text{CuV}_8(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , se muestran en la Tabla 2.28.

**Tabla 2.28.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural del compuesto **AV2**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro	
Fórmula	C <sub>110</sub> H <sub>84</sub> Cu <sub>5</sub> N <sub>20</sub> O <sub>63.6</sub> V <sub>10</sub>	λ (Kα), Å	1.54184
MM (g mol <sup>-1</sup> )	3531.31	Temperatura (K)	150.0(1)
S.C.	Triclínico	Intervalo de θ (°)	4.0160, 74.1710
G.E. (n°)	P1̄ (2)	Intervalo h, k, l	-13 ≤ h ≤ 14
a (Å)	12.1836(4)		-16 ≤ k ≤ 16
b (Å)	13.2355(3)		-24 ≤ l ≤ 20
c (Å)	20.3959(5)		
α (°)	92.3935(19)	Refl. Medidas	24500
β (°)	95.552(2)	Refl indep. (R(int))	12387 (0.04)
γ (°)	90.039(2)	Refl. observ. [I>2σ(I)]	10383
V(Å <sup>3</sup> )	3270.65(15)	Parámetros/Restric.	954/0
Z	1	R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0484
F(000)	1768	wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0590
μ (mm <sup>-1</sup> )	7.494	R <sub>1</sub> [Todas]	0.1231
Dx (g cm <sup>-3</sup> )	1.793	wR <sub>2</sub> [Todas]	0.1321
Morfología	Prismática	GoF	1.039
Color	Verde	Max. y min. e.Å <sup>-3</sup>	1.503, -1.029
Tamaño	0.17x0.08x 0.05		

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

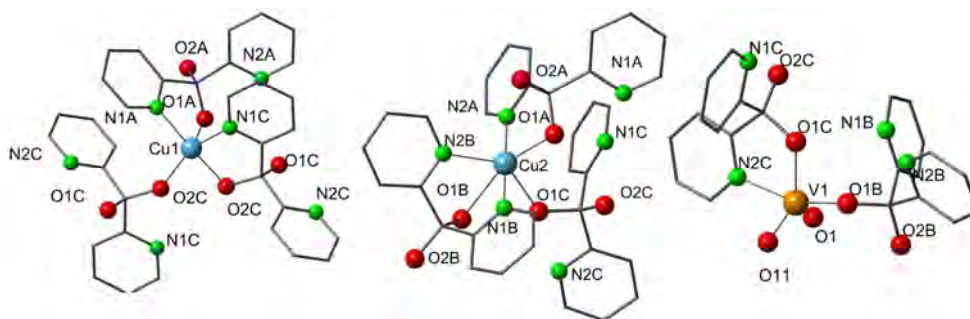


**Figura 2.62.** Especie catiónica del compuesto **AV2** [Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(dpmd)<sub>2</sub>(Hdpmd)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. Vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) junto con la nomenclatura de los centros metálicos (izquierda). Vista de los poliedros de coordinación del cobre (en azul) y del vanadio (en naranja).

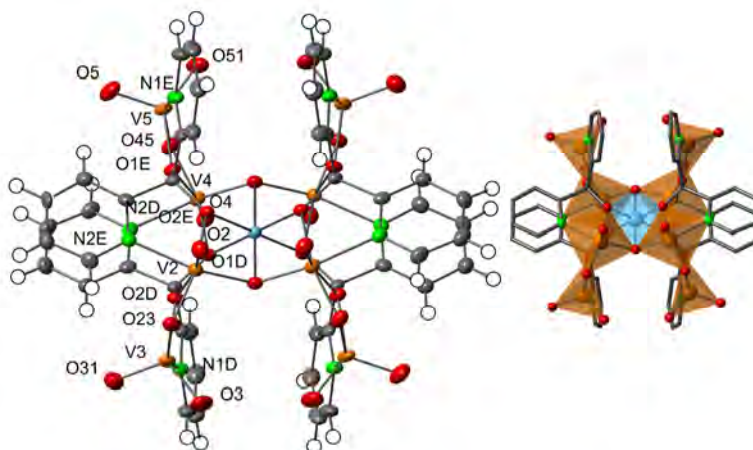
La unidad asimétrica del compuesto **AV2** contiene la mitad de la especie catiónica centrosimétrica [Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(dpmd)<sub>2</sub>(Hdpmd)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, la mitad del complejo aniónico también

centrosimétrico,  $[\text{CuV}_8(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}]^{2-}$  y diez moléculas de agua desordenadas en doce posiciones. En la Figura 2.62 se muestra el cluster de dicha especie catiónica.

El clúster catiónico  $[\text{Cu}_4\text{V}_2]$  tiene forma de S, donde los poliedros de coordinación del Cu1 son dos pirámides de base cuadrada,  $(\text{CuN}_2\text{O}_3)$ , los del Cu2 son octaedros  $(\text{CuN}_3\text{O}_3)$ , tan distorsionados que su geometría se describe mejor como una bipirámide trigonal ecuatorialmente monoapuntada (BPTmA-6), y el de los vanadios V1 es una bipirámide trigonal  $(\text{VNO}_4)$ , (Figura 2.63), de modo que, la parte central del clúster está ocupada por los Cu1, los cuales comparten una arista O-O de sendos grupos diolato, y se conectan con el poliedro del Cu2 a través de su oxígeno apical. Este poliedro comparte una arista O-O, también de dos grupos diolato, con el del vanadio (Figura 2.64). La esfera de coordinación de éste, está formada por dos grupos oxo, dos diolato y un nitrógeno piridínico. Por su parte, las esferas de coordinación de los cobres están constituidas tanto por N piridínicos como O-diolato. La base del Cu1 la construyen 2 N-piridínicos y 2 O-diolato de 2 *dpmd* (4.2211)<sup>17</sup> y, en la posición apical se encuentra un oxígeno de un O-diolato de un ligando *Hdpmd* (2.2011)<sup>17</sup>. El Cu2 presenta una coordinación *mer* con 3-N piridínicos de 2 *Hdpmd* y 3 O-diolatos de los 2 *Hdpmd* y 1 *dpmd* ((O,O)-puente).



**Figura 2.63.** Vista de bolas y palos de los diferentes centros metálicos (Cu1, Cu2 y V1) de la especie catiónica  $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_4\text{O}_4]^{2+}$ .



**Figura 2.64.** A la izquierda vista ORTEP<sup>18</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) de la especie aniónica,  $[\text{CuV}_8(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}]^{2-}$ , junto con la nomenclatura de los centros metálicos en el compuesto **AV2**. A la derecha, vista de los poliedros de coordinación del cobre (azul) y del vanadio (naranja).

Las distancias y ángulos de enlace junto con las medidas de forma para cada centro metálico se resumen en la Tabla 2.29.

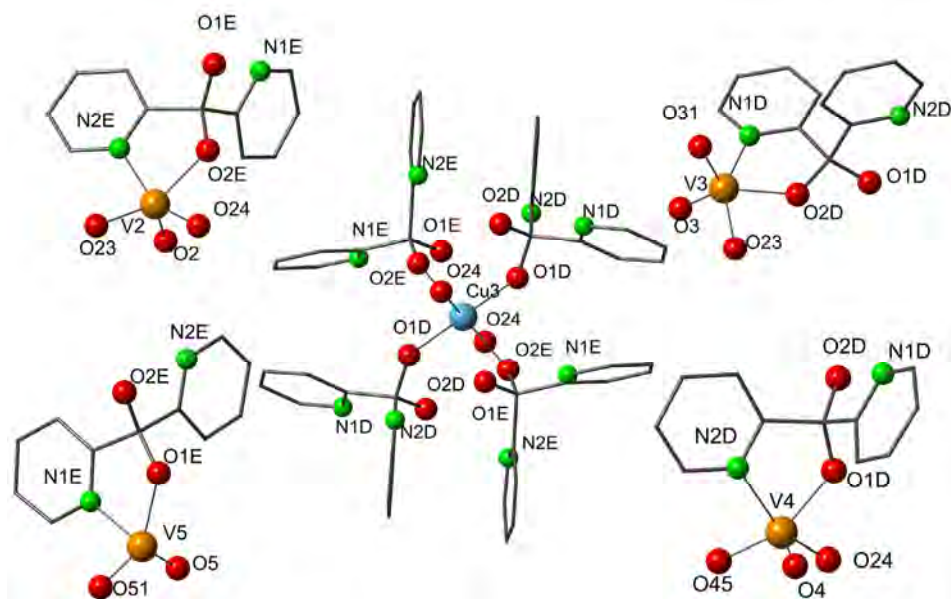
**Tabla 2.29.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el catión complejo  $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpm})_2(\text{Hdpm})_4\text{O}_4]^{2+}$  del compuesto **AV2**.

Distancias de enlace (Å)					
Cu1-O2C	1.920(2)	Cu2-N2A	1.971(3)	V1-O1	1.623(3)
Cu1-N1A	1.969(3)	Cu2-N1B	1.976(3)	V1-O11	1.634(4)
Cu1-O2C <sup>i</sup>	1.987(3)	Cu2-O1A	2.015(3)	V1-O1B	1.908(3)
Cu1-N1C	2.017(3)	Cu2-N2B	2.099(3)	V1-O1C	1.950(3)
Cu1-O1A	2.168(2)	Cu2-O1C	2.321(2)	V1-N2C	2.150(3)
		Cu2-O1B	2.563(3)		
Ángulos de enlace (°)					
O1A-Cu1-N1A	79.8(1)	N2A-Cu2-O1A	81.1(2)	N2C-V1-O1C	75.6(1)
O1A-Cu1-N1C	98.6(1)	N2A-Cu2-N2B	91.9(1)	O1-V1-O11	109.0(2)
O1A-Cu1-O2C	99.3(1)	N2A-Cu2-O1C	99.7(1)	O11-V1-O1C	128.4(2)
O1A-Cu1-O2C <sup>i</sup>	103.6(1)	N1B-Cu2-O1A	97.1(1)	O1C-V1-O1	120.1(2)
O2C-Cu1-N1C	81.2(1)	N1B-Cu2-N2B	87.9(1)	O1B-V1-N2C	158.2(1)
O2C-Cu1-O2C <sup>i</sup>	78.4(1)	N1B-Cu2-O1C	82.3(1)		
O2C <sup>i</sup> -Cu1-N1A	103.0(1)	O1A-Cu2-N2B	128.9(1)		
N1A-Cu1-N1C	97.7(1)	N2B-Cu2-O1C	132.3(1)		
		O1C-Cu2-O1A	98.7(1)		
		N2B-Cu2-O1B	69.7(1)		
		O1B-Cu2-O1C	62.7(9)		
Distorsión de los poliedros de coordinación					
	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	OC-6	CTBPY-6
<b>Cu1</b>	2.673	4.229	2.577		
<b>Cu2</b>				5.742	2.392
<b>V1</b>	5.036	2.354	3.929		

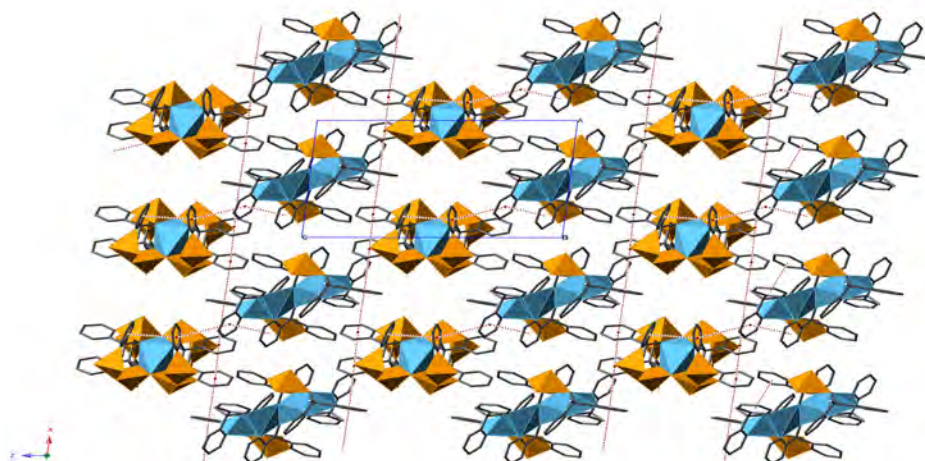
Códigos de simetría: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ . vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = bipirámide trigonal, SPY-5 = pirámide cuadrada, OC-6 = octaedro, CTBPY-6 = bipirámide trigonal equatorialmente monoapuntada.

La parte aniónica del compuesto,  $[\text{CuV}_8(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}]^{2-}$ , tal y como se muestra en la Figura 2.65, consiste en dos grupos abiertos  $\text{V}_4\text{O}_9$  conectados por 4 grupos *dmpd* (4.2211)<sup>17</sup> para formar el clúster que encierra en su interior una cavidad capaz de alojar al ion Cu3 con coordinación octaédrica  $\text{CuO}_6$ , donde los 4 oxígenos ecuatoriales provienen de cada ligando diolato y las 2 posiciones axiales las ocupan sendos oxígenos puente de cada grupo  $\text{V}_4\text{O}_9$ . Los dos vanadíos V2 y V4 poseen una coordinación octaédrica, mientras que los V3 y V5, que no actúan de puente, poseen una coordinación cinco, de pirámide de base cuadrada. En la Figura 2.66 se muestran los entornos de coordinación de los diferentes centros metálicos de la especie aniónica.





**Figura 2.65.** Vista de bolas y palos de los diferentes centros metálicos (Cu3, V2, V3, V4 y V5) de la especie catiónica  $[\text{Cu}_4\text{V}_2(\text{dpmd})_2(\text{Hdpmd})_4\text{O}_4]^{2+}$ .



**Figura 2.66.** Vista de las capas formadas a través de interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  (línea roja de puntos) entre los anillos aromáticos del catión y del anión en el compuesto **AV2**.

Las distancias y ángulos de enlace junto con las medidas de forma para cada centro metálico se resumen en la Tabla 2.30.

**Tabla 2.30.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el anión  $[\text{CuV}_5(\text{dmpd})_4\text{O}_{18}]^{2-}$ , del compuesto **AV2**.

Distancias de enlace (Å)					
Cu3-O2E	1.974(2)	V2-O2	1.606(3)	V4-O4	1.607(3)
Cu3-O2E <sup>i</sup>	1.974(2)	V2-O23	1.764(3)	V4-O45	1.767(3)
Cu3-O1D	1.987(2)	V2-O15	1.824(2)	V4-O24 <sup>i</sup>	1.812(2)
Cu3-O1D <sup>i</sup>	1.987(2)	V2-O2E	2.024(2)	V4-O1D	1.999(2)
Cu3-O15 <sup>i</sup>	2.412(2)	V2-N2E	2.146(3)	V4-N2D	2.161(3)
Cu3-O15	2.412(2)	V2-O2D	2.276(3)	V4-O1E	2.330(2)
		V3-O3	1.623(3)	V5-O5	1.639(3)
		V3-O31	1.644(3)	V5-O51	1.639(3)
		V3-O23	1.949(3)	V5-O45	1.918(3)
		V3-O2D	1.972(2)	V5-O1E	1.954(2)
		V3-N1D	2.128(3)	V5-N1E	2.125(4)
Ángulos de enlace (°)					
O1D <sup>i</sup> -Cu3-O15	70.6 (9)	O23-V2-O2D	73.0(1)	O45-V4-O1E	72.0(1)
O1D-Cu3-O15 <sup>i</sup>	70.6(9)	O2E-V2-N2E	74.7(1)	O1D-V4-N2D	75.1(1)
O2E-Cu3-O15	70.8(9)	N2E-V2-O2D	78.3(1)	N2D-V4-O1E	75.6(1)
O2E <sup>i</sup> -Cu3-O15 <sup>i</sup>	70.8(9)	O2E-V2-N2E	74.7(1)	O1D-V4-N2D	75.1(1)
O2E-Cu3-O1D <sup>i</sup>	87.1(1)	O15-V2-O2E	83.4(1)	O24 <sup>i</sup> -V4-O1D	84.3(1)
O2E <sup>i</sup> -Cu3-O1D <sup>i</sup>	92.9(1)	O15-V2-O2D	86.1(1)	O45-V4-N2D	88.9(1)
O1D <sup>i</sup> -Cu3-O15 <sup>i</sup>	109.5(9)	O23-V2-O15	102.6(1)	O4-V4-O1D	102.3(1)
		O2-V2-O2D	170.0(1)	O4-V4-O1E	169.5(1)
		O3-V3-O31	108.9(2)	O51-V5-O5	108.5(2)
		O31-V3-O2D	115.9(1)	O5-V5-O1E	115.1(1)
		O3-V3-O2D	134.3(1)	O51-V5-O1E	135.6(1)
		O23-V3-N1D	149.7(1)	O45-V5-N1E	151.0(1)
Distorsión de los poliedros de coordinación					
	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	OC-6	TPR-6
<b>Cu3</b>				4.752	15.960
<b>V2</b>				1.463	13.682
<b>V4</b>				1.495	13.681
<b>V3</b>	3.877	3.577	2.397		
<b>V5</b>	3.506	3.517	2.104		

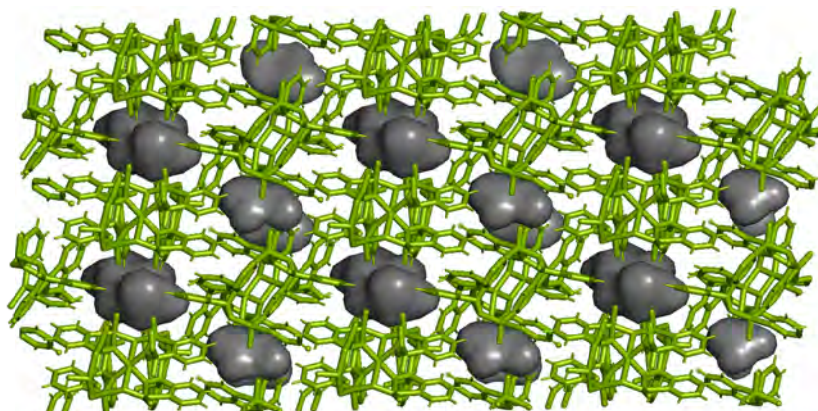
Códigos de simetría: (i)  $-x, -y+2, -z+1$ . vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = bipirámide trigonal, SPY-5 = pirámide cuadrada, OC-6 = octaedro, TPR-6 = prisma trigonal.

El empaquetamiento cristalino del compuesto **AV2** puede definirse como una secuencia de capas de aniones y cationes que se alternan a lo largo del eje  $z$ , de tal manera que los cationes se sitúan a  $z=0$  y los aniones en  $z = \frac{1}{2}$ . Alternativamente, también se puede definir este empaquetamiento en base a las interacciones entre anillos que implican a ambos tipos de iones. Así, como se aprecia en la Figura 2.67, en el plano (03-1) se situarían cationes y aniones que se conectan a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos piridínicos siguiendo la secuencia infinita  $\cdots\text{N2B}\cdots\text{N2D}\cdots\text{N2E}\cdots$ , que discurre a lo largo de la dirección [100] y la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos piridínicos  $\text{N2A}\cdots\text{N1D}$  que conectaría cationes y aniones, alternativamente, a lo largo de la dirección [1-1-1]. Adicionalmente, las 20 moléculas de agua forman una extensa red de enlaces de hidrógeno contribuyen a reforzar la estructura. Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones de anillos se resumen en la Tabla 2.31.

**Tabla 2.31.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **AV2**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O2B-H2B...O10W	2.783(6)	153	C3B-H3B...O1 <sup>i</sup>	3.118(5)	124
O2B-H2B...O11W	2.895(1)	149	C5D-H5D...O3 <sup>ii</sup>	3.175(5)	130
O2A-H2A...O4W	2.728(4)	168	C3D-H3D...O4	3.411(5)	153
			C10C-H10C...O5 <sup>iii</sup>	3.221(5)	148
			C6B-H6B...O1A	3.069(5)	120
			C3B-H3B...O2B	2.725(5)	100
			C8D-H8D...O31	3.488(5)	161
			C9A-H9A...O51 <sup>iv</sup>	3.278(5)	161
			C11D-H11D...O45	2.986(5)	107
			C11E-H11E...O23	3.030(5)	111
			C5B-H5B...O8W <sup>v</sup>	3.011(6)	117
			C6C-H6C...O12W <sup>iv</sup>	3.198(6)	138
			C9B-H9B...O9W	3.304(6)	134
			C9D-H9D...O5W	3.433(6)	153
			C9E-H9E...O6W	3.295(6)	141
			C11C-H11C...O6W <sup>iii</sup>	3.432(6)	159
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1A-CgN2C <sup>vi</sup>	3.583(2)	13.3(2)	3.540(1)	3.483(1)	0.837
CgN2A-CgN1C	3.503(2)	8.0(2)	3.407(1)	3.389(1)	0.885
CgN2A-CgN1D	4.589(2)	30.8(2)	4.340(1)	3.336(2)	
CgN1B-CgN1A <sup>vi</sup>	5.211(2)	62.4(2)	1.022(1)	4.917(1)	
CgN1B-CgN2E <sup>v</sup>	4.904(2)	70.7(2)	0.731(2)	4.779(1)	
CgN2B-CgN2D	4.369(2)	40.2(2)	3.352(2)	4.337(1)	
CgN2B-CgN2E <sup>v</sup>	4.453(2)	33.5(2)	2.758(2)	4.198(1)	
CgN1C-CgN2A	3.503(2)	8.0(2)	3.389(1)	3.407(1)	0.812
CgN2C-CgN1A <sup>vi</sup>	3.583(2)	13.3(2)	3.484(1)	3.540(1)	0.548
CgN2C-CgN1C <sup>vii</sup>	4.990(2)	82.5(2)	0.801(1)	4.905(1)	
CgN1D-CgN1A	4.588(2)	30.8(2)	3.337(2)	4.389(1)	
CgN1D-CgN1E <sup>viii</sup>	3.903(2)	23.5(2)	3.738(1)	3.867(1)	
CgN2D-CgN2E	3.702(2)	7.2(2)	3.508(1)	3.364(1)	1.545
CgN1ECgN1D <sup>viii</sup>	3.903(2)	23.5(2)	3.867(1)	3.738(1)	

Códigos de simetría: (i) 1-x,2-y, -z; (ii) 1+x,y,z ; (iii) -x,1-y,1-z; (iv) x,-1+y,z; (v) -x,2-y,-z; (vi) 1-x,1-y,-z; (vii) -x,1-y,-z; (viii) -x,2-y,1-z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **N2A**: N2A, C7A, C8A, C9A, C10A, C11A; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **N2B**: N2B, C7B, C8B, C9B, C10B, C11B; i/j = **N1C**: N1C, C2C, C3C, C4C, C5C, C6C; i/j = **N2C**: N2C, C7C, C8C, C9C, C10C, C11C; i/j = **N1D**: N1D, C2D, C3D, C4D, C5D, C6D; i/j = **N2D**: N2D, C7D, C8D, C9D, C10D, C11D; i/j = **N1E**: N1E, C2E, C3E, C4E, C5E, C6E; i/j = **N2E**: N2E, C7E, C8E, C9E, C10E, C11E (nomenclatura semejante a la empleada en las Figura 2.1).



**Figura 2.67.** Vista de PyMOL<sup>19</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **AV2**, en los cuales se situarían las moléculas de agua de hidratación.

Esta disposición en capas formaría cavidades a lo largo de la dirección *y*, que suponen un 17% del volumen total, y donde se alojarían dichas moléculas de agua (Figura 2.67).

## 2. 6. Resumen y conclusiones

El empleo de diferentes técnicas de síntesis, tales como la síntesis hidrotérmica, calentamiento convencional o ultrasonidos ha facilitado la obtención de los compuestos listados en la Tabla 2.32, fruto de la combinación de los ligandos carboxílicos *H<sub>4</sub>btec*, *H<sub>2</sub>fum* o *H<sub>2</sub>bdc* con *H<sub>2</sub>dpm* en DMF/H<sub>2</sub>O y una sal de cobre(II). En esta tabla, además de los métodos sintéticos empleados, se indica la dimensionalidad covalente de los compuestos, la dimensionalidad basada en enlaces de hidrógeno fuertes o supradimensionalidad y la dimensionalidad de las cavidades, tanto presentes como potenciales y el porcentaje de cavidad por celda unidad.

Se han empleado diferentes métodos de síntesis como son la síntesis asistida por ultrasonidos, el calentamiento convencional en placa calefactora, síntesis en medio básico, síntesis hidrotérmica y calentamiento en estufa. De manera general, la síntesis asistida por ultrasonidos proporciona compuestos iónicos y la síntesis en medio básico proporciona compuestos polinucleares. Con objeto de estudiar la influencia de los diferentes métodos en el rendimiento y la calidad de los cristales, el compuesto **AX1** se ha sintetizado mediante tres métodos diferentes, resultando que, a mayor energía y más lento dicho aporte energético, se observa un mayor tamaño y calidad de los cristales (ultrasonidos); sin embargo, en cuestiones de eficiencia y una vez resuelta la estructura, la síntesis por calentamiento convencional resulta claramente ventajosa, tanto en lo referente a tiempo, practicidad y rendimiento.

Tabla 2.32. Compuestos obtenidos en el capítulo 2.

	Fórmula molecular	Método <sup>a</sup>	Dim./Suprad.	Cavidad	
				Dim.	%
<b>Compuestos iónicos</b>					
<b>AX1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ][H <sub>2</sub> btec]	US, CC, HT	0D/1D	-	
<b>AX2</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [btec]·15.2 H <sub>2</sub> O	MB	0D/3D	1D	24.8
<b>AY1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ][fum]	US	0D/2D	-	
<b>AZ1</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ][Hbdc] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	US	0D/2D	-	
<b>AZ1.a</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ][Hbdc] <sub>2</sub>	US	0D/2D	-	
<b>AZ2</b>	[Cu(H <sub>2</sub> dpmd) <sub>2</sub> ][bdc]·0.75H <sub>2</sub> O	US	0D/1D	0D	10.5
<b>Compuestos polinucleares</b>					
<b>A1</b>	[Cu <sub>3</sub> (dpmd) <sub>2</sub> (Hdpmd) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O	MB	0D/1D	1D	17.5
<b>A1.dh</b>	[Cu <sub>3</sub> (dpmd) <sub>2</sub> (Hdpmd) <sub>2</sub> ]	C	0D/1D	1D	17.4
<b>AX3</b>	[Cu <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> dpmd) <sub>4</sub> (btec)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> ·18nH <sub>2</sub> O	MB	1D/1D	1D	31.5
<b>AX4</b>	[Cu <sub>4</sub> (Hdpmd) <sub>2</sub> (btec) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ·6nH <sub>2</sub> O	HT	2D/2D	0D	18.5
<b>AX4.dh</b>	[Cu <sub>4</sub> (Hdpmd) <sub>2</sub> (btec) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	C	2D/2D	0D	8.9
<b>AV1</b>	[CuV <sub>6</sub> (dpmd) <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]·H <sub>2</sub> O·DMF	US	0D/0D	1D	16.9
<b>AV2</b>	[Cu <sub>4</sub> V <sub>2</sub> (dpmd) <sub>2</sub> (Hdpmd) <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] [CuV <sub>8</sub> (dpmd) <sub>4</sub> O <sub>18</sub> ]·20H <sub>2</sub> O	US	0D/0D	0D	17.0

<sup>a</sup>US: ultrasonidos; CC: calentamiento convencional en placa; MB: medio básico (NH<sub>3</sub>); HT: hidrotermal; C: calentamiento.

El ligando *H<sub>2</sub>dpmd* es un ligando tripodal asimétrico de tipo [N,N,O], cuya combinación con los diferentes ligandos carboxílicos puede dar tanto compuestos iónicos, como polinucleares. Los primeros, de fórmula general [Cu(H<sub>2</sub>dpmd)<sub>2</sub>]<sub>A</sub>·nH<sub>2</sub>O, presentan supradimensionalidad, entre 1D y 3D, basada en enlaces de hidrógeno O-H···O fuertes, que implican a los grupos diol. El segundo grupo comprende los compuestos polinucleares en los que el ligando *dpmd* desempeña una función de puente entre distintos centros metálicos una vez que su grado de protonación ha disminuido, exceptuando el compuesto **AX3**.

El grupo de compuestos extendidos, son menos habituales y su síntesis requiere el uso de métodos más sofisticados. En este grupo también se incluyen los dos compuestos polinucleares obtenidos a partir de la combinación del ligando *H<sub>2</sub>dpmd*, una sal de cobre(II) y un ciclotetavanadato. La no obtención de la sal esperada [Cu(H<sub>2</sub>dpmd)<sub>2</sub>][V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] probablemente se deba a la fuerte dependencia que tienen los polianiones de vanadio con el pH y la posibilidad de ampliar la esfera de coordinación del vanadio de 4 a 5 o 6, hecho que se observa en los productos obtenidos.

Respecto a la estabilidad térmica de los edificios cristalinos, ambos grupos de compuestos poseen comportamientos variados, ya que las diferentes sustituciones de los anillos aromáticos policarboxílicos contribuyen de manera notable en la formación de redes tridimensionales, bien sea formando enlaces covalentes, o bien sea a través de interacciones supramoleculares. Cuando la estabilidad del edificio cristalino depende de interacciones covalentes, otro tipo de interacciones como las interacciones entre anillos aromáticos o los enlaces de hidrógeno pierden entidad. Además, el hecho de tener interacciones no covalentes de tipo supramolecular no convierte al edificio en más débil, ya que esto dependerá tanto del número como de la fortaleza de las mismas, y de la geometría. Además, la presencia de estas interacciones débiles, otorgaría mayor facilidad

para las posibles modificaciones postsintéticas o cambios de fase, ya que dichas interacciones se rompen y se forman más fácilmente.

El estudio de interacciones intermoleculares en los compuestos del tipo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]\text{A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  por medio del análisis de las superficies de Hirshfeld, resulta una herramienta útil para comparar dichas interacciones a través de la consiguiente matriz de la correlación de las correspondientes huellas dactilares. Los valores de correlación medios oscilan entre 0.288 y 0.508 (**AX1**, 0.368; **AY1**, 0.368; **AZ1**, 0.390; **AZ1.a**, 0.460; **AZ2**, 0.377). De este modo, queda patente que las fuerzas intermoleculares que se puedan establecer no guardan una relación única con el contraíón empleado. Entre dichas fuerzas moleculares, resultan significativos los enlaces de hidrógeno y las diferentes orientaciones que los grupos diol del catión pueden presentar entre sí (paralela o no paralela); sin embargo, estas orientaciones tampoco guardan relación con la fortaleza de dichos enlaces, ya que, todos ellos poseen distancias y ángulos de enlace que les otorgan un carácter de enlace de hidrógeno fuerte.

A lo largo de este capítulo se ha comprobado que el estudio de los valores de las medidas continuas de forma (CSM) de los poliedros de coordinación de los centros metálicos de los compuestos, respecto a una estructura de referencia ideal, resulta una herramienta útil para asignar la geometría de coordinación de los centros metálicos.

La Tabla 2.33 recoge los 3 compuestos que poseen los centros metálicos coordinados conjuntamente al ligando piridínico y al ligando *btec*, junto con su dimensionalidad covalente y la coordinación de sus cromóforos y su distorsión.

**Tabla 2.33.** Entornos de coordinación, valores de CSM y modos de coordinación de los diferentes centros metálicos coordinados a ambos tipos de ligandos, O-dador o N-dador.

Comp.	Cu	Crom.	Poliedro	CSM	O-dador			N-dador	Axial/Apical	Dimen
					dpmd	btec	Disolv,	dpmd		
<b>AX3</b> (1D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	3.585	3 $\mu^3$ -O	1 O <sub>t</sub>		2 N <sub>cis</sub>	O <sub>d</sub> O <sub>c</sub>	1D <sub>c</sub>
	Cu2	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	4.005	3 $\mu^3$ -O	1 O <sub>t</sub>		2 N <sub>cis</sub>	O <sub>d</sub> O <sub>c</sub>	
	Cu3	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	4.042	3 $\mu^3$ -O		1 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	2 N <sub>cis</sub>	O <sub>d</sub> O <sub>w</sub>	
	Cu4	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	3.483	3 $\mu^3$ -O		1 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	2 N <sub>cis</sub>	O <sub>d</sub> O <sub>w</sub>	
<b>AX4</b> (2D)	Cu1	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	1.166	1 $\mu^2$ -O	2 O <sub>t</sub>	1 $\mu^2$ -(H <sub>2</sub> O)	1 N	O <sub>w</sub>	1D <sub>c</sub>
	Cu2	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	1.264	1 $\mu^2$ -O	2 O <sub>t</sub>	1 $\mu^2$ -(H <sub>2</sub> O)	1 N	O <sub>w</sub>	
	Cu3	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	0.999	1 $\mu^2$ -O	1 O <sub>t</sub>	2 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	1 N	O <sub>w</sub>	
	Cu4	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	1.256	1 $\mu^2$ -O	3 O <sub>t</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	
<b>AX4.dh</b> (2D)	Cu1	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	<b>7.376</b>	1 $\mu^2$ -O	1 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>		1 N	O <sub>c</sub> (O <sub>bi</sub> )	1D <sub>c</sub>
	Cu2	CuNO <sub>3</sub>	SP-4	2.550	1 $\mu^2$ -O	2 O <sub>t</sub>		1 N	-	
	Cu3	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	1.256	1 $\mu^2$ -O	2 O <sub>t</sub>	1 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	1 N	O <sub>c</sub>	
	Cu4	CuNO <sub>4</sub>	TBPY-5	0.950	1 $\mu^2$ -O	3 O <sub>t</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	

OC-6 = octaedro; SPY-5 =pirámide cuadrada; TBPY-5 = bipirámide trigonal SP-4 = plano cuadrada; D<sub>c</sub>= dimensionalidad aportada por el ligando carboxilato; N<sub>cis</sub>= nitrógenos en coordinación *cis*; O<sub>t</sub>= oxígeno carboxiliato terminal; O<sub>bi</sub>= oxígeno carboxilato bidentado; O<sub>d</sub>= oxígeno del ligando *dpmd*; O<sub>c</sub>= oxígeno del ligando carboxílico; O<sub>w</sub>= oxígeno H<sub>2</sub>O.

En ella, resaltada en negrita, puede apreciarse que la coordinación de un centro metálico a un grupo carboxilato de manera bidentada, aumenta notablemente los valores de la distorsión. Así mismo, también puede concluirse que, aquellos cromóforos que contienen 2 nitrógenos en posiciones *cis* no favorecen la formación de compuestos de

dimensionalidades altas. Por último, el proceso de deshidratación conlleva la formación de un nuevo enlace que implica la coordinación del carboxilato de modo bidentado, suponiendo de nuevo el aumento del valor de la distorsión del poliedro respecto al centro metálico no deshidratado.





---

3. Compuestos iónicos y polinucleares basados en el catión Cu(II), 1,2-bis (4-piridil)etano y ligandos carboxílicos

---



3. Compuestos iónicos y polinucleares basados en el catión Cu(II), 1,2-bis (4-piridil)etano y ligandos carboxílicos	
3.1. Introducción .....	123
3.2. Síntesis y caracterización química .....	130
3.2.1. Síntesis asistida por microondas .....	132
3.2.2. Síntesis asistida por ultrasonidos .....	132
3.4. Estudio térmico .....	135
3.5. Estudio de estabilidad .....	140
3.6. Estudio estructural .....	141
3.6.1. Compuestos <b>BXn</b> .....	141
3.6.2. Compuesto <b>BY1</b> .....	161
3.6.3. Compuestos <b>BZn</b> .....	165
3.7. Resumen y conclusiones .....	181

---

### 3.1. Introducción

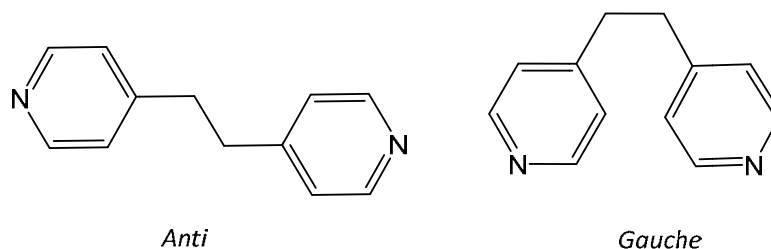
Se ha estudiado la familia de compuestos basados en la combinación del catión Cu(II), el ligando 1,2-bis(4-piridil)etano (*bpa*) y los ácidos policarboxílicos: ácido benceno 1,2,4,5-tetracarboxílico (*H<sub>4</sub>btec*), ácido fumárico (*H<sub>2</sub>fum*) y ácido 1,3-bencenocarboxílico (*H<sub>2</sub>bdc*).

Tal y como se mencionó en el capítulo introductorio, la combinación de dos ligandos orgánicos N-O dadores es una buena estrategia para obtener compuestos con potencial porosidad permanente.<sup>1</sup> Por ello, entre los posibles ligandos N-dadores se seleccionó el ligando *bpa*, ya que la capacidad fluxional que presenta entre las dos conformaciones

---

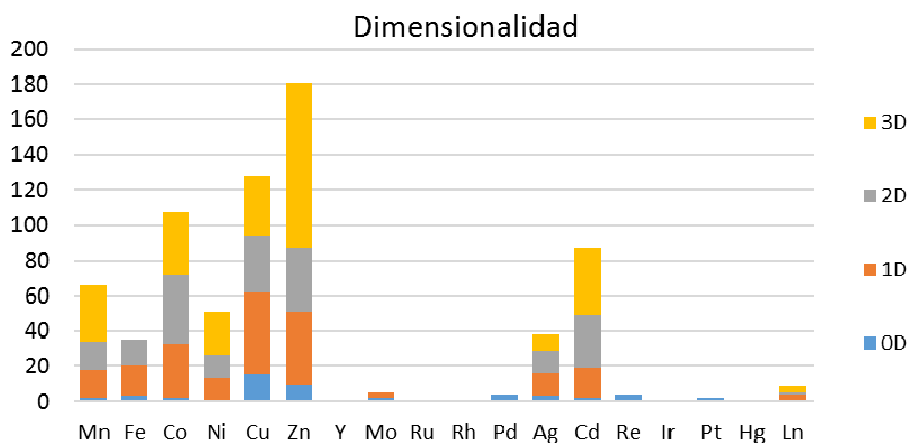
<sup>1</sup> a) Kim, H.-C.; Huh, S.; Lee, D. N.; Kim, Y. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 4820-4826; b) Zhang, W.-Q.; Wang, R.-D.; Wu, Z.-B.; Kang, Y.-F.; Fan, Y.-P.; Liang, X.-Q.; Liu, P.; Wang, Y.-Y. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1455-1463; c) Glomb, S.; Woschko, D.; Makhoulfi, G.; Janiak, C. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 37419-37434; d) Wang, H.; Wang, X.-L.; Li, J. *ChemPlusChem* **2016**, 81, 872-876; e) Haldar, R.; Inukai, M.; Horike, S.; Uemura, K.; Kitagawa, S.; Maji, T. K. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 4166-4172; f) Coropceanu, E.; Rija, A.; Lozan, V.; Bulhac, I.; Duca, G.; Kravtsov, V. C.; Bourosh, P. *Cryst. Growth Des.* **2016**, 16, 814-820; g) Chen, B.; Lv, Z.-P.; Leong, C. F.; Zhao, Y.; D'Alessandro, D. M.; Zuo, J.-L. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1861-1870.

extremas *anti* y *gauche* (Figura 3.1),<sup>2</sup> puede resultar muy eficaz para la adaptabilidad a los requerimientos estructurales.<sup>3</sup>



**Figura 3.1.** Esquema de las conformaciones *anti* y *gauche* del ligando *bpa*.

Una búsqueda en la base de datos *Cambridge Structural Database* (CSD: versión 5.39, noviembre 2017),<sup>4</sup> del número de estructuras depositadas que contienen el ligando dipiridínico *bpa* actuando de puente, da como resultado un total 1197. En las siguientes figuras se muestra el número de estas estructuras con los diferentes metales de transición, lantánidos y actínidos, distribuidas según su dimensionalidad (Figura 3.2), entornos de coordinación (Figura 3.3) y conformaciones (Figura 3.4).

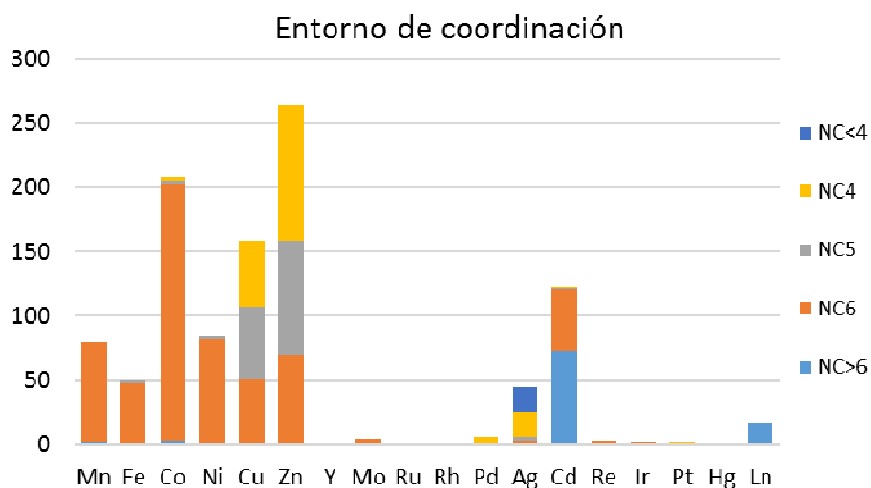


**Figura 3.2.** Estadística del número de estructuras que contienen el ligando *bpa* actuando de puente con los diferentes metales según su dimensionalidad (0D, 1D, 2D, 3D).

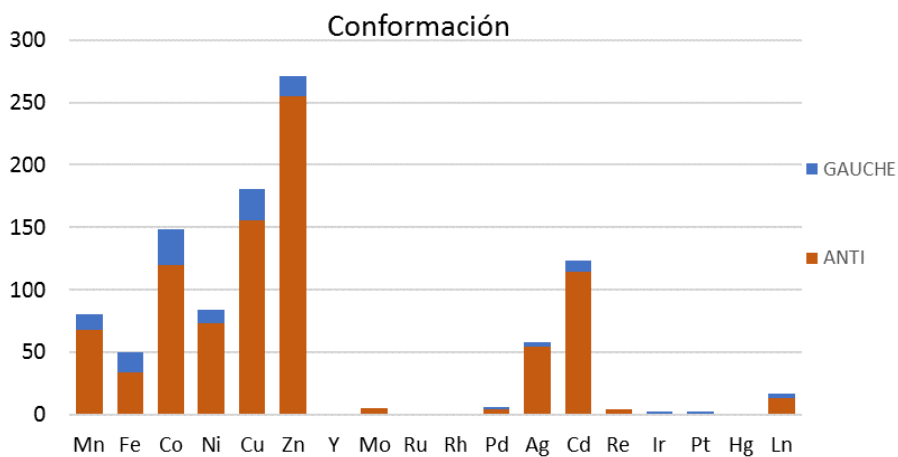
<sup>2</sup> Nakashima, S. en *Mössbauer Spectroscopy*. Sharma, V. K.; Sridharan, Klingelhöfer, G.; Nishida, T. Eds.; Wiley and Sons, Hoboken NJ, 2013; pp. 143-151.

<sup>3</sup> a) Lu, S.-Q.; Fang, K.; Liu, Y.-Y.; Li, M.-X.; Liu, S.-J.; He, X. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5045-5055, b) Shiu, L.-C.; Chuang, J.-H.; Lee, G.-H.; Wu, T.-S.; Shiu, K.-B. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, *64*, 666-673; c) Li, X.-L.; Liu, G.-Z.; Xin, L.-Y.; Li, G.-L.; Yuan, Y.; Xue, X.-N.; Fan, W.-W.; Qiu, Q.-M.; Cui, Y.-Z.; Liu, M.; Li, Z.-F.; Jin, Q.-H.; Yang, Y.-P.; Zhang, Z.-W.; Geng, W.-X.; Zheng, W.-J. *Polyhedron* **2016**, *106*, 178-186; d) Wen, Y.; Sheng, T.; Xue, Z.; Sun, Z.; Wang, Y.; Hu, S.; Huang, Y.; Li, J.; Wu, X. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6230-6238; f) Li, Q.; Qian, J. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 32391-32397; g) Li, N.-Y.; Ge, Y.; Wang, T.; Wang, S.-J.; Ji, X.-Y.; Liu, D. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 2168-2175.

<sup>4</sup> Groom, C.R. Bruno, I.J. Lightfoot, M.P. Ward, S.C. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *B72*, 171-179. Versión 5.39. Consultada en enero de 2019.



**Figura 3.3.** Estadística del número de estructuras que contienen el ligando *bpa* actuando de puente con los diferentes metales según su entorno de coordinación (NC<4, NC4, NC5, NC6, NC>6).



**Figura 3.4.** Estadística del número de estructuras que contienen el ligando *bpa* actuando de puente con los diferentes metales según su conformación (*anti* y *gauche*).

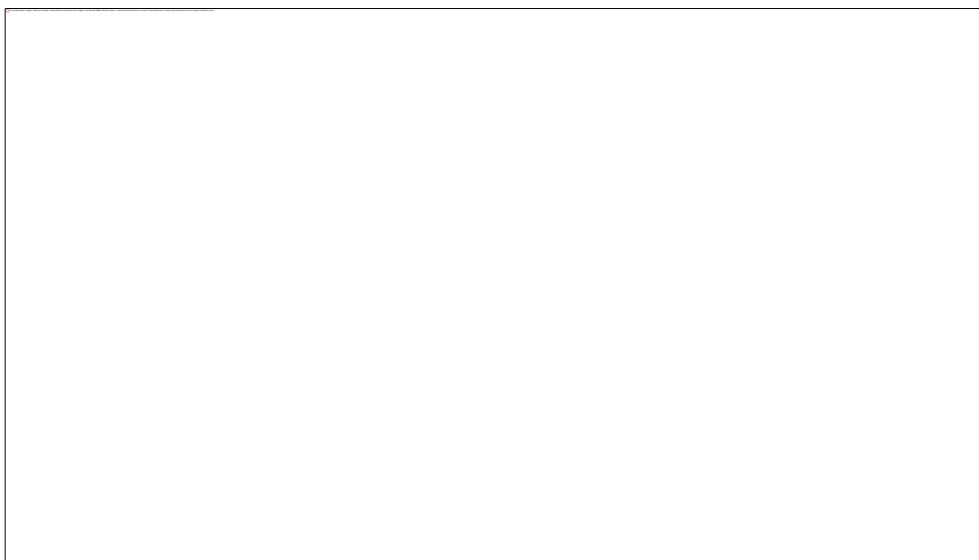
En la Tabla 3.1 y en la Figura 3.5 se resumen y esquematizan las diferentes topologías más representativas que puede presentar este tipo de ligandos; además, en la tabla se recoge el número de estructuras y la referencia (código CSD) donde se describe, por primera vez, dicha topología.

Tabla 3.1. Topología de estructuras con el ligando *bpa*.

	Nº	Descripción	Código CSD
<b>P</b>	<b>234</b>	<b>0D</b>	
P1	205	Puente de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> ) entre 2 centros metálicos	JUMPUC <sup>5</sup>
P2	6	Puente de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> ) entre 2 centros metálicos	UKIBIA <sup>6</sup>
P3	11	Doble puente de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	WAFTEC <sup>7</sup>
P4	1	Triple puente de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	AGACER <sup>8</sup>
P <sub>n</sub> (X)	11	Puente <i>bpa</i> ( <i>anti</i> o <i>gauche</i> ) entre X centros metálicos	LELMUL <sup>9</sup>
<b>L</b>	<b>450</b>	<b>1D</b>	
L1	251	Cadena de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	LADQOW <sup>10</sup>
L2	25	Cadena en zigzag de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	WUJLUI <sup>11</sup>
L3	25	Cadena doble puente de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	TEJYUC <sup>12</sup>
L4	11	Cadenas en zigzag de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> ) y ( <i>anti</i> ) alternadas	ISIKIE <sup>13</sup>
L5	118	Cadena en zigzag de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	DAQFAC <sup>14</sup>
L6	5	Cadena de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> ) y doble puente de <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	POGLEC <sup>24</sup>
L7	15	Escalera de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	NAMTOK <sup>15</sup>
<b>C</b>	<b>25</b>	<b>2D</b>	
C1	1	Capa en forma de ladrillo "matajunta" formada por <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	XOLCOR <sup>16</sup>
C2	6	Capa en forma de "espiga" formada por <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	NUHLOS <sup>17</sup>
C3	1	Capa corrugada hexagonal de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	TUBBAV <sup>18</sup>
C4	11	Capa cuadrada de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	PAKSOK <sup>19</sup>
C5	6	Capas de cadenas lineales de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> ) conectadas por puentes de <i>bpa</i>	NAMSEZ <sup>15</sup>
<b>T</b>	<b>13</b>	<b>3D</b>	
T1	6	Estructura cúbica de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	IDAJUS <sup>20</sup>
T2	3	Estructura de tipo "diamante" de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	HUWDEJ <sup>21</sup>
T3	4	Estructura compleja de capas de <i>bpa</i> ( <i>anti</i> ) conectadas por <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	VAKDIX <sup>22</sup>

<sup>5</sup> Lin, R.; Fu, Y.; Brock, C. P.; Guarr, T. F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4346-4363.<sup>6</sup> Malaestean, I. L.; Kravtsov, V. C.; Speldrich, M.; Dulcevscaia, G.; Simonov, Y. A.; Lipkowski, J.; Ellern, A.; Baca, S. G.; Kogerler, P. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7764-7772.<sup>7</sup> Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574-1576.<sup>8</sup> Tudor, V.; Marin, G.; Lloret, F.; Kravtsov, V. C.; Simonov, Y. A.; Julve, M.; Andruh, M. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3446-3452.<sup>9</sup> Wang, S.; Xing, H.; Li, Y.; Bai, J.; Pan, Y.; Scheer, M.; You, X. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3041-3053.<sup>10</sup> Ferbinteanu, M.; Marinescu, G.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Andruh, M. *Polyhedron* **1998**, *18*, 243-248.<sup>11</sup> Dalai, S.; Sarathi Mukherjee, P.; Zangrando, E.; Ray Chaudhuri, N. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1185-1189.<sup>12</sup> Gunes, B.; Soyulu, H.; Ozbey, S.; Tufan, Y.; Karacan, N. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 2425-2427.<sup>13</sup> Wang, C.-C.; Lin, H.-W.; Yang, C.-H.; Liao, C.-H.; Lan, I.-T.; Lee, G.-H. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 180-182.<sup>14</sup> Wang, Q.-M.; Guo, G.-C.; Mak, T. C. W. *Chem. Commun.* **1999**, 1849-1850.<sup>15</sup> Hennigar, T. L.; MacQuarrie, D. C.; Losier, P.; Rogers, R. D.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 972-973.<sup>16</sup> Sun, C.-Y.; Zheng, X.-J.; Li, W.-J.; Wang, M.-W.; Fang, C.-Y. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2663-2669.<sup>17</sup> Kim, S. H.; Park, B. K.; Song, Y. J.; Yu, S. M.; Koo, H. G.; Kim, E. Y.; Poong, J. I.; Lee, J. H.; Kim, C.; Kim, S.-J.; Kim, Y. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4119-4126.<sup>18</sup> Dias de Souza, N. L. G.; Garcia, H. C.; de Souza, M. C.; Fernandes, A. L. d. A.; Pereira, G. C.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1085*, 21-27.<sup>19</sup> May, L. J.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Commun.* **2005**, 1270-1272.<sup>20</sup> John Plater, M.; Foreman, M. R. S. J.; Skakle, J. M. S. *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 293-308.<sup>21</sup> Lin, H.; Wu, X.; Maggard, P. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11265-11276.<sup>22</sup> Dannenbauer, N.; Matthes, P. R.; Mueller-Buschbaum, K. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6529-6540.

El modo en el que el ligando *bpa* contribuye a la dimensionalidad del entramado final puede clasificarse según el tipo de conexión que realiza entre los diferentes centros metálicos. Así, el ligando orgánico se presenta como conector cero dimensional o puente (*P*) por primera vez en 1992,<sup>23</sup> donde el ligando se dispone de la forma *P1* (puente anti), resultando ser la disposición mayoritaria con más de 200 estructuras. La primera estructura en la cual se describe el ligando *bpa* como conector lineal entre diferentes centros metálicos (*L*), fue publicada por Fujita y col.<sup>24</sup> en 1994 y, desde esa fecha, se han publicado más 400 estructuras de este tipo, entre las cuales, la disposición mayoritaria es la *L1* (cadena anti) seguida de la *L5* (cadena en zigzag). El número de estructuras que presentan topologías más complejas que las descritas, se reduce notablemente hasta un total de 25, para estructuras donde el ligando *bpa* conecta centros metálicos de modo bidimensional o en forma de capas (*C*) y, 13, para las tridimensionales (*T*), siendo ejemplos de este tipo de conexiones los compuestos  $\{[\text{Cu}(\text{bpa})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{pySO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\}^{25}$  y  $[\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2(\text{Py}_2\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ .<sup>26</sup>



**Figura 3.5.** Representación esquemática de las diferentes disposiciones del ligando *bpa* actuando como puente.

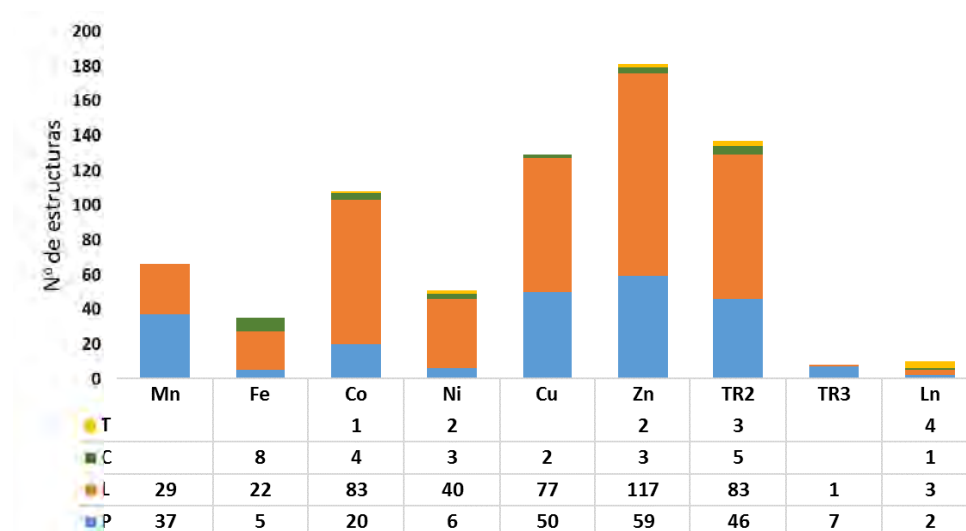
En la Figura 3.6 se muestra cómo se distribuyen estas estructuras según la conectividad del ligando *bpa* para los diferentes metales de transición, lantánidos y actínidos.

<sup>23</sup> Lin, R.; Fu, Y.; Brock, C. P.; Guarr, T. F. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4346-4353.

<sup>24</sup> Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Miyazawa, M.; Ogura, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977-1978.

<sup>25</sup> May, L. J.; Shimizu, G. K. H. *Chem. Commun.* **2005**, 1270-1272.

<sup>26</sup> Plater, M. J.; Foreman, M. R. S. J.; Skakle, J. M. S. *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 293-308.



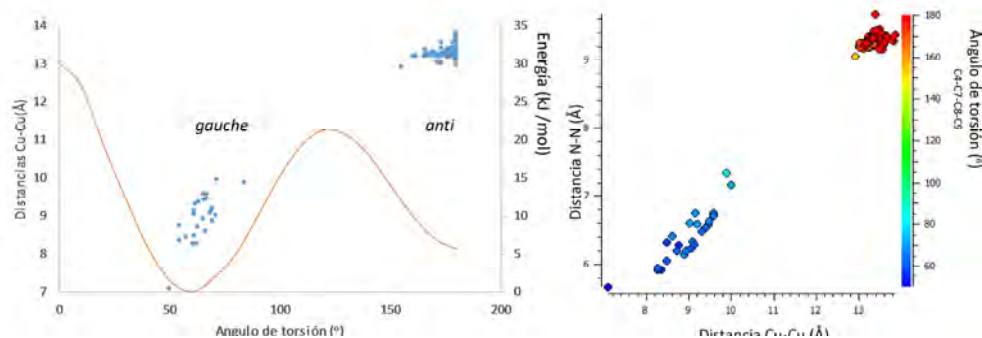
**Figura 3.6.** Estadística del número de estructuras que contienen el ligando *bpa* actuando como conector *P* (puente), *L* (línea), *C* (capa), *T* (tridimensionales).

Un estudio más preciso de este grupo muestra un total de 129 estructuras con 181 fragmentos que contienen este ligando coordinado al cobre, actuando como puente entre los diferentes centros metálicos.

En la Figura 3.7 se muestran las distancias entre centros metálicos (Cu-Cu) frente al ángulo de torsión C4-C7-C8-C9 de estos fragmentos. En la primera figura, en la cual se representan dichos ángulos, frente a las energías asociadas a cada confórmer, pueden apreciarse claramente dos regiones; una con distancias Cu-Cu mayor de 13 Å y un ángulo de torsión en torno a 180°, que se corresponde con una conformación de tipo *anti*; y otra, con distancias Cu-Cu menores que 10 Å y ángulos en torno a 60°, que se corresponde con una conformación tipo *gauche*, la cual representa la conformación energéticamente más estable para este ligando, según los cálculos realizados por Patil y col.<sup>27</sup> También se observó que el ángulo entre los planos de los anillos aromáticos de un mismo ligando *bpa*, no se ve afectado por las diferentes conformaciones posibles. Puede, además, apreciarse en dichas figuras que, a menores valores del ángulo de torsión más próximos se encuentran los centros metálicos. Los valores de las distancias Cu-Cu empleados para esta representación gráfica, junto con sus códigos de referencia CSD se recogen en el Apéndice B, en la Tabla B.11. En la Tabla 3.2 se muestran los cromóforos mayoritarios así como las dimensionalidades de dichas estructuras en función de la conformación adquirida por el ligando *bpa*.

<sup>27</sup> a) Patil, R. S.; Drachnik, A. M.; Kumari, H.; Barnes, C. L.; Deakyne, C. A.; Atwood, J. L. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2781-2786; b) Fernandez de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urtiaga, M. K.; Larrea, E. S.; Rojo, T.; Arriortua, M. I. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2130-2139.





**Figura 3.7.** Representación gráfica de las distancias Cu-Cu y la energía frente al ángulo de torsión del enlace Csp<sup>3</sup>-Csp<sup>3</sup> en el ligando *bpa*.

**Tabla 3.2.** Número de estructuras con un determinado entorno de coordinación y la distribución de los cromóforos mayoritarios según su dimensionalidad (0D, 1D, 2D o 3D) en las estructuras que contienen el ligando *bpa* coordinado al cobre, actuando como puente entre los diferentes centros metálicos, clasificados según la configuración del ligando *bpa*.

Conformación <i>anti</i>						Conformación <i>gauche</i>							
	0D	1D	2D	3D	Total		0D	1D	2D	3D	Total		
<b>NC6</b>						54	<b>NC6</b>						13
CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	3	0	2	5	10	CuN <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	1	8	0	0	9		
CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	7	8	8	17	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	1	1	1	3		
Cu <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	0	5	3	9	23	Otras NC6						1	
Otras NC6						4	<b>NC4</b>						9
<b>NC5</b>						50	CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0	3	2	0	5	
CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	6	9	7	24	Otras NC4						4	
CuNO <sub>4</sub>	1	6	3	2	12								
Otras NC5						14							
<b>NC4</b>						47							
CuN <sub>4</sub>	4	0	2	0	6								
CuN <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	0	16	4	0	20								
Otras NC4						21							

Para aquellas estructuras en las cuales el ligando *bpa* se encuentra en una conformación *anti*, la coordinación del centro metálico es muy variada, estando la mayoría de los centros metálicos tetra, penta o hexacoordinados. Así, para los iones de cobre tetracoordinados, los cromóforos mayoritarios son CuN<sub>2</sub>S<sub>2</sub> y CuN<sub>4</sub>, para pentacoordinados, CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CuNO<sub>4</sub>, y para los hexacoordinados, CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Es necesario destacar que el número de estructuras que poseen el ligando *bpa* en conformación *gauche*, no solo es mucho menor, sino que además, más de la mitad de ellas presentan el cromóforo CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> en un entorno octaédrico. Además, son estructuras monodimensionales, en donde los centros metálicos y los ligandos orgánicos se disponen formando cadenas.

De los 181 fragmentos que contienen el grupo Cu-*bpa*-Cu, solamente veintiséis contienen un segundo ligando aromático con, al menos, un sustituyente carboxílico, siendo dos de estas veintiséis, 0D, ocho 1D, nueve 2D y seis 3D, con CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y el CuNO<sub>4</sub> como cromóforos mayoritarios. En la Tabla B.12 del Apéndice B, se recogen dichos entornos de

coordinación y dimensionalidades, así como sus códigos CSD junto con las referencias de dichas estructuras.

Entre ellas cabe destacar el compuesto  $[\text{Cu}(\text{bpa})_{0.5}(\text{pzda})(\text{H}_2\text{O})]$  publicado por Wang y col.,<sup>28</sup> el cual presenta un carácter cero dimensional, en el que sus monómeros contienen un ion cobre pentacoordinado,  $\text{CuNO}_4$ , y un segundo ligando *meta*-sustituido. También es de destacar el compuesto  $[\text{Cu}(\text{bpa})_{0.5}(\text{pydco})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>29</sup> con un centro metálico pentacoordinado,  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ , y un segundo ligando *meta*-sustituido, que presenta un carácter monodimensional. Los compuestos  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$  y  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <sup>30</sup> muestran un carácter bidimensional, con sendos centros metálicos pentacoordinados,  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ , mientras que el compuesto con fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{ntp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , publicado por Maity y col. en el 2017,<sup>31</sup> presenta un carácter tridimensional al estar constituido por capas bidimensionales interpenetradas idénticas, con centros metálicos hexacoordinados,  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , y un segundo ligando con dos grupos carboxílicos en posición *para*.

De manera más precisa, existen depositadas en esta base de datos un total de 7 compuestos basados en el ión Cu(II) con alguna de las combinaciones entre el ligando *bpa* y los ligandos carboxílicos seleccionados en esta memoria. De ellos, se destacan por su similitud con los descritos en este capítulo, el compuesto con fórmula  $\{[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{btec})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_4\}_n$ , publicado por Zhao y col.<sup>32</sup> en forma de capas con un centro metálico pentacoordinado,  $\text{CuN}_2\text{O}_3$ ; el compuesto  $[\text{Cu}_8(\text{bpa})_8(\text{bdc})_8]_2(\text{bpa})_4(\text{H}_2\text{O})$ <sup>33</sup>, también consiste en un entramado bidimensional pero con el ion Cu(II) hexacoordinado,  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , mientras que el compuesto sintetizado por Hulvey y col. mediante el método hidrotermal, con fórmula  $[\text{Cu}_4(\text{bpa})_3(\text{bdc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ <sup>34</sup> posee una estructura tridimensional y un ion Cu(II) pentacoordinado,  $\text{CuNO}_4$ .

A continuación, se describen la síntesis, caracterización química, comportamiento térmico, y la estructura de una serie de compuestos basados en la interacción entre el ion Cu(II), el ligando *bpa* y alguno de los derivados aniónicos de los ácidos policarboxílicos descritos en la introducción, tal y como se muestra en la Tabla 3.3.

## 3.2. Síntesis y caracterización química

En la Tabla 3.2 y en el Esquema 3.1 se resumen las diferentes condiciones de síntesis y métodos sintéticos empleados para la obtención de los compuestos englobados dentro de este capítulo.

Los diferentes compuestos sintetizados son fruto de la combinación del ión Cu(II) con el ligando bipyridínico, *bpa*, (**B**) y alguno de los siguientes ligandos carboxílicos: **X**: *H<sub>4</sub>btec*, **Y**: *H<sub>2</sub>fum* **Z**: *H<sub>2</sub>bdc*. Los compuestos **BX1**, **BX2**, **BX3**, **BY1**, **BZ2** y **BZ3** se obtuvieron a través de una síntesis asistida por microondas. Al igual que en el capítulo anterior, estas

<sup>28</sup> Wang, F.-Q.; Weng, D.-F.; Zheng, X.-J.; Zhang, J.-J.; Ma, H.; Jin, L.-P. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2029-2038.

<sup>29</sup> Liu, J.-Q.; Wu, W.-P.; Wang, Y.-Y.; Huang, W.-H.; Zhang, W.-H.; Shi, Q.-Z.; Miller, J. S. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1295-1302.

<sup>30</sup> Llano-Tome, F.; Bazan, B.; Urriaga, M.-K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.-I. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726-8735.

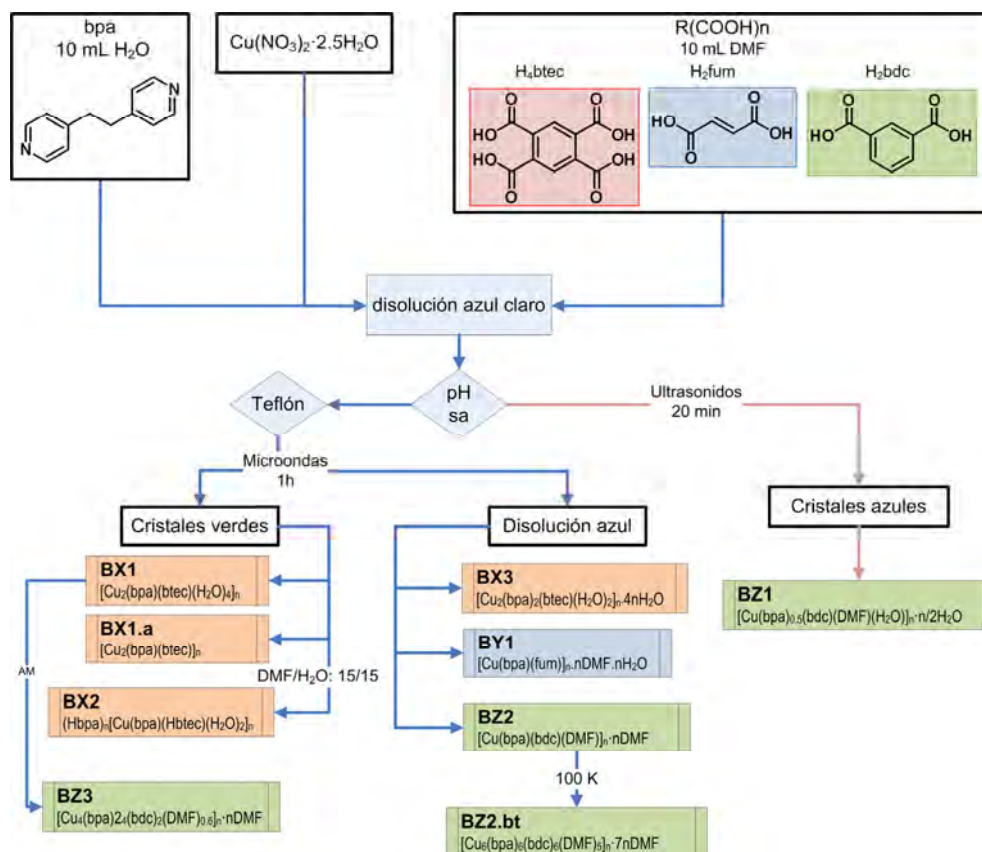
<sup>31</sup> Maity, D. K.; Halder, A.; Pahari, G.; Haque, F.; Ghoshal, D. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 713-716.

<sup>32</sup> Zhao, Y.; Lu, H.; Yang, L.; Luo, G.-G. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1088*, 155-160.

<sup>33</sup> Zhang, R.; Gong, Q.; Emge, T. J.; Banerjee, D.; Li, J. *Chimia* **2013**, *67*, 393-396.

<sup>34</sup> Hulvey, Z.; Furman, J. D.; Turner, S. A.; Tang, M.; Cheetham, A. K. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2041-2043.

combinaciones se realizaron con el fin de estudiar la influencia del tamaño, simetría y aromaticidad de éstos en la naturaleza y dimensionalidad de los productos finales.<sup>35</sup> Para la combinación de Cu(II)/bpa/bdc (**BXn**), se empleó la síntesis asistida por microondas,<sup>36</sup> variando las condiciones estequiométricas, trabajando así con la proporcionalidad de centros metálicos y conectores. Adicionalmente, para la combinación de los ligandos Cu(II)/bpa/bdc (**BZn**) se emplearon dos métodos de síntesis alternativos o no convencionales: síntesis asistida por ultrasonidos<sup>37</sup> (**BZ1**) y la síntesis asistida por microondas (**BZ2** y **BZ3**), profundizando así en la influencia del método de calentamiento en la naturaleza de los compuestos.



**Esquema 3.1.** Procedimiento general de síntesis para la obtención de los compuestos descritos en este capítulo.

<sup>35</sup> Van Vleet, M. J.; Weng, T.; Li, X.; Schmidt, J. R. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 3681-3721.

<sup>36</sup> a) Laybourn, A.; Katrib, J.; Ferrari-John, R. S.; Morris, C. G.; Yang, S.; Udoudo, O.; Easun, T. L.; Dodds, C.; Champness, N. R.; Kingman, S. W.; Schroder, M. J. *Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 7333-7338; b) Isaeva, V. I.; Kustov, L. M. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 2103-2114; c) Leadbeater, N. E. *Adv. Polym. Sci.* **2016**, *274*, 1-44; d) Amrutkar, S. V.; Chikhale, H. U.; Dandagvahal, K. R.; Mali, D. R. *Int. J. ChemTech Res.* **2017**, *10*, 305-310.

<sup>37</sup> a) Pardakhty, A.; Ranjbar, M. *Nanomed. J.* **2016**, *3*, 248-252; b) Gharib, M.; Safarifard, V.; Morsali, A. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *42*, 112-118.

**Tabla 3.3.** Condiciones de síntesis empleadas en la preparación de los compuestos.

	Fórmula molecular	Método <sup>a</sup>	T (°C)	Disolvente	t (min)
<b>BX1</b>	$[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BX1.a</b>	$[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BX2</b>	$[\text{Hbpa}]_n[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{Hbtec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BX3</b>	$[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BY1</b>	$[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{fum})]_n \cdot n\text{DMF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BZ1</b>	$[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{bdc})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$	US		DMF/H <sub>2</sub> O	20
<b>BZ2</b>	$[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{bdc})(\text{DMF})]_n \cdot n\text{DMF}$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60
<b>BZ2.bt</b>	$[\text{Cu}_6(\text{bpa})_6(\text{bdc})_6(\text{DMF})_5]_n \cdot 7n\text{DMF}$	VT	0 °C		0
<b>BZ3</b>	$[\text{Cu}_4(\text{bpa})_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_{0.25}]_n \cdot n\text{DMF}$	MW	140 °C	DMF/H <sub>2</sub> O	60

<sup>a</sup> US: ultrasonidos; MW: microondas; VT: variación térmica.

### 3.2.1. Síntesis asistida por microondas

Este método de síntesis se ha empleado para obtener los siguientes compuestos: **BX1**, **BX2**, **BY1**, **BZ2** y **BZ3**.

El procedimiento es el siguiente: se disuelven 0.0695 g (0.25 mmol) de *H<sub>4</sub>btec* (en el caso de los compuestos **BX1**); 0.029 g (0.25 mmol) de *H<sub>2</sub>fum* (para el compuesto **BY1**); o 0.0425 g (0.25 mmol) de *H<sub>2</sub>bdc* (para el compuesto **BZ2** y **BZ3**), en 10 mL de DMF. Éstos se adicionan sobre 10 mL de una disolución acuosa que contiene 0.0935 g (0.40 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y 0.0413 g (0.20 mmol) de *bpa*, manteniendo la agitación. Tras un par de minutos de agitación y sin necesidad de ajustar el pH, se introducen en un teflón de 100 mL, apto para el microondas (CEM MARS5 XP-1500plus). La disolución se calienta a 140 °C mediante radiación de microondas (800 W), durante 1 hora, para posteriormente enfriarlo lentamente a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, se filtran los cristales verdes obtenidos (**BX1** y **BZ3** según el ligando carboxílico empleado), y, transcurridas 3 semanas de evaporación lenta de las aguas madres, se obtienen cristales del compuesto **BX3**. Los compuestos **BY1** y **BZ2**, cristales azules de habito prismático, aparecen en las aguas madre al cabo de dos días tras una evaporación lenta del disolvente.

En algunas de las reproducciones del compuesto **BX1**, éste se obtuvo como una mezcla de fases de dicho compuesto junto con el **BX1.a**. Para la síntesis de los compuestos **BX2** el procedimiento es similar al seguido para los compuestos **BX1**. Únicamente se varía el volumen de los disolventes, siendo 15 mL de cada uno de ellos (15:15 DMF/agua).

### 3.2.2. Síntesis asistida por ultrasonidos

Este método de síntesis se ha empleado para obtener el compuesto **BZ1**. Consiste en disolver 0.0415 g (0.25 mmol) de *H<sub>2</sub>bdc* en 10 mL de DMF y posterior adición sobre 10 mL de una disolución acuosa que contiene 0.0935 g (0.40 mmol) de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  y 0.0413 g (0.20 mmol) de *bpa*, manteniendo la agitación. Tras un par de minutos, sin necesidad de ajustar el pH y en el propio vaso de precipitados, se somete la disolución a sonicación, durante 20 minutos. Llegado este tiempo, se transvasa a un cristalizador donde se almacena para una evaporación lenta del disolvente. Transcurridos dos días, se observan cristales azules en forma de agujas.

El contenido de C, H y N de los compuestos logrados se ha determinado mediante microanálisis elemental. Las condiciones experimentales de la medida se recogen en el Apéndice A. Los resultados obtenidos para los compuestos descritos en este capítulo se muestran en la Tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Análisis elemental experimental y (calculado) de C, H, N, de los compuestos **BX1**, **BX1.a**, **BX2**, **BX3**, **BY1**, **BZ1**, **BZ2** y **BZ3**.

Compuesto	Fórmula empírica	C	H	N
<b>BX1</b>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> Cu <sub>1</sub> N <sub>1</sub> O <sub>6</sub>	41.60 (41.06)	4.53 (5.01)	4.94 (4.35)
<b>BX1.a</b>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	nd* (47.06)	nd (2.51)	nd (4.98)
<b>BX2</b>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	nd* (56.70)	nd (4.47)	nd (7.77)
<b>BX3</b>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	nd* (47.83)	nd (4.48)	nd (6.56)
<b>BY1</b>	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	49.02 (50.38)	4.10 (5.11)	8.23 (9.27)
<b>BZ1</b>	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	45.87 (47.71)	3.83 (4.70)	5.68 (6.50)
<b>BZ2</b>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	nd* (56.87)	nd (3.85)	nd (10.20)
<b>BZ2</b>	C <sub>156</sub> H <sub>180</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>24</sub> O <sub>36</sub>	nd* (55.99)	nd (5.41)	nd (10.31)
<b>BZ3</b>	C <sub>59.75</sub> H <sub>48.75</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>5.25</sub> O <sub>17.25</sub>	50.98 (52.70)	3.30 (3.68)	4.97 (5.55)

Análisis no disponible para **BX1.a**, **BX2**, **BX3**, **BZ2** y **BZ2.bt**.<sup>38</sup>

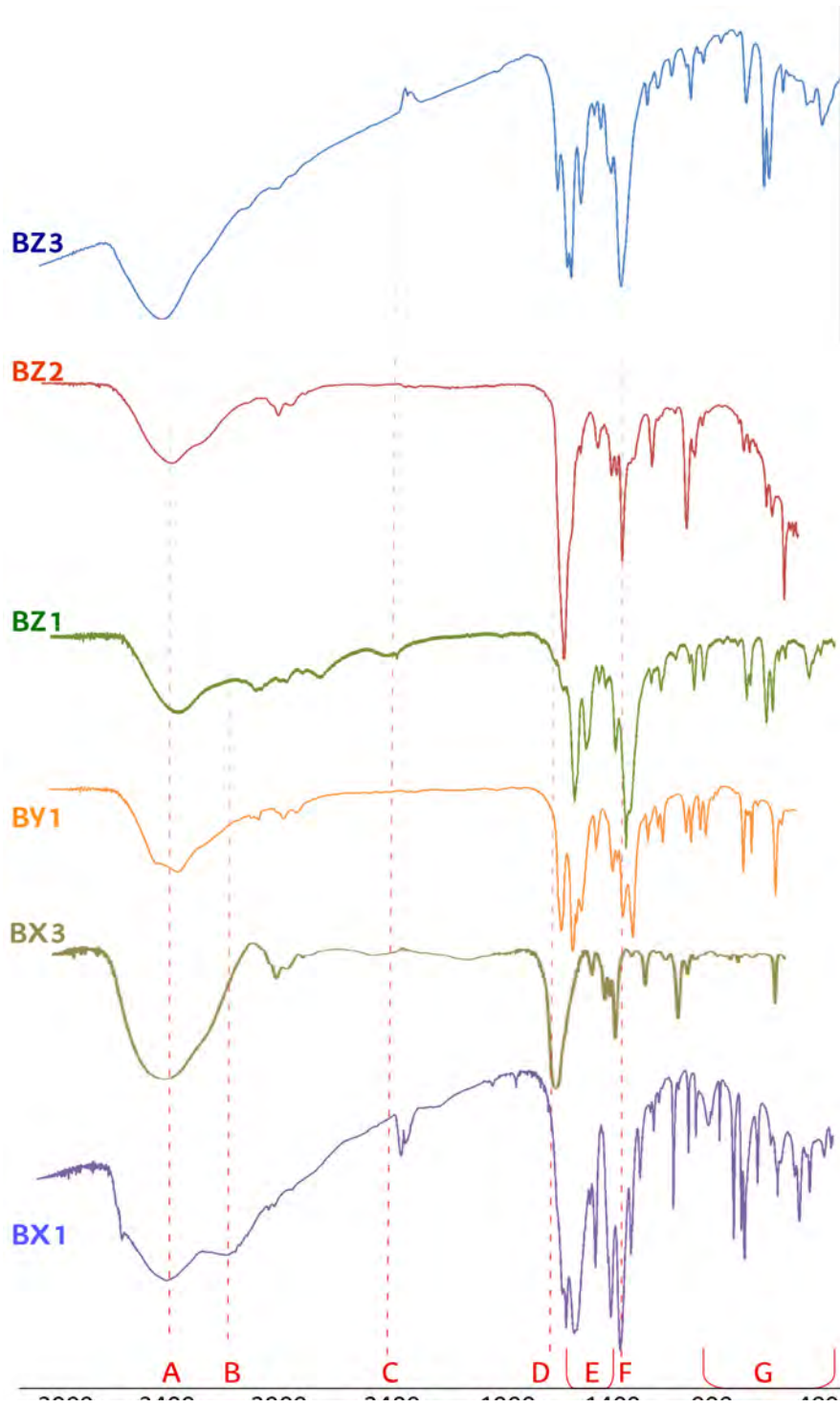
### 3.3. Estudio vibracional

Se empleó la espectroscopia infrarroja como técnica cualitativa preliminar, para comprobar la presencia o ausencia de ciertos grupos funcionales.<sup>39</sup> Las condiciones experimentales de las diferentes medidas se recogen en el Apéndice A, mientras que las asignaciones de las bandas observadas de los diferentes modos de vibración se indican en la Figura 3.8 y en la Tabla 3.5.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos aquí descritos poseen los mismos grupos funcionales y, por ello, presentan bandas comunes. En todos ellos, por encima de 3200 cm<sup>-1</sup> se encuentran las vibraciones de tensión (O-H) procedentes, o bien de los OH de los grupos carboxílicos, o bien de la humedad de la muestra. En torno a los 3000 cm<sup>-1</sup>, aparecen las bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H propias de la molécula orgánica, en este caso aromática. En algunos casos, como en el compuesto **BZ2**, ésta es tan débil que apenas llega a apreciarse. La banda de vibración N-H no aparece en la mayoría de los compuestos como consecuencia de la formación del complejo con cobre. Por otro lado, entre 1650 y 1400 cm<sup>-1</sup> se observa un grupo de bandas debidas a las vibraciones de tensión de los enlaces C=C, propias de los compuestos aromáticos. Las vibraciones de tensión del enlace C-N producen las bandas observadas entre 1380 y 1330 cm<sup>-1</sup>.

<sup>38</sup> La cantidad obtenida de algunos compuestos o su baja estabilidad, impiden la realización de algunas técnicas experimentales de caracterización; sin embargo, su descripción estructural se incluye en esta memoria a efectos comparativos por su similitud con alguno de los demás compuestos. En estos casos, los resultados de dichas caracterizaciones se muestran como nd = no disponible.

<sup>39</sup> a) Bonino, F.; Lamberti, C.; Bordiga, S. en *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, Kaskel, S. Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2016, pp 657-690; b) Panchenko, V. N.; Jung, S. H.; Timofeeva, M. N. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 1772-1783; c) Dhumal, N. R.; Singh, M. P.; Anderson, J. A.; Kiefer, J.; Kim, H. J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3295-3304.



**Figura 3.8.** Espectro IR de los compuestos BX1, BX3, BY1, BZ1, BZ2 y BZ3. Se señalan las bandas más características.

**Tabla 3.5.** Número de onda de las bandas observadas ( $\text{cm}^{-1}$ ) junto con sus asignaciones para los espectros IR de los compuestos: **BX1**, **BX3**, **BY1**, **BZ1**, **BZ2** y **BZ3**.

