

Trabajo Fin de Grado  
Grado en Química

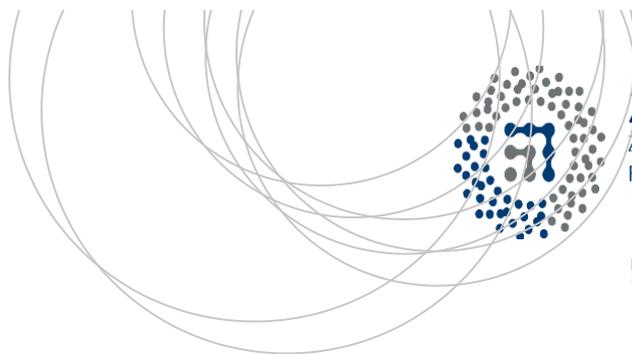
# Compuestos híbridos basados en polioxometalatos tipo Anderson-Evans y complejos de cobre con ligandos bis(aminopiridilo)

Autor/a:  
LETICIA FERNÁNDEZ NAVARRO  
Director/a:  
BEÑAT ARTETXE ARRETXE  
JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA





Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



## **TRABAJO DE FIN DE GRADO**

### **GRADO EN QUÍMICA**

# **COMPUESTOS HÍBRIDOS BASADOS EN POLIOXOMETALATOS TIPO ANDERSON-EVANS Y COMPLEJOS DE COBRE CON LIGANDOS BIS(AMINOPIRIDILO)**

**MEMORIA PRESENTADA POR LETICIA FERNÁNDEZ NAVARRO**

**FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: JUNIO/JULIO 2018**

**DIRECTORES: BEÑAT ARTETXE ARRETXE**

JUAN MANUEL GUTIÉRREZ-ZORRILLA LÓPEZ

**DEPARTAMENTO: QUÍMICA INORGÁNICA**



# INDICE

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>  | <b>1</b>  |
| 1. POLIOXOMETALATOS .....   | 1         |
| 1.2. EL ANIÓN ANDERSON-EVANS.....   | 4         |
| 1.3. COMPUESTOS HÍBRIDOS POLIOXOMETALATO-METALORGÁNICO .....  | 7         |
| 1.4. LAS ENTIDADES METALORGÁNICAS: COMPLEJOS CU(II)-LIGANDOS N4-TETRADENTADOS .....   | 9         |
| 1.5. OBJETIVO.....  | 12        |
| <b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>  | <b>14</b> |
| 2.1. SÍNTESIS .....   | 14        |
| 2.1.1. Síntesis de precursores y ligandos orgánicos.....  | 14        |
| 2.1.1.1. Síntesis del precursor $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....   | 14        |
| 2.1.1.2 Síntesis del ligando <i>bpmpn</i> .....   | 14        |
| 2.1.1.3 Síntesis del ligando <i>bpmen</i> .....   | 15        |
| 2.1.2. Síntesis de compuestos híbridos .....  | 15        |
| 2.1.2.1. Síntesis de $\text{Na}[\text{Cu}(\text{bpmen})(\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1- <i>bpmen</i> ) ..... | 15        |
| 2.1.2.1 Síntesis de $\text{Na}[\text{Cu}(\text{bpmpn})(\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24})] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (2- <i>bpmpn</i> ).....   | 16        |
| 2.2 INSTRUMENTACIÓN .....   | 16        |
| 2.2.1. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) .....  | 16        |
| 2.2.2. Análisis Termogravimétrico .....   | 17        |
| 2.2.3. Análisis elemental (CHN) .....   | 17        |
| 2.2.4. Difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD) .....  | 17        |
| 2.2.5. Difracción de rayos X en polvo (P-XRD) .....   | 18        |
| 2.2.6. Resonancia paramagnética electrónica (RPE) .....   | 18        |
| 2.2.7. Resonancia magnética nuclear (RMN) .....   | 18        |
| <b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>   | <b>19</b> |
| 3.1. ESTUDIO SINTÉTICO .....  | 19        |
| 3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....   | 20        |
| 3.3. ESTUDIO VIBRACIONAL .....  | 21        |
| 3.4. ANÁLISIS TÉRMICO .....   | 23        |
| 3.5. ESTRUCTURA CRISTALINA .....  | 25        |
| 3.5.1. Estudio estructural de los compuestos 1- <i>bpmen</i> y 2- <i>bpmpn</i> .....  | 25        |
| 3.5.2. El bloque de construcción inorgánico $[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]^{3-}$ .....   | 26        |
| 3.5.3. Los bloques de construcción metalorgánicos .....   | 27        |
| 3.5.4. Estudio topológico de los poliedros de coordinación.....   | 29        |
| 3.5.4. Empaquetamiento cristalino .....   | 31        |
| 3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MUESTRA POLICRISTALINA .....  | 35        |
| 3.7. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE) .....   | 36        |
| <b>4.- CONCLUSIONES.....</b>  | <b>39</b> |
| <b>5.- PROYECCIÓN DE FUTURO.....</b>  | <b>40</b> |
| <b>6.- BIBLIOGRAFÍA.....</b>  | <b>41</b> |



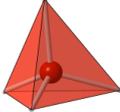
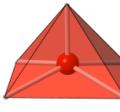
# 1. INTRODUCCIÓN

## 1. POLIOXOMETALATOS

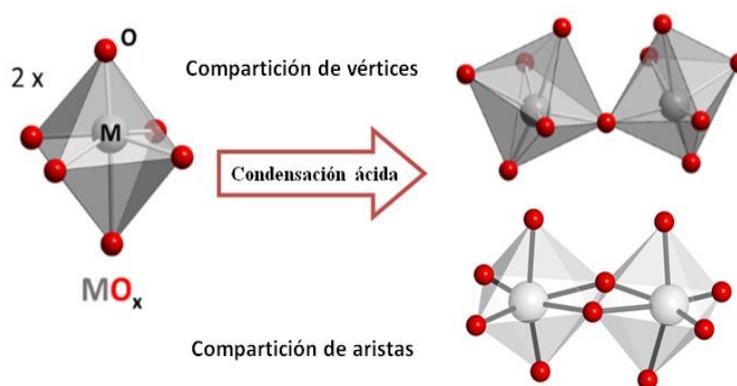
Los polioxometalatos (POMs) son clústeres aniónicos formados por oxígeno y ciertos metales de transición (p.ej. V, Mo, W) que constituyen una clase de compuestos única en cuanto a su complejidad estructural, electrónica y reactiva.<sup>1</sup> En los últimos años la diversidad de este tipo de compuestos ha dado lugar al desarrollo sistemático de materiales multifuncionales basados en los mismos, extendiéndose así hasta campos tan variados como la catálisis,<sup>2</sup> la biomedicina<sup>3</sup> o la ciencia de materiales,<sup>4</sup> entre otros.

Los primeros indicios de este tipo de compuestos se remontan a principios del siglo XIX, cuando J. J. Berzelius logró sintetizar, en el año 1826, el compuesto  $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  considerado como el pionero de la familia de los POMs.<sup>5</sup> Sin embargo, más de cuarenta años antes los hermanos Delhuyar ya habían sido capaces de identificar en sus trabajos experimentales una sal amarillenta y amarga que, aunque no pudieron caracterizar de forma estructural, fue reconocida posteriormente como el compuesto  $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .<sup>6</sup> Siete décadas después el científico alemán J. F. Keggin logró determinar la estructura del heteropoliácido  $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , empleando para ello la técnica de difracción de rayos X en polvo y estableciendo así el inicio de una profunda área de investigación,<sup>7</sup> que años más tarde sería afianzada por químicos como Müller o Pope.<sup>8</sup>

Desde el punto de vista estructural, los polioxometalatos pueden describirse como compuestos derivados de la condensación ácida de múltiples unidades poliédricas  $\text{MO}_x$ , donde los centros metálicos poseen números de coordinación que van desde 4 hasta 7, siendo el octaédrico ( $x=6$ ) el caso más común (Figura 1). La condensación de estas unidades  $\{\text{MO}_6\}$  tiene lugar mediante compartición de vértices o aristas, y excepcionalmente caras (Figura 2), de tal manera que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir por cada octaedro, minimizándose así el efecto *trans* de los enlaces terminales M—O y evitando la disociación del clúster (Principio de Lipscomb).<sup>9</sup>

| Nº coord. | 4   | 5   | 6  | 7   |
|-----------|---|---|--|---|
| Poliedro  |  |  |  |  |
| Ejemplo   | Metavanadatos   | Polivanadatos   | Mayoría de POMs  | Kepleratos  |

**Figura 1.** Poliedros de coordinación más representativos de los POMs y ejemplos de compuestos en los que se encuentran.



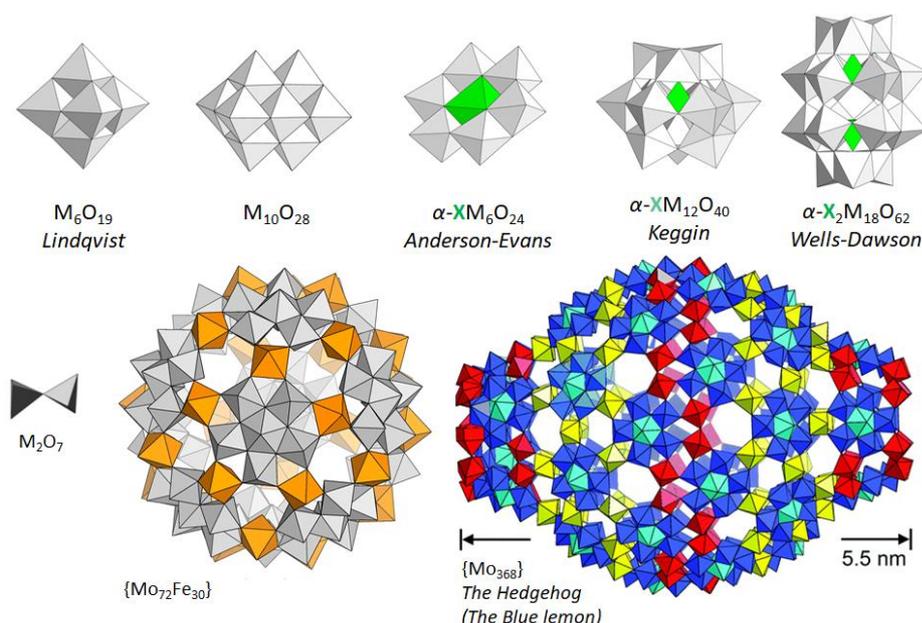
**Figura 2.** Representación de los modos de condensación más comunes entre dos unidades  $\{MO_6\}$  octaédricas en POMs.

Aunque son muchas las clasificaciones realizadas a lo largo de los años sobre los polioxometalatos, una de las más simples los divide según su composición en isopolioxometalatos (isoPOMs) y heteropolioxometalatos (heteroPOMs), de fórmula general  $[M_mO_y]^{n-}$  y  $[X_xM_mO_y]^{n-}$  respectivamente, en función de si contienen o no otro tipo de elemento adicional ( $X$ = heteroátomo) al denominado metal adenda (M). Es necesario destacar que, para que un metal sea capaz de formar estructuras de tipo polioxometalato, debe presentar una relación favorable de radio iónico y carga, así como orbitales d vacantes y accesibles para promover la formación de enlaces  $\pi$  M—O. Por ello, experimentalmente los metales adenda más comunes se localizan en los grupos 5 y 6 de la tabla periódica (Tabla 1), destacándose el vanadio, el molibdeno y el wolframio en su mayor estado de oxidación. Así, se hablará comúnmente de polioxowolframatos, -molibdatos o -vanadatos, siendo también posible encontrar clústeres basados en otros metales de transición como

niobio o tántalo.<sup>10</sup> Es tal la variedad estructural de los POMs que abarca desde simples entidades diméricas hasta macroestructuras constituidas por más de 300 átomos metálicos,<sup>11</sup> siendo las especies de molibdeno reducido ( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ) presentes en los kepleratos  $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$  o en la estructura tipo *Limón Azul*  $\{\text{Mo}_{368}\}$  (Figura 3) características de este último grupo.

**Tabla 1.** Relación entre radio iónico y carga para los metales de transición de los grupos 4,5 y 6.

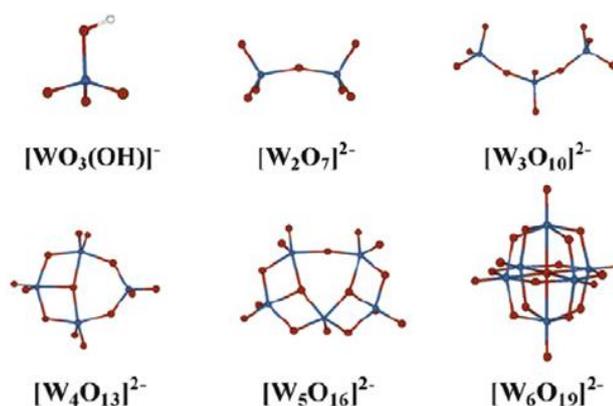
| 4                       | 5                       | 6                       |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| $\text{Ti}^{4+}$ (0.74) | $\text{V}^{5+}$ (0.68)  | $\text{Cr}^{6+}$ (0.58) |
| $\text{Zr}^{4+}$ (0.86) | $\text{Nb}^{5+}$ (0.78) | $\text{Mo}^{6+}$ (0.73) |
| $\text{Hf}^{4+}$ (0.85) | $\text{Ta}^{5+}$ (0.78) | $\text{W}^{6+}$ (0.74)  |



**Figura 3.** Diversidad estructural de POMs. Ejemplos de algunos de los POMs más representativos. Código de colores:  $\{\text{MO}_6\}$  poliedro blanco,  $\{\text{XO}_n\}$  poliedro verde,  $\{\text{FeO}_6\}$  poliedro naranja. Los clústeres de molibdeno reducido aparecen en diferentes colores.

Cada arquetipo de POM se caracteriza, además, por presentar un número y tipo de heteroátomos específico; concretamente, hoy en día se conocen alrededor de 70 elementos capaces de incorporarse a la estructura de los mismos. No obstante, la mayoría de estructuras tipo POM pueden describirse a partir de un número reducido de clústeres precursores de elevada simetría, como el caso de la estructura tipo Anderson-Evans que nos ocupa en este estudio.

De manera innovadora, en las últimas décadas se han realizado numerosas investigaciones con el objetivo de conocer el mecanismo exacto que da lugar a la formación de los polioxometalatos, entre los que destacan los trabajos llevados a cabo por el grupo de Poblet.<sup>12</sup> En todos ellos se hace uso de métodos computacionales de diversa naturaleza, revelando un posible mecanismo de reacciones de protonación y subsecuente condensación de tetraedros de oxoaniones. Sin embargo, la variedad de los compuestos formados en cada caso requiere de estudios energéticos muy específicos que dependen, a su vez, del pH, fuerza iónica y otros parámetros del medio de reacción. Por ello, aún no se ha conseguido establecer un modelo que explique la tendencia general para la síntesis de POMs, siendo necesario realizar estudios individuales para comprender cada uno de los sistemas de interés. En la Figura 4 se indican, a modo de ejemplo, los poliedros más estables obtenidos para distintos grados de condensación de unidades  $[\text{WO}_3(\text{OH})]^-$  a partir de métodos DFT<sup>13</sup> para la formación del anión tipo Lindqvist de fórmula  $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ .



**Figura 4.** Representación de estructuras estables obtenidas por la combinación de tetraedros  $[\text{WO}_3(\text{OH})]^-$  para la creación de la estructura tipo Lindqvist empleando métodos DFT.

