



**Universidad Autónoma del Estado de México**



**Facultad de Química**

**Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales**

**“Materiales Metal-Orgánicos basados en metales del bloque-d y ligantes mixtos: síntesis, caracterización y fotocatalisis”**

**Tesis**

**Que para obtener el grado de**

**Dr. en Ciencia de Materiales**

**Presenta:**

M. en C. Q. Jonathan Jaramillo García

Dirigida por:

Dr. Víctor Sánchez Mendieta

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie

Dr. Alejandro Dorazco González

Toluca Estado de México, marzo de 2022

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Raúl Alberto Morales Luckie y el Dr. Víctor Sánchez Mendieta; y en el Instituto de Química de la UNAM, bajo la dirección del Dr. Alejandro Dorazco González.

## Contenido

RESUMEN .....	5
ABSTRACT .....	6
Capítulo I. Antecedentes .....	7
1.1. Materiales Metal Orgánicos.....	8
1.2. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs).....	8
1.3 Polímeros de coordinación.....	12
1.4 Ligantes .....	13
1.5. Ligante 1,1'-ciclobutano dicarboxilato.....	15
1.6. Ligante <i>trans, trans</i> - muconato.....	18
1.7. Degradación de colorantes orgánicos.....	19
Capítulo II.....	21
JUSTIFICACIÓN .....	22
HIPÓTESIS.....	22
OBJETIVOS.....	22
OBJETIVO GENERAL .....	22
OBJETIVOS PARTICULARES .....	22
Capítulo III. Metodología. ....	24
3.1. Materiales, reactivos y métodos.....	25
3.1.1 Síntesis de polímeros de coordinación .....	25
[Mn <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -cbdc) <sub>2</sub> (μ-4-bipy) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <i>n</i> (1).....	25
[Mn <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -cbdc) <sub>2</sub> (μ-tmbp) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <i>n</i> · EtOH (2).....	26
[Mn (μ <sub>2</sub> -η <sup>1</sup> :η <sup>1</sup> -cbdc) (μ-bpe) (H <sub>2</sub> O)] <i>n</i> (3).....	26
[Cu <sub>3</sub> (cbdc) <sub>2</sub> (bpe) <sub>4</sub> (MeOH)]·(H <sub>2</sub> O)(MeOH) <sub>3</sub> (4).....	27
[Cu <sub>3</sub> (chdc) <sub>2</sub> (tmbp) <sub>2</sub> (MeOH)] · (MeOH) (5).....	27
[Zn(cbdc)(tmbp)] · (H <sub>2</sub> O) (6).....	28
[Zn(H <sub>2</sub> O)(cbdc)(tmbp)] · (DMF) (7).....	28
[Zn(H <sub>2</sub> O)(cbdc)(tmbp)] (8).....	29
[Zn(cbdc)(tmbp)] · (EtOH) (9).....	29
[Co <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (dmb) <sub>2</sub> (muc)][muc] (10).....	30
3.2. Análisis elemental .....	30

3.2.1. Espectroscopia IR .....	30
3.2.2. Análisis Cristalográfico .....	30
3.2.3. Degradación fotocatalítica de MO .....	31
3.2.5. Determinación de propiedades magnéticas. ....	31
3.2.6. Determinación de la banda prohibida (band gap). ....	32
Capítulo IV. Resultados y Discusión. ....	33
4.1. Polímeros de Mn. ....	34
4.1.1. $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1) .....	36
4.1.2. $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-tmbp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{EtOH}$ (2) .....	42
4.1.3. $[\text{Mn}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3). ....	46
4.2. Polímeros de Cu. ....	50
4.2.1. $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$ (4).....	52
4.2.3. $[\text{Cu}_3(\text{chdc})_2(\text{tmbp})_2(\text{MeOH})] \cdot (\text{MeOH})$ (5). ....	55
4.3. Polímeros de Zn.....	59
4.3.1. $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (6).....	61
4.3.2. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{DMF})$ (7).....	64
4.3.3. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})]$ (8). ....	68
4.3.4. $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{EtOH})$ (9).....	72
4.4. Análisis de los espectros de FTIR de los compuestos 1- 9.....	75
4.5. Propiedades magnéticas de 1.....	79
4.6. Determinación de band gap .....	82
4.7. Remoción de naranja de metilo.....	84
Capítulo V. Conclusiones. ....	88
REFERENCIAS.....	90
ANEXOS .....	95
ANEXO 1. ESPECTROS DE FTIR.....	95
ANEXO II. ARCHIVOS CHECK-CIF DE LOS COMPUESTOS.....	105
ANEXO AIII. ESPECTROS UV-VIS EN ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS 3,6,8.....	162

## RESUMEN

El presente trabajo de tesis doctoral se fundamenta en la síntesis y análisis estructural de nuevas redes metal-orgánicas (MOF por sus siglas en inglés), las cuales son estructuras extendidas construidas a partir de iones metálicos y ligantes orgánicos, en los cuales los ligantes orgánicos pueden ser funcionalizados para impartir especificidad. Por lo que, se sintetizaron materiales con estructuras metal-orgánicas y polímeros de coordinación, compuestos por ligantes dicarboxílicos como el ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (cbdc), el ácido ciclohexano-1,1'-dicarboxílico (chdc), ácido *trans,trans*-mucónico (5ndic) y ligantes puente derivados de bipyridinas como la 4,4'-trimetilenbipyridina (tmbp), la 4,4'-bipyridina (4-bipy), 1,2'-Bis(4-piridil) etano (bpe), y 5,5'-dimetil-2,2'-bipyridina (dmb). En este trabajo se utilizaron como iones centrales los metales Mn(II), Co(II), Cu(II), y Zn(II). Lo anterior, a través de reacciones de autoensamble, mediante reacciones en solución acuosa sencillas, de un solo paso, y bajo condiciones ambientales. Los compuestos obtenidos se caracterizaron estructuralmente por difracción de rayos-X de monocristal, análisis elemental, y espectroscopia IR. Se obtuvieron tres polímeros de coordinación con el ion Mn(II):  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-tmbp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{EtOH}$  (**2**),  $[\text{Mn}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**3**); los cuales presentaron geometrías octaédricas con estructuras 3D para **1** y **2** y 2D para **3**. Se sintetizaron dos compuestos de Cu(II):  $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$  (**4**) y  $[\text{Cu}_3(\text{chdc})_2(\text{tmbp})_2(\text{MeOH})] \cdot (\text{MeOH})$  (**5**), donde ambos exhibieron estructuras poliméricas 2D. También se logró la síntesis de 4 compuestos de Zn(II):  $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{DMF})$  (**7**),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})]$  (**8**), y  $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{EtOH})$  (**9**) de los cuales **6** y **8** muestran expansiones poliméricas 2D y **7** y **9** tienen expansiones poliméricas 3D. Se realizó un análisis preliminar de la potencial propiedad fotocatalítica del compuesto **4** en la degradación de naranja de metilo en agua. También se determinó el band gap de algunos compuestos, siendo el compuesto **3** el que mejor resultado mostró para futuras aplicaciones fotocatalíticas. Adicionalmente se estudiaron las propiedades magnéticas de los compuestos **1** y  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{dmb})_2(\text{muc})][\text{muc}]$  (**10**).

## ABSTRACT

This doctoral thesis is based on the synthesis and structural analysis of new metal-organic networks (MOFs), which are extended structures built from metal ions and organic binders, in which organic binders they can be functionalized to impart specificity. Therefore, materials with metal-organic structures and coordination polymers were synthesized, composed of dicarboxylic binders such as cyclobutane-1,1'-dicarboxylic acid (cbdc), cyclohexane-1,1'-dicarboxylic acid (chdc), trans, trans-muconic acid (ndic) and bipyridine-derived bridging binders such as 4,4'-trimethylenebipyridine (tmbp), 4,4'-bipyridine (4-bipy), 1,2'-Bis (4-pyridyl)ethane (bpe), and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmb). In this work, the metals Mn (II), Co (II), Cu (II), and Zn (II) were used as central ions. The above, through self-assembly reactions, through simple, one-step reactions in aqueous solution, and under ambient conditions. The compounds obtained were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental analysis, and IR spectroscopy. Three coordination polymers with the Mn (II) ion were obtained:  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-tmbp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{EtOH}$  (**2**),  $[\text{Mn}(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**3**); which presented octahedral geometries with 3D structures for **1** and **2** and 2D for **3**. Two Cu (II) compounds were synthesized:  $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$  (**4**) and  $[\text{Cu}_3(\text{chdc})_2(\text{tmbp})_2(\text{MeOH})] \cdot (\text{MeOH})$  (**5**), where both exhibited 2D polymeric structures. The synthesis of four Zn (II) compounds was also achieved:  $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{H}_2\text{O})$  (**6**),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{DMF})$  (**7**),  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})]$  (**8**), and  $[\text{Zn}(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{EtOH})$  (**9**) of which **6** and **8** show 2D polymer expansions and **7** and **9** have expansions polymeric 3D. A preliminary analysis was made of the potential photocatalytic property of the compound  $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$  (**4**) in the degradation of methyl orange in water. The band gap of some compounds was also determined, being the compound **3** the one that showed the best result for future photocatalytic applications. Additionally, the magnetic properties of the compounds **1** and  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{dmb})_2(\text{muc})]$  [**10**].

## Capítulo I. Antecedentes

## 1.1. Materiales Metal Orgánicos

La ingeniería cristalina, el diseño racional y la síntesis de materiales funcionales con propiedades deseadas, ha sido un tema de creciente interés por más de 20 años,<sup>1</sup> en los que la ingeniería cristalina se enfocó principalmente en la comprensión y la síntesis de materiales moleculares, se han proporcionado conceptos importantes en el desarrollo de materiales metal-orgánicos (MOMs, por sus siglas en inglés)<sup>2</sup>. Los MOMs son redes periódicas ensambladas por iones metálicos o clusters y ligantes orgánicos multifuncionales. En este contexto, las redes de alta simetría son de especial interés debido a que son robustas desde una perspectiva de diseño, y éstas pueden servir como plataformas para el estudio sistemáticos de función y estructura. Además, su síntesis ascendente se facilita por bloques de construcción moleculares (MBBs) de alta simetría y siguen principios de diseño racional. Un enfoque inicial sobre los nodos metálicos individuales y los ligantes de piridilo pronto fue seguido por el estudio de los MOMs basados en agrupaciones polinucleares de metal-carboxilato de alta simetría que ofrecían robustez y proporcionaban una nueva generación de materiales permanentemente porosos.<sup>3</sup> Poco después de estos descubrimientos, los MOMs adquirieron un impulso adicional ya que, a diferencia de otras clases de materiales porosos, son de naturaleza intrínsecamente modular. Esto hace a los MOMs susceptibles a ajustes estructurales.<sup>4</sup> Subsecuentemente, los MOMs fueron desarrollados para llevar a cabo purificación y almacenamiento de gas, catálisis, separaciones de pequeñas moléculas, y quimiosensores.<sup>4</sup>

## 1.2. Estructuras Metal Orgánicas (MOFs)

Los MOFs son estructuras cristalinas extensas en donde los cationes metálicos o clústeres de cationes (“nodos”) son conectados por iones orgánicos “puntuales” o “ligantes” o moléculas. La variedad de los iones metálicos, ligantes orgánicos, y los motivos estructurales permiten un número esencialmente infinito de combinaciones posibles.<sup>5</sup>

La síntesis de los MOFs ha atraído inmensamente la atención durante las últimas dos décadas debido a la posibilidad de obtener una gran variedad de estructuras estéticamente interesantes que pueden ser de gran interés para aplicaciones en un gran número de campos relacionados a los materiales porosos. Esto incluye una de las áreas más tradicionales de almacenamiento, separación, y catálisis, que está basada en el tamaño de poro y la forma, así como las interacciones huésped-anfitrión involucradas. Además, las aplicaciones biomédicas o el uso como materiales sensores son actualmente investigados intensamente.<sup>6-9</sup>



La flexibilidad con la que los constituyentes, geometría, tamaño, y funcionalidad pueden variar ha dado el reporte y el estudio de más de 20,000 diferentes MOFs en la década pasada. Las unidades orgánicas son carboxilatos ditópicos o politópicos (y otras moléculas similares cargadas negativamente), las cuales, cuando se enlazan a unidades que contienen metales, dan como resultado estructuras MOF cristalinas arquitectónicamente robustas con una porosidad típica de más del 50% del volumen de cristal del MOF. A la fecha, los MOFs con porosidad permanente son más extensos en su variedad y multiplicidad que cualquier otra clase de materiales porosos.<sup>10</sup>

Las estructuras metal-orgánicas, recientemente han debutado como participantes y soportes sólidos en la división catalítica del agua. Su porosidad y versatilidad estructural ofrecen una tentadora consolidación de los componentes necesarios para la captación de luz solar y la división del agua.<sup>11</sup>

Los MOF utilizan el ímpetu impulsor de la química de coordinación para ensamblar ligantes multidentados orgánicos u organometálicos alrededor de unidades secundarias de construcción (SBU), formando polímeros de coordinación 2D y 3D con topologías bien definidas (figura 1).<sup>11</sup>



Figura 1. El nodo inorgánico (SBU) y el ligante orgánico son los componentes básicos de un MOF. Estos pueden ser variados y modificados post-sintéticamente para obtener estructuras con diferentes tamaños de poro, conectividad y funcionalidad química, convirtiéndolos en candidatos ideales para sistemas diseñados en la separación de agua. Modificado de (Meyer, Ranocchiari y Bokhoven)<sup>11</sup>

Los MOFs son capaces de tener contorsiones físicas notables en respuesta a la adsorción y desorción de moléculas huésped, irradiación térmica y de fotones, así

como a la fuerza mecánica. Se sabe que estas estructuras demuestran hinchazón, “respiración”, rotación y reordenamiento del ligante, desplazamiento de la subred, y cambios de fase inducidos por deformaciones en las SBUs.<sup>12</sup>

Los MOFs flexibles combinan el orden cristalino de la red de coordinación subyacente con la transformabilidad estructural cooperativa. Una distinción posible ampliamente aceptada de los diferentes modos de flexibilidad fue presentada por Bousquet *et al.* Y Coudert *et al.* (figura 2).<sup>13,14</sup>

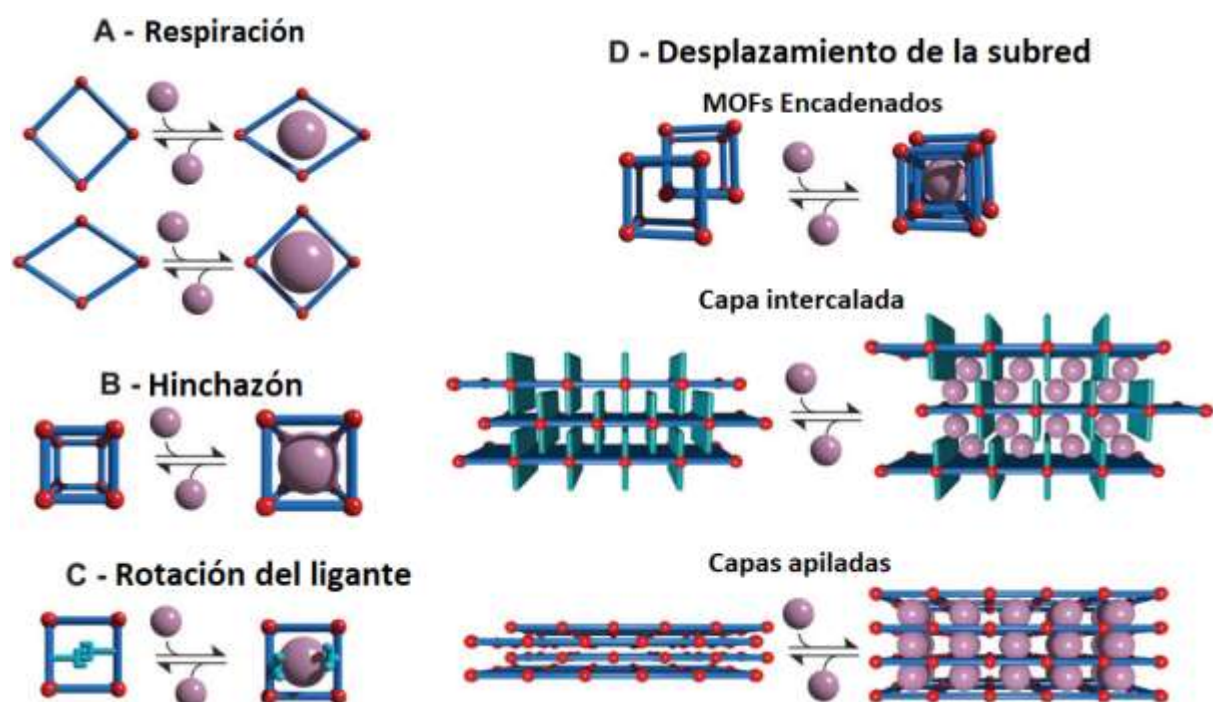


Figura 2. Clasificación de los diferentes modos de flexibilidad de los MOFs. Una clase se caracteriza por el cambio en el volumen de la celda unitaria ( $\Delta v \neq 0$ ; A, B y D) mientras en el otro caso el volumen de la celda unitaria no cambia ( $\Delta v = 0$ ; C,D). Tomado y modificado de (A. Schneemann)<sup>12</sup>

Estos materiales pueden responder a estímulos físicos y químicos de diversos tipos de forma optimizable mediante el diseño molecular, que no existe para otros materiales conocidos en estado sólido. Entre las propiedades fascinantes se encuentran los llamados fenómenos de respiración e hinchazón como una función de las interacciones huésped-anfitrión. Como “respiración” se refiere a transiciones (reversibles) de estructuras metal orgánicas, durante las cuales el desplazamiento (sustancial) de átomos de la estructura va acompañado de un cambio en el volumen

de la celda unitaria ( $\Delta v \neq 0$ ). Las distancias y ángulos característicos de la celda unitaria cambian y los grupos espaciales cristalográficos de las dos fases distintas (np y lp) pueden ser diferentes.<sup>12</sup>

El modo de “hinchazón” está caracterizado por un alargamiento (gradual) del volumen de la celda unitaria del MOF ( $\Delta v \neq 0$ ) sin un cambio en la forma de la celda unitaria y típicamente sin un cambio en el grupo espacial.<sup>12</sup>

La “rotación del ligante” es definida como una transición (continua) donde el alineamiento espacial del ligante cambia al girar alrededor de un eje de rotación. La flexibilidad de la estructura basado en la rotación del ligante puede usarse para diseñar funciones espaciales. Un ejemplo interesante fue presentado por Seo *et al.* La estructura  $[\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2(\text{BHE-bpb})]_n$  (pzdc = 2,3-pirazinadicarboxilato; BHE-bpb = 2,5-bis(2-hidroxietoxi)-1,4-bis(4-piridil)benceno) consiste en capas de  $[\text{Cd}_2(\text{pzdc})_2]_n$  interconectadas por ligantes piridil funcionalizados con alquiloxi.<sup>15</sup> Al final de las cadenas laterales de alquiloxi de los pilares de piridilo se encuentra un grupo OH, el cual puede interactuar con los grupos OH de los pilares piridilo vecinos. Esas interacciones dan lugar a una puerta del poro, que desencadena la selectividad en la adsorción de ciertas moléculas huésped. Si las moléculas polares aprovechan la puerta, pueden interactuar con el centro metálico. Esto conlleva a la rotación del pilar, el cual eventualmente termina en la apertura del espacio del poro (figura 3).

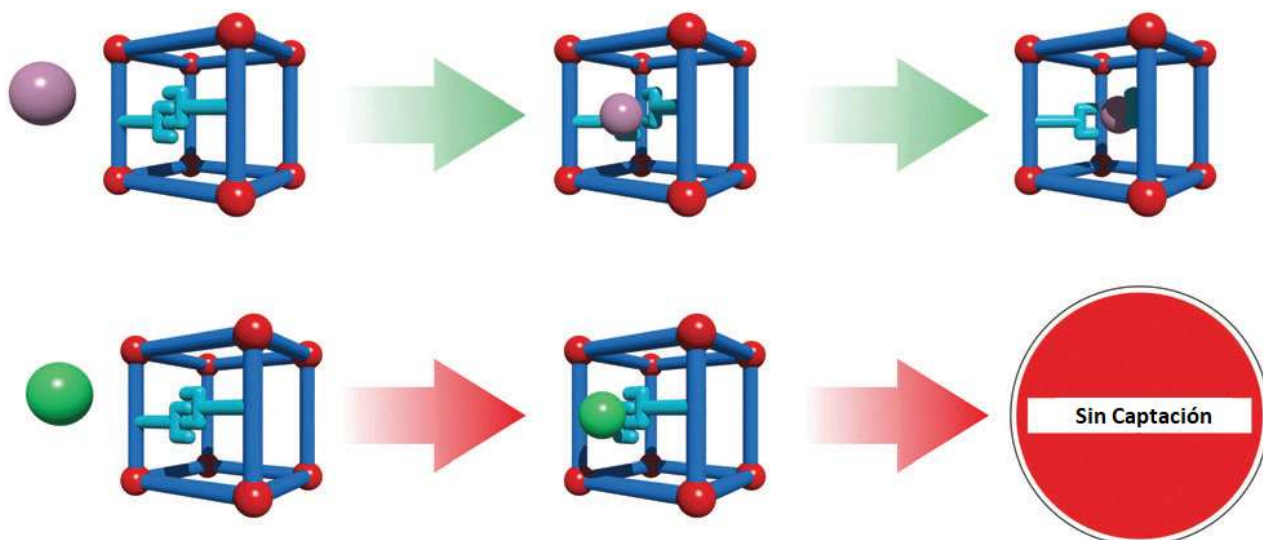


Figura 3. Concepto de la apertura de puerta selectiva de huésped basado en la rotación del ligante. Las barras azules representan los ligantes, SBUs las esferas

rojas y las esferas de color púrpura/verde son moléculas de adsorción potenciales. Solo la molécula que posee la propiedad química apropiada, la clave para abrir la puerta, puede ingresar al poro. Tomado y modificado de (A. Schneemann)<sup>12</sup>

El “desplazamiento de la subred” es un fenómeno restringido a sistemas que tienen estructuras individuales, las cuales no están conectadas entre ellas por enlaces químicos (fuertes), pero interactúan por fuerzas débiles (interacciones de van der Waals) y además las subredes pueden desplazarse, trasladarse, o cambiar en relación el uno al otro. Esto incluye estructuras tridimensionales (3D) interpenetradas, así como estructuras bidimensionales (2D) intercaladas y apiladas.<sup>6, 16-18</sup>

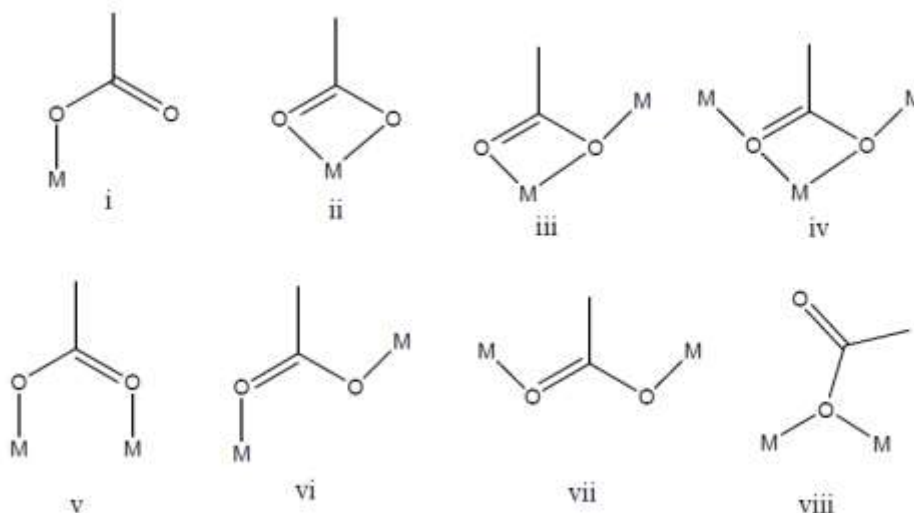
### 1.3 Polímeros de coordinación

Un polímero de coordinación (CP, por sus siglas en inglés) se define como un compuesto de coordinación con entidades de coordinación extendidas en 1, 2, o 3 dimensiones. Sin embargo, de acuerdo a S.R. *Batten et al* un polímero de coordinación no necesita ser cristalino y el prefijo 1D, 2D, o 3D es aceptable para indicar el grado de extensión del polímero de coordinación.<sup>19</sup> A diferencia que, en los MOFs, los clusters poliméricos se encuentran unidos por ligandos orgánicos para generar estructuras cristalinas porosas. Los MOFs combinan el control sintético ejercido al hacer moléculas orgánicas con las vastas variaciones geométricas y de composición posibles mediante el uso de unidades inorgánicas.<sup>20</sup> De acuerdo a Omar Yaghi, un MOF se diferencia de un polímero de coordinación principalmente por la porosidad generada en la estructura del mismo.