Asignación		Compuesto					
Banda	nº ondas	BX1	BX3	BY1	BZ1	BZ2	BZ3
<b>A</b>	v(O-H)	3650-3200	3430(m)	3440(m)	3388(m)	3415(m)	3474(m)
<b>B</b>	v(C-H <sub>aromático</sub> )	3150-3050	3140(m)	3010(m)	3066(d)	3089(d)	3039(m)
<b>C</b>	v(O-H <sub>carboxílico</sub> )	3000-2500	2340	2533(d)	2910(d)	2795(d)	2931(d)
<b>D</b>	v(C=O <sub>carboxílico</sub> )	1700-1680				1680(d)	1652(f)
<b>E</b>	v(C=C <sub>aromático</sub> )	1600	1620(f)	1644(f)	1688(f)	1650(f)	1607(f)
		1580	1580(f)	1500(m)	1600(f)	1557(f)	1573(d)
		1500	1490(m)	1488(d)	1511(d)	1516(d)	1500(m)
		1450	1410(f)	1411(m)	1422(d)	1427(m)	1439(m)
<b>F</b>	v(C=N <sub>py</sub> )	1300	1360(f)	1388(f)	1322(f)	1369(f)	1376(f)
<b>G</b>	$\delta$ (C-H <sub>aromático</sub> )	950-650	890(m)	866(d)	844(m)	831(m)	840(d)
			800(m)	833(d)	785(m)	810(d)	817(d)
			770(m)	775(d)	700(f)	774(f)	774(d)
			650(m)	666(m)		713(f)	714(d)

Intensidad de las bandas: f = fuerte, m = media, d = débil. Modos vibracionales: v = vibración de tensión,  $\delta$  = vibración de flexión.

Sobre los 1700 y 1300  $\text{cm}^{-1}$  se pueden observar las bandas de tensión y flexión de los compuestos carboxílicos.<sup>40</sup> Algunas de estas bandas, resultan de gran interés ya que pueden emplearse para determinar el modo de coordinación del centro metálico.<sup>41</sup>

### 3.4. Estudio térmico

Se ha llevado a cabo el análisis térmico de algunos de los compuestos englobados en este capítulo mediante termogravimetría y termodifracción.

El estudio de la evolución térmica de los compuestos comienza por el análisis termogravimétrico (TG), llevándose cabo bajo las condiciones experimentales que se recogen en el Apéndice A. En la Figura 3.9 se representan las curvas TG para la descomposición térmica de dichos compuestos, mientras que en la Figura B.16 del Apéndice B se representan las curvas TG y DSC. En la Tabla 3.6 se muestran las etapas existentes, así como el número de procesos que las constituyen, la temperatura inicial, la final, la máxima de la curva DSC, y la pérdida de masa que conllevan.

En general, la descomposición térmica de los compuestos transcurre a través de etapas en las que tiene lugar una pérdida continua de masa, por lo que la temperatura inicial y final deben tomarse como orientativas. Dada la inestabilidad del compuesto **BZ2** y la falta de muestra de los compuesto **BX2** y **BX3**, no se realizó el estudio térmico de los mismos, pero sí un estudio de estabilidad para el **BZ2**.

<sup>40</sup> a) Elkin, M. D.; Smirnov, V. V.; Likhter, A. M.; Grechuhina, O. N. *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **2018**, *12*, 38-43; b) Chu, H. A.; Hillier, W.; Law, N. A.; Babcock, G. T. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2001**, *1503*, 69-82.

<sup>41</sup> Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 324-331.

**Tabla 3.6.** Etapas, número de procesos, temperaturas iniciales, finales y de los máximos (°) de ATD o DSC y pérdida de masa parcial asociada (%) en la descomposición térmica de los compuestos.

	Etapas	Procesos	T <sup>a</sup> inicial	T <sup>a</sup> final	T <sup>a</sup> máx	ΔH	Δ%masa
<b>BX1</b>	E1	2	50	160	<b>82, 142</b>	Exo	9.9
	E2	1	220	290	<b>271</b>	Endo	64.4
<b>BY1</b>	E1	3	30	170	<b>43, 101, 157</b>	Exo	20.9
	E2	4	180	460	<b>219, 266, 326, 375</b>	Endo	60.0
<b>BZ1</b>	E1	1	60	190	<b>125</b>	Exo	19.1
	E2	2	200	445	<b>291,360</b>	Endo	58.0
<b>BZ3</b>	E1	1	90	280	<b>292</b>	Endo	12
	E2		280	350	<b>325</b>		64.0

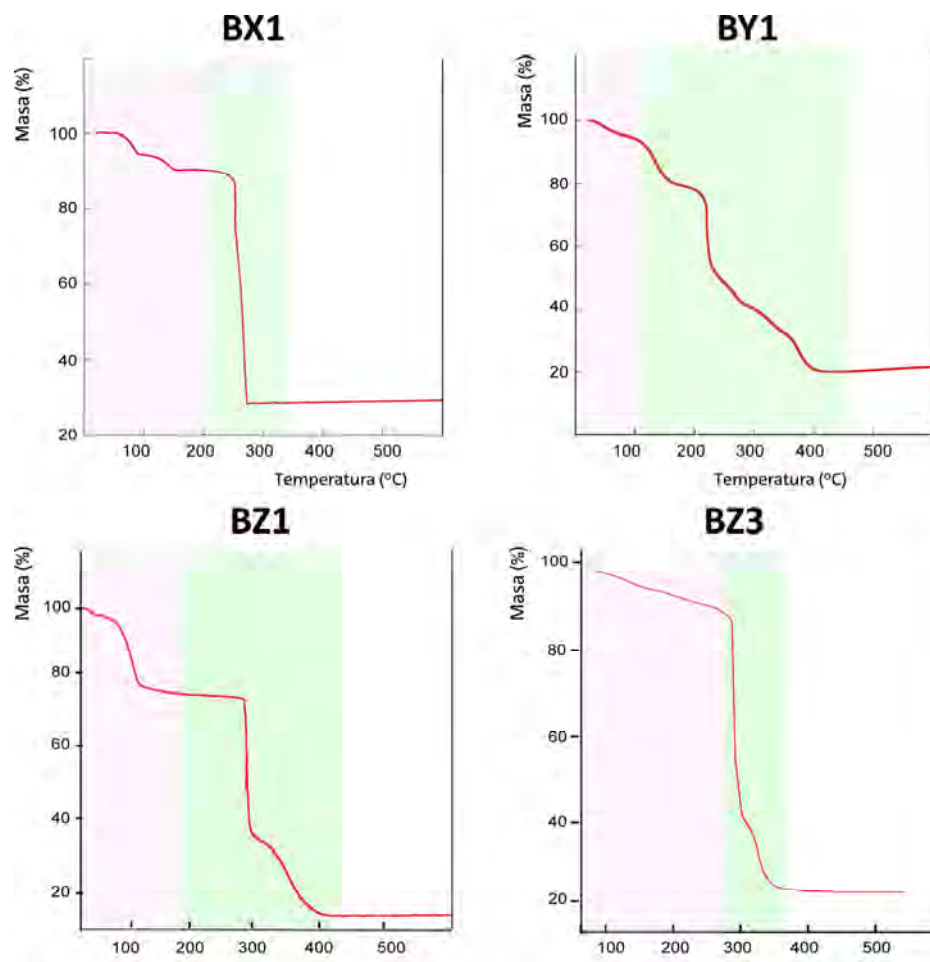
En negrita se señala el máximo absoluto de cada etapa.

La descomposición de los ligandos orgánicos transcurre a través de una única etapa endotérmica, en la cual tienen lugar varios procesos solapados que corresponden a la combustión de los ligandos orgánicos presentes en dichos compuestos. Esta etapa será definida como E1 para el compuesto **BZ3** y, E2, para aquellos que posean una etapa previa correspondiente con la pérdida de disolvente (**BX1**, **BZ1**). Estas etapas (E1 o E2) muestran unas temperaturas de inicio que oscilan entre los 90 y los 220 °C y que finalizan entre 290 y 445 °C. El residuo final fue caracterizado mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina y coincide con CuO, identificándose como el mineral tenorita.<sup>42</sup>

Los compuestos con moléculas de disolvente de cristalización (**BX1**, **BZ1**), presentan una etapa previa exotérmica por debajo de 100 °C, que corresponde con la pérdida de disolvente del compuesto. Sin embargo, el compuesto **BZ3** muestra moléculas de disolvente no coordinadas que se comienzan a eliminar en un proceso continuo conforme subimos la temperatura desde 90 °C.

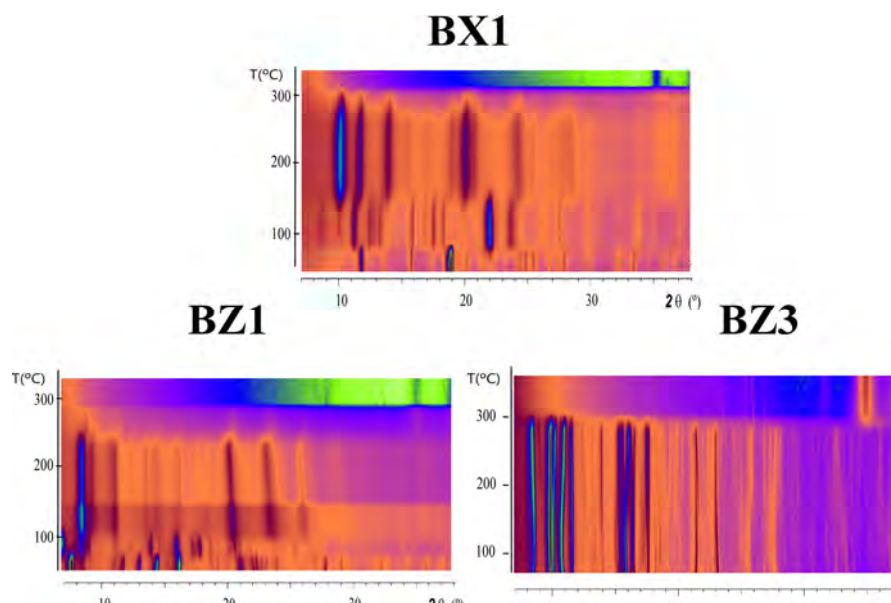
<sup>42</sup> Calos, N. J.; Forrester, J. S.; Schaffer, G. B. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 273-280





**Figura 3.9.** Termogramas de los compuestos **BX1**, **BY1**, **BZ1** y **BZ3** desde temperatura ambiente hasta 600 °C. Marcados en rosa, los procesos endotérmicos correspondientes con la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcados en verde, se visualizan los procesos de descomposición de los ligandos orgánicos.

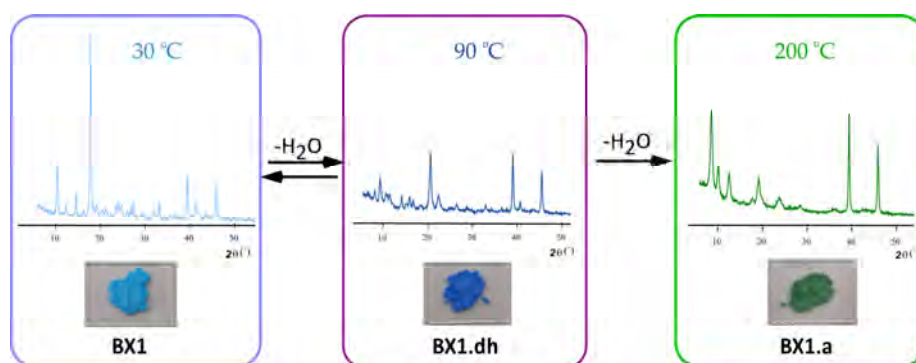
La estabilidad térmica del edificio cristalino se confirmó mediante la realización de termofractogramas, apreciándose, en algunos casos, cambios de fase como consecuencia de la eliminación de las moléculas de disolvente (Figura 3.10). Tal y como puede observarse, los compuestos **BX1** y **BZ1** presentan diferentes fases tras la eliminación de las moléculas de disolvente presentes en el entramado, siendo estables hasta 290 y 270 °C e iniciándose el primero de los cambios a alrededor de los 50 y 60 °C, respectivamente para ambos compuestos. Estas temperaturas están en concordancia con los datos extraídos del termograma para los compuesto **BX1** y **BZ1**. Al igual que los que muestra el compuesto **BZ3**, el cual presenta la estructura más estable, ya que mantienen la robustez de su edificio cristalino hasta los casi 300 °C, pese a la pérdida continua de moléculas de disolvente.



**Figura 3.10.** Termogravimogramas de los compuestos **BX1**, **BZ1** y **BZ3** desde temperatura ambiente hasta 300 °C.

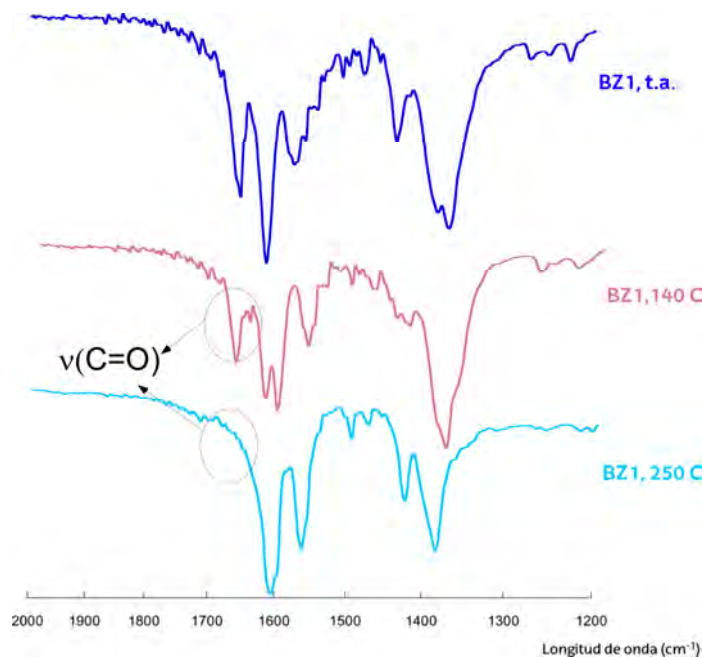
Dadas las diferentes fases que presentan tanto el compuesto **BX1** como el **BZ1**, las cuales se encuentran vinculadas con pequeñas pérdidas de masa correspondientes a las moléculas de disolvente, se realizó un estudio de dichos compuestos de manera más específica.

Para el compuesto **BX1** se analizó la reversibilidad del proceso de deshidratación mediante difracción de rayos X, resultando el primer cambio de fase, reversible, ya que una vez calentada la muestra a 90 °C, ésta se sumerge en una disolución de agua y el compuesto recupera su estructura inicial (Figura 3.11). Mas adelante, en el apartado 3.6.1, se profundiza sobre este cambio que supone una primera transición reversible de color de azul claro a oscuro, y una segunda transformación no reversible a color turquesa, consecuencia de un modificación del entorno de coordinación del centro metálico, al eliminar las moléculas de agua de coordinación del centro metálico.



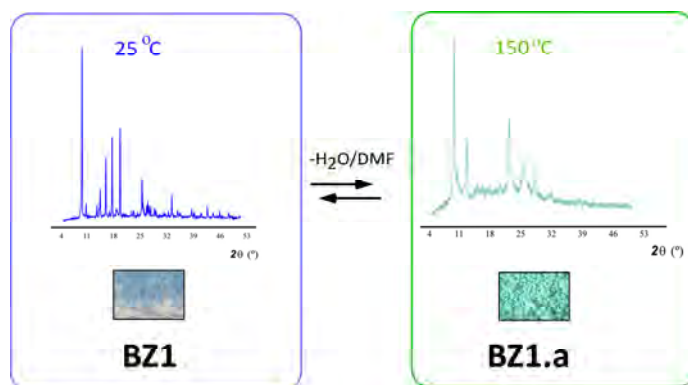
**Figura 3.11.** Difracción de rayos X en muestra policristalina del compuesto **BX1**, del **BX1** reversiblemente deshidratado a 90 °C (**BX1.dh**) y del **BX1** anhidro (**BX1.a**), tras la eliminación irreversible de las moléculas de H<sub>2</sub>O coordinadas a una temperatura de 200 °C.

Para el compuesto **BZ1** se monitorizó la pérdida de disolvente mediante espectroscopia IR. Los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3.12 y, en ellos, pueden apreciarse cómo está pérdida de masa está vinculada a la desaparición de la banda característica ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ) de los grupos C=O del DMF directamente coordinado al centro metálico.



**Figura 3.12.** Espectros IR del compuesto **BZ1** realizados a diferentes temperaturas.

Adicionalmente, se estudió la reversibilidad de este proceso en el compuesto **BZ1** en el cual, una vez calentada la muestra a  $150\text{ °C}$ , ésta se sumerge en una disolución de agua y DMF al 50% y el compuesto recupera su estructura inicial. Este proceso supone un cambio reversible de color de azul a turquesa, consecuencia de un cambio en el entorno de coordinación del centro metálico, al eliminar las moléculas de disolvente (Figura 3.13).

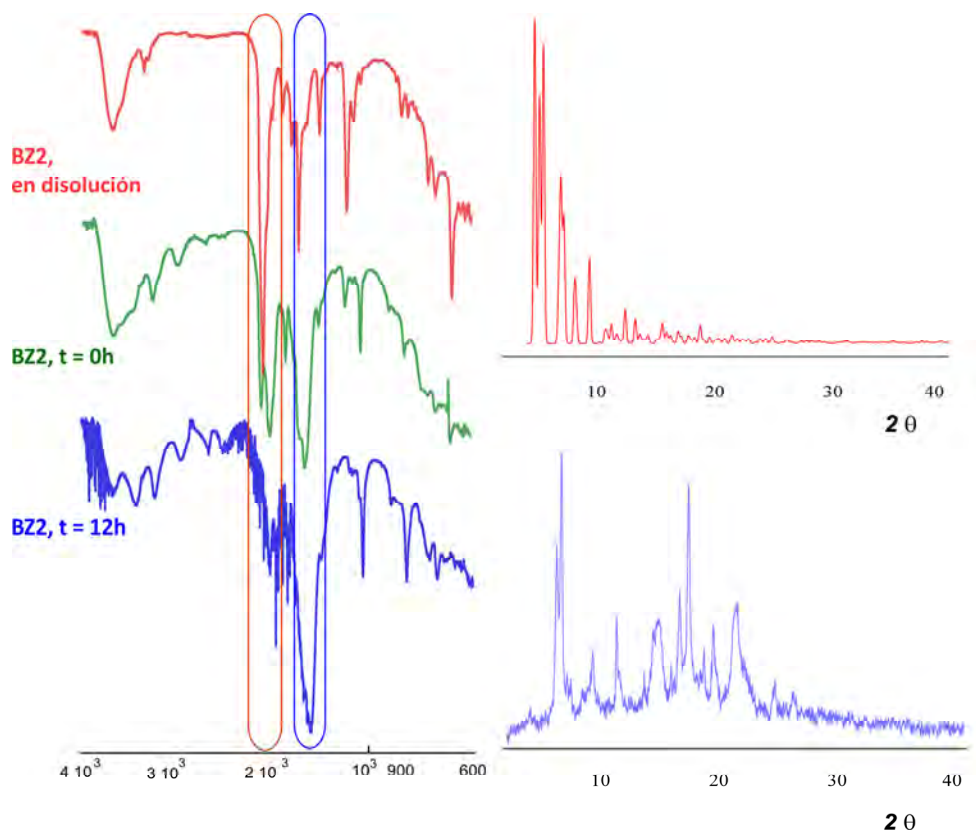


**Figura 3.13.** Espectros de difracción de rayos X en muestra policristalina del compuesto **BZ1**, y del **BZ1** sin disolvente.

Este cambio en el entorno del centro metálico, fue confirmado mediante reflectancia difusa de UV/Vis, apreciándose un desplazamiento en la frecuencia absorbida en la fase a alta temperatura, respecto a la fase a temperatura ambiente. Este desplazamiento está asociado a un cambio en los orbitales moleculares de los respectivos centros metálicos.

### 3.5. Estudio de estabilidad

El compuesto **BZ2** presenta baja estabilidad al separarlo de las aguas madre, por lo que se monitorizó su degradación mediante espectroscopia IR-ATR a temperatura ambiente. Para ello, se realizaron medidas de IR conforme tiene lugar la evaporación del disolvente, en periodos de 12 h. Tal y como se muestra en la Figura 3.14, tienen lugar variaciones en dos de las bandas más características:  $1666\text{ cm}^{-1}$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.14.** Monitorización de la descomposición del compuesto **BZ2** por IR-ATR (izquierda) a diferentes tiempos: en disolución,  $t=0$  (nada más secarse el disolvente) y a al cabo de 12 h; y los difractogramas de rayos-X de una muestra policristalina de **BZ2**, en el momento inicial y final del experimento.

Adicionalmente, se llevaron a cabo diferentes difractogramas isotérmicos (Figura 3.14) con ayuda de los cuales se consiguió concretar que el tiempo de vida de estos cristales, en condiciones ambientales normales, no superaba las 12 h, ya que en esta franja comenzaban a coexistir el compuesto inicial con el degradado.

### 3.6. Estudio estructural

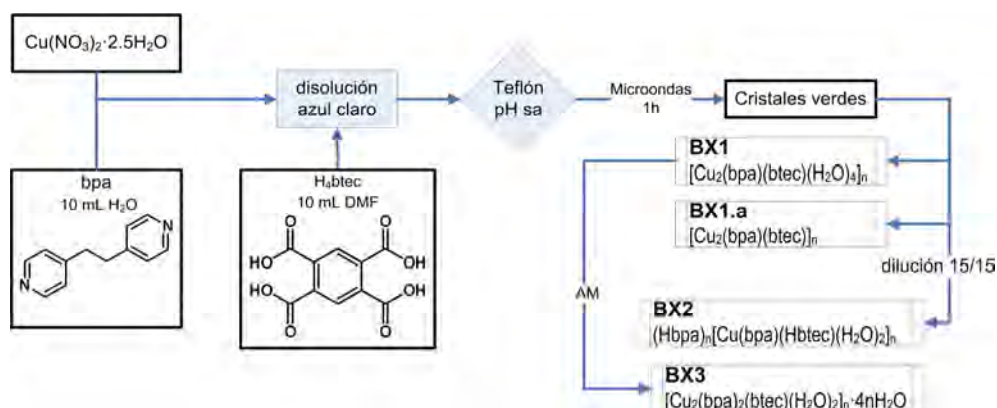
Los compuestos estudiados contienen el ligando bipyridínico ambidentado junto con los mismos ligandos carboxílicos contemplados en el Capítulo 2. La presencia del ligando puente *bpa*, ha permitido que todos los compuestos aislados tengan una naturaleza extendida. En este apartado se describen las estructuras cristalinas de nueve compuestos:

- $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (BX1)
- $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$  (BX1.a)
- $[\text{Hbpa}]_n[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{Hbtec})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (BX2)
- $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$  (BX3)
- $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{fum})]_n \cdot n\text{DMF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (BY1)
- $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{bdc})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (BZ1)
- $[\text{Cu}(\text{bpa})(\text{bdc})(\text{DMF})]_n \cdot n\text{DMF}$  (BZ2)
- $[\text{Cu}_6(\text{bpa})_6(\text{bdc})_6(\text{DMF})_5]_n \cdot 7n\text{DMF}$  (BZ2.bt)
- $[\text{Cu}_4(\text{bpa})_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_{0.25}]_n \cdot n\text{DMF}$  (BZ3)

La descripción estructural de estos compuestos incluye: el entorno de coordinación del cobre, su empaquetamiento cristalino y las interacciones entre anillos aromáticos y enlaces de hidrógeno.

#### 3.6.1. Compuestos BXn

Se describen los compuestos obtenidos a partir de la combinación del ion Cu(II) y los ligandos *bpa* y *H<sub>4</sub>btec*, según el procedimiento mostrado en el siguiente esquema:



**Esquema 3.2.** Procedimiento de síntesis para los compuestos BXn (AM = aguas madre, sa = sin ajustar).

La síntesis asistida por microondas de una disolución del ion Cu(II), y los ligandos *bpa* y *btec* en una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ , conduce a la formación de dos nuevos compuesto extendidos, **BX1**, **BX1.a**, **BX2** y **BX3**, con fórmulas  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$ ,  $[\text{Hbpa}]_n[\text{Cu}(\text{Hbtec})(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , y  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Es importante destacar que la relación Cu:*bpa*:*btec* para el compuesto **BX1** es 2:1:1 y para el **BX2** es 1:2:1. Los datos cristalográficos, las condiciones de registro y refinamiento de dichos compuestos se muestran en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural de los compuestos **BX1**, **BX1.a**, **BX2** y **BX3**.

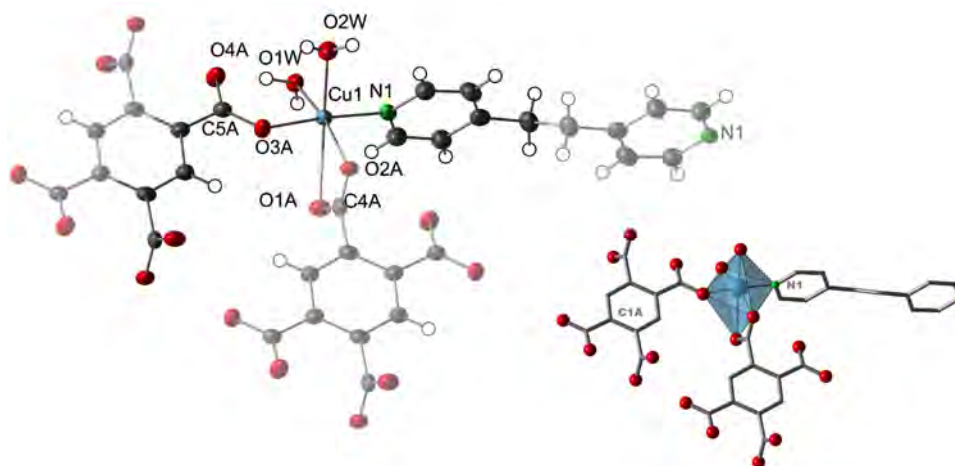
Datos físicos y cristalográficos				
	<b>BX1</b>	<b>BX1.a</b>	<b>BX2</b>	<b>BX3</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> CuNO <sub>6</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> CuNO <sub>4</sub>	C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
<b>MM (g mol<sup>-1</sup>)</b>	316.76	280.72	720.18	426.88
<b>S.C.</b>	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
<b>G.E. (n°)</b>	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)	P $\bar{1}$ (2)
<b>a (Å)</b>	7.2481(11)	5.6282(5)	9.1237(4)	9.4175(6)
<b>b (Å)</b>	9.2514(11)	8.6560(5)	9.6092(5)	9.9286(8)
<b>c (Å)</b>	9.8569(14)	10.0512(8)	9.8602(5)	11.3300(9)
<b>α (°)</b>	115.68(1)	95.739(6)	93.092(4)	65.456(8)
<b>β (°)</b>	97.80(1)	97.168(7)	110.514(5)	76.023(6)
<b>γ (°)</b>	96.80(1)	96.154(6)	107.490(4)	68.140(7)
<b>V(Å<sup>3</sup>)</b>	578.4(1)	479.84(6)	759.84(7)	889.6(1)
<b>Z</b>	2	2	1	2
<b>F (000)</b>	322	282	373	440
<b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.926	3.273	1.616	2.132
<b>Dx (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1.819	1.943	1.574	1.594
<b>Morfología</b>	Prismático	Prismático	Prismático	Prismático
<b>Color</b>	Turquesa	Verde	Turquesa	Turquesa
<b>Tamaño</b>	0.05x0.04x0.03	0.12x0.07x0.06	0.30x0.14x0.10	0.20x0.07x0.05
Condiciones de registro				
<b>λ (Kα), Å</b>	1.54184	1.54184	1.54184	1.54184
<b>Temperatura (K)</b>	150.0(1)	150.0(1)	149.9(1)	150.0(1)
<b>Intervalo de Θ (°)</b>	5.09, 62.48	4.10, 80,14	4.87, 69.49	4.31, 67.48
<b>Intervalo h, k, l</b>	-8 ≤ h ≤ 8 -10 ≤ k ≤ 10 10 ≤ l ≤ 10	-6 ≤ h ≤ 6 -10 ≤ k ≤ 6 -11 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ k ≤ 11 -11 ≤ l ≤ 11	-9 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 12
<b>Refl. medidas</b>	3163	3185	5233	5248
<b>Refl indep. (R(int))</b>	1831 (0.04)	1893 (0.05)	2828 (0.02)	3158 (0.04)
<b>Refl. observ. [I&gt;2σ(I)]</b>	1560	1527	2544	2493
<b>Parámetros/Restric.</b>	188 / 4	154 / 0	239 / 4	268 / 11
<b>R<sub>1</sub> [I&gt;2σ(I)]</b>	0.0620	0.0837	0.0345	0.0392
<b>wR<sub>2</sub> [I&gt;2σ(I)]</b>	0.1592	0.2383	0.0910	0.0556
<b>R<sub>1</sub> [Todas]</b>	0.0705	0.0880	0.0392	0.0746
<b>wR<sub>2</sub> [Todas]</b>	0.1677	0.2410	0.0948	0.0828
<b>GoF</b>	1.064	1.230	1.066	1.011
<b>Max. y min. e.Å<sup>-3</sup></b>	1.194, -1.200	1.656, -1.082	0.301, -0.401	0.497-0.433

$$R_1 = \sum |F_o| | |F_o| - |F_c| | / \sum |F_o|, \quad wR_2 = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2}$$

### Compuestos **BX1** y **BX1.a**

La unidad asimétrica del compuesto **BX1** consta de un ion Cu(II), dos medios ligandos de cada tipo, situados en sendos centros de inversión y, dos moléculas de agua de coordinación. El entorno de coordinación del cobre(II) es octaédrico, con un cromóforo CuNO<sub>5</sub>, donde en el plano ecuatorial se sitúan dos oxígenos de dos grupos carboxilato (C4A,

C5A) de diferentes ligandos *btec*, un nitrógeno del ligando bis(piridínico) y una molécula de agua. Las posiciones axiales las ocupan el otro oxígeno del grupo carboxilato del carbono C4A y la molécula de agua restante (Figura 3.15). Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.8.



**Figura 3.15.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) del compuesto **BX1** con la unidad asimétrica resaltada y la nomenclatura de los átomos. Vista mixta (poliedro/bolas y palos) del mismo, junto con la nomenclatura de los anillos aromáticos.

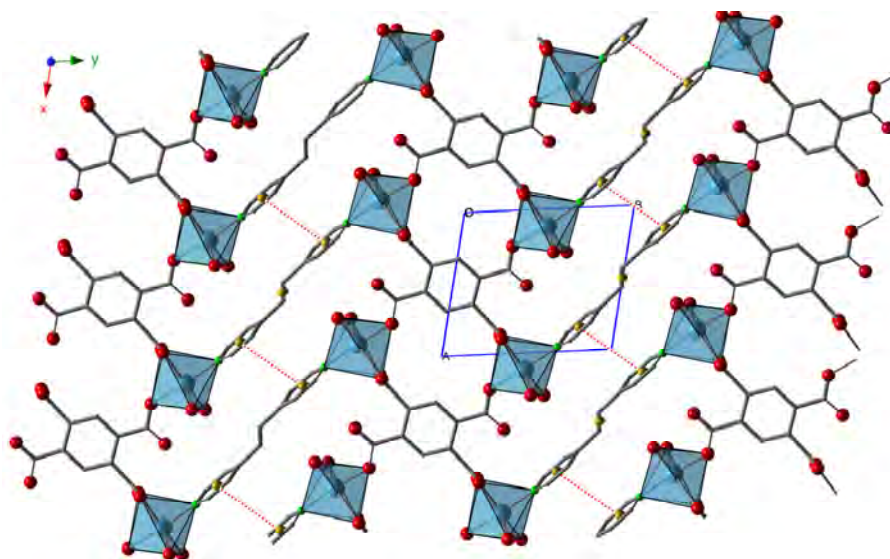
**Tabla 3.8.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **BX1**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Cu1-N1	2.003(4)	N1-Cu1-O2A <sup>ii</sup>	89.4(2)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O1W	108.7(1)
Cu1-O3A	1.975(3)	N1-Cu1-O1W	90.6(2)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-N1	91.6(1)
Cu1-O1W	1.975(4)	O3A-Cu1-O2A <sup>ii</sup>	86.0(2)	O2W-Cu1-N1	98.5(2)
Cu1-O2A <sup>i</sup>	2.023(3)	O3A-Cu1-O1W	93.2(2)	O2W-Cu1-O1A <sup>ii</sup>	155.3(1)
Cu1-O2W	2.304(4)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O2A <sup>ii</sup>	55.9(2)	O2W-Cu1-O3A	84.4(1)
Cu1-O1A	2.508(4)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O3A	84.2(2)	O2W-Cu1-O1W	93.7(1)
Distorsión de los poliedros de coordinación					
		OC-6		TPR-6	
<b>Cu1</b>		3.814		14.855	

Códigos de simetría (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $-1+x, y, z$ . OC-6 = octaedro y TPR-6 = prisma trigonal.

El empaquetamiento cristalino del compuesto **BX1** consiste en dobles cadenas que discurren a lo largo de la dirección [100], donde cada ligando *btec* conecta a cuatro centros metálicos. Estas cadenas Cu-*btec* se unen entre sí a través de los ligandos *bpa*, para formar las capas paralelas al plano (01-2) (Figura 3.16). Las interacciones  $\pi$ - $\pi$  que se establecen entre anillos N1...N1 de diferentes ligandos *bpa*, relacionados por un centro de inversión, contribuyen al reforzamiento de la capa.

<sup>43</sup> Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565-566.



**Figura 3.16.** Vista de las capas formadas por las cadenas Cu-*btec*, y el ligando *bpa* en el plano *xy*. Marcadas en línea discontinua se muestran las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre anillos N1...N1.

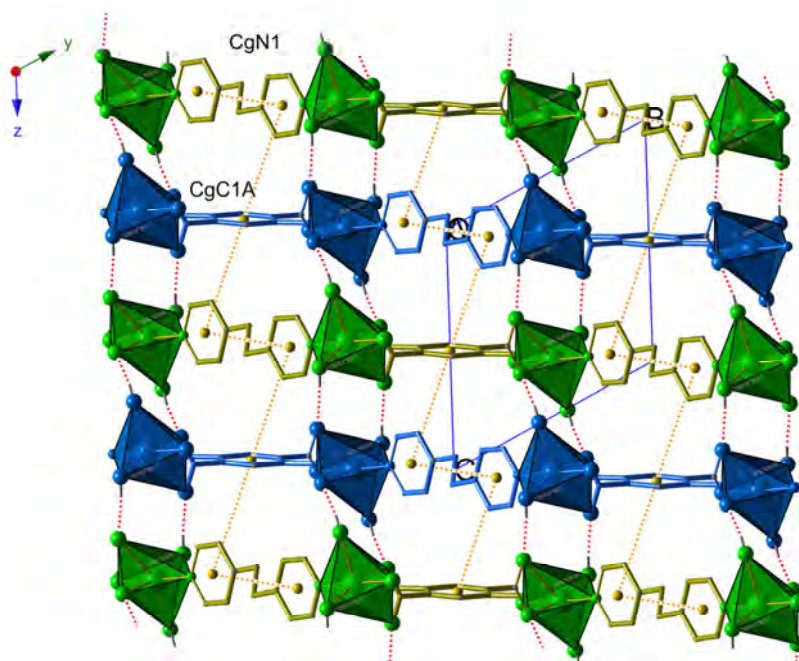
Tal y como se muestra en la Figura 3.17, estas capas se apilan antiparalelamente a lo largo de la dirección del eje *z*, a través de interacciones entre anillos (C1A...N1) de tipo T y enlaces de hidrógeno (O1W-H1WA...O1A, O1W-H1WB...O4A y O2W-H2WA...O2A). Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 3.9.

**Tabla 3.9.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BX1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O1A <sup>i</sup>	2.655(5)	170(5)	C2-H2...O2A <sup>ii</sup>	3.318(7)	174
O1W-H1WB...O4A	2.590(6)	156(6)	C6-H6...O1A <sup>i</sup>	3.266(7)	145
O2W-H2WA...O2A <sup>ii</sup>	2.755(5)	172(6)	C7-H7B...O1W <sup>iii</sup>	3.298(7)	132
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1-CgN1 <sup>iii</sup>	3.843(3)	0.0(3)	3.605(2)	3.605(2)	1.331
CgC1A-CgN1 <sup>iv</sup>	5.308(3)	88.3(3)	0.357(2)	4.914(2)	

Códigos de simetría: (i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1-x,1-y,2-z; (iii) -x,2-y,2-z; (iv) 1+x, -1+y, z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j **N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j **C1A**: C1A, C2A, C3A, C1A\_d, C2A\_d, C3A\_d (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 3.15 y 3.17).





**Figura 3.17.** Vista de las capas (marcadas en diferentes colores) apiladas a lo largo del eje z, junto con las interacciones intra e inter-capas de los anillos aromáticos (N1...N1) y los enlaces de hidrógeno (señalados ambos con líneas discontinuas).

La fase anhidra, **BX1.a**, con fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$ , presenta grandes diferencias respecto al entorno de coordinación de los centros metálicos y a la disposición de sus ligandos como consecuencia de una segunda pérdida de la molécula coordinada de  $\text{H}_2\text{O}$  y la formación de un dímero centrosimétrico que contiene un ion cobre(II), y medio ligando de cada tipo (Figura 3.18). Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.10.

**Tabla 3.10.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **BX1.a**.

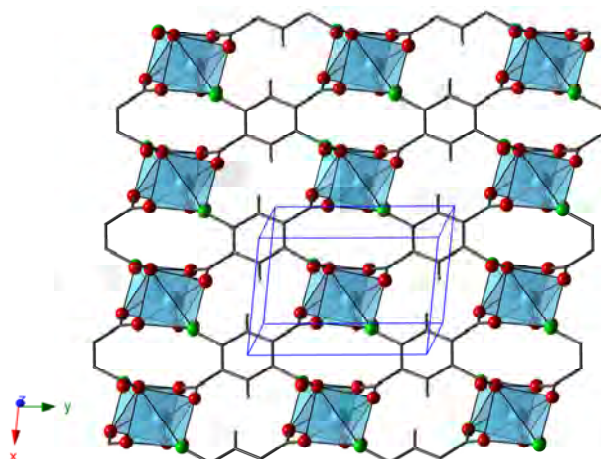
Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Cu1—O1A	1.930 (6)	N1—Cu1—O4A	92.7 (3)	O1A <sup>i</sup> —Cu1—N1	96.4 (3)
Cu1—O3A <sup>ii</sup>	1.970 (6)	O4A—Cu1—O1A	88.2 (3)	O1A <sup>i</sup> —Cu1—O1A	100.3 (3)
Cu1—O4A <sup>iii</sup>	1.985 (6)	O1A—Cu1—O3A	88.9 (3)	O1A <sup>i</sup> —Cu1—O3A	82.7 (3)
Cu1—N1	1.978 (8)	O3A—Cu1—N1	95.1 (3)	O1A <sup>i</sup> —Cu1—O4A	80.2 (3)
Cu1—O1A <sup>i</sup>	2.442 (9)				
Distorsión de los poliedros de coordinación					
		vOC-5	TBPY-5	SPY-5	
<b>Cu1</b>		2.584	2.405	2.755	

Códigos de simetría: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ ; vOC-5= vacante octaédrica; TBPY-5 = bipirámide trigonal; SPY-5 = pirámide de base cuadrada.



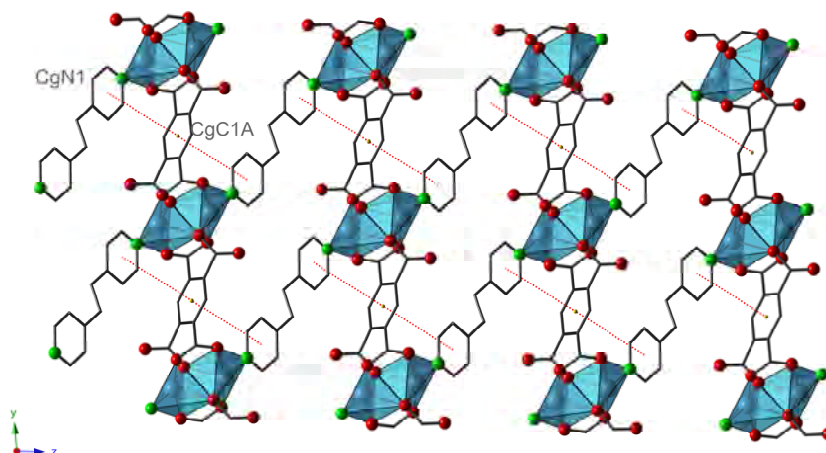
**Figura 3.18.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) del compuesto **BX1.a** y la nomenclatura de los átomos. Vista mixta (poliedro/palos y bolas) del mismo, junto con la nomenclatura de los anillos aromáticos.

Además, estos cambios convergen en un aumento de la dimensionalidad del entramado final, como consecuencia de la formación de dímeros entre los diferentes centros metálicos que, inicialmente, estaban en capas adyacentes. En esta nueva fase, los ligandos *btec* actúan como nodos tetraconectores formando capas de dímeros paralelas al plano (001), actuando los grupos carboxilato situados en posición *par* de manera monodentada y los otros dos restantes, bidentadamente (Figura 3.19). Para ello, cuatro los grupos carboxilato del ligando *btec*, que inicialmente se encontraban en el mismo plano que el anillo aromático, rotan sobre el eje formado entre los carbonos  $C_{sp3}$  y  $C_{sp2}$  un ángulo de  $62^\circ$  para poder formar dicho dímero.



**Figura 3.19.** Vista de la capa en el plano xy, formada por los dímeros de Cu y el ligando *btec*.

Estas capas se apilan a lo largo del eje *z* a través de ligandos *bpa* puente entre dímeros, formando una estructura tridimensional (Figura 3.20).



**Figura 3.20.** Vista de la estructura tridimensional formada por las capas de dímeros Cu-*btec* y conectadas a través del ligando puente *bpa*.

Además, los enlaces de hidrógeno de tipo C-H...O y las interacciones entre anillos aromáticos de tipo sándwich, N1...C1A...N1, refuerzan el entramado. Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 3.11.

**Tabla 3.11.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BX1.a**.

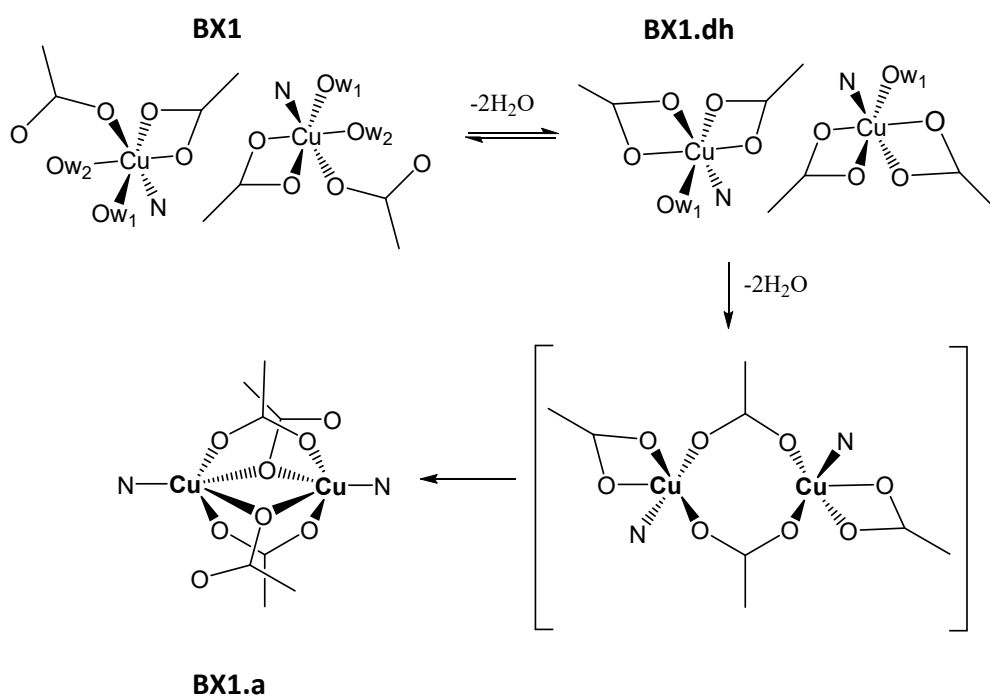
Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
C2-H2...O4A <sup>i</sup>	2.979(11)	112	C6-H6...O3A <sup>ii</sup>	2.992(12)	118
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1-CgC1A <sup>iii</sup>	4.291(6)	19.7(5)	2.707(4)	3.604(4)	2.329

Códigos de simetría: (i) 1+x,y,z; (ii) -x,1-y,-z; (iii) -1+x,-1+y,z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j **N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j **C1A**: C1A, C2A, C3A, C1A\_c, C2A\_c, C3A\_c (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 3.18 y 3.20).

Los afinamientos de perfil completo del difractograma del compuesto **BX1** obtenido tras calentar la muestra a 200 °C, se llevaron a cabo mediante el programa FULLPROF<sup>44</sup>, con los parámetros de celda del compuesto BX1.a. En la Figura B.17 del Apéndice B se muestran refinados los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra con respecto al eje del difractómetro, la forma de los máximos de difracción, así como, la evolución angular de su

<sup>44</sup> Rodríguez-Carvajal, J. Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*, **2001**, 26, 12-19.

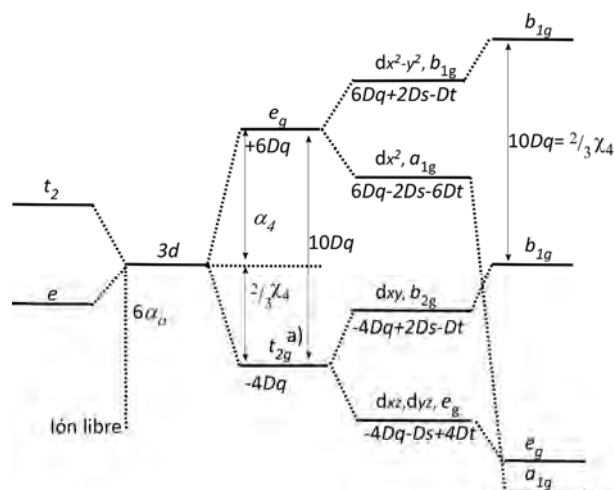
anchura a media altura y su asimetría. De este modo, se confirma que los compuestos **BX1.a** y **BX1** a 200 °C son isoestructurales. Sin embargo, no se ha logrado obtener la estructura de la fase a 90 °C. Un posible esquema de los entornos de coordinación de los iones Cu(II) fruto de los sucesivos procesos de deshidratación, se muestra en la Figura 3.21. En ella, dos iones cobre(II), del compuesto **BX1** de capas adyacentes, tras aumentar la temperatura hasta 90 °C, perderían de manera reversible la molécula agua axial (OW2), coordinándose de forma bidentada al carboxilato (inicialmente monodentado) para suplir esta pérdida. Finalmente, el aumento de temperatura hasta 200 °C llevaría a la pérdida de la segunda molécula de agua coordinada (OW1) reordenándose los entornos de coordinación hasta la formación del dímero en el compuesto **BX1.a**.



**Figura 3.21.** Esquema de un posible mecanismo de deshidratación del compuesto **BX1**.

#### Reflectancia difusa de las fases **BX1**, **BX1.dh** y **BX1.a**

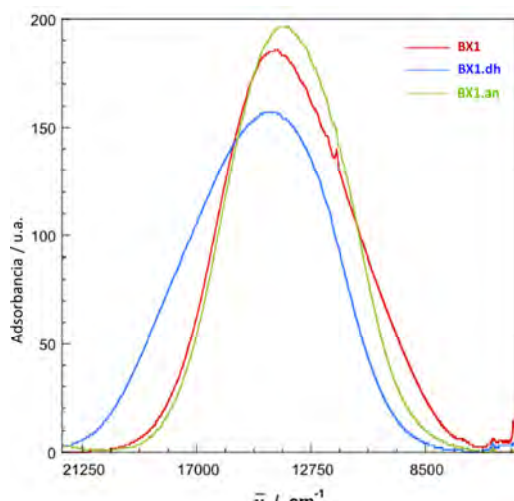
Los espectros de reflectancia difusa del compuesto **BX1** y de sus derivados, resultantes de calentar la muestra a 90 (**BX1.dh**) y a 200°C (**BX1.a**), muestran una banda ancha en la región del visible que es la envolvente de las tres transiciones *d-d* esperadas:  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ;  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  (Figura 3.22).



**Figura 3.22.** Niveles energéticos en la aproximación de puntos de carga; a) perturbación esférica en la capa d; b) perturbación octaédrica; c) octaedro con una leve distorsión tetragonal (elongación a lo largo del eje z); d) fuerte distorsión tetragonal o entorno plano cuadrado; e) perturbación tetraédrica (término esférico  $4\alpha_0$ ).<sup>45</sup>

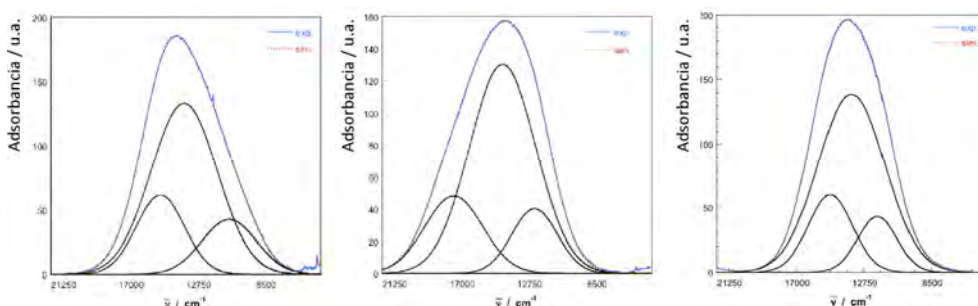
En buen acuerdo con el cambio de color observado en las muestras, el centro de gravedad del espectro se desplaza hacia frecuencias mayores (desde  $13630 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $14600 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando el compuesto **BX1** se calienta a  $90^\circ \text{C}$  (**BX1.dh**) y pierde su primera molécula de agua (Figura 3.23). Este hecho sugiere que la molécula de agua que se ha perdido en esta etapa era la que ocupaba la posición apical. En general, la distorsión tetragonal generada en un octaedro por la presencia de un solo ligando en posición axial es mayor que la que presentan los sistemas con dos ligandos en posición axial. Además, a medida que se alargan, o desaparecen, los enlaces axiales, el cobre se vuelve más positivo y atrae más fuertemente a los ligandos ecuatoriales; por ello el orbital  $d_{x^2-y^2}$  se vuelve más antienlazante mientras que los orbitales  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$  se vuelven más estables. Y como consecuencia, la envolvente de las tres transiciones se desplaza hacia mayores energías. Cuando la muestra se calienta a  $200^\circ \text{C}$  (**BX1.a**), el centro del espectro deriva hacia frecuencias mayores y se sitúa aproximadamente en  $13650 \text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, se confirma que la pérdida de la segunda molécula de agua no conduce a un sistema tetraédrico o planocuadrado.

<sup>45</sup> Leve, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*; 2nd ed. Elsevier: Amsterdam, 1984; pp 863.



**Figura 3.23.** Espectros de reflectancia difusa registrados a temperatura ambiente del compuesto **BX1** y de sus fases de deshidratación a 90 °C (**BX1.dh**) y 200 °C (**BX1.a**).

Se ha llevado a cabo la deconvolución de los espectros de reflectancia como suma de 3 curvas gaussianas considerando las tres transiciones *d-d* permitidas (Figura 3.24), aunque dada la poca resolución de las bandas estos ajustes, pueden conducir a diferentes soluciones y los resultados obtenidos (Tabla 3.12) deben ser considerados con cautela. Se ha observado una buena concordancia entre los parámetros deducidos de este análisis y los derivados de los espectros de EPR (Tabla 3.13). Además, los valores de los parámetros  $Dq$ ,  $Ds$  y  $Dt$  se encuentran dentro del intervalo habitualmente observado para compuestos con iones  $\text{Cu}^{2+}$  en entornos octaédricos y/o piramidales de base cuadrada.<sup>45</sup>



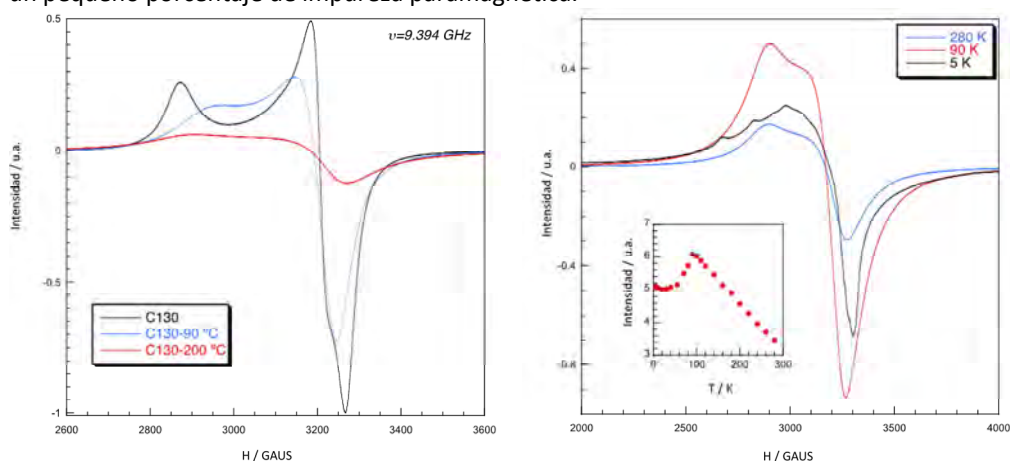
**Figura 3.24.** Resultados de la deconvolución de los espectros de reflectancia difusa del compuesto **BX1** y de sus fases de deshidratación a 90 y 200 °C.

**Tabla 3.12.** Resultados obtenidos de la deconvolución de los espectros de reflectancia considerando las tres transiciones *d-d* permitidas.

	$\langle \Delta \rangle$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_1$ ( $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_2$ ( $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta_3$ ( $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ) ( $\text{cm}^{-1}$ )	$Dq$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$Ds$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$Dt$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>BX1</b>	13630	10772	13613	15110	1361	1752	752
<b>BX1.dh</b>	14600	12396	14411	17491	1441	2211	710
<b>BX1.a</b>	13650	11905	13534	14860	1353	1890	869

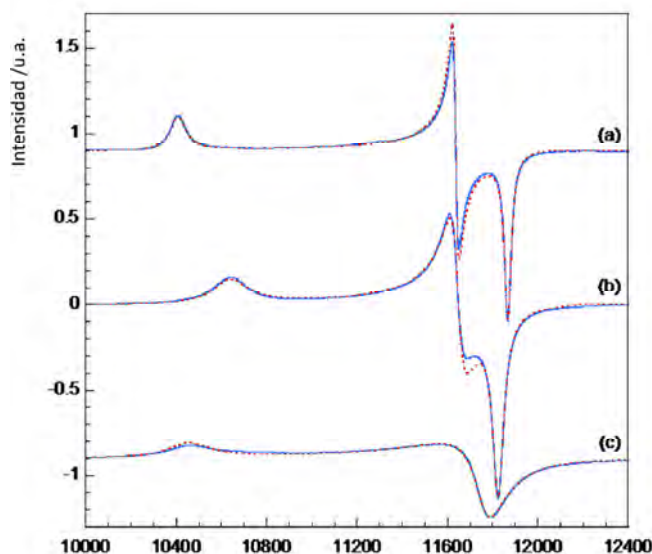
Resonancia paramagnética electrónica (EPR) **BX1**, **BX1.dh** y **BX1.a**

Se han registrados espectros de EPR de muestras en polvo a temperaturas comprendidas entre 4.2 y 300 K, operando tanto en banda X (9.4 GHz aprox.) como en banda Q (33.9 GHz aprox.). En los espectros registrados en banda X se observan señales en la región de  $g=2$  que corresponden a simetrías prácticamente axiales de los tensores  $g$  (Figura 3.25). No se observan indicios del desdoblamiento hiperfino originado por el acoplamiento del espín electrónico ( $S=1/2$ ) con los espines nucleares ( $I=3/32$ ) del Cu(II) por lo que puede deducirse que, en todos estos compuestos, se da un acoplamiento magnético de largo alcance. En el caso del compuesto **BX1** y su producto de deshidratación a 90 °C (**BX1.dh**), la magnitud de las interacciones debe ser muy débil si se tiene en cuenta que los espectros de EPR no presentan ninguna modificación apreciable cuando la temperatura desciende hasta 4.2 K. Por el contrario, para la muestra deshidratada a 200 °C (**BX1.ah**) se puede observar cómo la intensidad de su espectro de EPR alcanza su valor máximo a una temperatura de aproximadamente 90 K, para disminuir fuertemente a temperaturas inferiores y mostrar a 4.2 K una señal muy débil, con indicios de estructura hiperfina ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ). Este comportamiento es típico de sistemas con interacciones antiferromagnéticas moderadamente fuertes, correspondiendo la señal que se observa a 4.2 K, a la presencia de un pequeño porcentaje de impureza paramagnética.



**Figura 3.25.** a) Espectros de EPR registrados en banda X a temperatura ambiente. B) Evolución térmica de la intensidad de la señal del compuesto **BX1**.

De los espectros registrados en banda Q (Figura 3.26) puede deducirse, en primer lugar, la estabilidad de los dos productos de deshidratación y la confirmación de que pueden ser aislados individualmente. Así, en todos los casos se obtienen señales únicas sin rastro de contribuciones menores. Por otra parte, la mejor resolución que se deriva de trabajar a frecuencias mayores permite observar que, en los tres compuestos, el tensor  $g$  presenta una simetría rómbica. Los espectros han podido ser satisfactoriamente simulados empleando un programa que trabaja en segundo orden de la teoría de perturbaciones (WINEPR-SimFonia, version 1.5) y de esos ajustes, representados como líneas discontinuas en la Figura 3.26, se han derivado las componentes principales de los tensores  $g$  en cada caso.



**Figura 3.26.** Espectro de EPR banda-Q en muestra policristalina, a temperatura ambiente, de los compuestos a) **BX1**, b) **BX1.dh** y c) **BX1.a**.

En el caso del compuesto **BX1**, las componentes principales del tensor  $g$  deducidas son:  $g_1=2.338$ ,  $g_2=2.091$  y  $g_3=2.051$  ( $\langle g \rangle = 2.160$ ). Estos valores son típicos de iones  $\text{Cu(II)}$  en entornos octaédricos distorsionados, en buen acuerdo con las características estructurales del cromóforo  $\text{CuNO}_5$  en este compuesto. Además, el valor más bajo de  $g$  es sensiblemente mayor que el valor de  $g$  del electrón libre ( $g_e=2.0023$ ) lo que implica que el estado fundamental es, principalmente, el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , como corresponde a un ion  $\text{Cu(II)}$  en un entorno octaédrico axialmente elongado.<sup>46</sup> La componente  $g_1$  puede identificarse claramente como la correspondiente al eje axial del octaedro, es decir  $g_1 = g_{\parallel}$ .

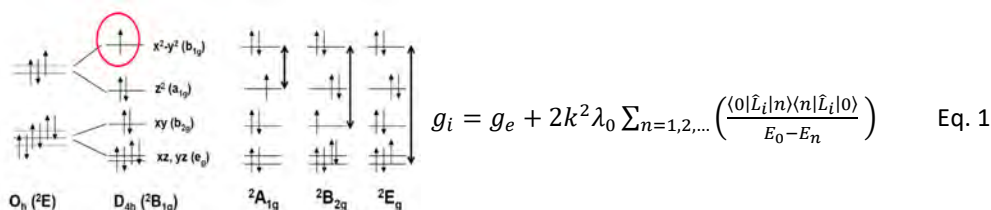
Después de calentar la muestra a  $90^\circ\text{C}$ , el espectro continúa mostrando una única y bien definida señal, con valores de  $g$  de  $g_1=g_{\parallel}=2.287$ ,  $g_2=2.090$  y  $g_3=2.058$  ( $\langle g \rangle = 2.145$ ). La reducción del valor de  $g$  está en buen acuerdo con la pérdida de la molécula de agua que ocupaba una posición apical del octaedro. Al eliminarse el campo axial, el ion cobre atrae más fuertemente a los ligandos ecuatoriales, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  se hace más anti-enlazante y el valor de  $g$  disminuye al reducirse la contribución orbital de segundo orden, proveniente de la mezcla con el resto de los orbitales  $d$ .

Cuando se calienta la muestra hasta  $200^\circ\text{C}$ , la señal vuelve a modificarse y puede ajustarse con los valores  $g_1=2.327$ ,  $g_2=2.075$  y  $g_3=2.069$  ( $\langle g \rangle = 2.157$ ). El incremento de  $g_{\parallel}$ , respecto del valor que presenta la muestra calentada a  $90^\circ\text{C}$ , indica que la pérdida de la segunda molécula de agua no conduce a un sistema plano-cuadrado o tetraédrico, sino que, o bien se ha reducido considerablemente la covalencia de los enlaces, o se han producido cambios en la esfera de coordinación de los iones  $\text{Cu(II)}$ , que han supuesto un ligero incremento de las distancias ecuatoriales.

<sup>46</sup> Hathaway, B.J.; Billing, D.E.; *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143-207.

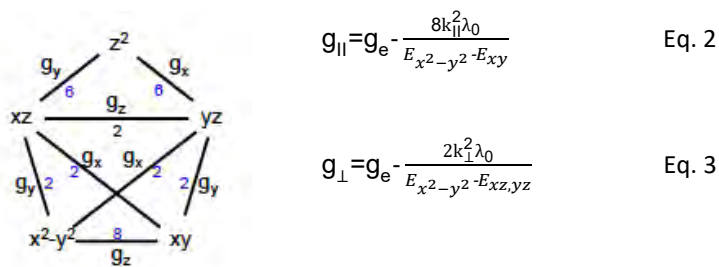


Aunque la presencia de los ligandos anula en primer orden la contribución magnética del momento angular orbital en los iones Cu(II), el acoplamiento espín órbita entre el estado fundamental ( ${}^2B_{1g}$ ) y los estados excitados ( ${}^2B_{2g}$  y  ${}^2E_g$ ), Figura 3.27, reintroducen una pequeña contribución orbital que se traduce en una sensible desviación de los valores de  $g_e$ :



**Figura 3.27.** Acoplamiento espín órbita entre el estado fundamental ( ${}^2B_{1g}$ ) y los estados excitados  ${}^2B_{2g}$  y  ${}^2E_g$ .

Donde,  $i=x,y,z$ ;  $l$ , la constante de acoplamiento espín-órbita del ion  $\text{Cu}^{2+}$  libre ( $-830 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_0$ , la energía del estado fundamental y,  $E_n$ , las energías de los diferentes estados excitados con los que se mezcla; y  $k$  el denominado “factor de reducción orbital” (el electrón se deslocaliza sobre los orbitales de los ligandos, alejándose de su propio núcleo y eso se traduce en una disminución del momento orbital, por eso este factor se relaciona con la covalencia de los enlaces). Los coeficientes de mezcla de los diferentes orbitales (elementos de matriz de la Eq. 1) se pueden deducir empleando el conocido como “pentágono mágico” (Figura 3.28):<sup>47</sup>



**Figura 3.28.** Pentágono mágico mostrando los coeficientes para la mezcla de pares de orbitales d

Empleando los valores de las transiciones  $d-d$  deducidos de la deconvolución de los espectros de reflectancia difusa, se obtienen valores muy similares para el factor de reducción orbital en los tres casos, lo que significa que la covalencia de los enlaces Cu-ligando no se modifica, apreciablemente, por la pérdida de las moléculas de agua (Tabla 3.13).

<sup>47</sup> McGarvey, B.R; *Trans. Met. Chem. Ser. Advances*, **1966**, 3, 89-201.

**Tabla 3.13.** Coeficientes de mezcla de los diferentes orbitales en los compuestos **BX1**, **BX1.dh** y **BX1.a**.

	$g_1 = g_{  }$	$g_2$	$g_3$	$g_{\perp}$	$G$	$k_{  }^2$	$k_{\perp}^2$	$k_{iso}$
<b>BX1</b>	2.338	2.091	2.051	2.071	4.8	0.69	0.65	0.81
<b>BX1.dh</b>	2.287	2.090	2.058	2.074	3.9	0.62	0.78	0.85
<b>BX1.a</b>	2.327	2.075	2.069	2.072	4.5	0.67	0.64	0.81

Los valores de  $k$  determinados implican una apreciable covalencia en los enlaces Cu-N y Cu-O de estos compuestos ( $k=1$  para enlaces puramente iónicos;  $k=0.5$  para enlaces puramente covalentes), similar a lo observado en la mayoría de los compuestos de coordinación de este catión<sup>48</sup>. Además, para confirmar que, pese a la existencia de interacciones magnéticas de largo alcance, los valores de  $g$  que se deducen de los espectros reflejan realmente las características de los entornos de los iones  $Cu^{2+}$ , es decir que los tensores  $g$  de canje son similares a los moleculares, se han evaluado mediante el parámetro  $G$  definido por Hathaway:  $G = \frac{g_{||} - g_{\perp}}{g_{\perp} - g_0}$ .<sup>46</sup> Los valores de  $G$  obtenidos son muy próximos a 4, o superiores, por lo que puede deducirse que las interacciones magnéticas se producen entre centros magnéticamente equivalentes o sólo ligeramente desalineados por lo que los valores de  $g$  moleculares no se ven afectados por el canje. Se puede concluir, por tanto, que las variaciones observadas en los valores de  $g$  pueden atribuirse, principalmente, al aumento de la distorsión tetragonal cuando la muestra pierde su primera molécula de agua y, a un incremento de las distancias de enlace ecuatoriales, cuando pierde la segunda.

Se han realizado medidas de susceptibilidad magnética entre 3 y 300 K sobre muestras en polvo de los compuestos **BX1** y **BX1.ah**, bajo un campo aplicado de 0.1 T. En el caso del compuesto **BX1**, las medidas han confirmado la debilidad del canje magnético, mostrando un comportamiento tipo Curie-Weiss con una temperatura de Weiss de sólo  $\theta = -0.15$  K ( $C_m = 0.44$  cm<sup>3</sup>K/mol,  $g = 2.16$ ). Para el compuesto deshidratado a 200 °C, la susceptibilidad magnética crece al disminuir la temperatura hasta alcanzar un máximo a aproximadamente 85 K, después disminuye rápidamente hasta alcanzar un mínimo a 15 K para volver a incrementarse cuando la temperatura desciende hasta 3 K. El valor del momento magnético efectivo a temperatura ambiente ( $\chi_m T = 0.73$  cm<sup>3</sup>K/mol,  $\mu_{eff} = 3.42$  MB) es apreciablemente inferior al esperado para dos iones Cu(II) magnéticamente independientes con un valor de  $\langle g \rangle = 2.16$  ( $\chi_m T = 0.87$  cm<sup>3</sup>K/mol,  $\mu_{eff} = 3.74$  MB). Cuando disminuye la temperatura, el valor del momento magnético disminuye de forma continua hasta hacerse prácticamente nulo a 3 K. Este comportamiento está en buen acuerdo con la presencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas entre los dos iones Cu(II) que forman la entidad dimérica. El comportamiento observado por debajo de 15 K debe ser consecuencia de la presencia de una pequeña cantidad de compuesto monomérico. De acuerdo con esta hipótesis, los datos experimentales se han ajustado a la ecuación de Bleaney-Bowers para dímeros con iones de espín 1/2 acoplados isotrópicamente<sup>49</sup>, con un término adicional ( $\rho$ ) para iones Cu(II) no acoplados que tienen un comportamiento puramente paramagnético y el mismo factor  $g$ :

<sup>48</sup> Sridharan, K.; *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*. Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 99-133.

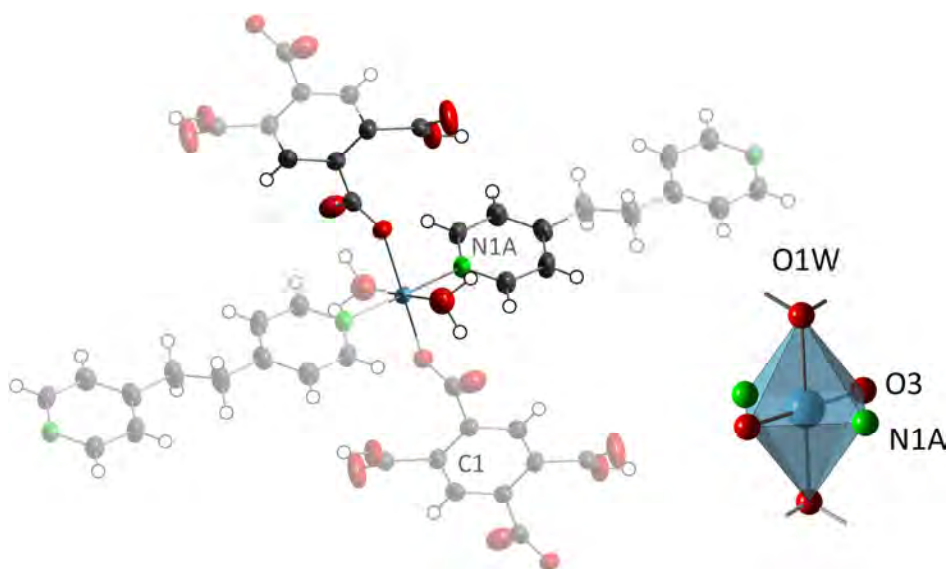
<sup>49</sup> Bleaney, B.; Bowers, K.D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1952**, *214*, 451-465.

$$\chi_m = \frac{(1-\rho)Ng^2\beta^2}{kT(3+3\exp(-J/kT))} + \frac{\rho Ng^2\beta^2}{4kT}$$

donde  $2J$  es la separación entre los estados singlete y triplete ( $H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$ ),  $N$  es el número de Avogadro,  $k$  la constante de Boltzman y  $\beta$  el magnetón de Bohr. Minimizando el factor de acuerdo  $R = \Sigma[(\chi_m)_{\text{exp}} - (\chi_m)_{\text{cal}}]^2 / \Sigma[(\chi_m)_{\text{exp}}]^2$ , se ha conseguido un buen acuerdo entre la curva experimental y la calculada con los parámetros  $g=2.156$ ,  $J=-52.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho=0.013$  y  $R=2.4 \times 10^{-4}$ .

### Compuesto BX2

El compuesto **BX2** posee en su unidad asimétrica: un ion Cu(II), media molécula de *bpa*, medio *Hbtec*, una molécula de agua de coordinación y media molécula de *Hbpa* como contraión. El ion metálico, situado en un centro de inversión, presenta un entorno de coordinación octaédrico,  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , donde las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos oxígenos de sendos ligandos *btec* y, dos nitrógenos, de otros dos ligandos *bpa*. Las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de agua. (Figura 3.29). Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.14.



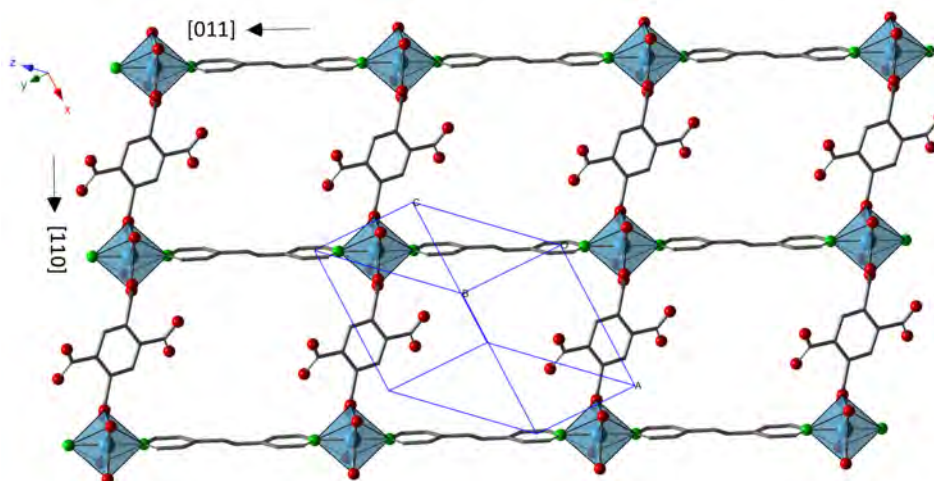
**Figura 3.29.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides a 75% de probabilidad) del compuesto **BX2** con la unidad asimétrica resaltada, junto con su nomenclatura, y vista mixta (poliedro/bolas y palos) del poliedro de coordinación del centro metálico en el compuesto **BX2**.

**Tabla 3.14.** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **BX2**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)	
Cu1-O3	1.994(1)	N1A-Cu1-O3	89.80(6)
Cu1-O3 <sup>i</sup>	1.994(1)	N1A-Cu1-O3 <sup>i</sup>	90.20(6)
Cu1-N1A	2.020(2)	O1W-Cu1-N1A	87.95(6)
Cu1-N1A <sup>i</sup>	2.020(2)	O1W-Cu1-N1A <sup>i</sup>	92.05(6)
Cu1-O1W <sup>i</sup>	2.354(2)	O1W-Cu1-O3	87.53(6)
Cu1-O1W	2.354(2)	O1W-Cu1-O3 <sup>i</sup>	92.47(6)
Distorsión de los poliedros de coordinación			
	OC-6		TPR-6
<b>Cu1</b>	0.651		16.706

Códigos de simetría (i) x-1, y, z. OC-6 = octaedro y TPR-6 = prisma trigonal.

El empaquetamiento cristalino tiene un marcado carácter bidimensional, ya que los centros metálicos se conectan a través de ligandos *Hbtec* y *bpa* dando lugar a capas aniónicas paralelas al plano (1-11), donde los ligandos *bpa* conectan los iones Cu(II) a lo largo de la dirección [011] y, los *Hbtec*, lo hacen a lo largo de la dirección [110], tal y como se muestra en la Figura 3.30. Las cadenas Cu-*bpa* se forman a través de enlaces Cu-N1A y en la de las cadenas Cu-*Hbtec* intervienen solamente los enlaces Cu-O3.

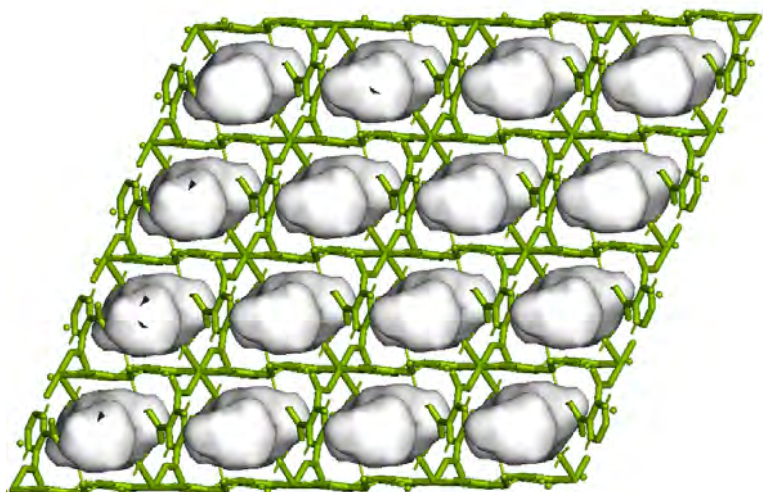


**Figura 3.30.** Vista de una capa del compuesto **BX2** formada por entrecruzamiento de cadenas de Cu-*Hbtec* y Cu-*bpa*.

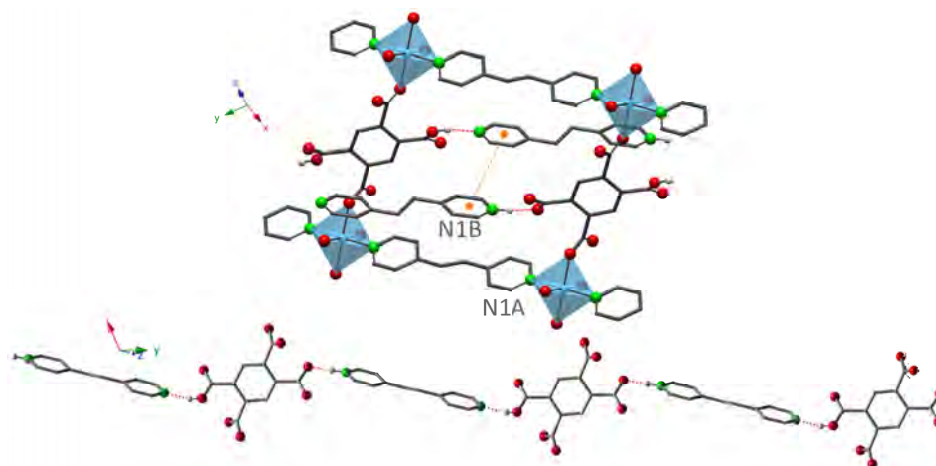
Las dos moléculas de agua se orientan hacia arriba y abajo del plano, con objeto de formar enlaces de hidrógeno con los oxígenos carboxílicos del ligando *Hbtec*, (O1W-H1WA...O1; O1W-H1WB...O4), lo que supone un reforzamiento de la estructura cristalina en la dirección de apilamiento de las capas. Las cadenas Cu-*bpa* y Cu-*Hbtec* forman una subred aniónica en la que existen canales a lo largo del eje *y*, donde se sitúa la especie catiónica *Hbpa* (Figura 3.31).

El catión *Hbpa* aparece formando una secuencia infinita de enlaces de hidrógeno con el *Hbtec* (N1B-H1B...O2; O2-H2...N1B), de tal manera que "hilvana" sucesivas capas a lo largo

de la dirección [021] (Figura 3.32). Se establecen estos dos tipos de enlace, ya que tanto el O2 del ligando policarboxílico, como el N1B del ligando bipyridínico están protonados con un factor de ocupación del 50%. Estas capas establecen, además, interacciones entre anillos aromáticos del tipo  $\pi$ - $\pi$  (N1A $\cdots$ N1B), y del tipo T (C1 $\cdots$ N1B), (Figura 3.33). Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 3.15.

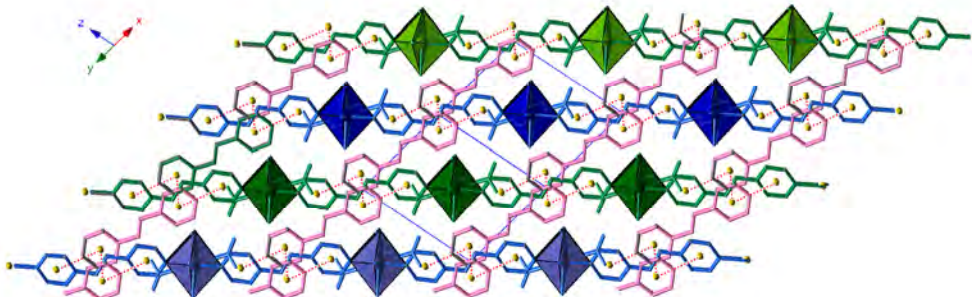


**Figura 3.31.** Vista PyMOL<sup>50</sup> de la subred aniónica formada por las capas del ión Cu(II) y los ligandos *bpa* y *Hbtec*, y las cavidades donde se situarían los cationes *Hbpa*.



**Figura 3.32.** Detalle de la cadena *Hbpa*...*Hbtec* formada por enlaces de hidrógeno N1B $\cdots$ O2.

<sup>50</sup> Schrodinger, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.2.



**Figura 3.33.** Vista de las diferentes capas apiladas en el plano (111) estableciendo interacciones entre los anillos aromáticos N1A...N1B de los ligandos piridínicos. En color rosa se visibilizan los cationes *Hbpa*, cruzando las capas a lo largo de la dirección [021].

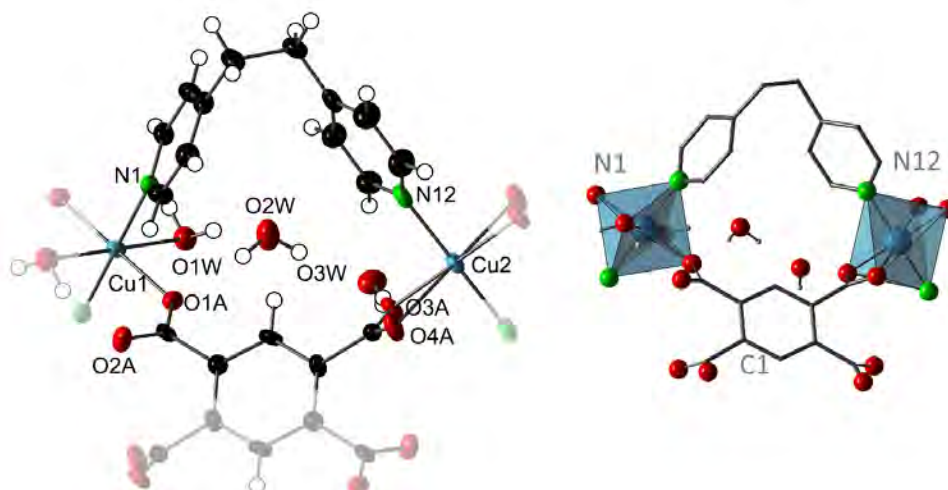
**Tabla 3.15.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BX2**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O1 <sup>i</sup>	2.737(3)	176(8)	C2A-H2A...O4	3.410(3)	146
O1W-H1WB...O4 <sup>ii</sup>	2.656(3)	163(3)	C2B-H2B...O1W <sup>iii</sup>	3.188(3)	131
N1B-H1B...O2	2.565(2)	174(5)	C6A-H6A...O1W	3.064(3)	112
O2-H2...N1B	2.565(2)	164(7)			
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1A-CgN1B <sup>ii</sup>	4.461(2)	21.0(1)	3.466(1)	3.717(1)	
CgN1B-CgN1A <sup>ii</sup>	4.461(2)	21.0(1)	3.716(1)	3.467(1)	
CgN1B-CgN1B <sup>iv</sup>	4.528(2)	0.0(1)	3.246(1)	3.246(1)	3.157
CgC1-CgN1B <sup>v</sup>	5.012(2)	77.3(1)	1.6277(8)	4.793(1)	

Códigos de simetría: (i) 1-x,2-y,1-z; (ii) -x,2-y,1-z; (iii) x, y,1+z; (iv) -x,2-y,2-z; (v) x, -1+y, z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; ; i/j = **N1B**: N1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; i/j = **C1**: C1, C2, C3, C4, C5, C6 (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 3.18 y 3.21).