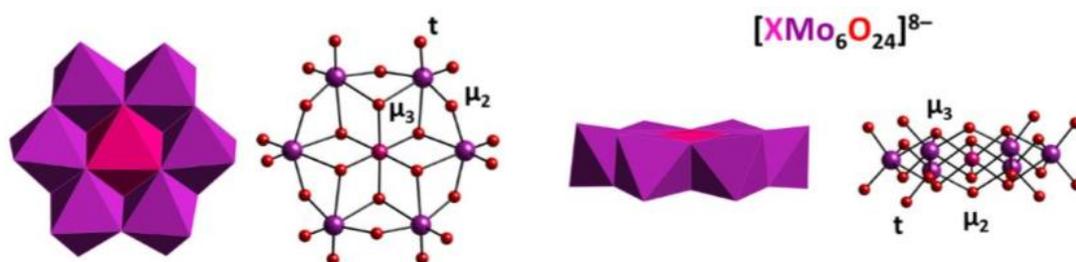
## 1.2. EL ANIÓN ANDERSON-EVANS

El anión Anderson-Evans, con fórmula general  $[\text{H}_y(\text{XO}_6)\text{M}_6\text{O}_{18}]^{n-}$  ( $y=0-6$ ,  $n=2-8$ ), se encuentra conformado por seis octaedros  $\text{MO}_6$  situados en forma de anillo compartiendo aristas y organizados alrededor de una disposición octaédrica central ( $\text{XO}_6$ ), dando lugar de esta manera a una estructura plana de simetría  $D_{3d}$ .<sup>14</sup> La estructura de este polioxoanión fue propuesta primeramente por J. S. Anderson en

el año 1937 para el clúster  $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$  y confirmada diez años más tarde mediante los estudios de difracción de rayos X efectuados por H. T. Evans.<sup>15</sup> Para simplificar la nomenclatura de estas estructuras, a partir de aquí se empleará la designación  $\text{XM}_6$ , siendo X el heteroátomo y M el metal adenda de las mismas.

Al igual que en la gran mayoría de POMs, el heteroátomo X puede presentar una alta variabilidad; sin embargo, tal y como se indica en un trabajo reciente,<sup>16</sup> los únicos metales adenda capaces de generar este tipo de polioxoanión son el wolframio y el molibdeno en su mayor estado de oxidación. Desde el punto de vista composicional, el sistema  $\{\text{XMo}_6\}$  es capaz de presentar una mayor variedad de heteroátomos que el sistema análogo  $\{\text{XW}_6\}$ . De este modo, se han aislado polianiones Anderson-Evans  $\{\text{XMo}_6\}$  con todos los metales de la primera serie de transición, a excepción de Sc, Ti y V, mientras que los heteroátomos del clúster  $\{\text{XW}_6\}$  quedan reducidos a Ni(II)<sup>17</sup> y Mn(II)<sup>18</sup> para esta misma serie.

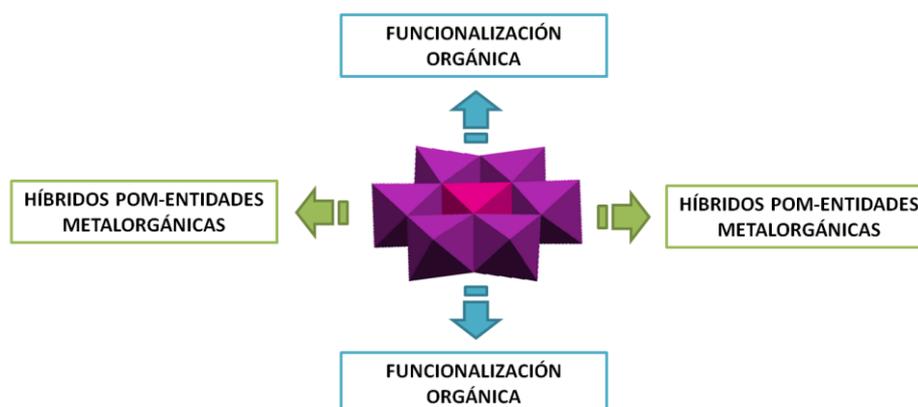
Estructuralmente, en los polioxoaniones Anderson-Evans pueden distinguirse tres tipos de oxígenos diferentes en función del modo de coordinación de los mismos.<sup>19</sup> En primer lugar, existen seis átomos de oxígeno, denominados  $\mu_3\text{-O}$ , que constituyen la unión entre dos átomos adenda consecutivos y el heteroátomo y se corresponden con los oxígenos más básicos de la estructura. Por otra parte, es posible identificar seis átomos de oxígeno adicionales  $\mu_2\text{-O}$  ( $\text{O}_b$ ) capaces de promover la unión entre dos átomos adenda adyacentes, así como doce oxígenos terminales ( $\text{O}_t$ ) unidos por pares a cada uno de los mismos. La estructura del polianión Anderson-Evans y la disposición de los diferentes tipos de oxígenos son apreciables en la Figura 5.



**Figura 5.** Representación y vistas lateral y frontal del polianión tipo Anderson-Evans.

De este modo, es posible dividir esta clase de POMs en dos grupos bien diferenciados: a) los de *tipo A* no protonados de fórmula general  $[X^{n+}M_6O_{24}]^{(12-n)-}$  [p.ej.  $X=Te(VI)$ ,  $M=W$  y  $n=6$ ]<sup>20</sup> caracterizados por presentar heteroátomos con estados de oxidación elevados y b) los de *tipo B* protonados en los oxígenos  $\mu_3-O$  y designados bajo la fórmula  $[X^{n+}M_6(OH)_6M_6O_{18}]^{(6-n)-}$  [ $X=$  metales de la primera serie de transición como p.ej.  $Cr(III)$ ],<sup>21</sup> donde  $M=Mo$  y  $n=3$ ]. Adicionalmente, existen casos aislados en los que el heteroátomo central se encuentra generando disposiciones de tipo pirámide trigonal o tetraédrica (p.ej.  $V(V)$ <sup>22</sup> o  $Te(IV)$ <sup>23</sup>) en cada lado de la estructura plana descrita, manteniéndose intacta de esta manera la identidad del anillo hexamérico  $\{Mo_6O_{24}\}$ .

Considerando la unión de los POM Anderson-Evans a otro tipo de especies químicas, pueden diferenciarse dos tipos de reacciones basadas en los mismos. Así, mientras que la estrategia de la funcionalización orgánica se define por la condensación de moléculas orgánicas (principalmente ligandos tris-alcoxo) a la superficie del POM a partir de los oxígenos  $\mu_2-O$  y/o  $\mu_3-O$ ,<sup>24</sup> la segunda estrategia contempla la formación de estructuras híbridas promovidas por la unión del POM a entidades metalorgánicas mediante sus oxígenos superficiales<sup>25</sup> (Figura 6). Además de ello, cabe destacar la existencia de un único ejemplo en la bibliografía en el que el anión Anderson-Evans forma parte de un clúster de mayor tamaño, gracias a la formación de enlaces  $M-O-M$ .<sup>26</sup>



**Figura 6.** Ilustración esquemática de los puntos de unión del POM Anderson-Evans en la formación de compuestos tris-funcionalizados (azul) y compuestos híbridos POM-entidades metalorgánicas (verde).

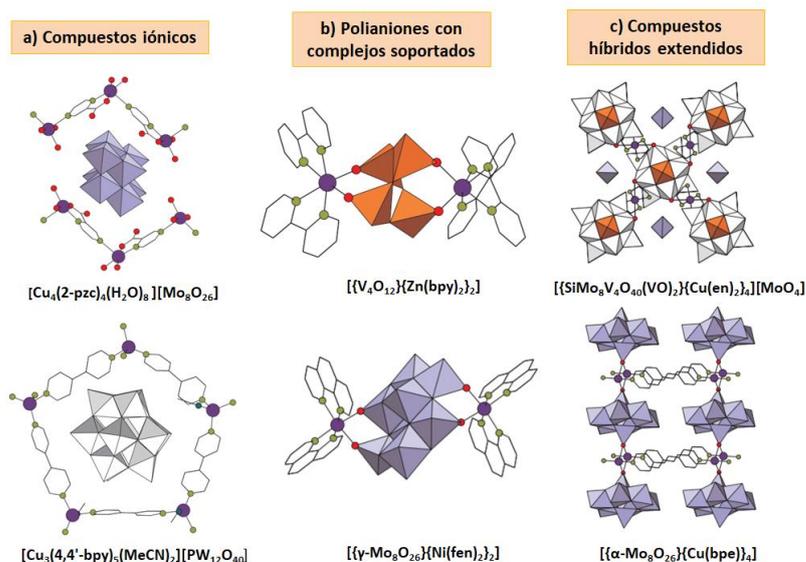
Centrándonos en la segunda de las estrategias mencionadas, la formación de compuestos híbridos entre POMs tipo Anderson-Evans y entidades metalorgánicas ha sido objeto de estudio durante las últimas dos décadas. En particular, se ha conseguido el anclaje de complejos que contienen ligandos neutros N/O-dadores, como ligandos tipo piridina, piracina o imidazol a la estructura del POM de interés,<sup>27</sup> lo que ha dado lugar al registro de más de 160 estructuras híbridas hasta la fecha. Así, el análisis bibliográfico de estos compuestos indica que los clústeres con mayor número de estructuras híbridas son  $\text{Al}^{\text{III}}\text{Mo}_6$  y  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Mo}_6$ ,<sup>15</sup> siendo este último en el que se centrará este trabajo de investigación debido a la aplicabilidad de los híbridos derivados del mismo en campos como el magnetismo<sup>28</sup> o catálisis de reacciones de fotodegradación para compuestos orgánicos.<sup>29</sup>

### 1.3. COMPUESTOS HÍBRIDOS POLIOXOMETALATO-METALORGÁNICO

Tal y como se ha mencionado anteriormente, en los últimos años la preparación de materiales híbridos metalorgánico-inorgánico basados en la interacción entre polioxometalatos, entre los que se incluye el POM Anderson Evans, y compuestos de coordinación ha originado una de las áreas de mayor desarrollo dentro de la química de POMs. El interés de los mismos radica, por su parte, en la posibilidad de combinar las diferentes características de los componentes por separado con el objetivo de obtener propiedades novedosas, llevándolos a presentar importantes aplicaciones en áreas tan diversas como la catálisis, electrónica molecular o fotoquímica.<sup>30</sup>

Según el papel desempeñado por el componente metalorgánico, este tipo de compuestos pueden clasificarse estructuralmente en tres grupos diferenciados: compuestos iónicos,<sup>31</sup> polianiones con complejos soportados<sup>32</sup> y compuestos híbridos extendidos.<sup>33</sup> En el primero de los grupos el bloque de construcción metalorgánico actúa como un mero contraión de las entidades inorgánicas, sin producirse ningún tipo de interacción covalente entre las mismas. En cuanto a los polianiones híbridos con complejos soportados, o polianiones *decorados*, son aquellos en los que se establece una unión covalente entre polioxoanión y complejos

de modo que cada uno de éstos se soporta sobre la superficie de un único clúster. Por último los compuestos híbridos extendidos, al igual que en el caso anterior, presentan interacciones covalentes entre los componentes inorgánico y metalorgánico pero, a diferencia de ellos, los complejos se coordinan simultáneamente a más de un polioxometalato mediante enlaces covalentes dando lugar a estructuras extendidas mono, bi o tridimensionales<sup>34</sup> (Figura 7).



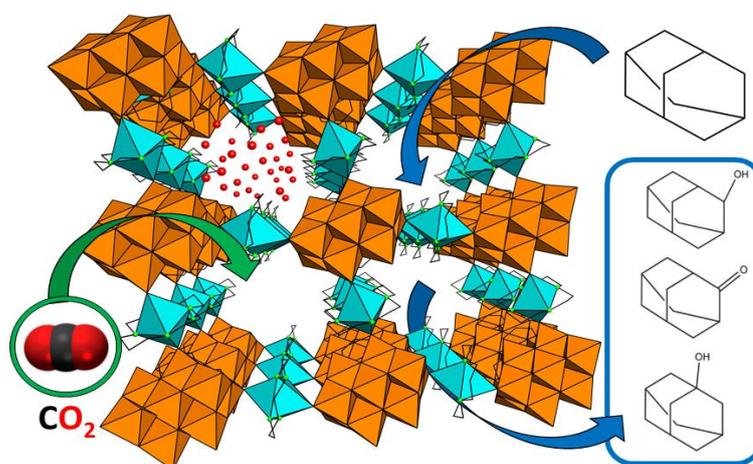
**Figura 7.** Ejemplos de compuestos híbridos polioxometalato-metalorgánico, a) compuestos iónicos, b) POMs híbridos con complejos soportados y c) compuestos híbridos extendidos.

En este contexto, observando el desarrollo de las redes abiertas constituidas por MOFs<sup>35</sup> (metal-organic framework), con importantes aplicaciones en el mundo del almacenamiento de gases, magnetismo, biomedicina o catálisis,<sup>36</sup> recientemente se ha tratado de trasladar estos conceptos al ámbito de los POMs. Así, la creación de estructuras con porosidad permanente basadas en los mismos da lugar a un tipo de compuestos híbridos muy específicos que combinan las características inherentes de los polioxometalatos (redox, magnéticas, acidez...) con las características propias de las redes abiertas, entre las que se destaca la capacidad de adsorción o el gran número de centros metálicos catalíticamente activos presentes en las mismas.<sup>37</sup>

La primera aproximación sintética para el diseño de estos sistemas porosos se atribuye a Mizuno y col.,<sup>38</sup> que lograron preparar un elevado número de compuestos iónicos constituidos por aniones de tipo Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $X = B^{III}, Si^{IV}$ ,

$P^V$ ;  $M = W^{VI}$ ) y macrocationes voluminosos de tipo  $[M_3O\{RCO_2\}_6L_3]^+$  ( $M^{III} = Cr, Fe$ ;  $L =$  ligando terminal). El empaquetamiento cristalino de estos sistemas se caracteriza por la generación de grandes huecos estructurales en su interior que permiten, a su vez, la creación de interacciones supramoleculares con el adsorbato.

Posteriormente, se han desarrollado diferentes estrategias para construir sólidos porosos basados en POMs, destacando el autoensamblaje de los mismos mediante conectores metálicos pertenecientes a complejos de coordinación con ligandos periféricos.<sup>39</sup> Concretamente, los trabajos más recientes se han centrado en el empleo de entidades metalorgánicas constituidas por  $Cu(II)$  y ligandos N4-tetradentados, que pueden dar lugar a redes tanto supramoleculares como covalentes dependiendo del tipo de unión establecida entre las entidades inorgánicas y metalorgánicas. Un ejemplo de esta estrategia lo constituye el compuesto  $[(Cu(cyclam))][Cu(cyclam)]_2(V_{10}O_{28}) \cdot 10H_2O$ <sup>40</sup> (Figura 8) con selectividad hacia la adsorción de  $CO_2$  frente a  $N_2$  y capacidad catalítica para la oxidación heterogénea de alcanos cíclicos (*cyclam*=1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano). La base teórica de esta estrategia será descrita a continuación.



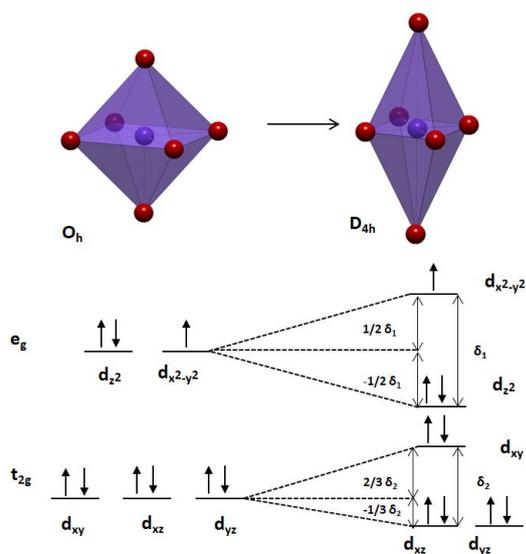
**Figura 8.** Empaquetamiento cristalino del compuesto  $[(Cu(cyclam))][Cu(cyclam)]_2(V_{10}O_{28}) \cdot 10H_2O$  y principales funciones del mismo.

#### 1.4. LAS ENTIDADES METALORGÁNICAS: COMPLEJOS $Cu(II)$ -LIGANDOS N4-TETRADENTADOS

La funcionalización de POMs a partir de entidades metalorgánicas ofrece un enorme abanico de posibilidades a la hora de combinar ligandos orgánicos y metales que

aporten características concretas a las estructuras híbridas sintetizadas. El objetivo no consiste únicamente en conseguir las redes porosa anteriormente mencionadas, sino en sintetizar compuestos con otro tipo de propiedades entre las que destacan la presencia de comportamientos termoestructurales interesantes o su capacidad catalítica. Así, existen diversas consideraciones a tener en cuenta para cada uno de los componentes de la unidad metalorgánica con el objetivo de aumentar la estabilidad y robustez de las redes en las que participarán.