Como los polímeros orgánicos clásicos, las propiedades generales de un polímero de coordinación son dependientes no solo de la naturaleza química de los bloques de construcción, sino también del grado de polimerización, monodispersidad de la cadena y las fuerzas intermoleculares que describen la estructura extendida 3D.<sup>21</sup> Adicionalmente la presencia de arreglos periódicos de los sitios metálicos que mantienen juntos a los conectores orgánicos, añaden otra dimensión y complejidad al material polimérico, influyendo en sus propiedades. Una estrategia general para sintetizar polímeros de coordinación involucra el uso de ligandos rígidos y complejos metálicos con sitios de coordinación disponibles y geoméricamente bien definidos para inducir el ensamble de estructuras 1D (con dos sitios de coordinación del metal disponibles), 2D (tres sitios de coordinación) o 3D (tres o más sitios de coordinación).<sup>22</sup>

## 1.4 Ligantes

Las estructuras de carboxilatos metálicos han contribuido significativamente al desarrollo de varios complejos asociados con la fotoactivación, optoelectrónica, ferroeléctrica, sensores, catálisis, adsorción selectiva, conducción de protones y magnetismo. Las variaciones de las condiciones de reacción pueden cambiar, la dimensionalidad y las estructuras de los complejos dicarboxilato. A partir de tales cambios se ha demostrado la transformación monocristalina en carboxilatos metálicos.<sup>23</sup> Las interacciones débiles asociadas con un ligante auxiliar con múltiples sitios para interacciones débiles pueden obligar a un grupo carboxilato a adoptar cualquiera de los modos de coordinación de carboxilato que se observan de forma rutinaria como se ilustra en el esquema 1.<sup>23</sup> Además se han estudiado, en trabajos previos, complejos con nuevos ligantes auxiliares para descubrir nuevas propiedades asociadas con nuevas estructuras.<sup>24</sup>

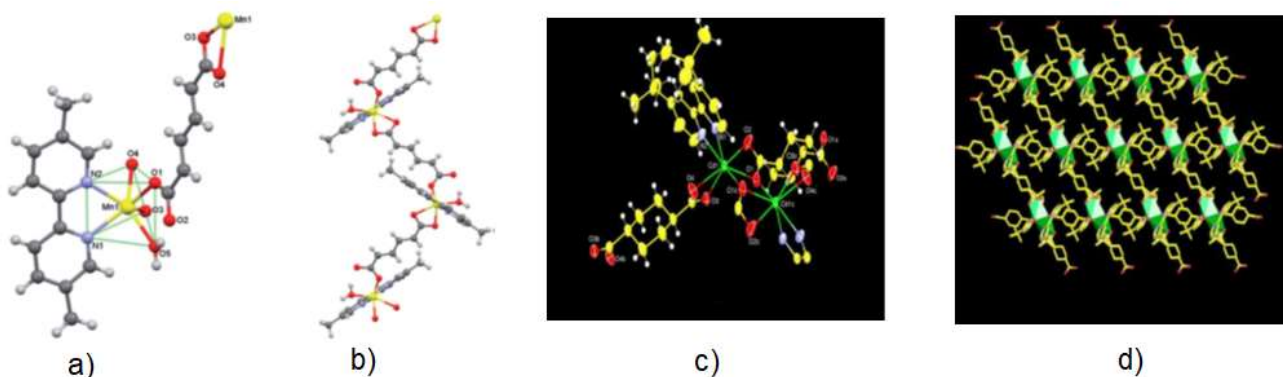


Esquema 1. Diferentes modos de coordinación de metal-carboxilato. Esquema tomado de (Jayanta K. Nath)<sup>23</sup>

Como es bien sabido, los centros de metales conectados por una vía adecuada de ligante puente para una conducción de carga efectiva son esenciales, para obtener mejores resultados en la conductividad eléctrica y el comportamiento de la foto respuesta sobre dicha conductividad.<sup>26,27</sup>

Por lo tanto, para obtener ambas funcionalidades en una sola estructura, se requieren ligantes adecuados que puedan producir simultáneamente un poro adecuado y ser útiles como un mejor medio conductor.<sup>28,29</sup> Para adquirir estos requisitos, los CPs con ligantes mixtos, por lo general contienen dos diferentes tipos de ligantes (dicarboxilato y ligante N,N'-donador), son extremadamente buenos, porque son lo suficientemente favorables para lograr una arquitectura funcional.<sup>30,31</sup> En tales casos, la presencia de una entidad aromática en uno de esos ligantes y la presencia de centros metálicos ricos en electrones pueden indudablemente mejorar el flujo de carga entre dos centros metálicos consecutivos dando un resultado significativo para la conductividad eléctrica.<sup>32</sup>

Como ha ocurrido en estudios previos, realizados por nuestro equipo de investigación con otros ligantes de tipo dicarboxilato, la dimensionalidad de las estructuras finales se modifica con la presencia de los ligantes auxiliares, expandiendo la dimensionalidad desde un arreglo polimérico 1D como poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] (dmb= 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina; muco= trans,trans-muconato)<sup>24</sup> hasta un arreglo polimérico 2D como el que muestran el compuesto {[Cd(*e,e*-trans-1,4-chdc) (4,4'-dtbb)]·CH<sub>3</sub>OH}<sub>n</sub>.<sup>25</sup> (4,4'-dtbb = 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina; 1,4-chdc = 1,4-ciclohexano dicarboxilato,) en el esquema 2.



Esquema 2. a) Esfera de coordinación alrededor del ion Mn(II) b) estructura polimérica 1D; vista perpendicular al plano *ab*. c) Estructura molecular de {[Cd(*e,e*-trans-1,4-chdc) (4,4'-dtbb)]·CH<sub>3</sub>OH}<sub>n</sub>; b) Arreglo polimérico 2D, átomos de hidrógeno omitidos para claridad. Tomado y modificado de *Jaramillo-García Jonathan et al*<sup>24</sup> y (Rosales-Vázquez)<sup>25</sup>

### 1.5. Ligante 1,1'-ciclobutano dicarboxilato

Dos polímeros de coordinación de Zn(II) que contienen cbdc y 1,2-bis(pirid-4-il)etileno han sido reportados  $\{[\text{Zn}(1,2\text{-bis(pirid-4-il)etileno})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  y  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bis(pirid-4-il)etileno})(\text{cbdc})_2]_n$ . En la figura 4 se muestra la unidad asimétrica de los compuestos. Las unidades de  $[\text{Zn}(\text{cbdc})]$  forman cadenas paralelas, y las cadenas están conectadas por puentes de ligantes 1,2-bis(pirid-4-il)etileno entrelazados en una estructura (Figura 5).<sup>33</sup>

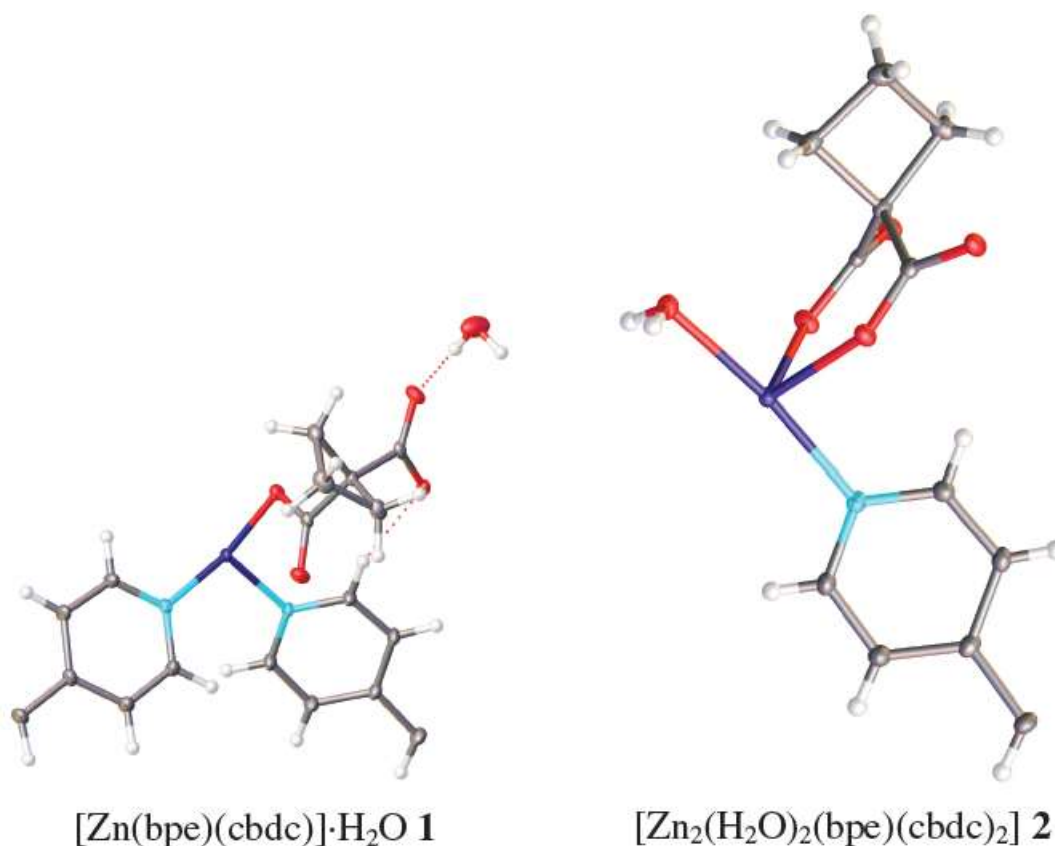


Figura 4. Unidades asimétricas de los compuestos  $\{[\text{Zn}(1,2\text{-bis(pirid-4-il)etileno})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  y  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bis(pirid-4-il)etileno})(\text{cbdc})_2]_n$ , representados como elipsoides térmicos (niveles de probabilidad de 70 y 70, respectivamente). Código de color: Zn- azul fuerte. Figura tomada y modificada de Ushakov, I. E.<sup>33</sup>

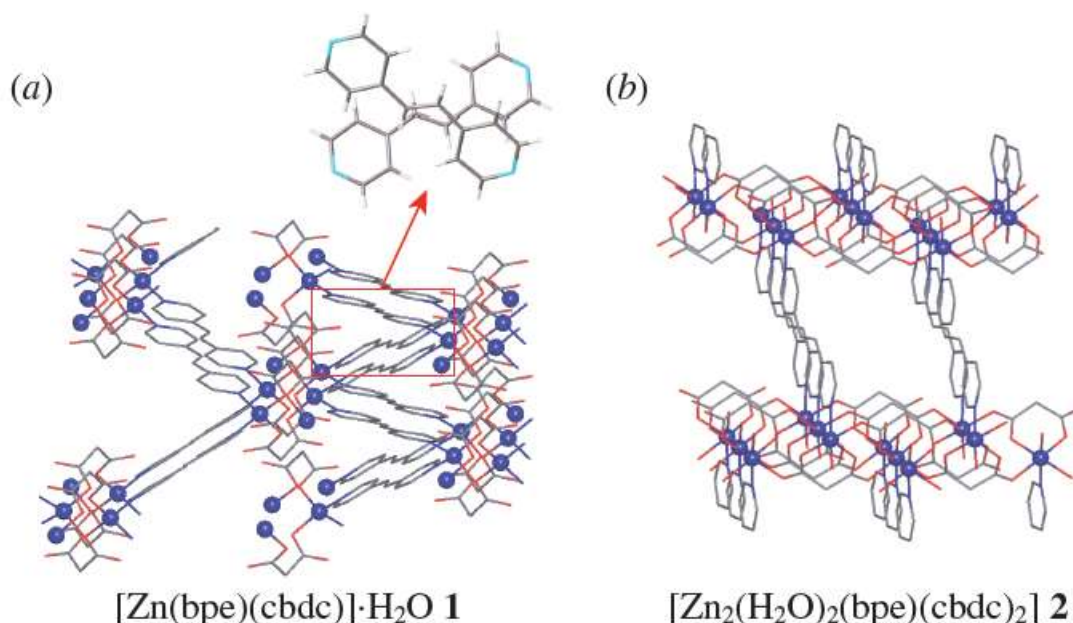


Figura 5. Fragmentos del empacamiento de los cristales en los compuestos  $\{[\text{Zn}(1,2\text{-bis}(\text{pyrid-4-il})\text{etileno})(\text{cbdc})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$  y  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bis}(\text{pyrid-4-il})\text{etileno})(\text{cbdc})_2]_n$ . Moléculas de solventes, átomos de hidrógeno y entidades de  $(\text{CH}_2)_3$  de cbdc omitidas. Figura tomada y modificada de Ushakov, I. E.<sup>33</sup>

Por otra parte, el equipo de *Baldomá et al.*<sup>34</sup> ha reportado la síntesis de seis nuevos compuestos de Cu(II) con el ligante cbdc, sus fórmulas son:  $[\text{Cu}(\mu\text{-cbdca})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (1) (cbdc= ciclobutanodicarboxilato),  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-cbdca})_2(\mu\text{-bipy})_2]_n$  (2) (bipy= 4,4'-bipiridina),  $[\text{Cu}(\mu\text{-cbdca})(\mu\text{-bpe})]_n$  (3) (bpe = 1,2-bis(4-piridil)etano),  $[\text{Cu}(\mu\text{-cbdca})(\text{bpy})]_2$  (4) (bpy = 2,2'-bipiridina),  $[\text{Cu}(\text{terpy})(\text{ClO}_4)]_2(\mu\text{-cbdca}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5) (terpy= 2,2':6',2''-terpiridina), y  $[\text{Cu}(\text{cbdca})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (6) (phen= 1,10-phenanthroline). El compuesto 1 es una red bidimensional con un ligante puente carboxilato en un modo de coordinación *syn-anti*. Los complejos 2 y 3 son formados por cadenas a través de puentes carboxilato *syn-anti*, enlazado a otros por la amina correspondiente dando redes bidimensionales. Los complejos 4 y 5 son dinucleares, con los iones cobre enlazados por dos ligantes puente oxo (de dos diferentes carboxilatos) en 4 y con un solo carboxilato mostrando el modo inusual bis-unidentado en el complejo 5. El complejo 6 es mononuclear, con el carboxilato unido al cobre(II) en forma de quelato.<sup>34</sup> (Figura 6).



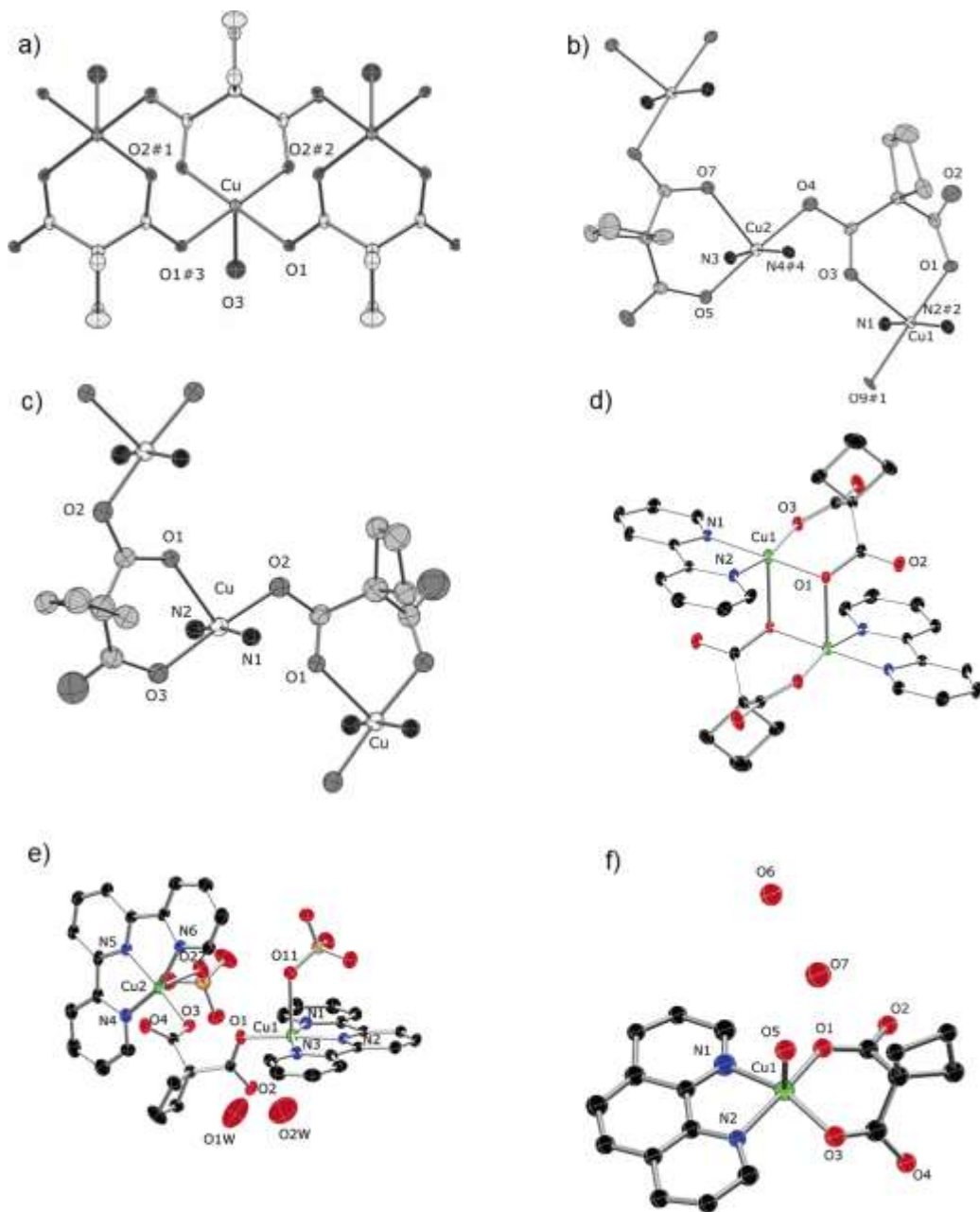


Figura 6. a) fragmento molecular del compuesto 1 con esquema de numeración. Los elipsoides se dibujaron con un nivel de probabilidad de 30%. b) vista de un fragmento de las cadenas del carboxilato puente con Cu(II) del compuesto 2 con esquema de numeración. Los elipsoides se dibujaron con un nivel de probabilidad de 30%. Anillos de bipy omitidos para claridad. c) fragmento molecular del compuesto 3 con esquema de numeración. Los elipsoides se dibujaron con un nivel de probabilidad de 30%. Anillos de bpe omitidos para claridad. d) Diagrama ORTEP con 30% de probabilidad del compuesto 4. Átomos de hidrógeno omitidos para claridad. e) Diagrama ORTEP con 30% de probabilidad del compuesto 5. O1W y O2W son los sitios desordenados de la molécula de agua de hidratación. f)

Vista de la estructura molecular del complejo 6 con 20% de probabilidad de desplazamiento de elipsoides. Figura tomada y modificada de *Baldomá et al.*<sup>34</sup>

### 1.6. Ligante *trans, trans*-muconato.

El uso de ligantes puente rígidos y largos ha dado el resultado de múltiples compuestos metal-orgánicos, en estudios previos realizados por nuestro equipo de investigación hemos reportado la síntesis de un polímero de coordinación con el ligante *trans,trans*-muconato poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] (dmb= 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina; muco= *trans,trans*-muconato)<sup>24</sup> el cual presentó una geometría de ion central trigonal prismática distorsionada, y estructura polimérica 1D en forma de cadena de zigzag, con un arreglo supramolecular 2D debido a los enlaces de tipo puente de hidrógeno, el cual se muestra en la figura 7.

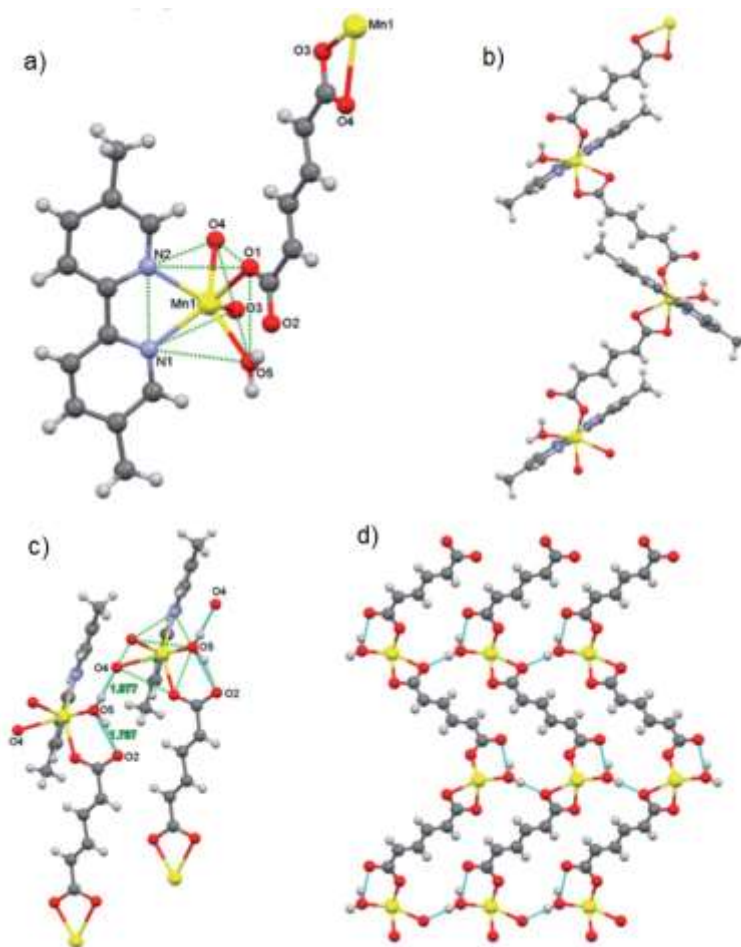


Figura 7. a) Esfera de coordinación alrededor del ion Mn(II) y estructura polimérica 1D para poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)]. b) vista perpendicular al plano ab. c) Arreglo supramolecular 2D, enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. d) Motivo de enlace de hidrógeno; vista perpendicular al plano ab; ligantes dmb

eliminados para mayor claridad. Figura tomada y modificada de *Jaramillo-García Jonathan et al*<sup>24</sup>

### 1.7. Degradación de colorantes orgánicos

Algunos MOFs que pueden actuar como fotocatalizadores han incrementado la atención recientemente.<sup>27-32</sup> Esas investigaciones emergentes no solo demuestran que los materiales MOFs porosos tendrán una potencial clase de fotocatalizadores para la degradación catalítica de contaminantes orgánicos bajo la radiación UV-visible, también desencadena una investigación extensiva en los materiales MOFs como fotocatalizadores. Comparados con los fotocatalizadores semiconductores convencionales, los MOFs fotoactivos tienen algunas ventajas en la degradación de contaminantes orgánicos: (i) las estructuras cristalinas bien definidas de los MOFs son benéficas en la caracterización y estudios de la relación estructura-propiedades de esos fotocatalizadores sólidos; (ii) la naturaleza modular de la síntesis de MOFs permite el diseño racional y el ajuste fino de estos catalizadores a nivel molecular, haciendo que la estructura electrónica de los catalizadores de MOF se adapte fácilmente; (iii) las características estructurales de los sitios activos ajustables (por ejemplo, metal-oxoclusters y ligantes orgánicos) en los MOFs conducen a una mayor eficiencia del aprovechamiento solar; (iv) a diferencia de los catalizadores típicos basados en TiO<sub>2</sub>, la actividad fotocatalítica de la luz visible puede inducirse fácilmente a través de las sustituciones del ligante de cromóforos orgánicos en estructuras MOF, como el grupo amino.<sup>35-40</sup>

Una nueva aplicación emergente de los CP es la fotocatalisis, y algunos resultados han demostrado que los CPs son fotocatalizadores eficientes en la degradación de colorantes orgánicos, la separación del agua o la fotorreducción de CO<sub>2</sub>. Sin embargo, este tipo de aplicaciones de los CPs en la fotocatalisis impulsada por luz visible apenas están comenzando a surgir. Cómo lograr fotocatalizadores económicos, estables, eficientes y con capacidad de banda sintonizada basados en CPs sigue siendo un gran desafío.<sup>41</sup>

El equipo de Jian Zhang et al<sup>41</sup> han reportado dos CPs isoméricos bidimensionales de cobre (I) con interesantes propiedades fotocatalíticas sobre la degradación de colorantes orgánicos. Sorprendentemente, dos isómeros muestran estructuras de capa similares y tienen la misma fórmula Cu (ptz) [1 y 2, ptz = 5- (3-piridil) tetrazol] pero exhiben apariencias y propiedades físicas totalmente diferentes incluyendo luminiscencia y eficiencia fotocatalítica.

Los dos isómeros mostraron alta eficiencia fotocatalítica para la degradación de MB (azul de metileno), RhB (rodamina B) y MO (naranja de metilo) en solución acuosa bajo irradiación con lámpara de arco de xenón (Figura 8). Primero, para la

degradación de la luz ultravioleta a 360 nm, las longitudes de onda máximas de emisión para 1 y 2 son 501 y 533 nm, respectivamente.

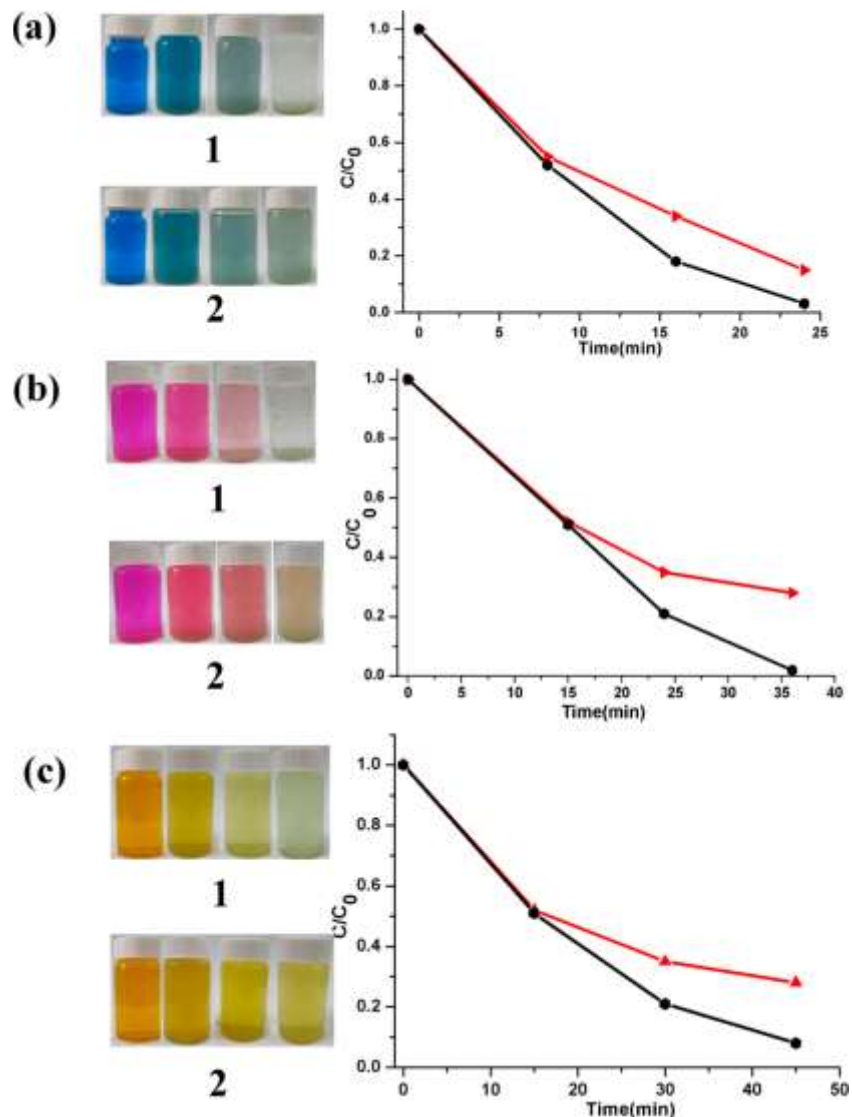


Figura 8. Fotodescomposición de tres colorantes (a, MB; b, RhB; c, MO) en solución sobre dos isómeros. Izquierda: imagen de fotografía de cambio de color de soluciones. Derecha: espectros UV / vis dependientes del tiempo de tres tintes sobre dos fotocatalizadores isoméricos. Línea negra: 1. Línea roja: 2. Figura tomada y modificada de *Jian Zhang et al*<sup>1</sup>

## Capítulo II

## **JUSTIFICACIÓN**

La síntesis y el diseño de nuevos materiales metal-orgánicos multidimensionales es de gran interés debido no sólo a sus fascinantes estructuras topológicas, sino también a sus prometedoras aplicaciones tecnológicas en una gran variedad de áreas diferentes, como sensado, catálisis, óptica, entre otras.

Con la presente investigación se pretende contribuir a la generación de conocimiento sobre la posible degradación de colorantes en agua, mediante el uso de materiales fotocatalizadores funcionales, como son los polímeros de coordinación (CPs) y MOFs, desarrollando la síntesis y el análisis estructural de nuevas familias de estos compuestos basados en iones de metales de transición y ligantes mixtos de tipo dicarboxilato y bipyridina.

## **HIPÓTESIS**

Los centros metálicos de Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), que conforman a nuevos MOFs y polímeros de coordinación con estructuras unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales, sintetizados con ligantes mixtos de tipo dicarboxilato y bipyridina, funcionarán como sitios activos en fotocatalisis.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar y caracterizar estructuralmente nuevos MOFs y polímeros de coordinación basados en iones metálicos de Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), y ligantes orgánicos dicarboxilato y bipyridinas; determinar sus propiedades fotoluminiscentes y estudiar su potencial aplicación en fotocatalisis.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- a) Obtener nuevos MOFs y polímeros de coordinación (CPs) cristalinos de Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), utilizando ligantes orgánicos mixtos de tipo dicarboxilato y bipyridina.
- b) Caracterizar estructuralmente, térmicamente y químicamente a los compuestos obtenidos con estructuras que contengan iones Mn(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), y ligantes de tipo dicarboxilato y bipyridina.

c) Estudiar las propiedades fotocatalíticas de los MOFs y los polímeros de coordinación obtenidos.