### Compuesto **BX3**

La unidad asimétrica del compuesto **BX3** con fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})_2(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ , está constituida por dos átomos de cobre en posición especial, un ligando *bpa* con conformación gauche, medio ligando *btec* centrosimétrico y 3 moléculas de agua, una de ellas de coordinación y las otras dos de cristalización (Figura 3.34). Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.16.



**Figura 3.34.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) del compuesto **BX3** con la unidad asimétrica resaltada, junto con su nomenclatura, y vista mixta (poliedro/bolas y palos) del mismo, con la nomenclatura de los anillos aromáticos.

**Tabla 3.16.** Distancias (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **BX3**.

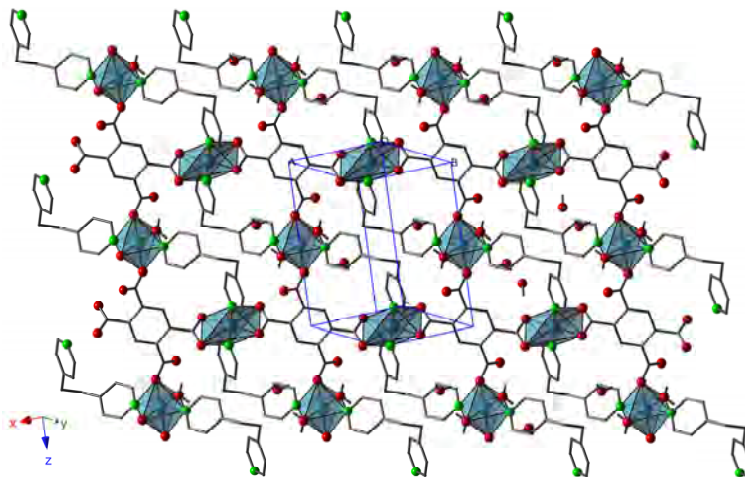
Distancias de enlace(Å)				Ángulos de enlace(°)			
Cu1-N1	2.022(2)	Cu2-N12	2.009(2)	N1-Cu1-O1A	87.62(8)	O3A-Cu2-O4A	57.48(7)
Cu1-N1 <sup>i</sup>	2.022(2)	Cu2-N12 <sup>ii</sup>	2.009(2)	O1A-Cu1-N1 <sup>i</sup>	92.38(8)	O4A-Cu2-O3A <sup>ii</sup>	122.52(7)
Cu1-O1A <sup>i</sup>	2.006(2)	Cu2-O3A	1.987(2)	N1 <sup>i</sup> -Cu1-O1A <sup>i</sup>	87.62(8)	O3A <sup>ii</sup> -Cu2-O4A <sup>ii</sup>	57.48(7)
Cu1-O1A	2.006(2)	Cu2-O3A <sup>ii</sup>	1.987(2)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-N1	92.38(8)	O4A <sup>ii</sup> -Cu2-O3A	122.52(7)
Cu1-O1W	2.530(2)	Cu2-O4A	2.518(2)	O1W-Cu1-N1	85.49(8)	N12-Cu2-O3A	89.94(9)
Cu1-O1W <sup>i</sup>	2.530(2)	Cu2-O4A <sup>ii</sup>	2.518(2)	O1W-Cu1-N1 <sup>i</sup>	94.51(8)	N12-Cu2-O3A <sup>ii</sup>	90.06(9)
Distorsión de los poliedros de coordinación							
				OC-6		TPR-6	
<b>Cu1</b>				1.379		17.291	
<b>Cu2</b>				6.624		18.136	

Códigos de simetría (i)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (ii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (iii)  $-x+2, -y, -z+2$ . OC-6 = octaedro y TPR-6 = prisma trigonal.

El entorno de coordinación del Cu1, es octaédrico, con un cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$ , encontrándose en el plano ecuatorial dos nitrógenos piridínicos, en *trans*, de sendos ligandos *bpa* y, dos oxígenos carboxilato. Las posiciones axiales están ocupadas por dos moléculas de agua con a una distancia de 2.53 Å. El entorno de coordinación del Cu2 es octaédrico fuertemente distorsionado, y está formado por dos N en *trans* de dos ligandos *bpa*, y cuatro oxígenos de dos grupos carboxilato, que presentan un modo de coordinación bidentado. Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.16.

La estructura cristalina de **BX3** tiene un marcado carácter bidimensional, formando capas paralelas al plano (110). Estas capas están constituidas por cadenas en zigzag de  $\text{Cu-bpa}$ , con una disposición L2 (Figura 3.35) que discurren a lo largo de la dirección (1 -1 -1) y conectadas por medio de los aniones *btec*, que se unen, cada uno, a cuatro centros

metálicos y discurren a lo largo de la dirección  $[1 -1 0]$ . Las capas se apilan a lo largo de la dirección  $[110]$ , y se conectan entre sí a través de enlaces de hidrógeno que implican a las moléculas de agua e interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos de diferentes capas ( $N1 \cdots N1$ ) y de tipo T ( $C1 \cdots N12$ ) (Figura 3.36). Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se muestran en la Tabla 3.17.



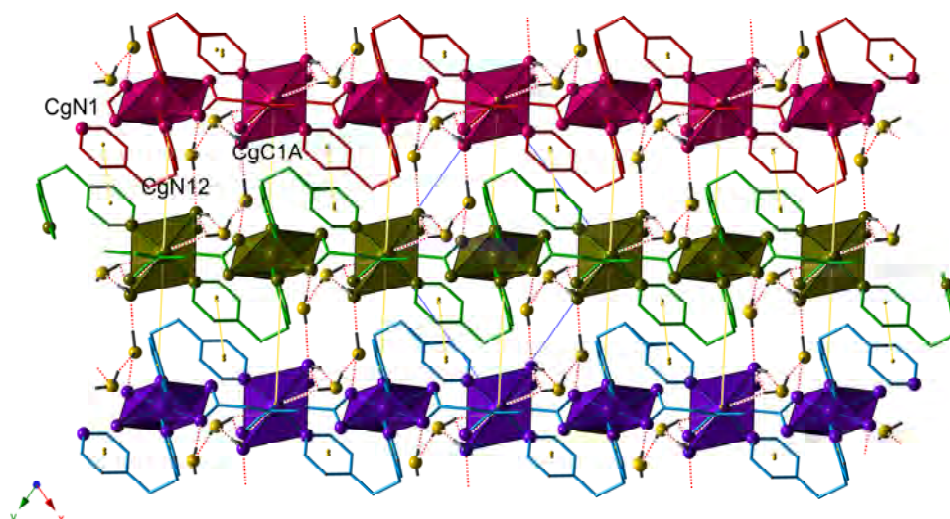
**Figura 3.35.** Vista de una capa del compuesto **BX3** constituida por cadenas en zigzag *Cu-bpa* y conectadas por el ligando *btec*.

**Tabla 3.17.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BX3**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O2W <sup>i</sup>	2.696(3)	161(3)	C5-H5...O4A <sup>iii</sup>	3.207(4)	127
O1W-H1WB...O2A	2.651(3)	157(5)	C6-H6...O1A	2.939(4)	103
O2W-H2WA...O1A	2.906(3)	170(5)	C11-H11...O3A	3.006(4)	108
O2W-H2WB...O3W	2.750(4)	174(5)			
O3W-H3WA...O1W <sup>ii</sup>	2.784(4)	173(4)			
O3W-H3WB...O3A	2.759(3)	158(5)			
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1->CgN1 <sup>iv</sup>	4.094(2)	0.0(2)	3.539(2)	3.539(1)	2.060
CgC1A->CgN12 <sup>vi</sup>	5.394(2)	70.2(2)	1.781(1)	5.264(1)	

Códigos de simetría: (i) 2-x, -y, 1-z; (ii) x, 1+y, z; (iii) 1-x, -y, 2-z; (iv) 1-x, -y, 1-z; (v) 1-x, 1-y, 1-z; (vi) 1+x, y, z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j **N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j **N12**: C9, C10, C11, N12, C13, C14; i/j **C1A**: C1A, C2A, C3A, C1A\_c, C2A\_c, C3A\_c (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 3.34).



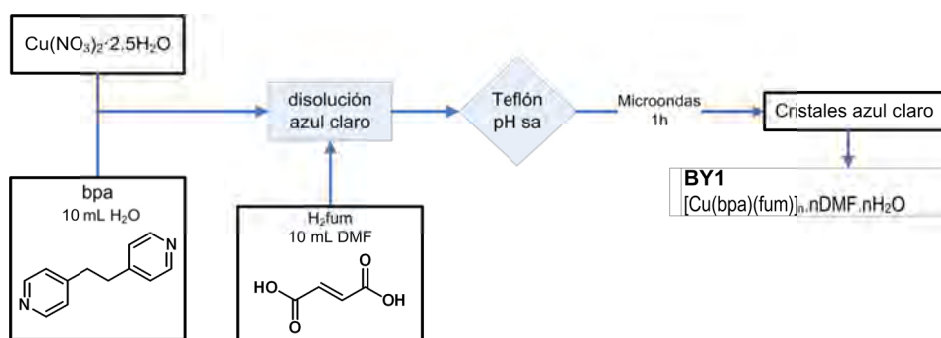


**Figura 3.36.** Vista de una capa del compuesto **BX3** formada por el ligando *bpa* en zigzag y conectada por el ligando *btec*.

Las cavidades del entramado, con un valor del 8,8% del volumen total, es donde se sitúan las moléculas de agua de cristalización (OW2), cuya eliminación proporcionaría potencial porosidad a la estructura cristalina.

### 3.6.2. Compuesto BY1

En este apartado se describe el compuesto obtenido a partir de la combinación del ion Cu(II) y los ligandos *bpa* y *H<sub>2</sub>fum*, según el procedimiento mostrado en el siguiente esquema:



**Esquema 3.3.** Procedimiento de síntesis empleado para la preparación del compuesto **BY1**.

#### Compuesto BY1

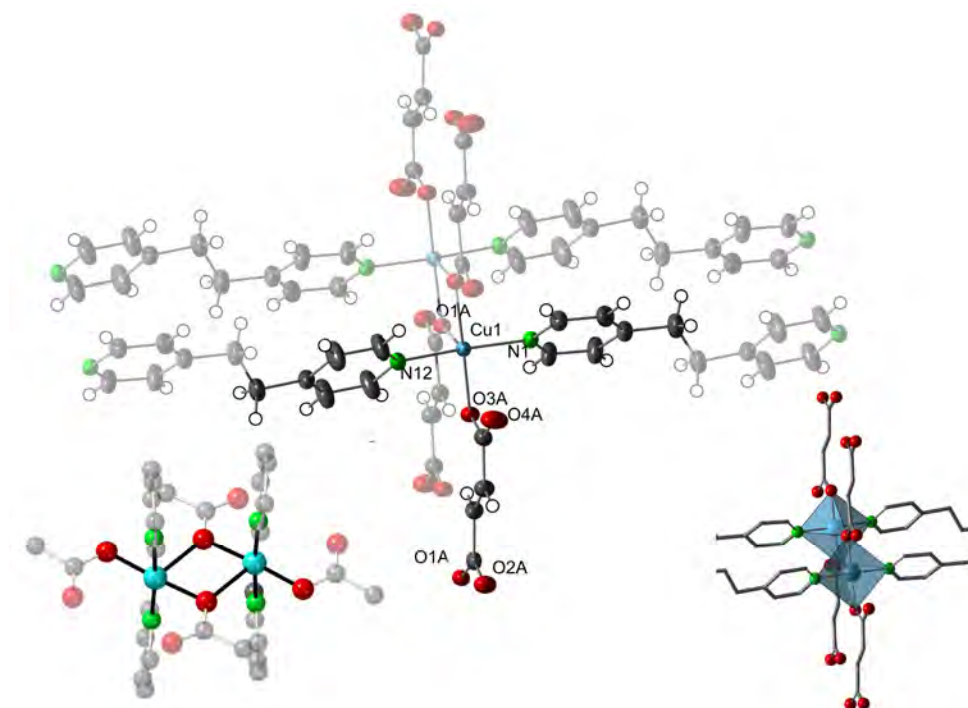
La síntesis asistida por microondas de una disolución del ion Cu(II) junto con los ligandos *bpa* y *H<sub>2</sub>fum* en una mezcla H<sub>2</sub>O/DMF, conducen a la formación de un nuevo compuesto extendido, **BY1**, con fórmula [Cu(*bpa*)(*fum*)]<sub>n</sub>·nDMF·nH<sub>2</sub>O. Los datos cristalográficos, las condiciones de registro y refinamiento de dicho compuesto se muestran en la Tabla 3.18.

**Tabla 3.18.** Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y resultados del refinamiento estructural del compuesto **BY1**.

Datos físicos y cristalográficos		Condiciones de registro	
Fórmula	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> CuN <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	λ (Kα), Å	1.54184
MM (g mol <sup>-1</sup> )	452.94	Temperatura (K)	150.0(1)
S.C.	Monoclínico	Intervalo de Θ (°)	4.27, 74.41
G.E. (n°)	C 2/c (15)	Intervalo h, k, l	-13 ≤ h ≤ 20
a (Å)	16.5273(3)		-16 ≤ k ≤ 16
b (Å)	13.3323(2)		-21 ≤ l ≤ 21
c (Å)	17.7994(3)	Refl. medidas	15648
α (°)	90.00	Refl indep. (R(int))	3926 (0.04)
β (°)	96.283(2)	Refl. observ. [I>2σ(I)]	3277
γ (°)	90.00	Parámetros/Restric.	304/2
V(Å <sup>3</sup> )	3898.5(1)	R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0354
Z	8	wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0881
F (000)	1880	R <sub>1</sub> [Todas]	0.0457
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.957	wR <sub>2</sub> [Todas]	0.0945
Dx (g cm <sup>-3</sup> )	1.543	GoF	1.033
Morfología	Prismático	Max. y min. e.Å <sup>-3</sup>	0.509, -0.313
Color	Azul		
Tamaño	0.18x0.07x0.04		

$$R_1 = \frac{\sum |F_o| \left| |F_o| - |F_c| \right|}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

La unidad asimétrica del compuesto **BY1** contiene un dímero centrosimétrico de Cu(II), una molécula de cada uno de los ligandos *bpa* y *fum*, una molécula de DMF de cristalización, desordenada en dos posiciones, y una molécula de agua. El entorno de coordinación de cada cobre es pentacoordinado, CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una geometría de pirámide de base cuadrada o monovacante octaédrica. Las posiciones basales las ocupan sendos nitrógenos de dos ligandos *bpa* y dos oxígenos de dos ligandos fumarato. Uno de ellos (O1A), actúa de puente con el otro ion Cu(II) de forma asimétrica, de tal manera que, si de un cobre es la posición basal, del otro cobre es la posición apical, y los poliedros comparten la arista O1A-O1A', tal y como se muestra en la Figura 3.37. Las distancias y ángulos de enlace del centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se muestran en la Tabla 3.19.



**Figura 3.37.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) del dímero  $\{\text{Cu}_2(\text{bpa})_4(\text{fum})_4\}$  del compuesto **BY1**, junto con su nomenclatura. A la izquierda, detalle del puente con la arista O1A-O1A'. A la derecha, vista mixta (poliedro/bolas y palos).

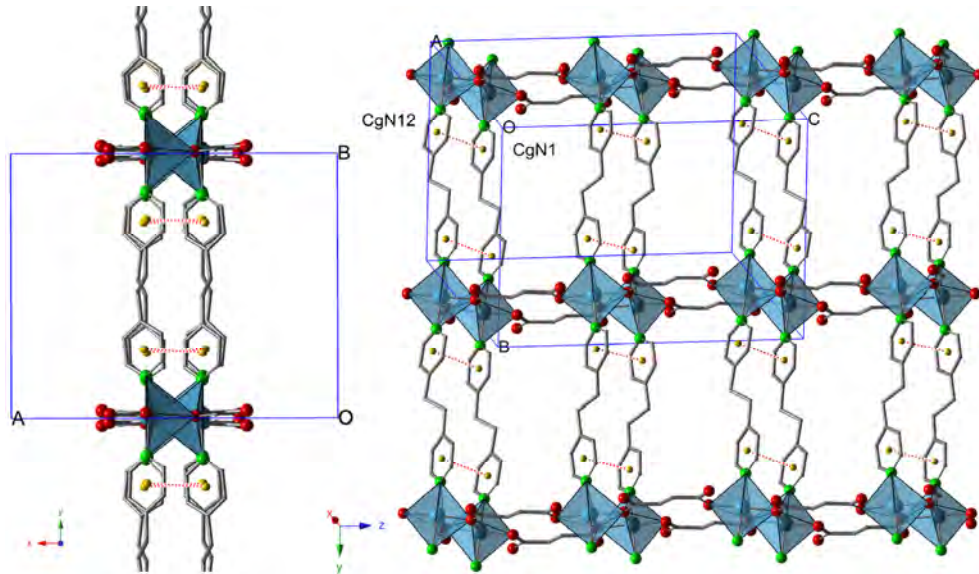
**Tabla 3.19.** Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación de los centros metálicos en el compuesto **BY1**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Cu1-N1	2.008(2)	O1A-Cu1-N1	90.98(6)	O1A-Cu1-O1A <sup>i</sup>	79.47(6)
Cu1-N12 <sup>iii</sup>	2.016(2)	N1-Cu1-O3A <sup>ii</sup>	89.81(7)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-N1	92.58(6)
Cu1-O3A <sup>ii</sup>	1.959(1)	O3A <sup>ii</sup> -Cu1-N12 <sup>iii</sup>	88.11(7)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-O3A <sup>ii</sup>	97.02(6)
Cu1-O1A	1.984(1)	N12 <sup>iii</sup> -Cu1-O1A	91.41(6)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-N12 <sup>iii</sup>	92.89(6)
Cu1-O1A <sup>i</sup>	2.388(1)				
Distorsión de los poliedros de coordinación					
	vOC-5	TBPY-5	SPY-5		
<b>Cu1</b>	1.027	5.474	1.439		

Códigos de simetría (i)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+2, z+1/2$ ; (iii)  $x, y+1, z$ . vOC-5= vacante octaédrica; TBPY-5 = bipirámide trigonal; SPY-5 = pirámide de base cuadrada.

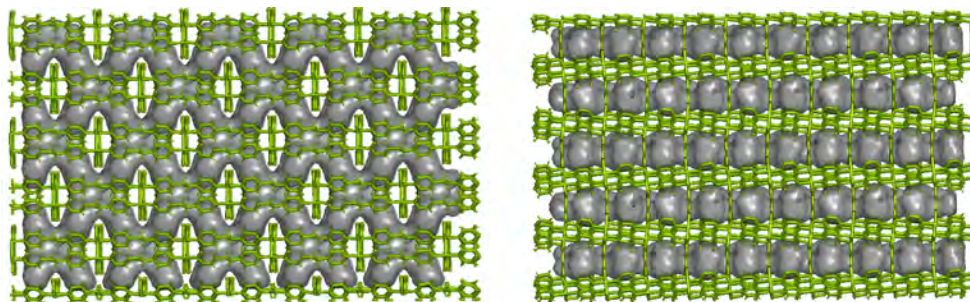
La estructura tiene un carácter netamente bidimensional, donde las capas estarían formadas por dobles cadenas de dímeros conectados por los ligandos fumarato, que discurren a lo largo del eje  $z$ . Cada cadena se conecta a las adyacentes a través de los ligandos *bpa*, de tal manera que se forma una doble capa paralela al plano  $yz$ . Entre los ligandos *bpa* que conectan dímeros adyacentes, se establecen interacciones de anillos de tipo  $\pi$ - $\pi$  (N1 $\cdots$ N12) (Figura 3.38). Asimismo, existen dos enlaces de hidrógeno entre cada par de ligandos *fum* que conectan dímeros adyacentes (C2-H2 $\cdots$ O3A). Los valores de

distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones entre anillos se recogen en la Tabla 3.20.



**Figura 3.38.** Vista de las capas dobles en el compuesto **BY1**, formadas por los dímeros metálicos, enlazados a lo largo del eje *z* por ligandos *fum* y, a lo largo del eje *y*, por ligandos *bpa*. Las moléculas de DMF y H<sub>2</sub>O de cristalización se han omitido para mayor claridad.

Estas capas se apilan alternadamente a lo largo del eje *x*, formando canales que se entrecruzan en el plano *xy* y es donde se alojan las moléculas de agua y DMF (Figura 3.39).



**Figura 3.39.** Vista PyMOL<sup>50</sup> de los huecos intersticiales en el compuesto **BY1**, (a la izquierda la vista en el plano *xy* y, a la derecha, en el *yz*) en los cuales se situarían las moléculas de agua y DMF de cristalización.

**Tabla 3.20.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BY1**.

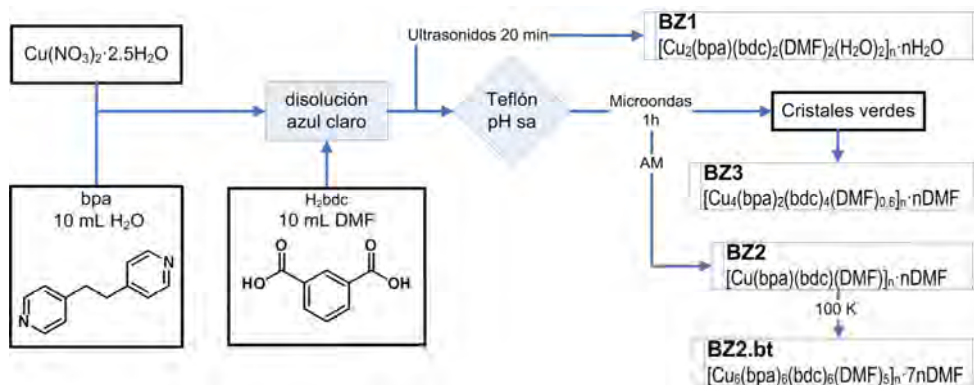
Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O4A	2.856(3)	166(6)	C2-H2...O2A	3.293(3)	143
O1W-H1WB...O1S1	3.007(6)	126(5)	C2A-H2A...O3A <sup>i</sup>	3.324(3)	150
O1W-H1WB...O1S2	2.600(1)	164(6)	C11-H11...O2A <sup>ii</sup>	3.251(3)	143
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgN1-CgN1 <sup>iii</sup>	5.188(1)	0.0(1)	2.6358(9)	2.636(9)	4.468
CgN1-CgN12 <sup>iv</sup>	3.720(1)	7.8(1)	3.6546(9)	3.600(1)	0.940
Interacciones C-H/π					
Y-H...Cgi	DCH	DCY	δ	α	
C5S-H5SA...CgN1 <sup>iii</sup>	2.85	3.422(5)	4.06	119	
C2S2-H2S2...CgN1 <sup>iii</sup>	2.98	3.81(2)	17.31	150	
C4S2-H4SF...CgN12 <sup>v</sup>	2.78	3.54(2)	18.34	137	

Códigos de simetría: (i) x, -1+y, z; (ii) 1-x, y, 1/2-z1/2-; (iii) x, 3/2-y, 1-z; (iv) 1-x, 1-y, 1-z; (v) x, 1-y, -1/2+z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1**: N1, C2, C3, C4, C5, C6; i/j = **N12**: C9, C10, C11, N12, C13, C14 (nomenclatura semejante a la empleada en las Figuras 3.37 y 3.38).

Dichos canales ocupan un 16% del volumen total, en donde las moléculas de disolvente forman enlaces de hidrógeno (O1W-H1WA...O4A) e interacciones con los anillos aromáticos (C5S-H5SA...CgN1, C2S2-H2S2...CgN1, C4S2-H4SF...CgN12), reforzando el entramado.

### 3.6.3. Compuestos BZn

En este apartado se describen los compuestos obtenidos a partir de la combinación del ion Cu(II) y los ligandos *bpa* y *H<sub>2</sub>bdc*, según los procedimientos mostrados en el siguiente esquema:



**Esquema 3.4.** Procedimientos sintéticos empleados en la preparación de los compuestos **BZn** (AM= aguas madres; sa = sin ajustar).

La adición de una disolución del ligando *H<sub>2</sub>bdc* sobre una disolución acuosa del ion Cu(II) con el ligando *bpa*, para su posterior tratamiento con ultrasonidos de la disolución resultante, conduce a la formación del compuesto **BZ1**, tras una semana de evaporación

lenta. Su calentamiento con microondas, conduce a la formación de cristales del compuesto **BZ3** y, tras una semana de evaporación lenta de las aguas madres, a la formación del compuesto **BZ2** (Tabla 3.21).

**Tabla 3.21.** Parámetros cristalográficos, condiciones de la toma de intensidades y resultados del refinamiento estructural de los compuestos **BZ1**, **BZ2**, **BZ2.bt** y **BZ3**.

Datos físicos y cristalográficos				
	BZ1	BZ2	BZ2.bt	BZ3
Fórmula	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>21</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>156</sub> H <sub>180</sub> Cu <sub>6</sub> N <sub>24</sub> O <sub>36</sub>	C <sub>59.75</sub> H <sub>48.75</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>5.25</sub> O <sub>17.25</sub>
MM (gmol <sup>-1</sup> )	839.78	548.50	3348.48	1370.45
S.C.	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
G.E. (n°)	C 2/c (15)	C 2/c (15)	P $\bar{1}$ (2)	P 2 <sub>1</sub> /c (14)
a (Å)	28.350(11)	17.7094(5)	19.3829(4)	16.7286(2)
b (Å)	12.6250(14)	19.0309(4)	20.5298(5)	19.0197(2)
c (Å)	16.642(7)	16.6466(4)	22.1287(5)	19.7148(2)
α (°)	90.00	90.00	99.628(2)	90.00
β (°)	141.00(8)	100.314(3)	114.714(2)	110.463 (1)
γ (°)	90.00	90.00	91.692(2)	90.00
V(Å <sup>3</sup> )	3749(2)	5519.7(2)	7837.6(3)	5876.9 (1)
Z	4	8	2	4
F (000)	1736	2256	3492	2792
μ (mm <sup>-1</sup> )	1.203	0.836	0.884	2.276
Dx (gcm <sup>-3</sup> )	1.488	1.321	1.419	1.549
Morfología	Agujas	Prismática	Prismática	Placas
Color	Azul	Azul	Azul	Turquesa
Tamaño	0.46x0.07x0.05	0.67x0.33x0.15	0.67x0.33x0.15	0.19x0.12x0.03
Condiciones de registro				
λ (Kα), Å	0.71073	0.71073	0.71073	1.54184
Temperatura (K)	292.0(1)	294.0(2)	100.0(1)	100.0(1)
Intervalo de Θ (°)	1.98, 27.00	1.87, 25.43	2.29, 28.26	2.819, 76.38
Intervalo h, k, l	-35 ≤ h ≤ 35	-22 ≤ h ≤ 11	-20 ≤ h ≤ 24	-20 ≤ h ≤ 21
	-15 ≤ k ≤ 14,	-23 ≤ k ≤ 23	-25 ≤ k ≤ 25	-22 ≤ k ≤ 23
	-21 ≤ l ≤ 20	-20 ≤ l ≤ 20	-28 ≤ l ≤ 27	-21 ≤ l ≤ 24
Refl. medidas	11306	17687	59180	53648
Refl indep. (R(int))	4048 (0.09)	5583(0.05)	42762 (0.03)	12219(0.04)
Refl. observ. [I>2σ(I)]	2537	3974	31149	10515
Parámetros/Restric.	254/24	335/1	2023/0	852/21
R <sub>1</sub> [I>2σ(I)]	0.0656	0.0652	0.0963	0.0552
wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.1307	0.1691	0.2375	0.1522
R <sub>1</sub> [Todas]	0.1158	0.0911	0.1310	0.0643
wR <sub>2</sub> [Todas]	0.1596	0.1897	0.2693	0.1595
GoF	1.043	1.059	1.029	1.070
Max. y min. e.A <sup>-3</sup>	0.889, -0.914	0.562, -0.490	5.403, -1.800	1.468, -0.804

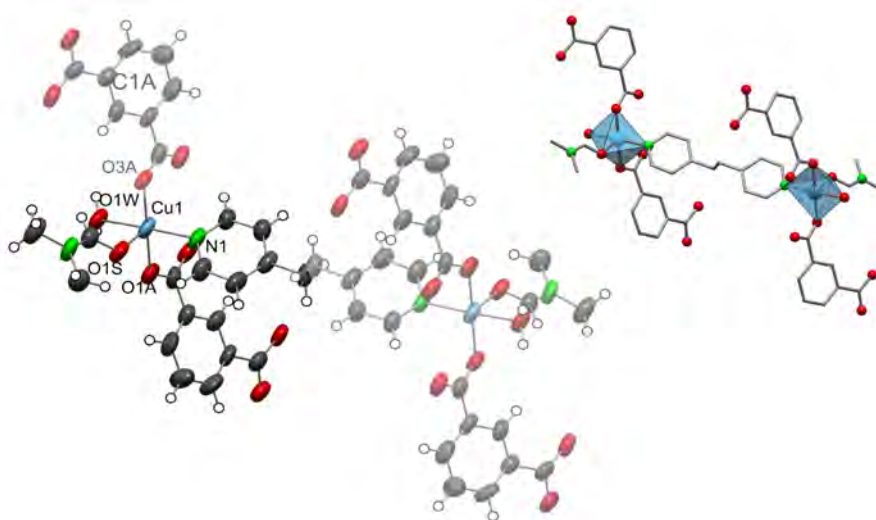
$$R_1 = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}, \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_o|^2}}$$

Los datos cristalográficos y condiciones de registro y refinamiento de los compuestos **BZ1**, **BZ2** y de su fase a baja temperatura **BZ2.bt**, y **BZ3** con fórmulas [Cu<sub>2</sub>(bpa)(bdc)<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>·nH<sub>2</sub>O, [Cu(bpa)(bdc)(DMF)]<sub>n</sub>·nDMF, [Cu<sub>6</sub>(bpa)<sub>6</sub>(bdc)<sub>6</sub>

$(\text{DMF})_5]_n \cdot 7n\text{DMF}$  y  $[\text{Cu}_4(\text{bpa})_2(\text{bdc})_4 (\text{DMF})_{0.25}]_n \cdot \text{DMF}$ , respectivamente, se muestran en la Tabla 3.21.

### Compuesto BZ1

La unidad asimétrica de este compuesto con fórmula  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{bdc})_2(\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , está formada por un único ion cobre(II), cristalográficamente independiente, un ligando *bdc*, medio ligando *bpa* centrosimétrico, una molécula de agua y una molécula de DMF, ambas de coordinación y, una molécula de agua de cristalización, situada sobre un eje binario (Figura 3.40). El ion Cu(II) presenta un entorno pentacoordinado,  $\text{CuNO}_4$ , con geometría de pirámide de base cuadrada o monovacante octaédrica. Las posiciones basales las ocupan un nitrógeno del ligando *bpa* y, tres oxígenos, de dos ligandos *bdc* y de una molécula de agua de coordinación. El oxígeno de una molécula de DMF ocupa la posición apical. Las distancias y ángulos de enlace de dicho centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se resumen en la Tabla 3.22.



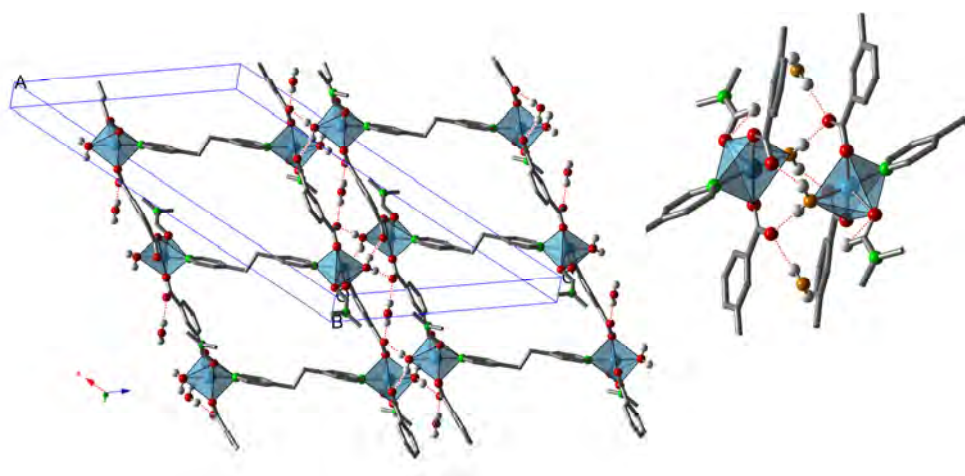
**Figura 3.40.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 75% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto **BZ1**, las moléculas de agua se han omitido por claridad. A la derecha, vista mixta (poliedros/bolas y palos) de **BZ1**.

La estructura del compuesto **BZ1** tiene un carácter monodimensional, donde los iones Cu(II) se unen a través de los grupos carboxilato de los ligandos *bdc* puente, a lo largo de la dirección  $[101]$ , formando cadenas. El ligando *bpa* enlaza con el ión Cu(II) de estas cadenas, a lo largo del eje  $y$ , dando lugar a cadenas en escalera, como se muestra en la Figura 3.41. Cada escalera se une a las adyacentes a través de una red de enlaces de hidrógeno, en los que intervienen tanto las moléculas de agua como los grupos carboxilato de ligando *bdc*, siguiendo la secuencia de enlaces  $\text{O4} \cdots \text{OW1} \cdots \text{O2A} \cdots \text{OW2} \cdots \text{O2A} \cdots \text{OW1} \cdots \text{O4}$ , a lo largo de la dirección de la cadena  $y$ , generando una capa de cadenas paralelas al plano (010).

**Tabla 3.22.** Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para los compuestos de coordinación de cobre (II) presentes en el compuesto **BZ1**.

Distancias de enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Cu1-N1	2.002(4)	O1A-Cu1-N1	86.9(2)	O1S-Cu1-O1A	94.7(2)
Cu1-O1A	1.967(4)	N1 <sup>i</sup> -Cu1-O3A	95.7(2)	O1S-Cu1-O3A <sup>i</sup>	91.2(2)
Cu1-O3A <sup>i</sup>	1.971(4)	O3A <sup>i</sup> -Cu1-O1W	87.8(2)	O1S-Cu1-O1W	90.6(1)
Cu1-O1W	1.967(4)	O1W-Cu1-O1A	89.4(2)	O1S-Cu1-N1	91.3(1)
Cu1-O1S	2.272(4)				
Distorsión de los poliedros de coordinación					
	vOC-5	TBPY-5	SPY-5		
<b>Cu1</b>	0.576	5.663	0.925		

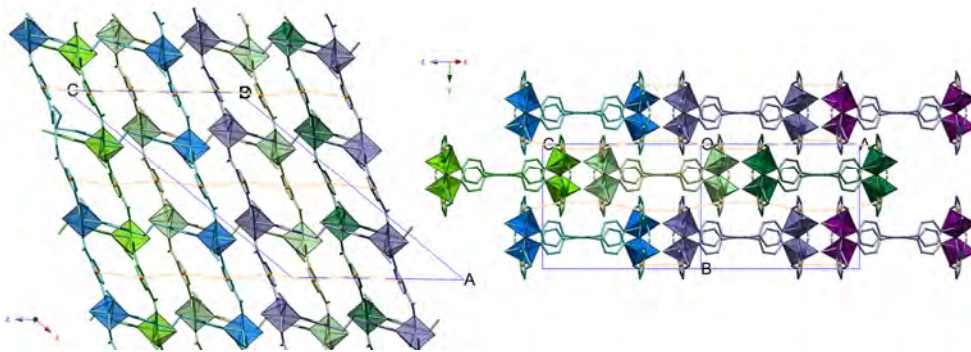
Código de simetría: (i) x, -y+1, z+1/2.; vOC-5= vacante octaédrica; TBPY-5 = bipirámide trigonal; SPY-5 = pirámide de base cuadrada.



**Figura 3.41.** Detalles de los enlaces de hidrógeno formados entre las cadenas y las moléculas de agua de hidratación en el compuesto **BZ1**.

Estas capas se apilan a lo largo del eje *y*, en una disposición alternada respecto a la capa anterior, tal y como se muestra en la Figura 3.42. Esta disposición permite una interacción  $\pi$ - $\pi$  consecutiva entre los anillos aromáticos equivalentes del ligando *bdc* (...C1A...C1A...C1A...) de las diferentes capas, a lo largo del eje *z*. Los valores numéricos de estos enlaces de hidrógeno junto con las interacciones  $\pi$ - $\pi$  se muestran en la Tabla 3.23.





**Figura 3.42.** Vista de las dobles cadenas (marcadas en diferentes colores) unidas a través de interacciones entre anillos de tipo  $\pi$ - $\pi$  (marcados con líneas discontinuas).

**Tabla 3.23.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en los compuestos **BZ1**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O2A	2.642(8)	173(8)	C2-H2...O4A	3.160(1)	144.00
O1W-H1WB...O4A	2.652(5)	157(7)	C3-H3...O1S	3.340(8)	136.00
O2W-H2W...O2A	2.916(5)	178(7)	C4S-H4SB...O3A	3.440(7)	171.00
			C5-H5...O4A	3.219(9)	147.00
			C6-H6...O1S	3.100(1)	118.00
			C5S-H5SA...O2W	3.461(8)	167.00
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgC1A-CgC1A	4.002(5)	15.36	3.786	3.785	
CgC1A-CgC1A	4.454(5)	0.02	3.610	3.610	2.609

Códigos de simetría: (i) 1-x,y,3/2-z, (ii) 1-x,2-y,1-z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **N1A**: N1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; i/j = **C1A**: C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A (nomenclatura semejante a la empleada en la Figura 3.40).

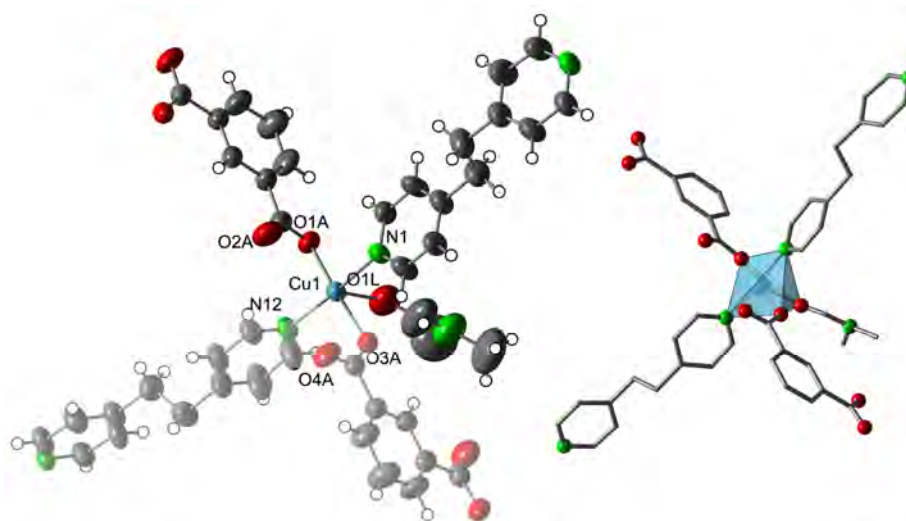
### Compuestos **BZ2** y **BZ2.bt**

La unidad asimétrica del compuesto **BZ2** está constituida por un ion Cu(II), un ligando *bpa*, un ligando *bdc* y tres moléculas de DMF, estando una de ellas coordinada al átomo de cobre y otras dos moléculas de cristalización, que al situarse sobre un eje binario que atraviesa sus heteroátomos, presentan desorden en los átomos de carbono y cuentan para la fórmula del compuesto como una sola molécula de solvatación, de modo que el cobre presenta un entorno de coordinación pentacoordinado, de pirámide de base cuadrada, CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las posiciones basales están ocupadas por dos átomos de nitrógeno de sendos ligandos puente *bpa*, y por dos oxígenos de los grupos carboxilato de otros dos ligandos puente *bdc*; mientras que la posición apical corresponde a una molécula de DMF (Figura 3.43).

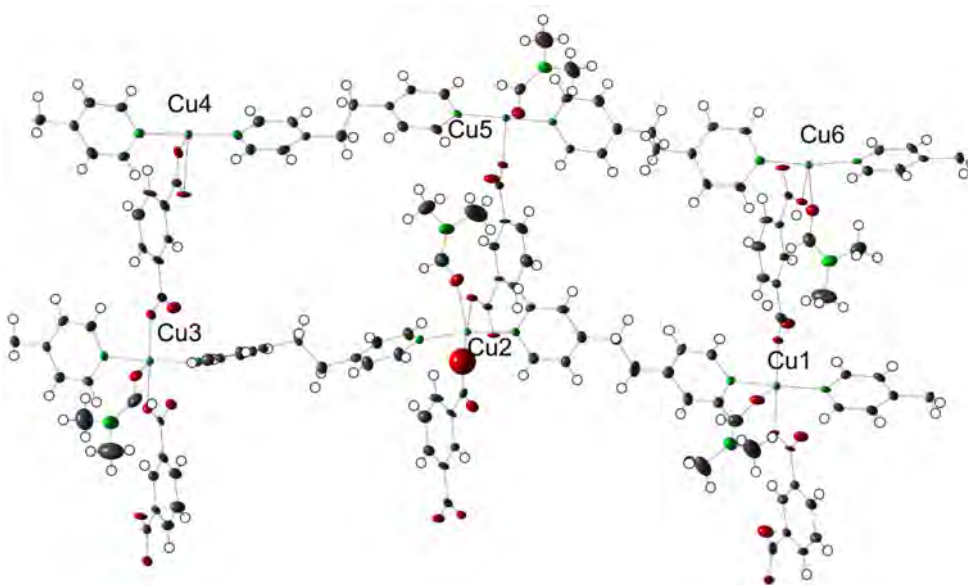
Sin embargo, el compuesto **BZ2.bt** presenta una unidad asimétrica con seis veces el contenido de la fase medida a temperatura ambiente. Es decir, contiene: 6 iones cobre(II), 6

ligandos *bpa*, 6 ligandos *bdc*, 12 moléculas de DMF, cristalográficamente independientes, de las cuales cinco son de coordinación y siete de cristalización.(Figura 3.44).

Las distancias y ángulos de enlace de cada centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro de coordinación de estos compuestos, se recogen en la Tabla 3.24.



**Figura 3.43.** A la izquierda, vista de ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica junto con la nomenclatura de los átomos de Cu, O y N; y a la derecha, vista mixta (poliedro/bolas y palos) del compuesto **BZ2**. Las moléculas de disolvente no coordinadas se han omitido para mayor claridad.



**Figura 3.44.** Vista de ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 60% de probabilidad) del compuesto **BZ2.bt**, junto con la nomenclatura de los centros metálicos. Las moléculas de disolvente no coordinadas se han omitido para mayor claridad.

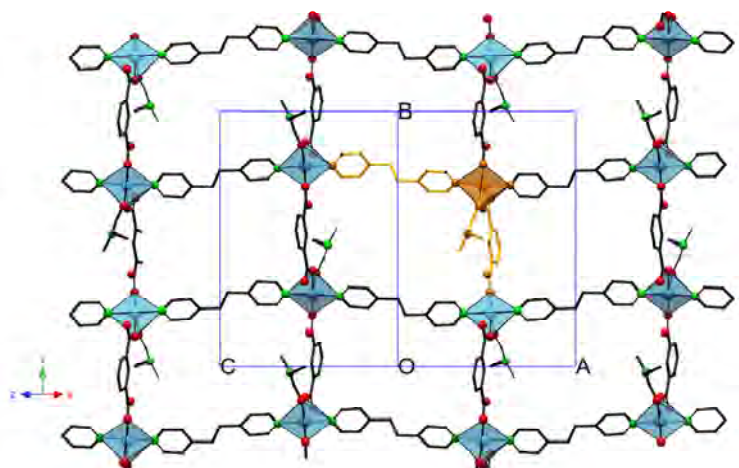
**Tabla 3.24.** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) y medidas de forma de los poliedros de coordinación CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentes en el compuesto **BZ2** y en su fase de baja temperatura **BZ2.bt**.

Distancias de enlace (Å)							
	BZ2	BZ2.bt					
	Cu1	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4	Cu5	Cu6
Cu-N1	2.036(3)	2.043(5)	2.020(5)	2.058(5)	2.037(5)	2.022(5)	2.049(5)
Cu-N12	2.012(3)	2.000(5)	1.999(5)	2.022(5)	2.022(5)	2.004(5)	2.004(5)
Cu-Oa <sup>i</sup>	1.927(3)	1.935(4)	1.937(4)	1.927(4)	1.928(4)	1.958(4)	1.932(4)
Cu-Ob <sup>i*</sup>	1.932(3)	1.938(4)	1.946(4)	1.935(4)	1.961(4)	1.936(4)	1.945(4)
Cu-O1L <sup>*</sup>	2.604(6)	2.398(5)	2.539(5)	2.619(6)	2.468(4)	2.381(5)	2.435(5)
Ángulos de enlace (°)							
Oa <sup>i</sup> -Cu1-N1	91.3(1)	91.5(2)	90.1(2)	92.7(2)	90.8(2)	90.4(2)	92.0(2)
N1-Cu1-Ob	91.6(1)	91.8(2)	92.2(2)	90.8(2)	93.6(2)	91.7(2)	91.3(2)
Ob-Cu1-N12	89.0(1)	90.5(2)	90.8(2)	86.4(2)	87.7(2)	90.2(2)	88.3(2)
N12-Cu1-Oa <sup>i</sup>	90.2(1)	89.5(2)	88.0(2)	92.1(2)	87.9(2)	90.1(2)	89.9(2)
O1L-Cu1-Oa <sup>i</sup>	90.4(1)	80.1(2)	78.3(2)	78.6(2)	122.3(2)	79.8(2)	88.3(2)
O1L-Cu1-N1	93.0(2)	91.8(2)	96.1(2)	104.1(2)	92.3(2)	99.3(2)	98.0(2)
O1L-Cu1-Ob	78.1(1)	88.7(2)	95.0(2)	92.5(2)	59.1(2)	89.1(2)	84.8(2)
O1L-Cu1-N12	97.4(2)	90.5(2)	94.3(2)	89.2(2)	88.9(2)	92.9(2)	93.9(2)
Distorsión de los poliedros de coordinación							
vOC-5	2.245	2.072	1.918	2.677	4.872	1.243	1.691
TBPY-5	3.951	3.016	4.378	4.106	10.144	3.796	3.570
SPY-5	2.013	2.118	1.700	2.201	5.335	1.392	1.886

Códigos de simetría para el compuesto **BZ2**:(i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; y **BZ2.bt**:(i)  $x-1, y, z$ ; vOC-5 = vacante octaédrica; TBPY-5 = bipirámide trigonal; SPY-5 = pirámide de base cuadrada; JTBPY-5 = pirámide pentagonal de Johnson. Oa, Ob: oxígeno carboxilato; Cu1(O1G, O1L), Cu2(O1J, O1M), Cu3(O1K, O1N), Cu4(O3K, O3N, O4N\*), Cu5(O3J, O3M), Cu6(O3G, O3L). \*en sustitución del O1L, que no existe.

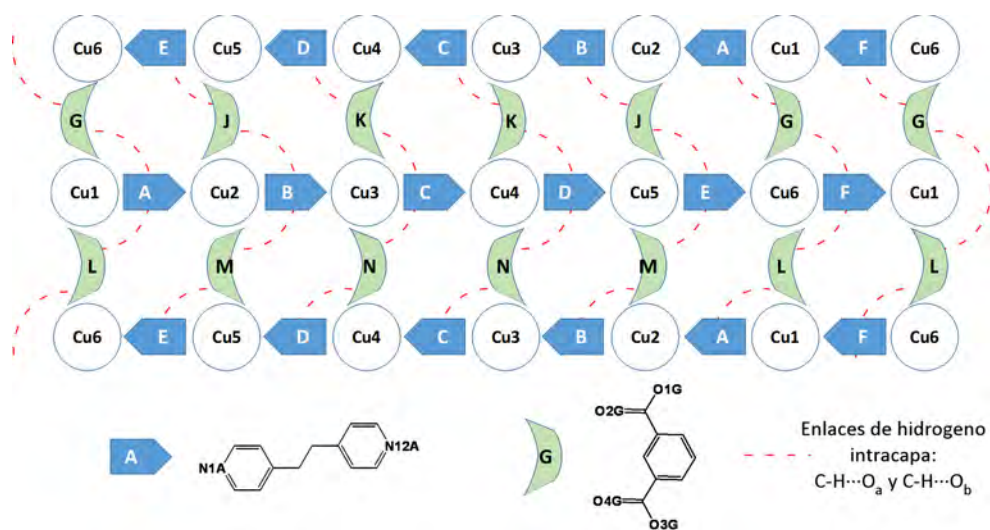
Ambas estructuras tienen un carácter bidimensional, ya que están formadas por capas paralelas al plano (101), donde los iones Cu(II) se unen a través de los grupos carboxilato de los ligandos *bdc* puente, a lo largo de la dirección [010] y, el ligando *bpa*, conecta los iones Cu(II) a lo largo de la dirección [10-1]. Conviene destacar que, en cada capa, los ligandos *bpa* se sitúan todos al mismo nivel, mientras que los ligandos *bdc*, debido a la sustitución en *meta* de los grupos carboxilato, ondulan por arriba y por debajo de ese nivel, obligando a las moléculas de DMF coordinadas a orientarse hacia el exterior, con un ángulo de 50° con el plano (Figura 3.45).

Entre estas capas, se encuentran dispuestas las moléculas de disolvente, donde el oxígeno establece enlaces de hidrógeno de tipo C-H...O con los hidrógenos aromáticos de los ligandos piridínicos de capas adyacentes.



**Figura 3.45.** Vista de una capa del compuesto **BZ2** formada por los iones Cu(II), los ligandos *bpa* y *bdc*, y la molécula de DMF. La unidad asimétrica se indica en color naranja. Las moléculas de DMF de cristalización se han omitido para mayor claridad.

La fase a baja temperatura presenta doce enlaces equivalentes a los intracapa presentes en el **BZ2**, ( $\text{C-H}\cdots\text{O}_a$ ,  $\text{C-H}\cdots\text{O}_b$ ), disponiéndose los ligandos tal y como se muestra en la Figura 3.46. Los valores de las distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno intracapa equivalentes entre ambas estructuras, junto con las interacciones entre anillos descritas, se muestran en la Tabla 3.25, mientras que los demás enlaces de hidrógeno se recogen en la Tabla B.13.



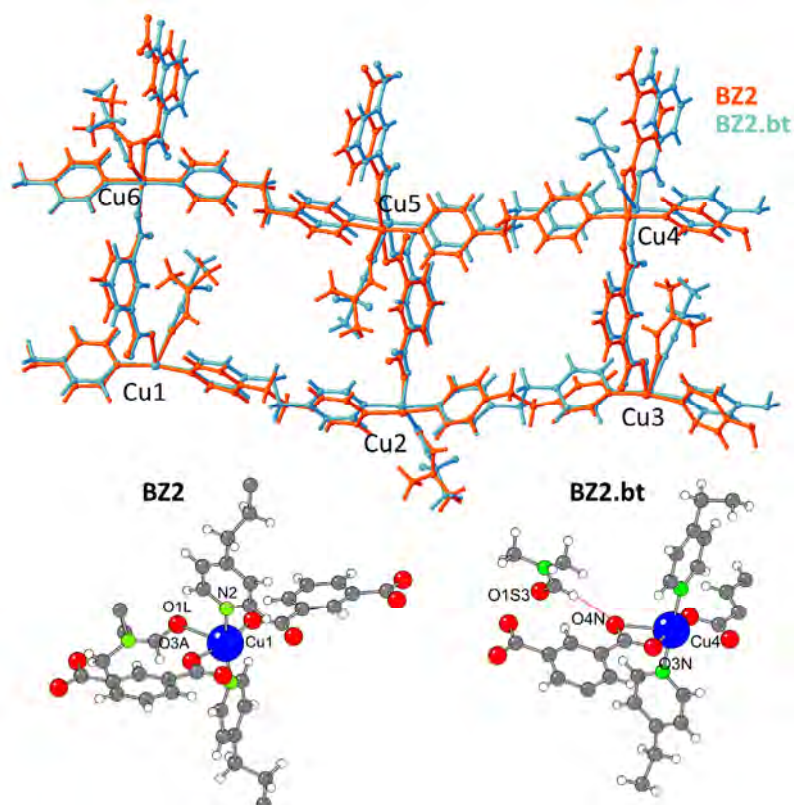
**Figura 3.46.** Esquema de la disposición de los ligandos, centros metálicos y enlaces de hidrógeno en el compuesto **BZ2.bt**.

**Tabla 3.25.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en los compuestos **BZ2** y **BZ2.bt**.

Enlaces de hidrógeno									
<b>BZ2</b>			<b>BZ2.bt</b>						
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A	
<b>Enlaces de hidrógeno intracapa</b>									
O <sub>a</sub>	C6-H6...O1A <sup>iv</sup>	2.907(5)	118.1	Cu1			Cu4		
				C6A-H6A...O1G	2.985(7)	112.6	C6D-H6D...O3N	2.972(8)	119.9
				Cu2			Cu5		
				C6B-H6B...O1M <sup>i</sup>	2.999(7)	114.8	C6E-H6E...O3J	3.004(7)	112.8
O <sub>b</sub>	C2-H2...O3A	2.984(5)	112.6	Cu1			Cu4		
				C2A-H2A...O1L <sup>i</sup>	2.942(7)	116.6	C2D-H2D...O3K	2.900(8)	118.4
				Cu2			Cu5		
				C2B-H2B...O1J	2.844(7)	115.8	C2E-H2E...O3M	2.899(7)	117.0
O <sub>c</sub>	C2L-H2L...O3A	2.954(10)	123.3	Cu3			Cu6		
				C2C-H2C...O1N <sup>i</sup>	2.883(7)	119.9	C6F-H6F...O3G	2.888(7)	117.6
				Cu1			Cu4		
				C8A-H8AA...O1L1 <sup>v</sup>	3.242(8)	119.6	C11C-H11C...O4N	3.231(8)	116.1
O <sub>d</sub>	C13-H13...O1L	3.395(7)	132.7	Cu2			Cu5		
				C11F-H11F...O1L1	3.474(8)	123.4	C2S3-H2S3...O4N <sup>i</sup>	3.443(6)	153.7
				C13A-H13A...O1L2	3.221(8)	130.2	C11D-H11D...O1L5	3.294(8)	116.1
				C5F-H5F...O1L2 <sup>ii</sup>	3.301(8)	170.8	C3C-H3C...O1L5 <sup>3</sup>	3.247(8)	124.4
				Cu3			Cu6		
				C11B-H11B...O1L3	3.097(8)	135.0	C11E-H11E...O1L6	3.306(8)	112.6
				C3E-H3E...O1L3 <sup>ii</sup>	3.131(8)	136.2	C3B-H3B...O1L6 <sup>i</sup>	3.291(8)	145.4
							C8B-H8BB...O1L6 <sup>i</sup>	3.360(8)	131.6
<b>Interacciones entre anillos</b>									
<b>Cgi-Cgj</b>	<b>DC</b>	<b>ANG</b>	<b>DZ</b>	<b>DZ'</b>	<b>DXY</b>				
<b>BZ2</b>									
CgN12-CgN12 <sup>v</sup>	5.489(3)	0.0(3)	2.753(2)	2.754(2)	4.748				
<b>BZ2.bt</b>									
CgN1C-CgN1E <sup>ii</sup>	5.187(4)	22.2(3)	2.702(3)	3.509(3)					
CgN1D-CgN1D <sup>viii</sup>	4.411(4)	0.0(3)	3.307(3)	3.307(3)	2.919				
CgN12E-CgN12E <sup>x</sup>	4.587(4)	0.0(3)	3.211(3)	3.211(3)	3.276				

Códigos de simetría: para el **BZ2**: (i) -0.5+x, -0.5+y, +z; (ii) -x, +y, 0.5-z; (iii) 0.5-x, 0.5-y, 1-z; (iv) 0.5-x, 0.5+y, 0.5-z; (v) 0.5-x, 0.5-y, -z; (vi) x, y, -1+z; (vii) -1+x, y, -1+z; Para el **BZ2.bt**: (i) -1+x, +y, +z; (ii) 1+x, +y, 1+z; (iii) 2-x, 1-y, 1-z; (iv) -x, 1-y, -z; (v) -x, 1-y, -1-z; (vi) +x, +y, -1+z; (vii) 1-x, 2-y, 1-z; (viii) 1-x, 1-y, -1-z; (ix) 1+x, +y, +z; (x) 2-x, 2-y, 1-z; (xi) 1-x, 1-y, -z; (xii) +x, +y, 1+z; (xiii) -1+x, y, -1+z. Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos i/j = **N12C**: N12C, C13C, C14C, C9C, C10C, C11C; i/j = **N1D**: N1D, C2D, C3D, C4D, C5D, C6D; i/j = **N12E**: N12E, C13E, C14E, C9E, C10E, C11E (nomenclatura semejante a la empleada en la Figura 3.42).

El descenso de la temperatura produce una serie de cambios significativos en la disposición de algunos ligandos (Figura 3.47) que se traduce en un cambio notable en los parámetros de la celda unidad y en la simetría de la misma.



**Figura 3.47.** Vista de las estructuras **BZ2** y **BZ2.bt** superpuestas mediante el programa OLEX2,<sup>51</sup> junto con el detalle del entorno de coordinación del Cu4 de ambas fases.

Ambas fases presentan una relación de simetría entre las celdas monoclinica y triclinica. Por ello, con la intención de calcular la relación entre ellas, el mismo cristal fue medido sin desmontarlo del goniómetro. Empleando las matrices de ambos experimentos, puede calcularse la matriz que las relaciona, siendo la siguiente:

$$a \text{ (aP)} = b \text{ (mC)}$$

$$b \text{ (aP)} = -0.84 * a \text{ (mC)} - 0.94 c \text{ (mC)}$$

$$c \text{ (aP)} = -0.56 * a \text{ (mC)} - 0.47 * b \text{ (mC)} + 0.96$$

$$TM = UB \text{ (aP)} * [UB \text{ (mC)}^{-1}] =$$

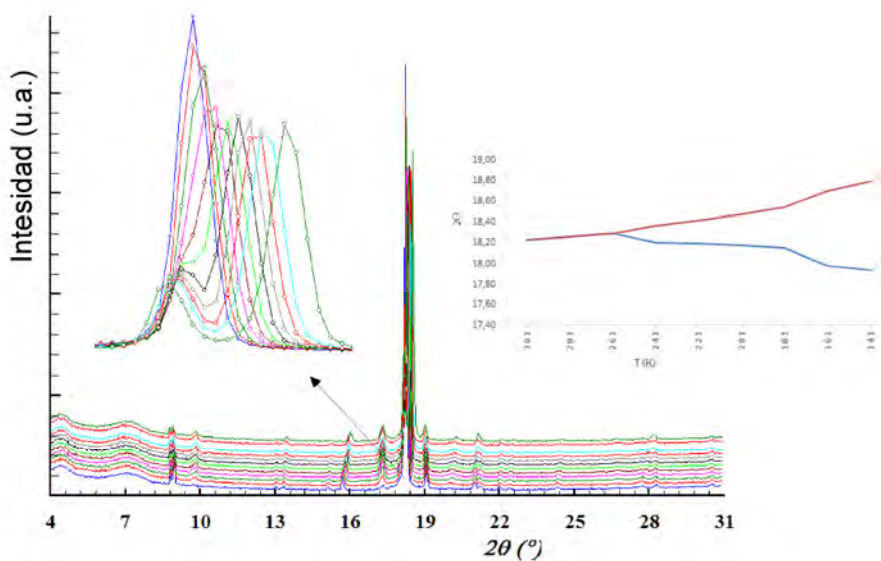
$$\begin{pmatrix} -0.00119 & 1.03048 & -0.033510 \\ -0.84486 & -0.04920 & -0.940509 \\ -0.56493 & -0.46678 & 0.962662 \end{pmatrix}$$

Así, en este cambio, el parámetro  $b$  de la celda monoclinica centrada medida a temperatura ambiente,  $b$  (mC), se convierte en el parámetro  $a$  de la celda triclinica,  $a$  (aP), probablemente debido a la rigidez del ligando  $bdc$ . Esto concuerda con la ley de macla que

<sup>51</sup> Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

se produce a 100 K, provocando que el eje binario se encuentre sobre  $x$ . Por otro lado, como se ha mencionado con anterioridad, al descender la temperatura se produce un ordenamiento de las moléculas de DMF y el “pedaleo” de uno de los ligandos *bpa*, rompiendo la simetría de las capas y cambiando el entorno de coordinación de uno de los centros metálicos.

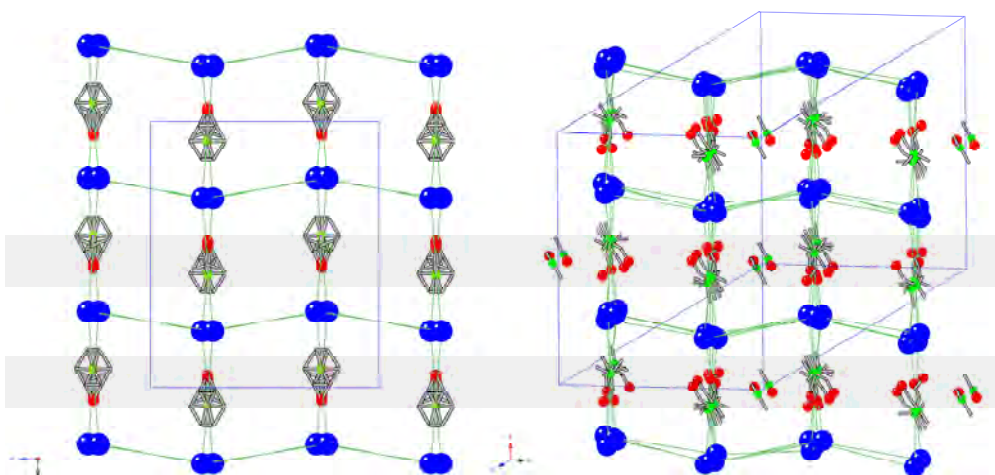
Con la intención de calcular la temperatura de desbloqueo térmico a la cual se producen estos cambios, se realizó un termodifractograma de la muestra policristalina, desde temperatura ambiente hasta 10 K. Se llevó a cabo una indexación de la posición e intensidad de la reflexión más intensa, la cual se desdobra al pasar de una simetría  $C2/c$  monoclinica a una triclinica (Figura 3.48). En la figura se muestran los valores obtenidos de dicha indexación, en la cual se confirma que la temperatura de desbloqueo térmico se encuentra en el intervalo 270-280 K.



**Figura 3.48.** Termodifractograma inverso del compuesto **B22**, desde temperatura ambiente hasta 10K, junto con una representación de la posición del máximo de difracción.

En este intervalo de temperaturas, el entorno de coordinación del ión  $Cu4$  se mantiene pentacoordinado, pero el ligando *bdc* (C1N) se desplaza para ocupar con los dos oxígenos del mismo grupo carboxilato una de las posiciones basales y la apical, desplazando, de este modo, la molécula de DMF coordinada (Figura 3.49). Este cambio hace que la molécula de DMF se sitúe en el compuesto **B22.bt** a una distancia de 5.26 Å del ión  $Cu4$ . Además, los ligandos *bpa*, directamente coordinados tanto al ión  $Cu3$  (N1C y N12B) como al ión  $Cu4$  (N1D y N12C), “pedalean” para poder adaptarse a este cambio. Durante este proceso, también disminuye la distancia entre las capas apiladas, pasando de 5.5 Å a 5.2 Å.

Todos estos cambios producen una ruptura en la simetría de la estructura que no permite su resolución en el grupo  $C2/c$ .



**Figura 3.49.** Vista simplificada de la disposición de los centros metálicos y de las moléculas de disolvente de cristalización en la estructura, a temperatura ambiente (**BZ2**), a la derecha, y, en la de baja temperatura (**BZ2.bt**), a la izquierda.

Todos estos cambios estructurales suponen una descoordinación de una molécula de DMF que, a su vez, supone un aumento del número de enlaces de hidrógeno (Tabla B.13, Apéndice B) y del volumen de las cavidades apreciable, desde un valor inicial que se corresponde con el 22.9% del volumen total en el compuesto **BZ2**, hasta un valor del 26,5% en el compuesto **BZ2.bt**. En ambos casos, se trata de cavidades irregulares inaccesibles o de tipo OD.

### Compuesto **BZ3**

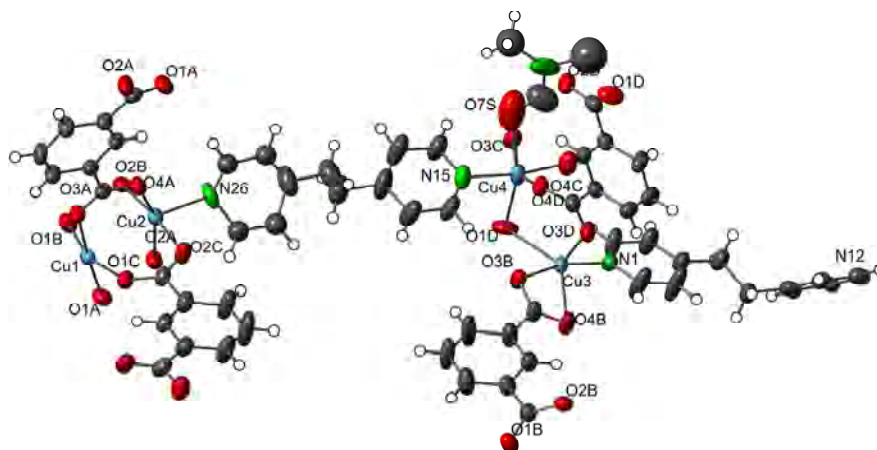
La unidad asimétrica del compuesto **BZ3** con fórmula,  $[\text{Cu}_4(\text{bpa})_2(\text{bdc})_4(\text{DMF})_{0.25}]\cdot\text{DMF}$ , está constituida por cuatro iones cobre (II), dispuestos en dos dímeros. Uno de los centros metálicos (Cu4) está desordenado en dos posiciones, con poblaciones 75 y 25 %, respectivamente. Contiene, además, cuatro ligandos *bdc*, dos ligandos *bpa* y dos moléculas de DMF, una de ellas de coordinación que presenta un factor de población del 25 % (Figura 3.50).

El dímero  $\text{Cu}_{2A}$ , está constituido por los iones Cu1 y Cu2, y presentan un entorno *paddle wheel*, siendo el cromóforo  $\text{CuNO}_4$ , con geometría de pirámide de base cuadrada, donde las posiciones basales las ocupan los cuatro oxígenos de sendos carboxilato puente y, la apical, el nitrógeno de los anillos piridínicos del ligando puente *bpa* (Figura 3.51).

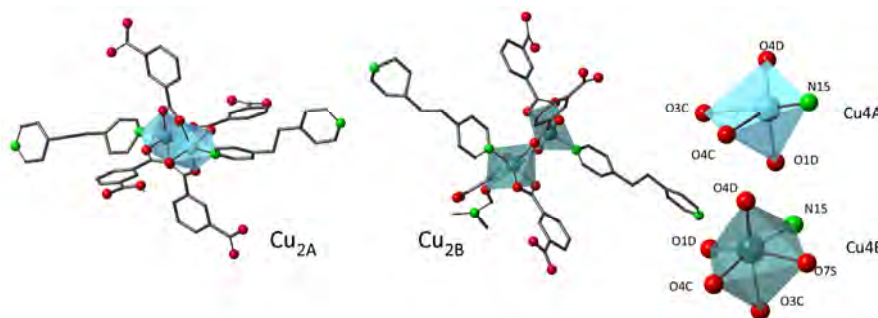
Por otro lado, en el dímero  $\text{Cu}_{2B}$  (Cu3 y Cu4) los centros metálicos están demasiado alejados como para favorecer un entorno *paddle wheel*. Es por ello que únicamente actúan dos grupos carboxilato como puente, mientras que los otros dos prefieren una coordinación bidentada sobre cada uno de los cobres. Esta disminución de control sobre el centro metálico hace que el Cu4 esté desordenado entre dos posiciones muy próximas. Los centros Cu3 y Cu4A presentan un entorno de coordinación  $\text{CuNO}_4$  de monovacante octaédrica muy distorsionado. Por su parte, el Cu4B muestra una geometría octaédrica distorsionada, cuyo entorno de coordinación está formado por cuatro oxígenos carboxilato, un oxígeno del DMF de coordinación y un nitrógeno piridínico del ligando *bpa* (Figura 3.52). Las distancias y



ángulos de enlace de cada centro metálico, junto con los valores de distorsión del poliedro, se presentan en la Tabla 3.26.

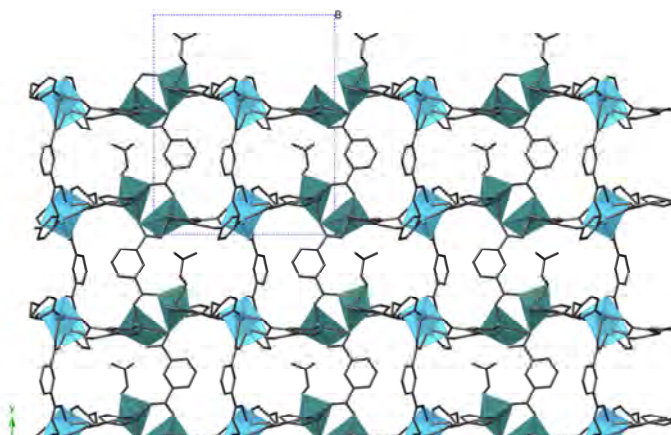


**Figura 3.50.** Vista ORTEP<sup>43</sup> (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica junto con la nomenclatura de los iones metálicos del compuesto **BZ3**.



**Figura 3.51.** Vista mixta (poliedro/bolas y palos) del dímero  $\text{Cu}_{2A}$  (izquierda) y  $\text{Cu}_{2B}$  (derecha).

El empaquetamiento cristalino del compuesto **BZ3** presenta un carácter tridimensional en el cual los ligandos *bdc* actúan de puente, tanto entre los dímeros  $\text{Cu}_{2A}$  y  $\text{Cu}_{2B}$  como entre los cobres de cada dímero, uniendo los centros metálicos en el plano (10-1) (Figura 3.53). Los ligandos *bpa* conectan los dímeros a lo largo de la dirección [10-2] formándose una estructura tridimensional interpenetrada por dos subredes idénticas (Figura 3.54).

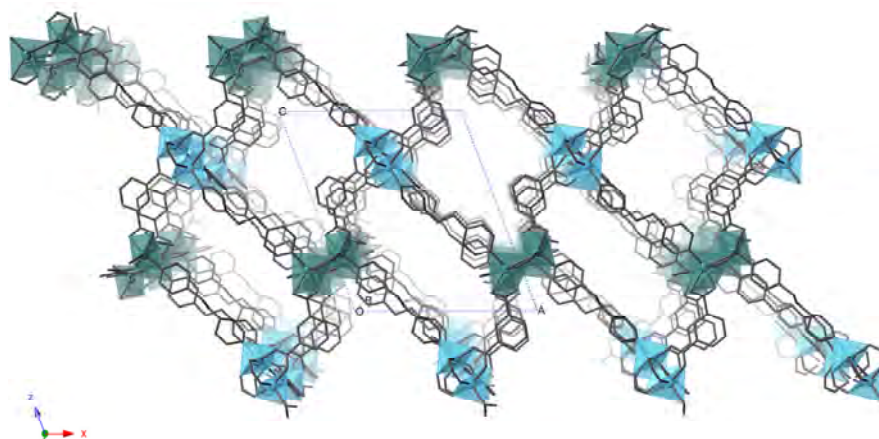


**Figura 3.52.** Vista a lo largo del eje *z* del compuesto **BZ3** formada por los ligandos  $\mu_2$ -(O, O)-*bdc* puente entre los dos dímeros ( $\text{Cu}_{2A}$  azul y  $\text{Cu}_{2B}$  verde). Las moléculas de disolvente se han omitido para mayor claridad.

**Tabla 3.26.** Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) para los compuestos de coordinación cobre (II) presentes en el compuesto **BZ3**.

Distancias de enlace (Å)					
	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4A	Cu4B
Cu-N	2.133(3)	2.126(3)	1.985(3)	1.982(4)	1.872(6)
Cu-O1	1.922(2)	1.939(3)	1.940(2)	1.942(4)	2.103(6)
Cu-O2	1.998(2)	2.052(2)	1.953(3)	2.008(3)	1.866(6)
Cu-O3	1.926(2)	1.930(2)	1.980(2)	2.037(4)	2.248(7)
Cu-O4	2.033(2)	2.034(2)	2.417(3)	2.239(3)	2.209(6)
Cu-O5					2.349(10)
Ángulos de enlace (°)					
O1—Cu—O2	90.0(1)	88.3(1)	88.6(1)	96.8(1)	96.0(3)
O2—Cu—O3	88.4(1)	89.2(1)	91.4(1)	91.9(2)	100.2(3)
O3—Cu—O4	88.9(1)	91.2(1)	89.9(1)	102.9(2)	99.0(3)
O4—Cu—O1	90.9(1)	88.6(1)	93.1(1)	66.2(1)	59.86(19)
N—Cu—O1	98.0(1)	90.8(1)	59.6(1)	93.6(2)	90.2(2)
N—Cu—O2	98.7(1)	90.3(1)	93.7(1)	114.8(1)	122.7(3)
N—Cu—O3	87.1(1)	111.6(1)	105.7(1)	89.1(2)	92.9(3)
N—Cu—O4	101.2(1)	96.4(1)	97.6(1)	90.7(1)	86.2(2)
N—Cu—O5					152.9(4)
Distorsión de poliedros					
	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	OC-6	TPR-6
Cu1	1.117	3.834	0.846		
Cu2	1.495	3.986	1.098		
Cu3	3.968	5.482	4.562		
Cu4A	4.964	4.973	3.245		
Cu4B				3.965	9.666

O<sub>i</sub>/N<sub>i</sub> para el Cu1: N = N1E, O1 = O1A, O2 = O1C, O3 = O3A<sup>i</sup>, O4 = O1B<sup>ii</sup>; Cu2: N = N12F<sup>iii</sup>, O1 = O2C, O2 = O2B<sup>ii</sup>, O3 = O2A, O4 = O4A<sup>i</sup>; Cu3: N = N12E<sup>iv</sup>, O1 = O3D<sup>v</sup>, O2 = O4B, O3 = O2D, O4 = O3B; Cu4A: N = N1F, O1 = O4C, O2 = O4D<sup>v</sup>, O3 = O3C, O4 = O1D; Cu4B: N = N1F, O1 = O4C, O2 = O4D<sup>v</sup>, O3 = O3C, O4 = O1D, O5 = O1S; Códigos de simetría: (i)  $-x+1, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $x+1, y, z+1$ ; (iii)  $x, y, z+1$ ; (iv)  $x-1, y, z$  (v)  $-x, y+1/2, -z+1/2$ ; vOC-5 = vacante octaédrica, TBPY-5 = bipirámide trigonal, SPY-5 = pirámide de base cuadrada, OC-6 = octaedro y TPR-6 = prisma trigonal.



**Figura 3.53.** Vista de los dímeros de Cu unidos por el ligando *bdc* en el plano *xy*, y éstos a su vez unidos a través del ligando *bpa* para formar una estructura tridimensional. Las moléculas de disolvente y la red análoga interpenetrada se han eliminadas para mayor claridad.

La relativa flexibilidad del ligando *bpa*, induce a la formación de una red tridimensional interpenetrada. Topológicamente hablando, cada una de las dos redes está formada por dos nodos hexacoordinados con simbología  $4^{12} \cdot 6^3$  según la notación de Schäfli; es decir, se trata de una red 6-conectada, que posee, 12 ciclos de tipo 4(4 ángulos), y 3 de tipo 6. Según la simbología de vértices también podría definirse como una red 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, 4, \*, \*, \*.

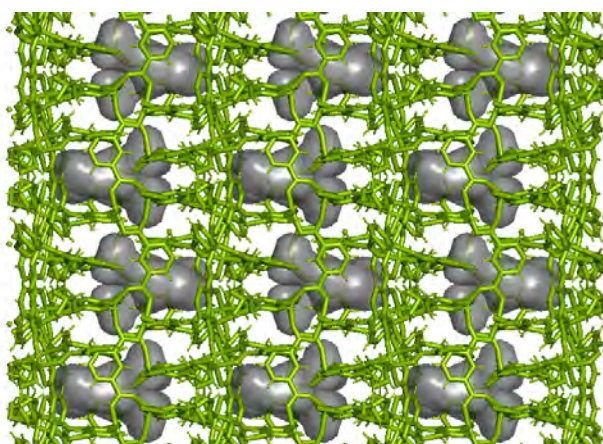
Por tanto, cada red podría describirse como una estructura cubica simple (pcu) basada en nodos octaédricos, con una estructura semejante al  $\alpha$ -Po. No obstante, si se tienen en cuenta las dos redes interpenetradas, podría compararse con la estructura del NaCl.

Ambas redes establecen interacciones entre anillos aromáticos del ligando *bpa* y los ligandos carboxilato (C1D...N1E...N1E...C1D y C1A...N12F), que refuerzan el entramado estructural. Sin embargo, las moléculas de DMF, situadas entre ellas, contribuyen a la estabilidad de la red con la formación enlaces de hidrógeno débiles de tipo C-H...O. Los valores de distancias y ángulos de los enlaces de hidrógeno, así como las interacciones de anillos se resumen en la Tabla 3.27.

**Tabla 3.27.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en el compuesto **BZ3**.

Enlaces de hidrógeno					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
C7E-H7EB...O1C <sup>ii</sup>	3.423(4)	158	C2SB-H2SB...O4C	3.093(9)	131
C2F-H2F...O3B	3.342(6)	164	C4SB-H4SA...O3B <sup>i</sup>	3.393(1)	143
			C5SB-H5SB...O4B <sup>i</sup>	2.858(1)	112
Interacciones entre anillos					
Cgi-Cgj	DC	ANG	DZ	DZ'	DXY
CgC1A-CgC1D <sup>i</sup>	5.802(2)	57.7(2)	0.354(1)	3.384(1)	
CgC1A-CgN12E <sup>ii</sup>	5.052(2)	83.3(3)	1.139(1)	4.644(2)	
CgC1C-CgN12E <sup>ii</sup>	4.106(3)	13.9(3)	3.901(2)	4.019(3)	0.839
CgN1E-CgC1D <sup>ii</sup>	4.787(2)	69.7(2)	1.568(1)	4.655(2)	
CgN1E-CgN1E <sup>ii</sup>	3.462(2)	0.04(2)	3.301(1)	3.301(2)	1.042
CgN1F-CgC1B <sup>iii</sup>	5.116(3)	19.9(3)	3.757(3)	2.864(2)	4.240
CgN1F-CgC1C <sup>v</sup>	4.181(3)	19.6(3)	3.596(3)	4.102(2)	0.808
CgN1F-CgN1E <sup>ii</sup>	5.704(3)	72.0(3)	1.290(2)	4.847(1)	

Códigos de simetría:(i)  $-x, 1/2+y, 1/2-z$ ; (ii)  $1-x, -y, 1-z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (v)  $x, 1/2-y, -1/2+z$ . Cgi/Cgj: centroide del anillo i/j definido por los siguientes átomos: i/j = **C1A**: C1A, C2A, C3A, C4A, C5A, C6A; **C1B**: C1B, C2B, C3B, C4B, C5B, C6B; **C1C**: C1C, C2C, C3C, C4C, C5C, C6C; **C1D**: C1D, C2D, C3D, C4D, C5D, C6D; i/j = **N1E**: N1E, C2E, C3E, C4E, C5E, C6E; **N12E**: C9E, C10E, C11E, N12E, C13E, C14E; **N1F**: N1F, C2F, C3, C4F, C5F, C6F; **N12F**: C9F, C10F, C11F, N12F, C13F, C14F; **N12F'**: C9F, C10G, C11G, N12F, C13G, C14G (nomenclatura semejante a la empleada en la Figura 3.50).



**Figura 3.54.** Vista PyMOL<sup>50</sup> del compuesto **BZ3**, formado por dos redes tridimensionales idénticas, y el espacio donde se alojarían las moléculas de DMF.

La Figura 3.54 muestra el espacio residual que existe entre ambas redes interpenetradas, donde se alojan las moléculas de DMF, el cual únicamente supone un 3% del volumen total.

### 3.7. Resumen y conclusiones

El empleo de diferentes técnicas de síntesis, tales como la síntesis hidrotérmal, calentamiento convencional o ultrasonidos, ha permitido la obtención de los siguientes compuestos (Tabla 3.28) fruto de la combinación de los ligandos carboxílicos  $H_4btec$ ,  $H_2fum$  o  $H_2bdc$  con  $bpa$  en DMF/ $H_2O$  y una sal de cobre(II).

**Tabla 3.28.** Compuestos mostrados en el capítulo 3.

	Fórmula molecular	Método <sup>a</sup>	Dimensionalidad	Cavidad	
				Dim.	%
<b>BX1</b>	$[Cu_2(bpa)(btec)(H_2O)_4]_n$	MW	2D	-	
<b>BX1.a</b>	$[Cu_2(bpa)(btec)]_n$	MW	3D	-	
<b>BX2</b>	$[Hbpa]_n[Cu(bpa)(Hbtec)(H_2O)_2]_n$	MW	2D	1D	32.9
<b>BX3</b>	$[Cu_2(bpa)_2(btec)(H_2O)_2]_n \cdot 4nH_2O$	MW	2D	0D	8.8
<b>BY1</b>	$[Cu(bpa)(fum)]_n \cdot nDMF \cdot nH_2O$	MW	2D	2D	16.0
<b>BZ1</b>	$[Cu_2(bpa)(bdc)_2(DMF)_2(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$	US	1D	-	
<b>BZ2</b>	$[Cu(bpa)(bdc)(DMF)]_n \cdot nDMF$	MW	2D	0D	22.9
<b>BZ2.bt</b>	$[Cu_6(bpa)_6(bdc)_6(DMF)_5]_n \cdot 7nDMF$	VT	2D	0D	26.5
<b>BZ3</b>	$[Cu_4(bpa)_2(bdc)_4(DMF)_{0.25}]_n \cdot nDMF$	MW	3D	1D	3.0

<sup>a</sup>US: ultrasonidos; MW: microondas; VT: variación térmica.