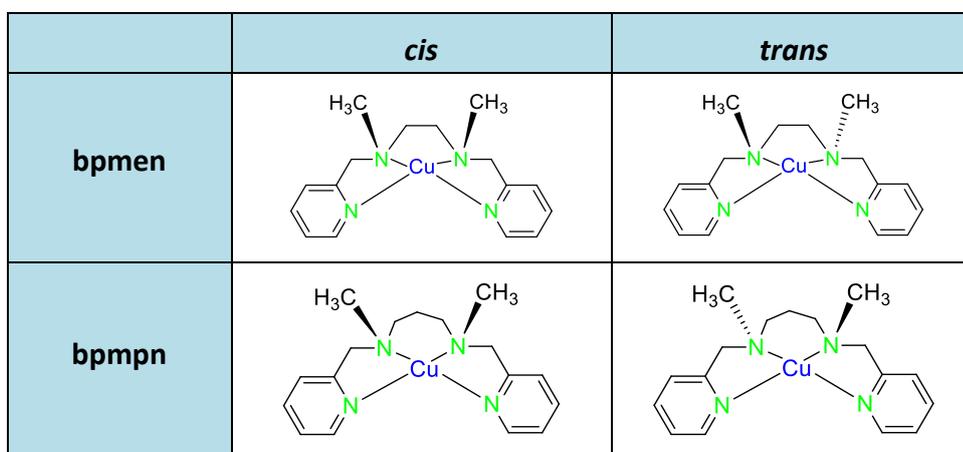
Comenzando por el metal de transición a emplear, la mayoría suelen ser metales de la primera serie de transición, fundamentalmente Zn, Cu, Ni y Co. En este contexto, como la formación de estructuras extendidas suele requerir de metales capaces de generar entornos de coordinación con un cierto grado de distorsión que aporten flexibilidad a las redes generadas,<sup>41</sup> destacan de manera significativa el gran número de compuestos constituidos por entidades metalorgánicas de Cu(II). La configuración electrónica de este metal ([Ar] 3d<sup>9</sup>) le permite presentar el denominado efecto Jahn-Teller<sup>42</sup> que origina, a modo de ejemplo, la distorsión de la simetría octaédrica (O<sub>h</sub>) para dar un octaedro elongado axialmente (D<sub>4h</sub>), estabilizando los orbitales que poseen componentes en el eje z (d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>) y desestabilizando los orbitales d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> y d<sub>xy</sub> (Figura 9).



**Figura 9.** Representación de la distorsión de la simetría octaédrica (O<sub>h</sub>) para dar un octaedro axialmente elongado (D<sub>4h</sub>) según el efecto Jahn-Teller.

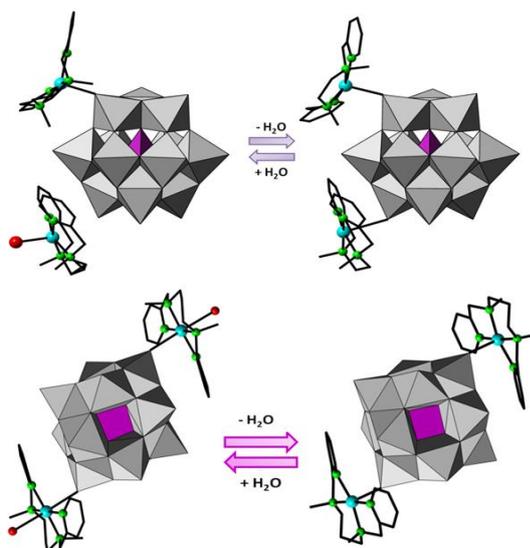
En cuanto a los ligandos orgánicos, la teoría ácido-base duro-blando indica que los ligandos que presentan átomos de nitrógeno en su estructura son adecuados para crear entidades metalorgánicas con Cu(II). Por ello, los ligandos más habituales en este tipo de sistemas suelen ser de naturaleza diamínica (etilendiamina, propilendiamina), bipyridínica (2,2'-bipyridina, 1,10-fenantrolina) o N-polidentados, como es el caso de los ligandos N4-tetradentados previamente mencionados. El gran interés de los mismos radica en su geometría, que permite el bloqueo de las posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación de los metales, reservando las posiciones axiales para interactuar con la superficie de los POMs.

Además del ligando cyclam, cabe destacar el empleo de los ligandos N4-tetradentados de tipo bis(aminopiridilo) ( $N_2Py_2$ ) presentes en diferentes estructuras híbridas no porosas como en la familia de híbridos moleculares de aniones de tipo Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{4-}$  (X= Si, Ge) y complejos de cobre (II) con los ligandos *bpmen* y *bpmpn*<sup>43</sup> (siendo *bpmen*: N,N'- dimetil-N,N'-bis-(piridin 2-ilmetil)-1,2-diaminoetano y *bpmpn*: N,N'-dimetil-N,N'-bis(piridin-2-ilmetil)-1,3-diaminopropano). Ambos ligandos están constituidos por dos grupos piridina unidos a dos grupos amino terciarios mediante un grupo metileno, donde los grupos amino están puenteados por una cadena  $CH_2-(CH_2)_n-CH_2$  (n = 0 para *bpmen* y n = 1 para *bpmpn*) y sustituidos por grupos metilo. Los complejos construidos a partir de estos ligandos pueden presentar isomería *cis/trans* dependiendo si los grupos metilo están en el mismo lado del plano basal, o en lados opuestos, respectivamente (Figura 10).



**Figura 10.** Isómeros *cis* y *trans* de los complejo  $\{Cu(bpmen)\}^{2+}$  y  $\{Cu(bpmpn)\}^{2+}$ .

A pesar de la ausencia de porosidad permanente en estas estructuras, una de las características más destacables de las mismas es su capacidad de experimentar transiciones de fase monocristal a monocristal promovidas térmicamente que involucran ruptura y formación de enlaces. Estas transiciones, son muy atípicas en el mundo de los POMs<sup>44</sup> y permiten monitorizar el mecanismo de respuesta estructural ante un estímulo dado, que puede ser de diferentes tipos (p. ej. térmico, redox, lumínico...). Los citados cambios pueden suponer, a su vez, cambios en las propiedades originales del sistema, como en sus características magnéticas o lumínicas. De manera concreta, las transiciones de los compuestos constituidos por aniones tipo Keggin y ligandos bis(aminopiridilo) implican la deshidratación térmica reversible que da lugar a la coordinación de las entidades metalorgánicas a la superficie de los POMs o a la isomerización de los ligandos empleados<sup>45</sup> (Figura 11).



**Figura 11.** Esquema de las transiciones de fase monocristal a monocristal inducidas térmicamente en los sistemas Cu(II)-bis(aminopiridilo)/POM que implican la coordinación reversible de las entidades metalorgánicas (arriba) o su isomerización (abajo).

## 1.5. OBJETIVO

La síntesis y caracterización de compuestos híbridos basados en POMs es una de las líneas de investigación del grupo MOF-POM (Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco) y el estudio de los mismos ya ha sido desarrollado en otros trabajos similares.

De este modo, el proyecto se centra en llevar a cabo la síntesis, caracterización y análisis de las propiedades de compuestos híbridos con complejos de Cu(II) y los ligandos N4-dadores *bpmen* y *bpmpn*, siendo el anión Anderson-Evans  $[H_6CrMo_6O_{24}]^{3-}$  el seleccionado para la creación de este tipo de sistemas. La atractiva configuración plana de este POM,<sup>46</sup> adicionada a la accesibilidad de los oxígenos terminales en estas estructuras facilita, en ocasiones, la formación de estructuras híbridas, confirmando así la adecuación del polianión como objeto de estudio. Además de ello, se evaluará la presencia de transiciones tipo monocristal a monocristal en los compuestos preparados, motivados por la existencia de estas transiciones en sistemas similares con el POM tipo Keggin.<sup>45</sup>

Por lo tanto, los objetivos principales del trabajo podrían resumirse en:

- Síntesis y caracterización de compuestos híbridos constituidos por el polioxometalato Anderson-Evans y el sistema metalorgánico Cu(II)-N<sub>2</sub>Py<sub>2</sub>.
- Caracterización química (TGA, CHN), espectroscópica (FTIR) y estructural (scXRD, PXRD) del compuesto/s sintetizado/s.
- Análisis de la influencia del número de carbonos presente en el ligando bis(aminopiridilo) empleado en cada uno de los compuestos sintetizados (*bpmen/bpmpn*).
- Evaluación de las posibles transiciones monocristal a monocristal presentadas por las estructuras obtenidas.

Por otra parte, las competencias secundarias que pretenden adquirirse a través de este proyecto son:

- Búsqueda bibliográfica en bases de datos científicas (SciFinder) y cristalográficas (CSD).
- Documentación a base de lectura de artículos y publicaciones relacionadas con el área de interés.

- Redacción de un proyecto de manera clara y concisa, manteniendo un lenguaje y formato de carácter científico y adecuado a las premisas establecidas.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. SÍNTESIS

En este apartado se describe el procedimiento sintético llevado a cabo durante el trabajo experimental. Todos los reactivos empleados a lo largo del mismo fueron adquiridos de diversas casas comerciales y usados sin ningún tipo de proceso de purificación.

#### 2.1.1. Síntesis de precursores y ligandos orgánicos

La síntesis del POM precursor  $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  se llevó a cabo siguiendo el método descrito en la bibliografía,<sup>47</sup> siendo posteriormente identificado por FT-IR. Por su parte, los ligandos orgánicos se prepararon siguiendo el procedimiento empleado en trabajos recientes<sup>48</sup> y fueron caracterizados por <sup>1</sup>HRMN.

##### 2.1.1.1. Síntesis del precursor $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Tras ajustar a 4.5 el pH de 8 mL de una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3.63 g, 15 mmol) con  $\text{HNO}_3$  concentrado se añadieron, gota a gota, 2 mL de otra disolución acuosa de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (2.00 g, 5 mmol). A continuación, la mezcla fue agitada y llevada a ebullición durante un minuto, tras lo cual se filtró por gravedad en caliente a un cristizador y se dejó evaporar a temperatura ambiente. Transcurridos 3 días, los cristales rosáceos obtenidos fueron secados al aire. Rendimiento: 2.57 g (84 %). FTIR:  $\bar{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1612 (m), 1381 (m), 949 (f), 914 (f), 895 (f), 636 (F), 560 (d), 521 (d), 409 (m).

##### 2.1.1.2 Síntesis del ligando *bpmpn*

A una disolución de cloruro de 2-clorometil-piridinio (3.0 g, 18.3 mmol) en 10 mL de agua se le añadió, gota a gota,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5.1 g, 37 mmol) disuelto en 15 mL de agua. Tras su agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos, la mezcla se extrajo

con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x20 mL), combinando y secando las fases orgánicas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. Tras ello, la fracción orgánica fue concentrada a vacío obteniendo como resultado el producto intermedio 2-(clorometil)-piridina como un aceite naranja.  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$ , ppm): 4.62 (s, 2H, Py- $\text{CH}_2$ -Cl), 7.17-8.52 (m, 4H, anillo piridínico).

A continuación, el precursor 2-(clorometil)-piridina obtenido (2.2 g, 17.5 mmol) se disolvió en 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se añadió gota a gota sobre una disolución de N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina (1.10 mL, 8.75 mmol) en 25 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Tras una lenta adición de NaOH 1M (20 mL), la mezcla resultante se dejó agitando a temperatura ambiente durante 60 h, seguido de una rápida adición de una segunda fracción de NaOH 1M (20 mL). El compuesto se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 50 mL) y la combinación de las fases orgánicas se secó con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, concentrándolo a continuación a vacío y obteniendo el ligando requerido como un aceite de color anaranjado. Rendimiento: 2.0 g (81 %).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$ , ppm): 1.73 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2\text{N})_2$ ), 2.21 (s, 6H,  $-\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.45 (s, 4H,  $-\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.61 (s, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{Py}$ ), 7.10-8.50 (m, 8H, anillo piridínico).

### 2.1.1.3 Síntesis del ligando *bpmen*

Para la síntesis de este ligando se empleó el mismo procedimiento que para el ligando *bpmpn* pero utilizando en este caso la diamina N,N'-dimetiletilendiamina (0,94 mL; 8,75 mmol) en lugar de N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina. El ligando fue aislado de la misma manera como un aceite naranja. Rendimiento: 1.8 g (76 %).  $^1\text{H}$ -RMN ( $\delta$ , ppm): 2.26 (s, 6H,  $-\text{N}-\text{CH}_3$ ), 2.63 (s, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 3.67 (s, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{Py}$ ), 7.13-8.52 (m, 8H, anillo piridínico).

### 2.1.2. Síntesis de compuestos híbridos

#### 2.1.2.1. Síntesis de $\text{Na}[\text{Cu}(\text{bpmen})(\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (1-*bpmen*)

Sobre  $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]$  (0.123 g, 0.1 mmol) disuelto en NaCl 1M (12 mL) a temperatura ambiente se añadió, gota a gota, una disolución de *bpmen* (0.054 g, 0.2 mmol) y  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0.050 g, 0.2 mmol) en NaCl 1M (10 mL). Tras mantener la mezcla en constante agitación durante dos horas, la disolución morada obtenida fue

filtrada por gravedad y recogida en dos viales de 15 mL tras lo cual se dejó evaporar a temperatura ambiente. Después de dos semanas se obtuvieron cristales morados de gran tamaño que fueron secados al aire. Rendimiento (en base al POM): 58.9 mg (37 %). Análisis elemental: % exp. (calc.): C, 11.34 (10.63); H, 3.50 (3.13); N, 3.60 (3.13). FTIR  $\bar{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1601 (m), 1440 (m), 1292 (m), 949 (f), 912 (f), 883 (f), 635 (F), 563 (d), 524 (d), 409 (m).

#### **2.1.2.1 Síntesis de $\text{Na}[\text{Cu}(\text{bpmnp})(\text{H}_2\text{O})][(\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24})]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (2-bpmnp)**

Se repitió el mismo procedimiento que en el caso anterior pero empleando el ligando *bpmnp* (0.057 g, 0.2 mmol). Después de un mes se obtuvieron cristales morados de gran tamaño que fueron secados al aire. Rendimiento (en base al POM): 52.9 mg (33%). Análisis elemental: % exp. (calc.) (%): C, 13.00 (12.86); H, 3.59 (3.25); N, 3.57 (3.25). FTIR  $\bar{\nu}$  (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1604 (m), 1434 (m), 1296 (m), 937 (f), 906 (f), 883 (f), 636 (F), 563 (d), 524 (d), 409 (m).

## **2.2 INSTRUMENTACIÓN**

En esta sección se describen la instrumentación y condiciones experimentales requeridas para llevar a cabo la caracterización de los compuestos sintetizados. Mientras que las medidas de FTIR y de TGA se realizaron en el Departamento de Química Inorgánica, los estudios de difracción de rayos X, tanto en monocristal como en polvo, el análisis elemental y las medidas de resonancia magnética nuclear y resonancia paramagnética electrónica se llevaron a cabo en los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU.

### **2.2.1. Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)**

Las medidas se realizaron en un espectrofotómetro Shimadzu FT-IR 8400S, empleando para ello el software IR Solutions en el tratamiento de datos. La resolución empleada fue de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , estudiando el espectro IR en un rango comprendido entre  $400$  y  $4000 \text{ cm}^{-1}$  en cada una de las medidas. Las muestras se prepararon en forma de pastillas de KBr en una prensa Specac. La intensidad de las

señales obtenidas fue definida como débil (d), moderada (m), fuerte (f) y muy fuerte (F).

### 2.2.2. Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico se llevó a cabo empleando una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA851 llevando las muestras desde temperatura ambiente hasta 600 °C con un flujo de 50 cm<sup>3</sup>/min de aire sintético y manteniendo una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se emplearon crisoles de β-alúmina y cantidades de aproximadamente 20 mg de muestra cristalina para cada uno de los compuestos.

### 2.2.3. Análisis elemental (CHN)

La proporción de carbono, hidrógeno y nitrógeno se determinó mediante al analizador elemental EuroVector EA 3000 CHNSO, empleando para ello 10 mg de muestra.