## Capítulo III. Metodología.



A continuación, se describen las síntesis de los compuestos obtenidos, las cuales se basaron en reacciones de autoensamble de un solo paso, se describen también las metodologías de las diferentes técnicas de caracterización utilizadas para elucidar las estructuras de los compuestos.

### 3.1. Materiales, reactivos y métodos

Ácido ciclohexano-1,1'-dicarboxílico al 97% marca Aldrich; ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico al 99% marca Aldrich; 4,4'-trimetilenbipiridina al 98% marca Aldrich; 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina al 99% marca Aldrich; 4,4'-bipiridina al 98% marca Aldrich; 1,2-Bis(4-piridil)etileno al 97% marca Aldrich; 1,2'-Bis(4-piridil)etano al 99% marca Aldrich;  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  marca Baker;  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  marca Baker;  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  marca Aldrich;  $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$  marca Aldrich; NaOH marca Femort; Metanol marca Femort; Etanol marca Femort; DMF marca Femort; DMSO marca Aldrich. Todos los reactivos y solventes fueron utilizados directamente del recipiente recibido sin ninguna purificación posterior.

#### 3.1.1 Síntesis de polímeros de coordinación

##### **$[Mn_2(\mu_2-\eta^1:\eta^1-cbdc)_2(\mu-4-bipy)_2(H_2O)_2]_n$ (1).**

Una solución acuosa de hidróxido de potasio (0.4 mmol) se añadió a una solución metanol-agua 50:50 de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.2 mmol) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de metanol del ligante 4,4'-bipiridina (0.2 mmol) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (0.2 mmol) obteniéndose una solución transparente. Al cabo de cinco días, se obtuvieron cristales color blanco, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Rendimiento: 62.19% basado en el ligante ciclobutano-1,1'-dicarboxílico. Anal. Calc. Para  $C_{16}H_{14}O_4N_2Mn$ . C, 54.4%; N, 7.93%; H, 3.99%. Encontrado: C, 45.06%; N, 4.58%; H, 4.01%. IR (ATR,  $cm^{-1}$ ): 3292 (w,br), 3065 (vw,sh), 3007 (w,sh), 2989 (w,sh), 2949 (w, sh), 2923(m, br), 2854 (w,sh), 1614(m, sh), 1601(m,sh), 1564 (s,sh), 1545 (vs,sh), 1532(vs, sh), 1488 (m, sh), 1460(m,sh), 1443(m,sh) 1421(s,sh), 1410(s,sh), 1348(s,sh), 1253(w,sh), 1237(w,sh), 1215(m,sh), 1155(w,sh), 1126(w,sh), 1073(w,sh), 1047(w,sh), 1025(w,sh), 1006(w,sh), 968(vw,sh), 949 (vw,sh), 909 (w,br), 871(w,br), 852(vw,sh), 811(s,sh), 763(w,sh), 720(m,sh), 690(s, sh), 648(s, sh), 625(vs,sh), 560(s,sh), 497(s,sh), 459(s,sh). (Anexo AI1)

### **[Mn<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-cbdc)<sub>2</sub>(μ-tmbp)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> · EtOH (2).**

Una solución acuosa de hidróxido de potasio (0.25 mmol) se añadió a una solución etanol-agua 50:50 de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.25 mmol) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de etanol del ligante 4,4'-trimetilenbipiridina (0.25 mmol) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) obteniéndose una solución transparente. Al cabo de cinco días, se obtuvieron cristales color blanco, se lavaron y filtraron con una solución etanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. Para C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mn. C, 57.73%; N, 7.09%; H, 5.10%. Encontrado: C, 47.91%; N, 4.39%; H, 5.13%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3287 (w, br), 2997 (w, sh), 2854 (w,br), 2862 (w, br), 1609 (m,sh), 1573(vs,sh), 1552(vs,sh), 1502(w,sh), 1462(w,sh), 1424(m,sh), 1349(s,sh), 1254(w,sh), 1223(m,sh), 1254(w,sh), 1223(m,sh), 1159(w,sh), 1127(w,sh), 1070(w,sh), 1051(w,sh), 1014(w,sh), 978(vw,sh), 953(vw,sh), 909(w,sh), 868(w,br), 827(w,sh), 800(m,sh), 695(vs,sh), 646(s,sh), 613(m,sh), 584(m,sh), 559(s,sh), 506(s,sh), 462(m,sh), 425(w,sh). (Anexo A12).

### **[Mn (μ<sub>2</sub>-η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>-cbdc) (μ-bpe) (H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (3).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.5 mmol) se añadió a una solución metanol-agua 50:50 de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.25 mmol) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de metanol del ligante 1,2-bis(4-piridil)etano (0.25 mmol) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) obteniéndose una solución transparente. Al cabo de cinco días, se obtuvieron cristales color blanco, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Mn. C, 46.92%; N, 4.56%; H, 4.92%. Encontrado: C, 42.96%; N, 5.30%; H, 4.46%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3301(m,br), 2994(w, sh), 2949(w,sh), 2872(vw, br), 1608(m,sh), 1574(s,sh), 1548(vs,sh), 1462(w,sh), 1446(m,sh), 1425(m, sh), 1353(s,sh), 1254(w,sh), 1223(m,sh), 1159(w,sh), 1125(w,sh), 1069(w,sh), 1049(vw,sh), 1014(m,sh), 997(vw,sh), 953(vw,sh), 907(w,sh), 866(w,sh), 819(m,sh), 765(w,sh), 697(s,sh), 662(m,br), 640(s,sh), 553(m,sh), 538(vs, sh), 459(m,sh). (Anexo A13).

#### **[Cu<sub>3</sub>(cbdc)<sub>2</sub>(bpe)<sub>4</sub>(MeOH)]·(H<sub>2</sub>O)(MeOH)<sub>3</sub> (4).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.5 mmol) se añadió a una solución metanol-agua 50:50 de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.25 mmol) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de metanol del ligante 1,2-bis(4-piridil)etano (0.25 mmol) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2/5H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) obteniéndose una solución azul. Al cabo de tres días, se obtuvieron cristales color azul fuerte, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cu. C, 53.11%; N, 7.74%; H, 3.90%. Encontrado: C, 52.11%; N, 6.80%; H, 4.47%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3065(vw,br), 3042(vw,br), 3001(vw,br), 2957(w, br), 2937(w,br), 1607(vs, sh), 1543(vs,sh), 1502(m,sh), 1429(m,sh), 1394(s,sh), 1350(m,br), 1315(m,sh), 1220(m, br), 1156(w,sh), 114(w,sh), 1075(w,sh), 1030(m,sh), 990(vw,sh), 946(vw,sh), 902(m,sh), 835(s,sh), 819(m,sh), 758(m,sh), 721(m,sh), 667(w,sh), 548(vs,sh), 457(m,sh), 426(w,sh). (Anexo A14).

#### **[Cu<sub>3</sub>(chdc)<sub>2</sub>(tmbp)<sub>2</sub>(MeOH)]·(MeOH) (5).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.2 mmol, 5mL H<sub>2</sub>O) se añadió a una solución de ácido ciclohexano-1,1'-dicarboxílico (0.1 mmol, 5mL MeOH) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de metanol del ligante 4,4'- trimetilenbipiridina (0.1 mmol, 5mL) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2/5H<sub>2</sub>O (0.1 mmol, 5mL H<sub>2</sub>O) obteniéndose una solución azul. Al cabo de cuatro días, se obtuvieron cristales color azul fuerte, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cu. C, 56.95%; N, 6.04%; H, 6.08%. Encontrado: C, 55.81%; N, 6.38%; H, 5.71%. Rendimiento: 82.36% basado en el metal precursor. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3376(s, br), 3079 (w,sh), 2973 (w,sh), 2932(m,sh), 2917(m,sh), 2852(m,sh), 1665(m,sh), 1616(s,sh), 1597(vs, sh), 1569(vs,sh), 1549(vs,sh), 1505(m,sh), 1448(m,sh), 1428(s,sh), 1408(m,sh), 1353(m,sh), 1342(s,sh), 1326(vs,sh), 1271(m,sh), 1253(m,sh), 1223(m,sh), 1212(m,sh), 1157(w,sh), 1141(w,sh), 1108(w,sh), 1068(m,sh), 1025(m,sh), 990(vw,sh), 971(vw,sh) 960(vw,sh), 942(w,sh), 906(w,sh), 893(vw,sh), 874(w,sh), 848(m,sh), 839(m,sh), 810(s,sh), 790(m,sh), 780(m,sh), 770(m,sh), 759(m,sh), 736(m,sh), 691(s,sh), 618(s,sh), 594(m,sh), 582(s,sh), 528(vs,sh), 515(vs,sh), 504(s,sh), 445(m,sh), 423(m,sh). (Anexo A15).

### **[Zn(cbdc)(tmbp)] · (H<sub>2</sub>O) (6).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.8 mmol) de 5 mL se mezcló con 5 mL de una solución de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.4 mmol), se agitó por cinco minutos y se añadió una solución de 4,4'- trimetilenbipiridina (0.4 mmol, en 10 mL de metanol). Posteriormente esta solución resultante se agregó a una solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.4 mmol, en 20 mL de agua). Se forma un coloide al cual se le adicionan 5 mL de DMSO y 10 mL de agua, esta mezcla se calienta a 90°C por 20 minutos. Transcurridos los 20 minutos se filtra en caliente quedando una solución transparente. Después de 9 días se obtuvieron cristales blancos, los cuales se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3236(w, br), 3063(vw,br), 3002 (w,sh), 2954(w,sh), 2864(w,sh), 1741(w,br), 1598(s,sh), 1579(s,sh), 1505(m,sh), 1463(m,sh), 1445(w,sh), 1426(m,sh), 1412(s,sh), 1361(s,sh), 1249(w,sh), 1219(m,sh), 1161(w,sh), 1119(w,sh), 1072(w,sh), 1052(w,sh), 1019(w,sh), 1006(w,sh), 991(w,sh), 958(w,sh), 918(w,br), 876(w,sh), 850(w,sh), 833(w,sh), 812(m,sh), 800(m,sh), 749(s,sh), 710(vs,sh), 650(m,sh), 599(m,sh), 585(s,sh), 547(m,sh), 513(vs,sh), 470(m,sh), 430(w,sh), 414(w,sh). (Anexo A16).

### **[Zn(H<sub>2</sub>O)(cbdc)(tmbp)] · (DMF) (7).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.8 mmol) de 5 mL se mezcló con 5 mL de una solución de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.4 mmol), se agitó por cinco minutos y se añadió una solución de 4,4'- trimetilenbipiridina (0.4 mmol, en 10 mL de metanol). Posteriormente esta solución resultante se agregó a una solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.4 mmol, en 20 mL de agua). Se forma un coloide al cual se le adicionan 10 mL de DMF y 10 mL de agua, esta mezcla se calienta a ebullición para filtrar en caliente quedando una solución transparente. Después de 9 días se obtuvieron cristales blancos, los cuales se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>O<sub>11</sub>N<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>. C, 46.56%; N, 5.82%; H, 5.16%. Encontrado: C, 46.24%; N, 5.11%; H, 5.01%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3226(m,br), 3090(w,sh), 3069(w,sh), 3038(w,br), 2998(w,sh), 2952(w,sh), 2859(w,br), 1681(s,sh), 1575(vs,sh), 1551(vs,sh), 1503(s,sh), 1462(s,sh), 1419(vs,sh), 1385(s,sh), 1348(vs,sh), 1254(m,sh), 1222(s,sh), 1159(w,sh), 1126(m,sh), 1086(m,sh), 1071(m,sh), 1020(m,sh), 956(w,sh), 913(w,sh), 871(m,sh), 827(m,sh), 802(s,sh), 743(vs,sh), 701(vs,sh),

668(s,sh), 652(s,sh), 616(m,sh), 585(m,sh), 560(s,sh), 506(s,sh), 468(m,sh). (Anexo A17)

### **[Zn(H<sub>2</sub>O)(cbdc)(tmbp)] (8).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.8 mmol) de 5 mL se mezcló con 5 mL de una solución de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.4 mmol), se agitó por cinco minutos y se añadió una solución de 4,4'-trimetilenbipiridina (0.4 mmol, en 10 mL de metanol). Posteriormente esta solución resultante se agregó a una solución de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.4 mmol, en 20 mL de agua). Se forma un coloide y se calienta a 65°C por 20 minutos para filtrar en caliente quedando una solución transparente. Después de 4 días se obtuvieron cristales blancos, los cuales se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>Zn. C, 56.24%; N, 6.90%; H, 4.97%. Encontrado: C, 53.95%; N, 6.37%; H, 5.17%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3245(w,br), 3063(w), 3002(w,sh), 2954(w,sh), 2865(w,sh), 1633(m,sh), 1598(s,sh), 1579(s,sh), 1542(vs,sh), 1505(m,sh), 1463(m,sh), 1446(w,sh), 1425(s,sh), 1412(s,sh), 1361(s,sh), 1250(w,sh), 1219(m,sh), 1161(w,sh), 1120(w,sh), 1072(w,sh), 1052(w,sh), 1019(w,sh), 1006(w,sh), 991(w,sh), 958(w,sh), 918(w,br), 876(w,sh), 851(w,sh), 833(w,sh), 812(m,sh), 800(s,sh), 749(s,sh), 710(vs,sh), 651(m,sh), 600(s,sh), 585(s,sh), 547(m,sh), 513(vs,sh), 470(m,sh). (Anexo A18).

### **[Zn(cbdc)(tmbp)] · (EtOH) (9).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.2 mmol, 5 mL) se añadió a una solución etanol-agua 50:50 de ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico (0.1 mmol, 5mL) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de etanol del ligante 4,4'-trimetilenbipiridina (0.1 mmol 5mL) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de ZnCl<sub>2</sub> (0.1 mmol 5mL) obteniéndose una solución transparente. Al cabo de seis días, se obtuvieron cristales color blanco, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar a temperatura ambiente. Anal. Cal. para C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cu. C, 56.95%; N, 6.04%; H, 6.08%. Encontrado: C, 55.81%; N, 6.38%; H, 5.71%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3040(w,sh), 2954(w,br), 2915(w,br), 2858(w,sh), 1949(w,sh), 1619(s,sh), 1562(m,sh), 1507(m,sh), 1455(m,w), 1431(s,sh), 1358(m,sh), 1322(w,sh), 1220(m,sh), 1073(m,sh), 1031(s,sh), 858(m,sh), 822(vs,sh), 744(m,sh), 731(m,sh), 670(w,sh), 621(s,sh), 516(vs,sh). (Anexo A19)

### **[Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(dmb)<sub>2</sub>(muc)][muc] (10).**

Una solución acuosa de hidróxido de sodio (0.5 mmol) se añadió a una solución metanol-agua 50:50 de ácido *trans, trans*- mucónico (0.25 mmol) con agitación durante cinco minutos. Posteriormente, una solución de metanol del ligante 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.25 mmol) fue agregada mientras se agitaba. Después de cinco minutos, la solución anterior se adicionó a una solución acuosa de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.25 mmol) obteniéndose una solución color rojo. Al cabo de ocho días, se obtuvieron cristales color rojo intenso, se lavaron y filtraron con una solución metanol-agua 50:50 y se dejaron secar. Rendimiento: 51.09% basado en el ligante muconato. C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>Co<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: calculado. C, 51.56%; H, 4.81%; N, 6.68%. encontrado: C, 51.16%; H, 4.90%; N, 6.66%. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3309 (w, br), 3059 (w, br), 2794 (w, br), 2383 (w, br), 1714 (sh), 1623 (w, sh), 1531 (s), 1520 (m), 1512 (m), 1504 (m, sh), 1477 (m, sh), 1404 (s, sh), 1370 (m, sh), 1319 (m, sh), 1289 (m, sh), 1250 (m, sh), 1234 (w), 1190 (w), 1162 (w), 1050 (w, sh), 1011 (m, sh), 964 (m, sh), 870 (m, sh), 832 (s, sh), 813 (m), 748 (m), 734 (s, sh), 693 (m, sh), 654 (m, sh), 646 (m), 572 (s, sh), 563 (m, sh). (Anexo A110).

## **3.2. Análisis elemental**

El análisis elemental para C, H, N de los compuestos se realizaron por métodos estándar usando un analizador elemental por combustión modelo Vario Micro Cube.

### **3.2.1. Espectroscopia IR**

El análisis de espectroscopia infrarroja se llevó a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR.

### **3.2.2. Análisis Cristalográfico**

Los análisis de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en un difractómetro para monocristal Bruker Apex II CCD a 100K y a 293K usando radiación de Mo-K $\alpha$  ( $k = 0.71073 \text{ \AA}$ ) de micro fuentes Incoatec ImuS y monocromador con óptica Helios.<sup>42</sup> Los cristales adecuados para los análisis fueron separados y seleccionados en aceite de hidrocarburos de alto peso molecular (PARATONE) y posteriormente pegados con resina epóxica sobre una fibra de vidrio o sobre un loop de nylon y colocados en el goniómetro. Las estructuras fueron

resueltas usando métodos directos (SHELXS-97) <sup>43</sup> y refinadas por mínimos cuadrados en F<sup>2</sup> usando the shelXle GUI. <sup>44</sup> Los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H fueron colocados en posiciones idealizadas mientras que los átomos de hidrógeno de los enlaces O-H, N-H fueron localizados del mapa de densidad electrónica y sus posiciones fueron refinadas isotrópicamente U<sub>iso</sub> con dependencia al átomo directamente unido usando adicionalmente restricciones de distancia. Los grupos desordenados fueron refinados usando restricciones de geometría y distancia (SAME, SADI) junto con restricciones de los valores U<sub>ij</sub> (SIMU, RIGU) implementados en SHELXL. Las ocupaciones fueron restringidas a valores unitarios.

### **3.2.3. Degradación fotocatalítica de MO**

La actividad fotocatalítica del polímero de coordinación de Cu se evaluó en la degradación de anaranjado de metilo (MO) en solución acuosa, en aire y a temperatura ambiente. Se colocaron 10 mg del CP (fotocatalizador) en 10 mL de una solución acuosa del colorante (5x10<sup>-3</sup>g/L) en un vaso de precipitados de 250 mL. Antes de la irradiación, la suspensión fue agitada magnéticamente por aproximadamente 60 min, para asegurar el establecimiento de un equilibrio de adsorción/desorción. Durante la reacción de fotodegradación, se mantuvo la agitación del sistema para mantener la mezcla en suspensión. Alícuotas de la mezcla se tomaron a intervalos de tiempo de 5, 10, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 105 y 120 minutos e inmediatamente centrifugadas se filtraron para separar el fotocatalizador. La concentración del colorante se monitoreo midiendo la intensidad de absorción a su correspondiente longitud de onda de máxima absorbancia empleando un espectrofotómetro UV/Vis Lambda 35 Perkin Elmer equipado con una esfera integradora, los espectros se obtuvieron en modo %Reflectancia en un intervalo de longitudes de onda entre 190 y 1100 nm en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho.

### **3.2.5. Determinación de propiedades magnéticas.**

Las propiedades magnéticas se determinaron a través de la medición de la susceptibilidad magnética utilizando un magnetómetro tipo SQUID. La dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , de los compuestos fue determinada por mediciones realizadas a zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) de 2-300 °K y decreciendo. El campo magnético aplicado fue 1000 y 100 Oe.

### **3.2.6. Determinación de la banda prohibida (band gap).**

El espectro de reflectancia difusa UV-vis se obtuvo con un espectrofotómetro lambda 35 Perkin Elmer, donde se utilizó una esfera integradora en el análisis de absorción de reflectancia difusa. Los espectros se obtuvieron en modo %absorbancia en un intervalo de longitudes de onda entre 190 y 1100 nm. Para investigar las propiedades ópticas de algunos compuestos, se tomó el espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente, para posteriormente utilizar GapExtractor ©,<sup>45</sup> que es un software diseñado para determinar la energía de banda prohibida de materiales (semiconductores y aislantes) mediante el análisis de sus espectros de reflectancia difusa (DR). Este análisis se basa en el método Tauc<sup>46</sup> y la teoría DR desarrollada por Kubelka y Munk<sup>47-49</sup>.



## Capítulo IV. Resultados y Discusión.

#### 4.1. Polímeros de Mn.

Se realizó la síntesis de una familia de polímeros de coordinación utilizando como ion central Mn, utilizando como ligante donador de oxígeno el dianión ciclobutano-1,1'-dicarboxilato (cbdc) y como ligantes donadores de nitrógeno: 4,4'-bipiridina (4-bipy), 4,4'-trimetilenbipiridina (tmbp) y 1,2-bis(4-piridil)etano (bpe). Los análisis de DRX de monocristal de los compuestos  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**),  $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-tmbp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{EtOH}$  (**2**), y  $[\text{Mn}(\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-cbdc})(\mu\text{-bpe})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (**3**), se resumen en la tabla 1.

Tabla 1. Datos cristalográficos más importantes de los compuestos (1), (2) y (3)

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<i>Fórmula empírica</i>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> Mn N O <sub>5</sub>
<i>Peso de la fórmula</i>	586.31	674.46	307.18
<i>Temperatura (K)</i>		100(2)	
<i>Longitud de onda(Å)</i>		0.71073	
<i>Sistema cristalino</i>	Ortorrómbico		Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	Pna2 <sub>1</sub>	Aba2	P2 <sub>1/n</sub>
<i>a(Å)</i>	15.3979(7)	26.727(4)	7.4409(4)
<i>b(Å)</i>	7.4897(4)	10.6623(16)	23.9133(12)
<i>c(Å)</i>	19.7825(10)	10.5571(15)	7.5447(4)
<i>α (°)</i>	90	90	90
<i>β (°)</i>	90	90	91.5663(10)
<i>γ (°)</i>	90	90	90
<i>Volumen (Å<sup>3</sup>)</i>	2281.4(2)	3008.4(8)	1341.98(12)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>D<sub>Calcd</sub> (Mg/m<sup>3</sup>)</i>	1.707	1.489	1.520

<i>Coefficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</i>	1.170	0.900	0.998
<i>F(000)</i>	1200	1400	632
<i>Tamaño de cristal (mm<sup>3</sup>)</i>	0.218 x 0.141 x 0.096	0.440 x 0.406 x 0.096	0.290 x 0.262 x 0.240
<i>Rango Theta para colección de datos (°)</i>	2.059- 31.507	2.820- 31.135	2.832- 27.501
<i>Rangos de índice</i>	-22<=h<=22, -10<=k<=10, -29<=l<=29	-41<=h<=41, -16<=k<=16, -16<=l<=16	-9<=h<=9, -31<=k<=31, -9<=l<=9
<i>Reflecciones recogidas</i>	31738	44440	14821
<i>Reflecciones independientes</i>	7569 [R(int) = 0.0319]	5747 [R(int) = 0.0382]	3082 [R(int) = 0.0280]
<i>Método de refinamiento</i>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
<i>Datos / restricciones / parámetros</i>	7569 / 907 / 514	5747 / 28 / 212	3082 / 3 / 178
<i>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></i>	1.050	1.096	1.055
<i>Final R índices [I&gt;2σ(I)]</i>	R <sub>1</sub> = 0.0319, wR <sub>2</sub> = 0.0806	R <sub>1</sub> = 0.0300, wR <sub>2</sub> = 0.0785	R <sub>1</sub> = 0.0237, wR <sub>2</sub> = 0.0581
<i>35 índices R (todos los datos)</i>	R <sub>1</sub> = 0.0405, wR <sub>2</sub> = 0.0860	R <sub>1</sub> = 0.0307, wR <sub>2</sub> = 0.0790	R <sub>1</sub> = 0.0260, wR <sub>2</sub> = 0.0593
<i>Mayor dif. Pico y hoyo e Å<sup>-3</sup></i>	0.520/ -0.249	0.456/ -0.640	0.370/ -0.248

#### 4.1.1. $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)

El polímero de coordinación (1) cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $\text{Pna}2_1$ . Su unidad repetitiva consta de dos átomos de Mn (II) cristalográficamente diferentes y unidos mediante el ligante cbdc, por su parte otra molécula de cbdc se encuentra en esta unidad para conectarla expandiendo la estructura a una estructura bidimensional. Además, uniéndose a los iones Mn también se encuentra una molécula de 4-bipy. (Figura 9).

En la esfera de coordinación del ion de Mn1 se aprecia una geometría del ion central octaédrica distorsionada, en las posiciones apicales se encuentran unidos una molécula de agua y una molécula de 4-bipy; mientras que las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los átomos de oxígeno (O1, O3, O6, O8) correspondientes a los carboxilatos de los ligantes cbdc, donde los ángulos entre O1-Mn1-O3, O1-Mn1-O6, O6-Mn1-O8, O8-Mn1-O3, N1-Mn1-O9, son de 84.01°, 90.04°, 96.28°, 88.83°, y 171.49°, respectivamente, mientras que las distancias entre Mn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.148 y 2.213 Å, y la distancia entre Mn1-N1 es de 2.295 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta.

Mientras que para el átomo Mn2 de igual forma podemos apreciar una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, para las posiciones apicales están unidos una molécula de agua, por un lado, y por el otro una molécula de 4-bipy; para las posiciones ecuatoriales podemos observar que se encuentran ocupadas por los átomos de oxígeno (O2, O4, O5, O7) correspondientes a los carboxilatos de los ligantes cbdc; donde los ángulos entre O2-Mn2-O4, O4-Mn2-O5, O5-Mn2-O7, O7-Mn2-O2, N2-Mn2-O10, son de 97.30°, 90.03°, 92.97°, 89.00°, y 170.63°, respectivamente, mientras que las distancias entre Mn2 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.125 y 2.237 Å, y la distancia entre Mn2-N2 es de 2.295 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta.. (Figura 9). Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Longitudes y ángulos de enlace selectos para la esfera de coordinación de (1).