Todos los compuestos recogidos en este capítulo a excepción del compuesto **BX3** y, en concordancia con la búsqueda bibliográfica mostrada en el apartado introductorio, puede concluirse que el ligando  $bpa$  se encuentra predominantemente en conformación *anti*. Además, el ligando  $bpa$  actúa, en todos los casos, como ligando puente ambientado, por lo que los nueve compuestos descritos en este capítulo son extendidos, independientemente del método sintético empleado.

Entre los métodos sintéticos no convencionales, aquel con mayor aporte energético (síntesis asistida por microondas) favorece la formación de entramados más complejos, entendiéndose por más complejos aquellos edificios cristalinos que deben su dimensionalidad a interacciones mayormente covalentes.

En este capítulo, se ha incidido, de nuevo, en el estudio de los valores de las medidas continuas de forma (CSM) de los poliedros de coordinación de los centros metálicos de los compuestos, respecto a una estructura de referencia ideal, resultando una herramienta útil para asignar la geometría de coordinación de los centros metálicos. La Tabla 3.29 recoge los compuestos que poseen los centros metálicos coordinados conjuntamente al ligando piridínico y al carboxilato, junto con su dimensionalidad y la coordinación de sus cromóforos.

De la investigación realizada puede concluirse, al igual que en el capítulo previo, que la coordinación de un centro metálico a un grupo carboxilato de manera bidentada, aumenta notablemente los valores de CSM. Dichos valores se encuentran resaltados en negrita.

**Tabla 3.29.** Entornos de coordinación, valores de CSM y modos de coordinación de los diferentes centros metálicos coordinados a ambos ligandos.

Comp.	Cu	Crom.	Poliedro	CSM	O-dador		N-dador	Axial/Apical	
					Carboxilato	Disolv.	bpa		
					btec				
<b>BX1</b> (2D)	Cu1	CuNO <sub>5</sub>	OC-6	<b>3.814</b>	1 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>	2 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	1 N	O <sub>c</sub> O <sub>w</sub>	1D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
<b>BX2</b> (2D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	0.651	2 O <sub>t</sub>	2 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	2 O <sub>w</sub>	1D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
<b>BX3</b> (2D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	1.379	2 O <sub>t</sub>	2 (H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	2 O <sub>w</sub>	2D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
	Cu2	CuN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	OC-6	<b>6.246</b>	2 O <sub>bi</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>		2 N <sub>trans</sub>	2 O <sub>c</sub>	
<b>BX4</b> (3D)					fum				
<b>BY1</b> (2D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vOC-5	1.027	2 μ <sup>2</sup> -O ; 1 O <sub>t</sub>		2 N <sub>trans</sub>	O <sub>c</sub>	1D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
					bdc				
<b>BZ1</b> (1D)	Cu1	CuNO <sub>4</sub>	vOC-5	0.576	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub> ; 1(H <sub>2</sub> O) <sub>t</sub>	1 N	O <sub>DMF</sub>	1D <sub>c</sub>
<b>BZ2</b> (2D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SPY-5	2.013	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	1D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
<b>BZ2.bt</b> (2D)	Cu1	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vOC-5	2.072	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	1D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
	Cu2	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SPY-5	1.700	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	
	Cu3	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SPY-5	2.201	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	
	Cu4	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vOC-5	<b>4.872</b>	1 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>		2 N <sub>trans</sub>	O <sub>c</sub>	
	Cu5	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vOC-5	1.243	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	
	Cu6	CuN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	vOC-5	1.691	2 O <sub>t</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	2 N <sub>trans</sub>	O <sub>DMF</sub>	
<b>BZ3</b> (3D)	Cu1	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	0.846	4 O <sub>t</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	2D <sub>c</sub> 1D <sub>N</sub>
	Cu2	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	1.086	4 O <sub>t</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	
	Cu3	CuNO <sub>4</sub>	vOC-5	<b>3.986</b>	2 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	
	Cu4a	CuNO <sub>4</sub>	SPY-5	<b>3.245</b>	2 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>		1 N	O <sub>c</sub>	
	Cu4b	CuNO <sub>5</sub>	OC-6	<b>3.965</b>	2 O <sub>t</sub> ; 2 O <sub>bi</sub>	1 DMF <sub>t</sub>	1 N	O <sub>c</sub> O <sub>DMF</sub>	

OC-6 = octaedro; SPY-5 =pirámide cuadrada; TBPY-5 = bipirámide trigonal; SP-4 = plano cuadrada. D<sub>c</sub>= dimensionalidad aportada por el ligando carboxilato; D<sub>N</sub>= dimensionalidad aportada por el ligando piridínico; N<sub>trans</sub>= nitrógenos en coordinación *trans*; O<sub>t</sub>= oxígeno carboxilato terminal; O<sub>bi</sub>= oxígeno carboxilato bidentado; O<sub>c</sub>= oxígeno del ligando carboxílico; O<sub>w</sub>= oxígeno H<sub>2</sub>O, O<sub>DMF</sub>= oxígeno H<sub>2</sub>O

Así mismo, también puede concluirse que aquellos cromóforos que contienen 2 nitrógenos en posiciones *trans*, favorecen la formación de compuestos de dimensionalidades altas.

Adicionalmente, cuando el proceso de deshidratación conlleva la formación de un nuevo enlace que implica la coordinación del carboxilato de modo bidentado, se produce un aumento de la distorsión del poliedro con respecto a la del centro metálico no deshidratado.

Se ha llevado a cabo un estudio termodifracométrico para los compuestos **BX1**, **BZ1** y **BZ3**. En caso del compuesto **BX1**, se distinguen tres fases estables a diferentes intervalos de temperatura. El compuesto **BZ1** presenta hasta cuatro fases sucesivas antes de descomponerse, las cuales deben corresponder con la pérdida sucesiva del agua de hidratación, agua de coordinación y DMF coordinado. Por el contrario, el **BZ3** sólo presenta una única fase estable hasta su descomposición en torno a 300 °C, y aunque va perdiendo progresivamente sus moléculas de cristalización de DMF, este hecho no afecta a la estructura cristalina, una red 3D robusta interpenetrada.

En el caso del compuesto **BX1**, la difracción de rayos X del polvo a temperatura variable reveló que este compuesto sufre dos transformaciones de fase secuenciales tras la eliminación gradual de las dos moléculas de agua de coordinación. Estas transiciones

involucran termocromismo (de azul a verde) como resultado de las modificaciones en la esfera de coordinación de los centros de Cu(II). La pérdida de la primera molécula de agua es reversible, mientras que la forma anhidra no puede revertir. La deshidratación completa conduce a la estructura anhidra **BX1.a** que muestra dímeros de cobre(II).

Se ha resuelto la estructura cristalina del compuesto **BZ2**, a temperatura ambiente y a baja temperatura (100 K), observándose una serie de cambios significativos en la disposición de algunos ligandos que se traduce en un cambio notable en los parámetros de la celda unidad y en la simetría de la misma. El hecho de que las 6 moléculas de DMF coordinadas a temperatura ambiente, una deje de estar coordinada para pasar a ser molécula de cristalización al bajar la temperatura, implica: el aumento de la distorsión del ion Cu(II) al que estaba unido, al coordinarse de forma bidentada a un grupo carboxilato y, el aumento, de forma apreciable, del grado de porosidad potencial que puede presentar el compuesto.





---

## 4. Conclusiones

---



- 1.- El empleo de diversas técnicas de síntesis que favorezcan la formación de fases estables, tales como la síntesis hidrotermal, microondas o ultrasonidos ha propiciado la obtención de 22 compuestos híbridos de naturaleza cristalina que contienen los metales cobre (o cobre y vanadio), fruto de la combinación de los ligandos bipyridínicos *H<sub>2</sub>dpmd* o *bpa*, con los ligandos policarboxílicos *H<sub>4</sub>btec*, *H<sub>2</sub>fum*, *H<sub>2</sub>bdc* o polioxovanadatos en DMF/H<sub>2</sub>O. De todos ellos, se ha determinado su estructura cristalina a partir de datos de difracción sobre monocristal.
- 2.- Cuatro de estos veintidós compuestos, son fruto de una transición estructural promovida por una variación en la temperatura, siendo tres de ellos consecuencia de la eliminación de las moléculas de disolvente (**A1.dh**, **AX4.dh**, **BX1.a**) y, el cuarto, es fruto de una disminución de la temperatura (**BZ2.bt**).
- 3.- Tres de estos compuestos (**AX1**, **BX1** y **BZ1**) exhiben termocromismo al promoverse un cambio de fase como consecuencia de una variación en la temperatura.
- 4.- Los doce compuestos que presentan porosidad potencial son **A1**, **AX2**, **AX3**, **AX4**, **AZ2**, **AV2**, **BX2**, **BX3**, **BY1**, **BZ2**, **BZ2.bt** y **BZ3**. De éstos, los compuestos **A1** y **AX4** mantienen su porosidad tras un calentamiento por encima de 130 y 190 °C, respectivamente, en sus fases deshidratadas, **A1.dh** y **AX4.dh**. El compuesto **BZ2** aumenta su porosidad potencial al disminuir la temperatura hasta 100 K, fruto de la descoordinación de una molécula de disolvente.
- 5.- El ligando *H<sub>2</sub>dpmd* es un ligando tripodal asimétrico de tipo [N,N,O], de cuya combinación con los diferentes ligandos carboxílicos se obtienen, preferentemente, compuestos iónicos de tipo [Cu(H<sub>2</sub>dpmd)<sub>2</sub>]*A*·*n*H<sub>2</sub>O. Los compuestos extendidos del ligando *dpmd* son menos habituales y su síntesis requiere el uso de métodos más complejos o condiciones hidrotermales. Así, del compuesto **AX1**, se derivan el **A1**, **AX2** y **AX3**, tras un tratamiento térmico del precursor y posterior disolución en medio amoniacal. Por otro lado, un aporte de energía elevado y sostenido, como son los tratamientos hidrotermales, conduce también a la formación de compuestos extendidos.
- 6.- Cuanto mayor es la intensidad, menos brusco y más sostenido en el tiempo es el aporte energético, se obtiene un cristal de mayor tamaño y calidad. Sin embargo, en cuestiones de eficiencia, una vez resuelta la estructura, la síntesis por ultrasonidos resulta claramente ventajosa, tanto en lo referente a tiempo, practicidad y rendimiento.
- 7.- El estudio de interacciones intermoleculares a través de las superficies de Hirshfeld de los complejos [Cu(H<sub>2</sub>dpmd)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, resulta una herramienta útil para comparar dichas interacciones a través de la consiguiente matriz de correlación de las correspondientes huellas dactilares. Los valores de correlación medios oscilan entre 0.288 y 0.508 (**AX1**, 0.368; **AY1**, 0.368; **AZ1**, 0.390; **AZ1.a**, 0.460; **AZ2**, 0.377). De este modo, queda patente que las fuerzas intermoleculares que se puedan establecer no guardan una relación única con el contraión empleado, teniendo en cuenta el valor de correlación que existe entre los compuestos **AZ1** y **AZ1.a** (0.501). Entre dichas fuerzas moleculares, resultan significativos los enlaces de hidrógeno y las diferentes orientaciones que los grupos diol del catión pueden presentar entre sí (paralela o no paralela); sin embargo, estas orientaciones tampoco guardan relación con la fortaleza

de dichos enlaces, ya que, todos ellos poseen distancias y ángulos de enlace que les otorgan un carácter de enlace de hidrógeno fuerte.

- 8.- El empleo de polioxovanadatos combinados con  $H_2dpm$  supone la ruptura parcial del ciclo, no dando como resultado un compuesto del tipo  $[Cu(H_2dpm)_2]A \cdot nH_2O$ , sino nuevos compuestos polinucleares de cobre y vanadio; uno de ellos discreto (**AV1**) y el otro iónico, constituido por cationes y aniones polinucleares (**AV2**).
- 9.- El ligando bipyridínico *bpa* actúa, preferentemente, como ligando puente ambientado, por lo que los nueve compuestos recogidos en este capítulo son compuestos extendidos. solamente en uno de ellos aparece en su conformación más estable (*gauche*). No obstante, la conformación *anti* es la que produce los compuestos con mayor grado de porosidad, y es la que adoptan los compuestos cuando sus condiciones de síntesis son muy energéticas, como es el caso de la síntesis hidrotermal y por microondas. El único compuesto con conformación *gauche*, el **BX3**, se obtuvo transcurridas tres semanas de evaporación lenta de las aguas madres de una síntesis asistida por microondas del **BX1**, donde el *bpa* muestra conformación *anti*.
- 10.- Los ligandos carboxílicos presentan diferentes modos de coordinación en función del grado de protonación, pudiendo actuar, además, como contraiones. Por lo tanto, cuando la geometría del ligando piridínico lo permite, tanto el método sintético, como la sustitución del ligando carboxílico afectan al tipo de compuestos obtenidos. Entre los métodos sintéticos no convencionales, aquel con mayor aporte energético (síntesis asistida por microondas) favorece la formación de entramados más complejos, entendiéndose por más complejos aquellos edificios cristalinos que deben su dimensionalidad a interacciones mayormente covalentes.
- 11.- Las diferentes sustituciones de los anillos aromáticos policarboxílicos contribuyen de manera notable, en la formación de redes tridimensionales, bien sea formando enlaces covalentes, o bien sea a través de interacciones supramoleculares. Cuando la estabilidad del edificio cristalino depende de interacciones covalentes, otro tipo de interacciones como las interacciones entre anillos aromáticos o los enlaces de hidrógeno pierden entidad. El hecho de tener interacciones no covalentes de tipo supramolecular no convierte al edificio en más débil; ya que esto dependerá tanto del número como de la fortaleza de las interacciones, que es dependiente de la geometría de los mismos. Además, la presencia de estas interacciones débiles, otorgaría mayor facilidad para las posibles modificaciones postsintéticas o cambios de fase, ya que dichas interacciones se rompen y se forman más fácilmente.
- 12.- La presencia de interacciones débiles, otorga mayor facilidad para las posibles modificaciones postsintéticas o cambios de fase, ya que dichas interacciones se rompen y se forman más fácilmente.
- 13.- El estudio de los valores de las medidas continuas de forma (CMS) de los poliedros de coordinación de los centros metálicos de los compuestos respecto a una estructura de referencia ideal, resulta una herramienta útil para asignar la geometría de coordinación de los centros metálicos.
- 14.- La comparación de los valores numéricos de los diferentes parámetros geométricos de los complejos metal orgánicos definidos en esta memoria, con los valores para compuestos equivalentes localizados en la CSD, permite realizar estudios

comparativos para familias de compuestos, concluyéndose que la coordinación de un centro metálico a un grupo carboxilato, de manera bidentada, aumenta notablemente dichos valores de CSM. Así mismo, también puede concluirse que, aquellos cromóforos que contienen 2 nitrógenos en posiciones *cis*, no favorecen la formación de compuestos de dimensionalidades altas. Por último, el proceso de deshidratación conlleva la formación de un nuevo enlace que implica la coordinación del carboxilato de modo bidentado, suponiendo de nuevo el aumento del valor del CSM respecto al centro metálico no deshidratado.

- 15.- Los compuestos sintetizados son térmicamente inestables por encima de temperaturas relativamente bajas, y solo dos compuestos de los estudiados (**AY1** y **BZ3**) mantienen su estructura cristalina por encima de los 150 °C. El residuo de la descomposición térmica se compone, en todos los casos, de CuO, identificado como mineral tenorita, a excepción de los compuestos que contienen iones de vanadio (**AV1** y **AV2**), en cuyo caso se trata de una mezcla de los minerales blossomita y shcherbina.
- 16.- El compuesto **BX1.a** constituye el primer ejemplo de compuestos con dímeros de cobre, donde los iones Cu(II), relacionados por un centro de inversión, están puenteados por dos aniones carboxilato según el modo 2.11 y, otros dos, según el modo 2.20. Asimismo, el compuesto **BZ3** también presenta un dímero único, ya que los dos iones Cu(II) presentan diferentes cromóforos, CuNO<sub>4</sub> y CuNO<sub>5</sub> y están puenteados por dos aniones carboxilato según el modo 2.11. Los cobres completan su coordinación con un N de un ligando bpa, dos oxígenos de un carboxilato 1.11 y, en el caso del cobre hexacoordinado, un oxígeno de una molécula de DMF.
- 17.- La medida de reflectancia difusa del compuesto **BX1**, y sus posteriores fases deshidratadas, resultan una herramienta útil para plantear, junto con la estructura inicial (**BX1**) y su fase anhidra (**BX1.a**) un posible mecanismo de deshidratación.



---

## 5. Bibliografía

---





5. Bibliografía	
5.1. Metodología bibliográfica .....	193
5.2. Referencias.....	193

## 5.1. Metodología bibliográfica

Esta memoria recoge solamente una pequeña parte de la extensa bibliografía existente en el campo de la química de los MOF y los supraMOF, ya que únicamente se han incluido aquellos trabajos que, bien por su relación directa con el tema tratado, o bien por su interés, se han considerado más relevantes.

Las referencias bibliográficas se han clasificado en orden alfabético del primer autor, y dentro del mismo en orden alfabético de los restantes coautores. En el caso de que todos los coautores coincidan, la clasificación se ha llevado a cabo atendiendo al nombre de la publicación.

La metodología bibliográfica estándar seguida a la hora de redactar las referencias ha sido la establecida por la American Chemical Society en su publicación *The ACS Style Guide- 3rd Edition*:<sup>1</sup>

Autor 1; Autor 2; Autor 3; etc. Título del artículo. *Abreviatura de la revista (CASSI)* Año, Volumen, Páginas inicial y final.

## 5.2. Referencias

- Abdollahi, N.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C.; Wang, J. Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn(II) nanoplate metal-organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *45*, 50-56.
- Allen, F. H., The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 380-388.
- Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R. K.; Houk, R. J. T. Luminescent metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330-1352.
- Amrutkar, S. V.; Chikhale, H. U.; Dandagvahal, K. R.; Mali, D. R. Microwave assisted synthesis an approach to green chemistry. *Int. J. ChemTech Res.* **2017**, *10*, 305-310.
- Arnbruster, T.; Gunter, M. E. Crystal structures of natural zeolites. *Rev. Mineral. Geochem.* **2001**, *45*, 1-67.
- Bae, Y.-S.; Snurr, R. Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11586-11596; S11586/1-13.
- Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Oehrstroem, L.;

---

<sup>1</sup> Dodd, J. S.; Solla, L.; Bérard, P. M. References. En *The ACS style guide*, 3rd Ed.; Coghill A. M., Garson. L. Eds.; ACS: New York, 2006; pp 287-341.

- O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001-3004.
- Beach, G.; Hogan, G. A. Remediation of alcohol molecules using hydrogen-bonded metal-organic frameworks. *Abstracts 74<sup>th</sup> Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society*, Little Rock, AR, November 7-10, 2018, SWRM-275.
- Ben, T.; Qiu, S. Porous aromatic frameworks: Synthesis, structure and functions. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 17-26.
- Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimon, L.; Chang, N.-L. Patterns in hydrogen bonding: functionality and graph set analysis in crystals. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555-1573.
- Blatov, V. A.; O'Keeffe, M.; Proserpio, D. M. Vertex-, face-, point-, Schlafli-, and Delaney-symbols in nets, polyhedra and tilings: recommended terminology. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 44-48.
- Bleaney, B.; Bowers, K.D. Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1952**, *214*, 451-465.
- Bloch, E. D.; Queen, W. L.; Krishna, R.; Zadrozny, J. M.; Brown, C. M.; Long, J. R. Hydrocarbon separations in a metal-organic framework with open iron(II) coordination sites. *Science* **2012**, *335*, 1606-1610.
- Bonino, F.; Lamberti, C.; Bordiga, S. IR and Raman spectroscopies probing MOFs structure, defectivity, and reactivity. En *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*; Kaskel, S. Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2016; pp 657-690.
- Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 389-397.
- Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. Supramolecular polymers. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071-4097.
- Cahn, R. S.; Ingold, C. K.; Prelog, V. Specification of molecular chirality. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **1966**, *5*, 385-415.
- Calos, N. J.; Forrester, J. S.; Schaffer, G. B. A crystallographic contribution to the mechanism of a mechanically induced solid state reaction. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 273-280.
- Casanova, D.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. The rich stereochemistry of eight-vertex polyhedra: a continuous shape measures study. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479-1494.
- Chatterjee, N.; Oliver, C. L. A dynamic, breathing, water-stable, partially fluorinated, two-periodic, mixed-ligand Zn(II) metal-organic framework modulated by solvent exchange showing a large change in cavity size: gas and vapor sorption studies. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7570-7578.
- Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390-1393.
- Chen, B.; Lav, Z. P.; Leong, C. F.; Zhao, Y.; D'Alessandro, D. M.; Zuo, J. L. Crystal structures, gas adsorption, and electrochemical properties of electroactive coordination polymers based on the tetrathiafulvalene-tetrabenzoate ligand. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 1861-1870.
- Chu, H. A.; Hillier, W.; Law, N. A.; Babcock, G. T. Vibrational spectroscopy of the oxygen-evolving complex and of manganese model compounds. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2001**, *1503*, 69-82.
- Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A chemically

- functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . *Science*, **1999**, *283*, 1148-1150.
- Cooper, A. I. Conjugated microporous polymers. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1291-1295.
- Corma, A. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419.
- Coropceanu, E.; Rija, A.; Lozan, V.; Bulhac, I.; Duca, G.; Kravtsov, V. C.; Bourosh, P. Discrete binuclear cobalt(III) bis-dioximates with wheel-and-axle topology as building blocks to afford porous supramolecular metal-organic frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2016**, *16*, 814-820.
- Couck, S.; Denayer, J. F. M.; Baron, G. V.; Remy, T.; Gascon, J.; Kapteijn, F. An amine-functionalized mil-53 metal-organic framework with large separation power for  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6326-6327.
- CrysAlis Pro CCD V38.2 and RED. Oxford Diffraction, Ltd.: Oxford, UK, **2009**.
- Dalai, S.; Sarathi Mukherjee, P.; Zangrando, E.; Ray Chaudhuri, N. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two new dicyanamide bridged 2D and 1D complex of Mn(II). *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1185-1189.
- Dannenbauer, N.; Matthes, P. R.; Mueller-Buschbaum, K. Luminescent coordination polymers for the VIS and NIR range constituting  $\text{LnCl}_3$  and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6529-6540.
- Dawson, R.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Nanoporous organic polymer networks. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 530-563.
- Dhumal, N. R.; Singh, M. P.; Anderson, J. A.; Kiefer, J.; Kim, H. J. Molecular interactions of a Cu-based metal-organic framework with a confined imidazolium-based ionic liquid: a combined density functional theory and experimental vibrational spectroscopy study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 3295-3304.
- Dias de Souza, N. L. G.; Garcia, H. C.; de Souza, M. C.; Fernandes, A. L. d. A.; Pereira, G. C.; Diniz, R.; de Oliveira, L. F. C. Crystal architectures of copper and zinc metal complexes containing 2-thiophenepropionate and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane building blocks. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1085*, 21-27.
- Dias, E. M.; Petit, C. Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 22484-22506.
- Ding, S.-Y.; Gao, J.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Song, W.-G.; Su, C.-Y.; Wang, W. Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19816-19822.
- Doitomi, K.; Hirao, H. Hybrid computational approaches for deriving quantum mechanical insights into metal-organic frameworks. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2309-2317.
- Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- Drobek, M.; Kim, J.-H.; Bechelany, M.; Vallicari, C.; Julbe, A.; Kim, S. S. MOF-based membrane encapsulated ZnO nanowires for enhanced gas sensor selectivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 8323-8328.
- Dunne, P. W.; Munn, A. S.; Starkey, C. L.; Huddle, T. A.; Lester, E. H. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. *Philos. Trans. R. Soc., A* **2015**, *373*, 1-21.

- Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage. *Science* **2002**, *295*, 469-472.
- Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319-330.
- Elkin, M. D.; Smirnov, V. V.; Likhter, A. M.; Grechuhina, O. N. Theoretical interpretation of the vibrational spectra of carboxylic-acid dimers in the high-frequency range. *J. Surf. Invest. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* **2018**, *12*, 38-43.
- Fan, Z.; Shi, J.-w.; Niu, C. Fabrication of porous MnOx-FeOx nanoneedles for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub> at low temperature. *Abstracts of Papers, 255<sup>th</sup> ACS National Meeting & Exposition*, New Orleans, LA, United States, March 18-22, 2018, CATL-301.
- Farha, O. K.; Oezguer Yazaydin, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S.-B. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944-948.
- Farha, O. K.; Shultz, A. M.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Active-site-accessible, porphyrinic metal-organic framework materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5652-5655.
- Farrugia, L. J. ORTEP-3 for Windows: a version of ORTEP-III with a graphical user interface (GUI). *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- Farrugia, L. J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.
- Feng, S.; Xu, R. New materials in hydrothermal synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 239-247.
- Ferbinteanu, M.; Marinescu, G.; Roesky, H. W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Andruh, M. {[Co(μ-bpe)(bpe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](0.5bpe)(H<sub>2</sub>O)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>: a transition metal-organo network with a novel supramolecular architecture (bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane). *Polyhedron* **1998**, *18*, 243-248.
- Ferey, G. Hybrid porous solids: past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191-214.
- Ferey, G. Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks, ecumenism in chemistry. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3084-3098.
- Fernandez de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urtiaga, M. K.; Larrea, E. S.; Rojo, T.; Arriortua, M. I. Flexible and dynamic thermal behavior of self-catenated {[Ni<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(Bpa)<sub>4</sub>}(V<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)]·8H<sub>2</sub>O constructed from 10-c heterometallic inorganic-organic clusters. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2130-2139.
- Fidelli, A. M.; Kessler, V. G.; Escuer, A.; Papaefstathiou, G. S. Cu(II) frameworks from a mixed-ligand approach. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4355-4367.
- Fujita, J.; Martell, A. E.; Nakamoto, K. Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalato metal complexes. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 324-331.
- Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Miyazawa, M.; Ogura, K. One-dimensional coordinate polymer involving heptacoordinate cadmium(II) ions. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *17*, 1977-1978.
- Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. Palladium(II)-directed assembly of macrocyclic dinuclear complexes composed of Pd<sup>2+</sup> and bis(4-pyridyl)-substituted bidentate ligands. Remarkable ability for molecular recognition of electron-rich aromatic guests. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574-1576.
- Gharib, M.; Safarifard, V.; Morsali, A. Ultrasound assisted synthesis of amide functionalized metal-organic framework for nitroaromatic sensing. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *42*, 112-118.
- Glomb, S.; Woschko, D.; Makhloufi, G.; Janiak, C. Metal-organic frameworks with internal urea-functionalized dicarboxylate linkers for SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> adsorption. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 37419-37434.
- Gomes Santiago, R.; Ferreira dos Santos, B.; Gomes Lima, I.; Oliveira Moura, K.; Carrijo Melo, D.; Mantovani Grava, W.; Bastos-Neto, M.; Pereira de Lucena, S. M.; Cristina Silva de Azevedo, D. Investigation of premature aging of zeolites used in the drying of gas streams. *Chem. Eng. Commun.* **2018**, *10*.1080/00986445.2018.1533468.
- Goswami, S.; Chen, M.; Wasielewski, M. R.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Boosting transport distances for molecular excitons within photoexcited metal-organic framework films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 34409-34417.
- Goura, J.; Chandrasekhar, V. Molecular Metal Phosphonates. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 6854-6965.
- Gu, Z.-Y.; Yan, X.-P. Metal-organic framework MIL-101 for high-resolution gas-chromatographic separation of xylene isomers and ethylbenzene. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1477-1480, S1477/1-S1477/6.
- Gunes, B.; Soylu, H.; Ozbey, S.; Tufan, Y.; Karacan, N. Bis(1,2-di-4-pyridylethane-N: N')cadmium(II) tetracyanonickelate(II) m-xylene solvate. *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 2425-2427.
- Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A., Eds. 2017; CrystalExplorer17 (2017). University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- Haldar, R.; Inukai, M.; Horike, S.; Uemura, K.; Kitagawa, S.; Maji, T. K. <sup>113</sup>Cd Nuclear magnetic resonance as a probe of structural dynamics in a flexible porous framework showing selective O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> adsorption. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4166-4172.
- Hathaway, B.J.; Billing, D.E.; The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper (II) ion. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143-207.
- He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. A Microporous hydrogen-bonded organic framework for highly selective C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> separation at ambient temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14570-14573.
- Hennigar, T. L.; MacQuarrie, D. C.; Losier, P.; Rogers, R. D.; Zaworotko, M. J. Supramolecular isomerism in coordination polymers: conformational freedom of ligands in [Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,2-bis(4-pyridyl)ethane)<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub>. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 972-973.
- Hillman, F.; Brito, J.; Jeong, H.-K. Rapid one-pot microwave synthesis of mixed-linker hybrid zeolitic-imidazolate framework membranes for tunable gas separations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5586-5593.
- Hirshfeld, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-138.
- Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froeba, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216-3251.
- Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil,

- S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172-178.
- Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y. A low cytotoxic cationic metal-organic framework carrier for controllable drug release. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5679-5685.
- Hu, Z.; Gami, A.; Wang, Y.; Zhao, D. A triphasic modulated hydrothermal approach for the synthesis of multivariate metal-organic frameworks with hydrophobic moieties for highly efficient moisture-resistant CO<sub>2</sub> capture. *Adv. Sustainable Syst.* **2017**, *1*, 1700092.
- Hulvey, Z.; Furman, J. D.; Turner, S. A.; Tang, M.; Cheetham, A. K. Dimensionality trends in metal-organic frameworks containing perfluorinated or nonfluorinated benzenedicarboxylates. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2041-2043.
- Hunter, C. A. Interactions between aromatic systems: do they depend on electrostatic forces or charge-transfer transitions? *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653-1655.
- Hunter, C. A. Five-coordinate sulfur in a polymeric copper(i) thiolate complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 1584-1586.
- Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. Aromatic interactions. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **2001**, *2*, 651-669.
- Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. The nature of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.
- Hwang, Y. K.; Hong, D.-Y.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Seo, Y.-K.; Kim, J.; Vimont, A.; Daturi, M.; Serre, C.; Ferey, G. Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: consequences for catalysis and metal encapsulation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *44*, 4144-4148.
- Isaeva, V. I.; Kustov, L. M. Microwave activation as an alternative production of metal-organic frameworks. *Russ. Chem. Bull.* **2016**, *65*, 2103-2114.
- Islamoglu, T.; Goswami, S.; Li, Z.; Howarth, A. J.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Postsynthetic tuning of metal-organic frameworks for targeted applications. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 805-813.
- James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276-288.
- Jeffrey, G. A. An Introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University Press: New York, 1997.
- Jiang, L.-P.; Xu, S.; Zhu, J.-M.; Zhang, J.-R.; Zhu, J.-J.; Chen, H.-Y. Ultrasonic-assisted synthesis of monodisperse single-crystalline silver nanoplates and gold nanorings. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5877-5883.
- Kathalikkattil, A. C.; Babu, R.; Tharun, J.; Roshan, R.; Park, D.-W. Advancements in the conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using metal organic frameworks as catalysts. *Catal. Surv. Asia* **2015**, *19*, 223-235.
- Kim, H.C.; Huh, S.; Lee, D. N.; Kim, Y. Selective carbon dioxide sorption by a new breathing three-dimensional Zn-MOF with Lewis basic nitrogen-rich channels. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 4820-4826.
- Kim, I. S.; Borycz, J.; Platero-Prats, A. E.; Tussupbayev, S.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Gagliardi, L.; Chapman, K. W.; Cramer, C. J.; Martinson, A. B. F. Targeted single-site MOF node modification: trivalent metal loading via atomic layer deposition. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4772-4778.
- Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Assembly of metal-organic frameworks from large organic and inorganic secondary building units: new examples and simplifying principles for complex structures. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2001**, 123, 8239-8247.
- Kim, S. H.; Park, B. K.; Song, Y. J.; Yu, S. M.; Koo, H. G.; Kim, E. Y.; Poong, J. I.; Lee, J. H.; Kim, C.; Kim, S.-J.; Kim, Y. Construction of crystal structures of metal(II)-benzoates (M = Mn, Ni, Co, Cu, Zn, and Cd) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Effects of metal coordination modes and their catalytic activities. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4119-4126.
- Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 1739-1753.
- Kitagawa, S.; Matsuda, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490-2509.
- Kojic-Prodic, B.; Molcanov, K. The nature of hydrogen bond: new insights into old theories. *Acta Chim. Slov.* **2008**, 55, 692-708.
- Kurisingal, J. F.; Babu, R.; Kim, S.-H.; Li, Y. X.; Chang, J.-S.; Cho, S. J.; Park, D.-W. Microwave-induced synthesis of a bimetallic charge-transfer metal organic framework: a promising host for the chemical fixation of CO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, 8, 591-600.
- Kurmoo, M. Magnetic metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1353-1379.
- Laybourn, A.; Katrib, J.; Ferrari-John, R. S.; Morris, C. G.; Yang, S.; Udoudo, O.; Easun, T. L.; Dodds, C.; Champness, N. R.; Kingman, S. W.; Schroder, M. Metal-organic frameworks in seconds via selective microwave heating. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 7333-7338.
- Leadbeater, N. E. Microwave-assisted synthesis: general concepts. *Adv. Polym. Sci.* **2016**, 274, 1-44.
- Leve, A. B. P. *Inorganic electronic spectroscopy*; Elsevier: Amsterdam, 1984.
- Levitt, M.; Perutz, M. F. Aromatic rings act as hydrogen bond acceptors. *J. Mol. Biol.* **1988**, 201, 751-4.
- Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, 402, 276-279.
- Li, J.; Fan, Y.; Ren, Y.; Liao, J.; Qi, C.; Jiang, H. Development of isostructural porphyrin-salen chiral metal-organic frameworks through postsynthetic metalation based on single-crystal to single-crystal transformation. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1203-1212.
- Li, J.-k.; Hu, C.-W. Progress in polyoxovanadate cluster chemistry. *Chinese J. Inorg. Chem.* **2015**, 3, 1705-1725.
- Li, J.-R.; Ma, Y.-G.; McCarthy, M. C.; Sculley, J.; Yu, J. M.; Jeong, H. K.; Balbuena, P. B.; Zhou, H. C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1791-1823.
- Li, J.-R.; Zhou, H.-C. Bridging-ligand-substitution strategy for the preparation of metal-organic polyhedra. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 893-898.
- Li, N.-Y.; Ge, Y.; Wang, T.; Wang, S.-J.; Ji, X.-Y.; Liu, D. Construction of a series of coordination polymers based on 1,4-naphthalenedicarboxylic and flexible dipyridyl ligands. *CrystEngComm* **2014**, 16, 2168-2175.
- Li, P.; He, Y.; Guang, J.; Weng, L.; Zhao, J. C.-G.; Xiang, S.; Chen, B. A homochiral microporous hydrogen-bonded organic framework for highly enantioselective separation of secondary alcohols. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 547-549.
- Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Liu, J.; Lim Jie, S.; Zou, R.; Zhao, Y. A triazole-containing metal-organic framework as a highly effective and substrate size-dependent catalyst for CO<sub>2</sub> conversion. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 38, 2142-2145.

- Li, Q.; Qian, J. Multifarious zinc coordination polymers based on biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylate and different flexibility of N-donor ligands. *RSC Adv.* **2014**, *41*, 32391-32397.
- Li, S.-L.; Xu, Q. Metal-organic frameworks as platforms for clean energy. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1656-1683.
- Li, S.-Y.; Cheng, H.; Xie, B.-R.; Qiu, W.-X.; Zeng, J.-Y.; Li, C.-X.; Wan, S.-S.; Zhang, L.; Liu, W.-L.; Zhang, X.-Z. Cancer cell membrane camouflaged cascade bioreactor for cancer targeted starvation and photodynamic therapy. *ACS Nano* **2017**, *11*, 7006-7018.
- Li, X.-L.; Liu, G.-Z.; Xin, L.-Y.; Li, G.-L.; Ma, L.-F.; Li, J.-W. Two novel coordination polymers based on multicarboxylate derivatives and flexible dipyriddy ligand: synthesis, structures and photoluminescent properties. *Indian J. Chem., Sect. A.* **2015**, *54A*, 1098-1103.
- Lin, H.; Wu, X.; Maggard, P. A. Ligand-based modification of the structures and optical properties of new silver(I)-rhenate(VII) oxide/organic hybrid solids. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11265-11276.
- Lin, R.; Fu, Y.; Brock, C. P.; Guarr, T. F. Structural, spectroscopic, and electrochemical investigation of luminescent bimetallic complexes of rhenium(I). *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4346-4353.
- Liu, B.; Jie, S.; Li, B. Metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Progress in Chemistry* **2013**, *25*, 36-45.
- Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011-6061.
- Liu, J.-Q.; Wu, W.-P.; Wang, Y.-Y.; Huang, W.-H.; Zhang, W.-H.; Shi, Q.-Z.; Miller, J. S. New examples of low-dimensional metal-pydc complexes: Syntheses, structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1295-1302.
- Llano-Tome, F.; Bazan, B.; Urtiaga, M.-K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.-I. Cu<sup>II</sup>-PDC-bpe frameworks (PDC = 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene): mapping of herringbone-type structures. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726-8735.
- Llunel, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Álvarez, S.; SHAPE 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools, **2013**. Universitat de Barcelona. <http://www.ee.ub.edu>.
- Lock, N.; Wu, Y.; Christensen, M.; Cameron, L. J.; Peterson, V. K.; Bridgeman, A. J.; Kepert, C. J.; Iversen, B. B. Elucidating negative thermal expansion in MOF-5. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16181-16186.
- Lu, J.; Perez-Krap, C.; Suyetin, M.; Alsmail, N. H.; Yan, Y.; Yang, S.; Lewis, W.; Bichoutskaia, E.; Tang, C. C.; Blake, A. J.; Cao, R.; Schroder, M., A Robust Binary Supramolecular organic framework (SOF) with High CO<sub>2</sub> adsorption and selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12828-12831.
- Lu, S.-Q.; Fang, K.; Liu, Y.-Y.; Li, M.-X.; Liu, S.-J.; He, X. Multivariant synthesis, crystal structures and properties of four nickel coordination polymers based on flexible ligands. *CrystEngComm* **2018**, *20*, 5045-5055.
- Luo, X.-Z.; Jia, X.-J.; Deng, J.-H.; Zhong, J.-L.; Liu, H.-J.; Wang, K.-J.; Zhong, D.-C. A microporous hydrogen-bonded organic framework: exceptional stability and highly selective adsorption of gas and liquid. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11684-11687.
- Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks.



- Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248-1256.
- Ma, L.; Falkowski, J. M.; Abney, C.; Lin, W., A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 838-846.
- Maity, D. K.; Halder, A.; Pahari, G.; Haque, F.; Ghoshal, D. Hydrogen uptake by an inclined polycatenated dynamic metal-organic framework based material. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 713-716.
- Malaestean, I. L.; Kravtsov, V. C.; Speldrich, M.; Dulcevscaia, G.; Simonov, Y. A.; Lipkowski, J.; Ellern, A.; Baca, S. G.; Kogerler, P. One-dimensional coordination polymers from hexanuclear manganese carboxylate clusters featuring a  $\{Mn^{II}_4Mn^{III}_2(\mu_4-O)_2\}$  core and spacer linkers. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7764-7772.
- Malone, J. F.; Murray, C. M.; Charlton, M. H.; Docherty, R.; Lavery, A. J. X-H... $\pi$  (phenyl) interactions theoretical and crystallographic observations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.
- May, L. J.; Shimizu, G. K. H. Mutual structure-directing effects of a non-interpenetrated square grid coordination polymer and its complementary complex anion net. *Chem. Commun.* **2005**, *10*, 1270-1272.
- McDonald, T. M.; Lee, W. R.; Mason, J. A.; Wiers, B. M.; Hong, C. S.; Long, J. R. Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework  $Mg_2(\text{dobpc})$ . *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7056-7065.
- McDonald, T. M.; Mason, J. A.; Kong, X.; Bloch, E. D.; Gygi, D.; Dani, A.; Crocella, V.; Giordanino, F.; Odoh, S. O.; Drisdell, W. S.; Vlaisavljevich, B.; Dzubak, A. L.; Poloni, R.; Schnell, S. K.; Planas, N.; Lee, K.; Pascal, T.; Wan, L. F.; Prendergast, D.; Neaton, J. B.; Smit, B.; Kortright, J. B.; Gagliardi, L.; Bordiga, S.; Reimer, J. A.; Long, J. R. Cooperative insertion of  $CO_2$  in diamine-appended metal-organic frameworks. *Nature* **2015**, *519*, 303-308.
- McGarvey, B.R; Electron Spin Resonance of Transition-Metal Complexes. *Trans. Met. Chem., Ser. Advances*, **1966**, *3*, 89-201.
- McKeown, N. B.; Budd, P. M. Exploitation of intrinsic microporosity in polymer-based materials. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5163-5176.
- McKeown, N. B.; Budd, P. M. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): organic materials for membrane separations, heterogeneous catalysis and hydrogen storage. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 675-683.
- McKinlay, R. M.; Cave, G. W. V.; Atwood, J. L. Supramolecular blueprint approach to metal-coordinated capsules *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 5944-5948.
- McKinnon, J. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. *Chem. Commun.* **2007**, *37*, 3814-3816.
- McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals. *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* **2004**, *B60*, 627-668.
- Mehlana, G.; Bourne, S. A. Unravelling chromism in metal-organic frameworks. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 4238-4259.
- Merrill, C. A.; Cheetham, A. K. Inorganic-Organic framework structures; M(II) ethylenediphosphonates (M = Co, Ni, Mn) and a Mn(II) ethylenediphosphonato-phenanthroline. *Inorg. Chem.* **2007**, *4*, 278-284.
- Millange, F.; Serre, C.; Ferey, G. Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as

- and MIL-53ht: the first Cr<sup>III</sup> hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr<sup>III</sup>(OH)-{O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>}-{HO<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H}<sub>x</sub>. *Chem. Commun.* **2002**, *8*, 822-823.
- Mingabudinova, L. R.; Vinogradov, V. V.; Milichko, V. A.; Hey-Hawkins, E.; Vinogradov, A. V. Metal-organic frameworks as competitive materials for non-linear optics. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5408-5431.
- Mondloch, J. E.; Bury, W.; Fairen-Jimenez, D.; Kwon, S.; DeMarco, E. J.; Weston, M. H.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Stair, P. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10294-10297.
- Moulton, B.; Lu, J.; Mondal, A.; Zaworotko, M. J. Nanoballs: nanoscale faceted polyhedra with large windows and cavities. *Chem. Commun.* **2001**, *9*, 863-864.
- Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1294-1314.
- Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6<sup>th</sup> Ed., Wiley: New York. 2009.
- Nakashima, S., Reversible spin-state switching involving a structural change. En *Mössbauer Spectroscopy*. Sharma, V. K.; Sridharan, Klingelhöfer, G.; Nishida, T., Eds.; Wiley and Sons: Hoboken NJ, 2013; pp. 143-151.
- Naseri, H.; Sharifi, A.; Ghaedi, M.; Dashtian, K.; Khoramrooz, S. S.; Manzouri, L.; Khosravani, S. A.; Pezeshkpour, V.; Sadri, F.; Askarinia, M. Sonochemical incorporated of cytosine in Cu-H<sub>2</sub>bpc as an antibacterial agent against standard and clinical strains of *Proteus mirabilis* with *rsbA* gene. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *44*, 223-230.
- Natarajan, S.; Mahata, P. Metal-organic framework structures: how closely are they related to classical inorganic structures?. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2304-2318.
- Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. The CH/π interaction: significance in molecular recognition. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665-8701.
- Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H. CH/π hydrogen bonds in organic and organometallic chemistry. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-1788.
- Nishio, M.; Hirota, M. CH/π interaction: implications in organic chemistry. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201-7245.
- Nune, S. K.; Thallapally, P. K.; McGrail, B. P. Metal organic gels (MOGs): a new class of sorbents for CO<sub>2</sub> separation applications. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7623-7625.
- Palatinus, L. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Cryst.* **2013**, *B69*, 1-16.
- Palmer, D. C. CrystalMaker. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemnomolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J. Separation of hydrocarbons with a microporous metal-organic framework. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 616-619.
- Panchenko, V. N.; Jhung, S. H.; Timofeeva, M. N. Spectroscopic methods as instruments for the prediction of catalytic behavior of metal-organic frameworks. *Russ. Chem. Bull.* **2015**, *64*, 1772-1783.
- Pardakhty, A.; Ranjbar, M. Effects of ultrasound on properties of Ni-metal organic framework nanostructures. *Nanomed. J.* **2016**, *3*, 248-252.
- Parlett, C. M. A.; Wilson, K.; Lee, A. F. Hierarchical porous materials: catalytic applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3876-3893.

- Pascual-Colino, J.; Beobide, G.; Castillo, O.; da Silva, I.; Luque, A.; Perez-Yanez, S. Porous supramolecular architectures based on  $\pi$ -stacking interactions between discrete metal-adenine entities and the non-Dna theobromine/caffeine nucleobases. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 3465-3476.
- Patil, R. S.; Drachnik, A. M.; Kumari, H.; Barnes, C. L.; Deakyne, C. A.; Atwood, J. L. Solvent-Induced manipulation of supramolecular organic frameworks. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2781-2786.
- Pauling, L. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1367-1400.
- Perlepes, S. P.; Huffman, J. C.; Christou, G. Preparation and characterization of dinuclear copper(II) complexes containing the  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-OAc})_2]^{2+}$  core. *Polyhedron* **1992**, *11*, 1471-1479.
- Plater, M. J.; Foreman, M. R. S. J.; Skakle, J. M. S. Synthesis of coordination networks from flexible bis-(4-pyridyl) ligands and cadmium salts. *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 293-308.
- Polarz, S.; Smarsly, B. Nanoporous materials. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 581-612.
- Prud'homme, E.; Michaud, P.; Joussein, E.; Peyratout, C.; Smith, A.; Rossignol, S. In situ inorganic foams prepared from various clays at low temperature. *Appl. Clay Sci.* **2011**, *51*, 15-22.
- Qin, Z.-S.; Dong, W.-W.; Zhao, J.; Wu, Y.-P.; Tian, Z.-F.; Zhang, Q.; Li, D.-S. Metathesis in metal-organic gels (mogs): a facile strategy to construct robust fluorescent In-mog sensors for antibiotics and explosives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2018, 186-193.
- Qiu, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891-2911.
- Rao, C. N. R.; Cheetham, A. K.; Thirumurugan, A. Hybrid inorganic-organic materials: a new family in condensed matter physics. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 159801/1.
- Rao, K. P.; Thirumurugan, A.; Rao, C. N. R. Lamellar and three-dimensional hybrid compounds formed by cyclohexene and cyclohexanedicarboxylates of Pb, La, and Cd. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3193-3201.
- Reger, D. L.; Debreczeni, A.; Smith, M. D. Zinc Paddlewheel dimers containing a strong  $\pi\cdots\pi$  stacking supramolecular synthon: designed single-crystal to single-crystal phase changes and gas/solid guest exchange. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11754-11764.
- Reger, D. L.; Horger, J. J.; Debreczeni, A.; Smith, M. D. Syntheses and characterization of copper(II) carboxylate dimers formed from enantiopure ligands containing a strong  $\pi\cdots\pi$  stacking synthon: Enantioselective Single-Crystal to Single-Crystal Gas/Solid-Mediated Transformations. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10225-10240.
- Reinoso, S.; Vitoria, P.; San Felices, L.; Lezama, L.; Gutierrez-Zorrilla, J. M. Bis(di-2-pyridylmethanediol- $\kappa_3\text{N},\text{O},\text{N}'$ )copper(II) diacetate tetrahydrate. *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online* **2003**, *59*, m548-m550.
- Ren, X.-Y.; Sun, T.-j.; Hu, J.-l.; Wang, S.-D. Development of metal-organic frameworks in adsorptive separation of  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ . *Mod. Chem. Ind.* **2015**, *35*, 23-27, 29.
- Robson, R. A net-based approach to coordination polymers. *Dalton* **2000**, 3735-3744.
- Rocha, J.; Carlos, L. D.; Paz, F. A. A.; Ananias, D. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926-940.
- Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the Program FULLPROF, en Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Newsletter*, **2001**, *26*, 12-19.

- Román, P.; San Jose, A.; Luque, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Observation of a novel cyclic tetrametavanadate anion isolated from aqueous solution. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 775-6.
- Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Rod packings and metal-organic frameworks constructed from rod-shaped secondary building units. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
- Rowe, M. D.; Thamm, D. H.; Kraft, S. L.; Boyes, S. G. Polymer-Modified gadolinium metal-organic framework nanoparticles used as multifunctional nanomedicines for the targeted imaging and treatment of cancer. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 983-993.
- San Felices, L.; Vitoria, P.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Reinoso, S.; Etxebarria, J.; Lezama, L. A novel hybrid inorganic-metal-organic compound based on a polymeric polyoxometalate and a copper complex: Synthesis, crystal structure and topological studies. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5138-5146.
- Santaclara, J. G.; Olivos-Suarez, A. I.; Gonzalez-Nelson, A.; Osadchii, D.; Nasalevich, M. A.; van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Sheveleva, A. M.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Murray, A. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Gascon, J. Revisiting the Incorporation of Ti(IV) in UiO-type metal-organic frameworks: metal exchange versus grafting and their implications on photocatalysis. *Chem. Mater.* **2017**, *29* 8963-8967.
- Schrodinger, LLC. The PyMOL Molecular Graphics System, Version 2.2, 2015.
- Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature* **2000**, *404*, 982-986.
- Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.
- Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3-8.
- Shiu, L.-C.; Chuang, J.-H.; Lee, G.-H.; Wu, T.-S.; Shiu, K.-B. Anion-aided dynamic one-pot self-assembly of rectangular metallacycles. *J. Chin. Chem. Soc.* **2017**, *64*, 666-673.
- Siegel, J. S. Supramolecular chemistry. Concepts and perspectives by Jean-Marie Lehn. *Science*. **1996**, *271*, 949.
- Singh, N.; Ahmad, A. Spectrophotometric study of the charge transfer complexation of picric acid (2,4,6-trinitrophenol) as an electron acceptor with p-nitroaniline as an electron donor. *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2009**, *54*, 11-22.
- Slater, A. G.; Cooper, A. I. Function-led design of new porous materials. *Science* **2015**, *348*, 988.
- Spackman, M. A.; Byrom, P. G. A novel definition of a molecule in a crystal. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215-220.
- Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19-32.
- Spackman, M. A.; McKinnon, J. J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals. *CrystEngComm* **2002**, *4*, 378-392.
- Spek, A. L. *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.
- Spek, A. L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr., Sect. D Biol. Crystallogr.* **2009**, *65*, 148-155.
- Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. MOF-based electronic and opto-electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994-6010.

- Stein, A.; Li, F.; Denny, N. R. Morphological control in colloidal crystal templating of inverse opals, hierarchical structures, and shaped particles. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649-666.
- Steiner, T. Reviews: The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.
- Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933-969.
- Sridharan, K.; *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*. Elsevier: Amsterdam, 2016; pp 99-133.
- Sun, C.-Y.; Zheng, X.-J.; Li, W.-J.; Wang, M.-W.; Fang, C.-Y. Assembly of supramolecular networks with the inclusion of water chains, cyclic hepta and octa water clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2663-2669.
- Sun, D.; Zhang, N.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Series of Ag(I) Coordination complexes derived from aminopyrimidyl ligands and dicarboxylates: syntheses, crystal structures, and properties. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 3699-3709.
- Tang, J.-Y.; Luo, J.-S.; Lu, S. The applications of MOFs on adsorption. *Polym. Bull. (Beijing, China)* **2017**, 86-95.
- Taylor, K. M. L.; Rieter, W. J.; Lin, W. Manganese-Based nanoscale metal-organic frameworks for magnetic resonance imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14358-14359.
- Thirumurugan, A.; Avinash, M. B.; Rao, C. N. R. 1,2,1,3 and 1,4-Cyclohexanedicarboxylates of Cd and Mn with chain and layered structures. *Dalton Trans* **2006**, 221-228.
- Thirumurugan, A.; Rao, C. N. R. 1,2-, 1,3- and 1,4-benzenedicarboxylates of Cd and Zn of different dimensionalities: Process of formation of the three-dimensional structure. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3852-3858.
- Thomas-Gipson, J.; Beobide, G.; Castillo, O.; Froba, M.; Hoffmann, F.; Luque, A.; Perez-Yanez, S.; Roman, P. Paddle-Wheel shaped copper(II)-adenine discrete entities as supramolecular building blocks to afford porous supramolecular metal-organic frameworks (SMOFs). *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4019-4029.
- Thomas-Gipson, J.; Perez-Aguirre, R.; Beobide, G.; Castillo, O.; Luque, A.; Perez-Yanez, S.; Roman, P. Unravelling the growth of supramolecular metal-organic frameworks based on metal-nucleobase entities. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 975-983.
- Tian, J.; Xu, Z.-Y.; Zhang, D.-W.; Wang, H.; Xie, S.-H.; Xu, D.-W.; Ren, Y.-H.; Wang, H.; Liu, Y.; Li, Z.-T. Supramolecular metal-organic frameworks that display high homogeneous and heterogeneous photocatalytic activity for H<sub>2</sub> production. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11580. DOI: 10.1038/ncomms11580.
- Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553-8557.
- Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1257-1283.
- Tsyurupa, M. P.; Davankov, V. A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *React. Funct. Polym.* **2002**, *53*, 193-203.
- Tudor, V.; Marin, G.; Lloret, F.; Kravtsov, V. C.; Simonov, Y. A.; Julve, M.; Andruh, M., New alkoxo-bridged mixed-valence cobalt clusters: Synthesis, crystal structures and magnetic

- properties. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3446-3452.
- Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer17. 2017. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.
- Uribe-Romo, F. J.; Hunt, J. R.; Furukawa, H.; Kloeck, C.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A Crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4570-4571.
- Vaidhyanathan, R.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R. Aliphatic dicarboxylates with three-dimensional metal-organic frameworks possessing hydrophobic channels. *Dalton Trans.* **2003**, 1459-1464.
- Van Vleet, M. J.; Weng, T.; Li, X.; Schmidt, J. R. In situ, time-resolved, and mechanistic studies of metal-organic framework nucleation and growth. *Chem. Rev.* **2018**, *118* 3681-3721.
- Venna, S. R.; Carreon, M. A. Metal organic framework membranes for carbon dioxide separation. *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 3-19.
- Wang, C.; DeKrafft, K. E.; Lin, W. Pt Nanoparticles@photoactive metal-organic frameworks: efficient hydrogen evolution via synergistic photoexcitation and electron injection. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211-7214.
- Wang, C.-C.; Lin, H.-W.; Yang, C.-H.; Liao, C.-H.; Lan, I.-T.; Lee, G.-H. Synthesis and structure of a novel two-dimensional bilayer framework of a  $[M(C_5O_5)(dpe)]$  coordination polymer. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 180-182.
- Wang, C.-C.; Sheu, G.-B.; Ke, S.-Y.; Shin, C.-Y.; Cheng, Y.-J.; Chen, Y.-T.; Cho, C.-H.; Ho, M.-L.; Chen, W.-T.; Liao, R.-H.; Lee, G.-H.; Sheu, H.-S. A 3D porous supramolecular architecture via  $\pi$ - $\pi$  assembly of 2D metal-organic frameworks (MOFs): structure-versus-luminescence reversibility and gas adsorption properties. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 1264-1272.
- Wang, F.-Q.; Weng, D.-F.; Zheng, X.-J.; Zhang, J.-J.; Ma, H.; Jin, L.-P. 3D supramolecular network assembly and thermal decomposition of new copper(II) complexes with pyrazine-2,6-dicarboxylic acid. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2029-2038.
- Wang, H.; Wang, X.-L.; Li, J. Separation of light hydrocarbons through selective molecular exclusion by a microporous metal-organic framework. *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 872-876.
- Wang, Q.-M.; Guo, G.-C.; Mak, T. C. W. A coordination polymer based on twofold interpenetrating three-dimensional four-connected nets of 42638 topology,  $[CuSCN(bpa)]$  [bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane]. *Chem. Commun.* **1999**, 1849-1850.
- Wang, S.; Xing, H.; Li, Y.; Bai, J.; Pan, Y.; Scheer, M.; You, X. 2D and 3D cadmium(II) coordination polymers from a flexible tripodal ligand of 1,3,5-tris(carboxymethoxy)benzene and bidentate pyridyl-containing ligands with three-, eight- and ten-connected topologies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3041-3053.
- Wang, Z.; Cohen, S. M. Postsynthetic Covalent modification of a neutral metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12368-12369.
- Waters M. L. Aromatic interactions in model systems. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2002**, *6*, 736-741.
- Web of Science database, *Clarivate Analytics*. Consultada en enero de 2019.
- Wells, A. F. *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley monographs in crystallography; Wiley: New York, 1977.
- Wen, Y.; Sheng, T.; Xue, Z.; Sun, Z.; Wang, Y.; Hu, S.; Huang, Y.; Li, J.; Wu, X., Homochiral Layered coordination polymers from chiral n-carbamylglutamate and achiral flexible bis(pyridine)

- ligands: syntheses, crystal structures, and properties. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6230-6238.
- Wheeler, S. E.; McNeil, A. J.; Mueller, P.; Swager, T. M.; Houk, K. N. Probing Substituent effects in aryl-aryl interactions using stereoselective diels-alder cycloadditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3304-3311.
- Wheeler, S. E.; Houk, K. N. Substituent effects in the benzene dimer are due to direct interactions of the substituents with the unsubstituted benzene. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854-10855.
- Wu, C.-D.; Lin, W. Highly porous, homochiral metal-organic frameworks: solvent-exchange-induced single-crystal to single-crystal transformations. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1958-1961.
- Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Zhao, X.; Fletcher, A. J.; Fox, S.; Rossi, A. G.; Megson, I. L.; Bordiga, S.; Regli, L.; Thomas, K. M.; Morris, R. E. High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1203-1209.
- Xing, W.; Ye, P.; Lu, J.; Wu, X.; Chen, Y.; Zhu, T.; Peng, A.; Huang, H. Tellurophene-based metal-organic framework nanosheets for high-performance organic solar cells. *J. Power Sources* **2018**, *401*, 13-19.
- Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378*, 703-706.
- Yan, T.; Zhu, L.; Ju, H.; Lei, J. DNA-walker-induced allosteric switch for tandem signal amplification with palladium nanoparticles/metal-organic framework tags in electrochemical biosensing. *Anal. Chem.* **2018**, 10.1021/acs.analchem.8b04338
- Yang, W.; Greenaway, A.; Lin, X.; Matsuda, R.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Lewis, W.; Hubberstey, P.; Kitagawa, S.; Champness, N. R.; Schroder, M. Exceptional Thermal stability in a supramolecular organic framework: porosity and gas storage. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14457-14469.
- Ye, Y.; Chen, S.; Chen, L.; Huang, J.; Ma, Z.; Li, Z.; Yao, Z.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Xiang, S. Additive-induced supramolecular isomerism and enhancement of robustness in Co(II)-based MOFs for efficiently trapping acetylene from acetylene-containing mixtures. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30912-30918.
- Yuan, Y.; Xue, X.-N.; Fan, W.-W.; Qiu, Q.-M.; Cui, Y.-Z.; Liu, M.; Li, Z.-F.; Jin, Q.-H.; Yang, Y.-P.; Zhang, Z.-W.; Geng, W.-X.; Zheng, W.-J. Effect of solvent on the architectures of six Ag(I) coordination polymers based on flexible and quasi-flexible organic nitrogen donor ligands. *Polyhedron* **2016**, *106*, 178-186.
- Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. Continuous symmetry measures. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843-7851.
- Zakhidov, A. A.; Baughman, R. H.; Iqbal, Z.; Cui, C.; Khayrullin, I.; Dantas, O.; Marti, J.; Ralchenko, V. G. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths. *Science* **1998**, *282*, 897-901.
- Zeng, M.-H.; Feng, X.-L.; Chen, X.-M. Crystal-to-crystal transformations of a microporous metal-organic laminated framework triggered by guest exchange, dehydration and readsorption. *Dalton Trans.* **2004**, 2217-2223.
- Zhan, W.-W.; Kuang, Q.; Zhou, J.-Z.; Kong, X. J.; Xie, Z. X.; Zheng, L.-S. Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: a case of ZnO@zif-8 nanorods with selective photoelectrochemical response. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1926-1933.

- Zhang, B.; Baker, P. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Wang, Z.; Su, S.; Zhu, D.; Pratt, F. L. Quantum spin liquid from a three-dimensional copper-oxalate framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 122-125.
- Zhang, K.-D.; Tian, J.; Hanifi, D.; Zhang, Y.; Sue, A. C.-H.; Zhou, T.-Y.; Zhang, L.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, Z.-T. Toward a single-layer two-dimensional honeycomb supramolecular organic framework in water. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17913-17918.
- Zhang, L.; Chen, X.; Li, C.; Armbruester, M.; Peng, Z.; Liang, C. Cobalt silicides nanoparticles embedded in n-doped carbon as highly efficient catalyst in selective hydrogenation of cinnamaldehyde. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 1658-1666.
- Zhang, R.; Gong, Q.; Emge, T. J.; Banerjee, D.; Li, J. Design and synthesis of new 1D and 2D R-isophthalic acid-based coordination polymers (R = hydrogen or bromine). *Chimia* **2013**, *67*, 393-396.
- Zhang, W.-Q.; Wang, R.-D.; Wu, Z.-B.; Kang, Y.-F.; Fan, Y.-P.; Liang, X.-Q.; Liu, P.; Wang, Y.-Y. Comparative study on temperature-dependent CO<sub>2</sub> sorption behaviors of two isostructural n-oxide-functionalized 3D dynamic microporous MOFs. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1455-1463.
- Zhang, X.; Zhou, Y.; Cui, B.; Zhao, M.; Liu, F. Theoretical discovery of a superconducting two-dimensional metal-organic framework. *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6166-6170.
- Zhao, X.; Liang, D.; Liu, S.; Sun, C.; Cao, R.; Gao, C.; Ren, Y.; Su, Z. Two Dawson-templated three-dimensional metal-organic frameworks based on oxalate-bridged binuclear cobalt(II)/nickel(II) SBUs and Bpy linkers. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7133-7138.
- Zhao, X.; Yuan, L.; Zhang, Z.-Q.; Wang, Y.-S.; Yu, Q.; Li, J. Synthetic methodology for the fabrication of porous porphyrin materials with metal-organic-polymer aerogels. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5287-5296.
- Zhao, Y.; Lu, H.; Yang, L.; Luo, G.-G. Reversible adsorption of a planar cyclic (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> cluster held in a 2D CuII-coordination framework. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1088*, 155-160.
- Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673-674.
- Zhuang, W.; Zheng, X.; Li, L.; Liao, D.; Ma, H.; Jin, L. Structural diversity and properties of M(II) 4-carboxyl phenoxyacetate complexes with 0D-, 1D-, 2D- and 3D M-cpoa framework. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 653-667.
- Ziegler, C.; Wolf, A.; Liu, W.; Herrmann, A.-K.; Gaponik, N.; Eychmueller, A. Modern inorganic aerogels. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 13200-13221.
- Zuhra, Z.; Zhao, Z.; Qin, L.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Ali, S.; Tang, F.; Ping, E. In situ formation of a multiporous MOF(Al)@ $\gamma$ -AlOOH composite material: A versatile adsorbent for both N- and S-heterocyclic fuel contaminants with high selectivity. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 1623-1632.



---

## Apéndice A.

### Técnicas instrumentales

---



Apéndice A	
A.1. Técnicas instrumentales .....	211
A.1.1. Métodos de síntesis .....	212
Síntesis asistida por ultrasonidos .....	212
Síntesis hidrotermal .....	213
Síntesis asistida por microondas .....	214
A.1.2. Análisis elemental .....	215
A.1.3. Fluorescencia de rayos X .....	215
A.1.4. Espectroscopia Infrarroja .....	216
Reflectancia total atenuada (ATR) .....	216
A.1.5. Análisis térmico .....	217
A.1.6. Difracción de rayos X .....	217
Muestra policristalina .....	218
Muestra monocristalina .....	218
Resolución y refinamiento de las estructuras .....	219
A.1.8 Susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica (EPR) .....	220
A.2. Cálculos geométricos e interacciones .....	221
A.2.1. Estudio de la distorsión de los poliedros .....	221
A.2.2. Estudio de interacciones moleculares .....	223
A.2.3. Superficies de Hirshfeld .....	226
A.3. Programas cristalográficos .....	230
Reducción de datos .....	230
Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas .....	230
Visualización .....	230
Análisis .....	230
Bases de datos .....	231

---

## A.1. Técnicas instrumentales

En este apéndice se detallan las técnicas experimentales empleadas en la síntesis, caracterización química y estudio de las propiedades de los compuestos recogidos en esta memoria.

### A.1.1. Métodos de síntesis

#### *Síntesis asistida por ultrasonidos*

El empleo de ultrasonidos para la generación de reacciones químicas se conoce con el nombre de sonoquímica y consiste en la aplicación de ultrasonido a un medio líquido. A pesar de que no existe ninguna interacción directa entre los reactivos y la radiación ultrasónica, esta última es capaz de generar unos fenómenos que sí alteran la naturaleza química de las especies, como es por ejemplo la cavitación acústica. Este fenómeno se basa en la formación de huecos o burbujas que se traducen en un aumento de presión.

En el contexto de la química sintética, al hacer pasar una onda sonora a través de un medio líquido, la distancia entre moléculas disminuye y éstas experimentan una presión positiva mientras que, durante el ciclo de expansión, dicha distancia se hace mayor y las moléculas sufren una presión negativa. Si la presión negativa es suficientemente elevada, se sobrepasa la distancia de equilibrio manteniendo unidas las moléculas del líquido, formando burbujas cuya posterior implosión generará una serie de condiciones de alta energía que favorecen la generación de reacciones químicas. Las primeras referencias sobre la cavitación datan de 1895 cuando Thornycroft y Barnaby estudiaban los problemas de erosión sufridos por las turbinas del buque *H. M. S. Daring* de la Armada Real Británica. Sin embargo, no es hasta el año 2004 cuando se empieza a usar esta técnica para la preparación de materiales porosos.<sup>1</sup>

De este modo, pueden destacarse dos tipos de reacciones asistidas por ultrasonidos (Figura A.1) en función del medio, síntesis homogénea y heterogénea. Sin embargo, los factores a tener en cuenta en ambas son los mismos: la posible desgasificación del sistema, frecuencia de radiación, viscosidad del sistema, y temperatura, estando las dos últimas estrechamente relacionadas entre sí.

El tiempo de síntesis se estableció en 15 minutos a la máxima potencia, con la intención de que se evaporara la mínima cantidad de disolvente. El ajuste de todas estas variables ha sido un proceso de prueba-error, variando la concentración de los reactivos, ya que, pese a no llevarse a cabo en un recipiente opaco, la cristalización no tiene lugar hasta pasados tres días.

---

<sup>1</sup>Jiang, L.-P.; Xu, S.; Zhu, J.-M.; Zhang, J.-R.; Zhu, J.-J.; Chen, H.-Y. *Inorg Chem* **2004**, *43*, 5877-5883.



**Figura A.1.** Aparato de ultrasonidos en el que se está llevando a cabo una síntesis asistida por ultrasonidos.

### *Síntesis hidrotermal*

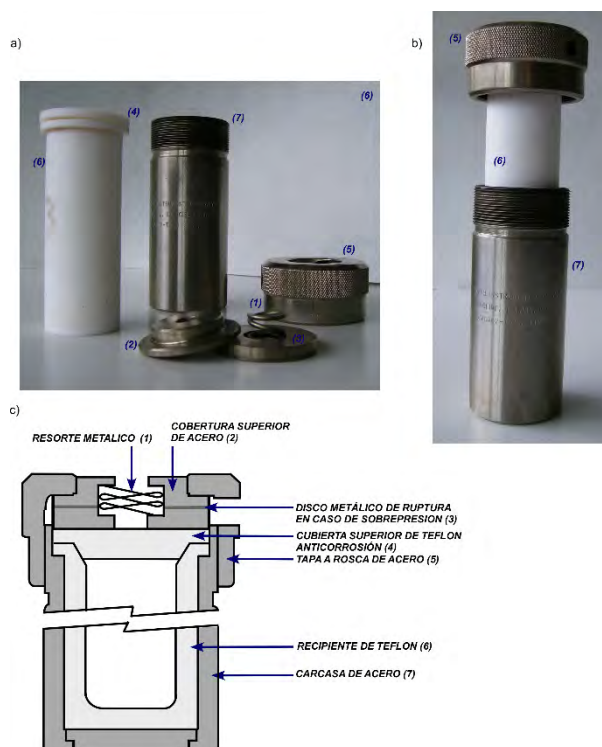
El término hidrotermal fue empleado por primera vez en el campo de la geología para describir la formación de diferentes minerales como consecuencia de los movimientos de la corteza terrestre, que elevaban la temperatura del agua, así como la presión. De este modo, la síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas de síntesis, en las cuales las reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa y en condiciones de presión y temperatura mayores que las ambientales, 25 °C y 1 atm.<sup>2</sup>

Es importante destacar el término síntesis solvothermal, el cual sería más apropiado ya que es con el que se generaliza este tipo de síntesis para cualquier otro disolvente distinto del agua; sin embargo, el término hidrotermal, sigue siendo el más extendido en la bibliografía.

La reacción hidrotermal se lleva a cabo en un recipiente llamado autoclave (Figura A.2), éste soporta altas presiones y temperaturas durante largos periodos de tiempo. De este modo, con la acción del propio disolvente, debido las altas temperatura y presiones o, en algunos casos, debido al empleo de agentes que actúan como disgregantes, es decir agentes ácidos básicos, oxidantes, reductores, complejantes, etc., se logra disolver reactivos poco solubles.

---

<sup>2</sup> Feng, S.; Xu, R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 239-247.



**Figura A.2.** Esquema y fotografías de recipientes para la síntesis hidrotermal

Los factores a tener en cuenta en este método sintético son: la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos y sus propiedades, y el pH. Además, si el sistema no posee controlador de presión y la presión es autógena, ésta se adquiere controlando el nivel de llenado del recipiente. La elección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción se ha realizado tras diversos ensayos.

La concentración de reactivos y el tiempo son variables para cada compuesto sintetizado por este método. El ajuste de estas variables ha sido un proceso de prueba-error, ya que, en este caso el recipiente no permite visualizar el curso de la reacción hasta que ésta no se interrumpe.

### *Síntesis asistida por microondas.*

A diferencia de otros métodos sintéticos, la síntesis en microondas (12Figura A.3) se lleva a cabo por calentamiento dieléctrico, y no por calentamiento convencional. De este modo, la radiación por microondas se basa en la capacidad de algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda desde  $1 \text{ cm}^{-1}$  hasta  $1 \text{ m}^{-1}$ ; sin embargo, para aplicaciones químicas este abanico de frecuencias se reduce notablemente.



**Figura A.3.** Microondas CEM MARS 5 empleado en la síntesis asistida por microondas, junto con teflones en su interior.

Existen diversas técnicas y montajes instrumentales según las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la síntesis. Para los compuestos englobados dentro de esta memoria, los recipientes utilizados son de teflón y reciben el nombre de EasyPrep1500. A diferencia de la síntesis hidrotermal, éstos se introducen en una carcasa plástica, la cual, para prevenir deformaciones debe poseer una elevada capacidad calorífica. Por último, las variables a considerar serán semejantes (la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos y sus propiedades y el pH) y, adicionalmente, será necesario considerar la potencia que se le aplica a la síntesis. Al igual que en la síntesis hidrotermal, el grado de llenado del vaso determinará la presión en el interior del recipiente.

De nuevo la concentración de reactivos y el tiempo han sido variables para cada compuesto sintetizado por este método. El ajuste de estas variables se ha realizado por un proceso de prueba-error, ya que, en este caso el recipiente no permite visualizar el curso de la reacción hasta que esta no se interrumpe

#### **A.1.2. Análisis elemental**

El contenido de C, H y N de los compuestos se ha determinado en un analizador elemental Euro AE Elemental Analyzer (CHNS), para lo que se han utilizado entre 11 y 2 mg de muestra. Éste se ha realizado en un analizador elemental disponible en el Servicio Central de Análisis, SGIker, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

La técnica se basa en la combustión de la muestra a analizar, donde los gases desprendidos se presurizan y se separan en una columna cromatográfica, según sus diferentes conductividades térmicas.

#### **A.1.3. Fluorescencia de rayos X**

Esta técnica se basa en la radiación que produce una muestra tras ser irradiada con radiación X. Se trata de un método cualitativo muy extendido, no destructivo. Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. Esta radiación es característica de cada elemento, permitiendo identificar los elementos presentes en la muestra. Además, la intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que la produce en la muestra analizada. Al excitar la muestra se crean huecos en las capas más internas del átomo que pasan a ser ocupados por electrones de capas

superiores. Las transiciones electrónicas que se producen para ocupar las vacantes creadas conllevan la emisión de rayos X secundarios.

Las medidas de fluorescencia de rayos X sobre los compuestos englobados en esta tesis se han realizado en un equipo Fischerscope X-Ray XDAL, utilizando monocristales de los materiales de estudio, con un tamaño de muestra superior 0.2 x 0.62 mm.

#### A.1.4. Espectroscopia Infrarroja

La espectroscopia infrarroja puede resultar de gran ayuda en el estudio preliminar para la determinación de un compuesto ya que permite identificar grupos funcionales específicos presentes en los diferentes compuestos.<sup>3</sup>

Para llevar a cabo este proceso, se irradia la muestra con radiación infrarroja, haciendo un barrido de número de onda. Este tipo de radiación es de baja energía, por lo que es capaz de interactuar produciendo diferentes transiciones electrónicas, afectando únicamente a las especies moleculares que poseen diferencias energéticas pequeñas para los distintos estados vibracionales.

Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación. De este modo, existen dos tipos de modelos vibracionales, flexión y tensión. La primera de ellas viene dada por cambios en los ángulos de enlace, mientras que la segunda corresponde a cambios en las distancias de enlace.

Los espectros de infrarrojo recogidos en este trabajo se han llevado a cabo en los espectrofotómetros Mattson FTIR 1000 y Shimadzu FTIR-8400S. Dichos espectros se han registrado en el intervalo de frecuencias entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$  y 20 barridos. Se han utilizado muestras cristalinas pulverizadas sobre una matriz de bromuro potásico, previamente secado a 100°C, con una concentración aproximada de 0.4% en peso. Dichas muestras se han preparado en forma de pastillas a una presión de 10  $\text{T.cm}^{-2}$ .

#### Reflectancia total atenuada (ATR)

Este accesorio resulta útil para aquellos casos en los que se sospecha alterar la muestra en el proceso de molienda y preparación de la pastilla de KBr. Un accesorio de ATR (Figura A.4) funciona mediante la medición de los cambios que se producen en un haz de infrarrojos reflejado internamente cuando el haz entra en contacto con una muestra.



Figura A.4. Esquema básico del funcionamiento del accesorio acoplado para el ATR.

<sup>3</sup> Nakamoto, K.; Editor, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry, Sixth Edition*. 2009, 419.



### A.1.5. Análisis térmico

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades térmicas de los compuestos englobados dentro de esta memoria se ha empleado la termodifractometría, el análisis termogravimétrico (ATG) y el térmico diferencial (ATD).

El análisis termogravimétrico consiste en registrar de forma continua la masa de una muestra, al ir aumentando la temperatura. En el análisis térmico diferencial (ATD) se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia inerte cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de calentamiento, controlando la temperatura. En el presente trabajo se han hecho ambos análisis, ATG y ATD, de manera simultánea.

El estudio termogravimétrico de los compuestos se ha realizado con dos equipos diferentes. El análisis de los compuestos **AX1**, **AY1**, **AV2** se realizó en una termobalanza NETZSCH STA 449-C SHIMADZU DTG-60, mientras que para los compuestos restantes se empleó la NETZSCH STA 449 F3 Simultaneous DSC-TGA. Para ello, se calienta el compuesto a una velocidad de 5 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C, en una atmósfera de aire sintético a una velocidad de flujo de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, a la vez que se van registrando las variaciones en peso de esta muestra. Se emplean cantidades de muestra comprendidas entre 15 y 20 mg en un crisol de β-alúmina.

Por otro lado, los difractogramas de rayos X sobre muestra policristalina correspondientes a los residuos termogravimétricos se han registrado a temperatura ambiente en un difractómetro Philips X'Pert, MPD de geometría Bragg-Brentano que opera con radiación Cu-K<sub>α1</sub> (λ = 1.54059 Å). Las medidas se llevaron a cabo bajo unas condiciones de toma de datos de 40 kV y 20 mA, en el intervalo angular de 5 a 40° (en 2θ), con un paso de 0.02° y un tiempo de contaje para cada paso de 5 s.

También, se han llevado a cabo mediante termodifractometría de rayos X, en muestra policristalina, los estudios de la evolución de la cristalinidad con la temperatura de las fases. Este método permite conocer los intervalos de estabilidad térmica de las fases estudiadas, identificar las fases originadas por la descomposición térmica y caracterizar los procesos de cambio de fase, siendo una técnica complementaria a la termogravimetría. Los termodifractogramas se han llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, el cual opera con geometría Theta-Theta y tiene una cámara HTK2000 de alta temperatura con portamuestras de Pt. Dispone de un detector ultrarrápido Vantec de 6° de apertura máxima. Las medidas se han realizado, en atmósfera de aire, entre temperatura ambiente y 500-600 °C, en distintos intervalos de temperatura, empleando una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, en diferentes intervalos angulares, dependiendo del compuesto. Todos los difractogramas se han registrado empleando un paso de 0.033° en 2θ y un tiempo de contaje de 5 s por paso.

### A.1.6. Difracción de rayos X

Se detalla el procedimiento experimental llevado a cabo en el estudio estructural mediante difracción de rayos X en muestras poli y monocristalinas de los compuestos recogidos en esta memoria.

Los rayos X se caracterizan por tener una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias entre los átomos que forman los cristales. Esto hace que las sustancias

cristalinas sean capaces de difractar los rayos X. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con la creada por los átomos del entorno. Esta interferencia puede ser destructiva o constructiva, siendo estas últimas las únicas que cumplan la Ley de Bragg, que viene definida por la siguiente ecuación:  $\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$ , donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados,  $\theta$  es el ángulo de incidencia de la radiación y  $d_{hkl}$  es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes  $hkl$ .

### **Muestra policristalina**

Los difractómetros empleados para el estudio fueron un Brucker D8 Advance y un Philips X'Pert MD, ambos con geometría  $\theta$ - $2\theta$ . El primero dispone de un monocromador primario Vario (CuK $\alpha$ 1) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación, mientras que el segundo dispone de un monocromador secundario. Los intervalos angulares, el tamaño y el tiempo por paso, se variaron para cada muestra.

Para la caracterización inicial de la muestra, realizando un *pattern matching*, se empleó un difractómetro Panalytical X'Pert, PRO, con geometría Bragg-Brentano y anticátodo de cobre. Las medidas se han realizado desde 5 hasta 70° en  $2\theta$ , con un paso de 0.02 y un tiempo de contaje por paso de 1 s.

### **Muestra monocristalina**

Para la toma de datos sobre monocristal se emplearon los difractómetros Agilent Technologies Super-Nova equipados con anticátodo de cobre y molibdeno y detectores Atlas CCD y EOS CCD, respectivamente.

Para la selección de los monocristales se han observado diferentes preparaciones en una lupa binocular, con luz transmitida polarizada y luz reflejada, para seleccionar los cristales con tamaño apropiado y calidad suficiente para la toma de datos. El cristal seleccionado se fija a una fibra de vidrio y se coloca en la cabeza goniométrica del difractómetro empleado en cada caso.

En primer lugar, se procedió a una toma de datos rápida, la cual permite determinar los parámetros de celda a partir de un número reducido de imágenes, así como establecer la anchura de barrido y el tiempo de exposición para optimizar dicha medida. Después, se ha llevado a cabo la toma completa de las intensidades difractadas, lo cual implica la transformación de los datos de intensidades difractadas,  $I$ , a factores de estructura,  $F$ . Para ello, se han empleado el programa CrysAlis Pro.<sup>4</sup> La reducción de datos incluye el refinamiento de los parámetros de celda con las posiciones de una gran fracción de las reflexiones observadas, la integración de intensidades de las reflexiones, la corrección de los efectos de Lorentz y polarización y la corrección de absorción de tipo analítico basada en la medición de los índices de Miller de las caras del cristal y de sus distancias al centro del mismo.

---

<sup>4</sup> CrysAlis Pro CCD V38.2 and RED; Oxford Diffraction, Ltd.: Oxford, UK, 2009.

### Resolución y refinamiento de las estructuras

La resolución y refinamiento de las estructuras se ha llevado a cabo utilizando el paquete OLEX2.<sup>5</sup> Las estructuras fueron resueltas mediante una combinación de métodos directos y Patterson para obtener un modelo más cercano al real. Para el refinamiento, mediante análisis de  $F^2$  por mínimos cuadrados de matriz completa, se utilizó el programa SHELEXL 97<sup>6</sup>. El cálculo de las geometrías finales se llevó a cabo con el programa PLATON<sup>7</sup> integrado dentro del paquete WinGX.<sup>8</sup>

#### Compuestos AX1, AX2, AZ1, AZ1a, AZ2, A1, AV1, BX1, BX1.a, BX3, BZ1, y BZ2

La resolución estructural se ha realizado empleando el programa Olex2 (*Charge Flipping*)<sup>9</sup>. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados de cobre y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono. El modelo obtenido se ha refinado con el programa ShelXL<sup>10</sup> permitiendo localizar el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente. Una vez obtenidos los modelos estructurales completos se han refinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

#### Compuesto AY1

La resolución estructural se ha realizado empleando el programa Olex2 (*Charge Flipping*)<sup>9</sup>. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados de cobre y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono. El modelo obtenido se ha refinado con el programa ShelXL<sup>10</sup> permitiendo localizar el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de carbono y oxígeno del anión se encuentran desordenados en dos posiciones, al 0.5 de ocupación. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente. Una vez obtenidos el modelo estructural completo, se han refinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

#### Compuestos AX3, AX4, AV2

La resolución estructural se ha realizado empleando el programa Olex2 (*Charge Flipping*)<sup>9</sup>. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados de cobre y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono. El modelo obtenido se ha refinado con el programa ShelXL<sup>10</sup> permitiendo localizar el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de oxígeno de las moléculas de cristalización se encuentran desordenados en varias posiciones. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente. Una vez obtenidos los modelos estructurales completos, se han refinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

<sup>5</sup> Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.