### 2.2.4. Difracción de rayos X en monocristal (sc-XRD)

La toma de datos fue llevada a cabo a 100 K en un difractómetro Oxford Diffraction SuperNova con un monocromador óptico multicapa y un detector de tipo Eos CCD, empleando una radiación Mo K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å). El tratamiento y reducción de los datos obtenidos se efectuó mediante la herramienta CryAlisPro<sup>49</sup> y la resolución y refinamiento estructural se llevaron a cabo haciendo uso de los programas Olex-2<sup>50</sup> y SHELX97,<sup>51</sup> basado este último en un procedimiento iterativo de mínimos cuadrados. Tras la elucidación estructural se empleó el programa CystalMaker<sup>52</sup> para visualizar las estructuras estudiadas, realizando los cálculos geométricos pertinentes con la herramienta PLATON<sup>53</sup> situada dentro del paquete de programas WinGX.<sup>54</sup> Las posiciones de los átomos de hidrógeno de todos los ligandos presentes en las estructuras se asignaron en posiciones calculadas utilizando parámetros estándar del programa SHELX. Para **1-bpmen**, todos los hidrógenos presentes en los POMs y en las moléculas de agua se localizaron en el mapa de Fourier, aplicando a continuación la restricción en la distancia O—H de 0.852 Å. Sin embargo, para el compuesto **2-bpmpn** no pudieron asignarse los hidrógenos

pertenecientes al grupo  $\{\text{Cr}(\text{OH})_6\}$ , ni los correspondientes a las moléculas de agua debido a la peor calidad de los datos; aún así, la existencia de los átomos de hidrógeno del POM quedó demostrada por el principio de electroneutralidad. En este mismo compuesto se registró un desorden en uno de los anillos piridínicos, presentando dos contribuciones de factores ocupacionales relativos 0.6 y 0.4 en dos posiciones diferentes. Por último, el cálculo de la distorsión para todos los poliedros de las unidades metalorgánicas presentes se llevó a cabo mediante la herramienta SHAPE 2.1.<sup>55</sup>

#### **2.2.5. Difracción de rayos X en polvo (P-XRD)**

Los difractogramas de los compuestos sintetizados se obtuvieron empleando 5 mg de los mismos previamente molidos, midiendo sus valores de  $2\theta$  en el rango  $4^\circ$ -  $60^\circ$  ( $0.02606^\circ$  y 30 segundos por paso) usando un difractómetro Philips X'PERT PRO con una radiación de  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Por otra parte, la simulación de los difractogramas teóricos se llevó a cabo haciendo uso del programa Mercury<sup>®</sup> 3.9.<sup>56</sup>

#### **2.2.6. Resonancia paramagnética electrónica (RPE)**

Los espectros obtenidos fueron registrados mediante los espectrofotómetros de onda continua Bruker ELEXSYS 500 (resonador superhigh-ER-4123-SHQ) y Bruker EMX (resonador ER-510-QT) para las bandas Q y X, respectivamente. Todos los espectros se realizaron sobre muestra policristalina, siendo la frecuencia de banda X de 9.45 GHz y la de banda Q de 34.05 GHz. Los espectros fueron realizados a temperatura ambiente.

#### **2.2.7. Resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros presentados se efectuaron con ayuda del espectrofotómetro Bruker Avance AC 300 (300 MHz), realizando la interpretación de los mismos con el programa MestReNova<sup>57</sup> y calculando los desplazamientos químicos teóricos ( $\delta$ ) con el programa ChemDraw.<sup>58</sup> Se utilizó metanol deuterado  $\text{CD}_3\text{OD}$  como disolvente y patrón interno [ $\delta = 3.31 \text{ ppm}$ ], representando todos los desplazamientos químicos

en partes por millón (ppm). La multiplicidad de las señales se abrevió del siguiente modo: singlete (s), doblete (d), triplete (t) y multiplete (m).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. ESTUDIO SINTÉTICO

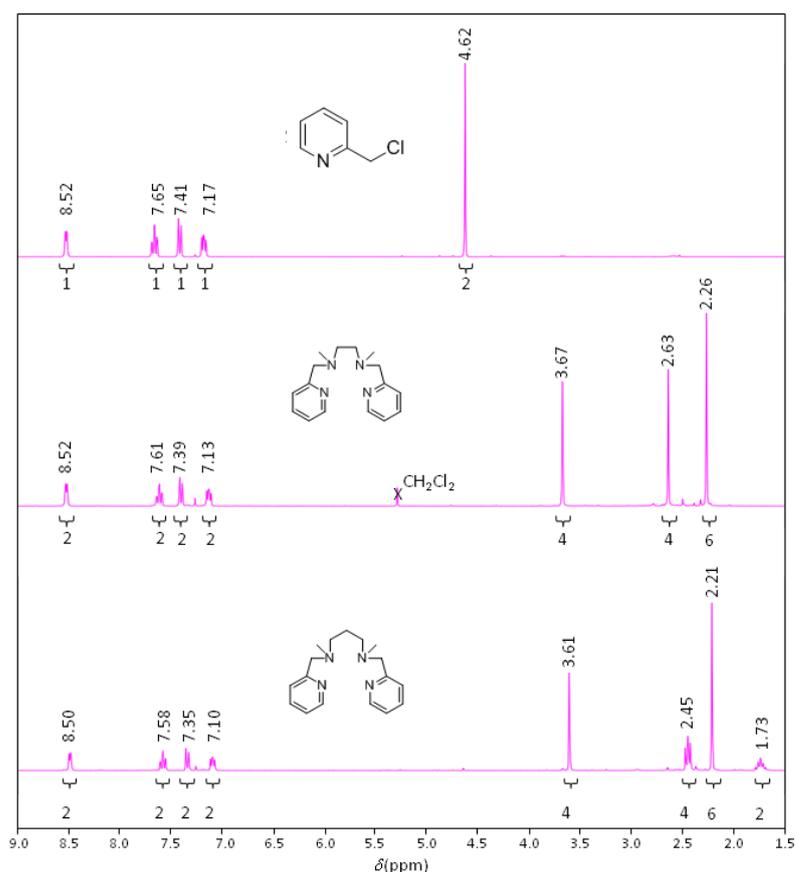
La síntesis de los compuestos híbridos **1-bpmen** y **2-bmpmn** se llevó a cabo mediante una reacción sencilla a temperatura ambiente que involucra el ensamblaje en disolución acuosa del POM Anderson-Evans y los complejos Cu(II)-N<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> creados in situ. Para ello, se procedió con anterioridad a sintetizar los ligandos *bpmen* (N,N'-dimetil-N,N'-bis-(piridin-2-ilmetil)-1,2-diaminoetano) y *bmpmn* (N,N'-dimetil-N,N'-bis(piridin-2-ilmetil)-1,3-diaminopropano). La reacción orgánica requiere de la previa desprotonación con KOH del precursor cloruro de 2-(clorometil)-piridinio para generar 2-(clorometil)-piridina. Las diaminas empleadas en cada caso dan lugar a reacciones de sustitución nucleófila donde los aniones cloruro actúan como grupo saliente; de este modo, para neutralizar la formación de ácido clorhídrico generado en el proceso sintético, la reacción se desarrolló en medio básico.

Con el objetivo de obtener los compuestos híbridos en forma cristalina para su posterior caracterización por rayos X se evaluaron distintos parámetros sintéticos. En primer lugar, en cuanto a la relación estequiométrica, aunque el empleo de cantidades equimolares complejo:POM permitió conseguir unos pocos cristales, los mejores resultados se obtuvieron con una relación 2:1 de dichos componentes. Además, en base al bajo rendimiento registrado al preparar las disoluciones en agua destilada, se decidió aumentar la fuerza iónica del medio empleando NaCl 1M, registrando así un gran aumento en la cantidad de compuesto cristalino obtenido. Por otra parte, se probaron diferentes sales de Cu(II) (cloruro, nitrato...), determinando la falta de influencia de los mismos en el transcurso de la reacción y empleando finalmente la sal CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O.

Por último, se evaluó la evaporación a temperatura ambiente de los compuestos híbridos en cristalizadores, obteniéndose un precipitado blanquecino junto con los mismos que dificultaba su obtención de manera pura. Por ello, se decidió utilizar viales, que ofrecían una menor superficie en contacto con el aire y permitían una cristalización más lenta de las estructuras. Así, se logró obtener una fase pura en forma de monocristal sin registrar precipitados no deseados en el sistema.

### 3.2. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Se empleó la técnica de resonancia magnética nuclear con el objetivo de comprobar el éxito de la síntesis de los ligandos *bpmen* y *bpmpn*. Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN obtenidos en  $\text{CD}_3\text{OD}$  para ambas moléculas orgánicas se muestran en la Figura 12, junto con el del precursor 2-(clorometil)-piridina.



**Figura 12.** Espectros  $^1\text{H}$ -RMN del precursor 2-(clorometil)-piridina y los ligandos *bpmen* y *bpmpn*.

En el caso del precursor se observa una única señal alifática, que se corresponde con un singlete situado a 4.62 ppm, perteneciente al único grupo  $-\text{CH}_2-$  presente en

la molécula. Por su parte, en el rango 7.17-8.52 ppm se encuentran las señales de los cuatro protones del anillo piridínico, siendo la señal más desapantallada la del protón vecinal al átomo de nitrógeno del mismo.

Para los ligandos orgánicos *bpmen* y *bpmpn* se aprecia nuevamente las señales propias del anillo piridínico en un rango similar al comentado anteriormente. Por su parte, las señales de los protones de los metilos de ambas estructuras orgánicas se observan como singletes situados a desplazamientos de 2.26 (*bpmen*) y 2.21 (*bpmpn*) ppm; otras señales que se aprecian en ambos espectros son las debidas a los  $-\text{CH}_2-$  que conectan el anillo piridínico con los átomos de nitrógeno del esqueleto alifático, que aparecen como singletes a 3.67 y 3.61 ppm.

Por último, en el caso de *bpmen*, el singlete situado a 2.63 ppm se corresponde con los cuatro hidrógenos del grupo  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  que actúan como puente entre los átomo de nitrógeno no piridínicos; la multiplicidad de esta misma señal cambia a triplete (2.45 ppm) para el ligando *bpmpn* debido a la presencia de un  $-\text{CH}_2-$  adicional en el puente que aparece, por su parte, como un multiplete en un desplazamiento químico de 1.73 ppm.

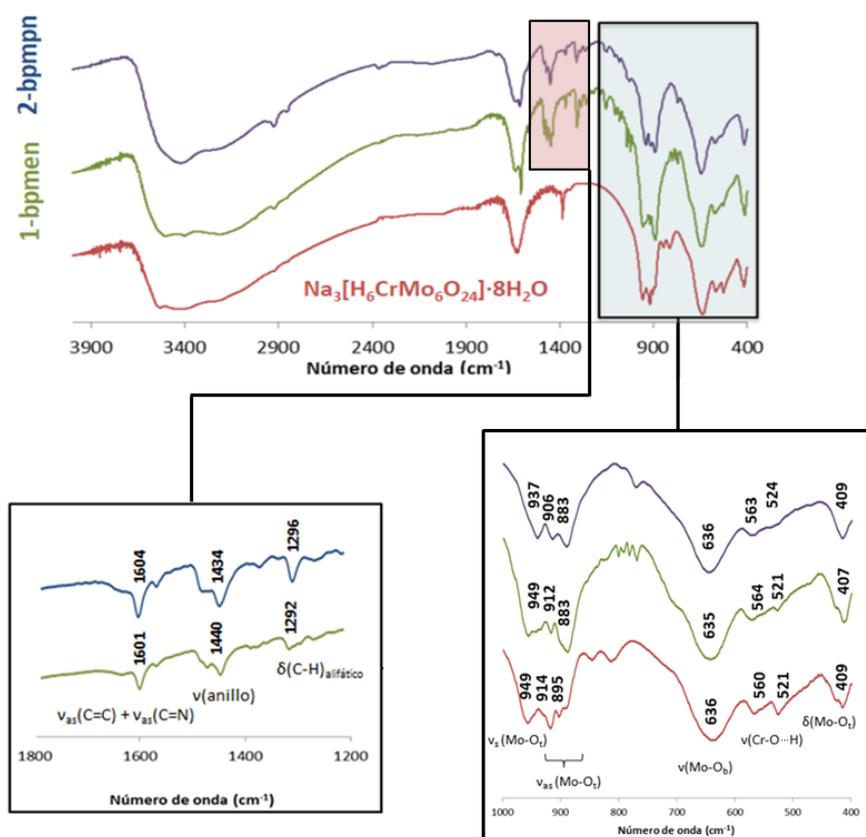
Cabe destacar que, debido a la extracción realizada con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durante la síntesis de los ligandos, aparece una señal a 5.25 ppm en el espectro de *bpmen* que indica la presencia de disolvente debido a su incompleta eliminación en el rotavapor. La inexistencia de señales adicionales en los espectros de los ligandos confirma, además, la pureza de los mismos y la posibilidad de emplearlos posteriormente para la síntesis de los compuestos híbridos requeridos.

### 3.3. ESTUDIO VIBRACIONAL

La naturaleza híbrida inorgánica-orgánica de los dos compuestos obtenidos fue comprobada mediante espectroscopía Infrarroja (FT-IR). Así, es posible distinguir dos regiones bien diferenciadas en este tipo de espectros: la región inorgánica situada por debajo de  $1100\text{ cm}^{-1}$  donde aparecen las bandas características pertenecientes al polianión Anderson-Evans empleado<sup>59</sup> y la región metalorgánica

por encima de  $1100\text{ cm}^{-1}$  donde se sitúan las bandas correspondientes a los ligandos tipo  $\text{N}_2\text{Py}_2$ .

Las bandas relacionadas con las vibraciones  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_t)$  simétricas y asimétricas que se observan en el rango  $960\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  para ambos compuestos, así como los modos de vibración  $\nu(\text{Mo}-\text{O}_b)$ ,  $\nu(\text{Cr}-\text{O}\cdots\text{H})$  y  $\delta(\text{Mo}-\text{O}_t)$  presentes en los mismos, no parecen alterar su naturaleza, intensidad y posición tras la combinación del precursor con los ligandos bis(aminopiridilo) empleados.



**Figura 13.** Espectros FT-IR de los compuestos **1-bpmpn** y **2-bpmpn** comparados con el precursor  $\text{Na}_3[\text{H}_6\text{CrMo}_6\text{O}_{24}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Ampliación de las regiones orgánica (abajo a la izquierda) e inorgánica (abajo a la derecha).

Con respecto a la región metalorgánica presente en los espectros FT-IR, los picos asociados con la tensión de los enlaces  $\text{C}-\text{H}$  tanto aromáticos como alifáticos de los ligandos orgánicos *bpmpn* y *bpmpn* debería observarse alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ; sin embargo, la presencia de moléculas de agua de hidratación en los dos compuestos genera bandas de tensión  $\nu(\text{O}-\text{H})$  en la región  $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  que dificulta claramente la identificación de estos modos de vibración. Las bandas de menor

intensidad  $\delta(\text{C—H})_{\text{alifático}}$  se sitúan, por su parte, en una región cercana a  $1300\text{ cm}^{-1}$  en todos los compuestos sintetizados. Otras bandas características de estos ligandos que merecen mencionarse son las bandas relacionadas con las vibraciones  $\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{C=N})$  situadas sobre  $1600\text{ cm}^{-1}$  y la perteneciente a la vibración del anillo piridínico apreciable en una región cercana a  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Todas las bandas mencionadas, de naturaleza tanto orgánica como inorgánica, pueden apreciarse en la Figura 13.

### 3.4. ANÁLISIS TÉRMICO

El proceso de descomposición térmica es muy similar para los compuestos **1-bpmen** y **2-bpmpn** y está constituido dos etapas claramente diferenciadas y relativamente bien definidas. En el primer proceso, que se corresponde con una etapa endotérmica que tiene lugar desde temperatura ambiente hasta unos  $110\text{--}115\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se produce la deshidratación de los compuestos. Aunque en ambas estructuras se diferencian tanto moléculas de agua de hidratación como de coordinación, el proceso de pérdida de las mismas aparece como una única etapa en las curva termogravimétricas.