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Mn(1)-O(3)	2.148(3)	O(3)-Mn(1)-O(1)	84.03(14)
Mn(1)-O(1)	2.153(3)	O(3)-Mn(1)-O(6)#1	171.71(12)
Mn(1)-O(6)#1	2.168(3)	O(1)-Mn(1)-O(6)#1	90.03(12)
Mn(1)-O(8)#2	2.171(3)	O(3)-Mn(1)-O(8)#2	88.80(12)

---

Mn(1)-O(9)	2.212(5)	O(1)-Mn(1)-O(8)#2	169.70(12)
Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	2.247(10)	O(6)#1-Mn(1)-O(8)#2	96.31(16)
Mn(1)-N(1)	2.295(5)	O(3)-Mn(1)-O(9)	98.10(14)
Mn(2)-O(4)	2.125(3)	O(1)-Mn(1)-O(9)	98.13(14)
Mn(2)-O(7)	2.140(3)	O(6)#1-Mn(1)-O(9)	88.43(13)
Mn(2)-O(2)#3	2.153(3)	O(8)#2-Mn(1)-O(9)	90.18(13)
Mn(2)-O(5)	2.158(3)	O(3)-Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	90.4(6)
Mn(2)-O(10)	2.235(4)	O(1)-Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	82.9(7)
Mn(2)-N(2)#4	2.295(5)	O(6)#1-Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	83.1(6)
Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	2.363(10)	O(8)#2-Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	89.8(8)
		O(9)-Mn(1)-N(1 <sup>a</sup> )	171.5(6)
		O(3)-Mn(1)-N(1)	87.01(14)
		O(1)-Mn(1)-N(1)	89.13(14)
		O(6)#1-Mn(1)-N(1)	87.13(14)
		O(8)#2-Mn(1)-N(1)	83.10(14)
		O(9)-Mn(1)-N(1)	171.50(17)
		O(4)-Mn(2)-O(7)	171.16(12)
		O(4)-Mn(2)-O(2)#3	97.32(17)
		O(7)-Mn(2)-O(2)#3	88.99(12)
		O(4)-Mn(2)-O(5)	90.04(12)
		O(7)-Mn(2)-O(5)	82.95(14)
		O(2)#3-Mn(2)-O(5)	169.62(12)
		O(4)-Mn(2)-O(10)	90.39(13)
		O(7)-Mn(2)-O(10)	95.98(14)
		O(2)#3-Mn(2)-O(10)	88.54(12)

---

---

O(5)-Mn(2)-O(10)	98.77(14)
O(4)-Mn(2)-N(2)#4	86.62(14)
O(7)-Mn(2)-N(2)#4	88.01(15)
O(2)#3-Mn(2)-N(2)#4	83.04(14)
O(5)-Mn(2)-N(2)#4	90.12(15)
O(10)-Mn(2)-N(2)#4	170.63(17)
O(4)-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	78.7(5)
O(7)-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	95.6(5)
O(2)#3-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	86.9(7)
O(5)-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	87.4(7)
O(10)-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	167.5(4)
N(2)#4-Mn(2)-N(2 <sup>a</sup> )#4	8.4(6)

---

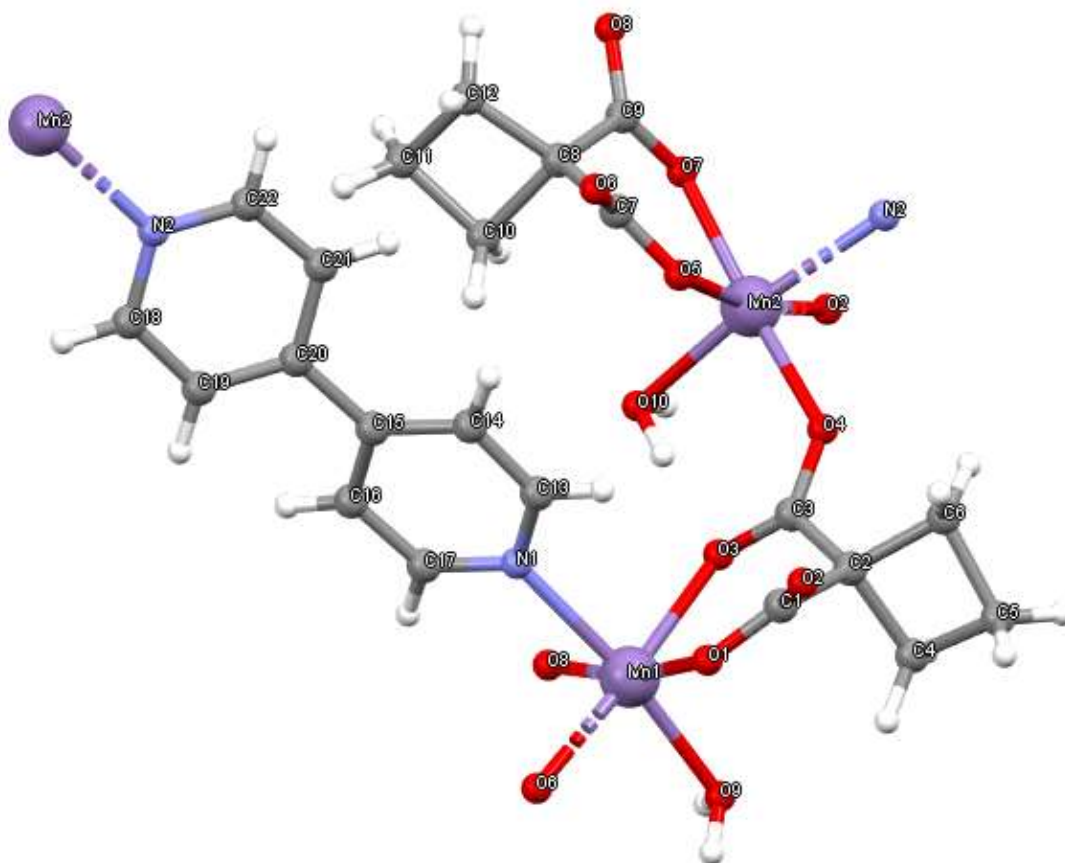


Figura 9. Unidad repetitiva del polímero  $[\text{Mn}_2(\mu^2\text{-}\eta^1:\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-4-bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**)

La expansión polimérica de **1** vista a través del eje *c* indica que se forma una lámina 2D con los iones Mn, siendo conectados por el cbdc mediante los puentes carboxilato (O1-C1-O2; O3-C3-O4; O5-C7-O6; O7-C9-O8) (Figura 10). Las medidas entre los iones mediante estos puentes son de 5.546, 5.449, 5.542, 5.442, respectivamente.

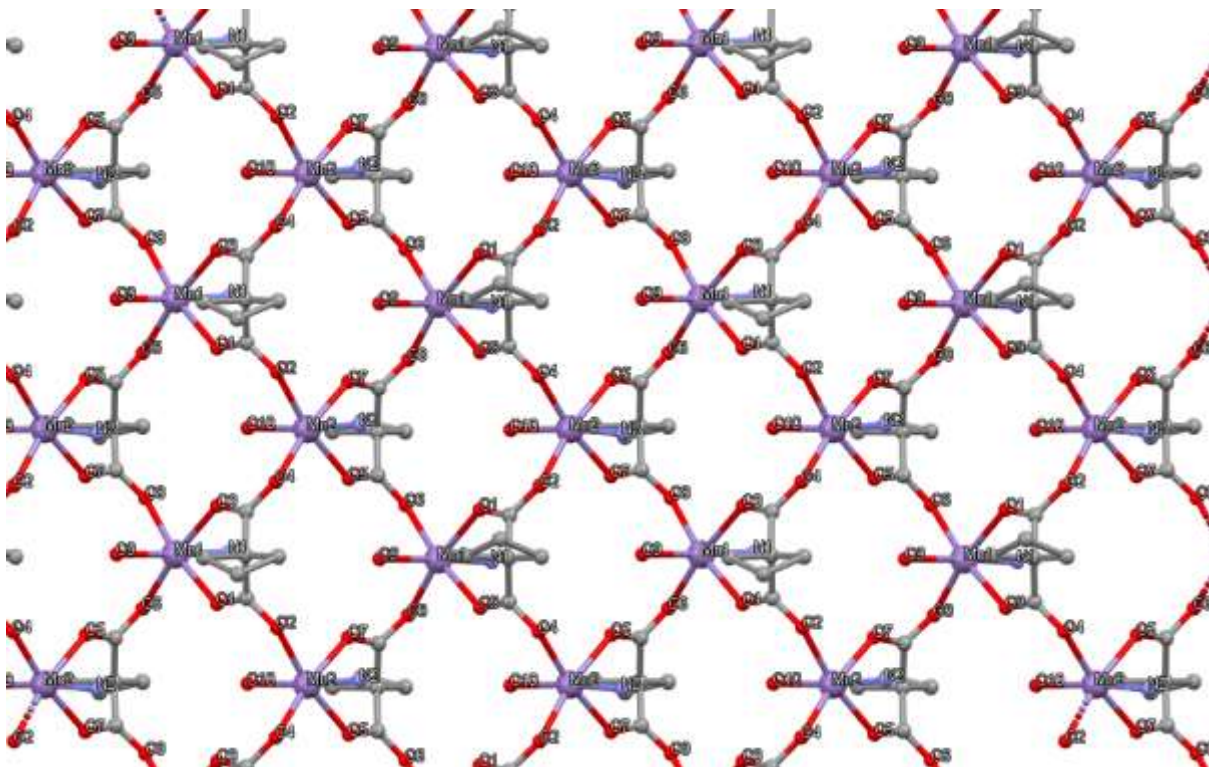


Figura 10. Expansión polimérica de **1** vista a través del eje *c*, los ligandos *cbdc* conectan a los iones  $Mn(II)$  debido a los diferentes modos de coordinación de los carboxilatos. Las moléculas de 4-*bipy* y los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

Por otra parte las moléculas de 4-*bipy* forman un puente conectando los iones  $Mn(II)$  y uniendo así las láminas 2D expandiendo la estructura polimérica a una estructura 3D. (Figura 11).



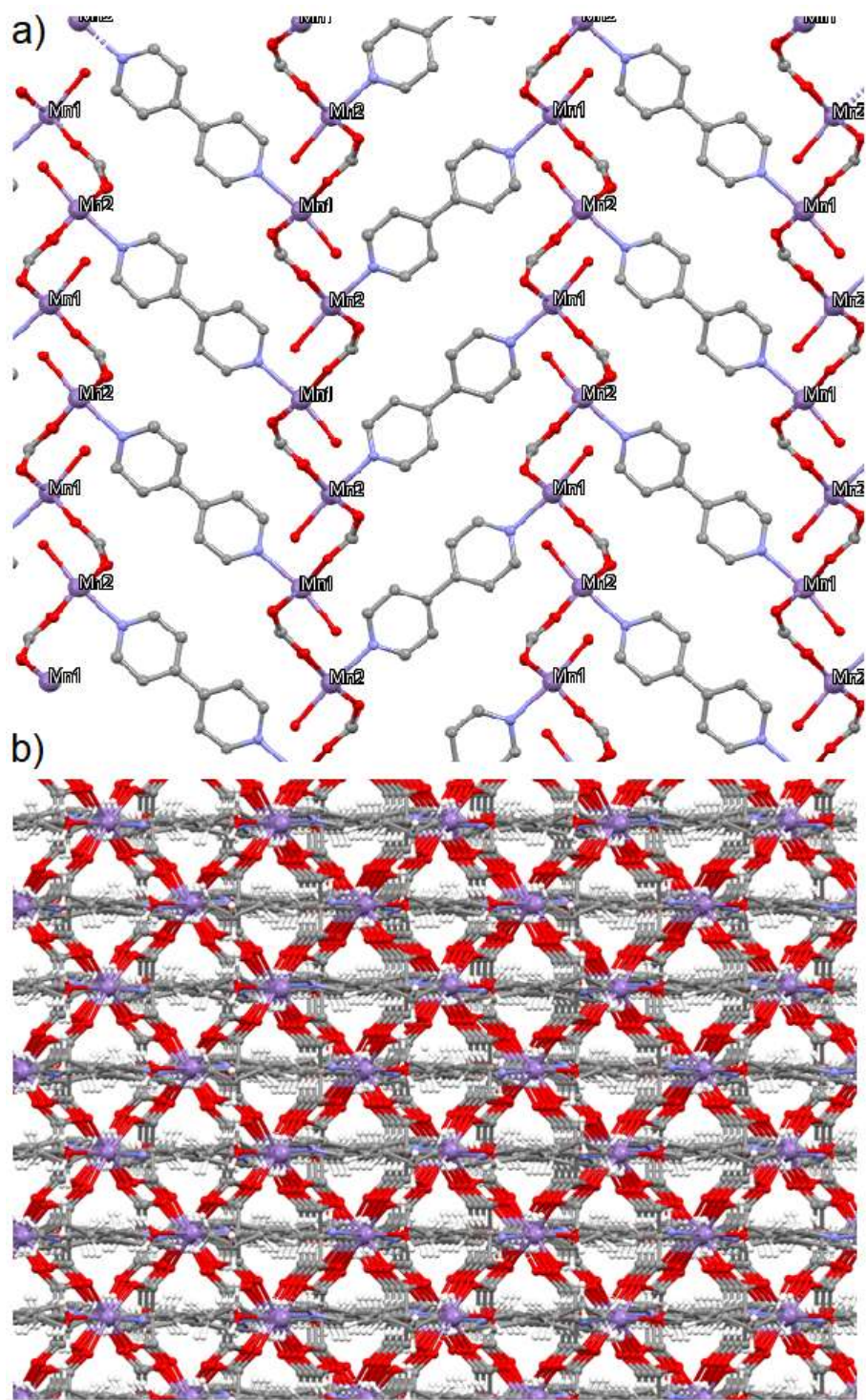


Figura 11. A) Expansión polimérica de **1** vista a través del eje *b*. Las moléculas de 4-bipy conectan los iones Mn(II) (Los anillos del cbdc y los átomos de hidrógeno se omiten para mejor claridad). b) Estructura 3D de **1**.

#### 4.1.2. $[\text{Mn}_2(\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-cbdc})_2(\mu\text{-tmbp})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot \text{EtOH} (2)$

El polímero **2** cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $\text{Aba}2$ . La estructura de **2** contiene en su unidad repetitiva un ion  $\text{Mn(II)}$  el cual en su esfera de coordinación presenta una geometría octaédrica distorsionada, cuatro de sus sitios de coordinación se encuentran ocupados por átomos de oxígeno correspondientes a los carboxilatos de *cbdc* (O1, O2, O3, O4), un sitio más se encuentra coordinando a un átomo de oxígeno correspondiente a una molécula de agua (O5) y el último sitio de coordinación está siendo utilizado por un átomo de nitrógeno correspondiente a *tmbp* (N1). Así mismo, se encuentra una molécula de etanol ocluida en la red. Figura 12. Los ángulos entre O1-Mn1-O3, O3-Mn1-O2, O2-Mn1-O4, O4-Mn1-O1, N1-Mn1-O5, son de  $83.32^\circ$ ,  $89.32^\circ$ ,  $98.34^\circ$ ,  $88.54^\circ$ , y  $172.09^\circ$ , respectivamente, mientras que las distancias entre Mn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.154 y 2.217 Å, y la distancia entre Mn1-N1 es de 2.278 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Longitudes y ángulos de enlace selectos para la esfera de coordinación de (**2**).

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Mn(1)-O(3)	2.1535(14)	O(3)-Mn(1)-O(1)	83.32(5)
Mn(1)-O(1)	2.1542(16)	O(3)-Mn(1)-O(4)#1	171.31(6)
Mn(1)-O(4)#1	2.1668(15)	O(1)-Mn(1)-O(4)#1	88.54(6)
Mn(1)-O(2)#2	2.1681(15)	O(3)-Mn(1)-O(2)#2	89.32(5)
Mn(1)-O(5)	2.2174(16)	O(1)-Mn(1)-O(2)#2	169.56(6)
Mn(1)-N(1)	2.2784(17)	O(4)#1-Mn(1)-O(2)#2	98.34(6)
		O(3)-Mn(1)-O(5)	95.06(6)
		O(1)-Mn(1)-O(5)	96.46(6)
		O(4)#1-Mn(1)-O(5)	88.84(6)
		O(2)#2-Mn(1)-O(5)	91.54(6)
		O(3)-Mn(1)-N(1)	91.80(6)

---

O(1)-Mn(1)-N(1)	88.22(6)
O(4)#1-Mn(1)-N(1)	84.90(6)
O(2)#2-Mn(1)-N(1)	84.61(6)
O(5)-Mn(1)-N(1)	172.09(6)

---

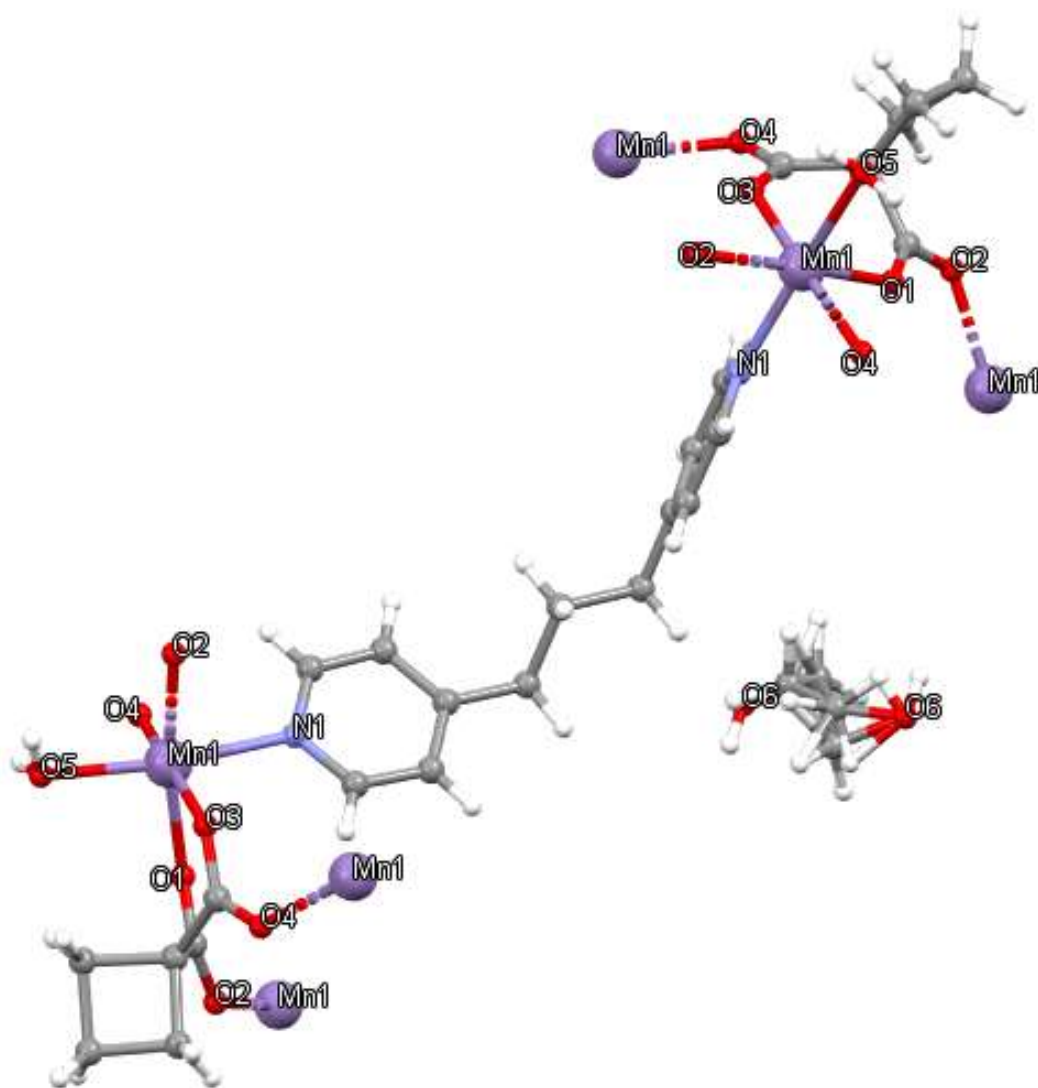


Figura 12. Unidad Repetitiva del polímero 2.

En la figura 13 se aprecia cómo se forma una estructura polimérica 3D, en la cual los iones Mn(II) forman una lámina 2D con los ligantes cbdc, siendo conectados por los carboxilatos de cbdc (O1-C1-O2; O3-C3-O4) y a su vez estas láminas son conectadas mediante los ligantes tmbp para extender la dimensionalidad a una estructura polimérica 3D. Mientras que en los espacios entre los ligantes tmbp se observa cómo moléculas de EtOH se encuentran ocluidas.

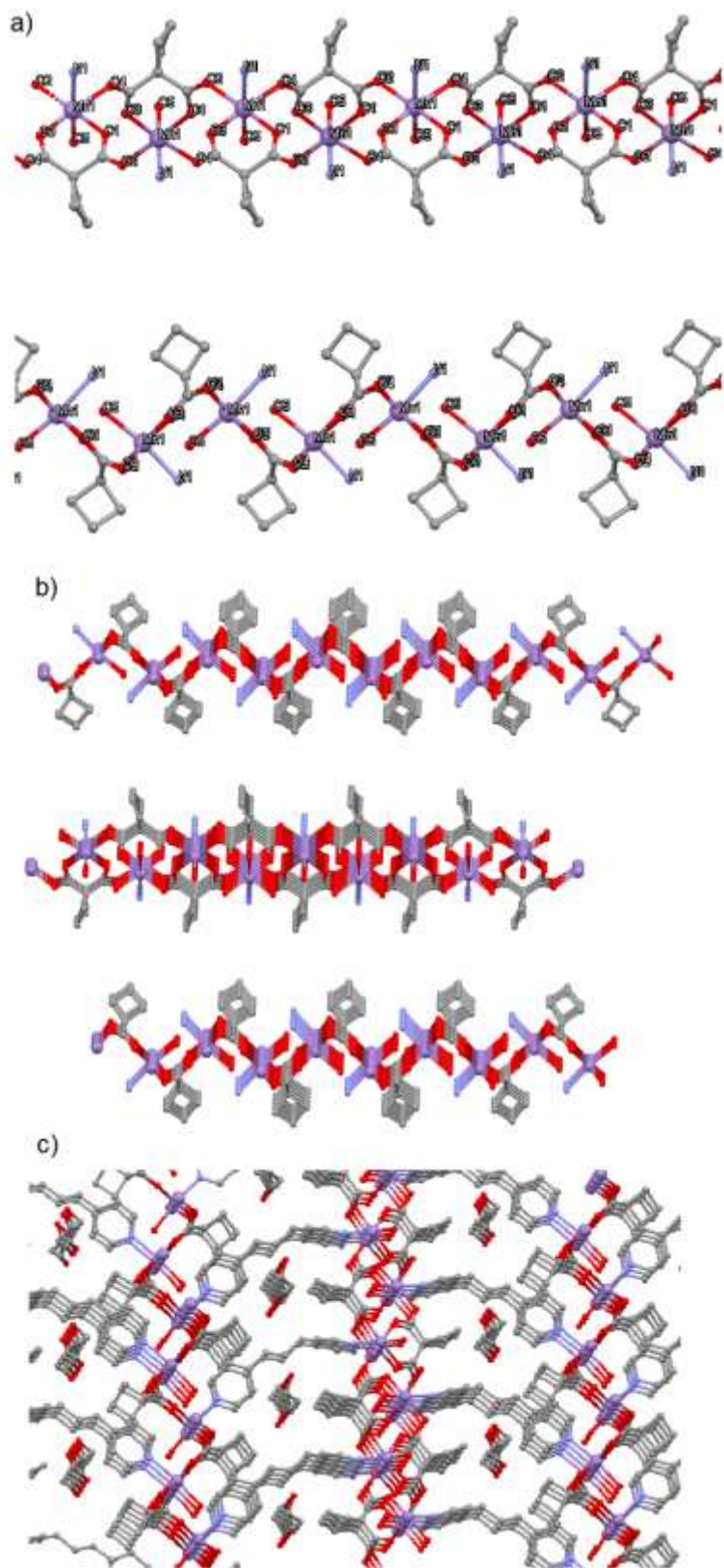


Figura 13. A) Estructura 2D generada por la conexión de los carboxilatos del ligante cbbc con los iones Mn(II) (tmbp, y átomos de hidrógeno omitidos para mayor

claridad). b) Vista de las láminas formadas por cbdc con los iones Mn(II) (tmbp, y átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad). c) Estructura 3D formada por la unión de las láminas mediante el ligante tmbp, se aprecian moléculas de EtOH ocluidas en la red (átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad).

#### 4.1.3. [Mn ( $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ -cbdc) ( $\mu$ -bpe) (H<sub>2</sub>O)]*n* (**3**).

El polímero **3** cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial P2<sub>1/n</sub>. En su unidad repetitiva se aprecia un ion de Mn(II) con una geometría octaédrica distorsionada, a su vez, tiene cuatro sitios de coordinación ocupados por átomos de oxígeno correspondientes a los carboxilatos de cbdc (O1, O2, O3, O4), un sitio de coordinación ocupado por un átomo de nitrógeno (N1) proveniente de la molécula de bpe, y coordinando en su último sitio un átomo de oxígeno (O5) el cual corresponde a una molécula de agua. Figura 14. Los ángulos entre O1-Mn1-O3, O3-Mn1-O2, O2-Mn1-O4, O4-Mn1-O1, N1-Mn1-O5, son de 83.27°, 88.08°, 98.93°, 89.17° y 171.62°, respectivamente, mientras que las distancias entre Mn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.137 y 2.166 Å, y la distancia entre Mn1-N1 es de 2.278 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Longitudes y ángulos de enlace selectos para la esfera de coordinación de (**3**).

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Mn(1)-O(1)	2.1369(9)	O(1)-Mn(1)-O(2)	170.62(4)
Mn(1)-O(2)	2.1542(9)	O(1)-Mn(1)-O(3)	83.27(4)
Mn(1)-O(3)	2.1582(9)	O(2)-Mn(1)-O(3)	88.08(4)
Mn(1)-O(4)	2.1655(9)	O(1)-Mn(1)-O(4)	89.17(4)
Mn(1)-O(5)	2.2155(10)	O(2)-Mn(1)-O(4)	98.94(4)
Mn(1)-N(1)	2.2779(11)	O(3)-Mn(1)-O(4)	169.48(4)
		O(1)-Mn(1)-O(5)	93.36(4)
		O(2)-Mn(1)-O(5)	91.42(4)
		O(3)-Mn(1)-O(5)	98.05(4)

---

O(4)-Mn(1)-O(5)	89.66(4)
O(1)-Mn(1)-N(1)	91.21(4)
O(2)-Mn(1)-N(1)	85.08(4)
O(3)-Mn(1)-N(1)	89.45(4)
O(4)-Mn(1)-N(1)	83.39(4)

---

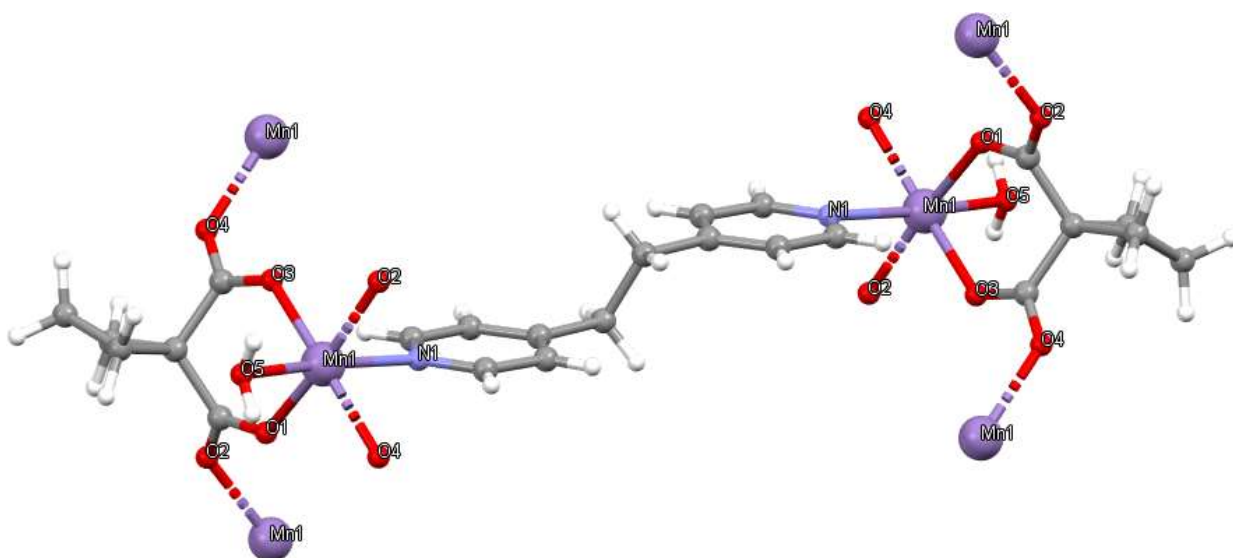


Figura 14. Unidad repetitiva de **3** vista a través del eje a.