<sup>6</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112-122.

<sup>7</sup> Spek, A. L. PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **1998**.

<sup>8</sup> Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837-838.

<sup>9</sup> Palatinus, L. *Acta Cryst.* **2013**, *B69*, 1-16.

<sup>10</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3-8.

### Compuesto BX2

La resolución estructural se ha realizado empleando el programa Olex2 (*Charge Flipping*)<sup>9</sup>. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados de cobre y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono. El modelo obtenido se ha refinado con el programa ShelXL<sup>10</sup> permitiendo localizar el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente, salvo para el ligando bpa catiónico que se encuentra protonado al 50%. Una vez obtenido el modelo estructural completo, se han refinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

### Compuesto BZ3

La resolución estructural se ha realizado por métodos directos, empleando el programa Olex2 (*Charge Flipping*)<sup>9</sup>. En primer lugar, se han obtenido los modelos iniciales con los átomos pesados de cobre y algunos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono, en el cual uno de los cuatro iones de cobre junto con algunos átomos de oxígeno se encuentran desordenados en dos posiciones. El modelo obtenido se ha refinado con el programa ShelXL<sup>10</sup> permitiendo localizar el resto de los átomos presentes en la estructura. Los átomos de hidrógeno se han calculado geoméricamente. Una vez obtenido el modelo estructural completo, se han afinado todos los átomos, excepto los de hidrógeno, utilizando factores térmicos anisotrópicos.

En muchos de los compuestos aquí presentes, se procedió a realizar la corrección de absorción del modelo estructural; sin embargo, esto no produjo mejoras significativas en la resolución por lo que se ha optado por mantener la estructura sin dicha corrección.

#### A.1.8 Susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Como se ha visto, la estructura cristalina está directamente relacionada con sus propiedades magnéticas. La imanación (**M**) y la susceptibilidad magnética (**χ**) indican cómo responde un material a la acción de un campo magnético externo (**H**). La susceptibilidad magnética se define como la imanación de un material por unidad de campo aplicado.

Debido a los efectos anisotrópicos de este tipo de materiales, la susceptibilidad dependerá de la dirección del campo aplicado con respecto a los ejes cristalográficos.

En todos los átomos existe un efecto diamagnético que proviene de la acción del campo sobre las órbitas electrónicas y es varios órdenes de magnitud inferior a otros efectos, por lo que solo es reseñable cuando éstos no existen, es decir, cuando da lugar a un valor de  $\chi < 0$  y, por tanto, no existe momento magnético intrínseco.

El material paramagnético, ( $\chi > 0$ ), es aquel que, teniendo los momentos inicialmente desordenados, tiende a ordenarse bajo la acción del campo magnético. Estos materiales, para vencer los efectos térmicos, tenderá a desordenar el material al aumentar la temperatura. El comportamiento general viene dado por la expresión (eq. 1):

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_V \mu^2}{3k_B T} \kappa_m \mu_0 \quad \text{Eq. 1}$$

- $N_V$  es el número de dipolos por unidad de volumen
- $\mu$  es el momento bipolar magnético
- $k_B$  es la constante de Boltzman

- $\kappa_m = 1 + c_m$  es la permeabilidad relativa comparada con el espacio libre
- $\mu_0$  es la permeabilidad en el vacío ( $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JC}^{-2}\text{s}^2 \rightarrow \text{m}^{-1}\text{T}^2\text{J}^{-1}\text{m}^3$ )

Cuando el campo magnético externo H es pequeño y la temperatura T es elevada, se obtiene la ley de Curie (eq. 2), donde la constante de Curie es  $C = NV \mu_{\text{ef}}^2 / 3k_B$ .

$$\chi_m = \frac{C}{T} \geq 0 \quad \text{Eq.2}$$

A partir de las medidas experimentales puede determinarse el valor de esta constante, la cual permite la determinación inmediata del momento efectivo  $\mu_{\text{ef}}$ . En muchos casos, en ausencia de campo magnético existe un orden entre momentos magnéticos debido a la existencia de la interacción de canje. Este ordenamiento permanece en tanto en cuanto la temperatura sea suficientemente baja para que el desorden térmico no supere el ordenamiento. Esta temperatura es la temperatura de Curie, si el ordenamiento es paralelo (ferromagnetismo) o de Neel, si el ordenamiento es antiparalelo (antiferromagnetismo).

Un compuesto ferromagnético se comporta para  $T > T_c$  según la ley de Curie-Weiss (Eq. 3), donde, el signo positivo de  $\Theta$ , es la constante de Weiss y está relacionada con la intensidad de las interacciones de canje

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{Eq. 3}$$

En un compuesto antiferromagnético, su susceptibilidad magnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de Neel, siendo  $\Theta$  de signo negativo. Los compuestos antiferromagnéticos muestran un máximo de susceptibilidad ligeramente por encima de la temperatura de Neel. Por debajo de este valor,  $\chi_m$  decrece según disminuye la temperatura.

Adicionalmente se ha empleado la resonancia paramagnética electrónica (EPR), ésta es una técnica espectroscópica sensible a electrones desapareados. Los principios físicos de esta técnica son análogos a los de la RMN, pero en el caso de la EPR se excitan espines electrónicos en lugar de nucleares; sin embargo, esta técnica tiene menos aplicación que la resonancia magnética nuclear (RMN). La energía de interacción con el campo magnético de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos, de forma que se usan campos magnéticos externos más débiles y frecuencias electromagnéticas más altas. En un campo magnético de 0,3 T, la EPR ocurre alrededor de 10 GHz.

## A.2. Cálculos geométricos e interacciones

Los cálculos recogidos en este apartado se han llevado a cabo mediante diferentes programas, algunos de ellos citados anteriormente.

### A.2.1. Estudio de la distorsión de los poliedros

El análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases presentadas en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método de medida continua de la simetría (CSM,

Continuos Symmetry Measure), con ayuda del programa SHAPE,<sup>11</sup> desarrollado en la Universidad de Barcelona por Álvarez y *col.*. Este método se basa en la cuantificación de la distancia mínima que deben desplazarse los puntos de un poliedro para transformarse en otro.<sup>12</sup> Es decir, la CSM de una estructura original es la desviación normalizada de la media cuadrática de la estructura con simetría deseada más próxima. Por lo tanto, dada una estructura distorsionada compuesta por N vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores  $\vec{q}_k$  ( $k= 1, 2, \dots N$ ), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los vértices están descritas por los vectores  $\vec{p}_k$  ( $k= 1, 2, \dots N$ ). La medida de la simetría viene definida por la ecuación 4, donde  $\vec{q}_0$  es el vector del centro del poliedro estudiado.

$$S_Q(P) = \min \left[ \frac{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{p}_i|}{\sum_{i=1}^N |\vec{q}_i - \vec{q}_0|} \right] \quad \text{Eq. 4}$$

La CSM definida en la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado. Con esta definición, las medidas de CSM deben tener valores comprendidos entre 0 y 100. El valor resultante es cero, si la estructura tiene exactamente forma de un poliedro ideal. Según el análisis de estructuras experimentales, el valor máximo que presentan este tipo de moléculas es 40, para aquellas distorsiones fuertes, mientras las distorsiones importantes o notables suelen rondar valores de 3.

Álvarez y *col.* han estudiado la distorsión tanto de los octaedros como de los demás entornos de coordinación. De este modo, si se representan los valores obtenidos de la diferencia del entorno de coordinación respecto a un poliedro ideal, frente a otros entornos de coordinación, se obtiene un mapa de simetría. En este mapa de simetría se muestran los caminos que el poliedro ideal seguiría en su cambio de simetría.

Por ejemplo, en el caso del octaedro (OC-6) sería la medida continua de simetría con respecto al octaedro ideal, y (TPR-6) la medida continua de simetría para un prisma trigonal. En un octaedro pueden observarse diferentes distorsiones debidas a las variaciones de las distancias y ángulos de enlace siendo, de todas ellas, la más característica el giro Bailar, por el que el octaedro se transforma en un prisma trigonal, al girar las caras opuestas 60°. Para ello, el poliedro debe pasar por una estructura intermedia denominada metaprisma.

Para los compuestos pentacoordinado los poliedros más representativos son bipirámide trigonal (TBPY-5), monovacante octaédrica (vOC-5) y pirámide de base cuadrada (SPY-5) y la distorsión más característica es la pseudorrotación de Berry entre la bipirámide trigonal y la pirámide de base cuadrada.

Para los compuestos tetracoordinados, la distorsión más característica es la de tipo Spread, que se basa en la conversión de la geometría tetraédrica (T-4) en la plano cuadrada (SP-4).

En los clústeres tipo heterocubano los poliedros más comunes son el cubo (CU-8) y el triakistetraedro (TT-8).

<sup>11</sup> Llunel, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Alemany, P.; Álvarez, S.; SHAPE 2.1. Program for the Stereochemical Analysis of Molecular Fragments by Means of Continuous Shape Measures and Associated Tools, **2013**. Universitat de Barcelona. <http://www.ee.ub.edu>.

<sup>12</sup> Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843-51.

### A.2.2. Estudio de interacciones moleculares

El análisis de las interacciones moleculares presentes en los compuestos recogidos en esta memoria, se llevó a cabo a través de los programas PLATON<sup>7</sup> y CRYSTAL EXPLORER.<sup>13</sup>

El estudio de empaquetamiento cristalino se realizó con ayuda del primer programa citado, mediante el análisis de los enlaces de hidrógeno y las diferentes interacciones entre anillos aromáticos o las interacciones de tipo C-H/ $\pi$ .

- Enlaces de hidrógeno

Este tipo de interacciones no covalentes son débiles en relación con los enlaces covalentes e iónicos y se definen como la interacción que tiene lugar en el siguiente enlace: A–H $\cdots$ B, como consecuencia de las diferentes polaridades,<sup>14</sup> siendo los parámetros empleados en este trabajo los siguientes: D $\cdots$ A (Å); la distancia en angstroms entre el átomo dador y el aceptor y  $\angle$ D–H $\cdots$ A (°); el ángulo en grados, formado por los tres átomos.

Éstos pueden clasificarse según su fortaleza como enlaces: *fuertes*, *débiles* y *moderados*,<sup>15</sup> tal y como se muestra en la Tabla A.1

**Tabla A.1.** Enlaces fuertes, débiles y moderados siguiendo la clasificación de Jeffrey.<sup>16</sup>

	<b>Fuerte</b>	<b>Moderado</b>	<b>Débil</b>
<b>A–H<math>\cdots</math>B</b>	Fuertemente covalente	Mayormente electrostática	Electrostática
<b>Energía</b>	60-120 kJ mol <sup>-1</sup>	16-60 kJ mol <sup>-1</sup>	<12kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Distancia</b>	A–H $\approx$ H $\cdots$ B	A–H < H $\cdots$ B	A–H $\ll$ H $\cdots$ B
<b>H<math>\cdots</math>B(Å)</b>	1.2-1.5	1.5-2.2	2.2-3.2
<b>A<math>\cdots</math>B(Å)</b>	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
<b>Angulo (°)</b>	175-180	130-180	90-150

- Interacciones entre anillos aromáticos

Las interacciones entre anillos como consecuencia de la superposición de los orbitales de tipo *p* en los sistemas conjugados  $\pi$ , también se ven afectadas por otras interacciones como las fuerzas de Van der Waals, los efectos de inducción,<sup>17</sup> la transferencia de carga<sup>18</sup> y los efectos electrostáticos,<sup>19</sup> ya que éstas se hacen más fuertes conforme el número de electrones  $\pi$  se incrementa.<sup>20</sup>

En la Figura A.5 se muestran dos anillos aromáticos y los parámetros geométricos que definen estas interacciones.

<sup>13</sup> Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Spackman, P. R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer17. 2017. University of Western Australia. <http://hirshfeldsurface.net>.

<sup>14</sup> Kojic-Prodic, B.; Molcanov, K. *Acta Chim.* **2008**, *55*, 692-708.

<sup>15</sup> Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48-76.

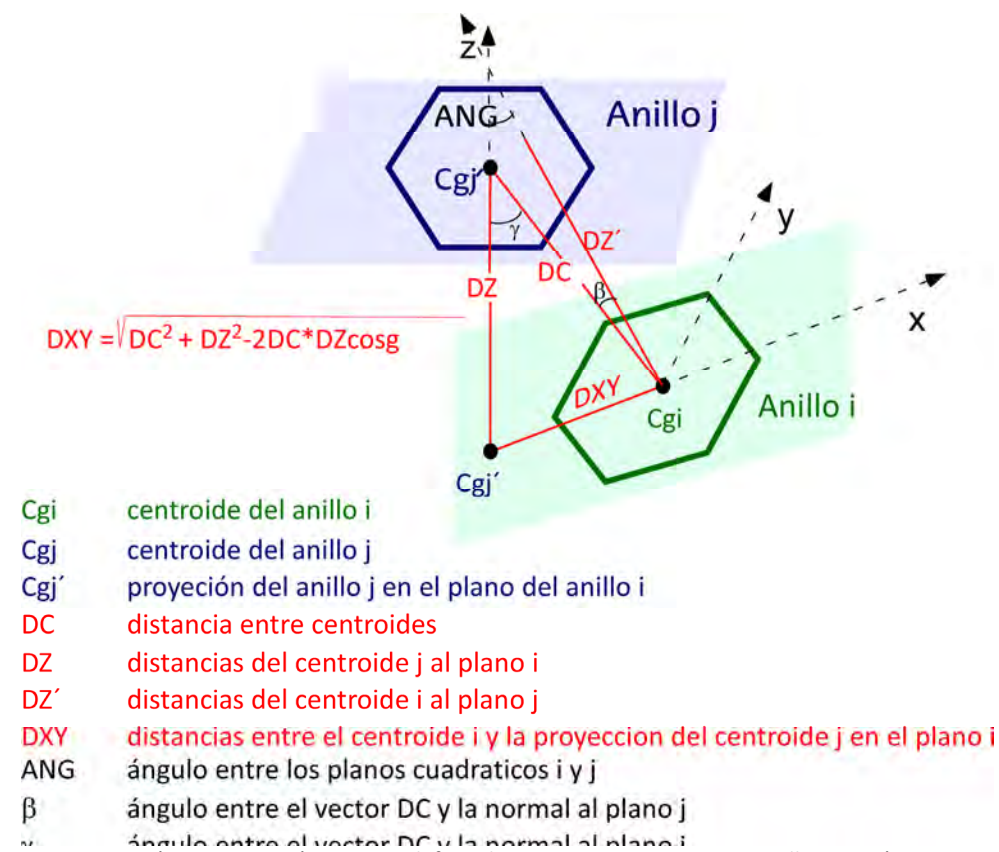
<sup>16</sup> Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University Press, New York. **1997**.

<sup>17</sup> Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534.

<sup>18</sup> a) Hunter, C. A. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1653-1635; b) Hunter, C. A. *Angew Chem, Int Ed*, **1993**, *32*, 1584-1586; c) Singh, N.; Ahmad, A. *J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2009**, *54*, 11-22.

<sup>19</sup> a) Wheeler, S. E.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10854-10855 b) Wheeler, S. E.; McNeil, A. J.; Mueller, P.; Swager, T. M.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3304-3311.

<sup>20</sup> Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**, *2*, 651-669.

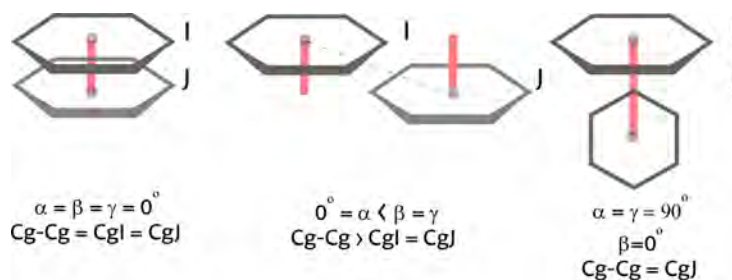


**Figura A.5.** Parámetros geométricos que definen las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos.

De este modo, podrían definirse tres tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$ , que resultarían de interés en este tipo de compuestos (Figura A.6). Las dos primeras, son interacción del tipo cara-cara, en las cuales los anillos se encuentran de forma paralela, mientras que en la tercera los anillos se encuentran posicionados de manera perpendicular. Estas últimas reciben el nombre de forma de T.<sup>21</sup>

<sup>21</sup> Malone, J. F.; Murray, C. M.; Charlton, M. H.; Docherty, R.; Lavery, A. J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3429-3436.





**Figura A.6.** Tipos de interacciones  $\pi$ - $\pi$  según los parámetros geométricos que definen a las interacciones entre anillos aromáticos.

- Interacciones entre anillos aromáticos y grupos funcionales

Los anillos aromáticos pueden estar involucrados débilmente en enlaces de hidrógeno, ya que el anillo aromático puede actuar, en ocasiones, como grupo aceptor frente a una amplia gama de grupos funcionales que pueden actuar como dadores. Aunque de manera aislada se trata de interacciones débiles, un conjunto de ellas puede considerarse como interacciones más fuertes que las  $\pi$ - $\pi$ ; sin embargo, pese a ser un concepto introducido en el año 1989 por Nishio y col.,<sup>22</sup> no ha sido muy estudiado hasta la fecha.

De este modo, tanto las interacciones del tipo C-H/ $\pi$ , como las X-H/ $\pi$ , presentarían un carácter similar a los enlaces de hidrógeno pudiéndose considerar ambos como “no-convencionales”, ya que en ellos es el carbono o el átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre (átomo X), el que actúa como dador.<sup>23</sup>

En la Figura A.7 se muestra un anillo aromático y los parámetros geométricos que definen las interacciones entre éste y los diferentes grupos funcionales posibles.



**Figura A. 7.** Parámetros geométricos que definen las interacciones Y-H/ $\pi$  entre anillos aromáticos y diferentes grupos funcionales.

<sup>22</sup> a) Nishio, M.; Hirota, M. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7201-7245; b) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Hirota, M.; Takeuchi, Y. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8665-8701; c) Nishio, M.; Umezawa, Y.; Honda, K.; Tsuboyama, S.; Suezawa, H. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1757-1788.

<sup>23</sup> Levitt, M.; Perutz, M. F. *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 751-754.

### A.2.3. Superficies de Hirshfeld

Adicionalmente, empleando el programa *Crystal Explorer*, se calculó la superficie de Hirshfeld para algunos compuestos que presentaban semejanzas estructurales.<sup>13</sup> Esta superficie, muestra visualmente las interacciones tanto entre moléculas de un mismo cristal como entre átomos dentro de una misma molécula, mostrando el espacio libre entre moléculas.

La superficie de Hirshfeld<sup>24</sup> se construye dividiendo el espacio del cristal en regiones donde la distribución de electrones de la molécula (*promolécula*) domina la suma correspondiente sobre el cristal (*procrystal*). Siguiendo a Hirshfeld<sup>25</sup> definimos una función de peso molecular  $w(r)$ :

$$\omega(r) = \frac{\rho_{promolécula}(r)}{\rho_{procrystal}(r)} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\omega(r) = \frac{\sum_{A \in molécula} \rho_A(r)}{\sum_{A \in molécula} \rho_A(r)} \quad \text{Eq. 6}$$

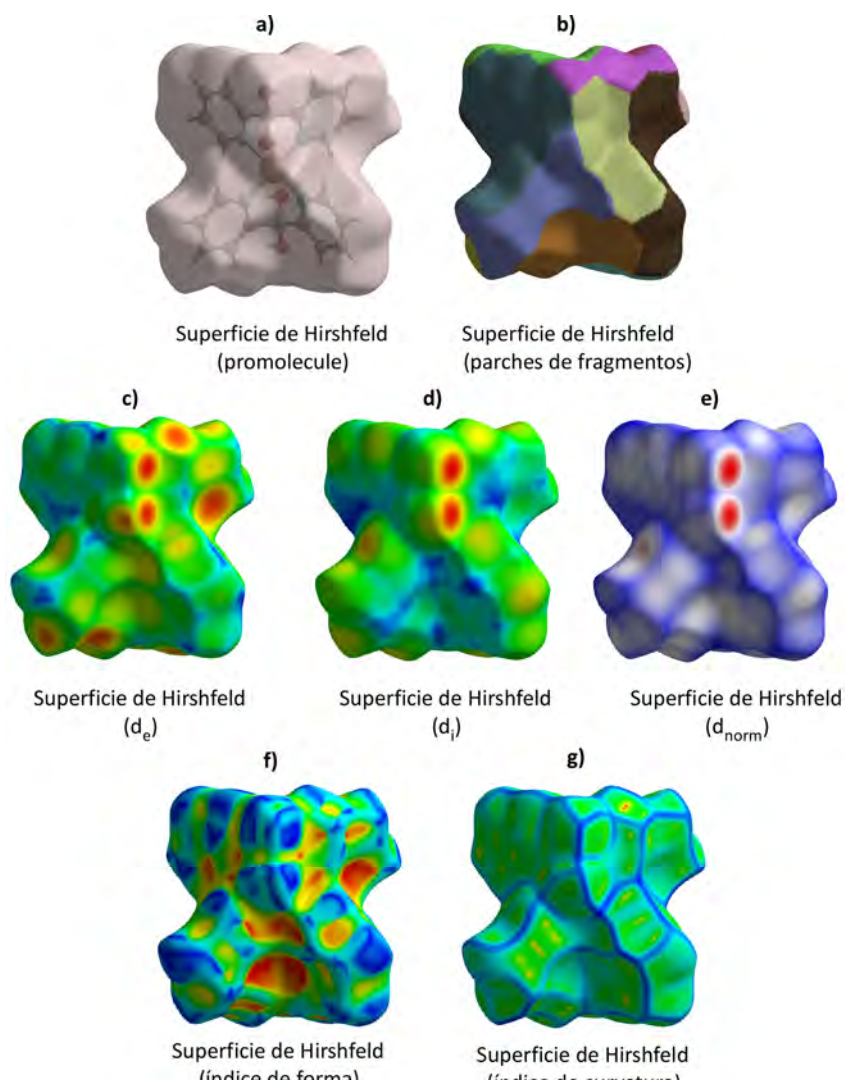
En donde  $\rho$  (E.q. 3) es la densidad electrónica promedio del núcleo A, en la molécula y en el procrystal.

La superficie de Hirshfeld se define entonces en un cristal como esa región alrededor de una molécula donde  $w(r) \geq 0.5$ . Es decir, la región donde la contribución de densidad de la molécula excede la de todas las otras moléculas en el cristal.

Mediante estos cálculos, el programa proporciona un mapa de la superficie mostrando cromáticamente alguna de las siguientes propiedades:  $d_i$  y  $d_e$ ,  $d_{norm}$ , *índice de curvatura* y *forma* y *parches de fragmentos*. En la Figura A.8 se muestra un ejemplo de los diferentes mapas cromáticos de dichas superficies Hirshfeld de uno de los complejos  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$  recogidos en este trabajo.

<sup>24</sup> Spackman, M. A.; Byrom, P. G. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *267*, 215-220; b) McKinnon, J. J.; Spackman, M. A.; Mitchell, A. S. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2004**, *B60*, 627-668.

<sup>25</sup> Hirshfeld, F. L. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-38.

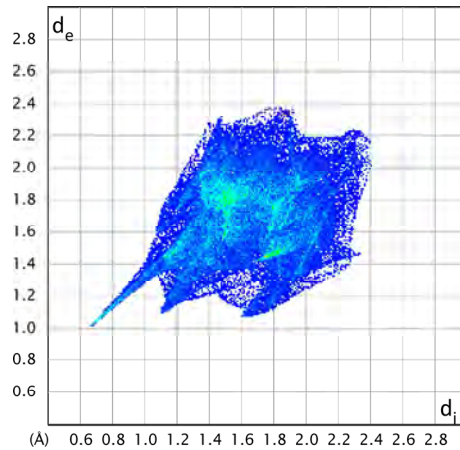


**Figura A.8.** Diferentes superficies de Hirshfeld: a) superficie de Hirshfeld promolécula, b) superficie de Hirshfeld parches de fragmentos, c) superficie de Hirshfeld  $d_e$  (distancia desde un punto en la superficie hasta el núcleo externo más próximos ( $d_e$ ), mientras que  $d_i$ , se define como la distancia desde esta misma superficie al núcleo interno más próximo). El rango de  $d_i$  y  $d_e$ , a través de la superficie de Hirshfeld, varía considerablemente dependiendo del tamaño y del tipo particular de interacción intermolecular experimentada.

Superficies de Hirshfeld  $d_e$  y  $d_i$ : muestran las distancias desde esta superficie hasta los núcleos externos más próximos ( $d_e$ ), mientras que  $d_i$ , se define como la distancia desde esta misma superficie al núcleo interno más próximo. El rango de  $d_i$  y  $d_e$ , a través de la superficie de Hirshfeld, varía considerablemente dependiendo del tamaño y del tipo particular de interacción intermolecular experimentada.

Análogamente, con estos mismos cálculos, pueden representarse gráficamente estas dos distancias, obteniéndose una gráfica conocida como *huella dactilar* de las interacciones de

dicho compuesto (Figura A.9), que representa no solo la frecuencia, sino también el área relativa de estas intensidades.

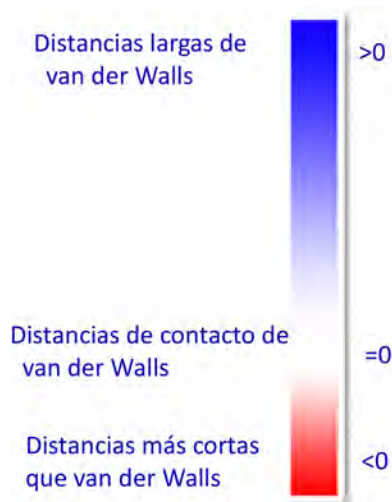


**Figura A.9.** Representación gráfica de  $d_i$  frente a  $d_e$  (huella dactilar).

Superficies de Hirshfeld  $d_{norm}$ : representa una distancia de contacto normalizada, normalizándose, de este modo,  $d_i$  y  $d_e$ , en función de los radios de van der Waals de los átomos involucrados.

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}} \quad \text{Eq. 7}$$

Cuando los átomos establecen contactos intermoleculares más cercanos que la suma de sus radios de van der Waals, estos contactos se resaltarán en rojo en la superficie de la  $d_{norm}$ . La ausencia de contacto se representa en azules, mientras que los contactos alrededor de la suma de los radios de van der Waals se muestran blancos, como se visualiza en el siguiente diagrama (Figura A.10).

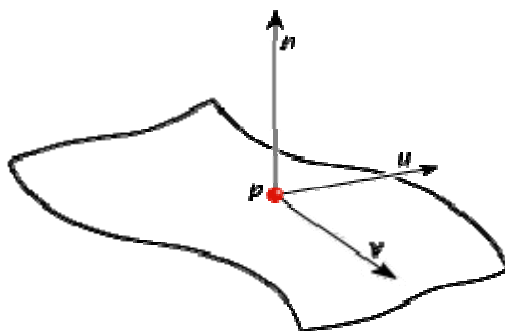


**Figura A.10.** Escala cromática de los contactos intermoleculares en la superficie de Hirshfeld con propiedad  $d_{norm}$ .

Superficies de Hirshfeld de índice de forma y curvatura: esta superficie de Hirshfeld define la forma de la molécula en términos de su entorno cristalino circundante; por tanto, en cualquier punto **P** de la superficie se puede determinar la normal exterior, existiendo dos direcciones **u** y **v**, a lo largo de las cuales se calculan las curvaturas principales  $\kappa_1$  y  $\kappa_2$ , pudiéndose calcular a través de la siguiente ecuación<sup>26</sup> el índice de forma y curvatura (Figura A.11.)

$$C = \frac{2}{\pi} \ln \sqrt{\frac{\kappa_1^2 + \kappa_2^2}{2}} \quad \text{Eq. 5.}$$

$$S = -\frac{2}{\pi} \arctan \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad \text{Eq. 6.}$$



**Figura A.11.** Diagrama esquemático de una superficie normal (**n**), y las dos direcciones principales (**u** y **v**).

Las áreas en la superficie de Hirshfeld con alta curvatura tienden a dividir la superficie en parches de contacto con cada molécula vecina, de modo que la curvatura de la superficie de Hirshfeld podría usarse para definir un número de coordinación en el cristal. Sin embargo, el índice de forma, es una medida cualitativa de la forma y puede ser sensible a cambios muy sutiles en la forma de la superficie, particularmente en regiones donde la curvatura total es muy baja. Un atributo importante del índice de forma es que puede ser usado para identificar huecos complementarios (con índice de forma <0) y protuberancias (con índice de forma > 0).

Superficies de Hirshfeld de parches de fragmentos: Este mapeo colorea los parches en la superficie de Hirshfeld, de manera diferente, dependiendo de su proximidad a las moléculas adyacentes. Proporciona una manera conveniente de identificar el entorno más cercano de una molécula.

<sup>26</sup> McKinnon, J.J. Jayatilaka, D. Spackman, M.A. *Chem Commun.* **2007**, 37, 3814-3816.

### A.3. Programas cristalográficos

#### Reducción de datos

CrysAlisPro<sup>27</sup>

Paquete de programas que interpreta las placas medidas en difractómetros de monocristal Oxford Xcalibur y lleva a cabo una reducción de datos con indexación e integración de intensidades de reflexiones, determinación y refinamiento de los parámetros de celda corrección automática de Lorentz y de polarización y corrección analítica de adsorción.

#### Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas

WinGX<sup>8</sup> y Olex2<sup>5</sup>

Programa para la resolución, refinamiento y análisis de datos obtenidos mediante una fracción de rayos X sobre monocristal. Dentro de estos se encuentran integrados programas como el ShelXL, PLATON, ect.

Contienen también programas integrados para el análisis previo de:

- la variación de las intensidades estándar frente al tiempo de exposición a los rayos X (STADANAL)
- cálculo de centros de inversión mediante los factores de estructura normalizados y las estadísticas de distribución (E-STATISTICS)
- comparación de reflexiones equivalentes del fichero *hkl* para todas las posibles simetrías de Laue, proporcionando las extinciones sistemáticas y sugiriendo un grupo espacial.

#### Visualización

Crystal Maker 10.4<sup>28</sup>

Programa interactivo que a partir de los ficheros de posiciones atómicas (.CIF). Representa las soluciones dadas por los programas de resolución, refinamiento y asignación de estructuras cristalinas a partir de difracción de rayos X sobre monocristal.

#### Análisis

Platón<sup>29</sup>

Herramienta multifuncional que permite el cálculo de todo tipo de datos cristalográficos y geométricos de interés (distancias y ángulos de enlace, ángulos de torsión, distancias entre átomos en una esfera de radio dado, interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno, etc...) a partir de ficheros de tipo CIF, FDAT, PDB o ShelXL.

---

<sup>27</sup> CrysAlisPRO, Oxford Diffraction /Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, England.

<sup>28</sup> Palmer, D. C. CrystalMaker. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England 2014.

<sup>29</sup> Spek, A. L. *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.* 2009, 65, 148-155.

### Bases de datos

- *Cambridge Structural Database (CSD)*<sup>30</sup>

Base de datos del Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) en la que se encuentran depositados los datos de la caracterización por rayos X o difracción de neutrones de aquellas moléculas constituidas por menos de 1000 átomos y que contienen carbón. Estos datos se encuentran en formato FDAT o CIF.

El análisis de los datos aquí presentes se realiza mediante el programa ConQuest,<sup>31</sup> el cual permite realizar búsquedas a partir de datos bibliográficos, diagramas químicos o parámetros estructurales.

- *SciFinder Scholar*<sup>32</sup>

Herramienta desarrollada por *Chemical Abstract Service (CAS)* que permite consultar los documentos depositados en las bases de datos CHEMCATS, CAPLUS, GEGISTRY y MEDLINE.

- *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*<sup>33</sup>

Base de datos de espectros RMN, MS, EPR, IR y Raman de compuestos orgánicos desarrollada por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) de Japón.

---

<sup>30</sup> Allen, F. H. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 380-388.

<sup>31</sup> Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 389-397.

<sup>32</sup> <https://scifinder.cas.org>.

<sup>33</sup> SDBSWeb : <https://sdb.sdb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).





---

## Apéndice B.

Material suplementario

---



## Apéndice B

B.1. Tablas ..... 235

B.2. Figuras ..... 255

## B.1. Tablas

En la Tabla B.1 se recogen los diferentes reactivos empleados en el presente trabajo. En ella se muestra su número de Chemical Abstract (CAS), casa comercial (CC), su calidad analítica (CA) y su indicación de peligro y consejos de prudencia.

**Tabla B.1.** Características de los reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Fórmula	CAS	CC	CA	Indicación de peligro <sup>1</sup>	Consejos de prudencia/prevenición
<b>Medios taponados</b>						
N, N-dimetilformamida	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	68-12-2	LabKem	99.9%	H360D; H332; H312; H319	P201;P280. P305+P351+P338 P308+P313
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	64-17-5	Aldrich	96%	H225	P210; P261. P305+P351+P338
Acetona	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	64-64-1	Aldrich		H225; H319; H336	P210. P305+P351+P338 P337+313
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	7664-41-7	Panreac	30%	H302; H314; H400	P260; P264;P270; P273; P280. P301+P312; P330
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	7697-37-2	Panreac	69%	H272; H314	P210; P220; P221; P260; P280. P301+P330+P331 P303+P361+P353 P304+P340 P305+P351+P338
<b>Compuestos piridínicos</b>						
2,2'-dipiridil cetona	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O	19437-26-4	Sigma- Aldrich	99%	H315;H319; H335	P261;P264; P280. P304+P340; P305+P351+P338
1,2-bis(4-piridil)etano	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub>	4916-57-8	Sigma- Aldrich	≥99%	H315; H319; H335	P261; P264; P280 P304+P340; P305+P351+P338

<sup>1</sup>Classification de acuerdo con la regulación (EC) No 1272/2008.

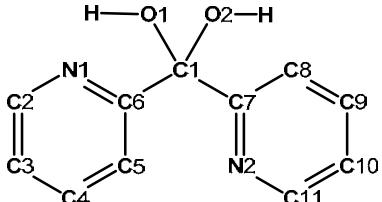
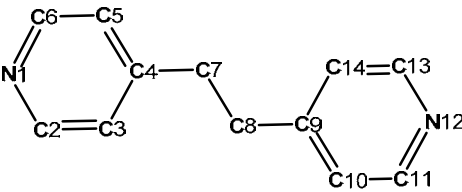
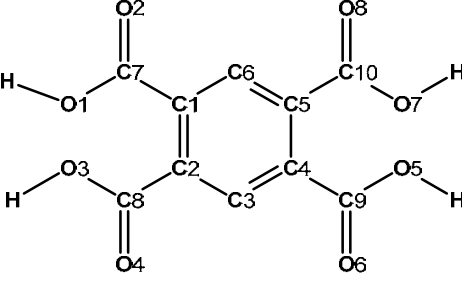
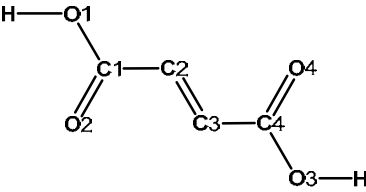
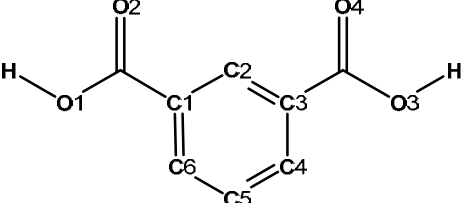
**Tabla B.2 (cont.).** Características de los reactivos comerciales empleados.

Compuesto	Fórmula	CAS	CC	CA	Indicación de peligro <sup>2</sup>	Consejos de prudencia/prevenición
<b>Compuestos carboxílicos</b>						
Ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>8</sub>	89-05-4	Sigma-Aldrich	98%	H319	P264; P280. P305+P351+P338 P337+P313
Ácido isoftálico	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	121-91-5	Sigma-Aldrich	99%	NA	NA
Ácido fumárico	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	110-17-8	Sigma-Aldrich	≥99%	H319	P264; P280. P305+P351+P338 P337+P313
<b>Sales metálicas</b>						
Nitrato de cobre(II)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O	10031-43-3	Sigma-Aldrich	98%	H272; H302; H315; H318; H400	P220; P273; P280 P305+P351+P338
Bromuro de potasio	KBr	7758-02-3	Sigma-Aldrich	≥99%	H315; H319; H335; H412	P261; P264; P273; P280. P302+P352; P304+P340 P305+P351+P338

<sup>2</sup> Clasificación de acuerdo con la regulación (EC) No 1272/2008. REGLAMENTO (CE) No 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008.

En la Tabla B.2 se recoge una representación esquemática de la nomenclatura de los diferentes reactivos empleados como ligandos en esta investigación.

**Tabla B.2.** Nomenclatura empleada en los ligandos.

<b><i>H<sub>2</sub>dpm</i></b>	
<b><i>bpa</i></b>	
<b><i>H<sub>4</sub>btec</i></b>	
<b><i>H<sub>2</sub>fum</i></b>	
<b><i>H<sub>2</sub>bdc</i></b>	

En la Tabla B.3 se recogen algunas de las propiedades fisicoquímicas de los reactivos empleados como ligandos en el presente trabajo.

**Tabla B.3.** Propiedades físico-químicas de los ligandos  $H_2dpmd$ ,  $bpa$ ,  $H_4btec$ ,  $H_2fum$ ,  $H_2bdc$ .

	$H_2dpmd$	$bpa$	$H_4btec$	$H_2fum$	$H_2bdc$
<b>Peso molecular (mg)</b>	202.213	184.242	254.15	116.07	166.132
<b><math>H_2O</math> sol. g/100mL</b>			1.42	0.7	0.012
<b><math>pK_{a1}</math></b>		6.13	1.92	3.02	3.70
<b><math>pK_{a2}</math></b>			2.87	4.38	4.60
<b><math>pK_{a3}</math></b>			4.49		
<b><math>pK_{a4}</math></b>			5.63		
<b>G. P ideal</b>	$C_{2v}$	$C_{2h}$	$D_{2h}$	$C_{2h}$	$C_{2v}$

Las Tablas B.4-B.8 contienen los códigos CSD y las referencias bibliográficas de las estructuras mostradas en el capítulo 1.

**Tabla B.4.** Códigos CSD y referencias de las estructuras con diferentes modos de coordinación del ion  $Cu(II)$  al ligando  $H_2dpmd$ .

<b>Código CSD</b>	<b>Referencia</b>
ABUXIE	G. L. Breneman y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2001</b> , 57, m288.
ACIGEA	R. L. Melen y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2012</b> , 47, 16.
AHOQAR	F. Llano-Tome y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , 17; 6346.
AHOQEV	F. Llano-Tome y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , 17; 6346.
AJUJUK	S. Reinoso y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2003</b> , 59; m548.
BPYKTA	R. A. Jacobson y col., <i>ACA; Ser. 2</i> , <b>1981</b> , 9, 20.
BPYKTB	R. A. Jacobson y col., <i>ACA; Ser. 2</i> , <b>1981</b> , 9, 20.
BUQKII	H. Sartzi y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 100.
CICHAY	Y. Li y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2007</b> , 63, m1510.
COLSOM	J. Zhao y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m1488.
CURXOE	B. Q. Hu y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2015</b> , 5, 100097.
DONCIU	J. W. Bats y Y. A. Molodtsova; <i>CSD Communication (Private Communication)</i> , <b>2014</b> .
DUBFAI	K. Latham y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 1872.
DUDNOG	K. Latham y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 1872.
EGAQIO	F. A. Mautner y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2014</b> , 81, 1.
EGAWOZ	T. C. Stamatatos y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 7969.
EHAKOO	T. C. Stamatatos y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 7969.
ESOCAR	L. C. Kang y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , 40, 5200.
FEBFEA	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FEBFOK	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FEBFUQ	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FEBGAX	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FEBGEB	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FECJAB	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FECJIJ	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
GOJPEB	F. S. Delgado y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 3219.
HAXBEN	R. Baggio y col., <i>J. Crystallogr. Spectrosc. Res.</i> , <b>1993</b> , 23, 749.
HITBIW	J. L. Manson y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2007</b> , 5655.

HUXDIO	F. A. Mautner y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , 39, 4070.
HUXDOU	F. A. Mautner y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , 39, 4070.
HUXDUA	F. A. Mautner y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , 39, 4070.
HUXFAI	F. A. Mautner y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , 39, 4070.
IMUYOE	P. J. Steel y C. J. Sumby, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2003</b> , 4505.
IWOMAI	M. L. Tong y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , 2004, 60, m657.
MORHIL	C. S. de Medina-Revilla y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.
MORHOR	C. S. de Medina-Revilla y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.
MORHUX	C. S. de Medina-Revilla y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.
MORJAF	S. Dominguez y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 108.
NAWHUO	V. Tangoulis y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1997</b> , 36, 3996.
NOZNI	G. Yang y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>1998</b> , 54, 732.
POFBOC	M. Zeller y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m1121.
POFBUI	B. L. Westcott y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m1122.
PUSXIK	C. Tsiamis y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1998</b> , 37, 2903.
QAGBEF	Z. Serna y col., <i>Polyhedron</i> , <b>1999</b> , 18, 249.
RABJOT	S. R. Breeze y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1996</b> , 35, 6944.
RABJUJ	S. R. Breeze y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1996</b> , 35, 6944.
RICQEA	D. Y. Wu y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2007</b> , 1838.
RORHIP	V. Tangoulis y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1997</b> , 36, 5270.
RORHOV	V. Tangoulis y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1997</b> , 36, 5270.
SOTPAT	C. M. Liu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 1383.
SOTPAT01	N. de la Pinta y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 1458.
TASDEW	V. Tangoulis y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>1996</b> , 1297.
TOGLAC	A. C. Deveson y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>1996</b> , 3173.
TOGLEG	A. C. Deveson y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>1996</b> , 3173.
UQEEN	M. L. Zhang y col., <i>Chin. J. Struct. Chem.</i> , <b>2011</b> , 30, 272.
VIMCAX	C. G. Efthymiou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2013</b> , 64, 30.
WEBRUQ	O. J. Parker y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2000</b> , 19, 623.
WIYSIG	J. M. Seco y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2000</b> , 19, 1005.
WIYSOM	J. M. Seco y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2000</b> , 19, 1005.
WIYSUS	J. M. Seco y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2000</b> , 19, 1005.
XENKUW	Z. E. Serna y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2001</b> , 865.
XUBPIU	K. L. Brown y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2009</b> , 65, m642.
XUHYEG	L. Bravo-Garcia y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 92, 117.
XUHYIK	L. Bravo-Garcia y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 92, 117.
YIHXOE	F. A. Mautner y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2013</b> , 3483.
YIHXUK	F. A. Mautner y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2013</b> , 3483.
ZOFLAH	C. A. Kavounis y col., <i>Polyhedron</i> , <b>1996</b> , 15, 385.
ZOWNEE	J. Manzur y col., <i>Polyhedron</i> , <b>1996</b> , 15, 821.

**Tabla B.5.** Códigos CSD y referencias de las estructuras con diferentes modos de coordinación del ion Cu(II) al ligando *bpa*.

Código CSD	Referencia
ACAJIZ	I. H. Hwang y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2012</b> , 41, 12759.
AQUWIU	M. E. Moussa y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2016</b> , 52, 10004.
ATOBEB	B. Xu y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2011</b> , 14, 493.
AVUKOS	S. Noro y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 2379.
BAMLEH	D. Visinescu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2002</b> , 340, 201.

BEXDUE	S. Mukhopadhyay y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2004</b> , <i>43</i> , 3413.
BOTPEG	R. Koner y I. Goldberg; <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>2009</b> , <i>65</i> , m185.
BUSQUC	P. Kanoo y col., <i>Chem. Mater.</i> , <b>2009</b> , <i>21</i> , 5860.
CEKHAD	T. Bataille y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , <i>14</i> , 7170.
CEKHEH	T. Bataille y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , <i>14</i> , 7170.
CIKRUL	M. Dong y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , <i>13</i> , 3353.
DAQFAC	Q. M. Wang y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>1999</b> , 1849.
DIRNAV	M. Taddei y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2013</b> , <i>3</i> , 26177.
DUKROR	M. J. G. Garmendia y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>2009</b> , <i>65</i> , m436.
DUMMEF	P. Suvanvapee y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2015</b> , <i>15</i> , 3804.
EFEBEX	W. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>47</i> , 5332.
EFEBIB	W. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>47</i> , 5332.
EFEBOH	W. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>47</i> , 5332.
EFEBUN	W. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>47</i> , 5332.
EFECAU	W. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>47</i> , 5332.
ENIBAE	H. Hanika-Heidl y col., <i>J. Organomet. Chem.</i> , <b>2003</b> , <i>684</i> , 329.
EQIMOH	T. Wang y col., <i>Wuji Huaxue Xuebao Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , <i>27</i> , 771.
ESUBID	Z. Y. Fu y col., <i>Jiegou Huaxue Chin. J. Struct. Chem</i> , <b>2004</b> , <i>23</i> , 176.
EWEZIQ	C. Pariya y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , <i>50</i> , 2748.
EWIDUL	E. Melnic y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , <i>16</i> , 6275.
EWIFAT	E. Melnic y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , <i>16</i> , 6275.
EWUVEZ	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
EWUVID	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
EXOHUU	S. Dalai y col., <i>Indian J. Chem.</i> , <b>2003</b> , <i>42</i> , 2250.
EXOJAC	S. Dalai y col., <i>Indian J. Chem.</i> , <b>2003</b> , <i>42</i> , 2250.
EYEDOC	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 2592.
EYFAQ	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 2592.
EYFEU	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 2592.
EYFIY	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 2592.
FERNOG	P. I. Girginova y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2005</b> , <i>737</i> , 221.
FIHVID	M. Zhang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , <i>15</i> , 7354.
GUHSUZ	R. Venkatraman y col., <i>CSD Communication (Private Communication)</i> , <b>2015</b> .
HACDUL	S. Sain y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2003</b> , <i>27</i> , 185.
HAYFIX	B. Finkel y col., <i>Comptes Rendus Chimie</i> , <b>2005</b> , <i>8</i> , 1670.
HEQJUU	G. Marin y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2006</b> , <i>796</i> , 123.
HIFFUZ	C. Xu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , <i>13</i> , 2530.
HIPBUF	S. S. Massoud y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2014</b> , <i>16</i> , 175.
HIPBUF01	S. S. Massoud y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2014</b> , <i>16</i> , 175.
HIPBUF02	S. S. Massoud y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2014</b> , <i>16</i> , 175.
HONXEP	R. Zhang y col., <i>Chimia</i> , <b>2013</b> , <i>67</i> , 393.
HOPCOF	T. Li y col., <i>J. Cluster Sci.</i> , <b>2008</b> , <i>19</i> , 651.
HOYKEM	Z. G. Ren y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 2578.
HOYZOK	Y. B. Dong y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1999</b> , <i>38</i> , 5027.
HOZTIA	Z. Pan y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , <i>48</i> , 5772.
HUYMIZ	Q. y col., <i>Wuji Huaxue Xuebao Chin. J. Inorg. Chem.</i> <b>2015</b> , <i>31</i> , 1805.
HUYMOF	Q. y col., <i>Wuji Huaxue Xuebao Chin. J. Inorg. Chem.</i> <b>2015</b> , <i>31</i> , 1805.
INALOA	N. Goel; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2016</b> , <i>450</i> , 330.
INALUG	N. Goel; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2016</b> , <i>450</i> , 330.
IRAXOP	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 963.
IRAXUV	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , <i>30</i> , 963.



IRAYAC	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 963.
IRAYEG	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 963.
IXOHEK	L. Q. y col., <i>Mendeleev Commun.</i> , <b>2016</b> , 26, 449.
KATPED	D. K. Maity y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2017</b> , 56, 713.
KESROQ	S. Hu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2006</b> , 6, 2543.
KESRUW	S. Hu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2006</b> , 6, 2543.
KOLMEE	H. Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KOLMII	H. Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KOLNAB	H. Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KUSREX	M. Mikuriya y col., <i>X-ray. Str. Anal. Online.</i> , <b>2015</b> , 31, 47.
LIFLIW	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069.
LIFLOC	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069.
LIFLUI	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069.
LIMMIE	K. Liang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2007</b> , 10, 1164.
MABKEG	B. Rather y M. J. Zaworotko; <i>Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 830.
MABKIK	B. Rather y M. J. Zaworotko; <i>Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 830.
MABKIK01	B. Rather y M. J. Zaworotko; <i>Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 830.
MIWJUY	C. Y. Sun y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 634, 549.
MOTXUO	J. Carranza y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>2002</b> , 3164.
MUQBOQ	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
MUQCEH	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
NALNOG	L. Bravo-Garcia y col., CSD Communication (Private Communication), <b>2017</b> .
NANMIB	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
NEHREA	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHRIE	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHROK	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHRUQ	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHSIF	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NERSUA	M. Taddei y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2013</b> , 49, 1315.
NERTAH	M. Taddei y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2013</b> , 49, 1315.
NEZSAN	F. Q. Wang y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2007</b> , 360, 2029.
NILHEW	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 46, 6647.
NUHMAF	S. H. Kim y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 4119.
NUMYUQ	S. Banerjee y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 6849.
OBONUO	L. Carlucci y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2001</b> , 1198.
OFUYUK	J. Q. Liu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2008</b> , 361, 2327.
OMAREB	Q. Liu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , 16, 3206.
OPOKEL	M. J. Yan y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2016</b> , 450, 304.
PAKSOK	L. J. May y G. K. H. Shimizu; <i>Chem. Commun.</i> , <b>2005</b> , 1270.
PERZUI	R. Baldoma y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 8144.
PEVTIU	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVTOA	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVTUG	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVVAO	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVVES	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVVIW	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PICWIJ	H. Tian y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 5167.
PUJQEQ	K. N. Power y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>1998</b> , 595.
PULJAJ	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
PULJEN	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
QOGGUP	P. Smart y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 1335.

QOGHAW	P. Smart y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , <i>10</i> , 1335.
QUHHUX	S. S. Massoud y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , <i>28</i> , 3849.
QUHJAF	S. S. Massoud y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , <i>28</i> , 3849.
RESSEP	P. Smart y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , <i>15</i> , 3160.
SUPBUC	J. K. Cherutoi y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2015</b> , <i>54</i> , 7791.
UTOSEC	N. De la Pinta y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , <i>11</i> , 1310.
UZIKAQ	Z. Yang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2011</b> , <i>14</i> , 1537.
UZIKEU	Z. Yang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2011</b> , <i>14</i> , 1537.
VUFRUK	Y. P. Wu y col., <i>Chin. J. Chem.</i> , <b>2008</b> , <i>26</i> , 1233.
WAYQUL	M. Shieh y col., <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2017</b> , <i>23</i> , 11261.
WEZMIZ	W. H. Zhang y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2013</b> , <i>52</i> , 1457.
WOPMIX	L. Carlucci y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2000</b> , <i>2</i> , 154.
WUGGEL	L. Li y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 8567.
XASFAY	L. Carlucci y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>2000</b> , 3821.
XASFEC	L. Carlucci y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>2000</b> , 3821.
XASFEC01	L. Carlucci y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2003</b> , <i>5</i> , 190.
XORBUC	J. Q. Liu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , <i>362</i> , 1295.
XOYSEK	Z. H. Wei y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , <i>48</i> , 2808.
XULFOA	P. Kanoo y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 5062.
XUSQIM	L. F. Ma y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , <i>39</i> , 2301.
YAMYOD	C. Kim y Y. Kim; CSD Communication (Private Communication), <b>2016</b> .
YAWTAS	H. Hu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2005</b> , <i>24</i> , 1497.
YAWTAS01	A. M. Goforth y col., <i>Solid State Sciences</i> , <b>2005</b> , <i>7</i> , 1083.
YAXCIK	A. M. Goforth y col., <i>Solid State Sciences</i> , <b>2005</b> , <i>7</i> , 1083.
YAZJAL	T. K. Maji y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , <i>44</i> , 9225.
YENYUM	U. Garcia-Couceiro y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2006</b> , <i>6</i> , 1839.
YIGZUL	G. Z. Liu y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , <i>15</i> , 4571.
YIVPAW	S. Parshamoni y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2014</b> , <i>43</i> , 7191.
YODDOM	X. Li y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 2307.
ZUFMUK	Y. Zhao y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2015</b> , <i>1088</i> , 155.

**Tabla B.6** Códigos CSD y referencias de las estructuras con diferentes modos de coordinación del ion Cu(II) al ligando  $H_4btca$ .

Código CSD	Referencia
BOVTAH01	P. Cancino y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>2013</b> , <i>69</i> , 1344.
ESEHOB	X. F. Wang y G. X. Liu; <i>J. Chem. Cryst.</i> , <b>2016</b> , <i>46</i> , 252.
FEBGEB	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , <i>19</i> , 4355.
GECNIL	P. Chaudhuri y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>1988</b> , <i>110</i> , 3657.
GOBTUO	J. E. Mizzi y R. L. Duca; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2014</b> , <i>411</i> , 188.
ILOJOJ	C. Ren y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , <i>40</i> , 793.
JUFYAM	W. Clegg y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , <i>17</i> , 2857.
JUFYEQ	W. Clegg y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , <i>17</i> , 2857.
JUFYIU	W. Clegg y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , <i>17</i> , 2857.
JUFYUG	W. Clegg y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , <i>17</i> , 2857.
MEVLII01	L. Zhang y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2003</b> , <i>32</i> , 32.
MOHMIG	L. Zhang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , <i>10</i> , 1410.
ONIFIB	S. S. Massoud y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2011</b> , <i>370</i> , 435.
PORVID	R. Kofenstein y C. Robl; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2014</b> , <i>640</i> , 1937.
RAMCUF	X. Meng y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , <i>40</i> , 12846.
ROGSEM	J. Wang y col., <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2008</b> , <i>14</i> , 7218.

TOXYEM	C. Yuste-Vivas y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 87, 220.
VITKOA	R. Koefenstein y C. Robl; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 640, 310.
VITKUG	R. Koefenstein y C. Robl; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 640, 310.
WARVIY	R. Koefenstein y C. Robl; <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 631, 1756.
YIHWAO	H. K. Zhao y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 633, 1735.
YIHWAO01	A. F. Jalbout y col., <i>Transition Met. Chem.</i> , <b>2008</b> , 33, 597.
ZAFDES	T. A. Fernandes y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 55, 125.
ZUFMUK	Y. Zhao y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2015</b> , 1088, 155.

**Tabla B.7.** Códigos CSD y referencias de las estructuras con diferentes modos de coordinación del ion Cu(II) al ligando  $H_2fum$ .

Código CSD	Referencia
CUMALE	C. K. Prout y col., <i>J. Chem. Soc. A</i> , <b>1971</b> , 3342.
BULMAX	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 46.
BULMIF	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 46.
BULMUR	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 46.
DEFYIX	G. Y. Dong y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2006</b> , 62, m628.
DEZZUE	B. Chen y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 46, 1233.
DIBBAS	B. Chen y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 46, 1233.
DIBBEW	B. Chen y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 46, 1233.
DUFROL	J. Kansikas, <i>Ann. Acad. Sci. Fenn.; Ser. A2</i> , <b>1985</b> , 206, 3.
EDUJIY	S. H. Qiblawi, R. L. Duca, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2012</b> , 68, m1514.
EVOJEG	A. Pau y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2016</b> , 119, 460.
FARVEA	S. K. Chawla y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2004</b> , 23, 3007.
FEMBAB	P. S. Mukherjee y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2004</b> , 4675.
FETREB	P. Charpin y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>1987</b> , 43, 216.
FIYFAV	C. J. Lee y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2005</b> , 8, 235.
FIYFEZ	C. J. Lee y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2005</b> , 8, 235.
FOSJIH	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , 28, 1085.
GISHAS	M. Padmanabhan y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m303.
HERBIP	Z. N. Chen y col., <i>Polyhedron</i> , <b>1994</b> , 13, 2543.
HONSAF	J. Yang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 4383.
ICEPEL	W. Frosch y col., <i>Organometallics</i> , <b>2000</b> , 19, 5769.
IDICAB	G. Xie y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2013</b> , 42, 14092.
IGAREN	Y. Y. Wang y col., <i>Transition Met. Chem.</i> , <b>2002</b> , 27, 481.
IYOWIC	X. He y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2004</b> , 630, 756.
IYOWOI	X. He y col., <i>Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2004</b> , 630, 756.
LECCAX	C. E. Xanthopou y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>1993</b> , 214, 153.
LUHZAR	S. Khullar, S. K. Mandal, <i>J. Chem. Sci.</i> , <b>2014</b> , 126, 1515.
LUWFAK	Y. Q. Zheng y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2002</b> , 55, 1233.
MODLEX	G. A. Farnum, R. L. Duca, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m1074.
MOKVAL	X. Wang, <i>J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.</i> , <b>2014</b> , 24, 560.
MOQTIV	Y. Y. Wang, <i>Acta Chim. Sinica</i> <b>2000</b> , 58, 1596
MOYHIR	Z. Li y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2002</b> , 55, 555.
MUGNUY	K. N. Lazarou y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 4554.
MUGPAG	K. N. Lazarou y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 4554.
ODUPLY	S. Dalai y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>2002</b> , 822.
OPUCAE	Q. Yang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2009</b> , 12, 1224.
POTXAX	L. Sieron y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>1998</b> , 54, 1431.
POXMAR	P. Liu y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2009</b> , 12, 263.

POXMEV	P. Liu y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2009</b> , 12, 263.
QOGHIF	Y. Kang y col., <i>Chin. J. Chem.</i> , <b>2013</b> , 31, 256.
RAMBIS	X. Meng y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , 40, 12846.
REFKIX	M. Du y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 1245.
REHMOI	M. Mirza y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , 14, 8468.
REZHUA	L. Sieron; <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2007</b> , 63, m862.
RISKUA	D. Xie y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m91.
SIXLUH	F. A. Mautner y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2008</b> , 361, 1339.
SIXMAO	F. A. Mautner y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2008</b> , 361, 1339.
UHINAA	D. Visinescu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2003</b> , 22, 1385.
VEDYAH	F. Ahmed y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2017</b> , 41, 11317.
VELMAB	G.-Bo Che y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2006</b> , 62, m1948.
WASPAI	J. Yang y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 2174.
WUTMED	Z. Li y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2002</b> , 55, 1397.
WUZQOX	Y. Q. Zheng y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2003</b> , 629, 673.
XAMCUK	Y. Q. Zheng, Hong-Zhen Xie, <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2005</b> , 58, 539.
XOPSIE	J. C. Kim y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2002</b> , 5, 616.
XUPTOR	S. Dalai y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2002</b> , 3292.
XUPTUX	S. Dalai y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2002</b> , 3292.
YATYIC	P. Liu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2005</b> , 358, 3807.
YEBQEB	P. S. Mukherjee y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2001</b> , 1346.
YIDGIC	Y. Jin y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 1925.
YURHUP	P. Liu y col., <i>Chin. J. Chem.</i> , <b>2009</b> , 27, 317.
YURJAX	P. Liu y col., <i>Chin. J. Chem.</i> , <b>2009</b> , 27, 317.

**Tabla B.8.** Códigos CSD y referencias de las estructuras con diferentes modos de coordinación del ion Cu(II) al ligando  $H_2bdc$ .

Código CSD	Referencia
AGIBAU	X. L. Wang y col., <i>J. Organomet. Chem.</i> , <b>2008</b> , 693, 2767.
AGIUJW	Y. T. Li y col., <i>J. In YTRorg. Biochem.</i> , <b>2008</b> , 102, 1790.
AJIHOQ	L. Gao y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 6, 1249.
ASUGOK	H. Xiao y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2004</b> , 60, m468.
BABTEF	R. Al-Hashemi y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 2409.
BAQRIX	J. H. Li y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Chem.</i> , <b>2017</b> , 73, 91.
BARZEA	B. Moulton y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 1342.
BARZOK	B. Moulton y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2003</b> , 1342.
BIWFET	A. M. Kirillov y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 162.
BIWFUJ	A. M. Kirillov y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 162.
BURBEW	L. L. Johnston y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2010</b> , 29, 303.
CASGOV	S. B. Zhou y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 3124.
CIFGAB	S. Y. Yang y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2013</b> , 403, 53.
CODJOW	A. S. Degtyarenko y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2014</b> , 43, 8530.
CODKAJ	A. S. Degtyarenko y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2014</b> , 43, 8530.
DAYCAJ	S. X. Yan y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2012</b> , 65, 945.
DAYCEN	S. X. Yan y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2012</b> , 65, 945.
DEGSOY	J. Zhang y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 2253.
DEGSOY01	H. S. Huh, S. W. Lee, <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2007</b> , 829, 44.
DICRUE	L. Q. y col., <i>Transition Met. Chem.</i> , <b>2013</b> , 38, 407.
DIKFAF	D. X. Xue y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1332.

DILKAL	D. X. Xue y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1332.
DIZQEK	J. Yang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2014</b> , 16, 5121.
DUFTIJ	W. H. Kan y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2015</b> , 68, 2492.
EBOWUN	S. A. Bourne y col., <i>Crystal Engineering</i> , <b>2001</b> , 4, 25.
EBOXAU	S. A. Bourne y col., <i>Crystal Engineering</i> , <b>2001</b> , 4, 25.
EBOXOI	S. A. Bourne y col., <i>Crystal Engineering</i> , <b>2001</b> , 4, 25.
EBUCEJ	S. A. Bourne y col., <i>Angew. Chem.; Int. Ed.</i> , <b>2001</b> , 40, 2111.
EMEPIV	Q. Zhang y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2003</b> , 629, 2053.
EMEPOB	Q. Zhang y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2003</b> , 629, 2053.
EWUVEZ	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
EWUVID	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
EZUZUU	P. Cheng y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2004</b> , 2369.
FEZFUQ	A. M. Fidelli y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FIDTUJ	X. Li Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 7274.
FOLCAM	Z. L. Zhang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2014</b> , 45, 127.
GATXUV	C. B Li y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2005</b> , 61, m1705.
GEWXAJ	X. L. Wang y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2013</b> , 198, 162.
GICQIU	Y. Zheng y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2013</b> , 52, 1159.
HATGUF	H. K. Lee y col., <i>Bull. Korean Chem. Soc.</i> , <b>2004</b> , 25, 1955.
HEFNUD	X. L. Wang y col., <i>J. Organomet. Chem.</i> , <b>2012</b> , 719, 1.
HITXUF	X. L. Wang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3561.
HITYAM	X. L. Wang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3561.
HITYEQ	X. L. Wang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3561.
HITYIU	X. L. Wang y col., y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3561.
HONSEJ	J. Yang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 4383.
HONSIN	J. Yang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 4383.
IHEWEZ	T. Zhang y col., <i>J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.</i> , <b>2014</b> , 24, 865.
IMIDOY	A. Kellett y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2011</b> , 40, 1024.
IPOWOA	Y. Q. Zheng y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2011</b> , 370, 36.
IWESOU	T. H. Chen y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2016</b> , 138, 9646.
IWETEL	T. H. Chen y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2016</b> , 138, 9646.
JOFKOF	L. L. Johnston y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2008</b> , 361, 2887.
JUMZEY	L. Giri y V. R. Pedireddi, <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2015</b> , 1100, 455.
KAHHOR	H. Abourahma y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2003</b> , 3, 513.
KAHHUX	H. Abourahma y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2003</b> , 3, 513.
KIPQEH	S. Perez-Yanez y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3057.
KIPQIL	S. Perez-Yanez y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3057.
KIPQUX	S. Perez-Yanez y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3057.
KIPROS	S. Perez-Yanez y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3057.
LOZVUT	L. Han y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , 17, 1405.
LUJQEM	X. Chen y Gao-Feng Liu, <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2002</b> , 8, 4811.
LUJQOW	X. Chen y Gao-Feng Liu, <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2002</b> , 8, 4811.
MAQPIE	Y. Ke y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 44, 4154.
MEKHER	X. L. Wang y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2012</b> , 41, 11074.
METSAG	N. Li y Q. Wei, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2007</b> , 63, m184.
MIKGOE	X. Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 9995.
MIQCEU	M. Eddaoudi y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2001</b> , 123, 4368.
MOBDIR	E. A. Nytko y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2008</b> , 130, 2922.
MOFGOE	E. A. Nytko y col., <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>2008</b> , 130, 2922.
MOHMOM	L. Zhang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 1410.
MUQBOQ	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.

NALNOG	L. Bravo-García y col., <i>CSD Communication (Private Communication)</i> , <b>2017</b> .
NANMIB	L. Bravo-García y col.; <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
NERWIR	G. B. Che y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2006</b> , 62, m3197.
NUJJOS	F. M. Nie y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 4198.
NUJJUY	F. M. Nie y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 4198.
NUJKAF	F. M. Nie y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 4198.
OFEJAM	Z. He y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 9340.
OLUCAZ	J. Ma y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2003</b> , 42, 7531.
OMOLEJ	J. F. Lu y col., <i>J. Chem. Res.</i> , <b>2014</b> , 38, 726.
PACFOP	B. Moulton y col., <i>Angew. Chem.; Int. Ed.</i> , <b>2002</b> , 41, 2821.
PARTIM	Y. H. Wen y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2005</b> , 358, 3347.
PASNEE	F. Xing y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , 14, 4312.
PUHRUG	C. M. Gandolfo y R. L. LaDuca, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2010</b> , 66, m318.
PUNNET	Y. Chen y col., <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2015</b> , 21, 13894.
PUPSOJ	P. Seppala y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2010</b> , 363, 755.
PUYMUT	Z. G. Kong y col., <i>Z. Naturforsch.; B: Chem. Sci.</i> , <b>2015</b> , 70, 857.
QAPRAD	X. Zhang y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2017</b> , 77, 14.
RALBUD	A. V. Pavlishchuk y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 4826.
RALCAK	A. V. Pavlishchuk y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 4826.
RARXUE	W. Z. Shen y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 2297.
RARYAL	W. Z. Shen y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 2297.
RARYEP	W. Z. Shen y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 2297.
RASYIU	G. J. T. Cooper y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2005</b> , 8, 737.
REYSIX	J. Cano y col., <i>An. Quim.</i> , <b>1997</b> , 93, 174.
ROGSEM	J. Wang y col., <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2008</b> , 14, 7218.
RUFZOJ	M. Deng y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2015</b> , 15, 1526.
RURYOT	Q. Yu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , 28, 2347.
SAZLEN	J. Zhao y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2017</b> , 464, 114.
SESCOJ	J. F. Song y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2006</b> , 9, 1079.
SITSOF	Y. Liu y col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2013</b> , 66, 4032.
SUMHEO	Y. J. Huang y col., <i>Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 25, 188.
SUYCOE	H. Zhang y col., <i>J. Chem. Soc.; Dalton Trans.</i> , <b>2001</b> , 2559.
TAHQAW	Z. M. Wilseck y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2010</b> , 363, 3865.
TALSUV	G. Vuckovic y col., <i>J. Serb. Chem. Soc.</i> , <b>2002</b> , 67, 677.
TAVDIF	X. Wang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2011</b> , 13, 1990.
TEJQAC	P. Wang y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2012</b> , 44, 18.
TENXIV	L. Yan y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2013</b> , 1035, 455.
TEWJUB	Y. G. Sun y col., <i>Chin. J. Struct. Chem.</i> , <b>2007</b> , 26, 157.
TICLOH	M. Padmanabhan y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2007</b> , 360, 2583.
TIGRIM	A. Dorazco-Gonzalez y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 5961.
TIGSAF	A. Dorazco-Gonzalez y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 5961.
TILBAS	J.-F. Song y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2007</b> , 842, 125.
TUBJAD	M. D. T. Salgado y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2015</b> , 426, 202.
UCELOE	S. Wang y col., <i>Chin. J. Struct. Chem.</i> , <b>2006</b> , 25, 214.
UKUPOG	R. Zhong y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2011</b> , 13, 577.
UKUPUM	R. Zhong y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2011</b> , 13, 577.
UKUQAT	R. Zhong y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2011</b> , 13, 577.
UKUQEX	R. Zhong y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2011</b> , 13, 577.
UMOWEZ	Z. Shi y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2011</b> , 368, 101.
USEDUS	X. Wang y col., <i>J. Organomet. Chem.</i> , <b>2011</b> , 696, 2313.

UVOCIS	J. Rogan y col., <i>Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>2011</b> , 67, m230.
UZAVAT	X. Zhuo y col., <i>Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 27, 1727.
VAMSAG	L. Shi y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2017</b> , 7, 23432.
VOTFUH	N. H. Murray y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2015</b> , 428, 73
WAJDOB	Y. H. Wen y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2004</b> , 7, 1120..
WEHDIZ	H. Lin y col. ; <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2015</b> , 68, 71.
WEMPAH	Z. Zhang y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2013</b> , 15, 2009.
WIMVAQ	J. Hong, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2007</b> , 63, m2671.
XAJDAP	J. Li y H. C. Zhou, <i>Nature Chemistry</i> , <b>2010</b> , 2, 893.
XAJDOD	J. Li y H. C. Zhou, <i>Nature Chemistry</i> , <b>2010</b> , 2, 893.
KEYBEI	B. Moulton y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2001</b> , 863.
XIBWUC	X. Wang y col., <i>Aust. J. Chem.</i> , <b>2013</b> , 66, 67.
XUBVEX	W. Fu y col., <i>Transition Met. Chem.</i> , <b>2015</b> , 40, 227.
XULSED	M. A. Braverman y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 3684.
XUPCUG	J. Tao y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2002</b> , 5, 1000.
YIDYEQ	W. Zhang, <i>Acta Crystallogr.; Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2007</b> , 63, m1692.
YOPLOF	Y. Z. Zheng y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 1396.
YUYBUQ	J. Sun y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2010</b> , 13, 645.
ZATFUY	S. Miao y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2017</b> , 78, 25.

En las Tablas B.9 y B.10 se listan los códigos CSD y las referencias bibliográficas de las estructuras mostradas en el capítulo 2.

**Tabla B.9.** Valores CSM para una coordinación 6, S(OC-6) y S(TPR-6), y códigos CSD de los compuestos depositados que contienen el complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2]^{2+}$ .

Código CDS	OC-6	TPR-6	Referencia
AJUJUK	3.136	15.585	S. Reinoso y Col., <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2003</b> , 59, m548.
AJUJUK01**FRAG*	3.103	15.555	L. Cui y Col., <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2005</b> , 61, m232.
BPYKTB10**FRAG*	3.639	15.797	S. L. Wang y Col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>1986</b> , 111, 67.
BPYKTB11**FRAG*	3.692	15.888	P. J. Steel y C. J. Sumby, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2003</b> , 4505.
COLSOM	3.114	15.669	J. Zhao y Col., <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2008</b> , 64, m1488.
CURXOE	3.177	15.653	B. Q. Hu y Col., <i>RSC Advances</i> , <b>2015</b> , 5, 100097.
DITZAI	3.64	15.844	D. R. Turner y Col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2008</b> , 10, 170.
DUBFAI	3.475	13.394	K. Latham y Col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 1872.
DUDNOG	3.361	15.781	K. Latham y Col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2009</b> , 362, 1872.
DUDNOG01**FRAG*	3.471	15.826	S. L. Wang y Col. <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>1986</b> , 111, 67.
EGAQIO	4.875	16.507	F. A. Mautner y Col., <i>Polyhedron</i> , <b>2014</b> , 81, 1.
FEBFOK	2.586	15.378	A. M. Fidelli, y Col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FEBGAX	3.682	15.939	A. M. Fidelli y Col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
FECJIJ	2.946	15.442	A. M. Fidelli y Col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
HITBIW	3.768	15.86	J. L. Manson y Col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2007</b> , 5655.
HUXDIO	2.766	15.415	F. A. Mautner y Col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2010</b> , 39, 4070.
IMUYOE	2.992	12.506	P. J. Steel y C. J. Sumby, <i>Dalton Trans.</i> ; <b>2003</b> , 4505.
IWOMAI	2.833	15.42	M. L. Tong y Col., <i>Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2004</b> , 60, m657.
MORHIL	2.857	15.482	C. S. de Medina-Revilla y Col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.

MORHOR	3.117	15.576	C. S. de Medina-Revilla y Col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.
MORHUX	3.081	15.489	C. S. de Medina-Revilla y Col., <i>J. Coord. Chem.</i> , <b>2009</b> , 62, 120.
NAWHUO	2.975	13.727	V. Tangoulis y Col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1997</b> , 36, 3996.
NOZNIZ	3.73	15.842	G. Yang y Col., <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>1998</b> , 54, 732.
QAGBEF	2.967	15.467	Z. Serna y Col., <i>Polyhedron</i> , <b>1999</b> , 18, 249.
QAGBEF01**FRAG*	2.987	15.461	Y. H. Chung y Col., <i>J. Chin. Chem. Soc.</i> , <b>2010</b> , 57, 864.
RABJOT	2.681	15.524	S. R. Breeze y Col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1996</b> , 35, 6944.
RORHOV	3.715	15.876	V. Tangoulis y Col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1997</b> , 36, 5270.
XUBPIU	3.458	15.74	K. L. Brown y Col., <i>Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online</i> , <b>2009</b> , 65, m642.
XUHYEG	2.743	15.445	L. Bravo-García y Col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 92, 117.
XUHYIK	3.274	15.642	L. Bravo-García y Col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 92, 117.
XUHYIK01**FRAG*	3.34	15.654	A. M. Fidelli y Col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2017</b> , 19, 4355.
YIHXUK	3.581	15.829	F. A. Mautner y Col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2013</b> , 3483.

**Tabla B.10.** Valores CSM para cubanos, S(CU-8) y S(TT-8), y códigos CSD de los compuestos depositados que poseen el complejo el heterocubano Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Código CSD	CU-8	TT-8	Referencia
YUJDOY03**FRAG	3.204	2.659	M. N. Zhen Li y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2016</b> , 6, 98171.
YUJDOY03**FRAG*	4.296	3.381	M. N. Zhen Li y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2016</b> , 6, 98171.
ALAJII	3.018	2.244	X. Zhang y B. L. Jingping Zhang, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 55, 3378.
AXARUO02**FRAG*	3.009	2.578	V. Vrdoljak y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2016</b> , 40, 9263.
AXASAV02**FRAG*	3.112	2.631	V. Vrdoljak y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2016</b> , 40, 9263.
AXASAV02**FRAG*	2.976	2.605	V. Vrdoljak y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2016</b> , 40, 9263.
BOQZUD	3.198	2.783	V. Vrdoljak y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2016</b> , 40, 9263.
BOTZAN	1.454	0.908	J. Chakraborty y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , 28, 819.
BOTZER	1.395	0.888	Z. Chen y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 5783.
DAHJEE	3.314	2.574	Z. Chen y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 5783.
DIMDEI10**FRAG*	5.074	4.302	J. Wang y col., <i>Cluster Sci.</i> , <b>2016</b> , 27, 2001.
EWUZOL	1.946	1.441	U. Turpeinen y col., <i>Z. Kristallogr.</i> , <b>1996</b> , 211, 867.
FEVYAH	2.951	2.367	X. Liu y col., <i>Chem. -Eur. J.</i> , <b>2004</b> , 10, 1827.
FUSVAR	3.794	3.66	E. A. Buvaylo y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 44, 206.
FUSVEV	3.11	3.013	T. C. Stamatatos y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 48, 4610.
HUJSIQ	2.807	2.32	T. C. Stamatatos y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 48, 4610.
IGOSUU	2.575	1.957	D. Rogolino y col., <i>J. Inorg. Biochem.</i> , <b>2015</b> , 150, 9.
IGOSUU01**FRAG*	2.473	1.898	D. Rogolino y col., <i>J. Inorg. Biochem.</i> , <b>2015</b> , 150, 9.
JECGAC	3.094	2.491	D. F. Back y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 641, 941.
JECGAC	3.059	2.537	D. F. Back y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 641, 941.
JECGAC	2.924	2.332	D. F. Back y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 641, 941.
JUNMUC	2.64	2.056	E. A. Buvaylo y col., <i>Acta Crystallogr. Sect. E: Cryst. Commun.</i> , <b>2015</b> , 71, 1203.
KOMWIS01**FRAG*	2.506	1.955	C. Zhan y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2017</b> , 53, 7076.
LOCPIE	3.546	3.123	E. Loukopoulos y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2015</b> , 17, 6753.
LOCPIE	4.124	3.804	J. M. Hoover y col., <i>ACS Catalysis</i> , <b>2013</b> , 3, 2599.
MOHZAM	2.983	2.239	J. P. Costes y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 53, 2181.
MOHZAM01*FRAG*	2.972	2.237	H. M. Lv y col., <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Chem.</i> , <b>2014</b> , 70, 843.
MUFHOM	2.606	1.946	X. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 55, 3378.
NILDET	3.82	3.238	M. I. Ulyanova y col., <i>Coord. Chem.</i> , <b>2015</b> , 41, 213.



NILDET	3.693	3.145	M. Sutradhar y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2013</b> , 42, 16578.
NINPEG	2.739	2.508	B. Abarca y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 4574.
NODHEV	3.616	3.018	Z. Puterova-Tokarova y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2014</b> , 70, 52.
NOHPAD	4.784	4.007	M. Shahid y col., <i>Aust. J. Chem.</i> , <b>2014</b> , 67, 757.
POLKEH	3.263	2.604	C. Maxim y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2008</b> , 361, 3903.
SEHVIK	5.61	5.238	G. A. Van Albada y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>1989</b> , 163, 213.
TDECUC	1.917	1.239	M. R. Udupa y B. Krebs; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>1980</b> , 39, 267.
TOTTON	2.341	2.07	M. Paity y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2015</b> , 88,90.
UFATOL	3.249	2.65	J. Tang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 1005.
UFATUR	3.317	2.763	J. Tang y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2008</b> , 8, 1005.
URAXUI	2.403	1.863	A. Zulfikaroglu, <i>CSD Communication (Private Comunication)</i> , <b>2016</b> .
VAVGUW	3.873	3.575	M. L. Liu y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2012</b> , 1011, 140.
VEGROP	2.703	2.342	Y. M. Li y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2006</b> , 25, 1618.
WUKXAD	3.252	2.698	M. Das y col., <i>RSC Advances</i> , <b>2015</b> , 5, 46869.
XAGWIL	4.725	3.979	U. Turpeinen y col., <i>Z. Kristallogr. -New Cryst. Struct.</i> , <b>2000</b> , 215, 418.
XAHNEB	4.936	4.087	M. Shahid, y col., <i>Appl. Organomet. Chem.</i> , <b>2010</b> , 24, 714.
XAKSAG	3.211	2.614	M. Cindric y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2017</b> , 41, 2425.
XOVVUA	2.061	1.493	Y. Xie y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2009</b> , 9, 118.
YAKPEF	1.755	1.385	W. Bidell, y col. <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1992</b> , 31, 5561.
YAKPUV	1.63	1.317	W. Bidell y col. <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1992</b> , 31, 5561.
ZOSDUG	2.39	2.347	M. Mikuriya y col. <i>Chem. Lett.</i> , <b>1995</b> , 617.

Las Tablas B.11-B.13 recogen los códigos CDS y las referencias bibliográficas de las estructuras mostradas en el capítulo 3.

**Tabla B.11.** Valores de distancias (Å) y ángulos (°) de torsión, junto con los códigos CSD de los compuestos que poseen el ligando *bpa* coordinado al ion Cu(II), como puente entre centros metálicos.

Refcode	d(Å)	$\alpha$ (°)	Referencia
ACAJIZ	13.625	180	I. H. Hwang y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2012</b> , 41, 12759.
AQUWIU	8.487	61.382	M. Elsayed Moussa y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2016</b> , 52, 10004.
ATOBEB	13.284	180	B. Xu y col., <i>Inorg. Chem. Commun.</i> , <b>2011</b> , 14, 493.
AVUKOS	13.276 13.332	180 180	S. Noro y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 2379.
BAMLEH	13.595	172.837	D. Visinescu y col., <i>Inorg. Chim. Acta</i> , <b>2002</b> , 340, 201.
BEXDUE	13.162	180	S. Mukhopadhyay y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2004</b> , 43, 3413.
BOTPEG	13.333	177.686	R. Koner y I. Goldberg.; <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.</i> , <b>2009</b> , 65, m185.
BUSQUC	13.556	180	P. Kanoo y col., <i>Chem.; Mater.</i> , <b>2009</b> , 21, 5860.
CEKHAD	13.237	172.911	T. Bataille y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , 14, 7170
CEKHEH	13.21	172.789	T. Bataille y col., <i>CrystEngComm</i> , <b>2012</b> , 14, 7170..
CIKRUL	13.324	174.803	M. M. Dong y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 3353.
DAQFAC	13.543 13.514 13.377	179.98 180 179.98	Q. M. Wang y col., <i>Chem.; Comm.</i> , <b>1999</b> , 1849.