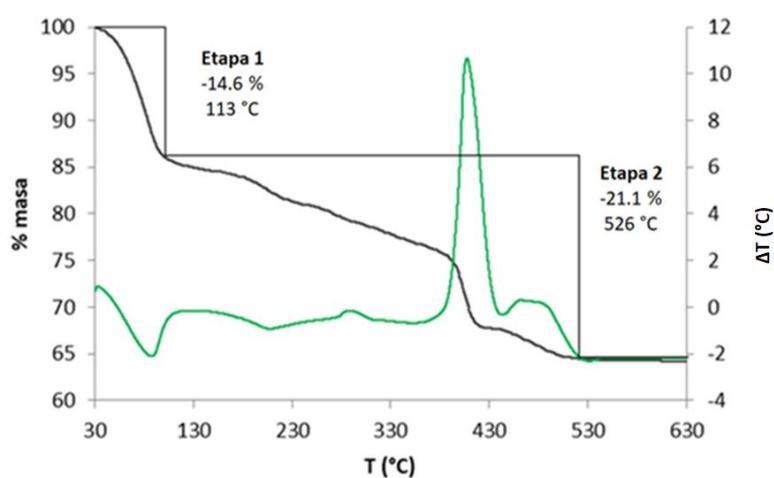
El consecuente aumento de temperatura da lugar a una segunda etapa exotérmica en la que se produce la descomposición de los ligandos  $\text{N}_2\text{Py}_2$  empleados y el colapso de la estructura del polianión. La pérdida de masa registrada en este proceso, que abarca desde unos  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta temperaturas aproximadas de  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ , coincide con la presencia de un ligando  $\text{N}_2\text{Py}_2$  por cada polianión en ambos compuestos. Esta proporción sugiere la obtención de un residuo final de fórmula  $\text{NaCrMo}_6\text{CuO}_{21}$  para ellos, que se encuentra en concordancia con la masa final registrada. Las Figuras 14 y 15 muestran los termogramas obtenidos para las estructuras **1-bpmen** y **2-bpmpn**, respectivamente, destacándose los resultados obtenidos para cada curva en la Tabla 2.

Ambos análisis termogravimétricos revelan la ausencia de periodo de estabilidad térmica, lo que se traduce en la imposibilidad de presentar transiciones de tipo monocristal a monocristal promovidas por el proceso de deshidratación térmica en

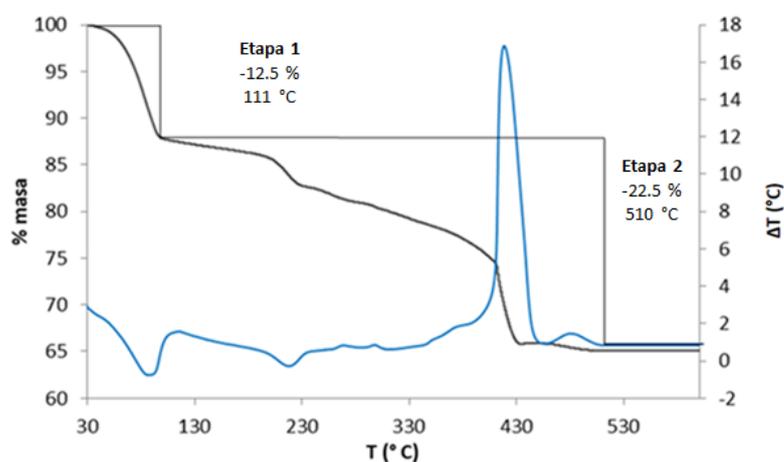
este tipo de sistemas. Este hecho se debe a la presencia de un catión sodio en la unidad asimétrica de ambos compuestos que, al perder las cuatro moléculas de agua de su esfera de coordinación, da lugar al colapso estructural y por lo tanto a la pérdida de la naturaleza cristalina de los mismos.

**Tabla 2.** Resultados de las termogravimetrías de los compuestos **1-bpmen** y **2-bpmpn**.

| Compuesto      | Etapa   | T <sub>inicial</sub> (°C) | T <sub>final</sub> (°C) | % masa exp. | % masa calc. | Pérdida   |
|----------------|---------|---------------------------|-------------------------|-------------|--------------|---|
| <b>1-bpmen</b> | 1       | 30                        | 113                     | -14.6 %     | -13.8 %      | -12 H <sub>2</sub> O                            |
|                | 2       | 113                       | 526                     | -21.1 %     | -18.7 %      | -C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> |
|                | Residuo | -                         | -                       | 64.3 %      | 67.5 %       |   |
| <b>2-bpmpn</b> | 1       | 30                        | 111                     | -12.5 %     | -13.5 %      | -12 H <sub>2</sub> O                            |
|                | 2       | 111                       | 510                     | -22.5 %     | -19.1%       | -C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> |
|                | Residuo | -                         | -                       | 65.0 %      | 67.4 %       | -   |



**Figura 14.** Termograma obtenido para el compuesto **1-bpmen** (verde) y evaluación de su curva DTA (negro).



**Figura 15.** Termograma obtenido para el compuesto **2-bpmpn** (azul) y evaluación de su curva DTA (negro).

### 3.5. ESTRUCTURA CRISTALINA

#### 3.5.1. Estudio estructural de los compuestos 1-bpmen y 2-bmpmn

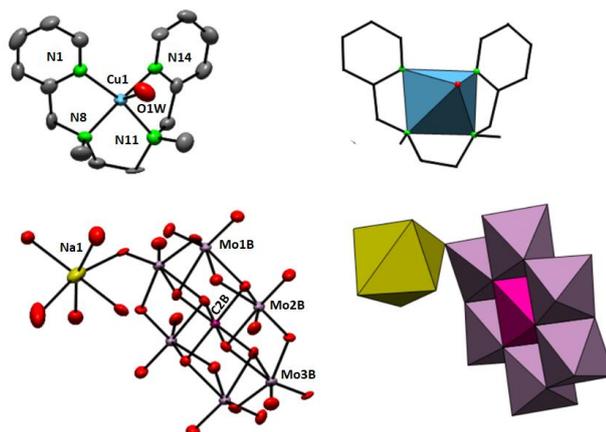
Los datos cristalográficos obtenidos mediante difracción de rayos X en monocristal para los compuestos **1-bpmen** y **2-bmpmn** quedan resumidos en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Datos cristalográficos para los compuestos **1-bpmen** y **2-bmpmn**.

|   | Compuesto 1-bpmen  | Compuesto 2-bmpmn  |
|---|--|--|
| <b>Fórmula</b>                              | C <sub>12</sub> H <sub>52</sub> CrCuMo <sub>6</sub> NaN <sub>4</sub> O <sub>36</sub> | C <sub>13</sub> H <sub>54</sub> CrCuMo <sub>6</sub> NaN <sub>4</sub> O <sub>36</sub> |
| <b>P.M. (g·mol<sup>-1</sup>)</b>            | 1590.76  | 1604.76  |
| <b>Sistema cristalino</b>                   | Triclínico   | Triclínico   |
| <b>Grupo espacial</b>                       | P-1  | P-1  |
| <b>a (Å)</b>                                | 12.7120(6)   | 12.8547(7)   |
| <b>b (Å)</b>                                | 13.8883(7)   | 13.9808(1)   |
| <b>c (Å)</b>                                | 15.0671(8)   | 15.0414(8)   |
| <b>α (°)</b>                                | 67.155(5)  | 67.509(6)  |
| <b>β (°)</b>                                | 68.895(5)  | 68.922(5)  |
| <b>γ (°)</b>                                | 75.735(5)  | 77.993(5)  |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>                    | 2269.30(6)   | 2322.71(8)   |
| <b>Z</b>                                    | 2  | 2  |
| <b>D<sub>calc</sub> (g·cm<sup>-3</sup>)</b> | 2.33   | 2.22   |
| <b>μ (mm<sup>-1</sup>)</b>                  | 2.410  | 2.534  |
| <b>Refl. Totales</b>                        | 16005  | 17164  |
| <b>Refl. Indep. (R<sub>int</sub>)</b>       | 8446 (0.036)   | 8938 (0.055)   |
| <b>Refl. Únicas [I&gt;2σ(I)]</b>            | 6722   | 6235   |
| <b>Parámetros</b>                           | 657  | 549  |
| <b>R(F)<sup>a</sup> [I&gt;2σ(I)]</b>        | 0.032  | 0.062  |
| <b>wR(F<sup>2</sup>)<sup>a</sup>(total)</b> | 0.080  | 0.198  |
| <b>GoF</b>                                  | 1.058  | 1.082  |

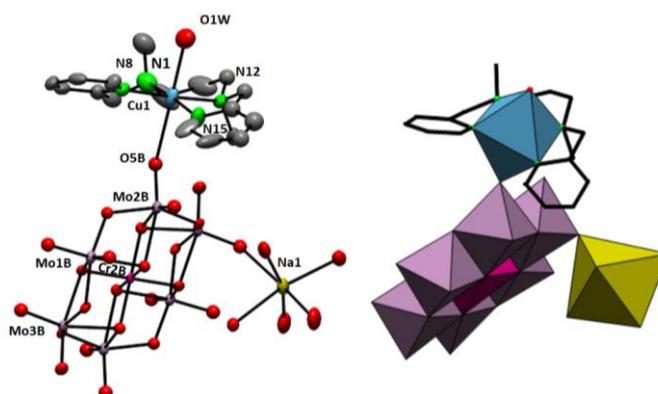
$$^a R(F) = \frac{\sum ||F_o - F_c||}{\sum |F_o|}; \omega R(F^2) = \frac{\{\sum [\omega(F_o^2 - F_c^2)^2]\}}{\sum [\omega(F_o^2)^2]}^{1/2}$$

El compuesto **1-bpmen** cristaliza en el grupo espacial triclínico P-1, conteniendo la unidad asimétrica dos medios clústeres [H<sub>6</sub>CrMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>3-</sup> con simetría ideal D<sub>3d</sub>, un catión metalorgánico [Cu(bpmen)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, un catión sodio y 11 moléculas de agua de hidratación (Figura 16).



**Figura 16.** Estructura molecular del compuesto **1-bpmen** representada con los modelos ORTEP al 50 % de probabilidad incluyendo su nomenclatura (izquierda) y poliédrico (derecha). Código de colores: {NaO<sub>6</sub>} (poliedro amarillo), {MoO<sub>6</sub>} (poliedro morado), {CrO<sub>6</sub>} (poliedro rosa), O (esfera roja), Cu (poliedro azul), C (barra negra), N (esfera verde). No se incluyen las moléculas de agua de hidratación ni los átomos de hidrógeno.

Por su parte el compuesto **2-bmpmn** cristaliza también en el grupo espacial P-1 y presenta una unidad asimétrica constituida por dos medios polianiones [H<sub>6</sub>CrMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>, un catión sodio, una unidad [Cu(H<sub>2</sub>O)bmpmn]<sup>2+</sup> anclada al POM y 12 moléculas de agua adicionales, dos de ellas desordenadas en dos posiciones con ocupaciones relativas de 0.5. (Figura 17).



**Figura 17.** Estructuras molecular del compuesto **2-bmpmn** representada con los modelos ORTEP al 50 % de probabilidad incluyendo su nomenclatura (izquierda) y poliédrico (derecha). No se incluyen los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de hidratación.

### 3.5.2. El bloque de construcción inorgánico [H<sub>6</sub>CrMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>3-</sup>

Para ambas estructuras, se diferencian dos polianiones (A y B) cristalográficamente independientes constituidos por una entidad poliédrica {Cr(OH)<sub>6</sub>} central rodeada de seis octaedros MoO<sub>6</sub> que comparten vértices y aristas de forma alterna y dan lugar a una estructura plana de simetría ideal D<sub>3d</sub>.

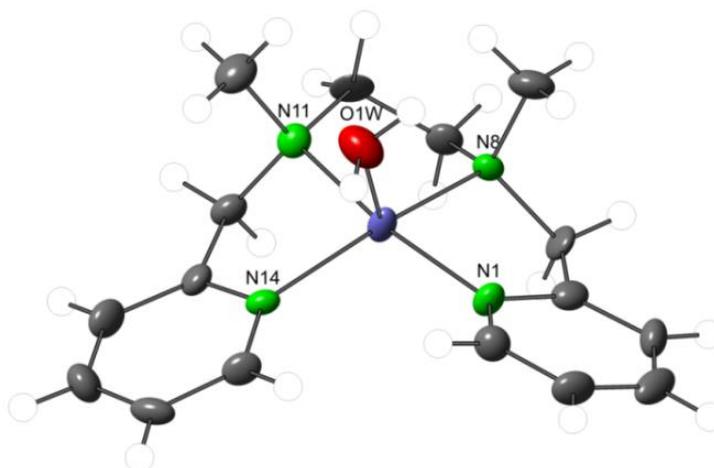
Las distancias Mo—O y Cr—O presentadas por ambas estructuras quedan recogidas en la Tabla 4, siendo todas ellas acordes con los valores registrados en la bibliografía para este tipo de compuestos. Así, para el caso de los enlaces Mo—O, los más largos se corresponden con las uniones Mo—O<sub>μ3</sub>, disminuyendo progresivamente hasta llegar a los enlaces Mo—O<sub>t</sub> que representan las distancias más cortas.

**Tabla 4.** Rango de distancias Mo—O (Å) y Cr—O (Å) y **media** (Å) encontradas para las unidades MoO<sub>6</sub> y CrO<sub>6</sub> de los Polianiones de **1-bpmen** y **2-bmpmn**.

|                          | <b>1-bpmen</b>    |              | <b>2-bmpmn</b>    |              |
|--------------------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|
| <b>Mo—O<sub>t</sub></b>  | 1.698(4)-1.727(4) | <b>1.712</b> | 1.694(7)-1.726(7) | <b>1.713</b> |
| <b>Mo—O<sub>μ2</sub></b> | 1.895(4)-1.965(4) | <b>1.940</b> | 1.881(7)-1.968(7) | <b>1.935</b> |
| <b>Mo—O<sub>μ3</sub></b> | 2.259(4)-2.308(4) | <b>2.281</b> | 2.261(7)-2.309(7) | <b>2.290</b> |
| <b>Cr—O<sub>μ3</sub></b> | 1.966(4)-1.974(4) | <b>1.972</b> | 1.966(6)-1.983(6) | <b>1.975</b> |

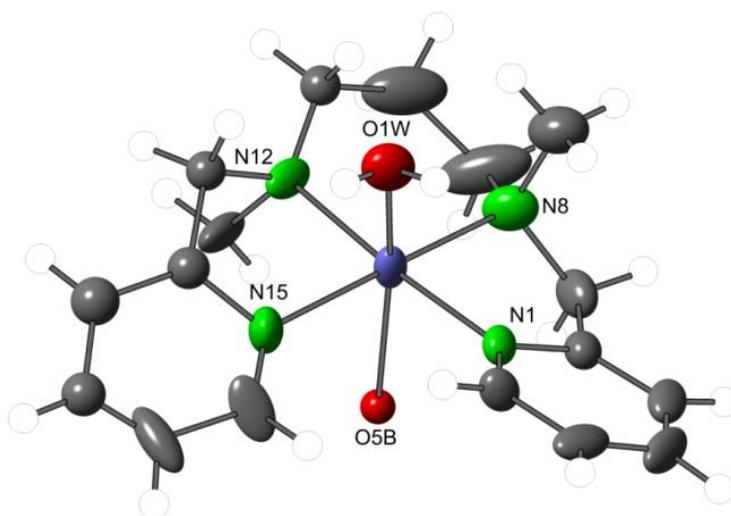
### 3.5.3. Los bloques de construcción metalorgánicos

El complejo de coordinación generado alrededor del cobre en el compuesto **1-bpmen** adopta una geometría de pirámide de base cuadrada, en la que los átomos de nitrógeno del ligando se organizan ocupando las posiciones basales de la misma, quedando la apical ocupada por una molécula de agua (Figura 18). El complejo actúa, por lo tanto, de mero contraión, siendo la distancia Cu···O<sub>POM</sub> más corta de 3.0 Å en la estructura. Con todo ello, los grupos metilo del ligando se encuentran orientados en disposición relativa cis.