Por su parte el ligante bdc conecta a tres iones Mn(II), uno de estos carboxilatos coordina de forma quelato (O1,C1,C2,C3,O3), y al mismo tiempo estos carboxilatos coordinan de forma puente  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$  (O1,C1,O2; O3,C3,O4) con lo que generan una estructura en forma de lámina. (Figura 15).

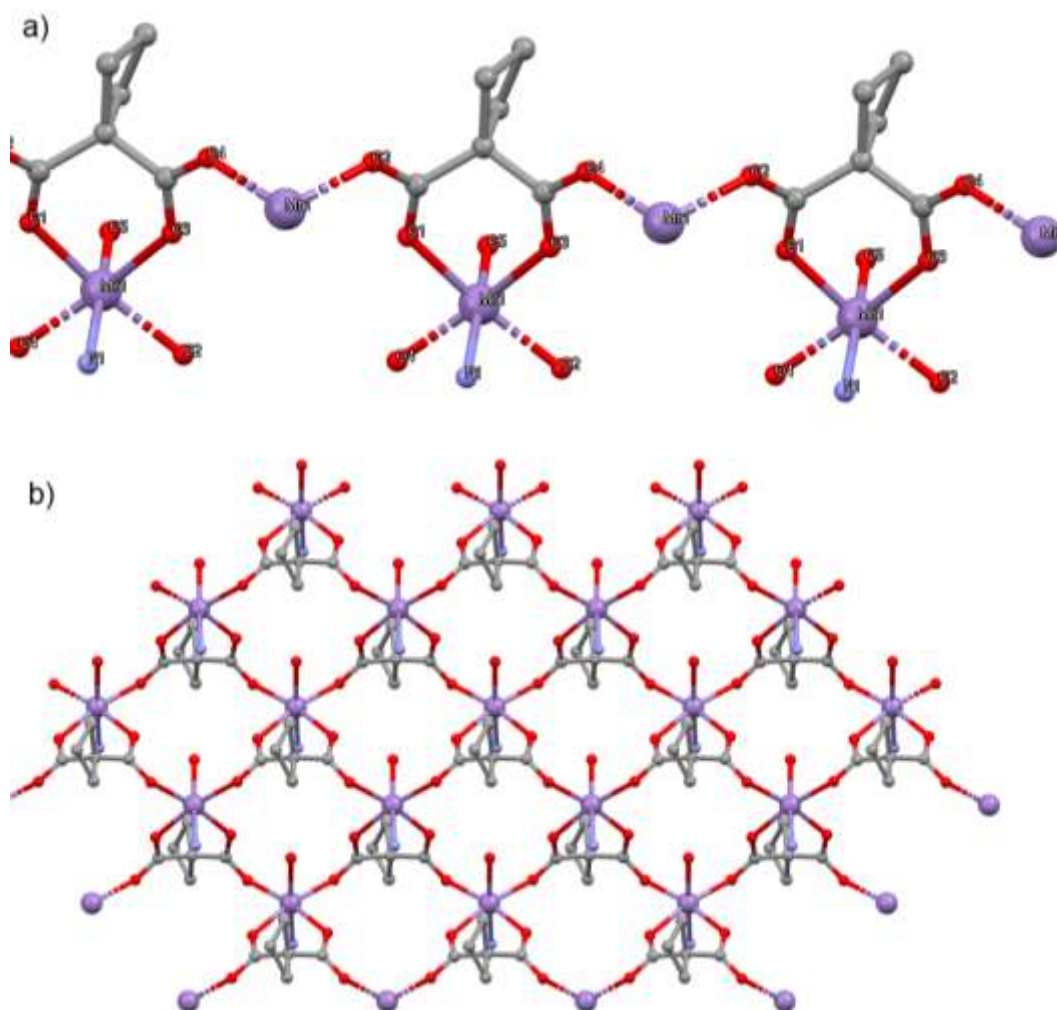


Figura 15. A) Modos de coordinación de cbdc con los iones Mn(II). b) Estructura en forma de lámina, generada por la conexión de los iones Mn(II) por cbdc.(átomos de hidrógeno y moléculas de bpe omitidas para mayor claridad).

En la figura 16 se aprecia como las láminas formadas por los iones Mn(II) y los ligantes cbdc son unidas gracias a que los ligantes bpe se coordinan al ion central Mn(II) y forman un puente entre ellos, generando así un estructura polimérica tridimensional.



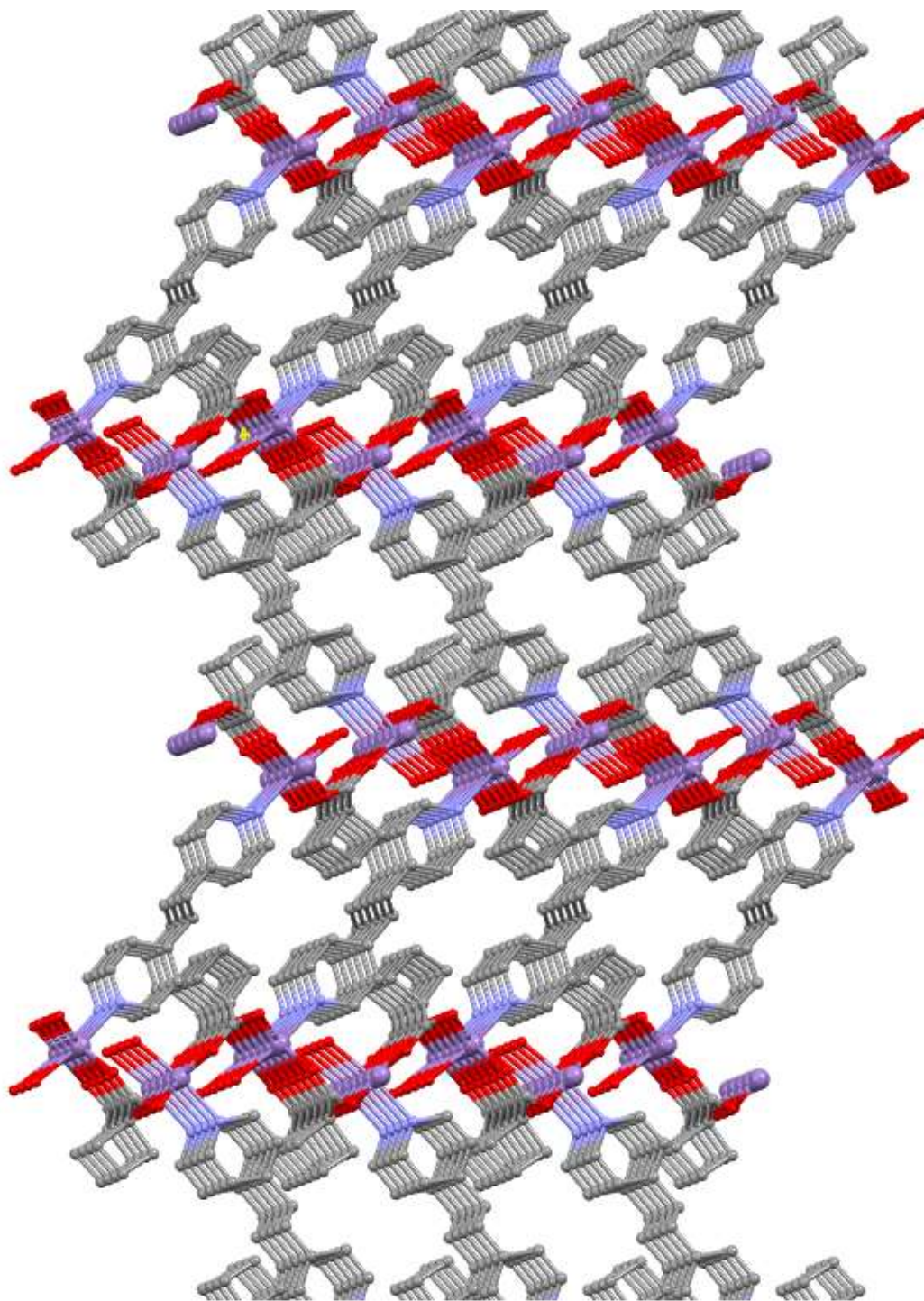


Figura 16. Estructura polimérica 3D de **3** vista a través del eje *c*. Átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad.

Los diferentes modos de coordinación de cbdc (quelato, y puente monodentado) inducen la creación de una lámina 2D para los compuestos **1**, **2**, y **3**, la cual se expande a una estructura 3D por los puentes entre los iones, generada por la coordinación de los diferentes ligantes donadores de nitrógeno. Aquí se aprecia cómo al utilizar un ligante de mayor tamaño y menor rigidez (tmbp, en esta familia) facilita la incorporación de moléculas de disolvente dentro de la red.

#### 4.2. Polímeros de Cu.

La síntesis de compuestos utilizando como ion central al átomo de Cu (II) generó dos polímeros de coordinación uno con el ligante donador de oxígeno cbdc, otro con el ligante chdc, usando los ligantes donadores de nitrógeno bpe y tmbp, respectivamente. Los datos cristalográficos de los compuestos  $[Cu_3(cbdc)_2(bpe)_4(MeOH)] \cdot (H_2O)(MeOH)_3$  (**4**) Y  $[Cu_3(chdc)_2(tmbp)_2(MeOH)] \cdot (MeOH)$  (**5**) se presentan en la tabla 5.

Tabla 5 Datos cristalográficos más importantes de los compuestos (**4**), (**5**)

	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>Fórmula empírica</i>	C <sub>79</sub> H <sub>104</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>25</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>28.17</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>5.09</sub>
<i>Peso de la fórmula</i>	1819.86	465.55
<i>Temperatura (K)</i>		100(2)
<i>Longitud de onda(Å)</i>		0.71073
<i>Sistema cristalino</i>		Triclínico
<i>Grupo espacial</i>	P-1	P-1
<i>a(Å)</i>	10.4496(3)	9.8379(3)
<i>b(Å)</i>	12.3962(3)	13.3159(4)
<i>c(Å)</i>	16.0263(4)	17.7784(5)
<i>α (°)</i>	70.5522(5)	72.3136(6)

$\beta$ (°)	84.6482(5)	83.1957(6)
$\omega$ (°)	84.3028(6)	74.8962(6)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	1943.84(9)	2140.29(11)
Z	1	4
$D_{\text{Calcd}}$ (Mg/m <sup>3</sup> )	1.555	1.445
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	1.166	1.057
F(000)	950	975
Tamaño de cristal (mm <sup>3</sup> )	0.417 x 0.230 x 0.194	0.277 x 0.153 x 0.128
Rango Theta para colección de datos (°)	1.747- 27.445	1.745- 27.446
Rangos de índice	-13<=h<=13, - 16<=k<=16, 20<=l<=20	-12<=h<=12, - 17<=k<=17, - 23<=l<=23
Reflecciones recogidas	37026	47426
Reflecciones independientes	8863 [R(int) = 0.0231]	9771 [R(int) = 0.0252]
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	8863 / 4271 / 1277	9771 / 105 / 613
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048	1.057
Final R índices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0547, wR <sub>2</sub> = 0.1598	R <sub>1</sub> = 0.0268, wR <sub>2</sub> = 0.0704

52ndices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0630, wR <sub>2</sub> = 0.1647	R <sub>1</sub> = 0.0305, wR <sub>2</sub> = 0.0723
Mayor dif. Pico y hoyo e Å <sup>-3</sup>	1.554/ -1.748	0.707/ -0.519

#### 4.2.1. [Cu<sub>3</sub>(cbdc)<sub>2</sub> (bpe)<sub>4</sub> (MeOH)]·(H<sub>2</sub>O)(MeOH)<sub>3</sub> (4).

El polímero **4** cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial P-1, y consta de tres iones Cu(II) cristalográficamente distintos en su unidad repetitiva. El ion Cu1 tiene una geometría octaédrica distorsionada; donde cuatro sitios de coordinación se encuentran ocupados por átomos de oxígeno correspondientes al ligante cbdc (2 O1, 2 O3) y dos sitios más coordinados por átomos de nitrógeno provenientes del ligante bpe (2 N1). El ion Cu2 presenta, al igual que el ion Cu1, una geometría octaédrica distorsionada; podemos encontrar cuatro sitios de coordinación ocupados por átomos de oxígeno correspondientes al ligante cbdc (2 O5, 2 O7) y los dos sitios de coordinación restantes siendo utilizados por átomos de nitrógeno provenientes del ligante bpe (2 N2). Por su parte, el ion Cu3 muestra una geometría de pirámide de base cuadrada, donde el plano basal está conformado por dos átomos de oxígeno (O4, O6) proveniente de dos ligantes cbdc, y por dos átomos de nitrógeno (N3 y N4) correspondientes a dos ligantes bpe. En la posición apical se encuentra coordinado un átomo de oxígeno (O9) perteneciente a una molécula de metanol. (Figura 17). Los planos basales se encuentran distorsionados por un valor de  $\tau=0.15$  [ $\tau=171.71-162.69$ ]/60]<sup>50</sup>. Las distancias y los ángulos de enlace selectos de **4** se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de (4).

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu(1)-O(1)	1.983(2)	O(1)-Cu(1)-O(1)#1	180.0
Cu(1)-N(1)	1.997(4)	O(1)-Cu(1)-N(1)	88.6(3)
Cu(1)-O(3)	2.281(2)	O(1)-Cu(1)-O(3)	85.62(8)
Cu(2)-O(5)	1.989(3)	N(1)-Cu(1)-O(3)	90.4(3)

Cu(2)-N(2)	2.015(4)	O(5)-Cu(2)-N(2)	88.4(4)
Cu(2)-O(7)	2.289(2)	O(5)-Cu(2)-O(7)	89.82(8)
O(4)-Cu(3)	1.935(16)	N(2)-Cu(2)-O(7)	90.8(4)
O(9)-Cu(3)	2.428(14)	O(4)-Cu(3)-N(3)	95.5(6)
N(3)-Cu(3)	2.017(9)	O(4)-Cu(3)-N(4)	87.3(8)
Cu(3)-N(4)	2.065(18)	N(3)-Cu(3)-N(4)	171.7(9)
O(6)-Cu(3)#3	2.019(16)	O(4)-Cu(3)-O(9)	80.1(5)
		N(3)-Cu(3)-O(9)	94.4(5)
		N(4)-Cu(3)-O(9)	93.8(6)

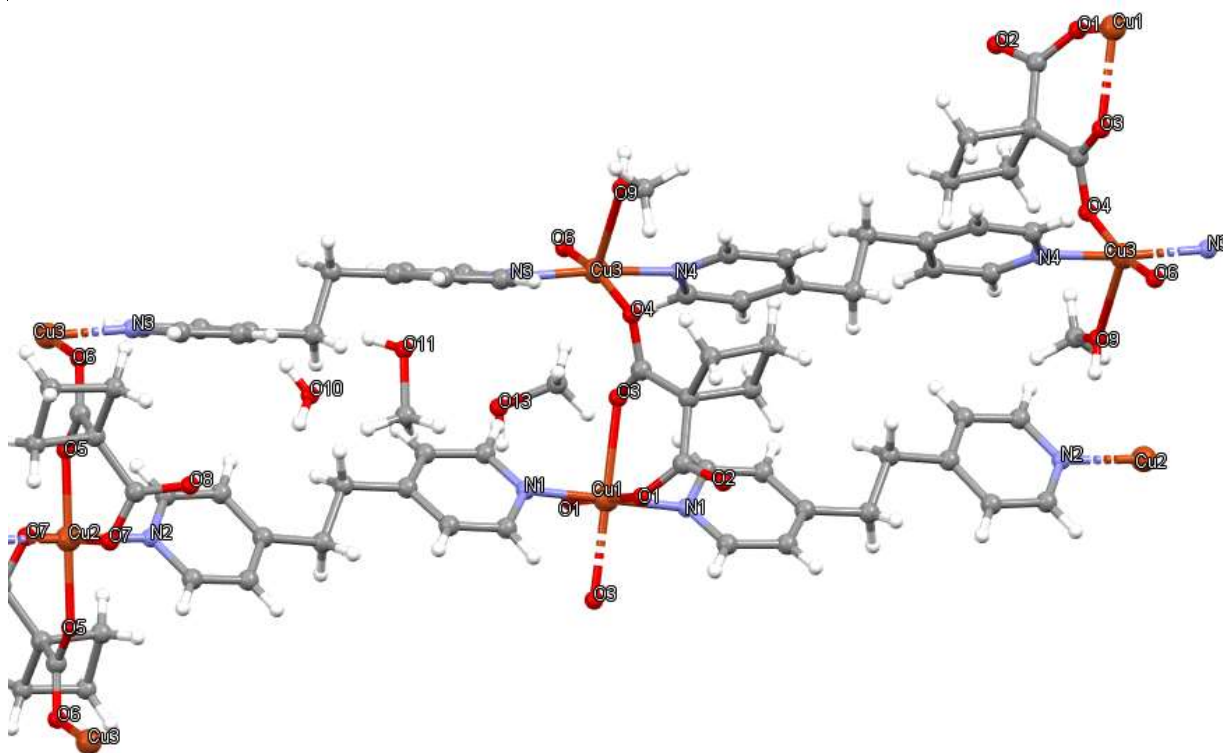


Figura 17. Unidad repetitiva de  $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$  (**4**).

La estructura cristalina de **4** consiste de cadenas lineales en forma de zigzag de los iones Cu(II) con cbdc. Cada grupo cbdc adopta los modos de coordinación tipo quelato (a través de los átomos O5 y O7 con el ion Cu2, y con los átomos O1 y O3

con el ion Cu1) y monodentado (mediante los átomos O4 y O6 con el ion Cu3). Por su parte aparecen dos tipos de carboxilatos que forman puente con los iones (O3-C3-O4 y O5-C7-O6) y que se muestran en la figura 18. Los valores de la separación entre los iones Cu---Cu a través de esos puentes es de 5.125 y 4.682 Å, respectivamente. Los átomos O2 y O8 que no están coordinados forman puentes de hidrógeno con una molécula de metanol (O13-H13F-O2) y una molécula de agua ocluida en la red (O10-H10D-O8), respectivamente.

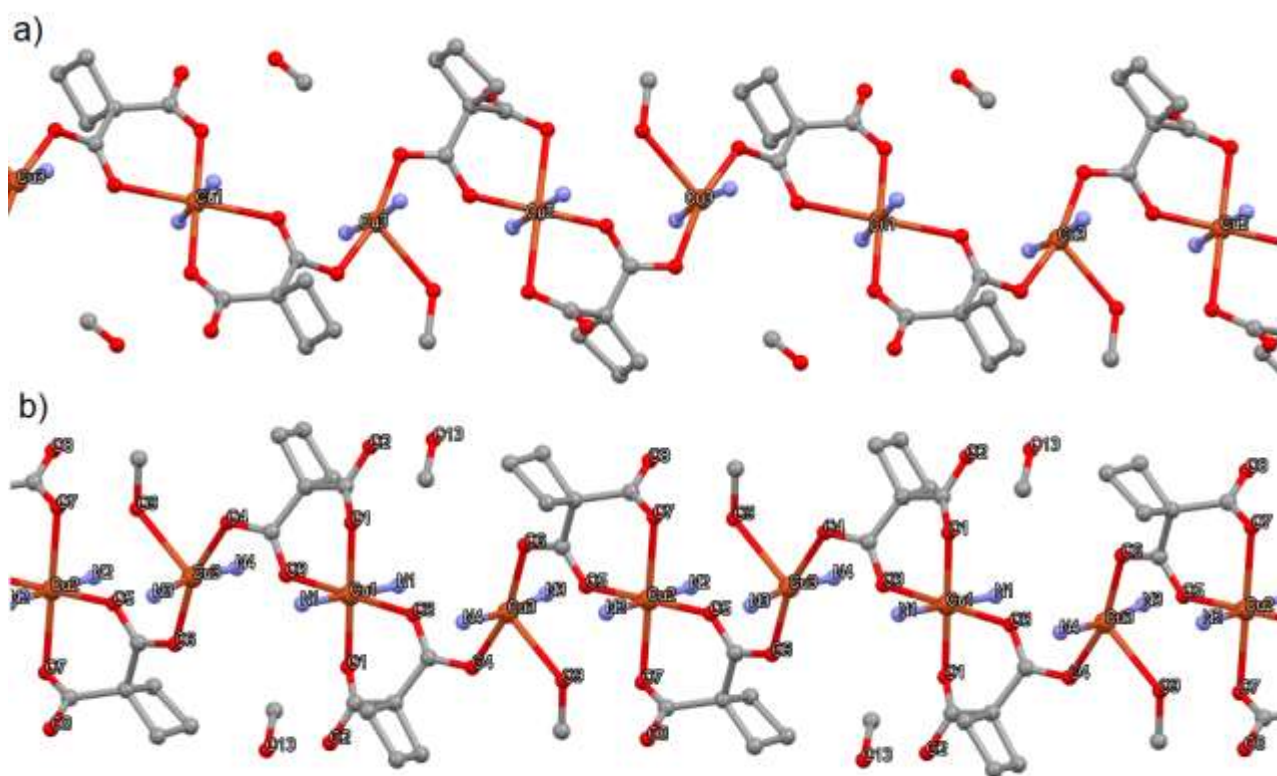


Figura 18. A) Cadena polimérica lineal en forma de zigzag de **4**. B) Modos de coordinación de cbdc en **4**. (moléculas de bpe y átomos de hidrógeno ocultos para mayor claridad).

La expansión polimérica de **4** se lleva a cabo cuando las cadenas de iones son unidas mediante las moléculas de bpe, generando así una estructura polimérica 2D en forma de lámina. (Figura 19).

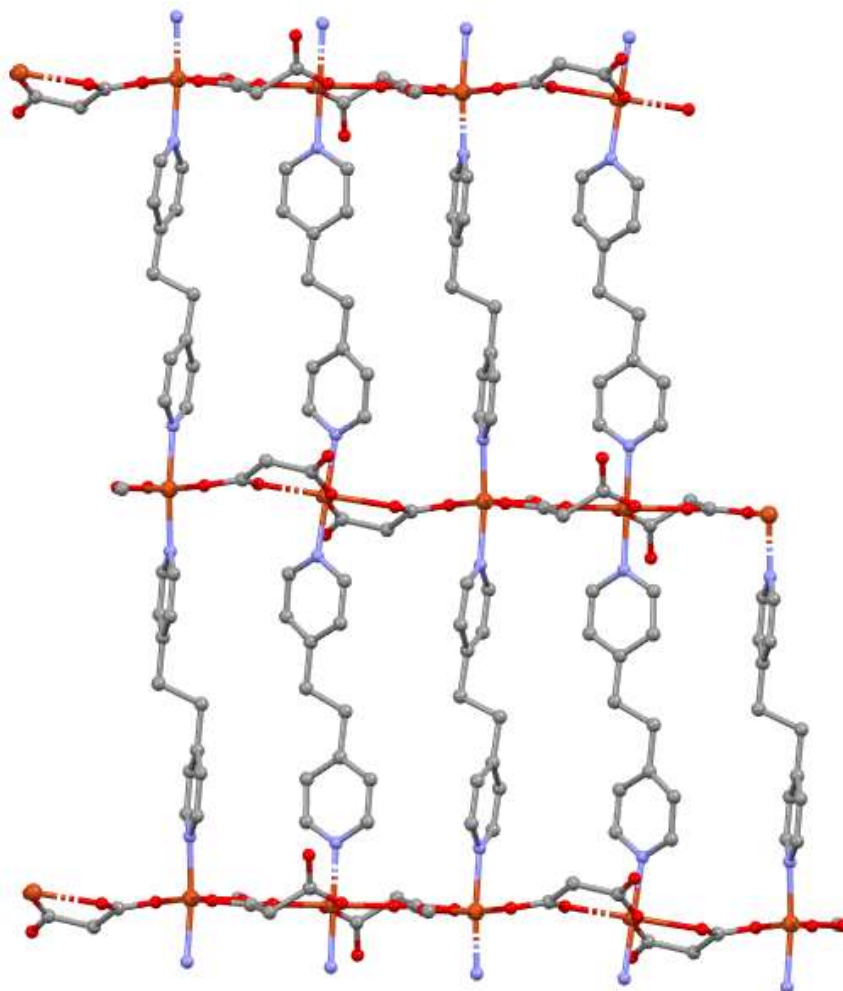


Figura 19. Vista de la estructura 2D del compuesto **4**. El ligante bpe conecta cadenas de iones de cobre (II). (Los anillos de ciclobutano y los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad).

#### 4.2.3. $[\text{Cu}_3(\text{chdc})_2(\text{tmbp})_2(\text{MeOH})] \cdot (\text{MeOH})$ (**5**).

El polímero **5** cristaliza en un sistema triclínico con un grupo espacial P-1, y consta de tres iones Cu(II) cristalográficamente distintos en su unidad repetitiva. El ion Cu1 tiene una geometría octaédrica elongada; donde cuatro sitios de coordinación se encuentran ocupados por átomos de oxígeno de los cuales tres son correspondientes al ligante chdc y el cuarto a una molécula de metanol (O1, O2, O5, y O9, respectivamente) dos sitios más coordinados por átomos de nitrógeno provenientes del ligante tmbp (N1 y N3). El ion Cu2 presenta una geometría octaédrica distorsionada; podemos apreciar cuatro sitios de coordinación ocupados

por átomos de oxígeno correspondientes al ligante chdc (2 O3, 2 O4) y los dos sitios de coordinación restantes siendo utilizados por átomos de nitrógeno provenientes del ligante 4,4'-Tmbp (2 N2). Por su parte, el ion Cu3 muestra una geometría de octaédrica elongada; esta esfera de coordinación se conforma por cuatro átomos de oxígeno (O7, O8) provenientes del ligantes chdc, y por dos átomos de nitrógeno (N4) correspondientes al ligante tmbp. (Figura 20). Las distancias y los ángulos de enlace selectos de **5** se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de (**5**).