	13.464	180	
DIRNAV	13.317	180	M. Taddei y col., <i>RSC Advances</i> ., <b>2013</b> , 3, 26177.
DUKROR	13.416	180	J. G. Garmendia y col., <i>Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Comm.</i> , <b>2009</b> , 65, m436.
DUMMEF	13.289	179.909	P. Suvanvapee y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2015</b> , 15, 3804.
EFEBEX	8.365	54.492	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 5332.
	13.215	161.597	
	13.315	166.569	
EFEBIB	13.189	178.704	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 5332.
	13.34	180	
EFEBOH	13.397	166.053	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 5332.
	13.405	179.622	
	13.262	169.346	
EFEBUN	13.342	169.372	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 5332.
	13.357	178.74	
	13.239	178.878	
EFECAU	13.174	180	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 47, 5332.
	13.085	171.095	
	12.999	180	
ENIBAE	13.342	178.632	H. Hanika-Heidl y col., <i>J. Organomet. Chem.</i> , <b>2003</b> , 684, 329.
EQIMOH	13.265	174.4	T. Wang y col., <i>Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 27, 771.
EWEZIQ	13.83	180	C. Pariya y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 50, 2748.
EWIDUL	13.214	180	E. Melnic y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , 16, 6275.
EWIFAT	13.177	180	E. Melnic y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , 16, 6275.
EWUVEZ	13.241	180	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
EWUVID	13.222	178.45	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
	13.293	176.348	
	13.343	174.517	
	13.265	174.956	
	13.248	176.726	
EXOHUU	13.287	179.972	S. Dalai y col., <i>Indian J. Chem.; Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.</i> , <b>2003</b> , 42, 2250.
EXOJAC	13.412	177.701	S. Dalai y col., <i>Indian J. Chem.; Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.</i> , <b>2003</b> , 42, 2250.
EYEDOC	13.687	180	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 2592.
EYEFAQ	13.424	173.078	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 2592.
EYEFEU	13.688	180	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 2592.
EYEFYI	13.659	179.98	E. B. Coropceanu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2011</b> , 30, 2592.
FERNOG	13.415	180	P. I. Girginova y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2005</b> , 737, 221.
	13.415	180	
FIHVID	9.098	68.185	M. D. Zhang y col., <i>CrystEngComm</i> ., <b>2013</b> , 15, 7354.
GUHSUZ	13.236	179.98	R. Venkatraman y F. R. Fronczek.; <i>CSD Communication (Private Communication)</i> , <b>2015</b> .
HACDUL	13.389	180	S. Sain y col., <i>New J. Chem.</i> , <b>2003</b> , 27, 185.
	13.389	178.012	
HAYFIX	13.334	180	B. Finkel y col., <i>Comptes Rendus Chimie.</i> , <b>2005</b> , 8, 1670.
HEQUJU	13.271	180	G. Marin y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2006</b> , 796, 123.
HIFFUZ	13.165	179.98	Cheng Xu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2013</b> , 13, 2530.
	12.919	154.772	
HIPBUF	13.178	180	S. S. Massoud y col., <i>CrystEngComm</i> ., <b>2014</b> , 16, 175.
	13.193	176.532	

	13.209	179.98	
	13.226	179.98	
HONXEP	13.284	171.272	R. Zhang y col., <i>Chimia</i> ., <b>2013</b> , 67, 393.
	13.284	175.502	
	13.284	173.206	
	13.284	179.379	
HOPCOF	13.288	171.078	T. Li y col., <i>J. Cluster Sci.</i> , <b>2008</b> , 19, 651.
	13.331	174.474	
HOYKEM	8.771	54.503	Z. G. Ren y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 2578.
HOYZOK	13.297	180	Y. D. Dong y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>1999</b> , 38, 5027.
HOZTIA	8.892	69.246	Z. Pan y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 48, 5772.
HUYMIZ	13.378	177.942	Q. Liu y col., <i>Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 31, 1805.
	13.428	177.122	
HUYMOP	13.43	177.933	Q. Liu y col., <i>Chin. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 31, 1805.
	13.375	175.683	
INALOA	13.577	180	N. Goel.; <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2016</b> , 450, 330.
INALUG	13.57	178.144	N. Goel.; <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2016</b> , 450, 330.
IRAXOP	9.46	65.789	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron.</i> , <b>2011</b> , 30, 963.
IRAXUV	13.38	178.079	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron.</i> , <b>2011</b> , 30, 963.
	13.178	179.98	
	13.113	180	
IRAYEG	13.654	179.972	K. N. Lazarou y col., <i>Polyhedron.</i> , <b>2011</b> , 30, 963.
IXOHEK	13.273	180	L. Qin y col., <i>Mendeleev Comm.</i> , <b>2016</b> , 26, 449.
KATPED	13.203	178.981	D. K. Maity y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2017</b> , 56, 713.
KESROQ	13.343	175.034	S. Hu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2006</b> , 6, 2543.
KESRUW	13.434	175.922	S. Hu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2006</b> , 6, 2543.
	13.425	176.245	
KOLMEE	13.429	180	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
	13.374	176.066	
KOLMII	13.259	168.146	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
	13.194	179.028	
KOLNAB	13.318	179.98	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KUSREX	13.617	180	M. Mikuriya y col., <i>X-ray. Str. Anal. Online.</i> , <b>2015</b> , 31, 47
LIFLIW	13.443	178.335	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069..
LIFLOC	9.029	70.793	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069.
LIFLUI	13.375	176.991	R. Carballo y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2007</b> , 7, 1069.
LIMMIE	8.939	65.209	K. Liang y col., <i>Inorg. Chem.; Comm.</i> , <b>2007</b> , 10, 1164.
MABKEG	13.486	180	B. Rather y M.; J. Zaworotko.; <i>Chem.; Comm.</i> , <b>2003</b> , 830.
MABKIK	13.587	179.972	B. Rather y M.; J. Zaworotko.; <i>Chem.; Comm.</i> , <b>2003</b> , 830.
MABKIK01	13.52	179.98	B. Rather y M.; J. Zaworotko.; <i>Chem.; Comm.; un.</i> , <b>2003</b> , 830.
MIWJUY	13.352	180	C. Y. Sun y col., <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 634, 549.
MOTXUO	7.095	49.904	J. Carranza y col., <i>J. Chem.; Soc., Dalton Trans.</i> , <b>2002</b> , 3164.
MUQBOQ	8.274	60.423	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
	8.278	62.167	
MUQCEH	13.238	180	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
NALNOG	13.27	175.529	L. Bravo-Garcia y col., <i>CSD Comm. (Private Communication)</i> , <b>2017</b> .
NANMIB	13.297	174.741	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 4783.
NEHREA	13.574	180	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am.; Chem.; Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHRIE	13.518	180	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am.; Chem.; Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHROK	13.589	179.98	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am.; Chem.; Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.

NEHRUQ	13.589	180	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am.; Chem.; Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NEHSIF	13.581	180	C. X. Bezuidenhout y col., <i>J. Am.; Chem.; Soc.</i> , <b>2017</b> , 139, 5923.
NERSUA	13.225	166.953	M. Taddei y col., <i>Chem.; Comm.; un.</i> , <b>2013</b> , 49, 1315.
NERTAH	13.192	175.872	M. Taddei y col., <i>Chem.; Comm.; un.</i> , <b>2013</b> , 49, 1315.
	13.214	165.42	
NEZSAN	13.311	180	F. Wang y col., <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2007</b> , 360, 2029.
NILHEW	13.418	179.193	W. H. Zhang y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2007</b> , 46, 6647.
	13.262	172.44	
	13.269	177.826	
NUMYUQ	13.298	177.277	B. Sambuddha y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 6849.
OBONUO	13.232	169.395	L. Carlucci y col., <i>Chem.; Comm.</i> , <b>2001</b> , 1198.
OFUYUK	8.728	62.66	J.Q. Liu y col., <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2008</b> , 361, 2327.
OMAREB	13.863	180	J.Q. Liu y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2016</b> , 16, 3206.
OPOKEL	13.241	179.759	M. J. Yan y col., <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2016</b> , 450, 304.
	13.241	171.973	
PAKSOK	13.023	172.917	L. J. May y G. K. H. Shimizu.; <i>Chem.; Comm.</i> , <b>2005</b> , 1270.
	13.22	160.304	
PERZUI	13.197	171.533	R. Baldoma y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 8144.
PEVTIU	9.065	61.413	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVTOA	9.476	66.612	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVTUG	9.599	66.927	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
	9.599	65.539	
PEVVAO	9.146	61.116	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVVES	9.399	63.203	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PEVVIW	9.317	61.776	S. Noro y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2006</b> , 45, 9290.
PICWIJ	13.217	180	H. Tian y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 5167.
PUJQEJ	13.315	176.385	K. N. Power y col., <i>Chem.; Comm.</i> , <b>1998</b> , 595.
	13.36	179.901	
PULJAJ	13.446	179.808	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
PULJEN	13.333	179.966	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
QOGHAW	13.306	178.371	P. Smart y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1335.
	13.306	179.972	
QUHHUX	13.561	180	S. S. Massoud y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , 28, 3849.
QUHJAF	13.033	171.825	S. S. Massoud y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2009</b> , 28, 3849.
RESSEP	13.293	175.044	P. Smart y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2013</b> , 15, 3160.
	13.313	175.527	
SUPBUC	13.794	180	J. K. Cherutoi y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2015</b> , 54, 7791.
UTOSEC	13.395	175.987	N. De la Pinta y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 1310.
UZIKAQ	13.307	180	Zhou Yang y col., <i>Inorg. Chem.; Comm.; un.</i> , <b>2011</b> , 14, 1537.
	13.361	179.972	
UZIKEU	13.363	179.98	Z. Yang y col., <i>Inorg. Chem.; Comm.</i> , <b>2011</b> , 14, 1537.
	13.309	180	
VUFRUK	13.143	180	Y. P. Wu y col., <i>Chin. J. Chem.</i> , <b>2008</b> , 26, 1233.
WEZMIZ	13.239	166.607	W.H. Zhang y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2013</b> , 52, 1457.
	13.48	180	
WOPMIX	9.993	71.343	L. Carlucci y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2000</b> , 2, 154.
WUGGEL	13.535	179.794	L. Li y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2009</b> , 8567.
	13.383	177.764	
	8.622	66.444	
XASFAY	13.217	165.273	L. Carlucci y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2003</b> , 5, 190.
	13.357	168.809	

	13.264	180	
	9.208	69.461	
XORBUC	13.205	180	J. Q. Liu y col., <i>Inorg. Chim.; Acta.</i> , <b>2009</b> , 362, 1295.
XOYSEK	13.177	180	Z. H. Wei y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2009</b> , 48, 2808.
	9.888	84.062	
	9.15	68.852	
YAMYOD	13.276	172.566	C. Kim y Youngmee Kim.; <i>CSD Communication (Private Comm.; unication)</i> , <b>2016</b> .
YAMYOD	13.292	178.704	H. L. Hu y col., <i>Polyhedron</i> , <b>2005</b> , 24, 1497.
YAWTAS	13.478	180	A. M. Goforth y col., <i>Solid State Sciences</i> , <b>2005</b> , 7, 1083.
	13.612	180	
YAXCIK	13.67	180	A. M. Goforth y col., <i>Solid State Sciences</i> , <b>2005</b> , 7, 1083.
YAZJAL	13.333	176.441	T. K. Maji y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 44, 9225.
	13.833	180	
YIGZUL	13.212	180	G. Z. Liu y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2013</b> , 15, 4571.
	13.43	180	
YIVPAW	13.335	179.49	S. Parshamoni y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2014</b> , 43, 7191.
YODDOM	13.191	180	X. Li y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 2307.
ZUFMUK	8.48	57.785	Y. Zhao y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2015</b> , 1088, 155.

**Tabla B.12.** Dimensionalidad (0D, 1D, 2D o 3D) y cromóforos de las estructuras presentes en la CSD que contienen el grupo Cu-*bpa*-Cu, y un segundo ligando aromático con, al menos, un sustituyente carboxílico, junto con los códigos CSD y su referencia bibliográfica.

Refcode	Dim.	Cromóforo	Referencia Bibliográfica
EWEZIQ	1D	NO <sub>4</sub>	C. Pariya y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2011</b> , 50, 2748.
EWUVEZ	1D	NO <sub>4</sub>	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 2016, 4783.
EWUVID	D2	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 2016, 4783.
FERNOG	1D	N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	P. I. Girginova y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2005</b> , 737, 221.
HONXEP	2D	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	R. Zhang y col., <i>Chimia</i> , <b>2013</b> , 67, 393.
KATPED	2D	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	D. K. Maity y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2017</b> , 56, 713.
KOLMEE	1DD	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KOLMII	3D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
KOLNAB	3D	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H. Wang y col., <i>CrystEngComm.</i> , <b>2008</b> , 10, 1583.
MIWJUY	0D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C. Sun. y col., <i>Anorg. Allg. Chem.</i> , <b>2008</b> , 634, 549.
MUQBOQ	3D	NO <sub>4</sub>	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
MUQCEH	1D	NO <sub>4</sub>	Z. Hulvey y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2010</b> , 10, 2041.
NALNOG	2D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L. Bravo-Garcia y col., <i>CSD Communication (Private Communication)</i>
NANMIB	3D	NO <sub>4</sub>	L. Bravo-Garcia y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2016</b> , 2016, 4783.
NERSUA	3D	N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	M. Taddei y col., <i>Chem. Commun.</i> , <b>2013</b> , 49, 1315.
NEZSAN	0D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F. Wang y col., <i>Inorg. Chim. Acta.</i> <b>2007</b> , 360, 2029.
PICWIJ	3D	NO <sub>5</sub>	H. Tian y col., <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>2011</b> , 11, 5167.
PULJAJ	2D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
PULJEN	2D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F. Llano-Tome y col., <i>J. Solid State Chem.</i> , <b>2015</b> , 230, 191.
QOGHAW	1D	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P. Smart y col., <i>CrystEngComm.</i> <b>2008</b> , 10, 1335.
RESSEP	1D	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	P. Smart y col., <i>CrystEngComm.</i> <b>2008</b> , 10, 1335.
XORBUC	1D	NO <sub>4</sub>	J. Liu y col., <i>Inorg. Chim. Acta.</i> , <b>2009</b> , 362, 1295.
YAZJAL	2D	N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	T. K. Maji y col., <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2005</b> , 44, 9225.
YIGZUL	2D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	G. Liu y col., <i>CrystEngCom.</i> , <b>013</b> , 15, 4571.

YIVPAW	3D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S. Parshamoni y col., <i>Dalton Trans.</i> , <b>2014</b> , 43, 7191.
YODDOM	3D	NO <sub>5</sub>	X. Li y col., <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , <b>2014</b> , 2307.
ZUFMUK	2D	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y. Zhao y col., <i>J. Mol. Struct.</i> , <b>2015</b> , 1088, 155.

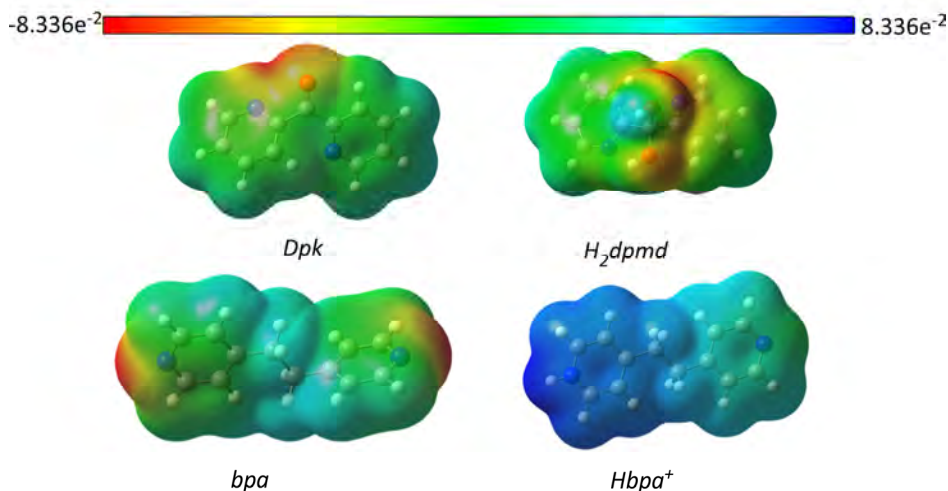
**Tabla B.13.** Distancias D...A (Å) y ángulos D-H...A (°) de los enlaces de hidrógeno y parámetros geométricos (DC, DZ, DZ' y DXY (Å) y ANG (°)) de las interacciones entre anillos aromáticos presentes en los compuestos **BZ2** y **BZ2.bt**.

Enlaces de hidrógeno intercapa								
BZ2			BZ2.bt					
D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
C2-H2...O1S1 <sup>i</sup>	3.321(10)	129.2	C2F-H2F...O1S4 <sup>viii</sup>	3.242(9)	128.5	C3F-H3F...O4J <sup>viii</sup>	3.371(8)	141.3
C3-H3...O1S1 <sup>i</sup>	3.415(10)	118.7	C2L5-H2L5...O1S21	3.257(9)	168.3	C7F-H7FA...O4J <sup>viii</sup>	3.302(8)	123.4
C13-H13...O1S2	3.424(14)	123.7	C3F-H3F...O1S4 <sup>viii</sup>	3.336(9)	117.2	C8F-H8FB...O4J <sup>ix</sup>	3.368(8)	121.5
C14-H14...O1S2	3.360(14)	128.2	C4L2-H4LD...O1S1	3.452(12)	134.9	C14F-H14F...O4J <sup>ix</sup>	3.455(8)	149.0
C4L-H4LC...O2A	3.436(12)	139.1	C14D-H14D...O2G <sup>vi</sup>	3.397(8)	155.4	C5S2-H5SF...O1S3	3.374(13)	119.6
C11-H11...O2A <sup>ii</sup>	3.227(6)	125.9	C13E-H13E...O4G	3.274(8)	148.0	C5C-H5C...O1S5 <sup>vi</sup>	3.258(8)	121.3
C3-H3...O4A <sup>iii</sup>	3.499(6)	142.1	C4L6-H4LM...O1S3 <sup>iii</sup>	3.176(12)	115.7	C5D-H5D...O1S7 <sup>vi</sup>	3.253(9)	118.7
C7-H7A...O4A <sup>iii</sup>	3.377(7)	125.6	C5A-H5A...O1S7	3.393(9)	114.6	C5E-H5E...O1S4	3.399(10)	117.2
C8-H8B...O4A <sup>iv</sup>	3.438(7)	122.1	C5B-H5B...O1S5 <sup>i</sup>	3.467(9)	112.9	C5B-H5B...O2K <sup>v</sup>	3.479(8)	144.2
C10-H10...O4A <sup>iv</sup>	3.474(6)	152.6	C5L1-H5LC...O1S1 <sup>ii</sup>	3.431(11)	138.6	C14B-H14B...O2K <sup>v</sup>	3.366(8)	157.1
			C4S2-H4SF...O2J <sup>iii</sup>	3.470(10)	133.2	C7B-H7BA...O2K <sup>v</sup>	3.259(8)	143.1
			C11A-H11A...O2J	3.179(7)	125.0	C13B-H13B...O2K	3.149(7)	119.7
			C5L3-H5LG...O4K	3.394(12)	153.2	C4S6-H4SP...O4K <sup>x</sup>	3.496(11)	167.3
			C13C-H13C...O4K	3.121(8)	110.1	C5L2-H5LD...O4M <sup>i</sup>	3.484(11)	157.1
			C6E-H6E...O1S4	3.255(9)	131.7	C13D-H13D...O4M	3.311(8)	145.2
			C10C-H10C...O1S2 <sup>ii</sup>	3.481(9)	115.8	C11E-H11E...O1S6 <sup>xii</sup>	3.284(9)	119.0
			C10E-H10E...O1S6 <sup>iii</sup>	3.149(8)	130.5	C11F-H11F...O1S1 <sup>vii</sup>	3.124(8)	132.2
			C10F-H10F...O1S1 <sup>ii</sup>	3.271(9)	117.1	C14A-H14A...O1S1	3.350(9)	133.2
			C7C-H7CB...O2M <sup>ii</sup>	3.311(7)	131.6	C5S2-H5SD...O2N <sup>x</sup>	3.328(10)	155.1
			C8C-H8CA...O2M <sup>iv</sup>	3.438(8)	114.2			
			C14C-H14C...O2M <sup>iv</sup>	3.315(8)	153.0			

Códigos de simetría para el compuesto **BZ2**: (i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iv)  $-x+1, y, -z+1/2$ . Para el compuesto **BZ2.bt**: (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z-2$ ; (iv)  $-x+2, -y+2, -z+2$ .

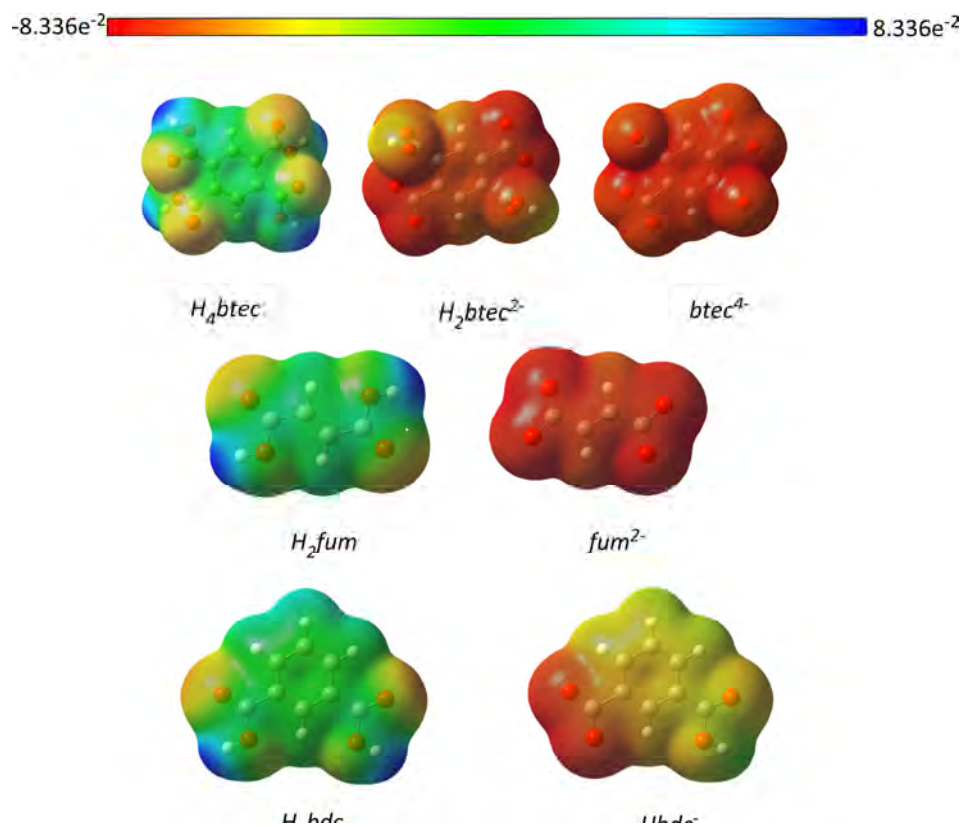
## B.2. Figuras

A continuación, se muestran las superficies electrostáticas de los ligandos empleados, generadas con GaussView a partir de cálculos de DFT realizados con el programa Gaussian 03,<sup>3</sup> marcándose, tal y como se indica en el código de colores de la parte superior de la Figura B.1 y B.2, las zonas con mayor carga negativa en rojo y, las de menor, en azul.



**Figura B.1.** Representación de las superficies electrostáticas de los ligandos piridínicos empleados: dpk y su derivado hidrolizado H<sub>2</sub>dpmd, y bpa junto con su catión monoprotonado Hbpa<sup>+</sup>

<sup>3</sup>Gaussian 03,, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc. Wallingford CT, 2004.



**Figura B.2.** Representación de las superficies electrostáticas de los ligandos policarboxílicos empleados, y de sus principales derivados aniónicos.



En las siguientes figuras (B.3-B.7) se muestran los espectros de infrarrojo de los ligandos empleados para la síntesis, los cuales se han descargado de la base de datos "Spectral Database for Organic Compounds SDBS".<sup>4</sup>

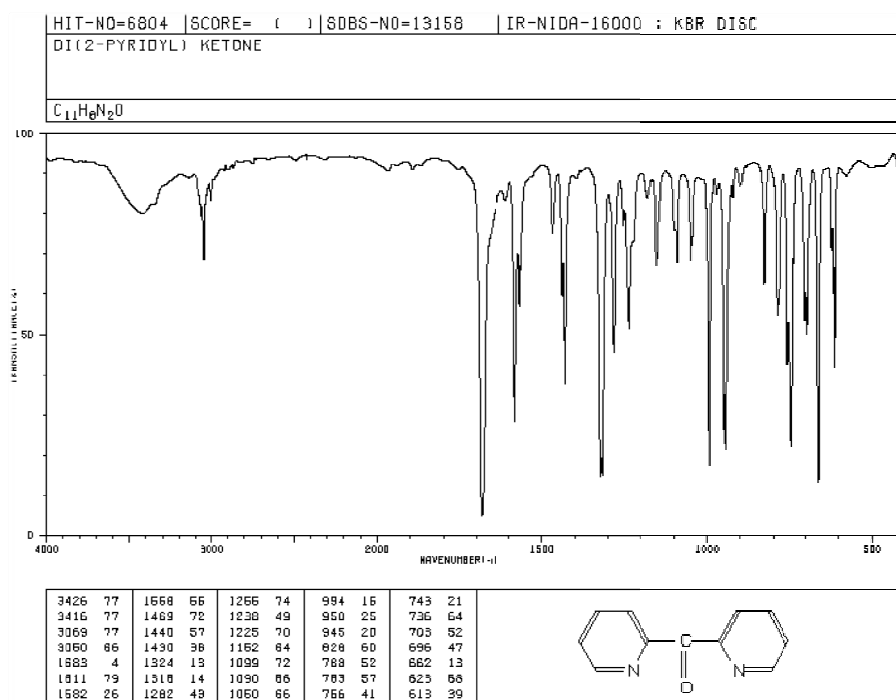


Figura B.3. Espectro de infrarrojo del ligando *dpk*.

<sup>4</sup> SDBSWeb: <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2019.04.27)

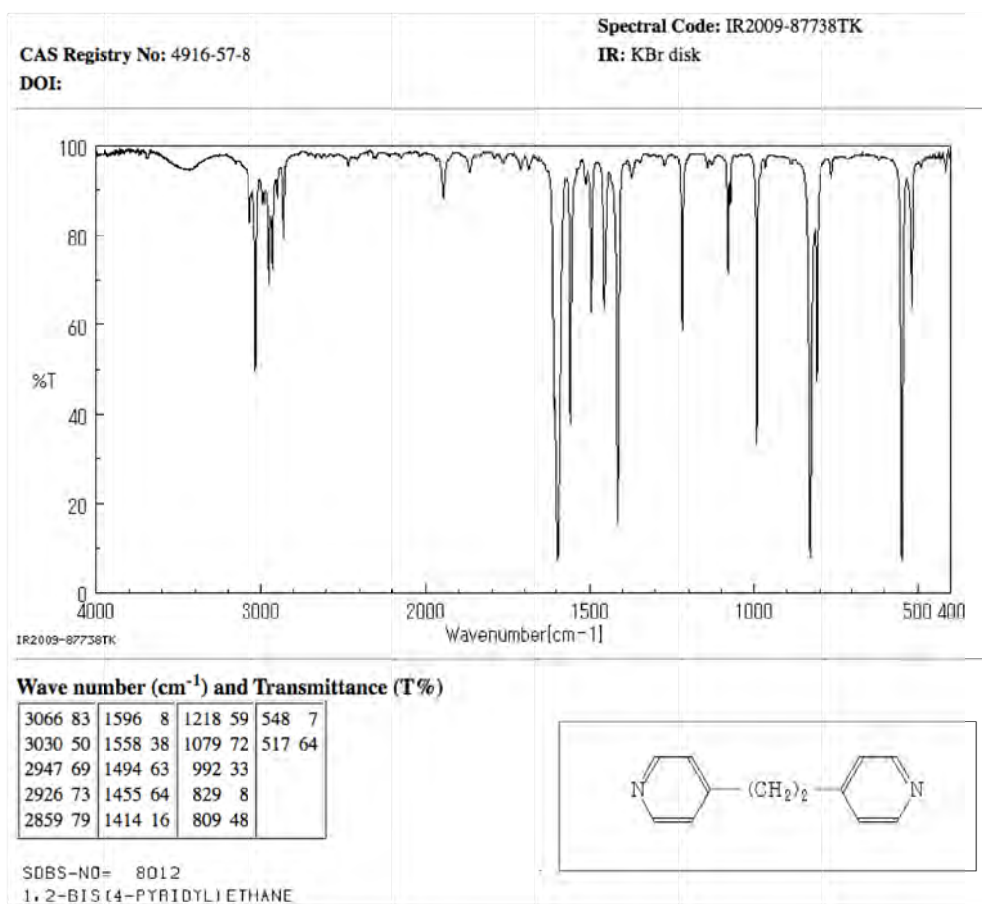


Figura B.4. Espectro de infrarrojo del ligando *bpa*.

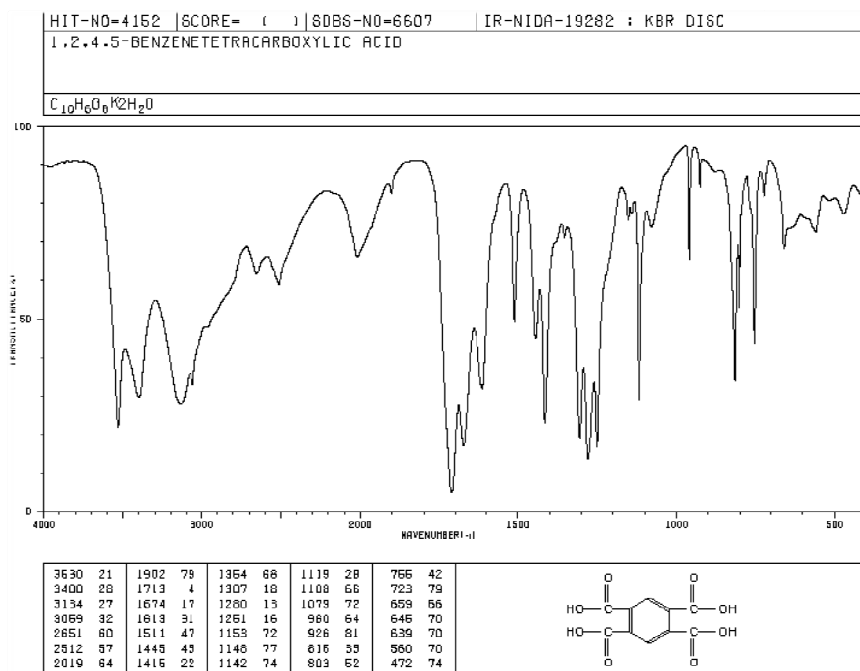


Figura B.5. Espectro de infrarrojo del ligando *H<sub>4</sub>btec*.

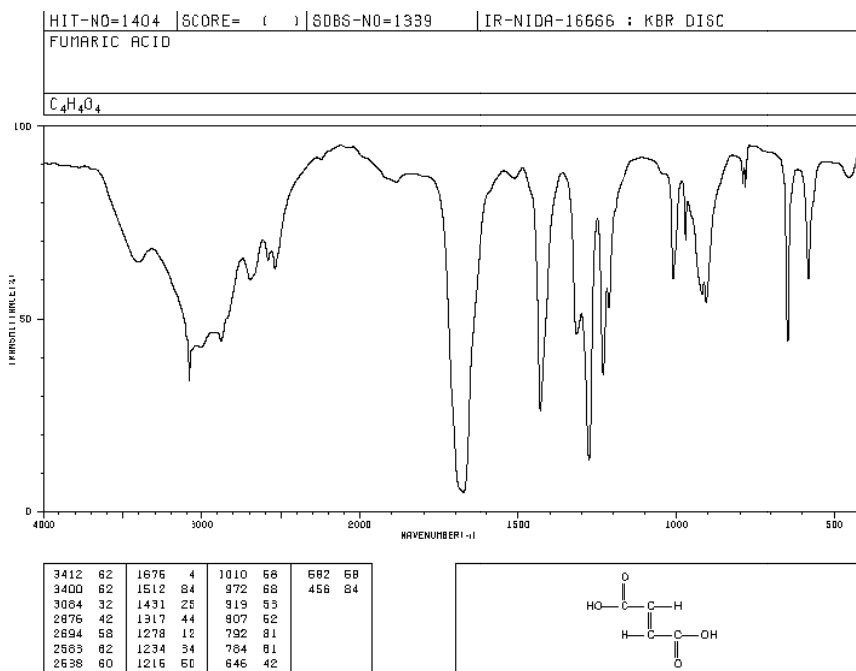


Figura B.6. Espectro de infrarrojo del ligando *H<sub>2</sub>fum*.

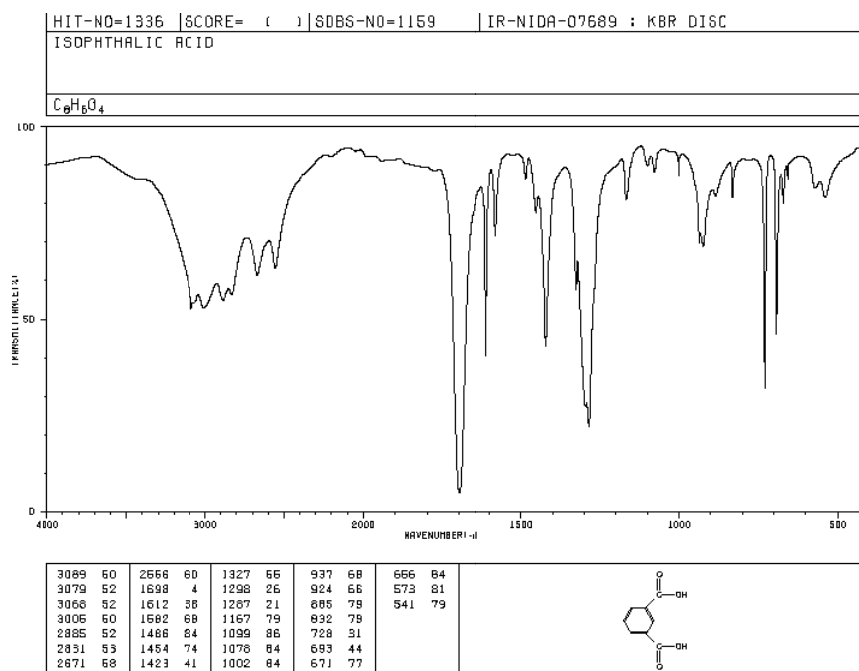
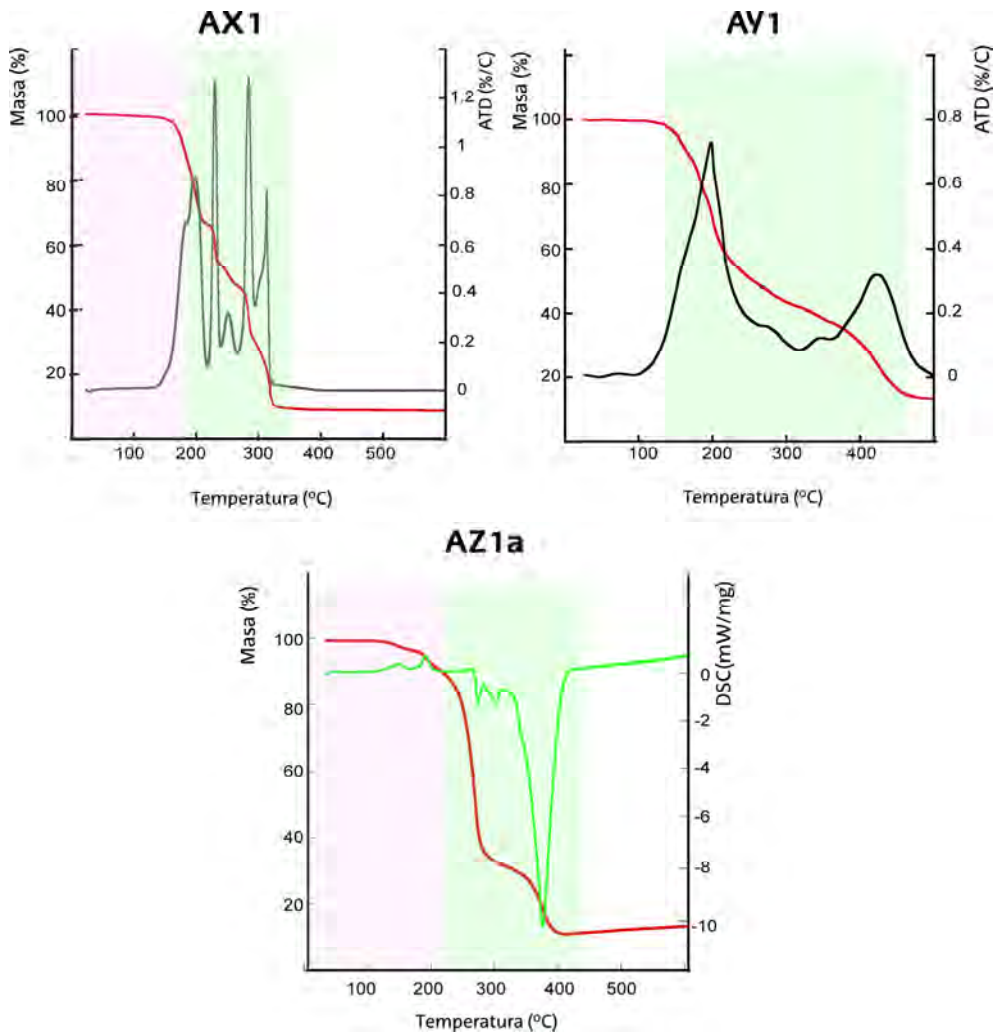
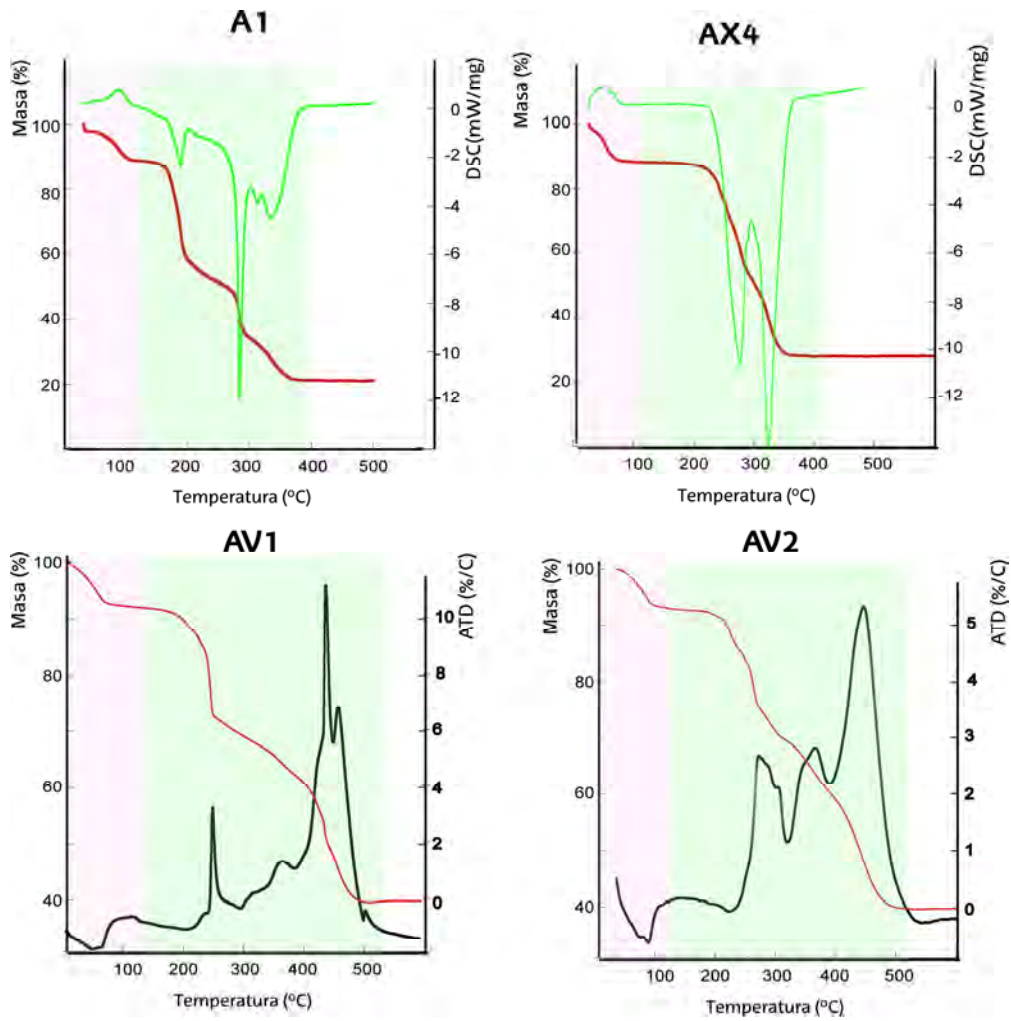


Figura B.7. Espectro de infrarrojo del ligando  $H_2bdc$ .

En las Figuras B.8 y B.9 se muestran los termogramas de los compuestos descritos en el capítulo 2.

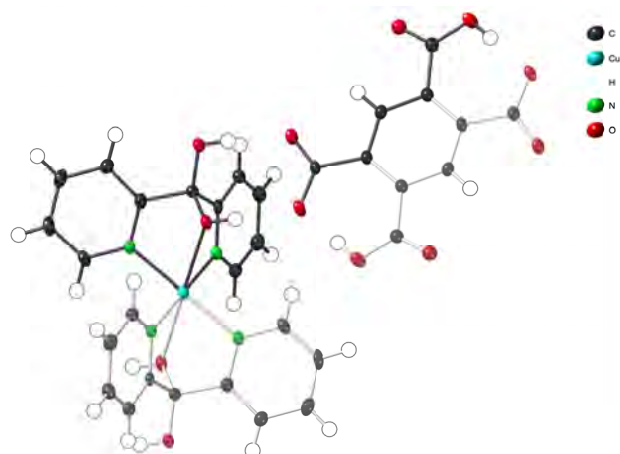


**Figura B.8.** Termogramas (TG y DSC o TG y ADT) de los compuestos **AX1**, **AY1** y **AZ1.a**, desde temperatura ambiente hasta 600 o 510 °C. Marcado en rosa se muestran los procesos endotérmicos correspondientes con la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcado en verde, se visualizan los procesos de descomposición de los ligandos orgánicos.

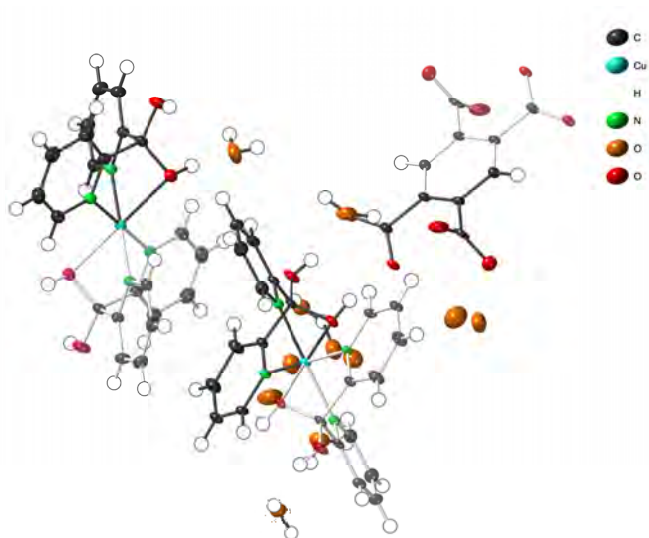


**Figura B.9.** Termogramas (TG y DSC o TG y ADT) de los compuestos **A1**, **AX4**, **AV1** y **AV2**, desde temperatura ambiente hasta 600 o 510 °C. Marcado en rosa se muestran los procesos endotérmicos correspondientes con la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcado en verde, se visualizan los procesos de descomposición de los ligandos orgánicos.

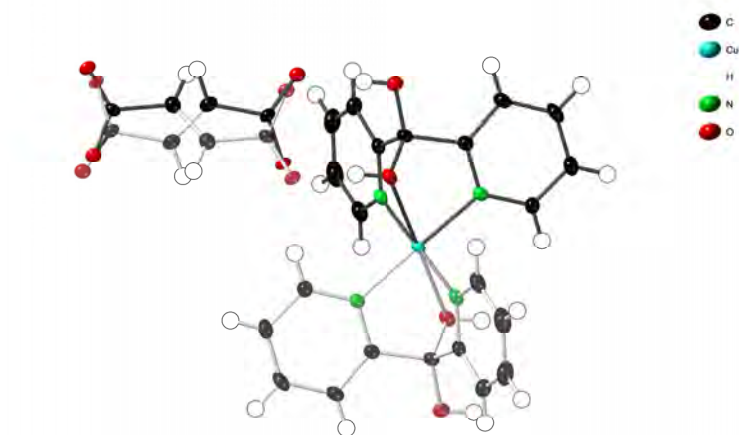
En las figuras B.10-B.15 se presentan los diagramas ORTEP de los compuestos que contienen el complejo catiónico  $[\text{Cu}(\text{dpmd})_2]^{2+}$ .



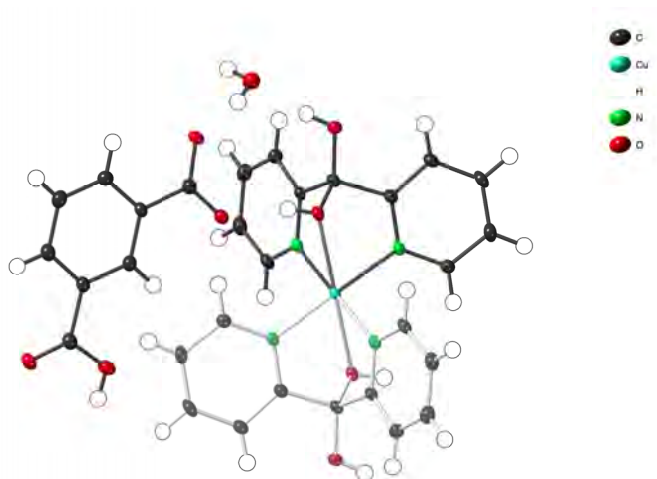
**Figura B.10.** Vista ORTEP(elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AX1.



**Figura B.11.** Vista ORTEP(elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AX2.

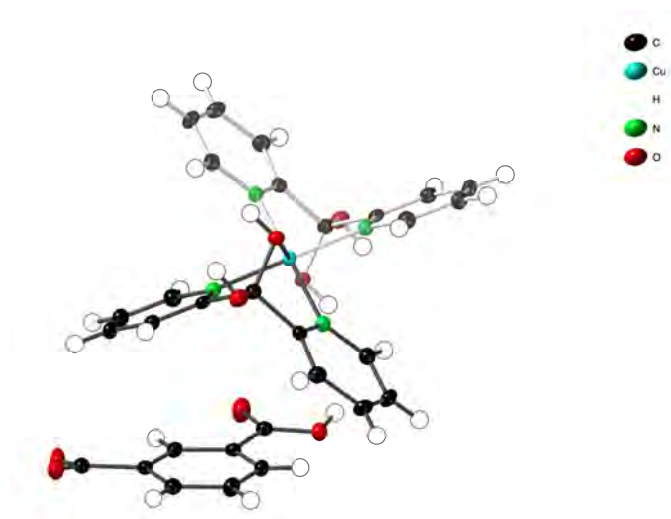


**Figura B.12.** Vista ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AY1.

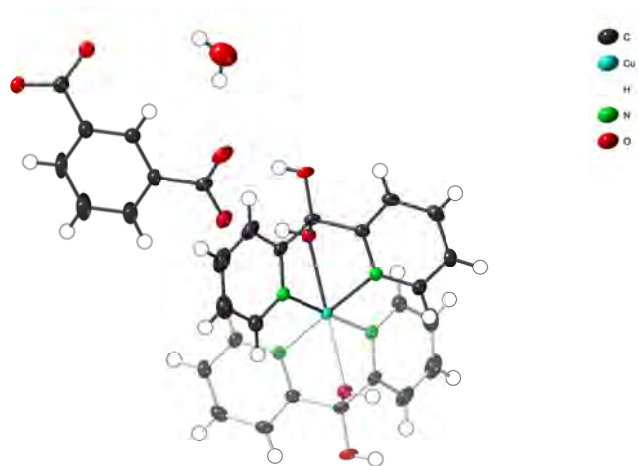


**Figura B.13.** Vista ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AZ1.



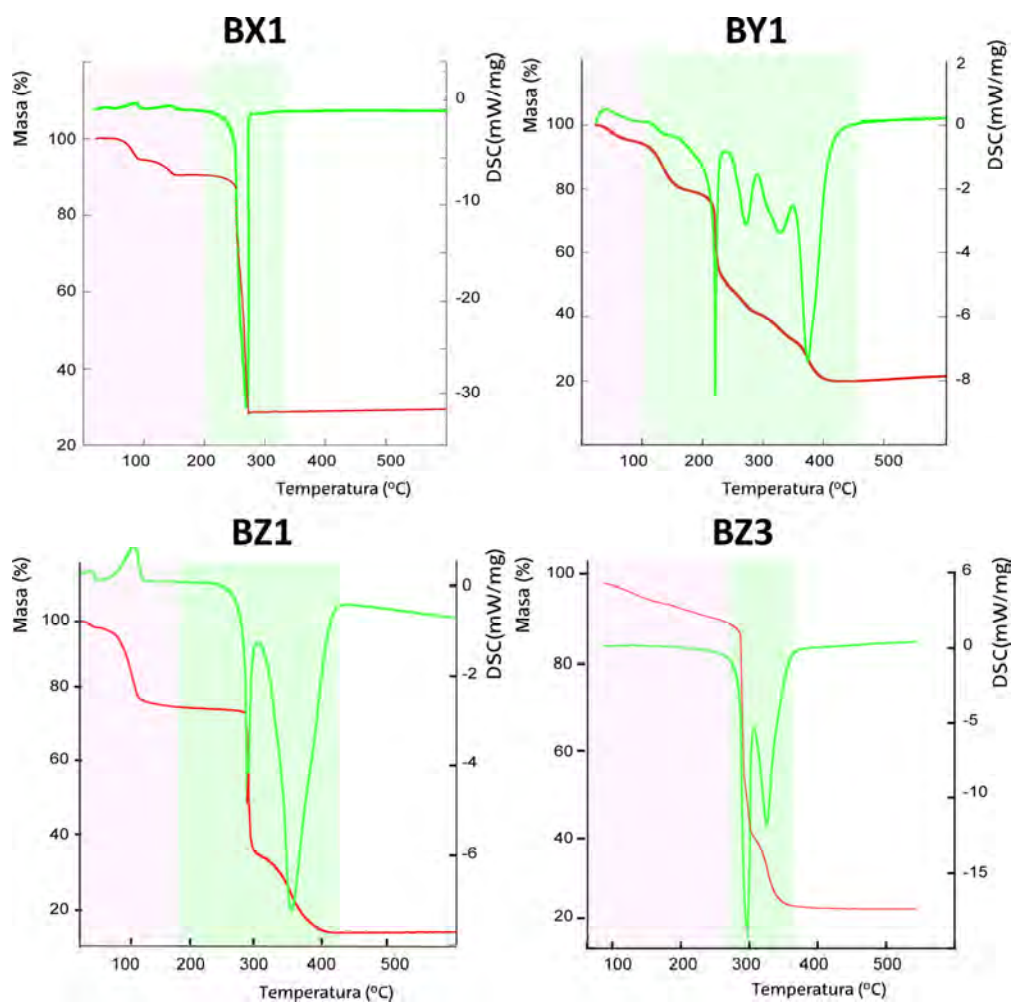


**Figura B.14.** Vista ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AZ1.a.

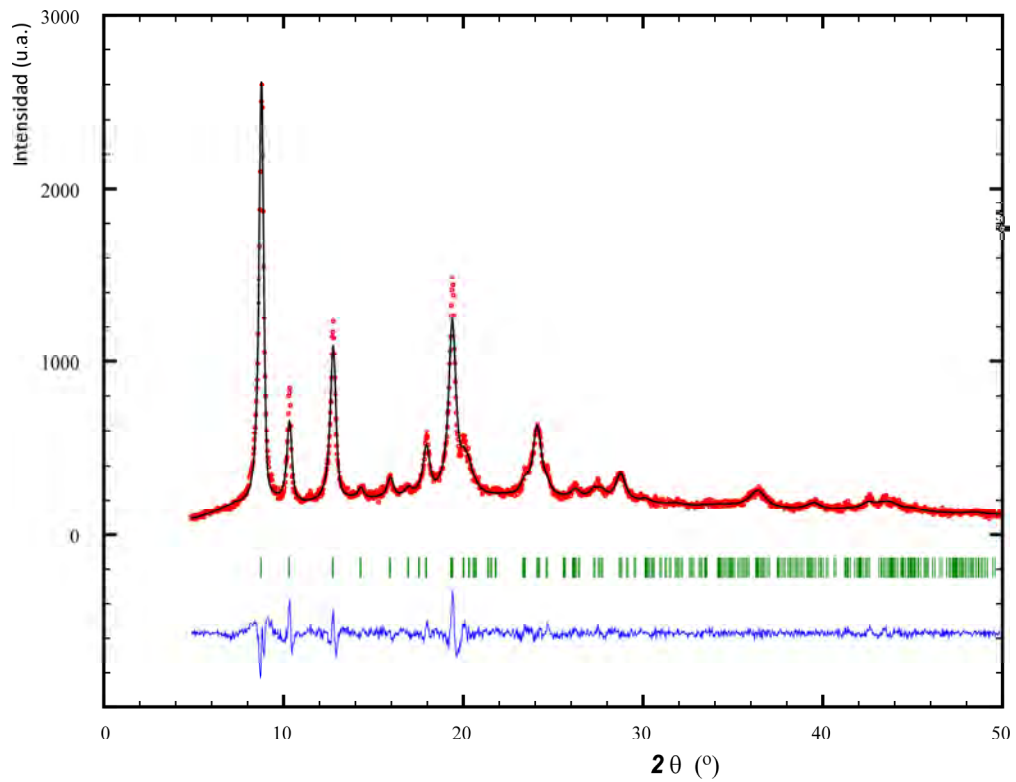


**Figura B.15.** Vista ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de la unidad asimétrica del compuesto AZ2.

En la Figura B.16 se representan los termogramas de algunos de los compuestos descritos en el capítulo 3.



**Figura B.16.** Termogramas (TG y DSC) de los compuestos **BX1**, **BY1**, **BZ1** y **BZ3**, desde temperatura ambiente hasta 600 ó 510 °C. Marcado en rosa se muestran los procesos endotérmicos correspondientes con la pérdida de disolvente o deshidrataciones; marcado en verde, se visualizan los procesos de descomposición de los ligandos orgánicos.



**Figura B.17.** Análisis del perfil completo del patrón de difracción de la fase **BX1.a**. Diagrama observado (puntos), diagrama calculado (línea continua) y diferencia (parte inferior).



---

## Trabajos publicados

---



### D.1. Publicaciones

1. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, Miren Karmele Urtiaga, María I. Arriortua, "Thermal stability of ionic nets with Cu<sup>II</sup> ions coordinated to di-2-pyridyl ketone: Reversible crystal-to-crystal phase transformation", *Polyhedron* **2015**, *98*, 117-123.
2. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Begoña Bazan Miren Karmele Urtiaga, Luis Lezama, María I. Arriortua, "Thermal and magnetic diversity in the behaviour of the CuII-bdc-bpa system: 1D, 2D and interpenetrated 3D frameworks" *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *29*, 4783-4791.
3. Laura Bravo-García, Edurne S. Larrea, Beñat Artetxe, Luis Lezama, Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, Maria I. Arriortua, "Structural transformations in the thermal dehydration of [Cu<sub>2</sub>(bpa)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> coordination polymer", *Molecules*, **2019**, *24*, 1840; doi:10.3390/molecules24091840; pp 1-17.

## D.2. Contribuciones a congresos

1. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, M. Karmele Urtiaga, Luis M. Lezama, María I. Arriortua. "Dehydration of solid coordination networks based on  $\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$  trimers".

*12th International Conference on Materials Chemistry*. (York (UK)). 23 de julio, **2015**. Póster.

2. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, Miren Karmele Urtiaga, María I. Arriortua, "Versatility of 1,2-di(4-pyridil) ethane (*bpa*) and isophthalic ligands forming 1D, 2D and 3D networks."

*2<sup>nd</sup> European Crystallography School*, (Mieres) 30 de agosto al 5 de septiembre., **2016**. Póster.

3. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, M. Karmele Urtiaga and María I. Arriortua, "Synthesis of different CuII networks based-on di-2-pyridylketone (*dpk*) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid ( $\text{H}_4\text{bta}$ )".

*5<sup>th</sup> International School of Crystallography* (Granada), 29 de mayo al 3 de junio, **2016**. Póster.

4. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, M. Karmele Urtiaga, Luis M. Lezama, María I. Arriortua. "3D interpenetrated network based on 1,3-benzenedicarboxylate and 1,2-bis(4-pyridyl) ethane".

*18th International Conference on Mechanical Sciences and Engineering*.(Zurich). 21-22 de julio, **2016**. Comunicación oral.

5. Laura Bravo-García, Gotzone Barandika, Begoña Bazán, M. Karmele Urtiaga, María I. Arriortua, "Microwave assisted synthesis of different CuII networks".

*IV Meeting of Italian and Spanish Crystallographic Associations*. (Tenerife) 21- 25 de julio, **2016**. Póster.

6. Laura Bravo-García, Edurne S. Larrea, Beñat Artetxe, Luis Lezama, Ana S.J. Wéry, Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, María I. Arriortua. "Complejos polinucleares heterometálicos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$  con el ligando di(2-piridil)metanodiolato".

*XXXVII Reunión Bienal de la RSEQ*.(Donostia) 26-30 de mayo, **2019**. Póster.





## Thermal stability of ionic nets with Cu<sup>II</sup> ions coordinated to di-2-pyridyl ketone: Reversible crystal-to-crystal phase transformation



Laura Bravo-García<sup>a</sup>, Gotzone Barandika<sup>b,\*</sup>, Begoña Bazán<sup>a,c</sup>, Miren Karmele Urriaga<sup>a</sup>,  
María Isabel Arriortua<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>c</sup> BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 December 2014

Accepted 17 March 2015

Available online 27 March 2015

#### Keywords:

Supramolecular networks

Crystallization

Crystal-to-crystal transformation

X-ray diffraction

Thermal stability

### ABSTRACT

Supramolecular networks are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. In this sense, the combination of polycarboxylate anions and dipyridyl ligands is an effective strategy to produce extended structures. However, sometimes the 3D arrangement results in an ionic network, and this is the case for the novel compounds [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)](H<sub>2</sub>bta) (**1**) and [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)](fum) (**2**) where (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> is the gem-diol of di-2-pyridyl ketone ((py)<sub>2</sub>CO). H<sub>2</sub>bta<sup>2-</sup> is the divalent anion of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta), and fum<sup>2-</sup> is the divalent anion of fumaric acid (butenedioic acid). Both compounds were synthesized and structurally characterized by means of single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. The thermal behavior of both compounds was analyzed through TG/DTA and TDX, concluding that the thermal stability is influenced by the dehydration of the coordinated molecules and counter-anions. Additionally, <sup>13</sup>C NMR measurements were performed to analyze the reversible crystal-to-crystal phase transformation observed for **1**.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands, forming networks of different dimensionalities, are promising materials to cover the actual requirements of energy and mass storage. In this sense, during the last decade, supramolecular networks [1–4] represent one of the most studied family of materials thanks to the variety of molecular complexes that can be formed. Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened a wide range of applications in fields like gas storage [5–7], gas separation [8–10], drug delivery [11–13], chemical sensing [14,15], heterogeneous catalysis [16–18] and biomedical imaging [19], and others refer to their host–guest chemistry [20], like water sorption for heat transformation [21,22].

The above-mentioned applications usually imply the occurrence of structural transformations induced by light, temperature, guest removal, uptake or exchange, expansion of coordination numbers, oxidation of metal centers, condensation, or reactions

between the ligands [23,24]. These structural transformations normally involve significant restructuring of the molecular components in the crystals, including rotation, bending, swinging, sliding, shrinking or swelling [25]. As a consequence, control of the phase transformations during application is crucial. In this sense, it is worth noticing that thermally induced phase transformations not only involve guest molecules of water but can also be affected by dehydration of other higher sized guests [26,27].

In recent years we have been exploring thermally induced phase transformations of supramolecular networks based on a combination of polycarboxylic entities and dipyridyl ligands [28–31]. In fact, we have reported elsewhere [32,33] the host–guest chemistry of supramolecular networks based on the PDC-(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> combination (where PDC is pyridine-2,5-dicarboxylate<sup>2-</sup> and (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> is the gem-diol of di-2-pyridyl ketone, (py)<sub>2</sub>CO). This later ligand is also abbreviated in the literature as dpk. Thus, this work is focused on combinations of (py)<sub>2</sub>CO with the polycarboxylic ligands 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta) and butenedioic acid. The later is also known as fumaric acid (H<sub>2</sub>fum). Scheme 1 shows the Lewis structures of these compounds.

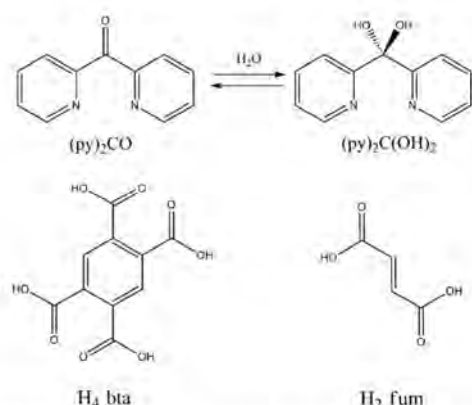
The interest in this work lies in the fact that instead of producing neutral host frameworks with crystallization guest molecules, we have synthesized Cu<sup>II</sup>-ionic nets, where H<sub>2</sub>bta<sup>2-</sup> and fum<sup>2-</sup>

\* Corresponding author. Tel.: +34 946013014; fax: +34 946013500.

E-mail addresses: [laura.bravo@ehu.es](mailto:laura.bravo@ehu.es) (L. Bravo-García), [gotzone.barandika@ehu.es](mailto:gotzone.barandika@ehu.es) (G. Barandika), [bego.bazan@ehu.es](mailto:bego.bazan@ehu.es) (B. Bazán), [karmele.urriaga@ehu.es](mailto:karmele.urriaga@ehu.es) (M.K. Urriaga), [maribel.arriortua@ehu.es](mailto:maribel.arriortua@ehu.es) (M.I. Arriortua).

118

I. Bravo-García et al. / Polyhedron 92 (2015) 117–123



**Scheme 1.** Lewis structures for di-2-pyridyl ketone ((py)<sub>2</sub>CO) and its gem-diol derivative ((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta) and fumaric acid (H<sub>2</sub>fum).

act as counter-anions in compounds, [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) (**1**) and [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](fum) (**2**), respectively. Both compounds were synthesized and structurally characterized by means of single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. Their thermal stability was studied through TG/DTA and TDX, and a reversible crystal-to-crystal transformation was detected for **1**, which was analyzed by means of <sup>13</sup>C NMR measurements.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants di-2-pyridyl ketone ((py)<sub>2</sub>CO) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta), fumaric acid, copper(II) nitrate hydrated 99% and the solvent *N,N*-dimethylformamide (DMF) 99.8% were purchased from Sigma–Aldrich Co. The nitric acid 65% (HNO<sub>3</sub>) was purchased from Panreac.

#### 2.1.1. Synthesis of [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) (**1**)

Solid (py)<sub>2</sub>CO (0.0368 g, 0.2 mmol) was dissolved in 10 mL of DMF and added to a 10 mL blue aqueous solution of H<sub>4</sub>bta (0.00254 g, 0.1 mmol) and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.0196 g, 0.1 mmol). The pH was adjusted to 3 with HNO<sub>3</sub>, and the resulting solution was sonicated for 15 min. Finally, 0.0425 g of purple rhombohedral crystals were obtained after 2 days by slow evaporation.

The sample was washed with water and dried, collecting a crystal for the X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture, being 1.71(8) g cm<sup>-3</sup>. *Anal.* Calc. for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: C, 53.38; H, 3.68; N, 7.90. Found: C, 50.98; H, 2.30; N, 5.98%. IR ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>: 3385 (O–H s. alc.); 3000 (C–H s. arom.); 2715 (O–H s. a.carbx.); 1702 (C=O s. a.carbx.); 1606, 1573, 1535, 1462 (C=C s. arom.); 1335 (C–N s. aryl); 1290 (C–O s. a.carbx.); 1230 (C–O s. alc.) (s = stretch and b = bend) (Fig. S1 ESI). <sup>13</sup>C NMR (12 kHz) δ: 256, 172, 161, 139, 136, 132, 103, 79 (Fig. S2).

#### 2.1.2. Synthesis of [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](fum) (**2**)

The synthesis of compound **2** was carried out similarly to compound **1**. After mixing (py)<sub>2</sub>CO (0.0365 g, 0.2 mmol), fumaric acid (0.0137 g, 0.1 mmol) and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.0196 g, 0.1 mmol),

**Table 1**  
Parameters of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **2**.

Compounds	<b>1</b>	<b>2</b>
Formula	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
FW, g mol <sup>-1</sup>	720.1	582.02
Crystal system	triclinic	triclinic
S.G. (n°)	P1, (2)	P1, (2)
a (Å)	7.8136(6)	7.930(5)
b (Å)	9.2042(10)	7.938(5)
c (Å)	10.9790(15)	10.147(5)
α (°)	104.845(10)	82.512(5)
β (°)	105.652(9)	87.075(5)
γ (°)	101.743(8)	71.677(5)
V (Å <sup>3</sup> )	702.69(13)	601.1(6)
Z, F(000)	1, 369	1, 299
ρ <sup>calc</sup> , ρ <sup>meas</sup> (g cm <sup>-3</sup> )	1.71(8), 1.702	1.62(8), 1.608
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.858	0.970
Crystal size (mm)	0.06 × 0.04 × 0.02	0.07 × 0.05 × 0.03
Radiation, λ (Å)	0.71073	0.71073
Temperature (K)	100.0(2)	100.0(2)
Reflections collected, unique	4723, 2833	4074, 2339
	(R <sub>int</sub> = 0.0437)	(R <sub>int</sub> = 0.0206)
Limiting indices	-9 ≤ h ≤ 9	8 ≤ h ≤ 9
	-10 ≤ k ≤ 11	-9 ≤ k ≤ 9
	13 ≤ l ≤ 11	12 ≤ l ≤ 12
Final R indices [I > 2σ(I)] <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0555,	R <sub>1</sub> = 0.0391,
	wR <sub>2</sub> = 0.0884	wR <sub>2</sub> = 0.1084
R indices (all data) <sup>a</sup>	R <sub>1</sub> = 0.0845,	R <sub>1</sub> = 0.0441,
	wR <sub>2</sub> = 0.0989	wR <sub>2</sub> = 0.1127
Goodness of fit (GOF) on F <sup>2</sup>	1.042	1.111
Parameters/restraints	230/0	220/2
Largest difference in peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.421, -0.380	0.422, -0.553

$$^a R_1 = \frac{\sum (|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_o|}; wR_2 = \frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2))^2}{\sum (wF_o^2)^2}^{1/2}$$

finally 0.0251 g of purple rhombohedral crystals were obtained after two weeks on slow evaporation.

The sample was washed with water and dried, collecting a crystal for the X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture, being 1.62(8) g cm<sup>-3</sup>. *Anal.* Calc. for C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>CuN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>: C, 57.03; H, 3.65; N, 10.23. Found: C, 56.33; H, 4.03; N, 11.37%. IR ν<sub>max</sub>/cm<sup>-1</sup>: 3436 (O–H s. alc.); 3091 (C–H s. arom.); 1680 (C=O s. a.carbx.); 1557, 1511, 1485, 1475 (C=C s. arom.); 1371 (C–N s. aryl); 1294 (C–O s. a.carbx.); 1230 (C–O s. alc.) (Fig. S1 ESI).

### 2.2. Single-crystal X-ray diffraction

Rhombohedral single-crystals of compounds **1** and **2**, with dimensions given in Table 1, were selected under a polarizing microscope and mounted on MicroMounts. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Mo Kα (0.71073 Å) radiation. Details of the crystal data and some features of the structural refinements are reported in Table 1, and bond distances, fractional atomic coordinates and anisotropic displacements are listed in Tables S1–S8 (ESI).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals. Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals [34]. The structures were solved using SHELXL [35] program, with the triclinic P1 space group for compounds **1** and **2**, which allowed us to obtain the positions of the copper atoms, as well as the oxygen, nitrogen and carbon atoms of both the ((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>) and H<sub>4</sub>bta ligands of compound **1**. However, in compound **2**, the fumarate anion molecule is disordered in two parts, the occupancy of

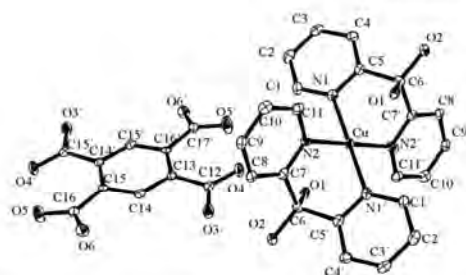


Fig. 1. ORTEP [17] figure for  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2]_2(\text{H}_2\text{bta})$  (**1**). Hydrogen atoms have been omitted.

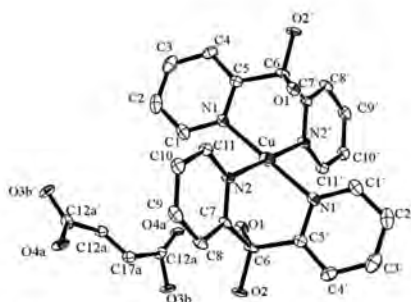


Fig. 2. ORTEP [17] figure for  $\text{Cu}[(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2]_2(\text{fum})$  (**2**). Hydrogen atoms have been omitted.

Table 2

Selected distances (Å) and bond angles (°) for compounds **1** and **2** (distances in bold).

Compound	Compound 1		Compound 2		
	Cu	N1	N2	Cu	N1
N2	87.34(11)	<b>1.985(3)</b>	N2	88.13(9)	<b>2.030(2)</b>
N1	<b>2.021(3)</b>		N1	<b>2.006(2)</b>	

each being 0.5. The refinement of the crystal structures was performed by full-matrix least-squares based on  $F^2$  using the SHELXL-97 [36] program, obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms.

The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically and allowed to ride on their parent carbon atoms (C–H 0.93 Å), and were refined with common isotropic displacements. The position of the hydrogen atoms bonded to the diol of compound **2** were fixed using DFIX instructions in the refinement to adjust the O–H distance to 1.0 Å.

### 2.3. Physicochemical characterization techniques

The IR spectra were collected on a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature in the range 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ , in KBr pellets (1% of the sample). The thermogravimetric analysis (TG/DTA) was performed in the temperature range 30 to 600 °C under an air atmosphere on an SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA

Instrument (compound **1**) and a NETZSCH STA 449F3 instrument (compound **2**). A crucible containing approximately 10 mg of the sample was heated at 5 °C/min. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental Analyzer. The solid state  $^{13}\text{C}$  NMR experiments were carried out with a 4 mm probe and the samples were made to rotate at 12 KHz. The experiment used the hpdcc pulse sequence (disengaging proton) with a time between pulses of 0.5 s. Thermogravimetry (TDX) analyses of samples were carried out in a Bruker D8 Advanced Theta-Theta diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and HTK2000 Chamer with a Pt sample holder. The patterns were recorded from room temperature to 500 °C with steps of 15 °C every 10 min.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Crystal structures

The crystal structures for compounds **1** and **2** consist of ionic nets exhibiting a common cationic complex,  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2]_2^{2+}$  (Figs. 1 and 2) where  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions are coordinated in a square-planar fashion to two  $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$  ligands through the N atoms.

The counter-anions are  $\text{H}_2\text{bta}^{2-}$  for **1** and  $\text{fum}^{2-}$  for **2**. Table 2 shows selected distances and bond angles for both compounds. Complete information about other structural parameters can be found in Tables S1–S8 [ESI].

For both ionic nets, the complex cations and counter-anions are alternatively packed along the [010] direction for **1**, and along the [100] direction for **2** (Fig. 3). As observed, both ionic nets exhibit strong hydrogen bonds (see Tables 3 and 4) between the complex cations and counter-anions, these hydrogen bonds taking place between the OH groups of  $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$  and the oxygen atoms of carboxylate groups in  $\text{H}_2\text{bta}^{2-}$  (**1**) and  $\text{fum}^{2-}$  (**2**). As a result, cation–anion–cation zig-zag chains are formed, reinforcing the robustness of the solid network. As observed in Fig. 3, these zig-zag chains are packed in planes where the shortest Cu–Cu distances are 9.204 Å for **1** and 7.938 Å for **2**.

The planes shown in Fig. 3 adopt the 3D array shown in Fig. 4. As observed, the shortest Cu–Cu distances are found for metal ions belonging to different planes:  $d(\text{Cu–Cu}) = 7.814 \text{ \AA}$  for **1** and  $d(\text{Cu–Cu}) = 7.930 \text{ \AA}$  for **2**. Red lines in Fig. 4 mark the similarities between the anion packing for both compounds. Purple lines mark an alternative view for the packing of compound **2**, where the  $\text{fum}^{2-}$  anions are located in the voids generated by the complex cations.

The distortions of coordination polyhedra were evaluated according to the Avnir method [38,39], based on the continuous symmetry measures (CSM), by means of the SHAPE [40] program, and the results can be seen in Table S9 as well as the projection of the calculated values on the distortion diagram in Fig. S3. As observed, both  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions present a nearly perfect square planar geometry. The slight distortion is of the scissoring-type distortion for both compounds. These similarities exhibited by both  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2]_2^{2+}$  cations are also observed in Fig. S4, where a view of the cross aspect of these complexes is shown. As observed, the differences in the angles formed by the pyridyl rings are very low.

### 3.2. Thermal stability

In order to study the thermal behavior of compounds **1** and **2**, thermogravimetric analyses (TGA) were carried out under an air atmosphere in the temperature range 25–500 °C with a heating rate of 5 °C/min. As observed in Fig. 5, for compound **1** there is a continuous loss of mass starting at RT. The decrease becomes

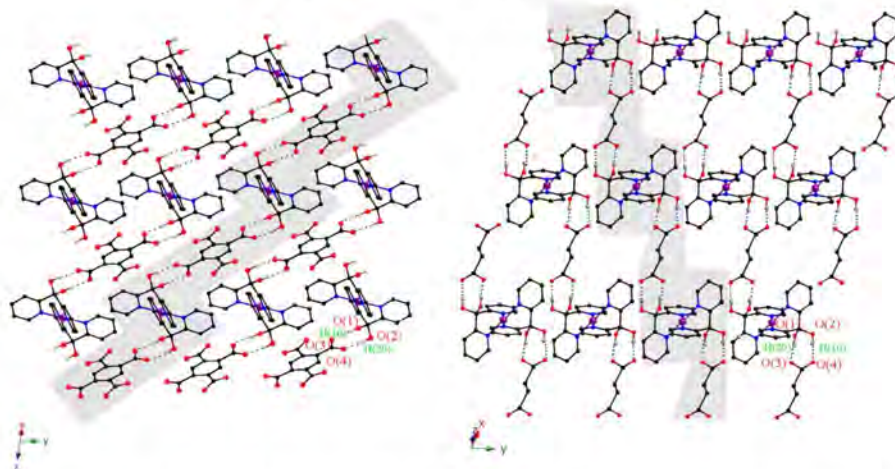


Fig. 3. View of the alternate packing of cations and anions along the [010] and [100] directions for **1** (left) and **2** (right), respectively. Hydrogen bonds (black dotted lines) form zig-zag chains (gray zones). Color codes: Cu, dark purple; O, red; N, dark blue; C, black. H atoms forming H bonds are shown. (Color online.)

Table 3  
Intrachain hydrogen bond parameters for **1**.

Compound <b>1</b>					
O–H	A(O)	O–H (Å)	H–A (Å)	O–A (Å)	O–H–A (°)
O(1)–H(10)	O(4) (x, y, z)	0.903	1.854(1)	2.679(1)	177.84(1)
O(2)–H(20)	O(3) (x, y, z)	0.903	1.748(1)	2.648(1)	173.70(1)

Table 4  
Intrachain hydrogen bond parameters for **2**.

Compound <b>2</b>					
O–H	A(O)	O–H (Å)	H–A (Å)	O–A (Å)	O–H–A (°)
O(1)–H(1A)	O(3A) (x–1, y+1, z)	0.840	1.619(1)	2.456(1)	173.48(4)
O(2)–H(2A)	O(4A) (x–1, y+1, z)	0.840	1.712(1)	2.542(1)	169.60(4)

abrupt above 161 °C and finishes at 335 °C, where 89% of the mass has been lost. The final residue was characterized by X-ray powder diffraction and it consists of CuO [41]. For compound **2**, thermal degradation starts at 125 °C and also produces CuO as the final product when 89% of the mass has been lost at 473 °C.

The differential thermal analysis (DTA) curve for **1** (Fig. 5) shows that the loss of mass takes place in different steps. Additionally, there is a shoulder at 180 °C attached to the maximum at 200 °C. This shoulder was thought to be hiding some additional information as it coincides with the loss of four molecules of water per metal ion (10.0% calc, 10.0% exp). Therefore, it should correspond to dehydration of the two (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> ligands per metal ion (one molecule of water each), but necessarily the other two molecules of water must be the result of dehydration of the counter-anion (Scheme 2). As a result, PMDA (pyromellitic dianhydride) could be expected to be formed. Further information on this aspect will be provided below. On the other hand, the DTA curve for **2** shows a first step finishing at 203 °C (mass loss, 19.6% calc,

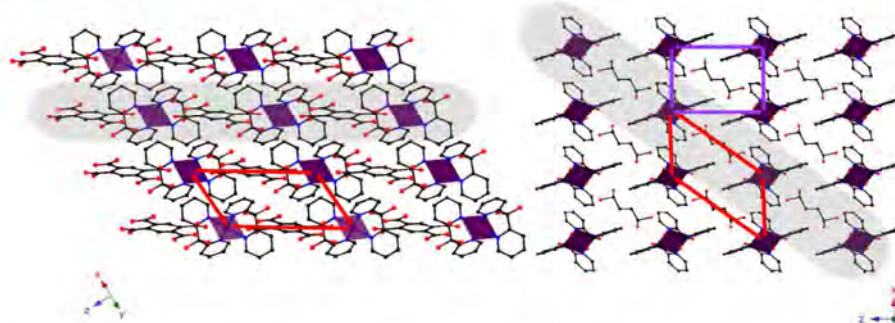


Fig. 4. View of crystal structures for compounds **1** (left) and **2** (right). Gray zones mark the planes shown in Fig. 1. Red and purple lines mark similarities and differences between both types of packing. Color codes: Cu, dark purple; O, red; C, black; N, dark blue. Hydrogen atoms are omitted for clarity. (Color online.)

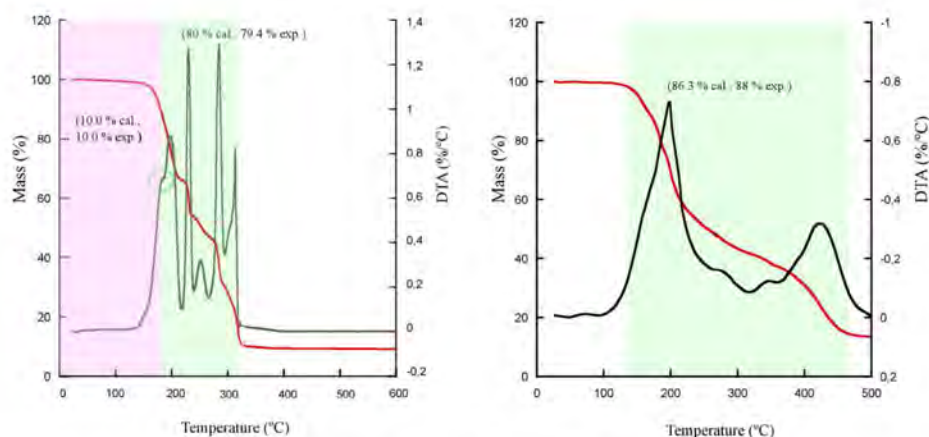


Fig. 5. Thermogravimetric analysis for compounds **1** (left) and **2** (right).

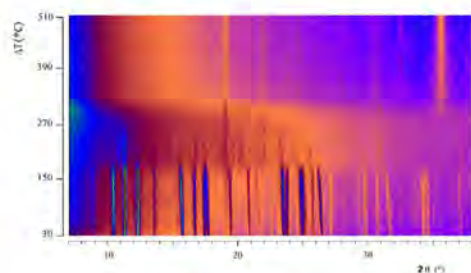
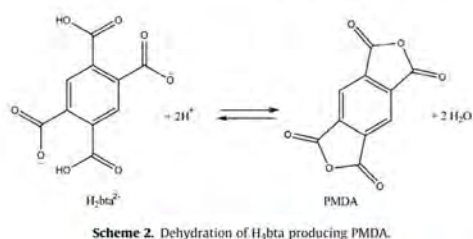


Fig. 6. TDX diagram for compound **1**.

20.0% exp.), which can be assigned to the removal of the fumarate anion.

TDX analyses for compounds **1** and **2** were also performed from 30 to 500 °C with steps of 15 °C every 10 min (Figs. 6 and 7). The results coincide with the conclusions derived from the TG analysis. Therefore, in order to explore the loss of mass due to dehydration for compound **1**, new data collection was performed at 180 °C every 5 min up to 4.5 h. As observed in Fig. S5 (ESI), isothermic X-ray diffractometry analysis revealed the occurrence of a crystal-to-crystal phase transformation at 180 °C after 15 min.

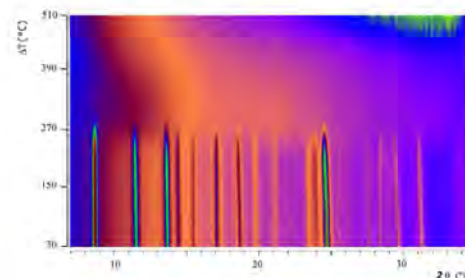


Fig. 7. TDX diagram for compound **2**.