**Figura 18.** Representación en modo ORTEP al 50% de probabilidad del poliedro de coordinación de la unidad metalorgánica [Cu(bpmen)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> en el compuesto **1-bpmen**.

Por su parte, el complejo de la estructura **2-bmpmn** adopta una disposición octaédrica en la que los átomos de nitrógeno del ligando *bmpmn* se encuentran nuevamente en las posiciones ecuatoriales, siendo las axiales ocupadas por con una molécula de agua y un átomo de oxígeno de la superficie del polianión; por consiguiente, el complejo se encuentra soportado a la superficie del POM tipo Anderson-Evans. La geometría del complejo puede observarse en la Figura 19, en la que, debido al desorden presentado por los átomos de carbono de uno de los anillos piridínicos del complejo, se ha representado únicamente la parte de mayor contribución del mismo. Además de ello, a diferencia de en el caso anterior, los grupos metilo se encuentran en disposición relativa trans.



**Figura 19.** Representación en modo ORTEP al 50 % de probabilidad del poliedro de coordinación de la unidad metalorgánica  $[Cu(bmpmn)(H_2O)]^{2+}$  en el compuesto **2-bmpmn**.

En la Tabla 5 se indica también la longitud de todos los enlaces establecidos entre el átomo central y cada uno de los átomos que constituyen el poliedro de coordinación, siendo las distancias Cu1—N menores que Cu1—O para ambos compuestos. Por su parte, el grado de distorsión de cada uno de los poliedros presentados ha sido estudiado con el programa SHAPE, obteniendo los valores de *Continuous Shape Measures* (CShM) observables en la Tabla 5 al compararlos con algunos de los poliedros de números de coordinación 5 y 6 más habituales.

**Tabla 5.** Longitudes (Å) y parámetros de distorsión para los poliedros de coordinación de las entidades metalorgánicas de los compuestos **1-bpmen** y **2-bmpmn**.

| <b>1-bpmen</b> |          | <b>2-bmpmn</b> |          |
|----------------|----------|----------------|----------|
| <b>Cu1—N1</b>  | 2.001(5) | <b>Cu1—N1</b>  | 2.019(1) |
| <b>Cu1—N8</b>  | 2.006(4) | <b>Cu1—N8</b>  | 2.045(1) |
| <b>Cu1—N11</b> | 2.046(5) | <b>Cu1—N12</b> | 2.038(9) |
| <b>Cu1—N14</b> | 2.012(5) | <b>Cu1—N15</b> | 2.006(1) |
| <b>Cu1—O1W</b> | 2.285(4) | <b>Cu1—O5B</b> | 2.696(7) |
|                |          | <b>Cu1—O1w</b> | 2.530(1) |
| <b>CShM</b>    |          | <b>CShM</b>    |          |
| <b>SPY-5</b>   | 1.967    | <b>OC-6</b>    | 2.527    |
| <b>vOC-5</b>   | 2.846    | <b>TPR-6</b>   | 12.631   |
| <b>TBY-5</b>   | 4.036    | <b>vPBPY-6</b> | 4.142    |
| <b>vPBPY-5</b> | 3.815    |                |          |

|**SPY**: Pirámide de base cuadrada. **vOC-5**: Vacante octaédrica. **TBPY-5**: Bipirámide trigonal. **vPBPY-5**: Bipirámide pentagonal con vacantes ecuatorial y axial. **OC-6**: Octaedro. **TPR-6**: Prisma trigonal. **vPBPY-6**: Bipirámide pentagonal con vacante axial|

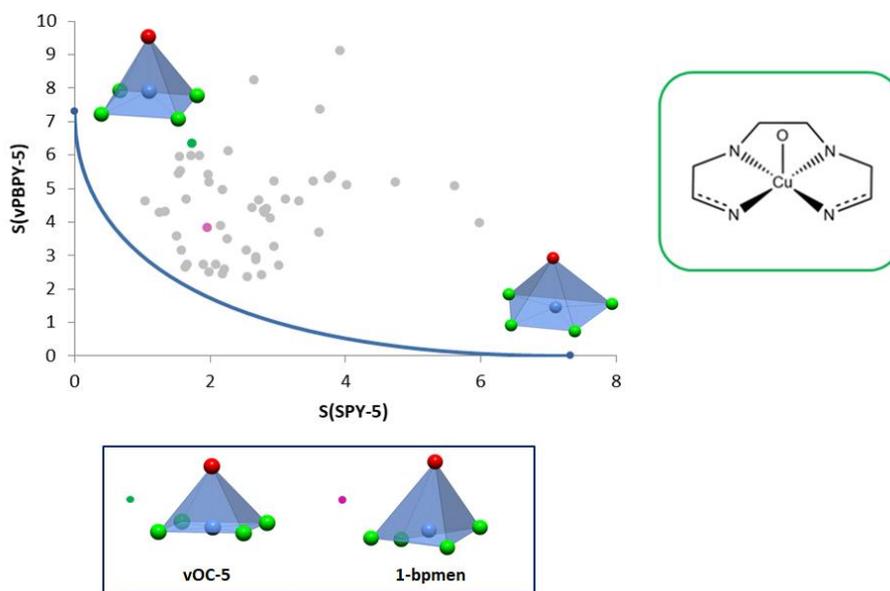
Así, los valores CShM más bajos de los compuestos **1-bpmen** y **2-bmpmn** se obtienen al compararlos con los poliedros pirámide de base cuadrada (SPY-5) y octaedro (OC-6), respectivamente, aunque ambos valores son destacablemente altos. La evaluación de los valores CShM de los poliedros no regulares bipirámide pentagonal con vacantes axial y ecuatorial (vPBPY-5) y pirámide pentagonal con vacante ecuatorial (vPBPY-6) viene dada por la geometría de los ligandos *bpmen* y *bmpmn*, respectivamente. Más concretamente, como en los ligandos bis(aminopiridilo) semiabiertos dos de los átomos de nitrógeno se encuentran conectados por un puente de átomos de carbono, los átomos de nitrógeno de los anillos piridínicos poseen la tendencia a abrirse. Así, a menor número de carbonos situados en el puente mayor será esta tendencia de apertura, hecho observable en el menor valor CShM registrado para **1-bpmen** (3.815) en comparación con **2-bmpmn** (4.142).

#### 3.5.4. Estudio topológico de los poliedros de coordinación

Para demostrar la influencia del número de carbonos en la tendencia de expansión de ligandos semiabiertos, se realizó un estudio topológico empleando como

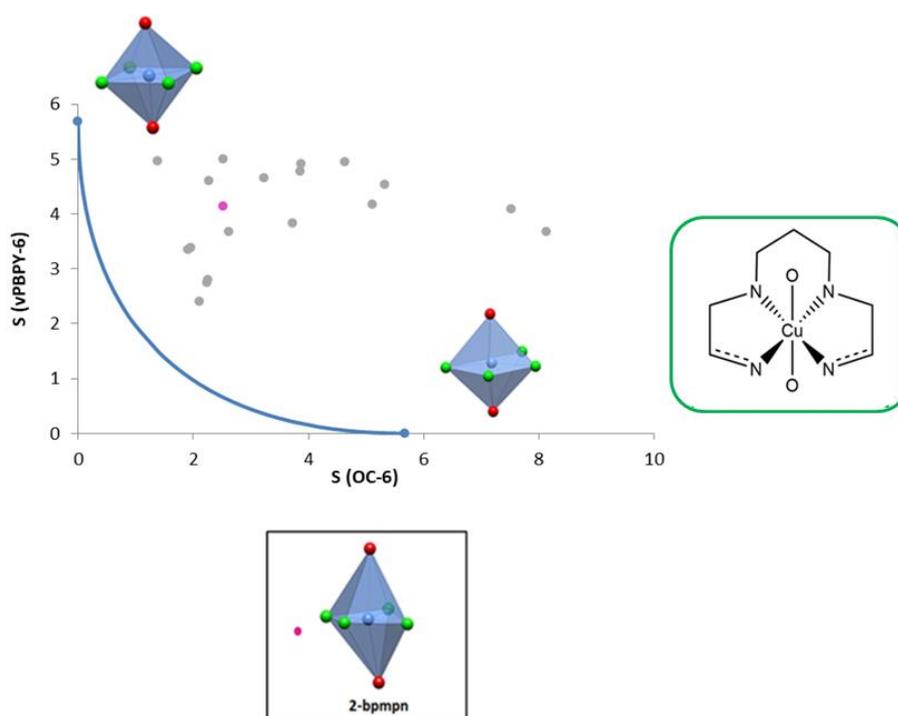
herramienta de búsqueda la *Cambridge Structural Database* (CSD),<sup>60</sup> en la que se recogen las estructuras orgánicas, metalorgánicas y organometálicas existentes hasta la fecha.

En el caso de complejos con un cromóforo similar al de **1-bpmen**, se obtuvieron 50 resultados tras incluir como criterio de búsqueda el fragmento carbonado que constituye la unión entre los cuatro átomos de nitrógeno en dicho ligando (Figura 20). A excepción de complejos en los que los átomos de nitrógeno no piridínicos forman parte de estructuras bicíclicas, todos los compuestos presentan una distancia al camino de mínima distorsión **SPY-5- vPBPY-5** menor de 0.3 (**1-bpmen**= 0.23) valor que, según los autores S. Álvarez y M. Llundell,<sup>61</sup> indicaría que pueden definirse como pirámides de base cuadrada distorsionadas hacia bipirámides pentagonales con vacante axial y ecuatorial. Al igual que en el caso del compuesto **1-bpmen**, los valores CShM de todos los complejos analizados son destacablemente altos comparándolos con cualquier poliedro regular, siendo menores para la geometría SPY-5 (1.053-4.030).



**Figura 20.** Representación del camino de mínima distorsión SPY-5-vPBPY-5 y valores CShM del compuesto **1-bpmen** (rosa) y los compuestos encontrados en la CSD para el fragmento de búsqueda indicado para esas geometrías. Se incluye también los valores CShM del poliedro regular vOC-5 (verde).

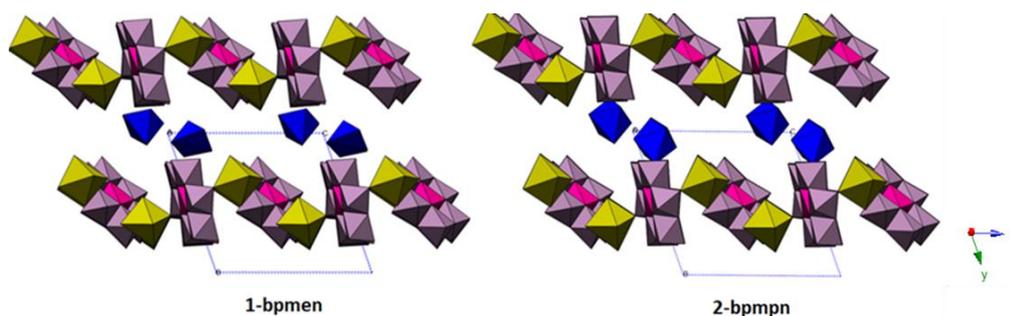
Por otra parte, al emplear como fragmento de búsqueda el esqueleto carbonado del compuesto **2-bmpmn** (Figura 21), se encontraron 17 estructuras diferentes. Los valores CShM más bajos de los mismos se obtuvieron para la geometría octaédrica, siendo nuevamente bastante elevados (1.390-5.106). De este modo, por analogía al caso anterior, se analizó la distancia al camino de mínima distorsión OC-6- vPBPY-6, obteniendo en todos los casos valores superiores a 0.3 (**2-bmpmn**=0.42). Tal y como se esperaba, estos valores indican la baja contribución de la geometría bipirámide pentagonal con vacante ecuatorial en la distorsión de los compuestos, hecho derivado de la presencia de un átomo de carbono adicional en el puente carbonado en este tipo de estructuras.



**Figura 21.** Representación del camino de mínima distorsión OC-6-vPBPY-6 y valores CShM del compuesto **2-bmpmn** (rosa) y los compuestos encontrados en la CSD para el fragmento de búsqueda indicado para esas geometrías.

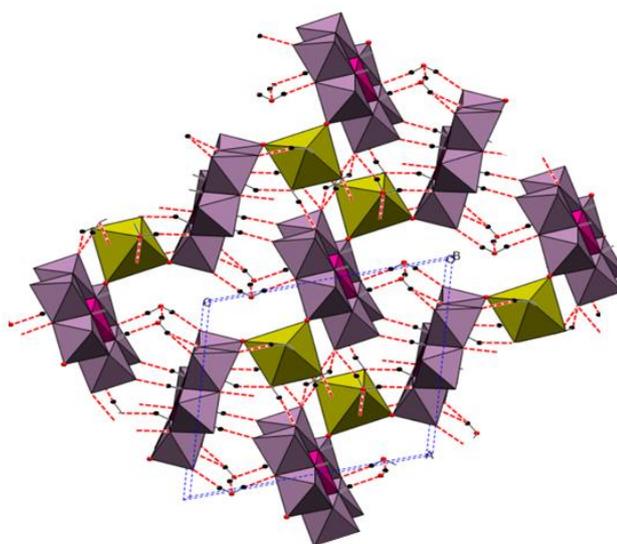
### 3.5.4. Empaquetamiento cristalino

Los compuestos **1-bpmen** y **2-bmpmn** son estructuras de carácter netamente bidimensional constituidas por capas consecutivas de naturaleza inorgánica ( $\gamma=1/2$ ) y capas de entidades metalorgánicas Cu(II)-N<sub>2</sub>Py<sub>2</sub> ( $\gamma=0$ ) apiladas a lo largo del eje y (Figura 22).



**Figura 22.** Distribución de las distintas capas apiladas a lo largo del eje y para o los compuestos **1-bpmpn** y **2-bpmpn**.

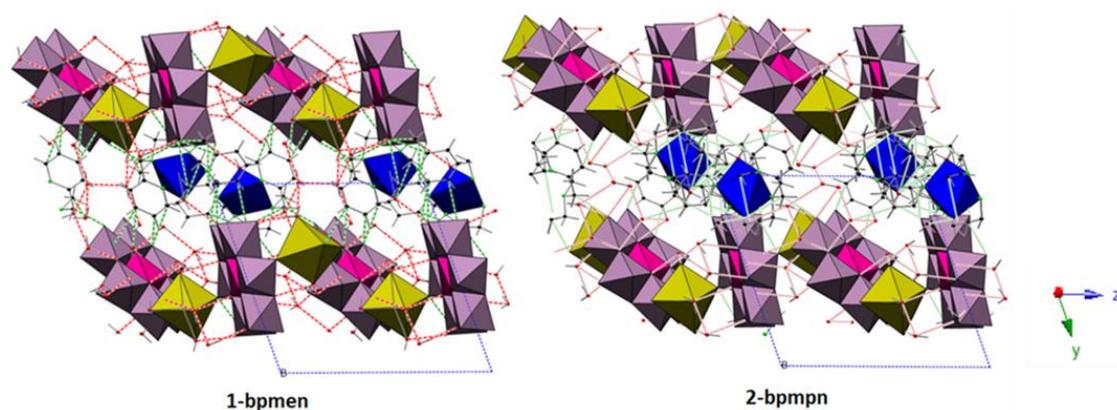
Las capas de naturaleza inorgánica se encuentran constituidas por cadenas de POMs conectadas en zig-zag a través de la esfera de coordinación de octaedros  $\{NaO_6\}$  a lo largo de la dirección  $[101]$ . Las posiciones vacantes de los cationes sodio quedan ocupadas, por su parte, por moléculas de agua de hidratación en ambos compuestos. Además, a lo largo de la dirección  $[10\bar{1}]$  los POMs se unen mediante enlaces de hidrógeno intermoleculares tipo  $O_{POM}-H\cdots O_{POM}$  generados entre los oxígenos protonados de la unidad  $\{Cr(OH)_6\}$  y los oxígenos terminales aceptores del clúster. Los ángulos establecidos entre los planos  $CrMo_6$  de POMs adyacentes son de  $46.39^\circ$  para **1-bpmpn** y  $43.69^\circ$  para **2-bpmpn**. Por otra parte, la presencia de moléculas de agua libres en estas mismas capas permite la formación de enlaces de hidrógeno adicionales tanto con los polianiones como con las moléculas de agua de coordinación del sodio, contribuyendo así a la estabilización del sistema (Figura 23).