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Cu(1)-O(5)	1.9587(11)	O(5)-Cu(1)-O(1)	175.45(5)
Cu(1)-O(1)	1.9854(11)	O(5)-Cu(1)-N(3)	88.20(5)
Cu(1)-N(3)	2.0174(13)	O(1)-Cu(1)-N(3)	91.97(5)
Cu(1)-N(1)	2.0249(13)	O(5)-Cu(1)-N(1)	89.43(5)
Cu(1)-O(9)	2.329(5)	O(1)-Cu(1)-N(1)	89.62(5)
Cu(2)-O(3)#1	1.9328(10)	N(3)-Cu(1)-N(1)	169.97(5)
Cu(2)-O(3)	1.9328(10)	O(5)-Cu(1)-O(9)	95.15(12)
Cu(2)-N(2)#2	2.0299(12)	O(1)-Cu(1)-O(9)	89.35(12)
Cu(2)-N(2)#3	2.0299(12)	N(3)-Cu(1)-O(9)	96.46(17)
Cu(3)-O(7)	1.9457(10)	N(1)-Cu(1)-O(9)	93.46(17)
Cu(3)-O(7)#4	1.9458(10)	O(3)#1-Cu(2)-O(3)	180.0
Cu(3)-N(4)#5	2.0320(13)	O(3)#1-Cu(2)-N(2)#2	89.32(5)
Cu(3)-N(4)#6	2.0320(13)	O(3)-Cu(2)-N(2)#2	90.68(5)
		O(3)#1-Cu(2)-N(2)#3	90.68(5)
		O(3)-Cu(2)-N(2)#3	89.32(5)
		N(2)#2-Cu(2)-N(2)#3	180.00(10)
		O(7)-Cu(3)-O(7)#4	180.0



---

O(7)-Cu(3)-N(4)#5	90.63(5)
O(7)#4-Cu(3)-N(4)#5	89.37(5)
O(7)-Cu(3)-N(4)#6	89.37(5)
O(7)#4-Cu(3)-N(4)#6	90.63(5)
N(4)#5-Cu(3)-N(4)#6	180.0

---

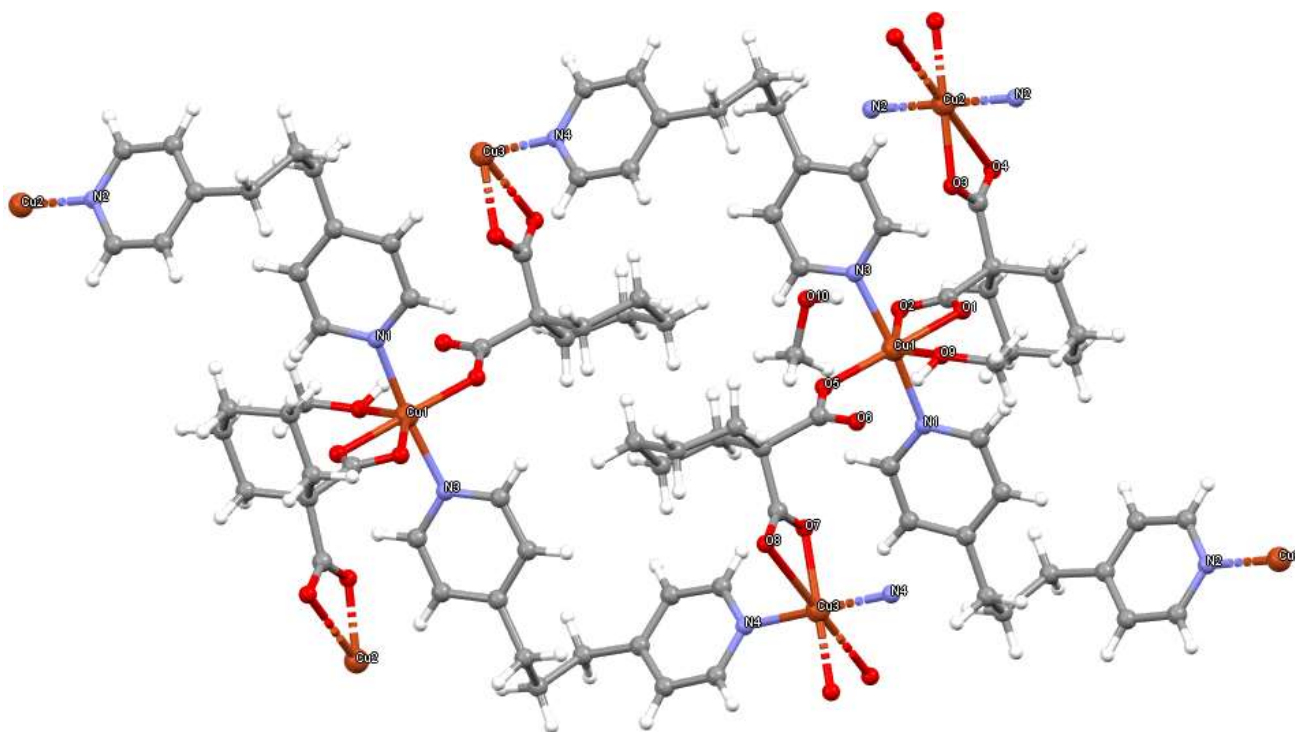


Figura 20. Unidad repetitiva del Polímero  $[Cu_3(chdc)_2(tmbp)_2(MeOH)] \cdot (MeOH)$

La estructura cristalina de **5** consiste de cadenas lineales en forma de zigzag de los iones Cu(II) con el ligante chdc. Cada grupo chdc adopta los modos de coordinación tipo quelato bidentado (a través de los átomos O1 y O2 con el ion Cu1, con los átomos O3 y O4 con el ion Cu2, y con los átomos O7 y O8 para el ion Cu3) monodentado (mediante el átomo O5 con el ion Cu1) esto se muestra en la figura 16. Los valores de la separación entre los iones Cu---Cu a través de los puentes

formados por los carboxilatos es de 6.082 y 6.441 Å, respectivamente. El átomo O6 que no está coordinado presenta una interacción de tipo puente de hidrógeno con la molécula de metanol coordinada al ion Cu1 (O9-H9-O6).

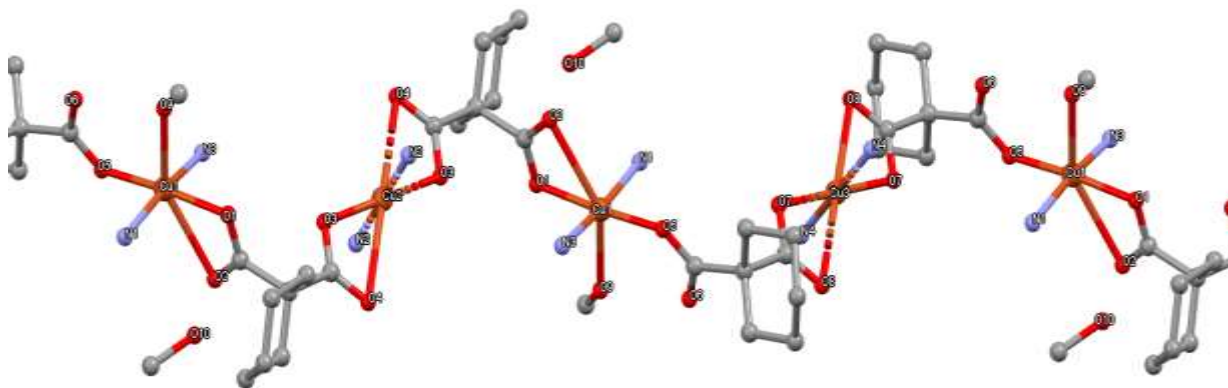


Figura 21. Cadena polimérica lineal en forma de zigzag de **5**. Se muestran los modos de coordinación de chdc en **5**. (moléculas de tmbp y átomos de hidrógeno ocultos para mayor claridad).

La expansión polimérica de **5** se lleva a cabo cuando las cadenas de iones Cu(II) son conectadas mediante las moléculas de 4,4'-Tmbp generando así una estructura polimérica 2D en forma de lámina donde se aprecia dentro de la red moléculas de metanol ocluidas. (Figura 22).

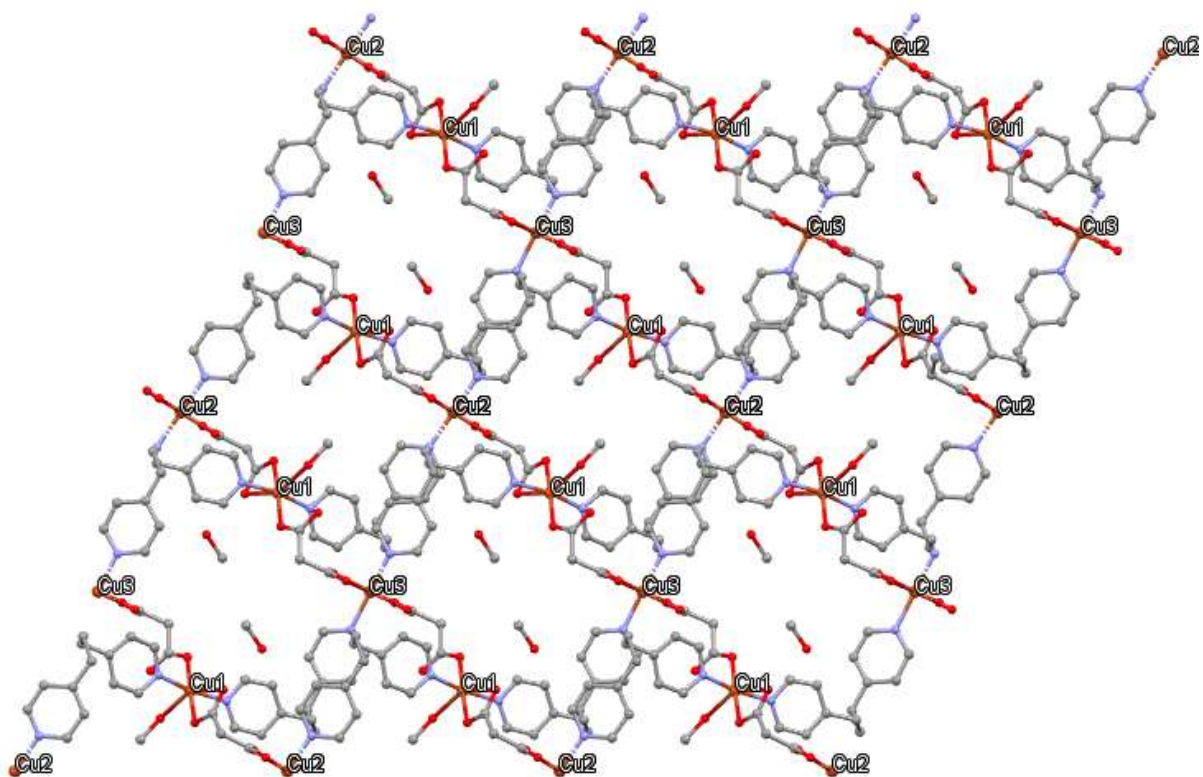


Figura 22. Vista de la lámina del compuesto **5**. El ligante tmbp conecta cadenas de los iones Cu(II). Los anillos de ciclohexano y los átomos de hidrógeno se omiten para mayor claridad.

En el compuesto **5**, se aprecia como el ligante chdc presenta múltiples modos de coordinación debido a que tiene un mayor impedimento, logrando que se forme una cadena lineal en forma de zig-zag, diferente a lo visto en los compuestos con el ligante cbdc y creando una red donde moléculas del disolvente quedan ocluidas. Mientras que para el compuesto **4** se puede apreciar la tendencia del ligante cbdc a su modo de coordinación (quelato bidentado, y puente).

### 4.3. Polímeros de Zn

Se llevó a cabo la síntesis de una familia de polímeros de coordinación utilizando como ion central Zn, como ligante donador de oxígeno el di anión ciclobutano-1,1'-dicarboxilato (cbdc) y con el ligante donador de nitrógeno 4,4'-trimetilenbipiridina (4,4'-tmbp). Los análisis de DRX de monocristal de los compuestos  $[Zn(cbdc)(tmbp)] \cdot (H_2O)$  (**6**);  $[Zn(H_2O)(cbdc)(tmbp)] \cdot (DMF)$  (**7**);  $[Zn(H_2O)(cbdc)(tmbp)]$  (**8**);  $[Zn(cbdc)(tmbp)] \cdot (EtOH)$  (**9**) se resumen en la tabla 8.

Tabla 8. Datos cristalográficos de los compuestos (**6**), (**7**), (**8**), y (**9**).

	6	7	8	9
<i>Fórmula empírica</i>	C <sub>19</sub> H <sub>20.63</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4.31</sub> Zn	C <sub>23</sub> H <sub>37</sub> Zn <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Zn	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Zn <sub>2</sub>
<i>Peso de la fórmula</i>	411.41	722.34	423.75	695.32
<i>Temperatura (K)</i>		100(2)		
<i>Longitud de onda (Å)</i>	1.54178	0.71073	1.54178	0.71073
<i>Sistema cristalino</i>		Ortorrómbico		
<i>Grupo espacial</i>	Aba2	Aba2	Pna2 <sub>1</sub>	Aba2
<i>a (Å)</i>	18.6825(3)	26.9226(10)	35.0661(7)	26.6947(13)
<i>b (Å)</i>	18.8344(3)	10.4292(4)	7.7202(2)	10.4403(5)
<i>c (Å)</i>	10.41000(10)	10.4033(4)	6.98590(10)	10.3920(5)
<i>α (°)</i>	90	90	90	90
<i>β (°)</i>	90	90	90	90
<i>γ (°)</i>	90	90	90	90
<i>Volumen (Å<sup>3</sup>)</i>	3663.01(9)	2921.05(19)	1891.20(7)	2896.3(2)
<i>Z</i>	8	4	4	4
<i>D<sub>Calcd</sub> (Mg/m<sup>3</sup>)</i>	1.492	1.643	1.488	1.595
<i>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</i>	2.112	1.709	2.089	1.719
<i>F(000)</i>	1705	1496	880	1440
<i>Tamaño de cristal (mm<sup>3</sup>)</i>	0.372 x 0.171 x 0.115	0.347 x 0.212 x 0.068	0.481 x 0.104 x 0.095	0.377 x 0.360 x 0.068
<i>Rango Theta para colección de datos (°)</i>	4.695- 70.047	3.153- 27.428	2.520- 71.791	3.052- 32.026

<i>Rangos de índice</i>	-22<=h<=22, - 22<=k<=19, - 11<=l<=12	-34<=h<=34, - 13<=k<=13, - 13<=l<=13	-36<=h<=42, - 9<=k<=9, - 7<=l<=8	- 39<=h<=39, - 15<=k<=15, -15<=l<=15
<i>Reflecciones recogidas</i>	17294	30510	13542	42056
<i>Reflecciones independientes</i>	3415 [R(int) = 0.0214]	3342 [R(int) = 0.0263]	2981 [R(int) = 0.0349]	5033 [R(int) = 0.0187]
<i>Método de refinamiento</i>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>			
<i>Datos / restricciones / parámetros</i>	3415 / 1268 / 480	3342 / 54 / 230	2981 / 5 / 250	5033 / 27 / 211
<i>Goodness-of-fit on F<sup>2</sup></i>	1.107	1.082	1.070	1.070
<i>Final R índices [I &gt; 2σ(I)]</i>	R <sub>1</sub> = 0.0328, wR <sub>2</sub> = 0.0877	R <sub>1</sub> = 0.0209, wR <sub>2</sub> = 0.0558	R <sub>1</sub> = 0.0569, wR <sub>2</sub> = 0.1640	R <sub>1</sub> = 0.0170, wR <sub>2</sub> = 0.0467
<i>61 índices R (todos los datos)</i>	R <sub>1</sub> = 0.0329, wR <sub>2</sub> = 0.0879	R <sub>1</sub> = 0.0211, wR <sub>2</sub> = 0.0559	R <sub>1</sub> = 0.0583, wR <sub>2</sub> = 0.1656	R <sub>1</sub> = 0.0172, wR <sub>2</sub> = 0.0468
<i>Mayor dif. Pico y hoyo e Å<sup>-3</sup></i>	0.384/ -0.316	0.277/ -0.388	0.810/ -0.689	0.431/-0.374

#### 4.3.1. [Zn(cbdC)(tmbp)] · (H<sub>2</sub>O) (6).

El polímero **6** cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial Aba2, y en su unidad asimétrica contiene como ion central Zn(II). El ion Zn1 tiene una geometría de tetraedro distorsionado; donde dos sitios de coordinación se encuentran ocupados por átomos de oxígeno correspondientes al ligante cbdC (O1,

O3) y dos sitios más coordinados por átomos de nitrógeno provenientes del ligante tmbp (N1, N2). Dentro de la red cristalina se encuentra ocluida una molécula de agua. (Figura 23). Los ángulos entre O1-Zn1-O3, O3-Zn1-N2, O1-Zn1-N1, N1-Zn1-N2, O1-Zn1-N2, O3-Zn1-N1 son de 113.06°, 101.90°, 102.73°, 117.17°, 109.84° y 112.53°, respectivamente, mientras que las distancias entre Zn1 y los átomos de oxígeno son de 1.890 y 1.965 Å, (O3 y O1, respectivamente) y la distancia entre el ion Zn con los átomos de nitrógeno (N1 y N2) son de 2.028 y 2.039 Å, respectivamente, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos de **6** se muestran en la tabla 9.

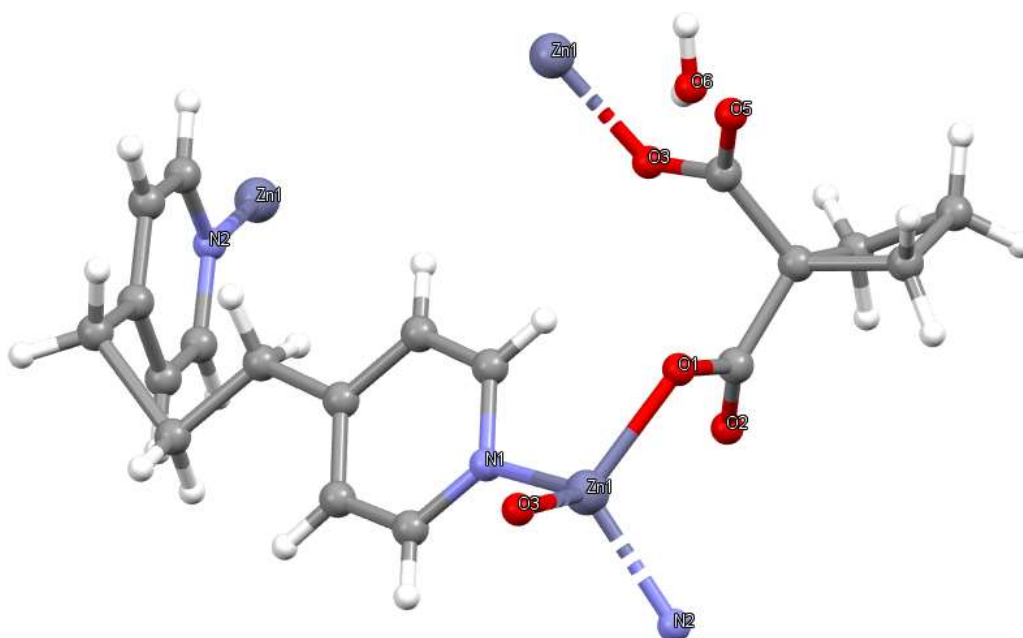


Figura 23. Unidad repetitiva de Polímero [Zn(cbdc)(tmbp)]·(H<sub>2</sub>O) (**6**)

Tabla 9. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de **6**.

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Zn(1)-O(3)#2	1.89(3)	H(6)-O(6)-H(6)#1	116(5)
Zn(1)-O(1)	1.966(13)	O(3)#2-Zn(1)-O(1)	113.1(11)
Zn(1)-N(1)	2.029(13)	O(3)#2-Zn(1)-N(1)	112.6(13)
Zn(1)-N(2)#3	2.04(2)	O(1)-Zn(1)-N(1)	102.7(10)

Zn(1 <sup>a</sup> )-O(1 <sup>a</sup> )	1.962(14)	O(3)#2-Zn(1)-N(2)#3	101.8(14)
Zn(1 <sup>a</sup> )-N(2 <sup>a</sup> )#3	2.03(2)	O(1)-Zn(1)-N(2)#3	109.9(10)
Zn(1 <sup>a</sup> )-N(1 <sup>a</sup> )	2.047(14)	N(1)-Zn(1)-N(2)#3	117.1(10)
Zn(1 <sup>a</sup> )-O(3 <sup>a</sup> )#2	2.06(4)	O(1 <sup>a</sup> )-Zn(1 <sup>a</sup> )-N(2 <sup>a</sup> )#3	110.8(10)
		O(1 <sup>a</sup> )-Zn(1 <sup>a</sup> )-N(1 <sup>a</sup> )	104.7(10)
		N(2 <sup>a</sup> )#3-Zn(1 <sup>a</sup> )-N(1 <sup>a</sup> )	125.1(11)

La expansión polimérica de **6** vista a través del eje *b* muestra en la figura 24 que se forma una cadena en forma de zigzag con los iones Zn(II) unidos por los ligantes cbdc de manera monodentada- monodentada puente con los átomos de oxígeno (O3 y O1) igual que el motivo vi de acuerdo a (Jayanta K. Nath)<sup>23</sup>.

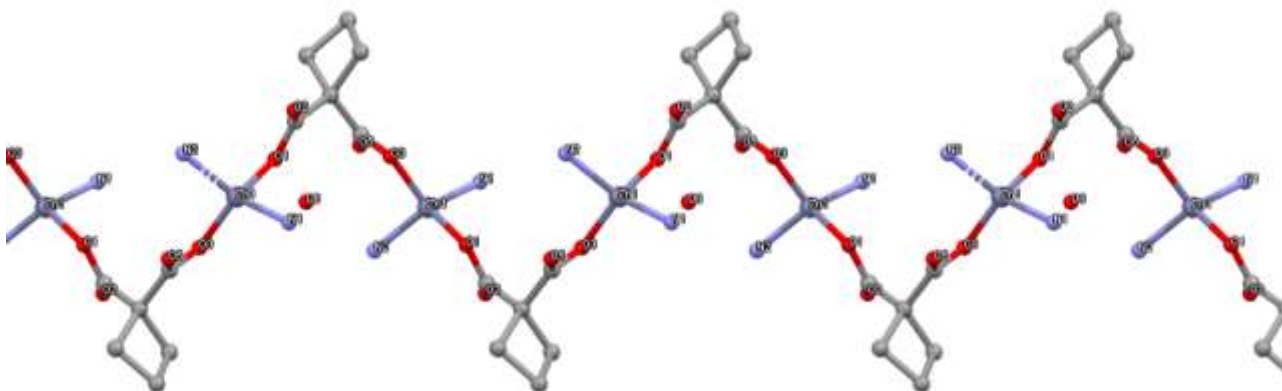


Figura 24. Modo de coordinación de cbdc con los iones Zn(II). Los átomos de hidrógeno y las moléculas de 4,4'-Tmbp omitidos para mayor claridad.

Por otra parte las moléculas de tmbp coordinan al ion Zn(II) mediante los átomos de nitrógeno (N1 y N2) uniendo las cadenas de zigzag que forma el ligante cbdc con lo que generan una lámina 2D. Figura 25.

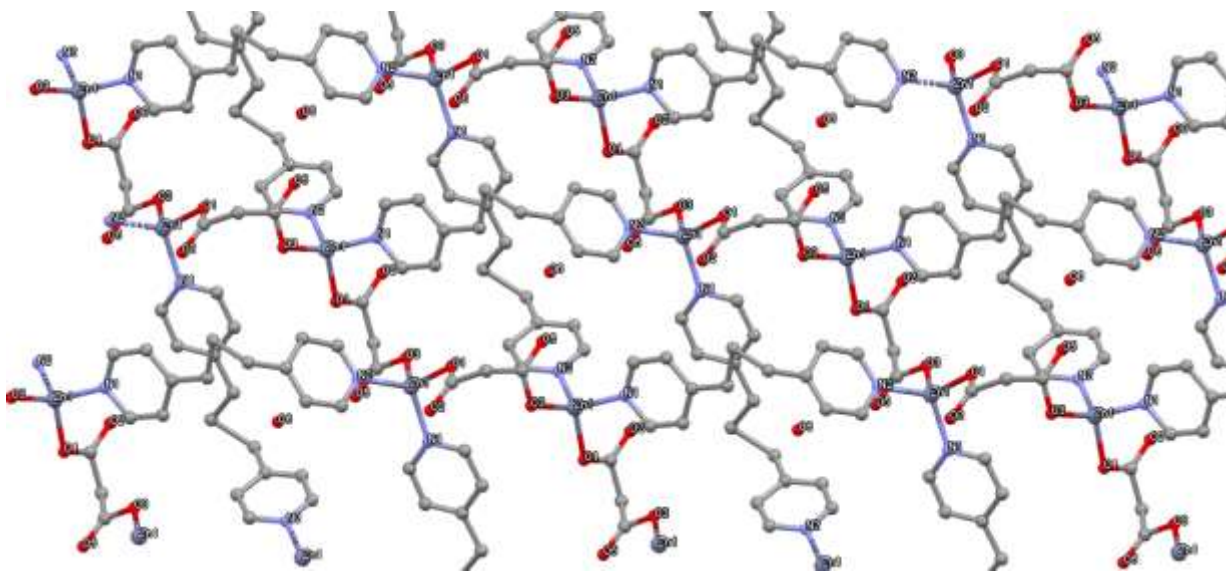


Figura 25. Expansión polimérica 2D de **6**. Los átomos de hidrógeno y los anillos de cbdc omitidos para mayor claridad.

#### 4.3.2. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})] \cdot (\text{DMF})$ (**7**).

El polímero **7** cristaliza en un sistema ortorrómbico con un sistema  $Aba2$ . La esfera de coordinación de **7** tiene como ion central un átomo de  $\text{Zn}(\text{II})$ , el cual presenta una geometría de octaedro distorsionado, coordinando a este ion se encuentran cuatro sitios ocupados por átomos de oxígeno (O1, O2, O3, y O4) correspondientes a los carboxilatos del ligante cbdc, otro sitio de coordinación se encuentra ocupado por un átomo de nitrógeno (N1) proveniente del ligante 4,4'-Tmbp y el último sitio de coordinación es utilizado por un átomo de oxígeno (O5) que pertenece a una molécula de agua. Además, en la red podemos observar cómo se encuentra ocluida una molécula de DMF. (Figura 26). Los ángulos entre O1-Zn1-O3, O3-Zn1-O2, O2-Zn1-O4, O4-Zn1-O1, N1-Zn1-O5, son de  $86.50^\circ$ ,  $87.86^\circ$ ,  $95.96^\circ$ ,  $89.21^\circ$  y  $173.27^\circ$ , respectivamente, mientras que las distancias entre Zn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.075 y 2.112 Å, y la distancia entre Zn1-N1 es de 2.157 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de **7**.