### 3.3. Reversibility of the crystal-to-crystal transformation

In order to explore the reversibility of the crystal-to-crystal phase transformation observed by the TDX analysis, a powder sample of compound **1** was slowly heated from RT to 180 °C, in an air conduction furnace for 4 h. A color change was observed from purple (**1**) to green (**D1**), confirming the thermally induced phase transformation (**D1** stands for dehydrated compound **1**). Afterwards, water was added onto the resulting product (**D1**). As a consequence, the product recovered the original purple color of compound **1**. X-ray diffraction on powder samples (Fig. 8) confirmed the crystalline nature of the three compounds (original compound **1**, **D1** and final compound **1**). As observed in Fig. 6, the crystallinity of **D1** is lower, not permitting the elucidation of its crystal structure.

Since we could not elucidate the crystal structure of **D1**,  $^{13}C$  NMR measurements were carried out on compounds **1** and **D1** to acquire more relevant information (Fig. 9). Thus, signals attributed to  $(py)_2C(OH)_2$  (the central C atom is  $sp^3$ ) observed for compound **1** are shifted for compound **D1**, corresponding to the  $sp^2$  nature of the central C atom in  $(py)_2CO$ . These signals are affected by the presence of the paramagnetic metal which produces a faster relaxation. On the other hand, narrow signals between 170 and

122

L. Bravo-García et al. / Polyhedron 92 (2015) 117–123

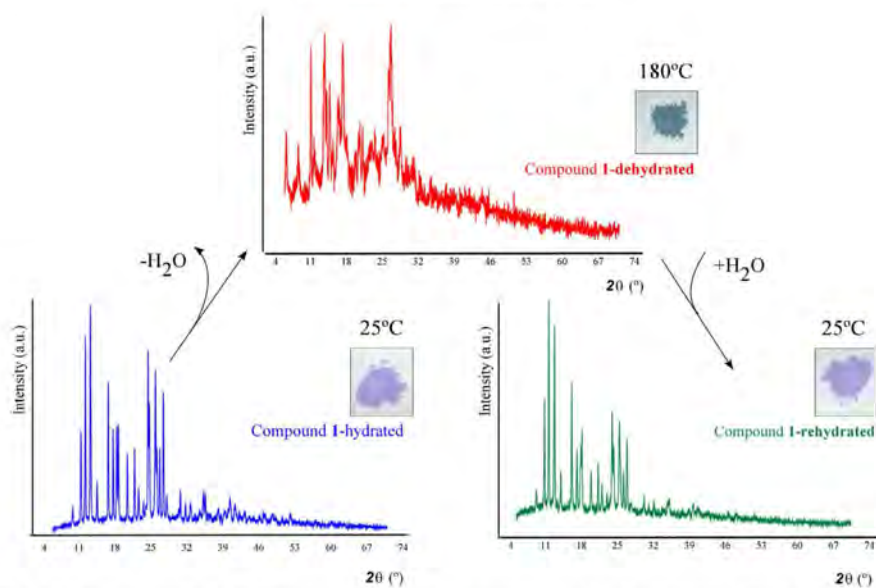


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for the original compound **1**, compound **D1** (dehydrated compound **1**) and final compound **1** (rehydrated compound **D1**).

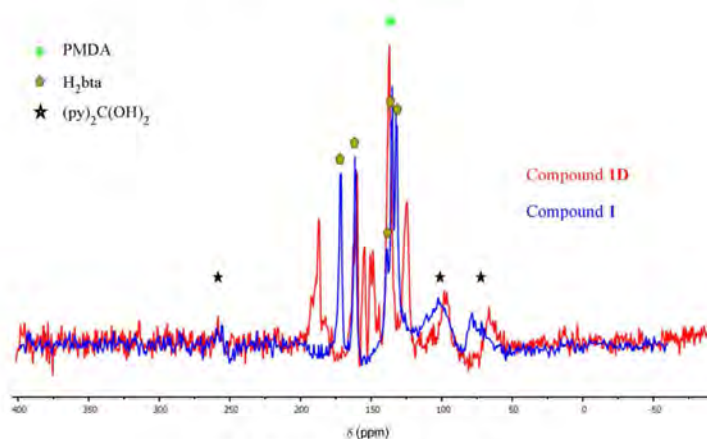


Fig. 9. <sup>13</sup>C NMR spectra for compounds **1** and **D1**.

125 ppm correspond to the moieties that are not linked to the metal center. In fact, peaks corresponding to H<sub>2</sub>bta<sup>2-</sup> have been identified for **1**, while those corresponding to PMDA are observed for **D1** (in particular, the characteristic peak of PMDA at 138 ppm). Therefore, the presence of PMDA in **D1** does confirm that the crystal-to-crystal transformation involves the reversible hydration of both coordinated ligands and counter-anions.

#### 4. Conclusions

The combination of (py)<sub>2</sub>CO with H<sub>2</sub>bta and H<sub>2</sub>fum produces two Cu<sup>II</sup> ionic networks where the electrostatic nature of the links is reinforced by the presence of strong hydrogen bonds that produce cation-anion-cation zig-zag chains. Both ionic compounds have the complex cation [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> in common. The

ionic nature of both compounds is responsible for the continuous degradation of the network upon heating. However, for compound **1**, exhibiting  $\text{H}_2\text{bta}^{2-}$  as the counter-anion, the initial mass loss corresponds to dehydration of both coordinated  $(\text{py})_2\text{CO}$  and the counter-anion, which results in the formation of a new crystalline phase. Reversibility of this crystal-to-crystal transformation has been confirmed by X-ray diffraction, and the presence of PMDA (the dehydrated derivative of  $\text{H}_4\text{bta}$ ) has been detected by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy.

#### Acknowledgments

This work has been financially supported by the "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R) and the "Gobierno Vasco" (Basque University System Research Group, IT-630-13) which we gratefully acknowledge. SGiker (UPV/EHU) technical support is gratefully acknowledged. L. Bravo-García thanks the University of the Basque Country (UPV/EHU) for his formation scholarship.

#### Appendix A. Supplementary data

CCDC 1038622 and 1038623 contain the supplementary crystallographic data for  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2]_2(\text{H}_2\text{bta})$  and  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2](\text{fum})$ , respectively. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2015.03.022>.

#### References

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Science* 341 (2013) 1230444-0-12.
- [2] M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 112 (2012) 675.
- [3] M. Li, D. Li, M. O'Keefe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1343.
- [4] T.R. Cook, Y.-R. Zheng, P.J. Stang, *Chem. Rev.* 113 (2013) 734.
- [5] F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5271.
- [6] D.J. Tranchemontagne, K.S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C.B. Knobler, O.M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13143.
- [7] T.A. Makal, J.-R. Li, W. Lu, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7761.
- [8] S.R. Venina, M.A. Carreon, *Chem. Eng. Sci.* 120 (2014) 174.
- [9] S. Chaemchuen, K. Zhou, N.A. Kabir, Y. Chen, X. Ke, G. Van Tendeloo, F. Verpoort, *Microporous Mesoporous Mater.* 201 (2015) 277.
- [10] H. Jasuja, G.W. Peterson, J.B. Decoste, M.A. Browe, K.S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.08.050>.
- [11] Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou, Y. Yang, *J. Med. Chem.* 57 (2014) 5679.
- [12] J.-Q. Liu, J. Wu, Z.-B. Jia, H.-L. Chen, Q.-L. Li, H. Sakiyama, T. Soares, R. Fei, C. Daigubonne, O. Guillou, S.W. Ng, *Dalton Trans.* 43 (2014) 17265.
- [13] M.C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A.J. Ramirez-Pastor, R.Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B* 2 (2014) 766.
- [14] P. Wu, X. Jiang, Y. Liu, L. Wang, Q. Wang, W. Jian, G. Zhu, X.-L. Li, *RSC Adv.* (2014), <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA07067D>.
- [15] H. Liu, H. Wang, T. Chu, M. Yu, Y. Yang, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 8683.
- [16] G.H. Dang, D.T. Nguyen, D.T. Le, T. Truong, N.T.S. Phan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 395 (2014) 300.
- [17] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6011.
- [18] D. Saha, T. Maity, S. Koner, *Dalton Trans.* 43 (2014) 13006.
- [19] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R.E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* 112 (2012) 1232.
- [20] H.C. Hoffmann, M. Debowski, P. Mueller, S. Paasch, I. Senkova, S. Kaskel, E. Brunner, *Materials* 5 (2012) 2537.
- [21] D. Froehlich, S.K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* 43 (2014) 15300.
- [22] F. Jeremias, D. Froehlich, C. Janiak, S.K. Henninger, *New J. Chem.* 38 (2014) 1846.
- [23] C.-C. Wang, C.-C. Yang, C.-T. Yeh, K.-Y. Cheng, P.-C. Chang, M.-L. Ho, G.-H. Lee, W.-J. Shih, H.-S. Sheu, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 597.
- [24] D.L. Reger, J.J. Horger, M.D. Smith, G.J. Long, F. Grandjean, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 686.
- [25] M.H. Mir, L.L. Koh, G.K. Tan, J.J. Vittal, *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 390.
- [26] J.-J. Jiang, L. Li, M.-H. Lan, M. Pan, A. Eichhofer, D. Fenske, C.-Y. Su, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 1841.
- [27] F. Llano-Tomé, B. Bazán, M.-K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama, M.-I. Arriortua, *CrystEngComm* 16 (2014) 8726.
- [28] Z.E. Serna, R. Cortes, M.K. Urriaga, M.G. Barandika, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 865.
- [29] M.G. Barandika, R. Cortes, Z. Serna, L. Lezama, T. Rojo, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *Chem. Commun. (Cambridge)* (2001) 45.
- [30] M.G. Barandika, Z.E. Serna, M.K. Urriaga, J.L.R. De Larramendi, M.I. Arriortua, R. Cortes, *Polyhedron* 18 (1999) 1311.
- [31] Z. Serna, M.G. Barandika, R. Cortes, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *Polyhedron* 18 (1998) 249.
- [32] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazán, M.-K. Urriaga, M.-I. Arriortua, *CrystEngComm* 15 (2013) 5134.
- [33] M.I. Arriortua Marcaida, M.G. Barandika Argoitia, B.d.P. Bazan Blau, A. Calderon Casado, M.K. Urriaga Greaves, *PTC Int. Appl. WO 2013057350 A1* 20130425, 2013.
- [34] W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 258.
- [35] A. Altomare, G. Giacchino, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 343.
- [36] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112.
- [37] L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565.
- [38] H. Zbrosdzky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7843.
- [39] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5575.
- [40] M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J.M. Bonfil, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Yanutir, SHAPE v1.3a, "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MIn Fragments", 2003.
- [41] N.E. Bressé, M. O'Keefe, B.L. Ramakrishna, R.B. Von Dreele, *J. Solid State Chem.* 89 (1990) 184.

## Dimensionality of MOFs

# Thermal and Magnetic Diversity in the Behaviour of the Cu<sup>II</sup>-*bdc*-*bpa*<sup>[‡]</sup> System: 1D, 2D and Interpenetrated 3D Frameworks

Laura Bravo-García,<sup>[a]</sup> Gotzone Barandika<sup>\*,[b,c]</sup> Arkaitz Fidalgo-Marrijuan,<sup>[a]</sup> Begoña Bazan,<sup>[a,c]</sup> Miren Karmele Urtiaga,<sup>[a]</sup> Luis Lezama,<sup>[b,c]</sup> and María Isabel Arriortua<sup>[a,c]</sup>

**Abstract:** Metal organic frameworks (MOFs) are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. The combination of polycarboxylate anions and dipyrindyl ligands is an effective strategy for producing extended structures. In this sense, the combination of *bpa* with *m*-*bdc* [*bpa* = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, *m*-*bdc* = 1,3-benzenedicarboxylate] has produced three new Cu<sup>II</sup>-based networks with different dimensionalities, namely the 1D [Cu(*m*-*bdc*)(*bpa*)<sub>0.5</sub>·(H<sub>2</sub>O)dmf]·0.5H<sub>2</sub>O (**1**, synthesis based on sonication and slow evaporation), the 2D [Cu<sub>2</sub>(*m*-*bdc*)<sub>2</sub>(*bpa*)<sub>2</sub>(dmf)<sub>3</sub>]·8dmf (**2**, microwave synthesis) and the 3D [Cu<sub>4</sub>(*m*-*bdc*)<sub>4</sub>(*bpa*)<sub>2</sub>dmf]·dmf (**3**,

microwave synthesis). The three compounds have been structurally characterized by means of single-crystal X-ray diffraction, IR and UV/Vis spectroscopy and elemental analysis. An unprecedented Cu<sup>II</sup> dimer has been observed for compound **3**. The thermal behaviour of the compounds was analysed by thermogravimetry (TG/DSC) and X-ray thermogravimetry (TDX), and it was concluded that the dimensionality plays an important role in their thermal properties. Electronic paramagnetic resonance and magnetic susceptibility measurements for compounds **1** and **3** showed that antiferromagnetic interactions exist between the metal ions.

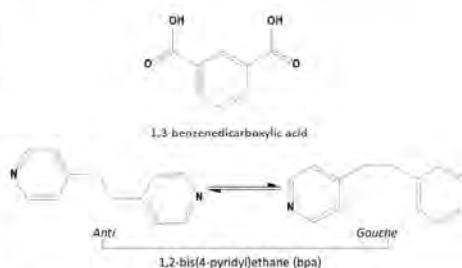
## Introduction

Coordination networks are compounds of different dimensionalities consisting of metal ions or clusters linked by polyfunctional organic ligands and are promising materials due to their varied properties. These materials exhibit high surface areas, which has led to a wide range of applications in fields such as gas storage,<sup>[1,2]</sup> gas separation,<sup>[3,3]</sup> drug delivery,<sup>[4]</sup> chemical sensing,<sup>[5]</sup> heterogeneous catalysis<sup>[6,7]</sup> and biomedical imaging<sup>[8]</sup> as well as others relating to their host-guest chemistry.<sup>[9,10]</sup>

Even if 3D networks (dimensionality resulting from covalent bonds) are the most desired because of their higher stability, 0D, 1D and 2D networks<sup>[11]</sup> have also proved to be suitable for host-guest chemistry<sup>[12]</sup> and catalytic<sup>[7,13]</sup> applications in which many types of guest molecules can be incorporated into the voids. Moreover, the lower rigidity associated with lower covalent dimensionality can enable these systems to undergo transformations as a response to external stimuli, such as the inclusion of gases,<sup>[14]</sup> irradiation with visible light to activate the

photoswitching ability of the ligands<sup>[15]</sup> or increasing temperatures.<sup>[16]</sup> The rational design and control of crystalline structures is essential to obtain MOFs with desired applications.

Taking into account these aspects, this work was focused on the preparation of novel MOFs based on the combination of polycarboxylate and dipyrindyl ligands.<sup>[16,17]</sup> Among them, *m*-*bdc* (the divalent anion derived from 1,3-benzenedicarboxylic acid) possesses four potential donor atoms and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*bpa*) possesses considerable flexibility due to the free rotation of the two pyridine rings around the central C–C bond (Scheme 1).<sup>[18]</sup>



Scheme 1. Lewis structures of the 1,3-benzenedicarboxylic acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane ligands.

This combination of ligands has been studied by other research groups. However, the number of compounds reported is low. Currently, a search in the Cambridge Structural Database<sup>[19]</sup>

[a] Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain

[b] Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain  
E-mail: gotzone.barandika@ehu.es  
<http://www.ehu.es/es/web/imacris-makrisi/home>

[c] BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain

Supporting information and ORCID(s) from the author(s) for this article are available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201600683>.

[‡] *bdc* = 1,3-benzenedicarboxylate; *bpa* = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane



(2016-5-2) shows just seven crystal structures based on this combination of ligands, two being 1D,<sup>[20,21]</sup> four being 2D<sup>[20,22,23]</sup> and one being 3D.<sup>[20,22]</sup> In fact, just two of them are based on Cu<sup>II</sup>: the 1D structure reported by Zhang et al.<sup>[21]</sup> and the 3D structure reported by Hulvey et al.<sup>[20]</sup> In both compounds the bpa ligand presents *anti* and *gauche* conformations.

As bpa is a neutral ligand and *m*-bdc is divalent, the M<sup>II</sup>-*m*-bdc-bpa compounds differ in their bpa content, the M<sup>II</sup>-*m*-bdc stoichiometry being 1:1 (for charge neutrality).

Thus, three novel Cu<sup>II</sup>-based compounds have been synthesized by varying the stoichiometry and method of synthesis: double chains (1D) of [Cu(*m*-bdc)(bpa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)dmf]·0.5H<sub>2</sub>O (**1**), layers (2D) of [Cu<sub>6</sub>(*m*-bdc)<sub>6</sub>(bpa)<sub>6</sub>(dmf)<sub>3</sub>]·8dmf (**2**) and an interpenetrated 3D network of [Cu<sub>4</sub>(*m*-bdc)<sub>4</sub>(bpa)<sub>2</sub>dmf]·dmf (**3**). As far as we are aware, although a compound similar to **1** has been described in the literature,<sup>[21]</sup> compounds **2** and **3** are unique.

Compounds **1–3** have been structurally characterized by means of single-crystal X-ray diffraction, IR and UV/Vis spectroscopy and elemental analysis. In addition, the thermal stability of the compounds has been studied by thermogravimetry (TG/DSC) and X-ray thermodiffraction (TDX), and EPR and magnetic susceptibility measurements have been carried out on compounds **1** and **3**.

## Results and Discussion

### Crystal Structures

The crystal structure of compound **1**, [Cu(*m*-bdc)(bpa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)dmf]·0.5H<sub>2</sub>O (see Figure S1 in the Supporting Information), shows double chains in the [101] direction (Figure 1). The pentacoordinated square-pyramidal Cu<sup>II</sup> metal centre is surrounded by a dmf molecule in the apical position with two *O*-*m*-bdc ligands, the H<sub>2</sub>O molecule and the bpa ligand forming the square base. In this way, the *m*-bdc-Cu single chains are connected through the bpa ligands giving rise to sinusoidal double chains.

These chains are stabilized by hydrogen bonds. As shown in Figure 1 (a), the crystallization and coordinated water molecules (O2w and O1w) form hydrogen bonds with the oxygen atoms of the *m*-bdc carboxylate groups (O2 and O3) of the contiguous double chain (see Table S1 in the Supporting Information).

In addition, framework **1** exhibits face-to-face  $\pi$ - $\pi$  interactions between the aromatic rings of the *m*-bdc ligands (Figure 1, b). The distances between the centroids are 4.0 and 4.5 Å and the angles are 0 and 15.45°. This arrangement implies that the distance between the metal centres (Figure 1, b) of the different double chains (8 Å) is shorter than the intra-chain distances (9.5 and 13.2 Å).

Compound **2**, [Cu<sub>6</sub>(*m*-bdc)<sub>6</sub>(bpa)<sub>6</sub>(dmf)<sub>3</sub>]·8dmf, can be described as a 2D framework (Figure 2) with six crystallographically independent copper ions in the asymmetric unit (see Figure S2 in the Supporting Information). The coordination environment is tetracoordinated (planar square) for two of the copper ions and pentacoordinated (square pyramid) for the remaining four.

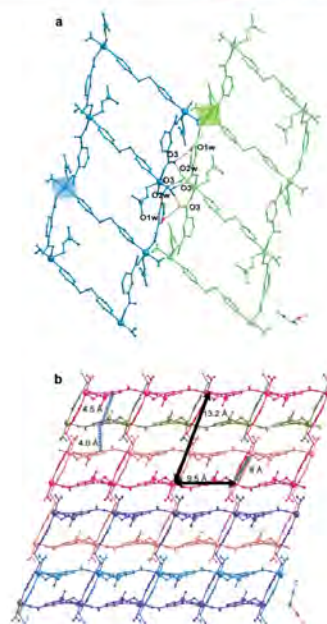


Figure 1. a) Double chains in **1** linked through hydrogen bonds (marked in grey dotted lines). b) Layer formed by the double chains ( $\pi$ - $\pi$  interactions are marked as blue dotted lines, intra- and inter-chain distances are marked as black and grey arrows, respectively). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

Two copper atoms (Cu2 and Cu3) are bonded to two oxygen atoms of two *m*-bdc ligands and two nitrogen atoms of bpa, whereas the other four (Cu1, Cu4, Cu5, Cu6) have an additional oxygen atom (corresponding to a dmf molecule) in the axial position. The layers in the *xz* plane (Figure 2, a) consist of (*O*)-*m*-bdc ligands and square-pyramidal or square-planar copper centres along the [010] direction giving rise to wavy chains connected through bpa ligands along the [001] direction. The orientation of the carboxylic ligands is opposite in each chain giving rise to voids of 9.4 × 14.6 Å in which the solvent molecules are located. The layers are interconnected by van der Waals interactions giving rise to a supramolecular network in which the layers are alternately disposed (Figure 2, b).

Compound **3**, [Cu<sub>4</sub>(*m*-bdc)<sub>4</sub>(bpa)<sub>2</sub>dmf]·dmf (see Figure S3 in the Supporting Information), can be described as a 3D framework formed by two equal, interpenetrated networks. Two types of dimers are evident in these networks according to the coordination modes of the metal ion (Figure 3). Dimers 1 consist of two similarly coordinated copper ions. These ions have a square-pyramidal coordination sphere in which four oxygen atoms from four *m*-bdc ligands are located in the square base. In this way, four  $\mu_2$ -(*O,O*)-*m*-bdc ligands act as bridges. In addition, a nitrogen atom of the bpa ligand occupies the apical position of the square pyramid. In contrast, dimers 2 consist of

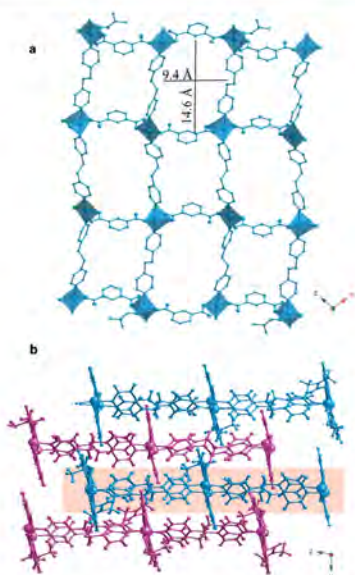


Figure 2. a) Isolated layer of compound **2** (shadowed in salmon, solvent molecules and hydrogen atoms have been omitted for clarity) and b) view of the packing of the layers, which are highlighted in different colours.

two different coordinated copper(II) ions: an octahedron and a square pyramid. In this case, just two  $\mu_2$ -(*O,O'*)-*m*-bdc ligands act as bridges between the metal ions, because the other coordination positions are occupied by an extra *m*-bdc, which is doubly coordinated to each metal ion. In the case of the octahedron sphere, the coordination is completed by an additional oxygen from the dmf molecule.

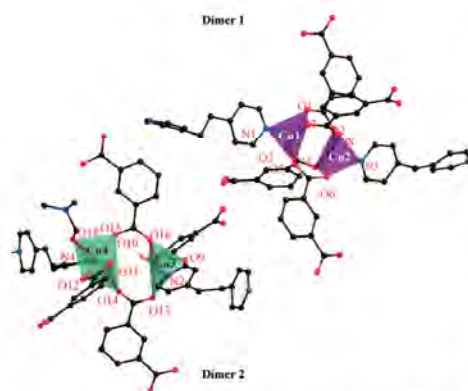


Figure 3. Coordination environments of dimers: 1 (in purple) and 2 (in green).

Thus, three different *m*-bdc ligands can be observed. Additionally, two of them form sinusoidal chains between the same types of dimers and the third one connects both chains to form layers in the *yz* plane (Figure 4, a). These layers are connected along the [100] direction through the coordination of *bpa* ligands giving rise to a 3D network. As a result, there are two types of large voids ( $11.62 \times 10.32 \text{ \AA}$  and  $16.37 \times 6.04 \text{ \AA}$ ) that accommodate the solvent molecules (Figure 4, b). However, the fact that there are two interpenetrated networks results in a reduction of the available volume for solvent molecules.

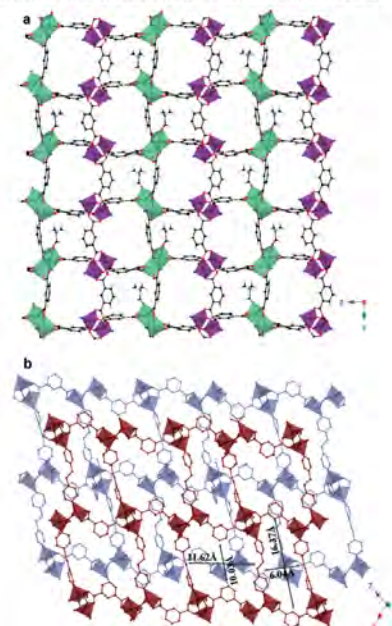


Figure 4. a) [100] Projection of an isolated 3D framework for **3** (dimer 1 in purple and dimer 2 in green) b) Complete crystal structure showing both interpenetrated 3D nets (highlighted in maroon and light blue, respectively). Molecules of crystallization and hydrogen atoms have been omitted for clarity.

A review of the literature revealed that the dimer 1 found in compound **3** is quite common in MOFs. In fact, 645 compounds exhibiting this type of dimer have been found, and most of them (529) are based on  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . In contrast, as far as we are aware, the dimer 2 found in compound **3** is unique. Therefore, the combination of both types of dimers is unprecedented.

As mentioned in the Introduction, the 3D structure reported by Hulvey et al.<sup>[20]</sup> also contains four different copper atoms: two of them belong to dimer 1 and the other two are not directly linked. Nevertheless, the *bpa* ligands in these dimers are in the *gauche* conformation, which explains the reduction of the pore size and the absence of an interpenetrated net.

A topological analysis of compound **3** was performed with the TOPOS<sup>[24]</sup> program. The results indicate that the framework

is formed by two uninodal hexaconnected nets with the point symbol  $4^{12}.6^3$  (see Figure S4 in the Supporting Information). This interpenetrated network is classified under Class IIa.

Comparison of compounds **1** and **3** shows that they both have the same  $\text{Cu}^{\text{II}}-m\text{-bdc-bpa}$  stoichiometry (2:2:1). However, different synthesis methods have yielded distinct crystal structures because of the different location of solvent molecules in the framework. On the other hand, it is also worth mentioning that the basic principle of maximum space-filling in crystal structures often plays against the desired objective of obtaining large-sized porous structures. Thus, compound **3** represents another example of the outstanding phenomenon of interpenetrated frameworks.<sup>[25]</sup>

#### Polyhedral Distortion

The distortion of the coordination polyhedra was evaluated for compounds **1–3** according to the method of Avnir and co-workers<sup>[26]</sup> based on the continuous symmetry measures (CSM) by using the SHAPE<sup>[27]</sup> program; the results are presented in Tables S2–S4 in the Supporting Information. The projection of the calculated values in the distortion diagram is shown in Figure S5 in the Supporting Information.

Compound **1** exhibits just one type of pentacoordinated copper atom with a characteristic Berry square-pyramidal distortion. Compound **2** shows six different  $\text{Cu}^{\text{II}}$  metal ions; the coordination spheres of four of them are slightly Berry distorted square pyramids and the other two copper atoms are in a square-planar environment and show mild distortion (see Figure S5 in the Supporting Information). Compound **3** exhibits four metal centres; one of them is octahedral with a Bailar-type distortion whereas the rest are pentacoordinated with a square-pyramidal conformation. Two of the pentacoordinated centres are slightly affected by a Berry distortion whereas the other one suffers heavy pyramidalization [ $\text{Cu}(3)$ ]. As the distortion of this last copper ion is significant, its coordination environment has been corroborated by means of bond valence calculations.

#### Thermogravimetric Analysis

The thermal behaviour of compounds **1** and **3** was analysed by TGA analysis, whereas compound **2** was not thermally characterized due to the poor stability of the sample out of the mother liquor.

As observed in Figure S6 in the Supporting Information, for compound **1** there is a continuous loss of mass from room temperature up to 140 °C. The 19.08 % mass loss corresponds to the solvent molecules. A slight decrease in mass was observed between 140 and 270 °C, with the loss on further heating being very rapid. The slight decrease in mass observed between 140 and 270 °C was monitored by IR spectroscopy (see Figure S7 in the Supporting Information); the band attributed to the carboxylic groups at  $1654\text{ cm}^{-1}$  showed some changes, which has been attributed to the loss of some of the carboxylic groups (a half of the four per formula unit) during the heating of the

sample. The final step is related to the final degradation of the organic ligands.

Compound **3** presents a high thermal stability with a gradual loss of dmf from 100 °C up to 300 °C. At this temperature an abrupt loss of mass occurred (89 %) related to the loss of the organic ligands. The final residues of compounds **1** and **3** were characterized by X-ray powder diffraction and they consist of  $\text{CuO}$ .<sup>[28]</sup>

#### Thermodiffractometric Analysis

The thermal behaviour of compounds **1** and **3** was also analysed by X-ray thermodiffractometry (TDX). As shown in Figure 5, compound **1** starts a crystal-to-crystal transformation above 60 °C as a result of the loss of solvent molecules. Above this temperature two crystalline phases can be observed. The first one is stable up to 140 °C, and the second one remains stable up to 270 °C (in accordance with the TGA). The fact that a crystalline phase is observed while organic mass is slowly being removed (between 140 and 270 °C) can be explained by the removal of the first carboxylate groups and the subsequent rearrangement of the network. This structural flexibility upon heating is compatible with the presence of double chains in compound **1**. On the other hand, compound **3** maintains crystallinity up to 300 °C. This is coherent with the interpenetrated nature of the framework in **3**, which is robust but not at all flexible.

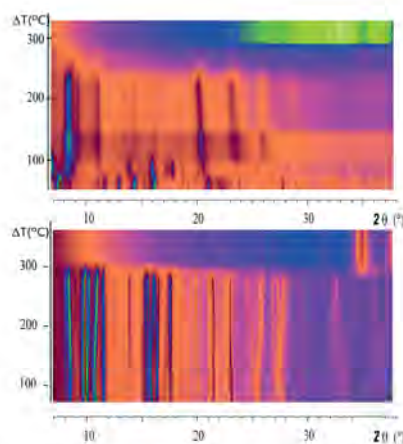


Figure 5. X ray thermodiffractometry diagrams for compounds **1** (top) and **3** (bottom).

#### Crystal-to-Crystal Transformation of Compound 1

To explore the reversibility of the first crystal-to-crystal phase transformation observed in **1** by TDX analysis, a powdered sample (dark blue) was slowly heated from room temperature to

140 °C in an air-conduction furnace for 12 h. A solvent-free compound **1** (1-SF) was produced, as indicated by the appearance of a pale-blue colour. Afterwards, a mixture of dmf and water (1:1) was added to the resulting product (1-SF) and as a consequence the product recovered the original dark-blue colour of compound **1** (Figure 6).

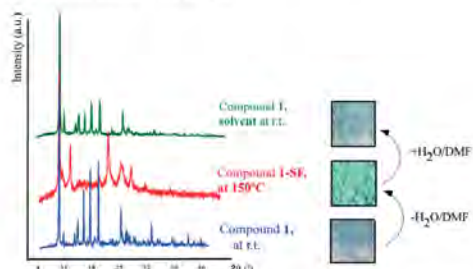


Figure 6. Powder X-ray diffraction patterns of the original compound **1**, compound 1-SF, and the rehydrated compound **1**. The aspects of the powdered samples are also shown.

Powder X-ray diffraction analysis of the samples confirmed the crystalline nature of the compounds. As observed in Figure 6, compound 1-SF shows lower crystallinity and single crystals were not obtained. Thus, elucidation of its crystal structure was not possible.

To corroborate that the change in colour is a consequence of the loss of solvent from the coordination sphere of the metal centre, diffuse reflectance UV/Vis measurements were carried out on compounds **1** and 1-SF. As shown in Figure S8 in the Supporting Information, there is a frequency displacement, which suggests a smaller energetic difference between the MOs.

#### Stability of Compound **2**

Further measurements were carried out on compound **2** to acquire more information about its low stability out of the mother liquor.

The degradation of a single crystal was monitored by ATR IR spectroscopy (Figure 7). It could be assumed that the degradation of compound **2** starts with the slow evaporation of the solvent. To corroborate this hypothesis, the first IR spectrum was recorded in the presence of the mother liquor and after its total evaporation further IR spectra were recorded at intervals of 12 h. The most important changes in the spectra affect the vibration band at 1666  $\text{cm}^{-1}$  relating to the carboxylic groups and the band at 1400  $\text{cm}^{-1}$  arising from the N–C bond. As shown for compound **1** (Figure S7), the carboxylic IR band splits into two after 2 days. One of them then disappears and the second one decreases in intensity. These observations could be related to the loss of carboxylic groups. Therefore, as observed for compound **1**, the behaviour of the coordinated *m*-bdc ligands upon heating is the key factor for the thermal stability of **1** and **2**. The low crystallinity of the degraded sample did

not allow us to elucidate the single-crystal X-ray structure for **1** and **2**.

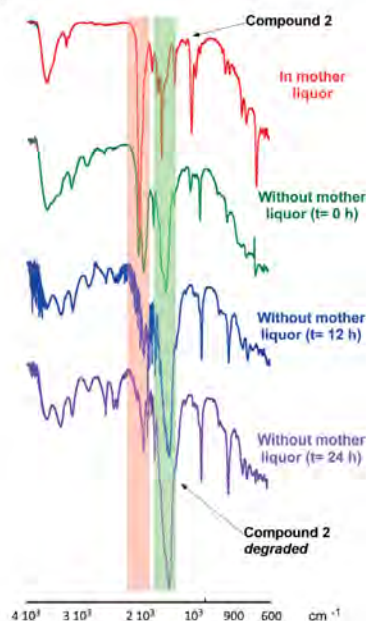


Figure 7. ATR IR spectra of compound **2** at different times.

#### Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) Spectroscopy

X-band EPR spectroscopy was carried out on compounds **1** and **3** (Figure 8).

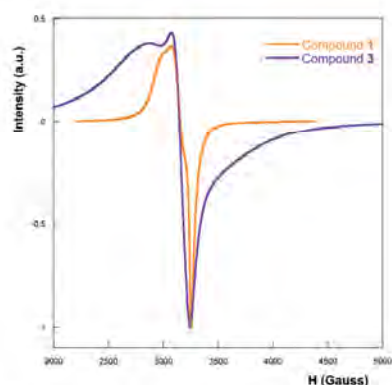


Figure 8. X-band EPR spectra for compounds **1** (in orange) and **3** (in purple).

The EPR spectrum of compound **1** shows a rhombic signal with the principal components of the  $g$  tensor value at  $g_1 = 2.24$ ,  $g_2 = 2.13$  and  $g_3 = 2.06$ . The characteristic shape indicates an exchange between non-equivalently orientated  $\text{Cu}^{\text{II}}$  atoms related by a helicoidal binary axis.

The EPR spectrum of compound **3** is complex. There are two signals at least, but the narrowest could be attributed to an impurity. The second is a middle-field signal that could be attributed to one of the dimers or even to both of them. In addition, the absence of hyperfine signals implies the occurrence of interactions between the dimers.

### Magnetic Susceptibility

The thermal variation of the magnetic susceptibility was investigated between 5 and 300 K for compounds **1** and **3**, and the plots of  $\chi_M$  and  $\chi_M T$  versus  $T$  are shown in Figure 9.

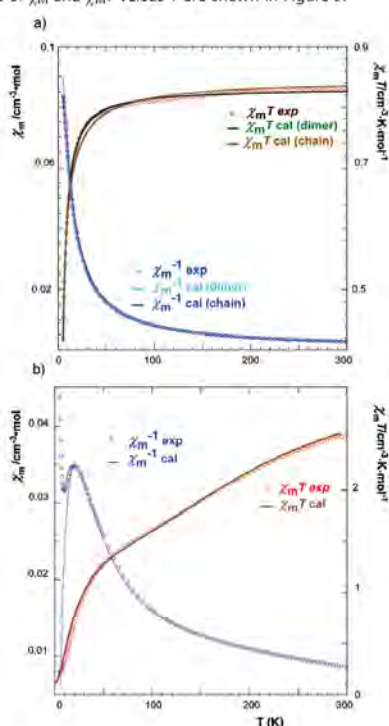


Figure 9. Thermal evolution of  $\chi_M T$  and  $\chi_M$  for a) compound **1** and b) compound **3**.

Taking into account the structure of compound **1**, the susceptibility data were fitted by Bonner and Fisher's expression [Equation (1)] for chains of equally spaced copper(II) ions derived from the Heisenberg–van Vleck–Dirac Hamiltonian for isotropic magnetic 1D systems with  $S = 1/2$  [Equation (2)].<sup>[29]</sup>

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (1)$$

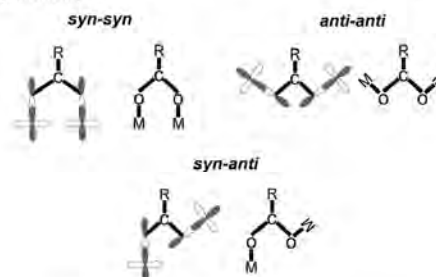
$$H = -2J \sum_{i=1}^{n-1} S_{Ai} \cdot S_{A(i+1)} \quad \text{where } x = \frac{|2J|}{KT} \quad (2)$$

However, a better fit of its susceptibility data was achieved by considering interactions between the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions of adjacent double chains (connected by hydrogen-bonded water molecules) using the expression of Bleaney and Bowers for copper(II) dinuclear compounds<sup>[30]</sup> derived from  $H = -2J_1 S_z$  [Equation (3)]. The best least-squares fit was achieved for  $J = -5.65 \text{ cm}^{-1}$  and calculated  $g = 2.104$ .

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \left[ \frac{2}{3 + \exp\left(\frac{-2J}{KT}\right)} \right] \quad (3)$$

In the case of compound **3**, the experimental curve is fitted properly with the model corresponding to two isolated dimers [Equation (3)]. In addition, the presence of a paramagnetic impurity is detected at low temperatures. However, the fact that both dimers are not magnetically independent prevents the percentage of the paramagnetic impurity from being calculated. The best least-squares fit was achieved for  $J_1 = -298 \text{ cm}^{-1}$  and  $J_2 = -26.5 \text{ cm}^{-1}$  and calculated  $g = 2.093$ , which indicates antiferromagnetic coupling between the metal ions.

The versatility of the carboxylate ligands as bridges has been proven by the design of polynuclear complexes with interesting magnetic behaviour, as these ligands present a large variety of coordination modes. Among them, the most common are the *syn-syn*, *syn-anti* and *anti-anti* coordination modes (Scheme 2).<sup>[31]</sup>



Scheme 2. Different coordination modes of the carboxylate moiety acting as bridging ligands.

Generally, complexes with *syn-anti* conformations exhibit very weak magnetic exchange interactions, whereas *syn-syn* and *anti-anti* conformations mediate large and weak-to-medium antiferromagnetic interactions, respectively, with a marked dependence of  $J$  on the number of carboxylate bridges.



A bibliographic analysis of the Cambridge Structure Database (CSD)<sup>[19]</sup> focused on the magnetic behaviour of similar dimeric structures revealed 1127 structures with copper ions. A more restrictive search including ligands with characteristics similar to *m*-bdc (R = aromatic ring) showed 31 structures linked by four bridging ligands (as in dimer 1 in compound 3). Of these, the number of compounds that present magnetic measurements is low.<sup>[32]</sup> In all cases, antiferromagnetic coupling was observed with values of *J* ranging from  $-158$  to  $-328$  cm<sup>-1</sup> (*J*<sub>1</sub> in compound 3 is  $-298$  cm<sup>-1</sup>). The angles between Cu–C–Cu at the *syn*–*syn* bridges range from 53.52 to 56.16° in the selected structures.<sup>[32]</sup> For dimer 1 in compound 3, the Cu1–C–Cu2 angles are inside the usual range (from 55.86–56.03°). No comparison for dimer 2 has been carried out, because it is unprecedented in the literature.

## Conclusions

The combination of bpa with *m*-bdc ligands has led to three new Cu<sup>II</sup>-based networks with different dimensionalities (1D, 2D and 3D). The synthetic method was found to influence the crystal structure. Compounds 1 and 3 have the same stoichiometry, but they have radically different structures. Compounds 2 and 3 are the first examples of 2D and interpenetrated 3D structures with this combination of metal and ligands. As expected, the interpenetrated network 3 is the most stable thermally. However, the 1D compound 1 exhibits high flexibility under heating with two phase changes (the first of them being reversible). Changes in the conformations of the carboxylate groups and bpa in compounds 1 and 2 were also detected under heating. Compounds 1–3 are examples of the structural diversity available for different stoichiometric combinations of metal and ligands as well as synthesis methods. This diversity is clearly illustrated by the fact that unprecedented dimers of Cu<sup>II</sup> are found in compound 3. Finally, antiferromagnetic coupling has been observed for compounds 1 and 3 between dimeric units.

## Experimental Section

**Materials and Methods:** All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa), isophthalic acid, hydrated copper(II) nitrate (99%) and dmf (99.8%) were purchased from Sigma-Aldrich Co. Nitric acid (65%) was purchased from Panreac.

**Physicochemical Characterization Techniques:** The IR spectra were collected with a JASCO FT/IR-6100 spectrometer at room temperature in the range 4000–400 cm<sup>-1</sup> in KBr pellets (1% of the sample) for compounds 1 and 3 and by using a Miracle™ ATR IR spectrometer for compound 2. The UV/Vis (diffuse reflectance) analysis of compound 1 was carried out with a UV/Vis-NIR Cary spectrometer with a DR-2500 integrated sphere (Agilent, Avondale, USA). Thermogravimetric analysis (TG/DSC) was performed in the temperature range 30–600 °C under air with a NETZSCH STA 449F3 instrument. A crucible containing approximately 10 mg of the sample was heated at 5 °C min<sup>-1</sup>. C, H and N elemental analysis was measured by using a Euro EA 3000 Elemental Analyzer. X-ray thermodiffraction was carried out with a Bruker D8 Advance Vantec

diffraction (Cu-K<sub>α</sub> radiation) equipped with a variable-temperature stage (Anton Paar HTK2000) with a Pt sample holder. The powder X-ray diffraction patterns were recorded in the range 5–38°, counting for 0.8 s per step, and increasing the temperature at 1.5 °C min<sup>-1</sup> from room temperature to 500 °C. EPR spectra were recorded with a Bruker ESP-300 spectrometer operating at the X band and equipped with a nitrogen and helium cryostat. Magnetic susceptibility measurements were taken in the range 4–300 K with a Quantum Design SQUID MPMS-7 T magnetometer.

**[Cu(m-bdc)(bpa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)dmf]·0.5H<sub>2</sub>O (1):** Solid isophthalic acid (0.0415 g, 0.25 mmol) was dissolved in dmf (10 mL) and this solution was added to a blue aqueous solution (10 mL) of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.0935 g, 0.4 mmol) and bpa (0.0413 g, 1.2 mmol). The resulting solution was sonicated for 15 min. Light-blue needle single crystals were obtained after 1 week by slow evaporation. The sample was washed with water and dried, and a single crystal suitable for X-ray diffraction was collected. The density was measured by the flotation method<sup>[33]</sup> in a solvent mixture of chloroform and diiodomethane: 1.49(8) g cm<sup>-3</sup>. IR:  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  (KBr) = 3379 (O–H, s), 3057 (C–H, s), 2776 (O–H, s), 1633 (C=O, s), 1549, 1431 (C=C, s), 1379 (C–N, s) cm<sup>-1</sup>; s and b represent stretch and bend, respectively (see Figure S9 in the Supporting Information). C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub> (839.80); calcd. C 48.628, H 4.801, N 6.671; found C 45.87(1), H 3.82(4), N 5.68(4).

**[Cu<sub>6</sub>(m-bdc)<sub>6</sub>(bpa)<sub>6</sub>(dmf)<sub>3</sub>]·8dmf (2) and [Cu<sub>4</sub>(m-bdc)<sub>4</sub>(bpa)<sub>2</sub>dmf]·dmf (3):** Solid isophthalic acid (0.0415 g, 0.25 mmol) was dissolved in dmf (10 mL) and this solution was added to a blue aqueous solution (10 mL) of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.0935 g, 0.4 mmol) and bpa (0.0413 g, 1.2 mmol). The resulting solution was added to a 100 mL CEM MARS5 XP-1500plus microwave vessel. The mixture was heated under microwave irradiation under autogenous pressure at 140 °C (800 W) for 1 h and then cooled naturally to room temperature to yield diffraction-quality green rhombohedral crystals of 3. After removing these green crystals and leaving the solution to slowly evaporate for 1 week blue prismatic crystals of 2 were obtained. Samples of 2 and 3 were washed with water and dried, and a single crystal of each suitable for X-ray diffraction was collected.

Data for 2: IR:  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  (KBr) = 3451 (C–H, s), 3073 (C–H, s), 2900 (O–H, s), 1659 (C=O, s), 1615, 1565, 1431 (C=C, s), 1372 (C–N, s) cm<sup>-1</sup>; s represents stretch (see Figure S9 in the Supporting Information).

Data for 3: The density was also measured by the flotation method:<sup>[33]</sup> 1.58(8) g cm<sup>-3</sup>. IR:  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  (KBr) = 3379 (O–H, s), 2931 (C–H, s), 1633 (C=O, s), 1508, 1468–1401 (C=C, s), 1372 (C–N, s), 1248 (C–O, s), 1094 (C–O, s) cm<sup>-1</sup>; s represents stretch (see Figure S9 in the Supporting Information). C<sub>121</sub>H<sub>37</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>11</sub>O<sub>35</sub> (2773.52); calcd. C 52.01, H 3.523, N 5.55; found: C 50.98(1), H 3.30(4), N 4.97(4).

**Single-Crystal X-ray Diffraction:** A needle-like crystal of compound 1, prismatic single crystal of compound 2 and rhombohedral crystal of compound 3 with dimensions given in Table 1 were selected under a polarizing microscope and mounted on a MicroMounts™. Single-crystal X-ray diffraction data were collected with an Agilent Technologies SuperNova single-source diffractometer with Mo-K<sub>α</sub> radiation (0.71073 Å) for compounds 1 and 2 and with Cu-K<sub>α</sub> radiation (1.54180 Å) for compound 3.

Data frames were processed (unit cell determination, intensity data integration, correction for Lorentzian and polarization effects,<sup>[34]</sup> and analytical absorption correction) by using the CrysAlisPro software package.<sup>[35]</sup> The structures were solved by using the SUPERFLIP<sup>[36]</sup> program with the monoclinic C2/c space group for compound 1, P1̄ for 2 and P2<sub>1</sub>/c for 3, which allowed us to obtain the



Table 1. Crystal data for compounds 1–3.

	1	2	3
Formula	C <sub>34</sub> H <sub>40</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>161</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>24</sub> O <sub>32</sub> H <sub>179</sub>	C <sub>121</sub> H <sub>97</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>11</sub> O <sub>25</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	839.48	3407.51	2780.47
Crystal system	monodinic	triclinic	monodinic
Space group, no.	C2/c, 15	P1, 2	P2 <sub>1</sub> /c, 14
<i>a</i> [Å]	21.097(3)	19.3956(4)	16.7286(2)
<i>b</i> [Å]	12.6236(12)	20.5548(6)	19.0197(2)
<i>c</i> [Å]	16.6364(18)	22.1639(4)	19.7148(2)
α [°]	90	99.668(2)	90
β [°]	122.22(8)	114.706(2)	110.46(14)
γ [°]	90	91.687(2)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3748.3(8)	7864.2(3)	5876.9(11)
<i>Z</i> , <i>F</i> (000)	4, 1736	2, 3484	2, 2838
<i>ρ</i> <sub>obs</sub> , <i>ρ</i> <sub>calcd.</sub> [g cm <sup>-3</sup> ]	1.49(8), 1.48	−1.42	1.58(8), 1.57
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.203	0.823	2.289
Crystal size [mm]	0.46 × 0.08 × 0.04	0.67 × 0.33 × 0.15	0.19 × 0.12 × 0.03
Radiation, λ [Å]	0.71073	0.71073	1.54180
Temperature [K]	100.0 (2)	100.0(2)	100.0 (2)
Reflections collected, unique	11359, 4236	42007, 2972	53648, 12219
	( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.09)	( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.04)	( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.04)
Limiting indices	−23 ≤ <i>h</i> ≤ 27, −16 ≤ <i>k</i> ≤ 14, −21 ≤ <i>l</i> ≤ 20	−21 ≤ <i>h</i> ≤ 24, −26 ≤ <i>k</i> ≤ 25, −29 ≤ <i>l</i> ≤ 27	−20 ≤ <i>h</i> ≤ 21, −22 ≤ <i>k</i> ≤ 23, −21 ≤ <i>l</i> ≤ 24
Final <i>R</i> indices	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0670	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0511	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0563
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1337	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.129	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1475
<i>R</i> indices	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1212	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0834	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0655
(all data)	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1638	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.141	<i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1546
Goodness of fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.024	1.007	1.033
Parameters, restraints	242, 0	2025, 0	904, 0
Diff. peak and hole [Å <sup>-3</sup> ]	0.932, −0.818	1.164, −0.596	2.413, −1.480

positions of the copper atoms as well as the oxygen, nitrogen and some of the carbon atoms of both ligands and solvent molecules of the three compounds. The crystal structures were refined by full-matrix least-squares methods based on *F*<sup>2</sup> using the SHELXL-97<sup>[37]</sup> program to obtain the remaining carbon atoms and allow the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms except for the solvent molecules of **2** (see Figures S1–S3 in the Supporting Information).<sup>[10,38]</sup> The hydrogen atoms of the organic molecules were fixed geometrically, allowed to ride on their parent carbon atoms (C–H 0.93 Å) and refined by using common isotropic displacements. DFIX and DANG instructions were used to fix the N–C and O–C distances as well as the C–N–C angles of the dmf solvent molecules for **2**. In compound **3**, the bpa and *m*-bdc ligands are highly disordered in two parts. Details of the crystal data and some refinement parameters are reported in Table 1. Bond lengths and angles, atomic coordinates and anisotropic thermal parameters are given in Tables S5–S13 in the Supporting Information.

CCDC 1436703 (for **1**), 1436705 (for **2**), and 1436706 (for **3**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre.

### Acknowledgments

This work was financially supported by the Ministerio de Economía y Competitividad (MEC) (MAT2013-42092-R), the Gobierno Vasco, Basque University System Research Group (IT-630-13) and University of the Basque Country (UPV/EHU), (UFI 11/15), which is gratefully acknowledge. The authors acknowledge the

support received from the European Regional Development Fund (ERDF). The technical support of S. G. Iker (UPV/EHU) is gratefully acknowledged. L.B.-G. thanks the UPV/EHU for her formation scholarship.

**Keywords:** Metal–organic frameworks · Copper · Magnetic properties

- [1] a) X.-Y. Ren, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, *Xiandai Huagong* **2015**, *35*, 23–27; X.-Y. Ren, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, *Xiandai Huagong* **2015**, *35*, 29; b) E. Adatoz, A. K. Avci, S. Keskin, *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *152*, 207–237; c) F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5271–5274.
- [2] Y. Liu, S. Zhao, J. Hu, H. Liu, *Huagong Xuebao* **2016**, *67*, 89–96.
- [3] a) S. R. Venna, M. A. Carreon, *Chem. Eng. Sci.* **2014**, *120*, 174–190; b) S. Chaemchuen, K. Zhou, N. A. Kabir, Y. Chen, X. Ke, G. Van Tendeloo, F. Verpoort, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *201*, 277–285; c) H. Jasuja, G. W. Peterson, J. B. Decoste, M. A. Browe, K. S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 118–124; d) D. Banerjee, A. J. Cairns, J. Liu, R. K. Motkuri, S. K. Nune, C. A. Fernandez, R. Krishna, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 211–219.
- [4] a) J.-Q. Liu, J. Wu, Z.-B. Jia, H.-L. Chen, Q.-L. Li, H. Sakiyama, T. Soares, F. Ren, C. Daiguebonne, O. Guillou, S. W. Ng, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 17265–17273; b) M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor, R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 766–774; c) Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou, Y. Yang, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 5679–5685.
- [5] a) X. Jiang, Y. Liu, P. Wu, L. Wang, Q. Wang, G. Zhu, X.-L. Li, J. Wang, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 47357–47360; b) H. Liu, H. Wang, T. Chu, M. Yu, Y. Yang, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8683–8690; c) P. Kumar, A. Deep, K.-H. Kim, *TRAC Trends Anal. Chem.* **2015**, *73*, 39–53; d) K. Mueller-Buschbaum, F. Beuerle, C. Feldmann, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 171–199; e) L.



- Heinke, M. Tu, S. Wannapaiboon, R. A. Fischer, C. Woell, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *216*, 200–215.
- [6] a) G. H. Dang, D. T. Nguyen, D. T. Le, T. Truong, N. T. S. Phan, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *395*, 300–306; b) J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061; c) D. Saha, T. Maity, S. Koner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1053–1064; d) A. C. Kathalikkattil, R. Babu, J. Tharun, R. Roshan, D.-W. Park, *Catal. Surv. Asia* **2015**, *19*, 223–235; e) P.-Z. Li, X.-J. Wang, J. Liu, S. Lim Jie, R. Zou, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2142–2145.
- [7] A. Fidalgo-Marijuan, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, E. S. Larrea, M. Iglesias, L. Lezama, M. I. Arriortua, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 213–222.
- [8] a) Y. Yang, R. Ouyang, L. Xu, N. Guo, W. Li, K. Feng, L. Ouyang, Z. Yang, S. Zhou, Y. Miao, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 379–397; b) P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.
- [9] a) H. C. Hoffmann, M. Debowski, P. Mueller, S. Paasch, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Brunner, *Materials* **2012**, *5*, 2537–2572; b) K. Hirai, P. Falcaro, S. Kitagawa, S. Furukawa, *Struct. Bonding (Berlin)* **2014**, *157*, 167–186; c) X. Luo, Y. Cao, T. Wang, G. Li, J. Li, Y. Yang, Z. Xu, J. Zhang, Q. Huo, Y. Liu, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 786–789; d) M. Wilke, M. Klumakow, K. Rademann, F. Emmerling, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1096–1100; e) D. Froehlich, S. K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15300–15304; f) F. Jeremias, D. Froehlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.
- [10] K. Fujie, H. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 382–390.
- [11] a) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974; b) M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702; c) M. Li, D. Li, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370; d) T. R. Cook, Y.-R. Zheng, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 734–777.
- [12] a) Y. Zhang, B. E. G. Lucier, Y. Huang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 8327–8341; b) X. Zhang, M. R. Saber, A. P. Prosvirin, J. H. Reibenspies, L. Sun, M. Ballesteros-Rivas, H. Zhao, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 904–911.
- [13] A. Fidalgo-Marijuan, *MOFs based on metalloporphyrins: structural design oriented to mimic its natural properties*, UPV/EHU, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Leioa, Spain, **2014**, ISBN: 978-84-9082-183-1.
- [14] S. Takamizawa, E.-i. Nakata, T. Saito, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 538–539.
- [15] a) W. L. Leong, J. J. Vittal, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 688–764; b) S. Roy, A. Dey, P. P. Ray, J. Ortega-Castro, A. Frontera, S. Chattopadhyay, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12974–12976.
- [16] F. Llano-Tomé, B. Bazan, M. K. Urriaga, G. Barandika, A. Fidalgo-Marijuan, R. Fernandez de Luis, M. I. Arriortua, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 6346–6354.
- [17] a) G. Barandika, R. Cortes, Z. Serna, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, *Chem. Commun.* **2001**, 45–46; b) F. Llano-Tomé, B. Bazan, M. K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama, M. I. Arriortua, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726–8735; c) F. Llano-Tomé, B. Bazan, M. K. Urriaga, G. Barandika, M. A. Senaris-Rodriguez, M. Sanchez-Andujar, M. I. Arriortua, *J. Solid State Chem.* **2015**, *230*, 191–198; d) M. I. Arriortua Marcalda, M. G. Barandika Argoitia, B. d. P. Bazan Blau, A. Calderon Casado, M. K. Urriaga Greaves, *PCP Int. Appl.*, WO 2013057350 A1, **2013**; e) A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles, M. I. Arriortua, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6831–6838; f) Llano-Tomé, *Host-Guest Chemistry of Solid Coordination Frameworks (SCF) Based on Cu<sup>II</sup>-pyridine Ligands*, Ph. D. Thesis, UPV/EHU, Leioa, Spain, **2016**; f) E. Amayuelas, A. Fidalgo-Marijuan, B. Bazan, M. K. Urriaga, G. Barandika, M. I. Arriortua, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 1709–1712.
- [18] H.-L. Jiang, T. A. Makal, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2232–2249.
- [19] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380–388.
- [20] Z. Hulvey, J. D. Furman, S. A. Turner, M. Tang, A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2041–2043.
- [21] R. Zhang, Q. Gong, T. J. Emge, D. Banerjee, J. Li, *Chimia* **2013**, *67*, 393–396.
- [22] P. Ren, W. Shi, P. Cheng, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1097–1099.
- [23] a) J. Lu, B. Moulton, M. J. Zaworotko, S. A. Bourne, *Chem. Commun.* **2001**, 861–862; b) T. Han, P. Ren, N. Xu, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *387*, 212–218.
- [24] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576–3586.
- [25] a) Y.-H. Han, Z.-Y. Zhou, C.-B. Tian, S.-W. Du, *Green Chemistry* **2016**, *18*, 4086–4091; b) Y. Yang, K. Shen, J.-Z. Lin, Y. Zhou, Q.-Y. Liu, C. Hang, H. N. Abdelhamid, Z.-Q. Zhang, H. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 45475–45481; c) D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 123–133.
- [26] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [27] M. Llunel, D. Casanova, J. Crera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Alvarez, M. Pinsky, D. Yaturin, *SHAPE v1.1a, Program for continuous shape measure calculations of polyhedral Xn and Mln fragments*, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, **2003**.
- [28] N. E. Brese, M. O'Keeffe, B. L. Ramakrishna, R. B. Von Dreele, *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 184–190.
- [29] a) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**; b) J. C. Bonner, M. E. Fisher, *Phys. Rev.* **1964**, *135*, A640–A658.
- [30] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1952**, *214*, 451–465.
- [31] a) E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, M. Ghazi, R. Kivekas, M. Klinga, J. M. Moreno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 441–445; b) V. H. Crawford, H. W. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107–2110.
- [32] a) S. Youngme, A. Cheansirisomboon, C. Danvirutai, C. Pakawatchai, N. Chaichit, C. Engkagul, G. A. van Albada, J. S. Costa, J. Reedijk, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1875–1882; b) S. Hazra, B. Sarkar, S. Naiya, M. G. B. Drew, J. Ribas, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1860–1863; c) N. W. Attandoh, S. O. Ojwach, O. Q. Munro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *19*, 3053–3064; d) W.-G. Zhu, C.-J. Lin, Y.-Q. Zheng, H.-L. Zhu, *Trans. Met. Chem.* **2016**, *41*, 87–96; e) H. Wang, V. Safarifar, S.-Y. Wang, L.-H. Tu, H.-P. Xiao, B.-F. Huang, X.-H. Li, M. Payehghadr, A. Morsali, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 11423–11429.
- [33] P. Roman, J. M. Gutierrez-Zorrilla, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 167–168.
- [34] W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 258–259.
- [35] *CrysAlisPro*, Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, **2012**.
- [36] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- [37] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [38] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubarak, K. S. Murray, J.-F. Letard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10998–11009.

Received: June 7, 2016  
Published Online: September 5, 2016





Article

# Structural Transformations in the Thermal Dehydration of $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ Coordination Polymer

Laura Bravo-García <sup>1</sup>, Edurne S. Larrea <sup>1</sup>, Beñat Artetxe <sup>2</sup>, Luis Lezama <sup>2,3</sup>, Juan M. Gutiérrez-Zorrilla <sup>2,3,\*</sup> and María I. Arriortua <sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain; laura.bravo@ehu.es (L.B.-G.); edurne.serrano@ehu.es (E.S.L.)

<sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Sarriena s/n, 48940 Leioa, Spain; benat.artetxe@ehu.es (B.A.); luis.lezama@ehu.es (L.L.)

<sup>3</sup> BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Edf. Martina Casiano, UPV/EHU Science Park, 48940 Leioa, Spain

\* Correspondence: juanma.zorrilla@ehu.es (J.M.G.-Z.); maribel.arriortua@ehu.es (M.I.A.); Tel.: +34-946-01-5522 (J.M.G.-Z.); +34-946-01-2162 (M.I.A.)

Academic Editor: M.-H. Whangbo

Received: 17 April 2019; Accepted: 11 May 2019; Published: 13 May 2019



**Abstract:** Reactions between pyridinic ligands such as 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*bpa*) and transition metal cations are a very widespread technique to produce extended coordination polymers such as Metal-Organic Frameworks. In combination with a second ligand these systems could present different topologies and behaviors. In this context, the use of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (*H<sub>4</sub>btec*) gave us a novel 2D compound,  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (**1**), which was prepared by microwave-assisted synthesis and structurally characterized by means of single crystal X-ray diffraction. Its thermal behavior was analyzed through thermogravimetric analysis and variable temperature powder X-ray diffraction, concluding that thermal stability is influenced by the coordination water molecules, allowing two sequential thermochromic phase transformations to take place. These transformations were monitored by electronic paramagnetic resonance spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. In addition, the crystal structure of the anhydrous compound  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$  (**1.ah**) was determined. Finally, a topological study was carried out for the *bpa* ligand considering all the structures deposited in the Cambridge Structural Database. More than 1000 structures were analyzed and classified into 17 different topologies, according to the role of the ligand.

**Keywords:** crystal structure; topological study; 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane; thermochromism

## 1. Introduction

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands can lead to extended open frameworks with permanent porosity, well known as Metal Organic Frameworks (MOFs) [1,2]. Their structural features, including large cavities and large surface areas, have opened a wide range of applications [3–6] such as gas storage [7–10], gas separation [11–13], drug delivery [14–16], chemical sensing [17,18], heterogeneous catalysis [19–21] and biomedical imaging [22,23]. In this context, there is a general interest among the scientific community in making the synthesis of these materials cleaner and more effective. Thus, synthesis by non-conventional methods such as mechanochemical, solvent-free heating, microwave-assisted synthesis or sonochemistry [24] is an increasingly widespread strategy nowadays.

Among the different combinations of metal/organic ligand, the simultaneous use of aromatic polycarboxylates and *N,N'*-donor spacers seems to be an effective strategy to obtain these type of

materials [25–27], because it increases the topological variability, increasing the possible applications. Furthermore, this broad range of topologies boosts the possibilities of a positive response to external stimuli [28]. Solid-state transformations triggered by a given external stimulus applied on a responsive material have long been identified as a focus of attention because: (i) they might follow a different pathway from that in solution due to the constraints imposed by the structural architecture, affording different products in comparison to those achievable by following alternative routes; and (ii) they allow for tuning the functionality of such responsive materials by controlling the applied stimulus. This feature makes them suitable candidates for a wide range of applications, including switches, memories, storage devices and sensors.

Concerning coordination polymers, these materials can be classified into two groups according to their structural response. Robust frameworks do not present important structural changes as a result of the applied stimulus. Conversely, dynamic transformations are those in which the external stimulus (e.g., light, heat, mechanical force, removal or exchange of chemical guests) involves the rupture/formation of coordinative bonds, and occasionally, modifications in the oxidation state of the metal centers. These modifications usually imply the extensive rearrangement of the network of weak intermolecular interactions that stabilize the crystal packing, and hence they often result in remarkable changes of physical properties such as color, magnetism, luminescence, or porosity [29,30]. Among these phase transitions, those in which single crystal behavior is retained throughout the process (i.e., single-crystal-to-single-crystal transformations, SCSC) are the most popular, because they offer an incomparable tool for monitoring how the location of atoms varies within the crystal packing upon the application of the external stimulus, and for assessing how a given property of interest can be modified and tuned as a consequence [31–35].

Thermally triggered solid-state transformations represent the most frequent group. Usually the thermal stimulus promotes the removal of guest solvent molecules located in the pores of robust frameworks, leaving them accessible and operative for gas sorption/separation, catalysis or sensing. However, dynamic transformations promoted by the release of hydration and/or coordination water molecules have recently been reviewed [36]. Examples include (i) drastic changes in magnetic properties of the antiferromagnetic  $\text{CoCl}_2(1,4\text{-dioxane})(\text{H}_2\text{O})_2$ , which exhibits ferromagnetic coupling in its anhydrous form [37]; and (ii) reversible rupture of the stable  $[\text{Cu}(5\text{-bromonicotinate})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  paddle-wheel with associated solvatochromism [38].

In recent years, we have explored non-conventional synthetic methods for the preparation of supramolecular coordination networks that display interesting thermostructural behavior. Previous research indicated the correlation between the synthetic procedures (microwaved-assisted synthesis vs. sonochemistry) employed and the final dimensionality of the network in copper(II) coordination frameworks containing 1,3-benzenedicarboxylic acid and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*bpa*) ligands [39]. Additional studies on the reversible thermal dehydration of the 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (*H<sub>4</sub>btec*) in the ionic  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{dpmd})_2][\text{H}_2\text{btec}]$  ( $\text{H}_2\text{dpmd}$  = dipyridilmethanediol) framework afforded drastic structural changes with associated solvatochromism. This process implied a considerable decrease on the crystallinity of the sample that could be reverted with the addition of water. The nearly amorphous nature of the dehydrated phase avoided further structural elucidation [40]. To extend these studies, we combined the pyridinic *bpa* ligand of the former work with the thermoresponsive *H<sub>4</sub>btec*.

Herein, we report on the thermostructural behavior of the  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (1) coordination polymer, which undergoes two sequential solvatochromic phase transformations upon gradual removal of coordination water molecules. The structure of the anhydrous  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$  (1.ah) was determined by single-crystal X-ray diffraction and phase transformations analyzed by electron paramagnetic resonance spectroscopy and magnetic susceptibility measurements. The reversibility of such transitions has also been addressed. In addition, all the structures containing the *bpa* ligand that have been deposited in the Cambridge Structural Database have been analyzed and classified.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Synthesis and Preliminary Characterization

In a previous publication [39], some of us explored the effect of selecting different non-conventional synthetic methods for the reaction between *bpa* and benzenedicarboxylate (*m-bdc*). In the course of these studies, microwave-assisted synthesis was found to be the most efficient method for the preparation of frameworks with higher dimensionality. Therefore, the same synthetic method employed for [Cu<sub>4</sub>(*m-bdc*)<sub>4</sub>(*bpa*)<sub>2</sub>dmf]·dmf was used, but with *btec* as the polycarboxylic ligand instead. In this case, microwave-assisted synthesis provides a mixture of both blue crystals of the predominant phase **1** and a few green crystals of **1.ah**. The same result was obtained for different crystal batches. Crystals were separated manually under a polarized light microscope.

Compound **1** and **1.ah** were firstly identified by infrared spectroscopy (FT-IR). The FT-IR spectra, together with the list of the most intense bands and their assignments, are shown in Figure S1 and Table S1. Both spectra display the characteristic bands of both the *bpa* and *btec* ligands, as exemplified by the presence of the N=C stretching vibration band at 1300 cm<sup>-1</sup> and a set of different overlapped signals around 1630 cm<sup>-1</sup> related to asymmetrical and symmetrical stretching of C=O bonds from carboxylate groups, which could indicate the presence of *btec* ligands in different coordination modes (monodentate, chelating, bridging) [41]. However, the wide band centered at ca. 3082 cm<sup>-1</sup>, which corresponds to the stretching O–H vibrations from water molecules, is narrowed significantly when going from **1** to **1.ah**. Although the O–H band can still be observed in the spectrum of **1.ah** because of the humidity absorbed by the KBr matrix, it could suggest a lower water content in this compound in comparison to **1**.

### 2.2. Crystal Structures

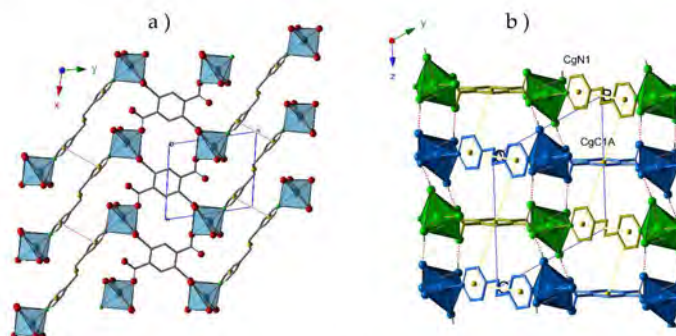
Compound **1** crystallizes in the triclinic space group *P*-1 and its asymmetric unit contains one Cu(II) ion, one half of the *bpa* and one half of the *btec* ligand and two coordination water molecules (Figure S2). Both *bpa* and *btec* are located at an inversion center. The coordination environment of the metal center in a distorted octahedral geometry is CuNO<sub>5</sub>, with three oxygen atoms of carboxylate groups belonging to two different ligands, one in a monodentate mode and the other one in a chelating mode, one nitrogen atom from the pyridinic ligand and two coordination water molecules. Bond lengths and angles, together with the values for continuous shape measurements (CSM) [42] are summarized in Table 1. Each carboxylate ligand acts as a four-connected node between four metal centers forming metal-carboxylate chains running along the [100] direction, whereas the *bpa* ligand connects these chains to form covalent layers in the (01–2) plane.

**Table 1.** Bond lengths and angles for Cu(II) centers in **1**, together with the values for CSM.

Bond Lengths (Å)		Bond Angles (°)			
Cu1-N1	2.003(4)	N1-Cu1-O2A <sup>ii</sup>	89.4(2)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O1W	108.7(1)
Cu1-O3A	1.970(3)	N1-Cu1-O1W	90.6(2)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-N1	91.6(1)
Cu1-O1W	1.975(4)	O3A-Cu1-O2A <sup>ii</sup>	86.0(2)	O2W-Cu1-N1	98.5(2)
Cu1-O2A <sup>i</sup>	2.023(3)	O3A-Cu1-O1W	93.2(2)	O2W-Cu1-O1A <sup>ii</sup>	155.3(1)
Cu1-O2W	2.304(4)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O2A <sup>ii</sup>	55.9(2)	O2W-Cu1-O3A	84.4(1)
Cu1-O1A	2.508(4)	O1A <sup>ii</sup> -Cu1-O3A	84.2(2)	O2W-Cu1-O1W	93.7(1)
CSMDistortion	OC-6			TPR-6	
Cu1	3.814			14.855	

Symmetry codes: (i)  $x - 1, y, z$ ; (ii)  $-1 + x, y, z$ . Ideal reference shapes: OC-6 = octahedron and TPR-6 = trigonal prism.

Thus, the crystal packing of compound **1** exhibits a bidimensional character (Figure 1a) where the  $\pi$ - $\pi$  interactions between the aromatic rings of different pyridinic ligands (N1...N1) contribute to reinforce these layers. As shown in Figure 1b, the staking of these layers is antiparallel along the *z*-axis, and proceeds through i) T-type  $\pi$ - $\pi$  interactions between C1A and N1 rings from *btec* and *bpa* ligands, respectively; and ii) hydrogen bonds established between the coordination water molecules and O atoms from carboxylate groups (O1W-H1WA...O1A, O1W-H1WB...O4A and O2W-H2WA...O2A). Distances and angles of these supramolecular interactions are summarized in Table 2.



**Figure 1.** (a) View of the hybrid layers in **1** parallel to the (01-2) plane. The  $\pi$ - $\pi$  interactions are depicted as red dotted lines; (b) View of the staking of the layers along the x axis. Hydrogen bonds are represented as red dotted lines, whereas the interactions between aromatic rings are depicted as yellow dotted lines. CgN1: N1, C2, C3, C4, C5, C6; CgC1A: C1A, C2A, C3A, C1A\_d, C2A\_d, C3A\_d.

**Table 2.** Distances (Å) and angles (°) of supramolecular hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions in **1**.

D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
O1W-H1WA...O1A <sup>i</sup>	2.655(5)	170(5)	C2-H2...O2A <sup>ii</sup>	3.318(7)	174
O1W-H1WB...O4A	2.590(6)	156(6)	C6-H6...O1A <sup>i</sup>	3.266(7)	145
O2W-H2WA...O2A <sup>ii</sup>	2.755(5)	172(6)	C7-H7B...O1W <sup>iii</sup>	3.298(7)	132
Cg <sup>i</sup> -Cg <sup>j</sup>	DC	ANG	DZ	DZ'	DX <sup>Y</sup>
CgN1-CgN1 <sup>iii</sup>	3.843(3)	0.0(3)	3.605(2)	3.605(2)	1.331
CgC1A-CgN1 <sup>iv</sup>	5.308(3)	88.3(3)	0.357(2)	4.914(2)	

Symmetry codes: (i)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 2-z$ ; (iii)  $-x, 2-y, 2-z$ ; (iv)  $1+x, -1+y, z$ .

The anhydrous **1.ah** shows great differences with respect to the coordination environment of the metal centers in **1** and the arrangement of the ligands. Compound **1.ah** crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  and its asymmetric unit contains one Cu(II) ion, and half a ligand of each type (Figure S3). The loss of coordination water molecules promotes the formation of a centrosymmetric copper (II) dimer, where each metal center displays a  $\text{CuNO}_4$  environment with two bridging carboxylate ligands in a  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1$  coordination mode, a third bridging carboxylate ligand in a  $\mu_2\text{-}\eta^2$  fashion and N atoms from *bpa* ligands completing the distorted pentacoordinated geometry. Bond lengths and angles together with the values for CSM are summarized in Table 3.

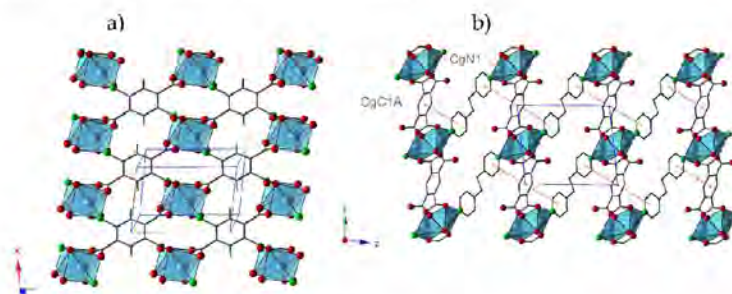
**Table 3.** Bond lengths and angles for Cu(II) centers in **1.ah**, together with the values for CSM.

Bond Length (Å)		Bond Angles (°)			
Cu1-O1A	1.930 (6)	N1-Cu1-O4A	92.7 (3)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-N1	96.4 (3)
Cu1-O3A <sup>ii</sup>	1.970 (6)	O4A-Cu1-O1A	88.2 (3)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-O1A	100.3 (3)
Cu1-O4A <sup>iii</sup>	1.985 (6)	O1A-Cu1-O3A	88.9 (3)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-O3A	82.7 (3)
Cu1-N1	1.978 (8)	O3A-Cu1-N1	95.1 (3)	O1A <sup>i</sup> -Cu1-O4A	80.2 (3)
Cu1-O1A <sup>i</sup>	2.442 (9)				
CSM distortion	vOC-5		TBPY-5		SPY-5
Cu1	2.584		2.405		2.755

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ . Ideal reference shapes: vOC-5 = vacant octahedron; TBPY-5 = trigonal bipyramid; SPY-5 = square pyramid.

In addition, this structure results in an increase of the dimensionality of the framework in comparison with **1**, because Cu(II) dimers in **1.ah** can be visualized as being constituted by linking different metal centers located in adjacent layers in **1**. In **1.ah**, the *btec* ligand acts as a tetra-connector node forming layers parallel to the (001) plane (Figure 2a). These layers are stacked along the z-axis,

where *bpa* ligands play the role of covalent bridge between dimers resulting in a three-dimensional structure (Figure 2b). The interactions between the aromatic rings of different types of ligands (N1...C1A) contribute to reinforce the network (Table 4).



**Figure 2.** (a) View of the hybrid layers in **1.ah** parallel to the (001) plane; (b) View of the stacking of the layers along the x axis. Interactions between aromatic rings are represented as dotted red lines. CgN1: N1, C2, C3, C4, C5, C6; CgC1A: C1A, C2A, C3A, C1A\_c, C2A\_c, C3A\_c.

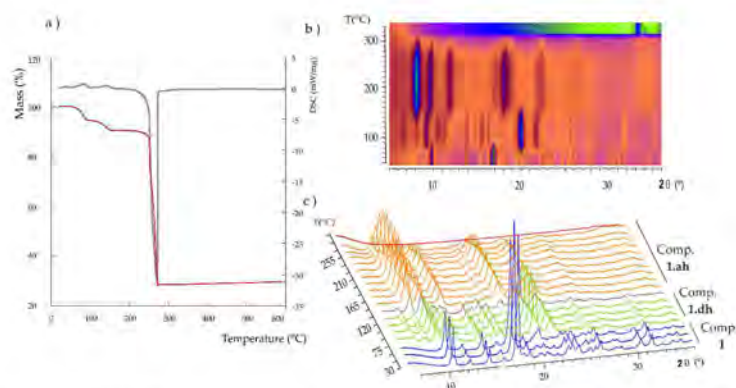
**Table 4.** Distances (Å) and angles (°) of supramolecular hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions in **1.ah**.

D-H...A	D...A	<D-H...A	D-H...A	D...A	<D-H...A
C2-H2...O4A <sup>i</sup>	2.979(11)	111	C6-H6...O3A <sup>ii</sup>	2.998(12)	118
Cg <sup>i</sup> -Cg <sup>j</sup>	DC	ANG	DZ	DZ'	DXV
CgN1-CgC1A <sup>iii</sup>	4.291(6)	19.7(5)	2.707(4)	3.604(4)	2.329

Symmetry codes: (i)  $1 + x, y, z$ ; (ii)  $-x, 1 - y, -z$ ; (iii)  $-1 + x, -1 + y, z$ .

### 2.3. Thermal Behavior

The thermal stability of **1** was studied by thermogravimetric analyses (TGA/DTA) carried out under synthetic air atmosphere in the temperature range of 25–500 °C at a heating rate of 5 °C/min. As observed in Figure 3a, thermal decomposition proceeds via three different stages. The first mass loss below 100 °C corresponds to a dehydration process and it implies the release of one water molecule [%mass, calc. (found): 5.6 (5.3)]. The loss of the second coordination water molecule at ca. 160 °C [%mass, calc. (found): 5.6 (4.8)] results in the anhydrous phase, which is stable up to 220 °C. Above this temperature, an exothermic process takes place, which is associated with the combustion of the organic ligands and leads to the final residue at ca. 300 °C [% mass calc. (found) for CuO: 25.0 (28.0)]. The fact that the release of the two coordination water molecules takes place in two well-differentiated stages could be easily explained based on the crystal structure of **1**. The first step implies the release of the axial water molecule (OW2), because it exhibits a much longer Cu–O bond length (2.304 Å) in comparison with that shown by the second water molecule (Cu–OW1: 1.975 Å). Furthermore, the latter species establishes two O–H...O type hydrogen bonds, as well as an additional C–H...O type interaction with adjacent carboxylate groups, whereas the former only forms one O–H...O bond (Table 2).



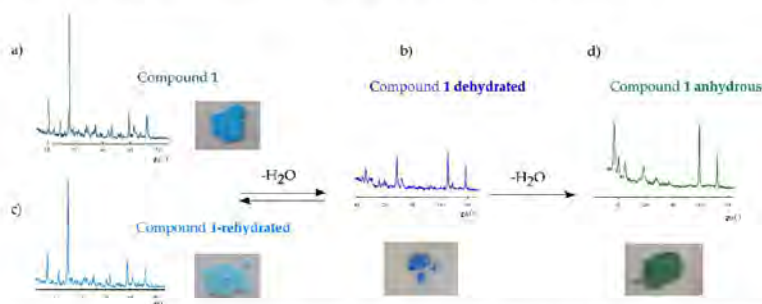
**Figure 3.** (a) TGA/DTA curves for **1** (exo down). Variable temperature PXRD analysis for **1** from 30 °C to 315 °C (b) top 2D view and (c) 3D view.

Variable-temperature powder X-ray diffraction (termodiffractometry, TXRD) experiments were carried out from 30 to 500 °C at steps of 15 °C (Figure 3b) to determine the potential phase transformations in **1** upon thermal dehydration and the subsequent range of thermal stability. These results revealed a dynamic thermostructural behavior for **1**. The parent hydrated compound transforms into a second partially dehydrated phase (**1.dh**) upon release of the first coordination water molecule above 75 °C, as indicated by the clear modifications in either the positions and relative intensity of most of the diffraction maxima in the  $2\theta = 5\text{--}30^\circ$  angle range (Figure 3c). More specifically, instead of the most intense diffraction maxima at 10.6 and 18.0° for **1**, those at 10.0, 21.2 and 23.0° became predominant in the spectrum of the partially dehydrated phase. It is also worth noting the presence of two maxima of mid-to-low intensity at low  $2\theta$  values (7.4 and 8.7°) for the latter phase. A totally anhydrous crystalline phase is completely formed at 150 °C and keeps stable up to 250 °C, above which the diffraction maxima lose intensity until full amorphization is reached at 285 °C. This temperature is in good agreement with the results obtained from the TGA analyses, which show that the thermally stable anhydrous phase starts decomposing at 250 °C. The intensity of the diffraction maximum located at 8.8° increases significantly when going from the partially dehydrated phase to the anhydrous form, whereas those at 10.4, 12.9, 19.3 and 23.6° became the most intense. The final residue at 330 °C was identified as monoclinic  $C2/c$  CuO, also known as tenorite [43].

Taking into account the structural similarities between **1** and **1.ah**, we hypothesized whether the latter compound could be prepared by thermal dehydration of the former. Thus, a crystalline sample of **1** was heated in the oven at 200 °C for 1 h, and immediately afterwards it was analyzed by powder XRD. There was a good agreement in the profile fitting procedure carried out between the experimental spectrum and the cell unit parameters obtained in the single crystal XRD studies (Figure S4), revealing that **1.ah** can be directly obtained by total thermal dehydration of **1**. Cell parameters, the displacement of the sample, the shape of the diffraction maxima, as well as the angular evolution of the half-height width were refined using FULLPROF [44]. Agreement factors of the fitting are summarized in Table S2. Similarly, we tried to elucidate the crystal structure of the partially dehydrated phase by heating single crystals of **1** at 90 °C for 1 h. Unfortunately, despite our efforts, crystals did not preserve their integrity, and we were not able to perform a full single-crystal XRD data acquisition. Figure S5 shows the experimental powder X-Ray diffraction patterns in comparison to those simulated from single crystal data for both compounds **1** and **1.ah**. The good agreement between experimental and simulated patterns indicate the presence of pure crystalline phases in bulk samples.