**Figura 23.** Vista de las capas inorgánicas de las estructuras **1-bpmpn** y **2-bpmpn** en el plano  $xz$ .

Sin embargo, el símbolo de distinción más significativo entre ambos compuestos lo constituye el espacio interlamelar conformado por entidades metalorgánicas y las moléculas de hidratación alojadas en el mismo. Así, tal y como se puede observar en la Figura 22, mientras que en el compuesto **1-bpmpn** no existe una unión directa entre dicho sistema y las unidades polioxometalato de las capas principales, el estudio estructural de **2-bpmpn** revela el anclaje del átomo de Cu(II) con el átomo de oxígeno O5B del polianión, presentando así naturaleza de complejo antena.

Las interacciones establecidas por las entidades metalorgánicas y las moléculas de agua son muy similares en ambos compuestos. De este modo, además de formarse una red de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua propias del espacio interlamelar, éstas interaccionan también con los polianiones y con las moléculas de agua de las capas de naturaleza inorgánica descritas anteriormente. Los ligandos de los complejos metalorgánicos contribuyen, por su parte, a aportar estabilidad al sistema por la generación de interacciones tipo  $C-H\cdots O_{POM}$  y  $C-H\cdots O_W$  con los oxígenos superficiales de los POMs y las moléculas de agua de hidratación intralamelares, respectivamente. La naturaleza y distancias de todos estos tipos de interacciones mencionadas quedan resumidas en las Tablas 6 y 7 e ilustradas en la Figura 24.



**Figura 24.** Distribución de enlaces de hidrógeno establecidos en los compuestos **1-bpmpn** y **2-bpmpn**. Código de colores: línea de puntos verde: interacciones tipo  $C-H\cdots O$ ; línea de puntos roja: interacciones tipo  $O-H\cdots O$ .

**Tabla 6.** Distancias de los distintos enlaces de hidrógeno encontrados en el compuesto **1-bpmen**.

| Tipo                  | D-H...A                       | D...A (Å) | D-H...A                      | D...A (Å) |
|-----------------------|-------------------------------|-----------|------------------------------|-----------|
| O <sub>POM</sub> ...O | O3HB-H3HB...O4A <sup>i</sup>  | 2.642(5)  | O2HA-H2HA...O7W              | 2.682(6)  |
|                       | O2HB-H2HB...O5W               | 2.685(5)  | O3HA-H3HA...O6W              | 2.667(6)  |
|                       | O1HA-H1HA...O8W <sup>ii</sup> | 2.699(6)  | O1HB-H1HB...O6A              | 2.680(5)  |
| O <sub>W</sub> ...O   | O9W-H9WA...O3W                | 2.902(9)  | O6W-H6WA...O4W               | 2.800(6)  |
|                       | O7W-H7WA...O8W                | 2.836(6)  | O11W-H11B...O10W             | 2.798(7)  |
|                       | O6W-H6WB...O12W               | 2.733(6)  | O12W-H12C...O3B <sup>i</sup> | 2.776(5)  |
|                       | O7W-H7WB...O13B <sup>i</sup>  | 2.888(5)  | O5W-H5...O13A <sup>iii</sup> | 2.881(5)  |
|                       | O4W-H4WA...O3A <sup>iii</sup> | 2.929(5)  | O7W-H7WB...O12W              | 2.698(6)  |
|                       | O4W-H4WB...O23B               | 2.757(5)  | O11W-H11A...O12B             | 2.736(6)  |
|                       | O2W-H2WB...O4B                | 2.828(6)  | O1W-H1WA...O1B <sup>iv</sup> | 2.874(5)  |
|                       | O12W-H12D...O12A              | 2.742(6)  | O3W-H3WA...O3A <sup>ii</sup> | 2.966(7)  |
|                       | O12W-H12C...O3B <sup>i</sup>  | 2.776(5)  | O10W-H10D...O9W <sup>v</sup> | 2.846(8)  |
|                       | O7W-H7WB...O1B <sup>i</sup>   | 3.180(6)  | O6W-H6WB...O12W              | 2.733(6)  |
|                       | O1W-H1WB...O8W <sup>vi</sup>  | 2.939(6)  | O5W-H5...O11W                | 2.837(5)  |
|                       | O8W-H8WA...O9W <sup>vii</sup> | 2.920(7)  | O2W-H2WB...O10W              | 2.873(7)  |
| C <sub>L</sub> ...O   | C12-H12A...O5B                | 3.147(7)  | C16-H16...O12B <sup>iv</sup> | 3.240(7)  |
|                       | C15-H15...O2B <sup>iv</sup>   | 3.279(7)  | C4-H4...O3W <sup>v</sup>     | 3.296(8)  |
|                       | C7-H7B...O5B                  | 3.269(7)  |                              |           |

**Códigos de simetría** (i) 2-x, 1-y, z. (ii) 2-x, 1-y, 1-z. (iii) -1+x, +y, +z. (iv) 1-x, -y, z. (v) 1-x, -y, 1-z. (vi) -1+x, -1+y, +z. (vii) 1-x, 1-y, 1-z.

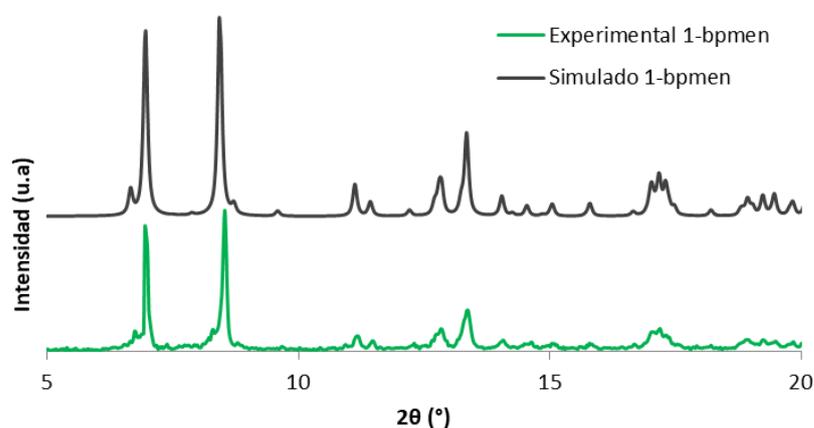
**Tabla 7.** Distancias de los distintos enlaces de hidrógeno presentes en el compuesto **2-bpmpn**.

| Tipo                       | D-H...A                      | D...A(Å)                  | D-H...A                       | D...A(Å)  |
|----------------------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------|
| O <sub>POM</sub> ...O      | O1HA...O8W <sup>i</sup>      | 2.703(12)                 | O1HB...O6A <sup>ii</sup>      | 2.671(10) |
|                            | O2HA...O7W <sup>iii</sup>    | 2.675(12)                 | O3HA...O6W                    | 2.685(12) |
|                            |                              |                           | O3HB...O4A <sup>iv</sup>      | 2.640(12) |
| O <sub>W</sub> ...O        | O9W...O13A <sup>i</sup>      | 2.781(18)                 | O4W...O3A <sup>ii</sup>       | 2.934(12) |
|                            | O14W...O1A <sup>i</sup>      | 2.792(6)                  | O5W...O13A <sup>ii</sup>      | 2.889(10) |
|                            | O1W...O8W <sup>i</sup>       | 3.028(14)                 | O10W...O1A <sup>ii</sup>      | 2.890(13) |
|                            | O2W...O4B                    | 2.851(12)                 | O7W...O8W                     | 2.928(13) |
|                            | O9W...O12W                   | 3.143(3)                  | O1W...O1B                     | 2.936(13) |
|                            | O3W...O3A <sup>vi</sup>      | 2.908(14)                 | O3W...O9W <sup>vi</sup>       | 2.923(2)  |
|                            | O8W...O9W                    | 2.873(2)                  | O2W...O12W                    | 2.990(3)  |
|                            | O6W...O12W <sup>vii</sup>    | 2.767(13)                 | O2W...O13W                    | 2.914(6)  |
|                            | O6W...O8W <sup>vii</sup>     | 3.176(14)                 | O7W...O12W                    | 2.721(13) |
|                            | O6W...O4W                    | 2.847(13)                 | O10W...O12B                   | 2.744(11) |
|                            | O10W...O12W <sup>viii</sup>  | 2.80(3)                   | O11W...O3B <sup>ix</sup>      | 2.795(12) |
| O7W...O13B <sup>viii</sup> | 2.876(12)                    | O11W...O12A <sup>ix</sup> | 2.732(12)                     |           |
| C <sub>L</sub> ...O        | C2-H2...O2B <sup>ii</sup>    | 3.218(14)                 | C13A-H13A...O3B <sup>xi</sup> | 3.471(19) |
|                            | C7-H7B...O5B                 | 3.1565(16)                | C4-H4...O3W <sup>xi</sup>     | 3.216(15) |
|                            | C13A-H13A...O5B              | 3.148(18)                 | O1W...C13B <sup>xi</sup>      | 3.091(2)  |
|                            | C20-H20C...O2A <sup>xi</sup> | 3.170(3)                  |                               |           |

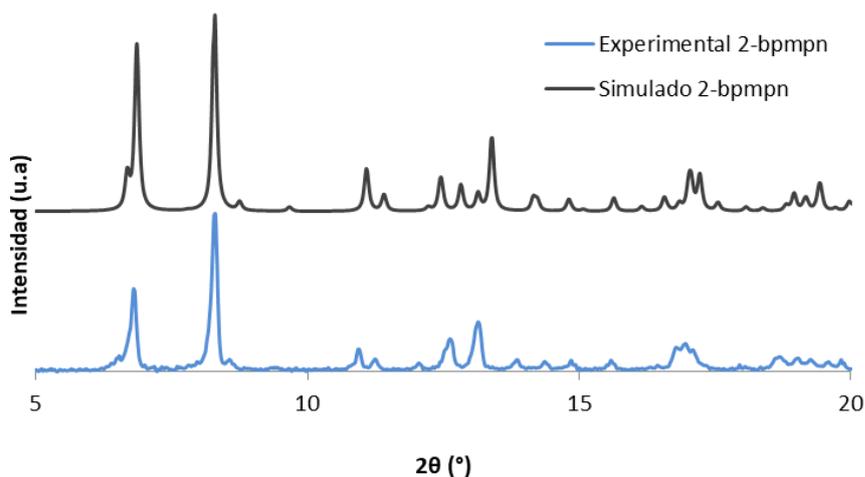
**Códigos de simetría:** (i) 2-x, -y, 1-z. (ii) -1+x, -1+y, z. (iii) 1+x, y, z. (iv) x, 1+y, z. (v) 2-x, 1-y, -z. (vi) 1-x, -y, 1-z. (vii) x, 1+y, z. (viii) 1-x, -y, 1-z. (ix) 2-x, -y, -z. (x) x, -1+y, z. (xi) 1-x, -y, 1-z.

### 3.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MUESTRA POLICRISTALINA

Para comprobar que los compuestos cristalinos obtenidos coinciden con el cristal medido en sc-XRD y, a su vez, el grado de homogeneidad de las medidas, se realizaron experimentos de difracción de rayos X en muestra policristalina. En las Figuras 25 y 26 se muestran los espectros experimentales obtenidos para **1-bpmen** y **2-bmpmn**, respectivamente, comparados con los espectros simulados en Mercury a partir de los datos de monocristal, observándose una clara coincidencia de los picos de mayor intensidad en ambos casos.



**Figura 25.** Difractograma del compuesto **1-bpmen** comparado con el difractograma simulado del compuesto .



**Figura 26.** Difractograma del compuesto **2-bmpmn** comparado con el difractograma simulado del compuesto.

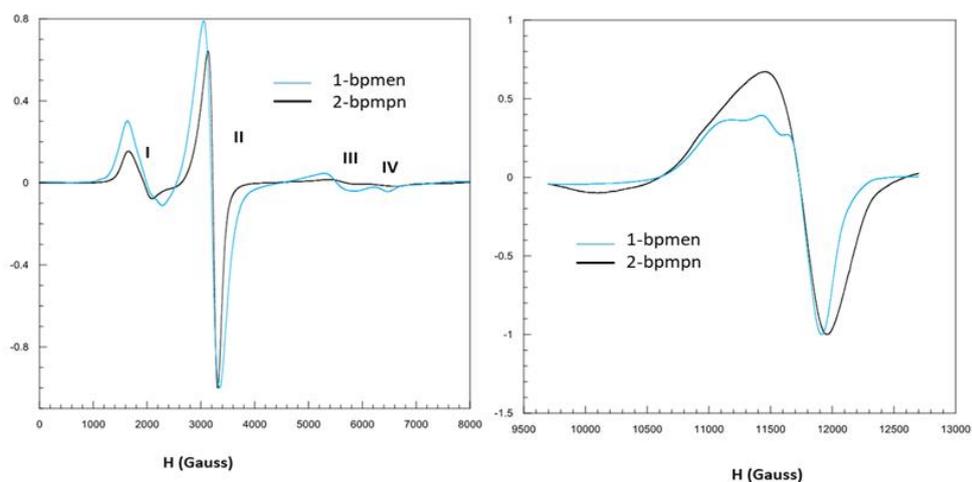
### 3.7. RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (RPE)

Teniendo en cuenta que los dos compuestos presentados son prácticamente isoestructurales, se realizaron medidas de resonancia paramagnética electrónica con el objetivo de verificar la diferencia registrada en las esferas de coordinación de los átomos de Cu(II) en ambas estructuras.

En el caso más simple, al aplicar un campo magnético sobre un sistema paramagnético como el átomo de Cu (II), con una configuración electrónica  $d^9$ , se rompe la degeneración de su estado de doblete  $S=1/2$  y se produce una separación entre los niveles de energía  $M_S=1/2$  y  $M_S = -1/2$  (desdoblamiento de Zeeman del estado de espín en  $2S+1$  niveles de energía). Si se tiene en cuenta las reglas de selección para la espectroscopía EPR ( $\Delta S=0$  y  $\Delta M_S=\pm 1$ ), al operar a una frecuencia fija ( $\nu$ ) variando el campo magnético ( $H$ ) se producirá una transición entre ambos niveles cuando la energía de la radiación incidente sea igual a la separación de energía entre los mismos ( $\Delta E=h\nu=g\beta H$ ).<sup>62</sup> Dicha transición viene descrita por el tensor giromagnético ( $g$ ) que, además del desdoblamiento de Zeeman, incluye los efectos del acoplamiento espín-órbita o interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital. Por lo tanto, este tensor ofrece información acerca del tipo de orbital en el que se encuentra el electrón desapareado y el entorno de coordinación del cromóforo.

Los espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) de los compuestos **1-bpmen** y **2-bpmpn** se realizaron sobre muestra policristalina en un equipo de banda X y en banda Q a temperatura ambiente (Figura 27). La presencia de dos centros metálicos diferentes,  $Cu^{2+}$  y  $Cr^{3+}$ , complica la interpretación de las señales, pero la combinación de espectros realizados a diferentes frecuencias permite identificar sin ambigüedad la procedencia de cada señal.

En cuanto a los espectros realizados en banda X, se pueden identificar claramente cuatro señales con ligeras diferencias en posición, anchura e intensidad relativa de un compuesto a otro, que han sido denominadas como **I-IV** sobre la Figura 27.



**Figura 27.** Espectros RPE obtenidos para los compuestos **1-bpmpn** y **2-bpmpn** en banda X (izquierda) y banda Q (derecha).

Por su intensidad y simetría, la señal **II** (localizada a 3200 Gauss aproximadamente) puede asignarse a los iones  $\text{Cu}^{2+}$  presentes en ambos compuestos. Sin embargo, la baja resolución proporcionada por este espectro obliga a extraer la información correspondiente al  $\text{Cu}^{2+}$  del espectro en banda Q ilustrado nuevamente en la Figura 27. Estos espectros presentan un gran número de líneas debido a la presencia de orientaciones preferenciales en los sistemas de estudio que, al tratar de eliminar por trituración de la muestra, generan nuevas señales que indican su degradación parcial. En cualquier caso, en la región cercana a 11500 Gauss se detecta una intensa señal originada por un tensor de simetría axial típica de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , cuya forma revela la diferencia existente en el entorno de coordinación de dichos iones en ambos compuestos. Los valores de  $g$  para **1-bpmpn** y **2-bpmpn** pueden observarse en la Tabla 8.