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo ( $^\circ$ )
--------	-------------	--------	---------------------



---

Zn(1)-O(1)	2.075(2)	O(1)-Zn(1)-O(3)	86.50(8)
Zn(1)-O(3)	2.077(2)	O(1)-Zn(1)-O(4)#1	89.22(8)
Zn(1)-O(4)#1	2.099(2)	O(3)-Zn(1)-O(4)#1	172.08(9)
Zn(1)-O(2)#2	2.102(2)	O(1)-Zn(1)-O(2)#2	173.30(8)
Zn(1)-O(5)	2.113(2)	O(3)-Zn(1)-O(2)#2	87.86(8)
		O(4)#1-Zn(1)-O(2)#2	95.95(8)
		O(1)-Zn(1)-O(5)	93.67(8)
		O(3)-Zn(1)-O(5)	95.34(8)
		O(4)#1-Zn(1)-O(5)	91.57(8)
		O(2)#2-Zn(1)-O(5)	90.46(8)
		O(1)-Zn(1)-N(1)	91.26(9)
		O(3)-Zn(1)-N(1)	89.53(9)
		O(4)#1-Zn(1)-N(1)	83.91(9)
		O(2)#2-Zn(1)-N(1)	85.07(8)
		O(5)-Zn(1)-N(1)	173.27(9)

---

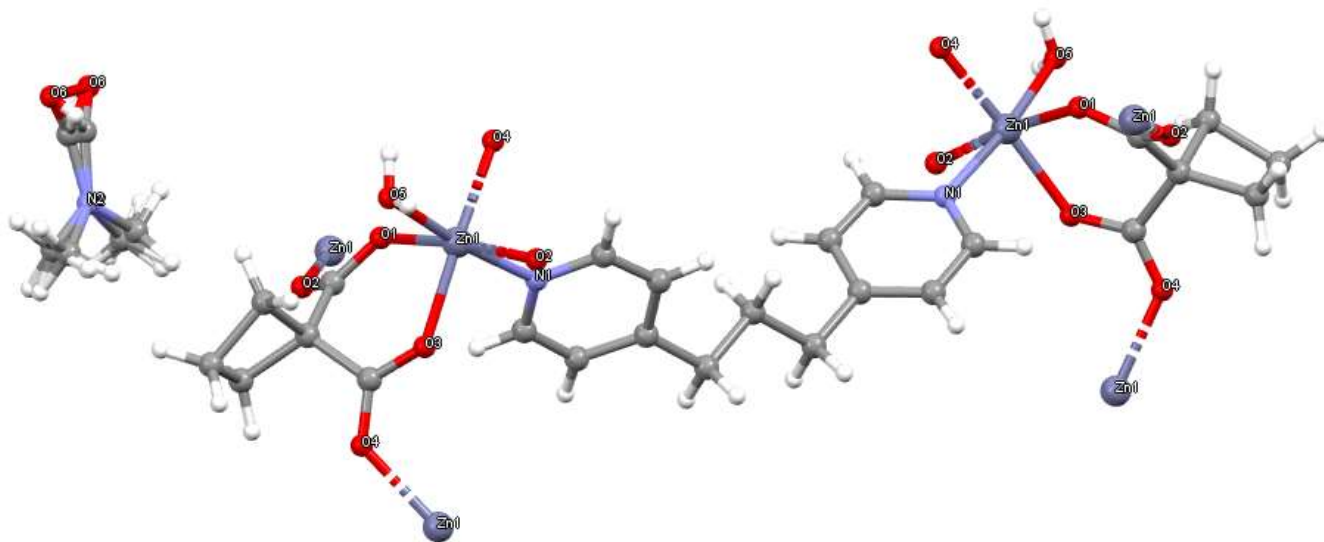


Figura 26. Unidad repetitiva de **7**.

En la expansión polimérica de **7** podemos apreciar los diferentes modos de coordinación de los carboxilatos del ligante cbdc con el ion Zn(II), dentro de los distintos modos de coordinación el primero coordina de forma quelato (O1, C1, C2, C3, O3), por su parte los carboxilatos coordinan al ion central en modo puente  $\mu_2$ - $\eta^1:\eta^1$  (O1, C1, O2; O3, C3, O4) con lo que los ligantes cbdc con el ion central generan una lámina 2D. (Figura 27).

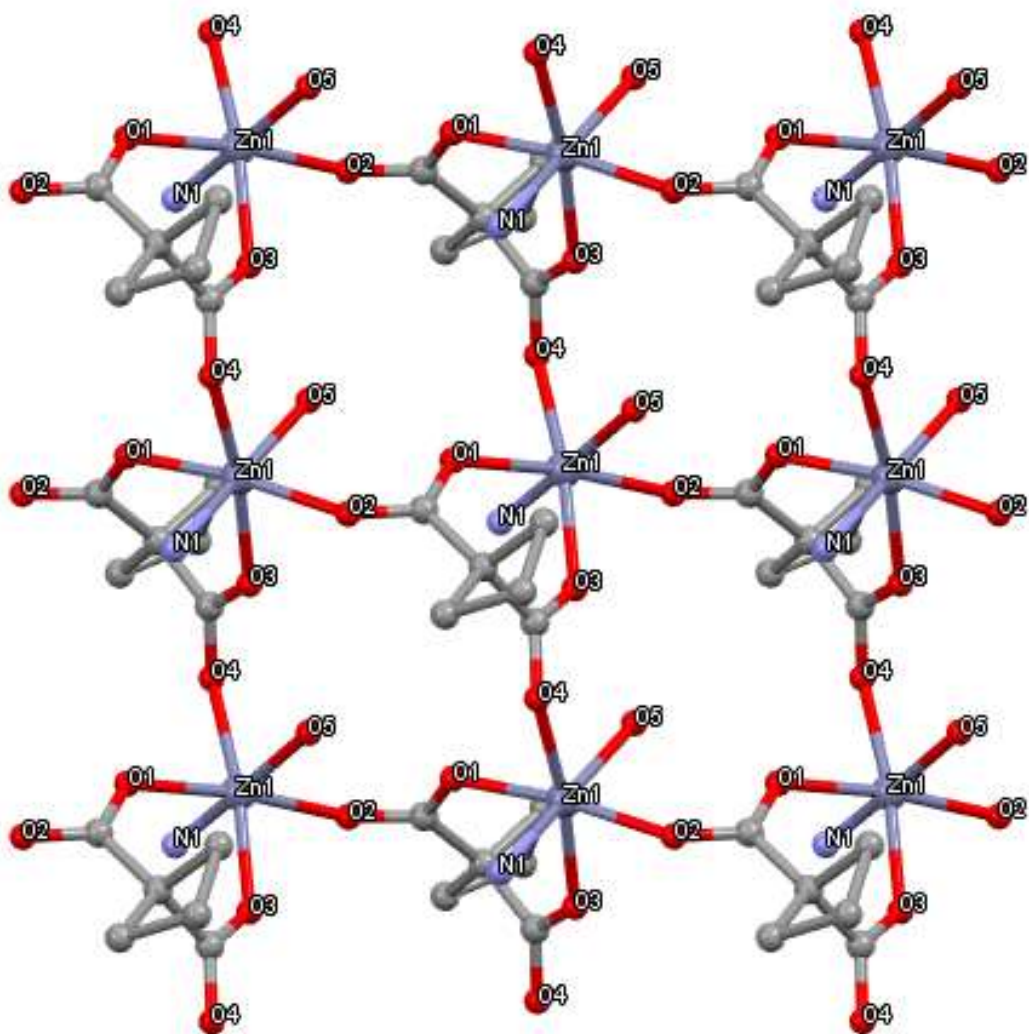


Figura 27. Estructura en forma de lámina, generada por la conexión de los iones Zn(II) con cbdc (átomos de hidrógeno, moléculas de tmbp y DMF omitidos para mayor claridad).

La figura 28 muestra como las láminas formadas por los iones Zn(II) y los ligantes cbdc expanden su dimensionalidad por la coordinación de los ligantes tmbp, logrando propagar la estructura polimérica a una estructura 3D.

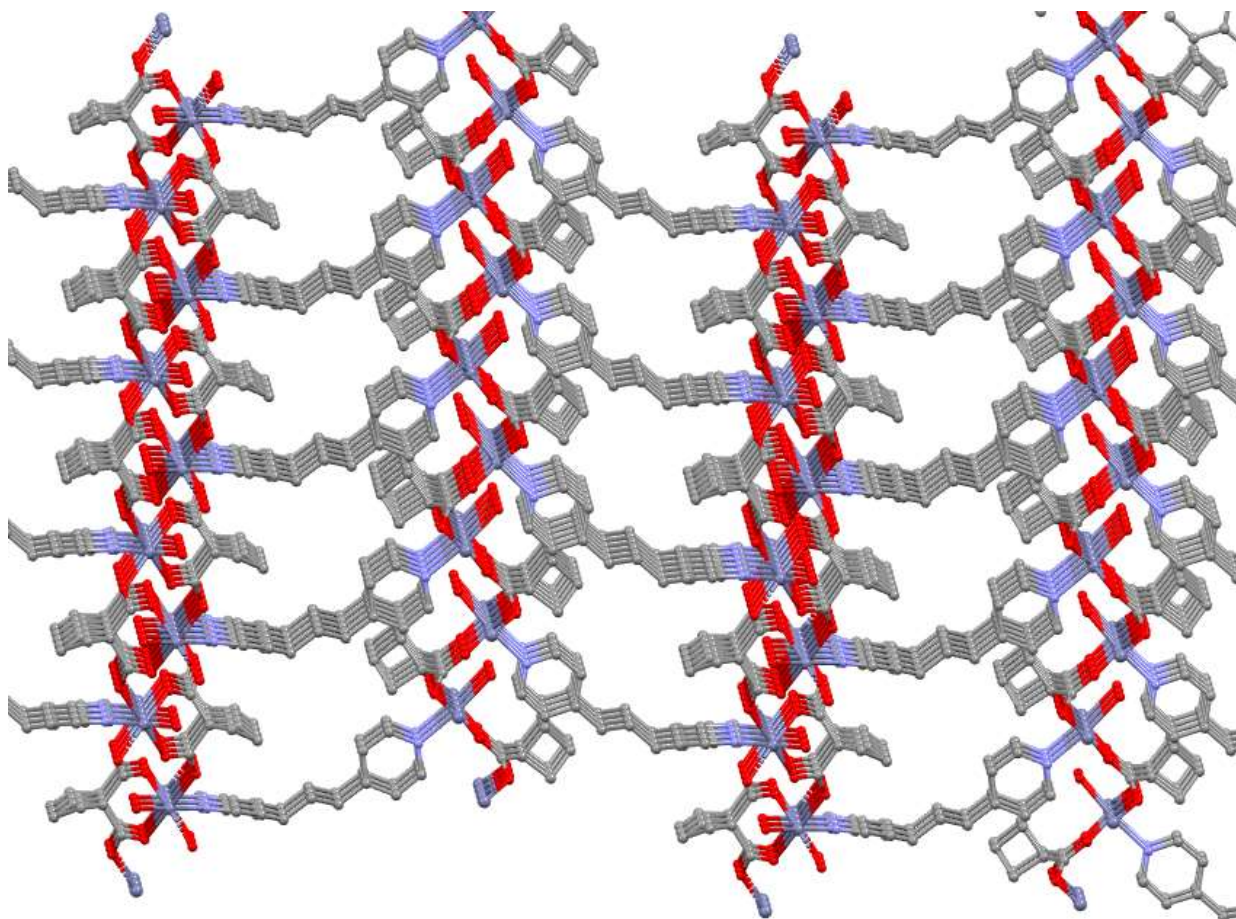


Figura 28. Expansión polimérica 3D de **7**. Átomos de hidrógeno y moléculas de DMF omitidas para mayor claridad.

#### 4.3.3. $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{cbdc})(\text{tmbp})]$ (**8**).

El polímero **8** cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $\text{Aba2}$ . La esfera de coordinación de **8** tiene como ion central un átomo de  $\text{Zn}(\text{II})$ , el cual presenta una geometría de octaedro distorsionado, coordinando a este ion se encuentran cuatro sitios ocupados por átomos de oxígeno (O1, O2, O3, y O4) correspondientes a los carboxilatos del ligante *cbdc*, otro sitio de coordinación se encuentra ocupado por un átomo de nitrógeno (N1) proveniente del ligante *tmbp* y el último sitio de coordinación es utilizado por un átomo de oxígeno (O5) que pertenece a una molécula de agua. (Figura 24). Los ángulos entre O1-Zn1-O3, O3-Zn1-O2, O2-Zn1-O4, O4-Zn1-O1, N1-Zn1-O5, son de  $101.33^\circ$ ,  $88.39^\circ$ ,  $81.84^\circ$ ,  $88.16^\circ$  y  $172.92^\circ$ , respectivamente, mientras que las distancias entre Zn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.132 y 2.191 Å, y la distancia entre Zn1-N1 es

de 2.313 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 11.

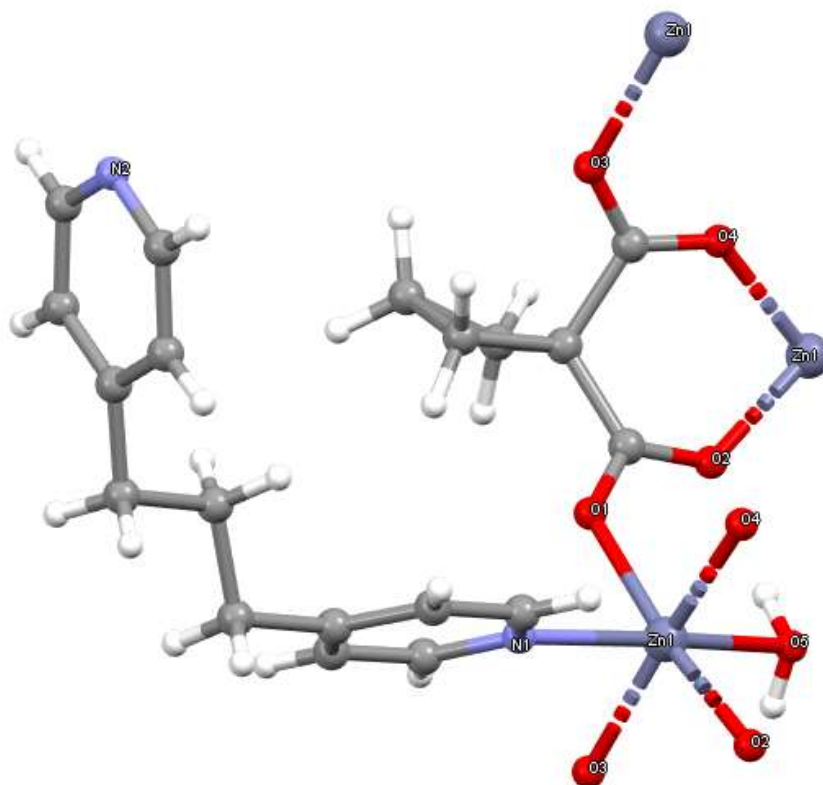


Figura 29. Unidad repetitiva del Polímero [Zn(H<sub>2</sub>O)(cbdc)(tmbp)] (**8**)

Tabla 11. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de **8**.

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Zn(1)-O(3)#1	2.132(4)	O(3)#1-Zn(1)-O(1)	101.33(19)
Zn(1)-O(1)	2.133(4)	O(3)#1-Zn(1)-O(4)#2	168.15(18)
Zn(1)-O(4)#2	2.146(4)	O(1)-Zn(1)-O(4)#2	88.16(17)
Zn(1)-O(2)#2	2.157(4)	O(3)#1-Zn(1)-O(2)#2	88.38(17)
Zn(1)-O(5)	2.192(5)	O(1)-Zn(1)-O(2)#2	169.86(18)
Zn(1)-N(1)	2.313(6)	O(4)#2-Zn(1)-O(2)#2	81.85(18)

---

O(3)#1-Zn(1)-O(5)	91.76(17)
O(1)-Zn(1)-O(5)	91.60(17)
O(4)#2-Zn(1)-O(5)	95.09(18)
O(2)#2-Zn(1)-O(5)	90.99(18)
O(3)#1-Zn(1)-N(1)	82.87(18)
O(1)-Zn(1)-N(1)	84.99(18)
O(4)#2-Zn(1)-N(1)	90.99(19)
O(2)#2-Zn(1)-N(1)	93.44(19)
O(5)-Zn(1)-N(1)	172.9(2)

---

La estructura polimérica de **8** consta de láminas formadas por la coordinación del ligante cbdc con los iones Zn(II). Cada ligante cbdc adopta los modos de coordinación tipo quelato (O2,C14,C15,C16,O4) así como puente tipo motivo vi de acuerdo a *Jayanta K. Nath et al.*<sup>23</sup> (O1-C14-O2; y O3-C16-O4), mismos que se muestran en la figura 30.

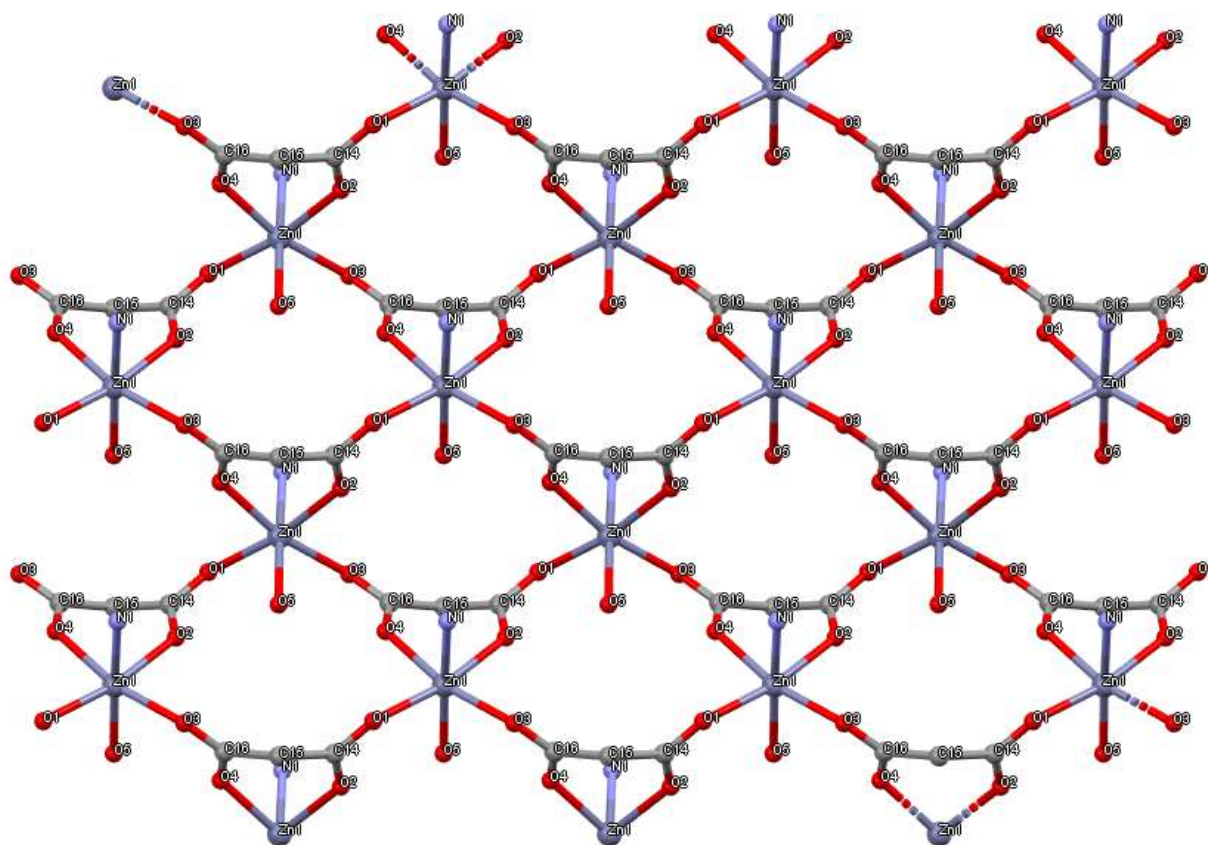


Figura 30. Modos de coordinación del ligante cbdc visto a través del eje *c* (moléculas de tmbp, anillos del ligante cbdc, y átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad).

La estructura polimérica de **8** no logra la expansión 3D, debido a que las láminas formadas con el ligante cbdc no son unidas por el ligante tmbp, ya que este únicamente coordina por el nitrógeno N1 al ion Zn(II) como se muestra en la figura 31.

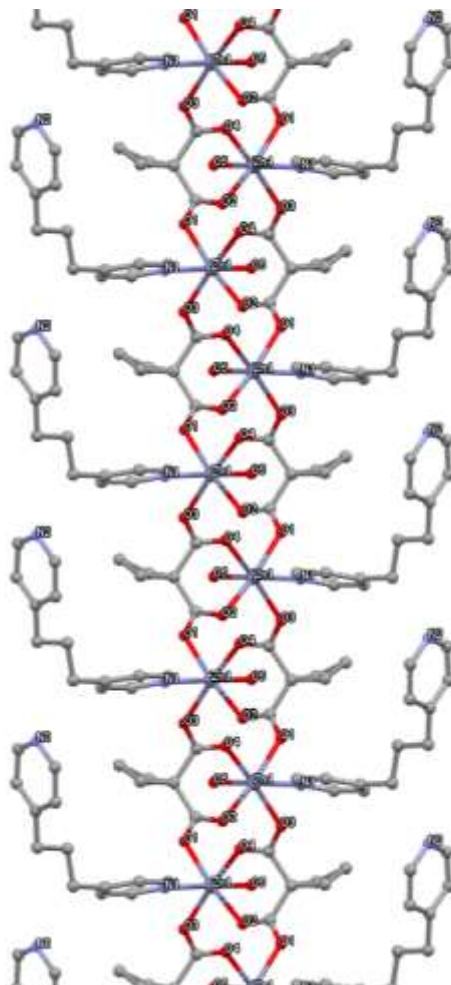


Figura 31. Estructura de **8**, molécula de tmbp no coordina a otro ion Zn(II) dejando la estructura polimérica en una estructura 2D. (átomos de hidrógeno omitidos para mayor claridad).

#### 4.3.4. $[Zn(cbdc)(tmbp)] \cdot (EtOH)$ (**9**).

El polímero **9**, al igual que el polímero **8**, cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $Aba2$ . La esfera de coordinación de **9** tiene como ion central un átomo de Zn(II), el cual presenta una geometría de octaedro distorsionado, coordinando a este ion se encuentran cuatro sitios ocupados por átomos de oxígeno (O1, O2, O3, y O4) correspondientes a los carboxilatos del ligante cbdc, otro sitio de coordinación se encuentra ocupado por un átomo de nitrógeno (N1) proveniente del ligante tmbp y el último sitio de coordinación es utilizado por un átomo de oxígeno (O5) que pertenece a una molécula de agua. Además, en la red podemos observar cómo se encuentra ocluida una molécula de etanol (EtOH). (Figura 32).



Los ángulos entre O1-Zn1-O3, O3-Zn1-O2, O2-Zn1-O4, O4-Zn1-O1, N1-Zn1-O5, son de 86.32°, 87.96°, 96.08°, 89.18° y 173.25°, respectivamente, mientras que las distancias entre Zn1 y los átomos de oxígeno oscilan entre los 2.077 y 2.110 Å, y la distancia entre Zn1-N1 es de 2.153 Å, medidas que concuerdan con la geometría propuesta. Las distancias y los ángulos de enlace selectos se muestran en la tabla 12.

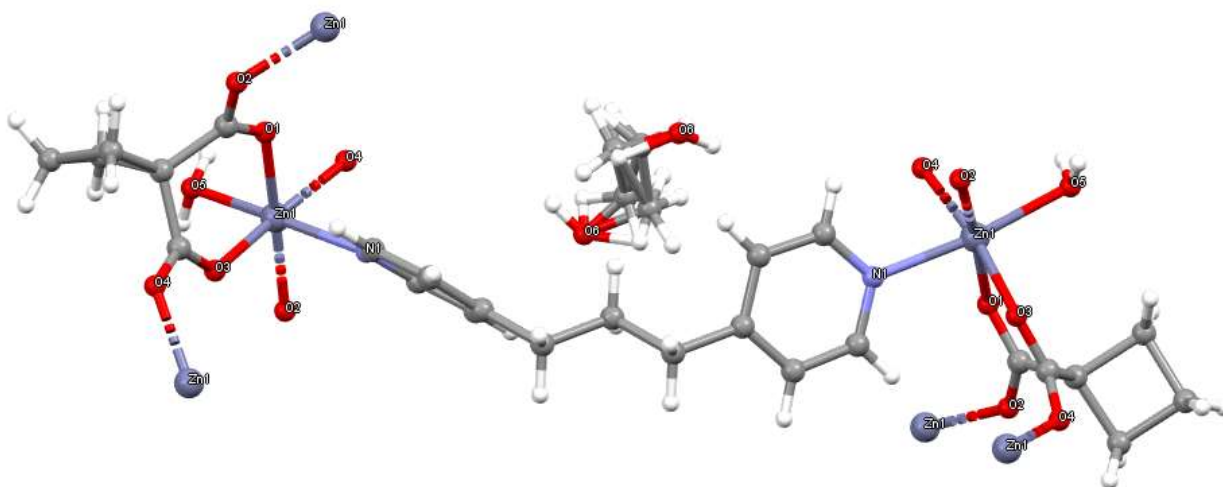


Figura 32. Unidad repetitiva del polímero 9.

Tabla 12. Longitudes y ángulos de enlace selectos para las esferas de coordinación de 9.

Enlace	Longitud(Å)	Enlace	Ángulo (°)
Zn(1)-O(1)	2.0773(11)	O(1)-Zn(1)-O(3)	86.32(4)
Zn(1)-O(3)	2.0830(12)	O(1)-Zn(1)-O(4)#1	89.18(4)
Zn(1)-O(4)#1	2.1049(11)	O(3)-Zn(1)-O(4)#1	171.82(5)
Zn(1)-O(2)#2	2.1053(11)	O(1)-Zn(1)-O(2)#2	173.32(4)
Zn(1)-O(5)	2.1105(12)	O(3)-Zn(1)-O(2)#2	87.96(5)
Zn(1)-N(1)	2.1536(13)	O(4)#1-Zn(1)-O(2)#2	96.09(4)
		O(1)-Zn(1)-O(5)	93.78(4)
		O(3)-Zn(1)-O(5)	95.26(5)
		O(4)#1-Zn(1)-O(5)	91.84(4)
		O(2)#2-Zn(1)-O(5)	90.17(4)
		O(1)-Zn(1)-N(1)	91.61(4)
		O(3)-Zn(1)-N(1)	89.13(5)
		O(4)#1-Zn(1)-N(1)	84.17(5)

---

O(2)#2-Zn(1)-N(1)	84.85(4)
O(5)-Zn(1)-N(1)	173.25(5)

---

La expansión polimérica de **9** permite apreciar los diferentes modos de coordinación de los carboxilatos del ligante cbdc con el ion Zn(II), los dos modos que exhibe el ligante cbdc son: quelato (O1,C6,C1,C5,O3) y puente tipo motivo vi de acuerdo a *Jayanta K. Nath et al.*<sup>23</sup>(O1-C6-O2; y O3-C5-O4). Estos modos de coordinación dan lugar a una estructura 2D en forma de lámina, misma que se muestra en la figura 33.