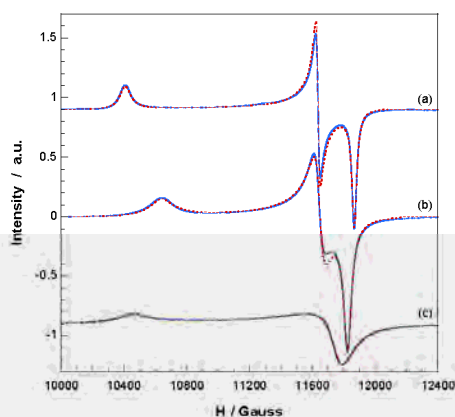
#### 2.4. Reversibility of Thermally Triggered Phase Transformation and EPR Spectroscopy

The reversibility of thermally triggered structural transformations that **1** undergoes and the associated solvatochromism (thermochromism) was studied by XRD (Figure 4). A powdered light blue sample of **1** was heated at 90 °C in an oven and a clear color change to dark blue was observed as a result of modifications in the coordination environment of the Cu(II) center promoted by the thermal evacuation of the first coordination water molecule. When the partially dehydrated phase is exposed to ambient moisture, it reverts to the parent phase **1** upon re-hydration, as evidenced by its color change and the registered powder XRD pattern. As mentioned above, a second sample of **1** was heated to 200 °C, and the anhydrous **1.ah** was obtained. The color change from blue to green arises not only from the removal of coordination water molecules, but also from modifications in the coordination modes of *btec* ligands. In this case, the dehydration is not reversible because no rehydration is observed neither when the solid is exposed to ambient moisture, nor when it is soaked in water.



**Figure 4.** Powder X-ray diffraction patterns and photographs displaying the color of powdered samples of **1** (a) at room temperature, (b) after being heated at 90 °C, (c) after being heated at 90 °C and rehydrated in open air conditions, (d) after being heated at 200 °C. The reversibility of such transformations is also indicated.

These phase transformations and their reversibility were monitored by electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR). X and Q band EPR measurements were carried out at several temperatures in the 4.2–298 K range. The X-band EPR spectra of **1** and the corresponding dehydrated phases exhibit nearly axial symmetries for the g tensor in the  $\Delta M_s = \pm 1$  region, but an appreciable extent of rhombicity can be detected operating at Q-band (Figure 5). The spin Hamiltonian parameters were estimated by comparison of the experimental spectra with those obtained by a computer simulation program working at the second order of the perturbation theory. The best-fit results are represented as dashed lines in Figure 5.



**Figure 5.** Q-band EPR spectra recorded at room temperature on polycrystalline samples of (a) compound **1**, (b) heated at 90 °C and (c) heated at 200 °C.

The main components of the  $g$  tensor for **1** are  $g_1 = 2.338$ ,  $g_2 = 2.091$  and  $g_3 = 2.051$  ( $g_{II} = 2.338$ ,  $g_{\perp} = 2.071$ ,  $\langle g \rangle = 2.160$ ). These values are typical of Cu(II) ions in distorted octahedral environment in good agreement with the structural characteristics of the CuNO<sub>5</sub> chromophore. In addition, the lowest  $g$  value deviates appreciably from the free electron value ( $g_e = 2.0023$ ), indicating a  $d_{x^2-y^2}$  ground state which corresponds to that expected for an axially elongated octahedral Cu(II) ion [45].

After heating a sample of **1** at 90 °C, the spectrum continues displaying a single and well-defined signal, with rhombic  $g$  values of  $g_1 = 2.287$ ,  $g_2 = 2.090$  and  $g_3 = 2.058$  ( $g_{II} = 2.287$ ,  $g_{\perp} = 2.074$ ,  $\langle g \rangle = 2.145$ ). The reduction of  $g_{II}$  is in good agreement with the loss of the water molecule in apical position. As the axial field is removed, the copper ion attracts the equatorial ligands more strongly, the  $d_{x^2-y^2}$  orbital becomes more antibonding and the  $g_{II}$  value decreases [46]. It must be taken into account that, for systems with similar covalence degree, the  $g$  values depend mainly on the energy of the d-d transitions, following these Equations:

$$g_{II} = g_e - \frac{8K_{II}^2\lambda_0}{\Delta_1} \quad (1)$$

$$g_{\perp} = g_e - \frac{2K_{\perp}^2\lambda_0}{\Delta_2} \quad (2)$$

where  $\lambda_0$  is the free ion spin-orbit coupling constant ( $\lambda_0 = -830 \text{ cm}^{-1}$  for Cu<sup>2+</sup>),  $K_{II}$  and  $K_{\perp}$  are the covalence factors, and  $\Delta_1$  and  $\Delta_2$  are the energies of the  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  and  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  transitions, respectively [47]. Diffuse reflectance UV-Vis spectra (Figure S6) showed that the center of gravity of the d-d transitions shift to higher energies when the first water molecule is removed. This effect can be visually observed in its color change (from a lighter to a darker blue) and it is in good agreement with the decrease of the  $\langle g \rangle$  value.

When the sample is heated at 200 °C, **1.ah** is obtained, and thus, a new EPR signal is registered showing different  $g$  values:  $g_1 = 2.327$ ,  $g_2 = 2.075$  and  $g_3 = 2.069$  ( $g_{II} = 2.327$ ,  $g_{\perp} = 2.072$ ,  $\langle g \rangle = 2.157$ ). The relative increase of the  $g_{II}$  component implies that the loss of the second water molecule is accompanied by changes in the coordination of the Cu(II) ions, which results in a slight increase of the equatorial distances [46]. This is in good agreement with the crystallographic data. In addition, it is worth noting that the Cu(II) hyperfine lines could not be resolved in any of these compounds and therefore extensive magnetic exchange is present in all of them. However, the  $G$  parameters, which are

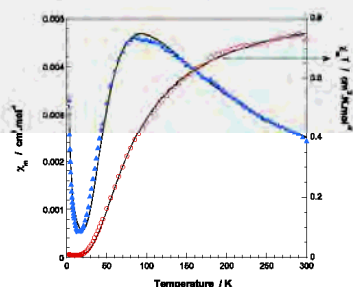


in the range 3.8–4.8, indicate that the local tetragonal axes of the molecules are aligned parallel or only slightly misaligned [45]. Therefore, it can be assumed that the calculated  $g$  values correspond to the molecular tensors and adequately reflect the characteristics of the environment of the  $\text{Cu}^{2+}$  ions in each compound. Moreover, the EPR spectra of compound **1** and the dehydrated phase at  $90^\circ\text{C}$  remain practically unchanged over the temperature range 4.2–298 K, so the magnetic interactions should be of small magnitude in both compounds. On the contrary, the intensity of the EPR signal of compound **1.a.h** decrease below 90 K, indicating that moderate antiferromagnetic exchange is operative between the copper(II) ions of the dimeric entity. Thus, temperature dependent magnetic measurements were carried out.

The magnetic susceptibility ( $\chi_m$ ) of **1** reveals a Curie-Weiss behavior for the whole temperature range analyzed and the fit of the data to the corresponding expression leads to  $C_m$  and  $\theta$  values of  $0.44\text{ cm}^3\text{K/mol}$  and  $-0.2\text{ K}$ , respectively (Figure S7). Conversely, temperature-dependent susceptibility data registered for **1.a.h** displays a maximum at ca. 90 K and decreases to 15 K upon cooling. Below this temperature, there is a drastic increase in magnetic susceptibility as the temperature decreases. The room temperature magnetic moment ( $\chi_m T = 0.73\text{ cm}^3\text{K/mol}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3.42\text{ BM}$ ) is considerably lower than that expected for two magnetically isolated copper (II) ions with  $g=2.16$  ( $\chi_m T = 0.87\text{ cm}^3\text{K/mol}$ ,  $\mu_{\text{eff}} = 3.74\text{ MB}$ ). The  $\chi_m T$  curve continuously decreases when cooling, until it almost vanishes at very low temperatures. These features are consistent with moderately strong antiferromagnetic exchange between the Cu(II) ions within the dimer. The behavior below 15 K could be explained by the presence of a small amount of monomeric Cu(II) species. According to these observations, the experimental data can be well fitted to the Bleaney and Bowers equation for a dinuclear Cu(II) complex [48] modified with an additional term to take into account the presence of non-coupled Cu(II) impurities following a simple Curie law with the same  $g$  factor:

$$\chi_m = \frac{(1-\rho)Ng^2\beta^2}{kT(3 + 3\exp(-J/kT))} + \frac{\rho Ng^2\beta^2}{4kT} \quad (3)$$

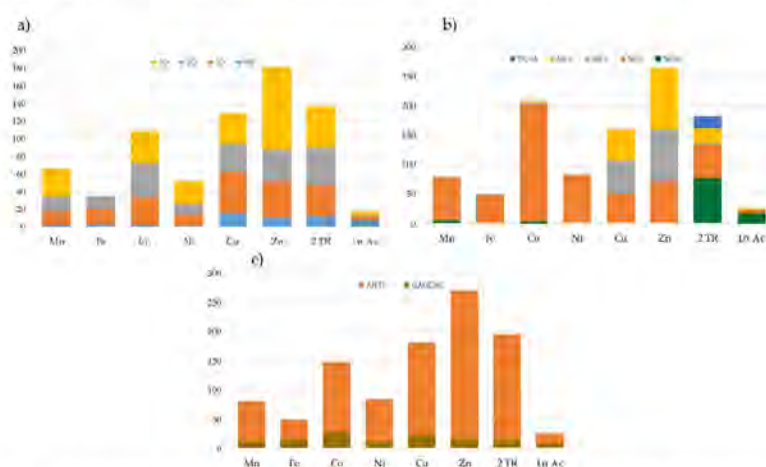
where the singlet-triplet energy gap ( $2J$ ) is defined by the Hamiltonian  $H = -2J \cdot S_1 \cdot S_2$  ( $S_1 = S_2 = 1/2$ ),  $\rho$  is the percent of non-coupled component and other symbols have their usual meanings. A good fit to the data (solid lines in Figure 6) was obtained when  $g = 2.16$ ,  $J = -52.4\text{ cm}^{-1}$ , and  $\rho = 0.013$ , with an error  $R = 2.4 \times 10^{-4}$ . According to the topology of the Cu...Cu dimeric entities in **1.a.h**, different exchange pathways must be taken into account: (i) two axial-equatorial monatomic carboxylate oxygen bridges, (ii) two carboxylate bridges in *syn-syn* mode. It is well known that axial-equatorial bridging modes between  $\text{Cu}^{2+}$  ions provide weak spin communication between magnetic  $d_{x^2-y^2}$  orbitals, thus the observed  $J$  value can be mainly assigned to the *syn-syn* bridges [49].



**Figure 6.** Thermal evolution of  $\chi_m$  (blue triangles) and  $\chi_m T$  product (red circles) for **1.a.h**. The solid line corresponds to the best theoretical fit (see text for the details).

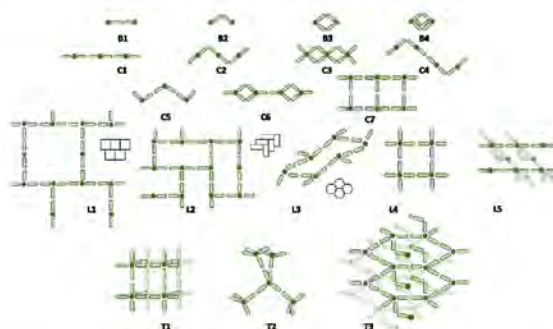
### 2.5. Topological Study of the *bpa* Ligand

Although it exhibits limited coordination modes (monodentate or ambidentate), the *bpa* ligand usually acts as linker of metal centers leading to extended structures with very different topologies. An exhaustive bibliographic search in the Cambridge Crystallographic Database (CSD) [50] of structures containing transition metal ions, lanthanides and actinides provided us with a set of 1197 structures in which the *bpa* ligand plays a bridging role between metal centers. Figure 7 shows the general distribution of these structures according to their dimensionality (Figure 7a), the coordination number of the metal centers (Figure 7b), and the conformation of the ligand (Figure 7c). It must be highlighted that most of the structures found in the database are combinations of the *bpa* ligand with first row transition metals in a hexacoordinated environment, and only a few examples belong to the families of 4d and 4f/5f metals. In all cases, the *anti* conformation of the *bpa* is clearly predominant over the *gauche* form (for representations of the extreme conformations see Figure S8).



**Figure 7.** (a) Graphical representation of the number of structures with different dimensionalities (0D, 1D, 2D and 3D) containing *bpa* as a bridge between the different metal centers; (b) Graphical representation of the number of structures with different coordination environments (NC < 4, NC4, NC5, NC6, NC > 6) containing *bpa* as a bridge between the different metal centers; (c) Graphical representation of the number of structures with different conformational states (*anti* and *gauche*) containing *bpa* as a bridge between the different metal centers.

Close inspection of the crystal structures showed four different ways in which the *bpa* ligand could contribute to the final dimensionality of the network. Beginning from the most frequent forms, these are: (i) zero connector or bridge (B); (ii) mono-dimensional connector or linear chain (C); (iii) bi-dimensional connector or layers (L); and (iv) three-dimensional network (T). These modes were classified according to their topology as displayed in Figure 8. Additionally, Table 5 compiles the number of structures of each possible topology, together with a brief description and a representative example for each case. The *bpa* ligand in both compounds **1** and **1.ah** reported in this work acts as a B1 linker, which increases the dimensionality of Cu(II)-btec systems from 1D to 2D for **1** and from 2D to 3D for **1.ah**.



**Figure 8.** Schematic representation of the different topologies found in the CSD database for all the coordination compounds based on the *bpa* ligand.

**Table 5.** Number of structures (No.) belonging to each kind of topology found in the CSD database for all the coordination compounds based on the *bpa* ligand, together with a short description and a representative example for each one.

Topology	No.	Description	CSD Refcode
<b>B</b>	<b>234</b>	<b>0D</b>	
B1	205	<i>Bpa</i> bridge ( <i>anti</i> ) between 2 metal centers	JUMPUC [51]
B2	6	<i>Bpa</i> bridge ( <i>gauche</i> ) between 2 metal centers	UKIBIA [52]
B3	11	Double <i>bpa</i> bridge ( <i>gauche</i> )	WAFTEC [53]
B4	1	Triple <i>bpa</i> bridge ( <i>gauche</i> )	AGACER [54]
Bn(X)	11	<i>Bpa</i> bridge ( <i>anti</i> o <i>gauche</i> ) between X metal centers	LELMUL [55]
<b>C</b>	<b>450</b>	<b>1D</b>	
C1	251	<i>Bpa</i> chain ( <i>anti</i> )	LADQOW [56]
C2	25	Zig-zag de <i>bpa</i> chain ( <i>gauche</i> )	WUJLUI [57]
C3	25	Double <i>bpa</i> bridge chain ( <i>gauche</i> )	TEJYUC [58]
C4	11	Alternated zig-zag <i>bpa</i> chain ( <i>gauche</i> and <i>anti</i> )	ISIKIE [59]
C5	118	Zig-zag <i>bpa</i> chain ( <i>anti</i> )	DAQFAC [60]
C6	5	<i>Bpa</i> chain ( <i>anti</i> ) and double <i>bpa</i> bridge ( <i>gauche</i> )	POGLEC [61]
C7	15	Stairs <i>bpa</i> ( <i>anti</i> )	NAMTOK [62]
<b>L</b>	<b>22</b>	<b>2D</b>	
L1	1	Brick <i>bpa</i> layer ( <i>anti</i> )	XOLCOR [63]
L2	6	Herringbone <i>bpa</i> layer ( <i>anti</i> )	NUHLOS [64]
L3	1	Corrugated hexagonal <i>bpa</i> layer ( <i>anti</i> )	TUBBAV [65]
L4	11	Square <i>bpa</i> layer ( <i>anti</i> )	PAKSOK [66]
L5	6	Linear <i>bpa</i> layer ( <i>anti</i> ) connected by <i>bpa</i> bridge ( <i>anti</i> or <i>gauche</i> )	NAMSEZ [62]
<b>T</b>	<b>12</b>	<b>3D</b>	
T1	6	Cubic <i>bpa</i> structure ( <i>anti</i> )	IDAJUS [67]
T2	3	Diamond like <i>bpa</i> structure ( <i>anti</i> )	HUWDEJ [68]
T3	4	Complex structure of <i>bpa</i> layers ( <i>anti</i> ) connected by <i>bpa</i> ( <i>gauche</i> )	VAKDIX [69]

### 3. Experimental

#### 3.1. Materials and Methods

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources without further purification. The reactants 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (*bpa*), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (*H<sub>4</sub>btec*) and copper(II) nitrate 2.5 hydrate 99%, and the solvent *N,N*-dimethylformamide (DMF) 99.8% were purchased from Sigma-Aldrich, (Madrid, Spain) whereas nitric acid 65% (HNO<sub>3</sub>) was purchased from Panreac (Barcelona, Spain).

The FT-IR spectra were collected as KBr pellets (1%w of sample) on a Shimadzu FTIR-8400S spectrophotometer (Shimadzu, Kyoto, Japan) at room temperature in the 400–4000 cm<sup>-1</sup> range. The thermogravimetric analysis (TG/DTA) was performed from room temperature to 600 °C at a rate of 5 °C min<sup>-1</sup> on a SDT 2960 DSC-TGA NETZSCH STA 449F3 instrument (Netzsch-Geräte GmbH, Barcelona, Spain). The carbon, hydrogen and nitrogen contents were determined on a Euro EA 3000 CHN Elemental Analyzer (EuroVector, Milan, Italy). Thermodiffractometric (TDX) analysis was carried out in a Bruker D8 Advanced Theta-Theta diffractometer (Bruker, Madison, WI, USA) equipped with CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) and HTK2000 Chamber with a Pt sample holder. The patterns were recorded from room temperature to 500 °C at steps of 15 °C every 10 min. Diffuse Reflectance studies were performed on a UV-Vis-NIR Varian Cary 500 spectrophotometer (Varian, Palo Alto, CA, USA). X-band EPR measurements were registered on a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer equipped with a super-high-Q resonator ER-4123-SHQ (Bruker, Karlsruhe, Germany) and standard Oxford low-temperature devices. For Q-band studies, EPR spectra were recorded on a Bruker EMX system equipped with an ER-510-QT resonator (Bruker, Karlsruhe, Germany). The magnetic field was calibrated by a NMR probe and the frequency inside the cavity was determined with a Hewlett Packard 5352B microwave frequency counter (Palo Alto, CA, USA). Computer simulation: WINEPR-Simfonia, version 1.5, Bruker Analytische Messtechnik GmbH (Bruker, Karlsruhe, Germany). Temperature-dependent magnetic measurements were performed between 3 and 300 K with an applied field of 0.1T using a commercial MPMS3 SQUID magnetometer (Quantum Design, San Diego, CA, USA). The experimental susceptibilities were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms by using Pascal tables [70].

#### 3.2. Synthesis of [Cu<sub>2</sub>(*bpa*)(*btec*)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]*n* (**1**) and [Cu<sub>2</sub>(*bpa*)(*btec*)]*n* (**1.ah**)

Solid 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (0.25 mmol) dissolved in DMF (10 mL) was added to a blue aqueous solution (10 mL) of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.40 mmol) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (0.20 mmol). The resulting mixture was transferred to a 100 mL CEM MARS5 XP-1500 plus microwave vessel and heated at 140 °C (800 W) for 1 h under autogenous pressure. After cooling down to room temperature, a mixture of blue prismatic crystals of [Cu<sub>2</sub>(*bpa*)(*btec*)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]*n* (**1**) and a few green prismatic crystals of [Cu<sub>2</sub>(*bpa*)(*btec*)]*n* (**1.ah**) were obtained. Crystals were separated manually under optical microscope. Yield for **1**: 100 mg, 79.25% based on Cu. Elemental analysis calc. for C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Cu<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (**1**): C, 41.06; H, 5.01; N, 4.35. Found: C, 41.60; H, 4.53; N, 4.94. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3430 (m), 3082(m), 1620(s), 1600(s) 1580(s), 1490(m), 1410 (m), 1360(s), 890(m), 800(m), 770(m), 650(m). Compound **1.ah** can be obtained as a pure phase by heating **1** in an oven at 200 °C for 1h. Elemental analysis calc. for C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>CuNO<sub>4</sub> (**1.ah**): C, 47.06; H, 2.51; N, 4.99. Found: C, 46.90; H, 2.22; N, 5.11. FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3371(m), 1625(s), 1605(s), 1584(m), 1505 (w), 1462(m), 1359(s), 857(m), 836(m), 754(m), 672(m).

#### 3.3. Single-Crystal X-Ray Diffraction

Single crystals of **1** and **1.ah** with dimensions given in Table 6 were selected under polarizing microscope and mounted on a MicroMounts™ (MiTeGen, LLC, Ithaca, NY, USA). Intensity data were collected at 150 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer equipped with Cu-K $\alpha$  (1.54184 Å) radiation and Atlas CCD detector (Agilent, Santa Clara, California, USA). Data frames were processed (unit cell determination, multi-scan absorption correction, intensity data

integration and correction for Lorentz and polarization effects) using the CrysAlis Pro software package [71]. The structures were solved using OLEX2 [72] and refined by full-matrix least-squares based on  $F^2$  with SHELXL-2014/6 [73] as integrated in WinGX [74]. Thermal vibrations were treated anisotropically for heavy atoms. Hydrogen atoms of the organic ligands were placed in calculated positions and refined using a riding model with standard SHELXL parameters, except for those belonging to water molecules, which were located in the Fourier maps and O–H bond lengths manually restrained to 0.84(2) Å (DFIX). Details of crystal data and some features of the structural refinements are reported in Table 6. CCDC 1910260 (**1**) and 1910261 (**1.ah**) contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Table 6. Parameters of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **1.ah**.

	<b>1</b>	<b>1.ah</b>
Formula	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
FW (g mol <sup>-1</sup> )	633.49	280.72
Crystal System.	Triclinic	Triclinic
Space Group (n°)	P-1, (2)	P-1, (2)
a (Å)	7.2481(11)	5.6282(5)
b (Å)	9.2514(11)	8.6560(5)
c (Å)	9.8569(14)	10.0512(8)
α (°)	115.68(1)	95.739(6)
β (°)	97.80(1)	97.168(7)
γ (°)	96.80(1)	96.154(6)
V(Å <sup>3</sup> )	578.4(1)	479.84(6)
Z	1	1
F (000)	322	282
μ (mm <sup>-1</sup> )	2.926	3.273
ρ <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.819	1.943
Crystal Size, mm	0.05 × 0.04 × 0.03	0.12 × 0.07 × 0.06
Limiting Indices	-8 ≤ h ≤ 8 -10 ≤ k ≤ 10 -11 ≤ l ≤ 7	-6 ≤ h ≤ 6 -10 ≤ k ≤ 6 -11 ≤ l ≤ 11
Reflections Collected	3163,	3185
Unique (R <sub>int</sub> )	1831 (0.042)	1693 (0.049)
Observed [I > 2σ(I)] <sup>a</sup>	1560	1527
Parameters/Restraints	188/4	154/0
R(F)/wR(F <sup>2</sup> ) [I > 2σ(I)] <sup>a</sup>	0.062/0.159	0.083/0.238
R(F)/wR(F <sup>2</sup> ) (all data) <sup>a</sup>	0.071/0.168	0.088/0.241
Goodness of Fit on F <sup>2</sup>	1.064	1.230
L. Diff. Peak and Hole (e Å <sup>-3</sup> )	1.194, -1.200	1.656, -1.082

$$^a R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, wR^2 = \sqrt{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2}$$

#### 4. Conclusions

The thermally triggered phase transition of the coordination polymer [Cu<sub>2</sub>(bpa)(btec)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (**1**) (bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, btec = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylate) was analyzed in this work. The title compound, which involves the combination of a pyridinic and a polycarboxylic ligand, was prepared by microwave-assisted synthesis and presents a bidimensional covalent structure formed by isolated Cu(II) centers linked through organic ligands, as demonstrated by single-crystal X-ray diffraction studies. Variable-temperature powder X-ray diffraction revealed that **1** undergoes two sequential phase transformations upon gradual removal of coordination water molecules. These transformations involve thermochromism (from blue to green) as a result of modifications in the coordination sphere of Cu(II) centers. The loss of the first water molecule was found to be reversible, whereas the anhydrous form cannot revert to any of its parent phases by rehydration. Full dehydration

leads to the anhydrous structure  $[\text{Cu}_2(\text{bpa})(\text{btec})]_n$  (**1.ah**), which displays copper(II) dimers produced by changes in the coordination modes of the *btec* ligands and increases the dimensionality, from 2D to 3D, in comparison with the parent hydrated **1**. Variable temperature electronic paramagnetic resonance spectra are in good agreement with these transformations and magnetic susceptibility measurements conclude that there is a moderately strong antiferromagnetic exchange between the two Cu(II) ions within the dimeric entities in **1.ah**. Finally, making use of the Cambridge Structural Database, all the structures containing the *bpa* ligand (>1000 entries) were analyzed and classified into 17 different topologies according to the role of the ligand.

**Supplementary Materials:** The following are available online at <http://www.mdpi.com/1420-3049/24/9/1840/s1>, infrared spectra (IR), ORTEP views of asymmetric units of **1** and **1.ah**, XRD profile fitting for **1** heated at 200 °C, comparison between experimental and calculated PXRD patterns for **1** and **1ah**, diffuse reflectance spectra, magnetic susceptibility of **1**.

**Author Contributions:** E.S.L. synthesized the title compound and performed its physicochemical characterization in close collaboration with L.B.-G.; J.M.G.-Z. solved the single-crystal X-ray diffraction structures; L.L. was in charge of EPR and magnetic susceptibility studies; L.B.-G. and B.A. prepared the manuscript; J.M.G.-Z. and M.I.A. conceived the work and acted as scientific coordinators.

**Funding:** This research was funded by Ministerio de Economía y Competitividad (award No. MAT2016-76739-R, AEI/FEDER, UE), Gobierno Vasco (PIBA 2018-59) and UPV/EHU (GIU 17/050). L.B.G. thanks the UPV/EHU for her PhD grant.

**Acknowledgments:** Technical and human support provided by SGIker (UPV/EHU) is gratefully acknowledged.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Zheng, Y.; Zheng, S.; Xue, H.; Pang, H. Metal-Organic Frameworks/Graphene-Based Materials: Preparations and Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1804950. [[CrossRef](#)]
2. Wu, J.; Xu, F.; Li, S.; Ma, P.; Zhang, X.; Liu, Q.; Fu, R.; Wu, D. Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-Specific Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *31*, 1802922. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
3. Farha, O.K.; Hupp, J.T. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal-Organic Framework Materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166–1175. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Liu, D.; Zou, D.; Zhu, H.; Zhang, J. Mesoporous Metal-Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Emerging Applications. *Small* **2018**, *14*, e1801454. [[CrossRef](#)]
5. Ma, L.; Abney, C.; Lin, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1248–1256. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
6. Li, B.; Wen, H.-M.; Chen, B.; Cui, Y.; Qian, G.; Zhou, W. Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8819–8860. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Bhanja, P.; Modak, A.; Bhaumik, A. Porous Organic Polymers for CO<sub>2</sub> Storage and Conversion Reactions. *ChemCatChem* **2018**, *11*, 244–257. [[CrossRef](#)]
8. Sosa, J.; Bennett, T.; Nelms, K.; Liu, B.; Tovar, R.; Liu, Y. Metal-organic framework hybrid materials and their applications. *Crystals* **2018**, *8*, 325. [[CrossRef](#)]
9. Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **1999**, *402*, 276–279. [[CrossRef](#)]
10. Farha, O.K.; Oezguer Yazaydin, A.; Eryazici, I.; Malliakas, C.D.; Hauser, B.G.; Kanatzidis, M.G.; Nguyen, S.B.T.; Snurr, R.Q.; Hupp, J.T. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 944–948. [[CrossRef](#)]
11. Hillman, F.; Brito, J.; Jeong, H.K. Rapid One-Pot Microwave Synthesis of Mixed-Linker Hybrid Zeolitic-Imidazolate Framework Membranes for Tunable Gas Separations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 5586–5593. [[CrossRef](#)]
12. Adatoz, E.; Avci, A.K.; Keskin, S. Opportunities and challenges of MOF-based membranes in gas separations. *Sep. Purif. Technol.* **2015**, *152*, 207–237. [[CrossRef](#)]
13. Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D.S.; Clancy, Y.L.; Lobkovsky, E.B.; Yaghi, O.M.; Dai, S. A microporous metal-organic framework for gas-chromatographic separation of alkanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390–1393. [[CrossRef](#)]

14. Gao, X.; Zhai, M.; Guan, W.; Liu, J.; Liu, Z.; Damirin, A. Controllable Synthesis of a Smart Multifunctional Nanoscale Metal-Organic Framework for Magnetic Resonance/Optical Imaging and Targeted Drug Delivery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3455–3462. [[CrossRef](#)]
15. Luo, Z.; Wang, R.; Gu, C.; Li, F.; Han, Y.; Li, B.; Liu, J. A metal-organic framework with unusual nanocages: Drug delivery. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *76*, 91–94. [[CrossRef](#)]
16. Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J.F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; et al. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172–178. [[CrossRef](#)]
17. Kreno, L.E.; Leong, K.; Farha, O.K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R.P.; Hupp, J.T. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Chen, B.; Wang, L.; Xiao, Y.; Fronczek, F.R.; Xue, M.; Cui, Y.; Qian, G. A luminescent metal-organic framework with Lewis basic pyridyl sites for the sensing of metal ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 500–503. [[CrossRef](#)]
19. Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061. [[CrossRef](#)]
20. Liu, Y.-Y.; Leus, K.; Sun, Z.; Li, X.; Depauw, H.; Wang, A.; Zhang, J.; Van Der Voort, P. Catalytic oxidative desulfurization of model and real diesel over a molybdenum anchored metal-organic framework. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *277*, 245–252. [[CrossRef](#)]
21. Zhang, C.-L.; Lu, B.-R.; Cao, F.-H.; Wu, Z.-Y.; Zhang, W.; Cong, H.-P.; Yu, S.-H. Electrospun metal-organic framework nanoparticle fibers and their derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Nano Energy* **2019**, *55*, 226–233. [[CrossRef](#)]
22. Fu, C.; Zhou, H.; Tan, L.; Huang, Z.; Wu, Q.; Ren, X.; Ren, J.; Meng, X. Microwave-Activated Mn-Doped Zirconium Metal-Organic Framework Nanocubes for Highly Effective Combination of Microwave Dynamic and Thermal Therapies Against Cancer. *ACS Nano* **2018**, *12*, 2201–2210. [[CrossRef](#)]
23. Rieter, W.J.; Pott, K.M.; Taylor, K.M.L.; Lin, W. Nanoscale Coordination Polymers for Platinum-Based Anticancer Drug Delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11584–11585. [[CrossRef](#)]
24. Stock, N.; Biswas, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933–969. [[CrossRef](#)]
25. Maity, D.K.; Bhattacharya, B.; Mondal, R.; Ghoshal, D. Five diverse bivalent metal coordination polymers based on benzene dicarboxylate and bent dipyrindyl ligands: syntheses, structures, and photoluminescent properties. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8896–8909. [[CrossRef](#)]
26. Haneda, T.; Kawano, M.; Kojima, T.; Fujita, M. Thermo-to-photo-switching of the chromic behavior of salicylideneanilines by inclusion in a porous coordination network. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6643–6645. [[CrossRef](#)]
27. Sun, Q.-Z.; Liu, N.-W.; Pan, J.-Q.; Zhang, B.-G.; Liu, H. Synthesis, structures and magnetic properties of two 2D → 3D entangled Cobalt(II) coordination polymers. *Transit. Met. Chem.* **2017**, *42*, 517–524. [[CrossRef](#)]
28. Kitagawa, S.; Kondo, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739–1753. [[CrossRef](#)]
29. Humby, J.D.; Benson, O.; Smith, G.L.; Argent, S.P.; da Silva, I.; Cheng, Y.; Rudic, S.; Manuel, P.; Frogley, M.D.; Cinque, G.; et al. Host-guest selectivity in a series of isoreticular metal-organic frameworks: Observation of acetylene-to-alkyne and carbon dioxide-to-amide interactions. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1098–1106. [[CrossRef](#)]
30. Southon, P.D.; Liu, L.; Fellows, E.A.; Price, D.J.; Halder, G.J.; Chapman, K.W.; Mobaraki, B.; Murray, K.S.; Letard, J.-F.; Kepert, C.J. Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10998–11009. [[CrossRef](#)]
31. Manna, B.; Desai, A.V.; Ghosh, S.K. Neutral N-donor ligand based flexible metal-organic frameworks. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4060–4072. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Abdollahi, N.; Masoomi, M.Y.; Morsali, A.; Junk, P.C.; Wang, J. Sonochemical synthesis and structural characterization of a new Zn(II) nanoplate metal-organic framework with removal efficiency of Sudan red and Congo red. *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *45*, 50–56. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Chaudhary, A.; Mohammad, A.; Mobin, S.M. Recent Advances in Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation at the Discrete Molecular Level. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2893–2910. [[CrossRef](#)]
34. Neogi, S.; Sen, S.; Bharadwaj, P.K. Single-crystal to single-crystal transformations in metal-organic frameworks. *Met.-Org. Framework Mater* **2014**, 473–522.

35. Chen, L.; Chen, Q.; Wu, M.; Jiang, F.; Hong, M. Controllable Coordination-Driven Self-Assembly: From Discrete Metallocages to Infinite Cage-Based Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 201–210. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Ke, S.-Y.; Wang, C.-C. Water-induced reversible SCSC or solid-state structural transformation in coordination polymers. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8776–8785. [[CrossRef](#)]
37. Duan, Z.; Zhang, Y.; Zhang, B.; Zhu, D. Crystal-to-Crystal Transformation from Antiferromagnetic Chains into a Ferromagnetic Diamondoid Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6934–6935. [[CrossRef](#)]
38. Du, M.; Li, C.-P.; Wu, J.-M.; Guo, J.-H.; Wang, G.-C. Destruction and reconstruction of the robust  $[\text{Cu}_2(\text{OOCR})_4]$  unit during crystal structure transformations between two coordination polymers. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8088–8090. [[CrossRef](#)]
39. Bravo-Garcia, L.; Barandika, G.; Fidalgo-Marijuan, A.; Bazan, B.; Urriaga, M.K.; Lezama, L.; Arriortua, M.I. Thermal and Magnetic Diversity in the Behaviour of the  $\text{CuI}$ -bdc-bpa System: 1D, 2D and Interpenetrated 3D Frameworks. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4783–4791. [[CrossRef](#)]
40. Bravo-Garcia, L.; Barandika, G.; Bazan, B.; Urriaga, M.K.; Arriortua, M.I. Thermal stability of ionic nets with  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions coordinated to di-2-pyridyl ketone: Reversible crystal-to-crystal phase transformation. *Polyhedron* **2015**, *92*, 117–123. [[CrossRef](#)]
41. Lu, Y.; Miller, J.D. Carboxyl Stretching Vibrations of Spontaneously Adsorbed and LB-Transferred Calcium Carboxylates as Determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *256*, 41–52. [[CrossRef](#)]
42. Pinsky, M.; Avnir, D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582. [[CrossRef](#)]
43. Calos, N.J.; Forrester, J.S.; Schaffer, G.B. A Crystallographic Contribution to the Mechanism of a Mechanically Induced Solid State Reaction. *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 273–280. [[CrossRef](#)]
44. Rodríguez-Carvajal, J. FULLPROF: Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV*; Congress of the IUCr: Toulouse, France, 1990; p. 127.
45. Hathaway, B.J.; Billing, D.E. Electronic properties and stereochemistry of mononuclear complexes of the copper(II) ion. *Coord. Chem. Rev.* **1970**, *5*, 143–207. [[CrossRef](#)]
46. Hathaway, B.J. Correlation of the electronic properties and stereochemistry of mononuclear  $[\text{CuN}_4-6]$  chromophores. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1196–1199. [[CrossRef](#)]
47. McGarvey, B.R. Electron spin resonance of transition-metal complexes. *Transit. Met. Chem. (N.Y.)* **1966**, *3*, 89–201.
48. Bleaney, B.; Bowers, K.D. Anomalous paramagnetism of copper acetate. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, *214*, 451–465. [[CrossRef](#)]
49. Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. Exchange Coupling in Carboxylato-Bridged Dinuclear Copper(II) Compounds: A Density Functional Study. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 627–637. [[CrossRef](#)]
50. Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 171–179. [[CrossRef](#)]
51. Lin, R.; Fu, Y.; Brock, C.P.; Guarr, T.F. Structural, spectroscopic, and electrochemical investigation of luminescent bimetallic complexes of rhenium(I). *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4346–4353. [[CrossRef](#)]
52. Malaestean, I.L.; Kravtsov, V.C.; Speldrich, M.; Dulcevscaia, G.; Simonov, Y.A.; Lipkowski, J.; Ellern, A.; Baca, S.G.; Kogerler, P. One-Dimensional Coordination Polymers from Hexanuclear Manganese Carboxylate Clusters Featuring a  $\{\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{Mn}^{\text{III}}_2(\mu_4\text{-O})_2\}$  Core and Spacer Linkers. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7764–7772. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Fujita, M.; Nagao, S.; Iida, M.; Ogata, K.; Ogura, K. Palladium(II)-directed assembly of macrocyclic dinuclear complexes composed of  $(\text{en})\text{Pd}_2^+$  and bis(4-pyridyl)-substituted bidentate ligands. Remarkable ability for molecular recognition of electron-rich aromatic guests. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1574–1576. [[CrossRef](#)]
54. Tudor, V.; Marin, G.; Lloret, F.; Kravtsov, V.C.; Simonov, Y.A.; Julve, M.; Andruh, M. New alkoxo-bridged mixed-valence cobalt clusters: Synthesis, crystal structures and magnetic properties. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3446–3452. [[CrossRef](#)]
55. Wang, S.; Xing, H.; Li, Y.; Bai, J.; Pan, Y.; Scheer, M.; You, X. 2D and 3D cadmium(II) coordination polymers from a flexible tripodal ligand of 1,3,5-tris(carboxymethoxy)benzene and bidentate pyridyl-containing ligands with three-, eight- and ten-connected topologies. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3041–3053. [[CrossRef](#)]



56. Ferbinteanu, M.; Marinescu, G.; Roesky, H.W.; Noltemeyer, M.; Schmidt, H.-G.; Andruh, M.  $[\text{Co}(\mu\text{-bpe})(\text{bpe})_2(\text{H}_2\text{O})_2](0.5\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2\text{H}_2\text{O}]_n$ : a transition metal-organo network with a novel supramolecular architecture (bpe = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane). *Polyhedron* **1998**, *18*, 243–248. [[CrossRef](#)]
57. Dalai, S.; Sarathi Mukherjee, P.; Zangrando, E.; Ray Chaudhuri, N. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two new dicyanamide bridged 2D and 1D complexes of Mn(II). *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1185–1189. [[CrossRef](#)]
58. Gunes, B.; Soyulu, H.; Ozbey, S.; Tufan, Y.; Karacan, N. Bis(1,2-di-4-pyridylethane-N:N')cadmium(II) tetracyanonickelate(II) m-xylene solvate. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 2425–2427. [[CrossRef](#)]
59. Wang, C.-C.; Lin, H.-W.; Yang, C.-H.; Liao, C.-H.; Lan, I.-T.; Lee, G.-H. Synthesis and structure of a novel two-dimensional bilayer framework of a  $[\text{M}(\text{C}_5\text{O}_5)(\text{dpe})]$  coordination polymer. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 180–182. [[CrossRef](#)]
60. Wang, Q.-M.; Guo, G.-C.; Mak, T.C.W. A coordination polymer based on twofold interpenetrating three-dimensional four-connected nets of 42638 topology,  $[\text{CuSCN}(\text{bpa})]$  [bpa = 1,2-bis(4-pyridyl)ethane]. *Chem. Commun.* **1999**, 1849–1850. [[CrossRef](#)]
61. Fujita, M.; Kwon, Y.J.; Miyazawa, M.; Ogura, K. One-dimensional coordinate polymer involving heptacoordinate cadmium(II) ions. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1977–1978. [[CrossRef](#)]
62. Hennigar, T.L.; MacQuarrie, D.C.; Losier, P.; Rogers, R.D.; Zaworotko, M.J. Supramolecular isomerism in coordination polymers: conformational freedom of ligands in  $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{ethane})_{1.5}]_n$ . *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 972–973. [[CrossRef](#)]
63. Sun, C.-Y.; Zheng, X.-J.; Li, W.-J.; Wang, M.-W.; Fang, C.-Y. Assembly of supramolecular networks with the inclusion of water chains, cyclic hepta and octa water clusters. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2663–2669. [[CrossRef](#)]
64. Kim, S.H.; Park, B.K.; Song, Y.J.; Yu, S.M.; Koo, H.G.; Kim, E.Y.; Poong, J.I.; Lee, J.H.; Kim, C.; Kim, S.-J.; et al. Construction of crystal structures of metal(II)-benzoates (M = Mn, Ni, Co, Cu, Zn, and Cd) and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane: Effects of metal coordination modes and their catalytic activities. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4119–4126. [[CrossRef](#)]
65. Dias de Souza, N.L.G.; Garcia, H.C.; de Souza, M.C.; Fernandes, A.L.d.A.; Pereira, G.C.; Diniz, R.; de Oliveira, L.F.C. Crystal architectures of copper and zinc metal complexes containing 2-thiophenepropionate and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane building blocks. *J. Mol. Struct.* **2015**, *1085*, 21–27. [[CrossRef](#)]
66. May, L.J.; Shimizu, G.K.H. Mutual structure-directing effects of a non-interpenetrated square grid coordination polymer and its complementary complex anion net. *Chem. Commun.* **2005**, 1270–1272. [[CrossRef](#)]
67. Plater, M.J.; Foreman, M.R.S.J.; Skakle, J.M.S. Synthesis of co-ordination networks from flexible bis-(4-pyridyl) ligands and cadmium salts. *Cryst. Eng.* **2001**, *4*, 293–308. [[CrossRef](#)]
68. Lin, H.; Wu, X.; Maggard, P.A. Ligand-Based Modification of the Structures and Optical Properties of New Silver(I)-Rhenate(VII) Oxide/Organic Hybrid Solids. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11265–11276. [[CrossRef](#)]
69. Dannenbauer, N.; Matthes, P.R.; Mueller-Buschbaum, K. Luminescent coordination polymers for the VIS and NIR range constituting  $\text{LnCl}_3$  and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6529–6540. [[CrossRef](#)]
70. Pascal, P. Magnetochemical researches. *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5–70.
71. *CrysAlis Pro CCD V38.2 and RED*; Oxford Diffraction, Ltd.: Oxford, UK, 2009.
72. Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341. [[CrossRef](#)]
73. Sheldrick, G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2015**, *C71*, 3–8. [[CrossRef](#)]
74. Farrugia, L.J. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838. [[CrossRef](#)]

**Sample Availability:** Samples of the compounds **1** and **1.a** are available from the authors.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## Dehydration for a solid coordination network based on $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(py)}_2\text{C(OH)}_2$ trimers

Laura Bravo-García<sup>\*1</sup>, Gotzone Barandika<sup>2</sup>, Begoña Bazán<sup>1,3</sup>, Miren K. Urtiaga<sup>1</sup>, Luis M. Lezama<sup>2,3</sup> and María I. Arriortua<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Mineralogía y Petrología

<sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

Email: laura.bravo@ehu.eus, gotzone.barandika@ehu.eus, bego.bazan@ehu.eus, karmele.urtiaga@ehu.eus, luis.lezama@ehu.es, maribel.arriortua@ehu.eus

<sup>3</sup>BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands form networks of different dimensionalities.<sup>1</sup> Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened a wide range of applications in fields<sup>2</sup> like gas storage and separation, drug delivery, chemical sensing, heterogeneous catalysis, biomedical imaging and others referred to their host-guest chemistry like water sorption for heat transformation. In this sense, the use of dipyriddy ligands is an effective strategy to produce extended structures. However, this strategy not always results in 3D networks, as occurred in the case herein presented.

A novel compound,  $[\text{Cu}_3((\text{py})_2\text{C(OH)}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**), has been synthesized where  $(\text{py})_2\text{C(OH)}_2$  is the gem-diol of di-2-pyridyl ketone  $((\text{py})_2\text{CO})$ . The dehydrated phase,  $[\text{Cu}_3((\text{py})_2\text{C(OH)}_2)_3]$  (**2**), has been obtained after a heating treatment. Both crystal structures consist of trimers constituted by  $\text{Cu}^{\text{II}}$  metal ions connected by the gem-diol bridging ligands. Hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions are responsible for the 3D packing of these trimers. Thermal and magnetic properties have been measured for **1**, by means of X-ray thermogravimetry (TG), X-ray thermodiffraction (TDX), and electron paramagnetic resonance (EPR).

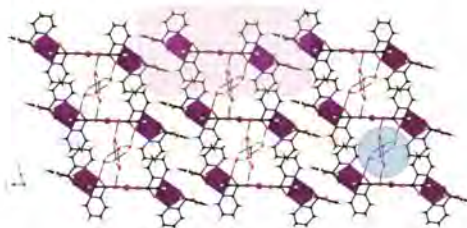



Figure 1: Compound  $[\text{Cu}_3((\text{py})_2\text{C(OH)}_2)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

### References

1. M. Li, D. Li, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1343-1370
2. C. Wang, D. Liu, and W. Lin., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13222-13234.

### Acknowledgments


This work was supported by the "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R), the "Gobierno Vasco" (Basque University System Research Groups, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI11/15). The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). The technical and human support provided by SGiker (EHU/UPV) is gratefully acknowledged. L. Bravo thanks the UPV/EHU for her formation scholarships.



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## DEHYDRATION OF A SOLID COORDINATION NETWORK BASED ON $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-(py)}_2\text{C(OH)}_2$ TRIMERS



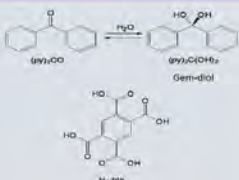
Laura Bravo-García <sup>1</sup>, Gotzone Barandika <sup>2</sup>, Begoña Bazán <sup>1,3</sup>, Miren K. Urriaga <sup>1</sup>, Luis M. Lezama <sup>2,3</sup> and María I. Arriortua <sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Mineralogía y Petrología, <sup>2</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain. <sup>3</sup>BCMaterials. Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea. Edificio 500-Planta 1. 48160. Derio, Spain.

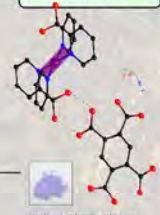
### INTRODUCTION

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands can form networks of different dimensionalities.[1] Their structural features have opened a wide range of applications in fields [2] like gas storage and separation, drug delivery, chemical sensing, heterogeneous catalysis, biomedical imaging and others referred to their host-guest chemistry like water sorption for heat transformation. In this sense, the use of dipyrilid ligands is an effective strategy to produce extended structures. However, this strategy not always results in 3D networks, as occurred in the case herein presented.

A novel compound,  $[\text{Cu}_3(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**), has been synthesized from compound  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_2[(\text{H}_2\text{bta})]$  [3], where  $(\text{py})_2\text{C(OH)}_2$  is the gem-diol of di-2-pyridyl ketone ((py) CO) and  $\text{H}_2\text{Bta}$  is 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. Additionally the dehydrated phase,  $[\text{Cu}_3(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_n$  (**1-deh.**), has been obtained after a heating treatment.

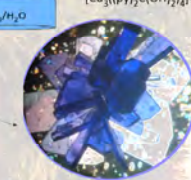


### SYNTHESIS



$[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_2[(\text{H}_2\text{bta})]$

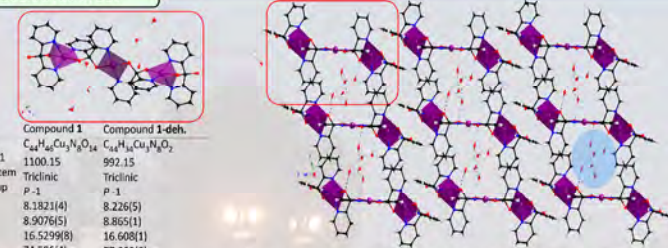
Compound  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_2[(\text{H}_2\text{bta})]$  was previously synthesized under heating and stirring during 24 h.[3] Afterwards, the purple powdered sample was dissolved in a basic aqueous solution ( $\text{NH}_3(25\%)/\text{H}_2\text{O}$ ).



Compound **1**  
 $[\text{Cu}_3(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

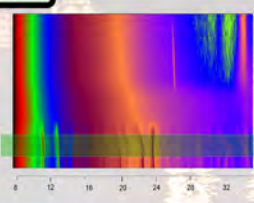
### CRYSTALLOGRAPHIC STUDY

	Compound <b>1</b>	Compound <b>1-deh.</b>
Formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{44}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_{14}$	$\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Cu}_3\text{N}_6\text{O}_2$
FW, g mol <sup>-1</sup>	1100.15	992.15
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> - 1	<i>P</i> - 1
a, Å	8.1821(4)	8.226(5)
b, Å	8.9076(5)	8.865(1)
c, Å	16.5299(8)	16.608(1)
$\alpha$ , °	74.586(4)	77.002(8)
$\beta$ , °	88.111(4)	87.246(5)
$\gamma$ , °	80.684(4)	80.149(7)
V, Å <sup>3</sup>	1146.1(1)	1162.7(2)
Z	1	1
Final R index	R=0.0565	R=0.0475
$wR$	$wR=0.1337$	$wR=0.1226$

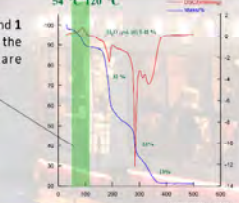


Both crystal structures consist of  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -trimers. Two of them are pentacoordinated, whereas the central one is tetraordinated. Hydrogen bonding interactions are responsible for the 3D packing of these trimers.

### THERMAL ANALYSIS

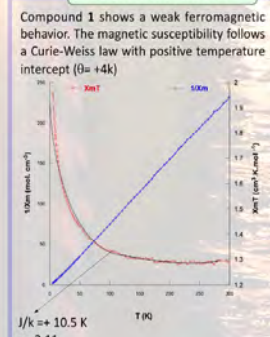


After heating compound **1** during 24 h at 74 °C the solvent molecules are removed.



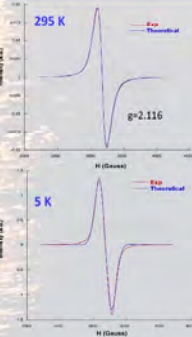
### MAGNETISM AND EPR

Compound **1** shows a weak ferromagnetic behavior. The magnetic susceptibility follows a Curie-Weiss law with positive temperature intercept ( $\theta = +4\text{K}$ )



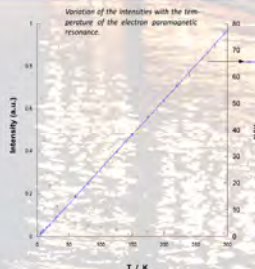
$J/k = +10.5\text{ K}$   
 $g = 2.11$

The isotropic signal suggested a coupling among  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ions with different orientations. At 295 K the signal can be fitted with a 66 % lorentzian contribution and 33 % Gaussian, which suggests a not totally effective exchange through the orbitals. The g value is about 2.116 that indicates the unpaired electrons in a  $d^x^2-y^2$  orbital.



At 5 K the Gaussian contribution rise up to 92 % indicating strong increase of the dipolar coupling due to the net contraction.

Variation of the intensity with the temperature of the electron paramagnetic resonance.



The electron paramagnetic resonance confirm the weak ferromagnetic behavior of compound **1**.

### CONCLUSIONS


The combination of  $(\text{py})_2\text{CO}$  with  $\text{H}_2\text{Bta}$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}$  produces a ionic precursor compound,  $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_2[(\text{H}_2\text{bta})]$ . Using this precursor,  $[\text{Cu}_3(\text{py})_2\text{C(OH)}_2]_n \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and its dehydrated phase (**1-deh.**) have been synthesized. The magnetic properties suggest a weak ferromagnetic behavior confirmed by EPR.

### REFERENCES

- M. Li, D. Li, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, Chem. Rev., 2014, 114, 1343-1370.
- C. Wang, D. Liu, W. Lin, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 13222-13234.
- L. Bravo-García, G. Barandika, B. Bazán, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, Polyhedron 2015, 117-123.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R), the "Gobierno Vasco" (Basque University System Research Groups, IT-630-13) and UPV/EHU (UF111/15). The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). The technical and human support provided by SGiker (EHU/UPV) is gratefully acknowledged. L. Bravo thanks the UPV/EHU for her formation scholarships.



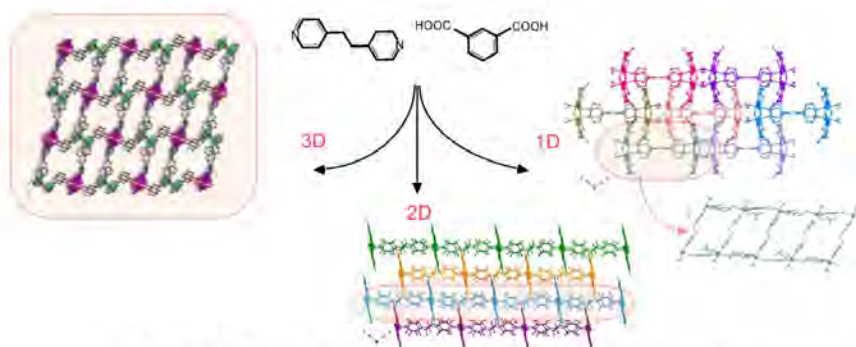
### Versatility of 1,2-di(4-pyridil) ethane (bpa) and isophthalic ligands forming 1D, 2D and 3D networks.

Laura Bravo<sup>a</sup>, Gotzone Barandika<sup>b</sup>, Begoña Bazán<sup>a,c</sup>, Miren Karmele Urriaga<sup>a</sup>, Maria Isabel Arriortua<sup>a,c</sup>.

<sup>a</sup> Mineralogy and Petrology Department, <sup>b</sup> Inorganic Chemistry Department, Faculty of Science and Technology, University of the Basque Country (UPV/EHU), 48940, Leioa, Spain. <sup>c</sup> BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain. [E-mail:laura.bravo@ehu.eus](mailto:laura.bravo@ehu.eus)

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands form networks of different dimensionalities.[1] Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened a wide range of applications in fields [2] like gas storage and separation, drug delivery, chemical sensing, heterogeneous catalysis, biomedical imaging and others referred to their host-guest chemistry, like water sorption for heat transformation. Thus, the use of dipyriddy in combination with carboxylic ligands is an effective strategy to produce extended structures.

In this sense, three novel compound of different dimensionalities have been synthesized with Cu<sup>II</sup>, isophthalic acid and bpa. The crystalline structure of these compounds differs drastically, since the first compound consists on double chains linked with hydrogen bounds (1D), the second one exhibits layer (2D), and the last one consists of interpenetrated networks (3D) (fig. 1).



**Figure 1:** Three novel compounds of different dimensionalities:  $[\text{Cu}_2(\text{ipa})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{DMF}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**) 1D;  $[\text{Cu}_6(\text{ipa})_6(\text{bpa})_2 \cdot \text{DMF}] \cdot 9\text{DMF}$  (**2**) 2D;  $[\text{Cu}_8(\text{ipa})_4(\text{bpa})_2 \cdot \text{DMF}] \cdot \text{DMF}$  (**3**) 3D.

#### References.

1. M. Li, D. Li, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* (2014), **114**, 1343-1370.
2. C. Wang, D. Liu and W. Lin., *J. Am. Chem. Soc.* (2013), **135**, 13222-13234.

**Acknowledgments:** This work was supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R), the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Groups, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI11/15). The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). The technical and human support provided by SGIker (UPV/EHU) is gratefully acknowledged. L. Bravo thanks the UPV/EHU for her formation scholarships.

**Keywords:** Solid coordination networks, crystal structure, synthesis conditions



## Versatility of 1,2-di(4-pyridil) ethane (bpa) and isophthalic acid (ipa) ligands forming 1D, 2D and 3D networks



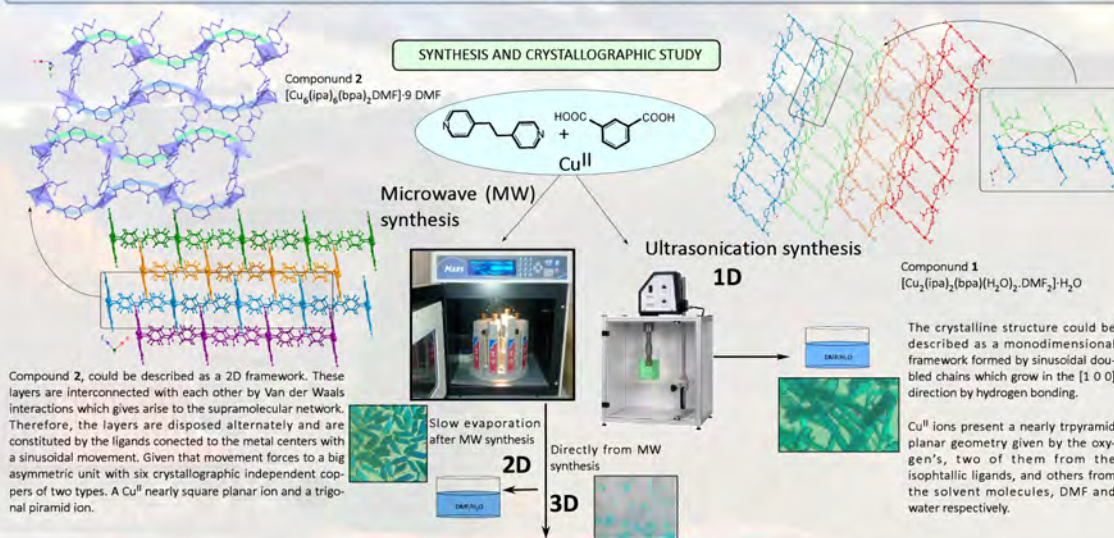
Laura Bravo-García<sup>\* 1</sup>, Gotzone Barandika<sup>2</sup>, Begoña Bazán<sup>1,3</sup>, Miren K. Urtiaga<sup>1</sup>, Luis M. Lezama<sup>2,3</sup> and María I. Arriortua<sup>1,3</sup>.

<sup>1</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, <sup>2</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, <sup>3</sup> BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain.

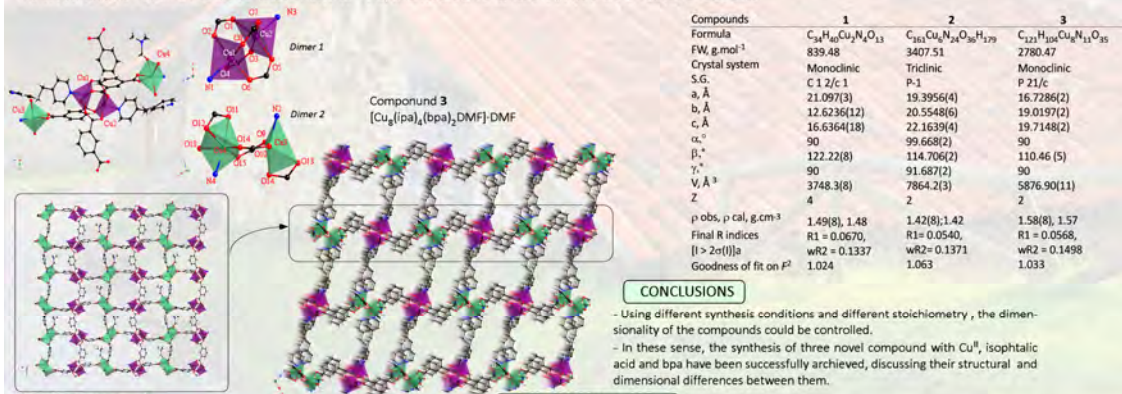
### INTRODUCTION

Materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands form different dimensionalities networks. [1] Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened a wide range of applications in fields like gas storage and separation, drug delivery, chemical sensing, heterogeneous catalysis, biomedical imaging and others referred to their host-guest chemistry [2], like water sorption for heat transformation. Thus, the use of dipyriddy in combination with carboxylic ligands is an effective strategy to produce extended structures.

In this sense, three novel compounds of different dimensionalities have been synthesized with Cu<sup>II</sup>, isophthalic acid and bpa. The crystalline structure of these compounds differs drastically, since the first compound consist on double chains linked by hydrogen bounds (1D), the second one exhibits layer (2D), and the last one consist of interpenetrated networks (3D).



Compound 3 could be described as an interpenetrated three dimensional network. The simplified single network is coordinated to isophthalic ligands with Cu<sup>II</sup> which form layers in the plane (1, 0, 0). In these layers two types of dimers could be highlighted (in purple and green), according to the coordination surroundings of the metal ions. These defined layers grow in the x direction by the coordination of the bpa ligands to the dimmers of the metal ion, giving rise to the structure a 3D dimensionalities. In these context, the first dimer has two pentacoordinated Cu<sup>II</sup> ions, whereas the dimer 2, has one penta and one hexacoordinated ones.



### REFERENCES

1. M. Li, D. Li, M. O'Keefe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 1343-1370.
2. C. Wang, D. Liu, and W. Lin., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 13222-13234.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R), the "Gobierno Vasco" (Basque University System Research Groups, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI11/15). The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). The technical and human support provided by SGiker (EHU/UPV) is gratefully acknowledged. L. Bravo thanks the UPV/EHU for her formation scholarships.

## Synthesis of different Cu<sup>II</sup> networks based on di-2-pyridylketone and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid

Laura Bravo-García<sup>a,\*</sup>, Gotzone Barandika<sup>b,c</sup>, Begoña Bazán<sup>a,c</sup>, M. Karmele Urtiaga<sup>a</sup> and María I. Arriortua<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain

<sup>c</sup> BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain

[laura.bravo@ehu.eus](mailto:laura.bravo@ehu.eus)


The importance of crystal growth in Crystallography is worth noticing, since in some cases the principle of maximum space filling in crystal structures can produce outstanding phenomena like interpenetrated frameworks. On the other hand, in most of the cases, the space filling requirement involves the significant role of solvents in dissolution-started crystallization processes. In fact, in these cases, solvents provide the Van der Waals forces driving the crystal growth, where those little molecules are strategically packed to stabilize the network and also complete coordination spheres around metal ions in solid coordination frameworks. Aspects related to the role of solvents are especially remarkable in porous compounds [1], since their structural features have opened a wide range of applications like drug delivery, host-guest chemistry, biomedical imaging and chemical sensing [2]. However, the crystallization process is highly natural capricious and a minimum variation of the synthesis conditions not always results in the same product, as occurred in the case herein presented.

In this context, two novel compounds have been synthesized, [Cu<sub>3</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]·6H<sub>2</sub>O (**1**) and [Cu<sub>4</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>bta)]·xH<sub>2</sub>O (**2**), from the same precursor [Cu((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>bta), where (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> is the gem-diol of di-2-pyridylketone (py) CO and H<sub>2</sub>bta<sup>2-</sup> is the divalent anion of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta). This work presents the synthetic pathway and the structural characterization of both of them by means of single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy.

### References:

- [1] Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B. & Qian G. (2016) *Accounts of Chemical Research*. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00530.  
[2] Maurin, G., (2015) *Comptes Rendus Chimie* DOI:1631-0748DOI:10.1016/j.crci.2015.07.013.

*Acknowledgements:* This work has been financially supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R), the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Group, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI 11/15) which we gratefully acknowledge. The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). SGlker (UPV/EHU) technical support is gratefully acknowledged. L. Bravo-Garcia thanks the University of the Basque Country (UPV/ EHU) for her formation scholarship.




Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

## Synthesis of different Cu<sup>II</sup> networks based on di-2-pyridylketone (dpk) and 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta)

Laura Bravo-García<sup>a,\*</sup>, Gotzone Barandika<sup>b,c</sup>, Begoña Bazán<sup>a,c</sup>, M. Karnele Urriaga<sup>a</sup> and María I. Arriortua<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Mineralogía y Petrología, <sup>b</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Sarriena S/N 48940, Leioa, Spain, <sup>c</sup>BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain.



E2 EKOES

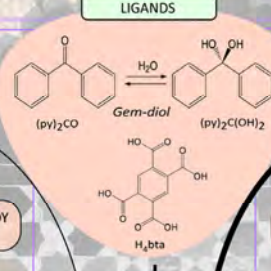
---

### INTRODUCTION

Solid Coordination Frameworks (SCFs) are crystalline materials based on connections between metal ions through different ligands. These materials are typically obtained from 'one-pot' synthesis, hardly ever by post-synthetic modifications. As single crystals are usually isolated for X-ray diffraction analysis, the importance of crystal growth is worth noticing. While in the crystallization process interpenetrated frameworks can be produced, in most of the cases, such as herein presented, the principle of maximum space filling requirement involves the significant role of solvents in solution-started crystallization processes. In fact, in these cases, solvents provide the Van der Waals forces driving the crystal growth, where those little molecules are strategically packed to stabilize the network and also complete coordination spheres around metal ions in SCFs. Aspects related to the role of solvents are especially remarkable in porous compounds [1], since their structural features have opened a wide range of applications like drug delivery, host-guest chemistry, biomedical imaging and chemical sensing [2]. However, the crystallization process is highly natural capricious and a minimum variation of the synthesis conditions not always results in the same product, as occurred in the case herein presented.


In this context, from the same precursor [Cu(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) (1) [3], two novel compounds have been synthesized, [Cu<sub>3</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O (2) and [Cu<sub>4</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>4</sub>bta)·xH<sub>2</sub>O (3), where (py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub> is the gem-diol of di-2-pyridylketone (dpk=py<sub>2</sub>CO) and H<sub>4</sub>bta<sup>2-</sup> is the divalent anion of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid (H<sub>4</sub>bta). This work presents the synthetic pathway and the structural characterization of both of them by means of crystallography and spectroscopy studies.

### LIGANDS

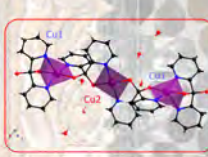


### SYNTHESIS OF COMPOUND 2 : [Cu<sub>3</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O

The precursor [Cu(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) was dissolved in aqua ammonium solution (35%) and after 3 weeks of slow evaporation, blue crystals were obtained.




### CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF COMPOUND 2



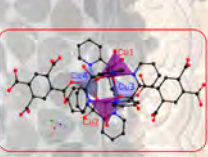
Structure of compound 2 consists of Cu<sup>II</sup>-trimers. Two of the metal ions are pentacoordinated, whereas the central one is tetraordinated. Hydrogen bonds are responsible for the 3D packing of these trimers.

### SYNTHESIS OF COMPOUND 3 : [Cu<sub>4</sub>((py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>4</sub>bta)·xH<sub>2</sub>O

The precursor [Cu(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) was heated during 8h at 180 °C, changing the powdered sample color into green. The sample was dissolved in aqua ammonium solution (35%) and heated under reflux during 24h. After 3 weeks of slow evaporation, green crystals were obtained.



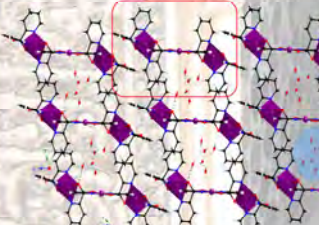
### CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF COMPOUND 3



Structure of compound 3 consist of Cu<sup>II</sup>-tetramers with two different square pyramidal copper atoms. Cu1 and Cu2 link at the equatorial position with two different (N,O)-dpk ligands, and at the axial with a water molecule. Instead, Cu3 and Cu4 completes its coordination environment with an (O)-H<sub>4</sub>bta ligand forming chains between the tetramers along [11-1] direction. Hydrogen bonding interactions with the crystallization water molecules are responsible for the 3D packing of these chains.

### Compound 2

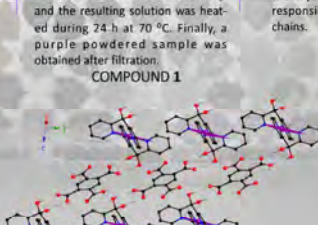
Formula: C<sub>44</sub>H<sub>46</sub>Cu<sub>3</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>  
 FW, g mol<sup>-1</sup>: 1100.15  
 Crystal system: Triclinic  
 Space group: P-1  
 a, Å: 8.1821(4)  
 b, Å: 8.9076(5)  
 c, Å: 16.5299(8)  
 α, °: 74.586(4)  
 β, °: 88.111(4)  
 γ, °: 80.684(4)  
 V, Å<sup>3</sup>: 1146.1(1)  
 Z: 1  
 Final R index: R=0.0565  
 [I>2σ(I)]: wR=0.1337  
 Reflections collected, unique: 7834, 4497 (R<sub>int</sub>=0.02)



COMPOUND 2

### SYNTHESIS OF COMPOUND 1 : [Cu(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta)

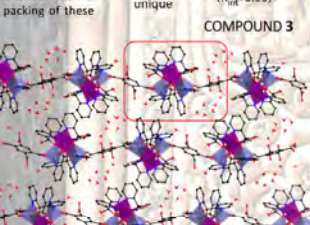
Compound [Cu(py)<sub>2</sub>C(OH)<sub>2</sub>](H<sub>4</sub>bta) was previously synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction [3]. Solid (py)<sub>2</sub>CO (0.0368 g, 0.2 mmol) was dissolved in 10 mL of DMF and added to a 10 mL blue aqueous solution of H<sub>4</sub>bta (0.0254 g, 0.1 mmol) and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O (0.0196 g, 0.1 mmol). The pH was adjusted to 3 with HNO<sub>3</sub>, and the resulting solution was heated during 24 h at 70 °C. Finally, a purple powdered sample was obtained after filtration.



COMPOUND 1

### Compound 3

Formula: C<sub>54</sub>H<sub>75.5</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>13.5</sub>  
 FW, g mol<sup>-1</sup>: 3317.76  
 Crystal system: Triclinic  
 Space group: P-1  
 a, Å: 10.8789(3)  
 b, Å: 15.4264(6)  
 c, Å: 20.9590(7)  
 α, °: 97.772(3)  
 β, °: 95.193(3)  
 γ, °: 102.382(3)  
 V, Å<sup>3</sup>: 3378.0(2)  
 Z: 2  
 Final R index: R=0.0595  
 [I>2σ(I)]: wR=0.1090  
 Reflections collected, unique: 23714, 13264 (R<sub>int</sub>=0.03)



COMPOUND 3

### CONCLUSIONS


From an ionic precursor (compound 1), following a slightly different synthetic pathway, two different novel compounds have been synthesized (compounds 2 and 3). Both compound, differ in the number of metallic centers in the cluster, the organic ligands which form the coordination environment of these metallic centers and also the dimensionality of the framework. As these differences would be determinant for their features, the comprehension of the crystal growth is necessary in order to achieved the desired applications.

### REFERENCES

- [1] Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B. Qian G. (2016) Accounts of Chemical Research. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00530.
- [2] Maurin, G., (2015) Comptes Rendus Chimie DOI:10.1016/j.crci.2015.07.013.
- [3] Bravo-García, L., Barandika, G., Bazán, B., Urriaga, M. K., Arriortua, M. I., Polyhedron, (2015) 92, 117-123.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financially supported by the "Ministerio de Economía y Competitividad" (MAT2013-42092-R), the "Gobierno Vasco" (Basque University System Research Group, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI-11/15) which we gratefully acknowledge. The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). SGiker (UPV/EHU) technical support is gratefully acknowledged. L. Bravo-García thanks the University of the Basque Country (UPV/ EHU) for her formation scholarship.



# 3D interpenetrated network based on 1,3-benzenedicarboxylate and 1,2-bis(4-pyridyl) ethane

Laura Bravo-García\*<sup>1</sup>, Gotzone Barandika<sup>2,3</sup>, Begoña Bazán<sup>1,3</sup>, M. Karmele Urriaga<sup>1</sup>, Luis M. Lezama<sup>2,3</sup> and María I. Arriortua<sup>1,3</sup>.

**Abstract**— Solid coordination networks (SCNs) are materials consisting of metal ions or clusters that are linked by polyfunctional organic ligands and can be designed to form tridimensional frameworks. Their structural features, as for example high surface areas, thermal stability, and in other cases large cavities, have opened a wide range of applications in fields like drug delivery, host-guest chemistry, biomedical imaging, chemical sensing, heterogeneous catalysis and others referred to greenhouse gases storage or even separation. In this sense, the use of polycarboxylate anions and dipyrindyl ligands is an effective strategy to produce extended structures with the needed characteristics for these applications.

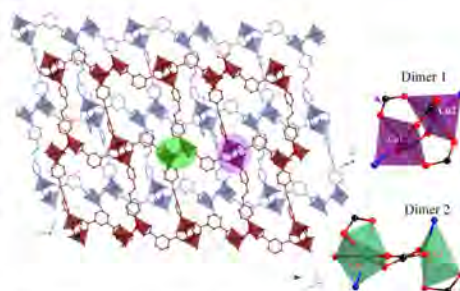
In this context, a novel compound,  $[Cu_4(m\text{-BDC})_4(\text{bpa})_2\text{DMF}] \cdot \text{DMF}$  has been obtained by microwave synthesis, where *m*-BDC is 1,3-benzenedicarboxylate and bpa 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. The crystal structure can be described as a three dimensional framework formed by two equal, interpenetrated networks. Each network consists of two different  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dimers. Dimer 1 have two coppers with a square pyramidal coordination, and dimer 2 have one with a square pyramidal coordination and other with octahedral one, the last dimer is unique in literature. Therefore, the combination of both type of dimers is unprecedented. Thus, benzenedicarboxylate ligands form sinusoidal chains between the same type of dimers, and also connect both chains forming these layers in the (100) plane. These layers are connected along the [100] direction through the bpa ligand, giving rise to a 3D network with  $10 \text{ \AA}^2$  voids in average. However, the fact that there are two interpenetrated networks results in a significant reduction of the available volume.

Structural analysis was carried out by means of single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. Thermal and magnetic properties have been measured by means of thermogravimetry (TG), X-ray thermodiffraction (TDX), and electron paramagnetic resonance (EPR). Additionally,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  high pressure adsorption measurements have been carried out for this compound.

<sup>1</sup> Laura Bravo-García, Begoña Bazán, M. Karmele Urriaga and María I. Arriortua are with: Departamento Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, (E-mail: laura.bravo@ehu.es, bego.bazan@ehu.es, karmele.urriaga@ehu.es, maribel.arriortua@ehu.es).

<sup>2</sup> Gotzone Barandika and Luis M. Lezama are with: Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo. 644, 48080 Bilbao, Spain, (E-mail: gotzone.barandika@ehu.es, luis.lezama@ehu.es).

<sup>3</sup> Gotzone Barandika, Begoña Bazán, Luis M. Lezama and María I. Arriortua are with: BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain.



**Figure 1:** Interpenetrated nets of compound, with the two different dimers highlighted in purple (dimer 1) and green (dimer 2).

**Acknowledgements:** This work has been financially supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R), the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Group, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI 11/15) which we gratefully acknowledge. The authors acknowledged the support received by the European Regional Development Fund (ERDF). SGiker (UPV/EHU) technical support is gratefully acknowledged. L. Bravo-García thanks the University of the Basque Country (UPV/ EHU) for her formation scholarship.

**Keywords**— Gas adsorption, interpenetrated networks, magnetic measurements, Solid Coordination Network (SCN), thermal stability.



# Complejos polinucleares heterometálicos de Cu<sup>II</sup> y V<sup>V</sup> con el ligando di(2-piridil)metanodiolato

Laura Bravo-García,<sup>a</sup> Edurne S. Larrea,<sup>a</sup> Beñat Artetxe,<sup>b</sup> Luis Lezama,<sup>b,c</sup> Ana S.J. Wéry,<sup>d</sup> Juan M. Gutiérrez-Zorrilla<sup>b,c</sup> y Maribel Arriortua.<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología y <sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O. Box 644, 48080 Bilbao.

<sup>c</sup> BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, Ed. Martina Casiano, 3<sup>o</sup> planta, Parque Científico UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa.

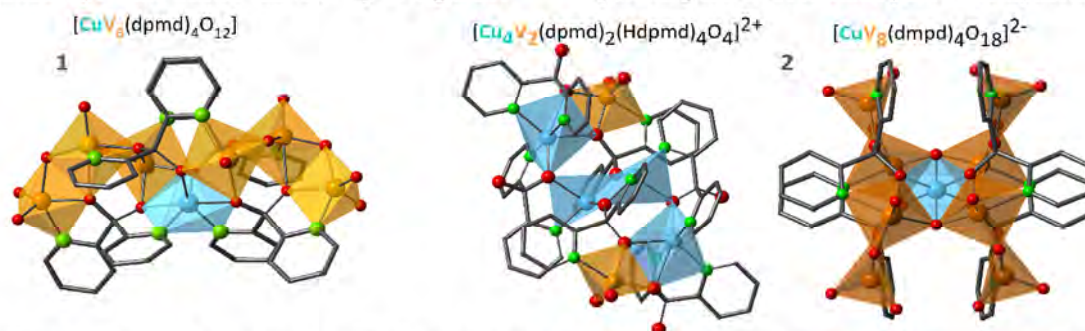
<sup>d</sup> Departamento de Desarrollo Sostenible, Universidad Católica de Ávila, c/Canteros s/n, 05005 Ávila.

juanma.zorrilla@ehu.eus

**Palabras Clave:** complejos heterometálicos ? clústeres ? difracción de rayos X? magnetismo

La síntesis de complejos polinucleares de metales de transición paramagnéticos resulta de gran interés debido a sus propiedades magnéticas y la posibilidad de mimetizar clústeres presentes en sistemas biológicos.[1] La reacción asistida por ultrasonidos de una sal de Cu<sup>II</sup>, di(2-piridil)cetona y (tBuNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>] en una mezcla de DMF/H<sub>2</sub>O, promueve la descomposición del ciclo-tetравanadato y la hidrólisis del grupo cetona del ligando orgánico para dar el correspondiente *gem*-diol. Al variar el orden de adición de los reactivos, se obtienen los siguientes compuestos heterometálicos: [CuV<sub>6</sub>(dpmd)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]·H<sub>2</sub>O·DMF (**1**) y [Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(dpmd)<sub>2</sub>(Hdpmd)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>][CuV<sub>8</sub>(dmpd)<sub>4</sub>O<sub>18</sub>]·20H<sub>2</sub>O (**2**), donde dpmd = di(2-piridil)metanodiolato. El complejo neutro de **1** está formado por dos trímeros de oxovanadatos unidos por un centro de Cu<sup>II</sup> y 4 ligandos

orgánicos en modo de coordinación bis(NO-quelato). El compuesto **2** está constituido por una especie aniónica de 4 dímeros de vanadatos conectados entre sí mediante un Cu<sup>II</sup> y 4 moléculas de dpmd, además de una especie catiónica que muestra 4 Cu<sup>II</sup> unidos entre sí y 2 V<sup>V</sup> adicionales, coordinados por 6 ligandos dpmd/Hdpmd en distintos modos (Figura 1). El empaquetamiento cristalino de ambos compuestos presenta un gran número de interacciones supramoleculares de tipo p-p y enlaces de hidrogeno. Se ha llevado a cabo la caracterización termo-estructural mediante difracción de rayos X a temperatura variable, observándose un cambio de fase al eliminar las moléculas de hidratación de ambos compuestos. Además, se han realizado medidas de susceptibilidad magnética y resonancia paramagnética electrónica para el compuesto **2**.



**Figura 1.** Clúster heterometálico del compuesto **1**, junto a las especies polinucleares catiónicas y aniónicas del compuesto **2**.

## Referencias

[1] Liu, T.; Zhang, Y.-J.; Wang, Z.-M.; Gao, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10500-10501.

## Complejos polinucleares heterometálicos de cobre(II) y vanadio(V) con el ligando di(2-piridil)metanodiolato

Laura Bravo-García,<sup>a</sup> Edurne S. Larrea,<sup>a</sup> Beñat Artetxe,<sup>b</sup> Luis Lezama,<sup>b,c</sup> Ana S.J. Wéry,<sup>d</sup> Juan M. Gutiérrez-Zorrilla<sup>b,c</sup> y Maribel Arriortua,<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Mineralogía y Petrología y <sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, P.O.Box 644, 48080 Bilbao.

<sup>c</sup> BCMaterials, Basque Center for Materials, Applications and Nanostructures, E d. Martina Casiano, 3<sup>o</sup> p.lanta, Parque Científico UPV/EHU, Barrio Sarriena s/n, 48940, Leioa.

<sup>d</sup> Departamento de Desarrollo Sostenible, Universidad Católica de Ávila, c/Canteros s/n, 05005 Ávila.

La síntesis de complejos polinucleares de metales de transición paramagnéticos resulta de gran interés debido a sus propiedades magnéticas y la posibilidad de mimetizar clústeres presentes en sistemas biológicos. [1] La reacción asistida por ultrasonidos de una sal de Cu(II), di(2-piridil)acetona y (tBuNH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>[V<sub>4</sub>O<sub>12</sub>][2] en una mezcla de DMF/H<sub>2</sub>O, promueve la descomposición del ciclo-tetравanadato y la hidrólisis del grupo cetona del ligando orgánico para dar el correspondiente *gem-diol*. Al variar el orden de adición de los reactivos, se obtienen los siguientes compuestos heterometálicos: [CuV<sub>6</sub>(dpmd)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]-H<sub>2</sub>O-DMF (1) y [Cu<sub>4</sub>V<sub>2</sub>(dpmd)<sub>2</sub>(Hdpmd)<sub>4</sub>O<sub>4</sub>][CuV<sub>6</sub>(dmpd)<sub>4</sub>O<sub>18</sub>]-20H<sub>2</sub>O (2), donde dpmd = di(2-piridil)-metanodiolato.