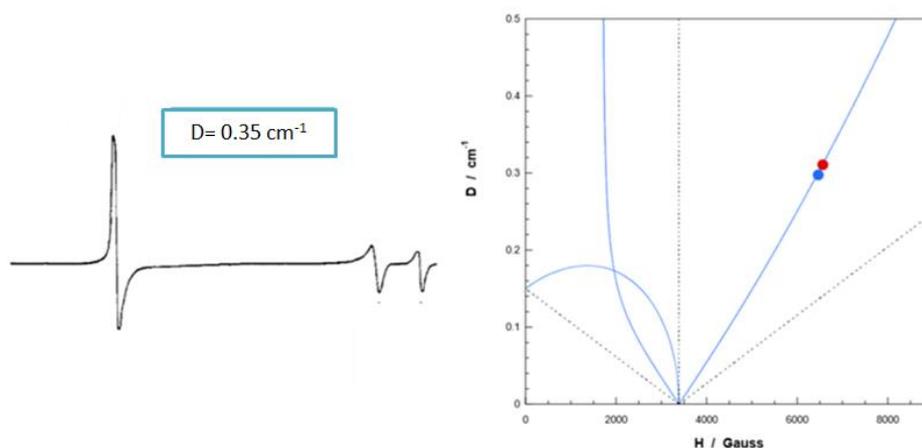
**Tabla 8.** Valores de  $g$  para los compuestos **1-bpmpn** y **2-bpmpn**.

|                         | <b>1-bpmpn</b> | <b>2-bpmpn</b> |
|-------------------------|----------------|----------------|
| <b><math>g_1</math></b> | 2.198          | 2.221          |
| <b><math>g_2</math></b> | 2.077          | 2.072          |
| <b><math>g_3</math></b> | 2.044          | 2.042          |

En ambos casos se trata de valores típicos de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en entornos axialmente elongados y, por lo tanto, con un electrón desapareado en un orbital  $d_{x^2-y^2}$ . El menor

valor de este parámetro registrado en el compuesto **1-bpmen** está relacionado con una distancia apical Cu-O mayor y, consecuentemente, con la ausencia de un enlace adicional en posición trans con respecto al compuesto **2-bmpmn**. Con todo ello, el hecho de no observar interacciones hiperfinas en los espectros revela que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  no se encuentran magnéticamente aislados en ninguno de los compuestos presentados.

Por su parte, las señales restantes nombradas como **I**, **III** y **IV** en los espectros en banda X se relacionan con la presencia de iones  $\text{Cr}^{3+}$  incluidos dentro de la estructura de los aniones Anderson-Evans. En ambas estructuras, el entorno de estos iones muestra una simetría tetragonal que da lugar a un significativo desdoblamiento a campo nulo con valores de aproximadamente  $0.35 \text{ cm}^{-1}$ , tal y como puede observarse en la Figura 28 en la que se indica el espectro en banda X que presentaría un ión  $\text{Cr}^{3+}$  con dicho valor de  $D^{63}$ .



**Figura 28.** Representación teórica del espectro RPE del ión  $\text{Cr}^{3+}$  en banda X para  $D=0.35 \text{ cm}^{-1}$  (izquierda) y cálculo del valor de  $D$  para cada compuesto (derecha). Punto rojo: **1-bpmen**; punto azul: **2-bmpmn**.

Con todo ello, según trabajos previos,<sup>64</sup> la señal **I** corresponde a la transición entre los estados  $M_s=1/2$  y  $M_s= 3/2$  en las direcciones X e Y, mientras que la señal **III** corresponde a lo que se conoce como “banda de orientación intermedia” del eje del campo aplicado respecto de los ejes magnéticos moleculares. La señal **IV**, por su parte, se relaciona con la transición entre los estados  $M_s=-3/2$  y  $M_s=-1/2$  en las direcciones X e Y y a partir de ella es posible estimar los valores exactos de  $D$  para

ambos compuestos (Figura 28). Así, el entorno del ión no es exactamente el mismo en ambas estructuras aunque sí muy parecido; el valor de D es ligeramente más alto para **1-bpmen** ( $0.31 \text{ cm}^{-1}$ ) que para **2-bmpmn** ( $0.30 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que implica una distorsión tetragonal ligeramente superior en este compuesto.

#### 4.- CONCLUSIONES

Se han sintetizado dos nuevos compuestos híbridos **1-bpmen** y **2-bmpmn** basados en el empleo del POM Anderson-Evans  $[\text{H}_6\text{CrMoO}_{24}]^{3-}$  y las entidades metalorgánicas tipo  $\text{Cu(II)-(N}_2\text{Py}_2)$  con los ligandos N4-tetradentados *bpmen* y *bmpmn*. El hecho de no haber obtenido compuestos híbridos extendidos con estos sistemas puede ser debido al impedimento estérico generado por los grupos metilo de ambos ligandos, presentando **1-bpmen** y **2-bmpmn** naturaleza de compuesto iónico y estructura con complejos soportados, respectivamente. Por otro lado, destaca la ausencia de naturaleza porosa y de comportamientos termoestructurales interesantes en ambos compuestos, pudiendo atribuir esto último a la existencia de cationes sodio en su unidad asimétrica que, al perder cuatro moléculas de agua de su esfera de coordinación, dan lugar al colapso y a la pérdida de la naturaleza cristalina de las estructuras.

Con todo ello, la identificación FT-IR realizada sobre ambas muestras ha resultado ser una herramienta muy útil, simple y eficiente para realizar una identificación preliminar de los compuestos obtenidos. La posterior caracterización de los mismos a partir de experimentos de difracción de rayos X sobre monocristal revela su organización laminar en capas POM-Na de naturaleza inorgánica y capas metalorgánicas apiladas a lo largo del eje y, diferenciándose de manera significativa en la geometría de estas últimas unidades como resultado de la presencia de un grupo  $-\text{CH}_2-$  adicional de un ligando a otro. Así, el complejo de **1-bpmen** se asemeja a una pirámide de base cuadrada no anclada a los POM, mientras que el poliedro generado en el caso de **2-bmpmn** se relaciona con una disposición octaédrica con naturaleza de complejo antena. El estudio topológico realizado indica que la geometría semiabierta de los ligandos bis(aminopiridilo) empleados induce, de este modo, la apertura de los átomos de nitrógeno piridínicos, hecho más remarcable en

el caso de compuestos con dos átomos de carbono en el puente alifático como **1-bpmen**.

Por último, la información extraída del análisis por rayos X se encuentra en total concordancia con los estudios de RPE, difracción de rayos X en polvo y los análisis elementales y termogravimétricos realizados, verificando así la validez de su empleo en la caracterización de compuestos híbridos basadas en polioxometalatos Anderson-Evans.

## 5.- PROYECCIÓN DE FUTURO

A la vista de que los compuestos sintetizados no presentaban una estructura porosa ni un comportamiento termoestructural interesante, podrían considerarse diferentes estrategias para conseguir estas propiedades en los compuestos híbridos sintetizados. De este modo, la primera aproximación consistiría en tratar de eliminar los cationes alcalinos de la estructura molecular de los mismos, englobando los siguientes puntos:

- Emplear una variedad de polioxometalato Anderson-Evans que ofrezca una carga neta diferente como, por ejemplo, el polianión  $[H_6NiMo_6O_{24}]^{4-}$ , y que permita la incorporación de dos unidades metalorgánicas por cada POM. Recientemente se ha obtenido un compuesto cristalino con el ligando *bpmen* cuya medida por difracción de rayos X aún no ha sido efectuada.
- Modificar el metal de transición presente en el empaquetamiento cristalino por un catión trivalente; siguiendo esta estrategia se ha empleado el catión Fe(III) que ha originado monocristales con el ligando *bpmpn* que aún no han sido medidos por difracción de rayos X.
- Por último, podría considerarse la variación del ligando N4-tetradentado a emplear. De este modo, es necesario mencionar la obtención de estructuras híbridas con otros ligandos como 1,8-dimetil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecano o 1,4,8,12-tetraazaciclo-pentadecano, cuyos análisis termogravimétrico revelan la ausencia de periodos de estabilidad térmica.

## 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pope, M. T.; Müller, A. *Polyoxometalates; From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity*; Kluwer: Dordrecht, Holanda, 1994.
- [2] Neumann, R.; Dahan, M. *Nature* **1997**, *388*, 353-355.
- [3] Rhule, J. T.; Hill, C. L.; Judd, D. A.; Schinazi, R. F. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 327-358.
- [4] Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273-296.
- [5] Berzelius, J. J. *Poggend. Ann. Phys. Chem.* **1826**, *6*, 369.
- [6] Delhuyar, J. J.; Delhuyar, F. *Análisis químico del volfram, y examen de un nuevo metal, que entra en su composición. Extractos de las Juntas Generales Celebradas por la Real Sociedad Bascongada de los Amigos del País: Vitoria, 1783, 46-88.*
- [7] Keggin, J. F. *Nature* **1933**, *132*, 351.
- [8] Gouzerh, P.; Che, M. *Actual Chim.* **2006**, *298*, 9-22.
- [9] Lipscomb, W. N. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 132-134.
- [10] Nyman, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8049-8058.
- [11] Müller, A.; Beckmann, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Dress, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162-1167.
- [12] Vilà-Nadal, L.; Rodríguez-Fortea, A.; Yan, L.-K.; Wilson, E. F.; Cronin, L.; Poble, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5452-5456.
- [13] Lang, Z.-L.; Guan, W.; Wu, Z.-J.; Su, Z.-M. *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *999*, 66-73.
- [14] Evans, H. T. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1291-1292.
- [15] Anderson, J. S. *Nature* **1937**, *140*, 850.
- [16] Blazevic, A.; Rompel, A. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 42-64.
- [17] Rozantsev, G. M.; Radio, S. V.; Gumerova, N. I.; Baumer, V. N.; Shishkin, O. B. *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 296-305.
- [18] Oreshkina, A. V.; Kaziev, G. Z.; Holguin-Quinones, S.; Stash, A. I.; Shipilova, P. A. *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 848-851.
- [19] Bijelic, A.; Rompel, A. *Accounts Chem. Res.* **2017**, *50*, 1441-1448.

- [20] Schmidt, K. J.; Schrobilgen, G. J.; Sawyer, J. F. *Acta Crystallogr.* **1986**, *C42*, 1115-1118.
- [21] Perloff, A. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2228-2239.
- [22] Björnberg, A. *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1995-1999.
- [23] Vidyavathy, B.; Vidyasagar, K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1394-1400.
- [24] Marcoux, P. R.; Hasenknopf, B.; Vaissermann, J.; Gouzerh, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 2406-2412.
- [25] Rosnes, H.; Yvon, C.; Long, D.-L.; Cronin, L. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10071-10079.
- [26] Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Vicent, C.; Haso, F.; Liu, T. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4616-4625.
- [27] Tripuramallu, B. K.; Das, S. K. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 2426-2434.
- [28] Wu, Q.; Li, Y.-G.; Wang, Y.-H.; Clérac, R.; Lu, Y.; Wang, E.-B. *Chem. Commun.* **2009**, *2*, 5743-5745.
- [29] Wang, Y.; Chang, Z.-H.; Lin, H.-Y.; Tian, A.-X.; Liu, G.-C.; Zhang, J.-W. *Dalton Trans.* **2014**, *7*, 2831-2867.
- [30] Eguchi, R.; Uchida, S.; Mizuno, N. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16105-16110.
- [31] Lu, Y.; Guo, Y.; Xu, X.; Xu, L. *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 183-187.
- [32] Li, C.-H.; He, X.; Li, W.; Xu, W.; Yang, Y. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*, 1072-1076.
- [33] Jin, H.; Qi, Y.; Wang, E.; Li, Y.; Wang, Y.; Qin, C.; Chang, S. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 2693-2698.
- [34] Reinoso, S. Complejos dinucleares cobre(II)-carboxilato puente soportados sobre polioxometalatos tipo Keggin. Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, Spain, 2005.
- [35] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2013**, *341*, 974-988.
- [36] Qin, J.-S.; Du, D.-Y.; Li, W.-L.; Zhang, J.-P.; Li, S.-L.; Su, Z.-M.; Wang, X.-L.; Xu, Q.; Shao, K.-Z.; Lan, Y.-Q. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2114-2118.
- [37] Miras, H. N.; Vilà-Nadal, Cronin, L. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5679-5699.

- [38] Uchida S.; Mizuno, N. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2537-2546.
- [39] Dolbecq. A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6009.
- [40] Martín-Caballero, J.; Wéry, A. S. J.; Reinoso, S.; Artetxe, B.; San Felices, L.; El Bakkali, B.; Trautwein, G.; Alcañiz-Mongue, J.; Vilas, J. L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4970-4979.
- [41] Han, H. Y.; Gao, Y. Z.; Zhai, X. L.; Peng, J.; Tian, A. X.; Zhao, Y. L.; Hu, C. W. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *9*, 1125–1134.
- [42] Fidalgo, A. MOFs basados en metaloporfirinas: diseño estructural orientado a la biometización de sus propiedades naturales. Ph.D. Thesis, Universidad del País Vasco, UPV/EHU, Leioa, Spain, 2014.
- [43] Iturrospe, A.; Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices L.; Vitoria, P.; Lezama, L.; Gutiérrez-Zoriilla, J. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3084-3093.
- [44] Lee, J.-H; Kim, T.-K; Suh, M.-P; Moon, H. R. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8807-8811.
- [45] Zhang, Y. J.; Liu, T.; Kanegawa, S.; Sato, O. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7942-7943.
- [46] Ma, H.-Y.; Wu, L.-Z.; Pang, H.-J.; Meng, X.; Peng, J. *J. Mol. Struct.* **2010**, *967*, 15-19.
- [47] Wery, A. S. J.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M.; Luque, A.; Ugalde, M.; Román P.; Lezama, L.; Rojo, T. *Acta Chem. Scand.* **1998**, *52*, 1194-1201.
- [48] White, M. C.; Doyle, A. D.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7194.
- [49] Agilent. *CysAlisPro Software System*. Agilent Technologies UK Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England, 2014.
- [50] Dolomanov, O. V.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 1283-1284.
- [51] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.
- [52] Palmer, D. C. *CrystalMaker*. CrystalMaker Software Ltd, Begbroke, Oxfordshire, England, 2014.
- [53] Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **2009**, *D65*, 148-155.
- [54] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.

[55] Casanova, D.; Lluell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1479-1494.

[56] Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, *41*, 466-470.

[57] Willcott, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13180.

[58] Cousins, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4115-4116.

[59] Nomiya K.; Takahashi, T.; Shirai, T.; Miwa, M. *Polyhedron*, **1987**, *6*, 213-218.

[60] Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171-179.

[61] Álvarez, S.; Lluell, M. *J. Dalton Trans.* **2000**, 3288-3303.

[62] Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. A* **1952**, *214*, 451-465.

[63] Pedersen, E.; Toftlund, H. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1603-1612.

[64] Yamane, T.; Sugisaki, K.; Nakagawa, T.; Matsuoka, H.; Nishio, T.; Kinjyo, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 24769-24791.

## 7.- AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer a los directores de este proyecto, los Dres Beñat Artetxe y Juan M. Gutiérrez-Zorrilla, por su total disposición y apoyo a lo largo del trabajo realizado. Con todo ello, la ayuda mostrada por el resto de miembros del Departamento de Química Inorgánica de la UPV/EHU, así como por los compañeros del grupo de investigación MOF-POM, ha resultado crucial especialmente durante este último año. Por eso, Jagoba, Estitxu, Aitor, Markel, Esti y Ángela quiero daros las gracias por ayudarme a afrontar los problemas surgidos a lo largo del proyecto y al Dr. Luis Lezama por realizar las medidas de RPE presentadas en el mismo.

Por último, quiero agradecer la ayuda suministrada por los servicios generales (SGIker) de la UPV/EHU y, más concretamente, por la Dra Leire San Felices y los Dres Aitor Larrañaga y Fco. Javier Sangüesa, en la realización de las medidas de difracción de rayos X en monocristal y muestra policristalina.