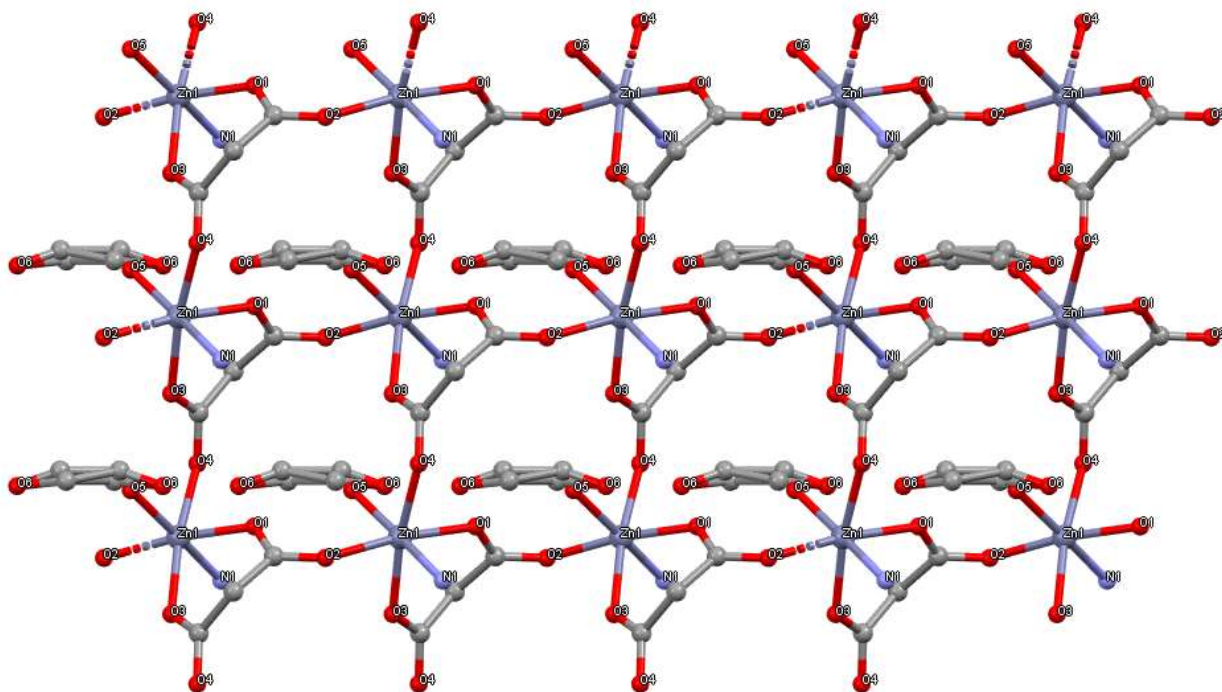


Figura 33. Estructura 2D de **9** generada por la conexión de los iones Zn(II) con cbdc (átomos de hidrógeno, moléculas de tmbp, y anillos de cbdc omitidos para mayor claridad).

Una expansión polimérica 3D de **9** se da cuando las láminas de cbdc con los iones Zn(II) son unidas por el ligante tmbp, esta expansión se muestra en la figura 34.

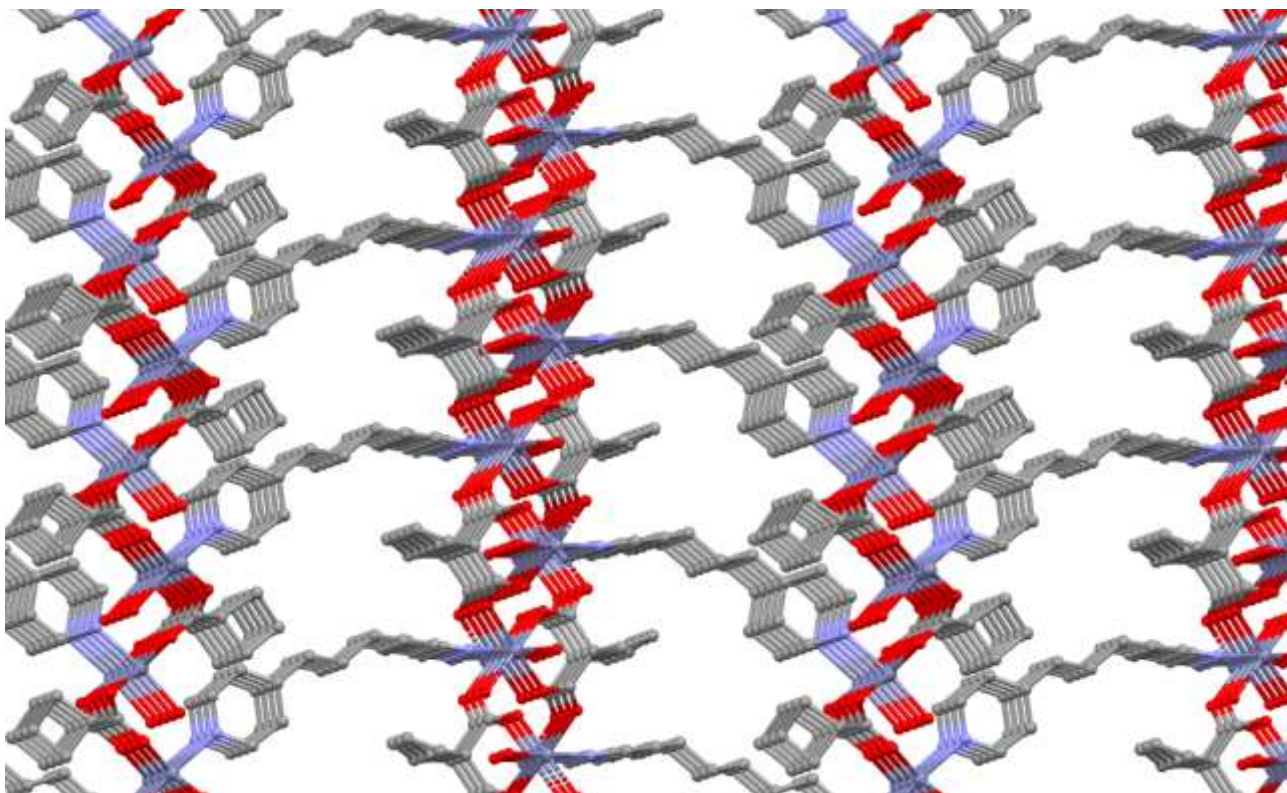


Figura 34. Expansión polimérica 3D de **9**. (átomos de hidrógeno y moléculas de EtOH omitidos para mayor claridad)

#### 4.4. Análisis de los espectros de FTIR de los compuestos 1- 9.

De acuerdo a *G.B DEACON, et al.*<sup>51</sup>, algunas correlaciones entre la naturaleza de la coordinación de los grupos carboxilato y las frecuencias de estiramiento carbono-oxígeno han demostrado que la coordinación monodentada (motivo i, esquema 1) elimina la equivalencia de los átomos de oxígeno. Si los órdenes de enlace carbono-oxígeno se ven afectados apreciablemente, obteniéndose una configuración de pseudo-éster. Debe de incrementar  $\Delta U_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ , disminuir  $\Delta U_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$  e incrementar la separación ( $\Delta$ ) entre las frecuencias relativas  $\nu(\text{COO}^-)$  en relación con los valores del ion carboxilato libre, usualmente tomado como las sales de sodio y potasio. La quelación o el puente simétrico no deben alterar los órdenes de enlace, y se ha sugerido que la coordinación bidentada debe dar separaciones similares a los valores iónicos. También se ha propuesto que la formación de quelatos o de puentes simétricos desplaza ambas frecuencias  $\nu(\text{COO}^-)$  en la misma dirección. Se han propuesto varias correlaciones entre las frecuencias de  $\nu(\text{COO}^-)$  y la coordinación del carboxilato quelato bidentado o puente.<sup>51</sup>

Por su parte en estudios que involucran grupos acetato, se han reportado una relación clara entre las bandas  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  y  $\nu_{sim}(\text{COO}^-)$  del espectro FTIR (región de 1350-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) con el tipo de coordinación metal- carboxilato, <sup>52</sup>. Las frecuencias de esas bandas son altamente sensibles a la estructura del grupo carboxilato, la naturaleza del solvente, la naturaleza del ligante y la identidad del ion metálico<sup>53</sup>, sin embargo, la separación de las bandas (por ejemplo  $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_{sim}$ ) es indicador de la forma de coordinación del grupo carboxilato.<sup>54</sup>

Específicamente, de acuerdo con Nakamoto (1978)<sup>55</sup>:

$\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} < \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  es una coordinación quelato bidentado.

$\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \approx \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  es una coordinación puente bidentado y

$\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} > \Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}}$  es una coordinación monodentada.

La correlación aplicada a los compuestos en estudio, tomando en cuenta que  $\Delta\nu(\text{COO}^-)_{\text{Na}} = 113 \text{cm}^{-1}$ . Podemos apreciar la correlación de  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  para los compuestos con su tipo de coordinación del carboxilato (tabla 13).

Tabla 13. Correlación de  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  para los compuestos **1** a **9** con su tipo de coordinación.

Compuesto	Bandas	$\Delta\nu$	Tipo de coordinación
<b>1</b>	1564 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )	216 $\text{cm}^{-1}$	Monodentado
	1348 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ )		
	1601 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )	191 $\text{cm}^{-1}$	Monodentado
	1410 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ )		
1545 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )	13 $\text{cm}^{-1}$	Quelato bidentado	

	1532 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )		
<b>2</b>	1609 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1424 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	185 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1573 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1349 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	224 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1502 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1462 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	40 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
<b>3</b>	1608 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1425 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	183 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1574 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1353 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	221 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1462 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1446 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	16 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
<b>4</b>	1607 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1543 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	64 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
	1569 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1429 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	140 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1429 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1350 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	79 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
<b>5</b>	1665 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1505 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	160 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1616 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1428 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	188 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1579 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> )	30 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado

	1549 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )		
	1505 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1448 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	57 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
<b>6</b>	1624 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1505 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	119 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1598 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1412 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	185 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1579 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1426 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	153 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1542 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1361 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	181 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
<b>7</b>	1681 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1385 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	296 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1575 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1419 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	156 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1551 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1348 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	203 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1503 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1462 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	41 cm <sup>-1</sup>	Quelato bidentado
<b>8</b>	1633 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1505 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	128 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1598 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> ) 1412 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )	186 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1579 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> )	173 cm <sup>-1</sup>	Monodentado

	1425 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )		
<b>9</b>	1619 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> )	188 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
	1431 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )		
	1562 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> )	107 cm <sup>-1</sup>	Puente bidentado
	1455 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )		
	1507 cm <sup>-1</sup> (U <sub>as</sub> )	149 cm <sup>-1</sup>	Monodentado
1358 cm <sup>-1</sup> (U <sub>sim</sub> )			

El estudio de las diferentes bandas de los espectros de infrarrojo concuerda bastante bien con las estructuras mostradas en los estudios de Difracción de Rayos X de monocristal, por lo que la correlación de  $\Delta u(\text{COO}^-)$  para los compuestos **1** a **9** con su tipo de coordinación es satisfactoria.

#### 4.5. Propiedades magnéticas de **1**.

El magnetismo se vuelve rico en posibles comportamientos cuando los momentos interactúan entre sí y también con el campo. Cuando las interacciones son de naturaleza tridimensional, los estados ordenados espontáneos aparecen a temperaturas proporcionales a la fuerza del intercambio. La naturaleza del estado ordenado resultante depende en gran medida de las anisotropías de intercambio y de ion único presentes en el compuesto.<sup>56</sup> De acuerdo a Olivier Kahn, el corazón del magnetismo molecular implica el diseño y la síntesis de ensamblajes moleculares con propiedades tales como el ordenamiento magnético de largo alcance.<sup>57</sup> Así, el magnetismo molecular podría considerarse como un rasgo de la química supramolecular que se ocupa de las unidades estructurales de configuración abierta, conduciendo así al estudio de las propiedades físicas (magnetismo) de los sistemas supramoleculares que tienen electrones desapareados en sus estructuras.<sup>58</sup>

La gráfica de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), en emu mol<sup>-1</sup>, contra temperatura para **1**, es mostrada en la figura 35; la susceptibilidad magnética fue determinada de 2 a 300 K y en decrecimiento. El campo magnético aplicado para los compuestos fue de 1000 Oe. El valor de  $\chi$  a temperatura ambiente es de 0.0165 emu mol<sup>-1</sup>. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente [ $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ ] para **1** es 6.12  $\mu_B$ , ligeramente mayor que el valor esperado 5.92  $\mu_B$  para ion libre Mn(II) de alto espín en campo cristalino octaédrico.<sup>59</sup>

La gráfica de  $\chi^{-1}$  vs T se muestra en la figura 36. Sobre el rango de temperatura estudiado, los datos de la susceptibilidad magnética de **1** pueden ajustarse bien con CW +  $\chi_0$ , el resultado es parecido a Curie-Weiss después de considerar las constantes de Pascal, los resultados son: C = 4.68 K,  $\Theta = -6.37$  K,  $\chi_0 = -1.76 \times 10^{-3}$  emu/mol,  $\mu_{\text{eff}} = 6.12 \mu_B$ , g = 2.07; y para Curie-Weiss: C = 4.92 K,  $\Theta = -3.5$  K,  $\mu_{\text{eff}} = 6.27 \mu_B$ , g = 2.12 (Figura 37). Así el comportamiento magnético de **1** concuerda bien con un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones Mn(II). Este acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos puede atribuirse a la estructura polimérica de **1**, por el arreglo 3D la distancia Mn...Mn mediante 4-bipy es de 11.679 Å generando una resonancia con los anillos aromáticos del ligante (Figura 38).

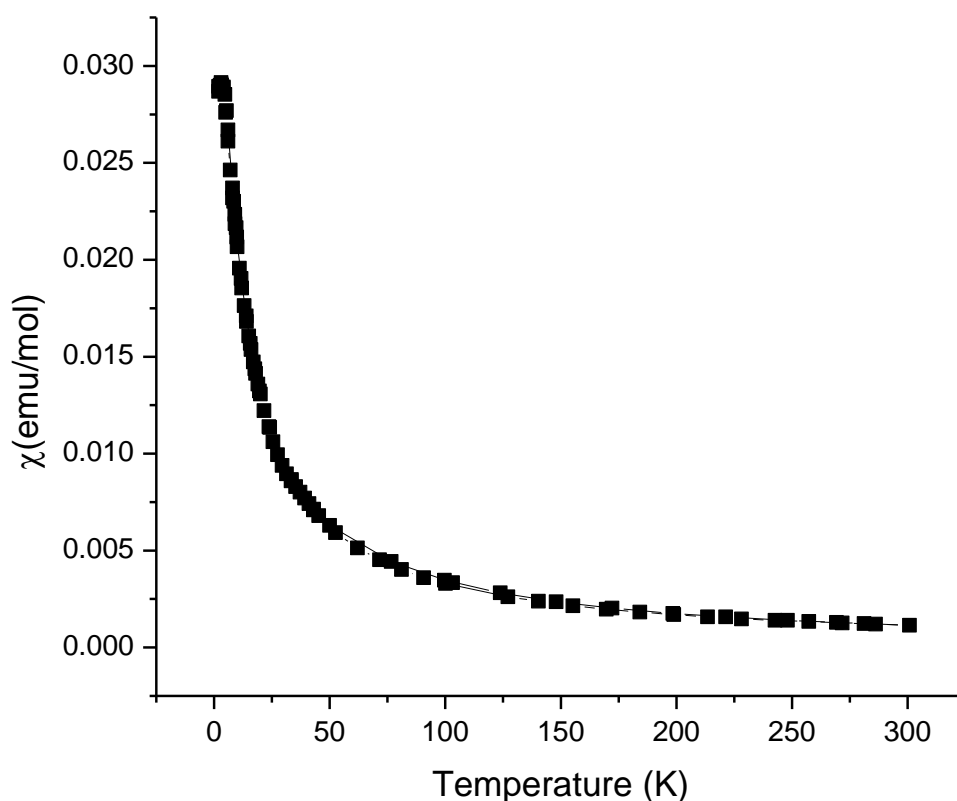


Figura 35. Gráfica de la susceptibilidad magnética  $\chi$  (emu mol<sup>-1</sup>) vs T (K)



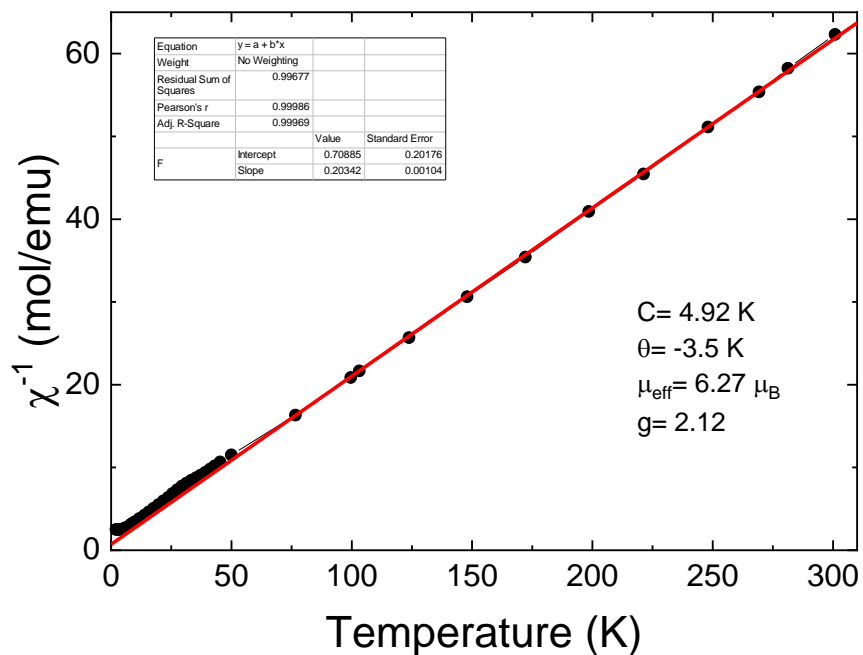


Figura 36. Gráfica de  $\chi^{-1}$  vs T de 1.

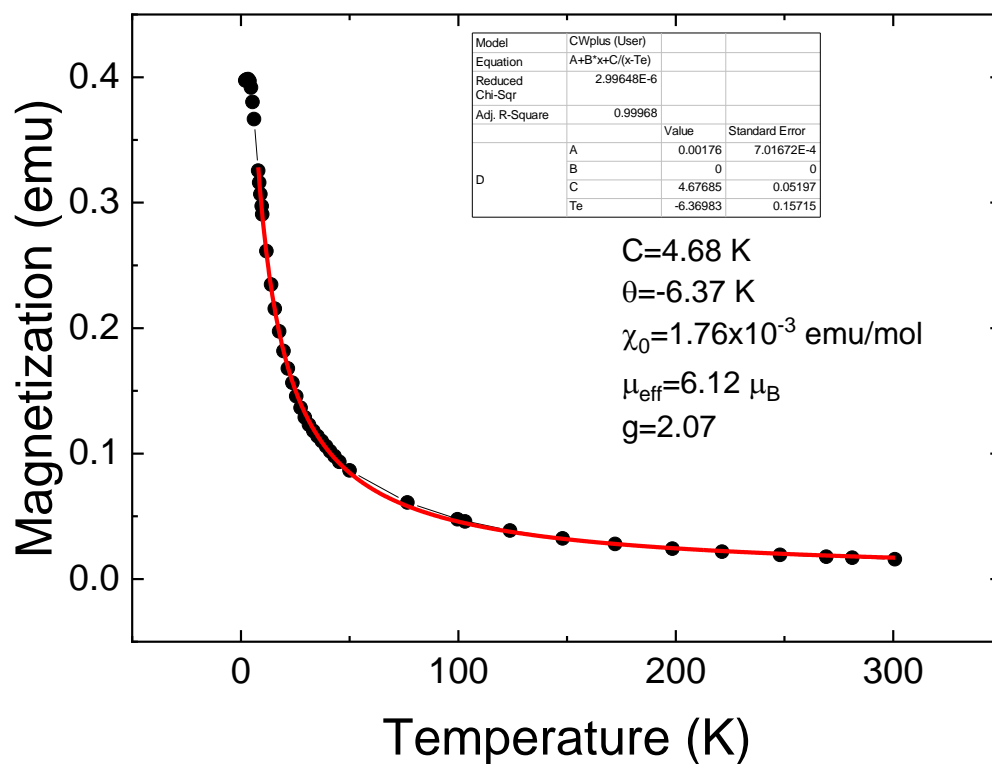


Figura 37. Gráfico CW +  $\chi_0$

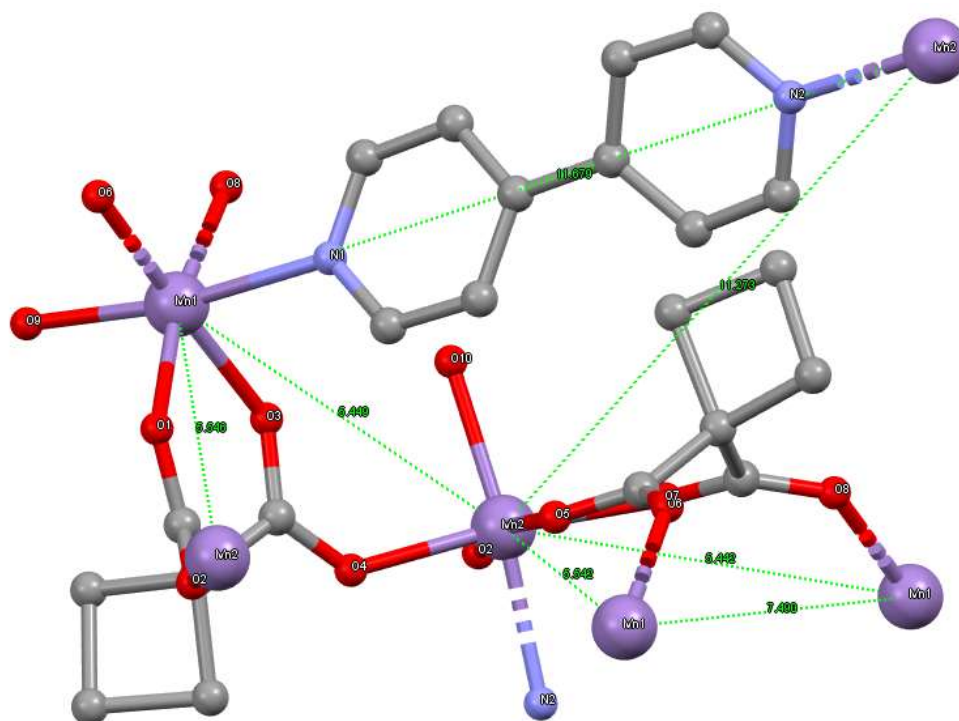


Figura 38. Diferentes medidas entre los iones Mn(II). Los átomos de hidrógeno se ocultaron para mayor claridad.

#### 4.6. Determinación de band gap

Para investigar la propiedad óptica de los compuestos **3**, **6**, y **8**, se tomó el espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente (anexos AIII 1-4).

La banda prohibida ( $E_g$ ) de los compuestos **3**, **6**, y **8** son: (3.04 eV, 4.36 eV, 4.04 eV, respectivamente); se obtuvieron en un gráfico del método Tauc (Figura 39). La presencia de la banda prohibida óptica sugirió que el compuesto **3** puede poseer la capacidad potencial para utilizarse como fotocatalizador, ya que su  $E_g$  corresponde al espectro visible, utilizando el programa GapExtractor ©.

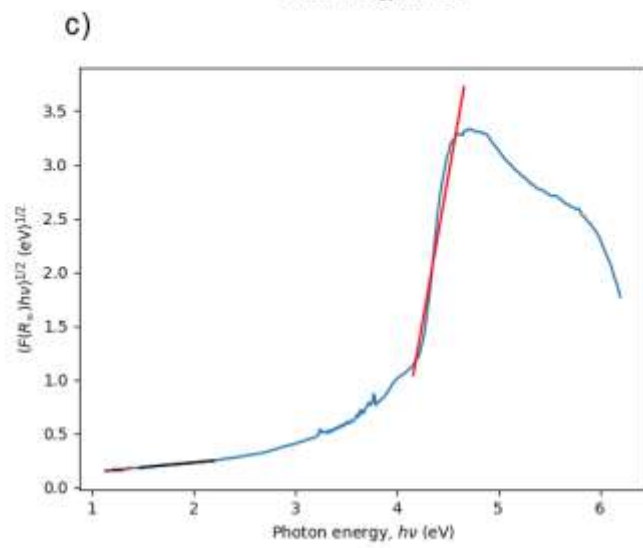
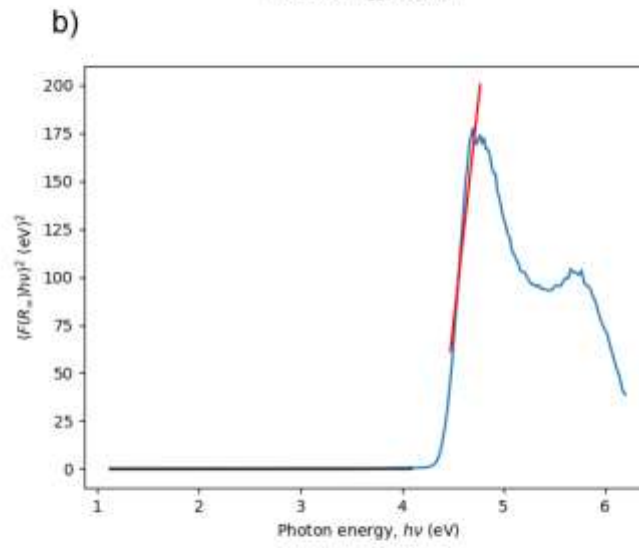
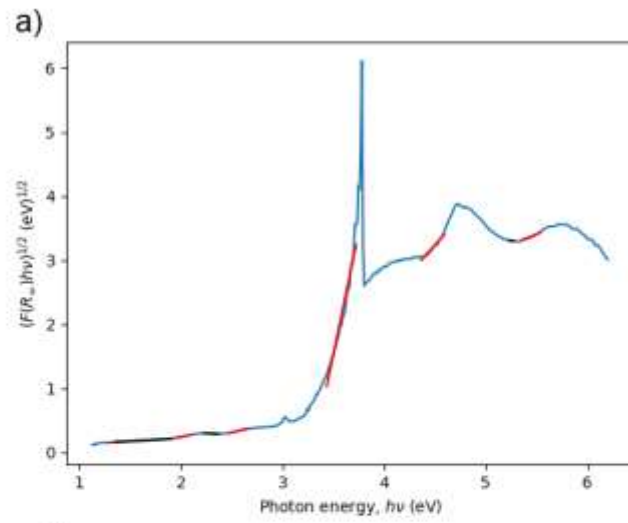


Figura 39. Gráficas para la determinación del band gap por el método indirecto para **3** (a), **6** (b) y **8** (c).

#### 4.7. Remoción de naranja de metilo.

Para investigar la cinética de adsorción, se sumergió una muestra de 10 mg de microcristales de **4** tal como se sintetizó en 10 ml de solución acuosa de naranja de metilo (MO) con una concentración de 5 mg / L. Los vasos de precipitados se sellaron y se agitaron continuamente a temperatura ambiente. Se extrajeron soluciones de 100  $\mu$ L a diferentes intervalos de tiempo. A continuación, se midieron las concentraciones de MO en las soluciones mediante espectrofotometría UV. La cantidad de adsorción de MO en el tiempo  $t$ ,  $q_t$  se calculó utilizando la siguiente ecuación<sup>60</sup>:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

Donde  $q_t$  es la absorción de MO (mg / g),  $C_0$  y  $C_t$  (mg / L) son las concentraciones de MO en la solución en el momento inicial y en cualquier momento  $t$ , respectivamente,  $V$  es el volumen de la solución (L) y  $W$  es la masa total de sorbente (g) utilizada en la sorción de MO.

Las curvas de concentración de contaminantes a diferentes tiempos se muestran en la figura 40. La figura 41 muestra la cinética de adsorción de MO en el compuesto **4** obtenido por estudios de tiempo de contacto con una concentración inicial de 5 mg / L a 298 K. Se puede ver que una rápida adsorción de MO ocurre dentro de los primeros 30 min. A medida que avanza la adsorción, la banda de absorción característica de MO a 464 nm se reduce significativamente, lo que sugiere que el compuesto **4** posee una buena capacidad de adsorción.

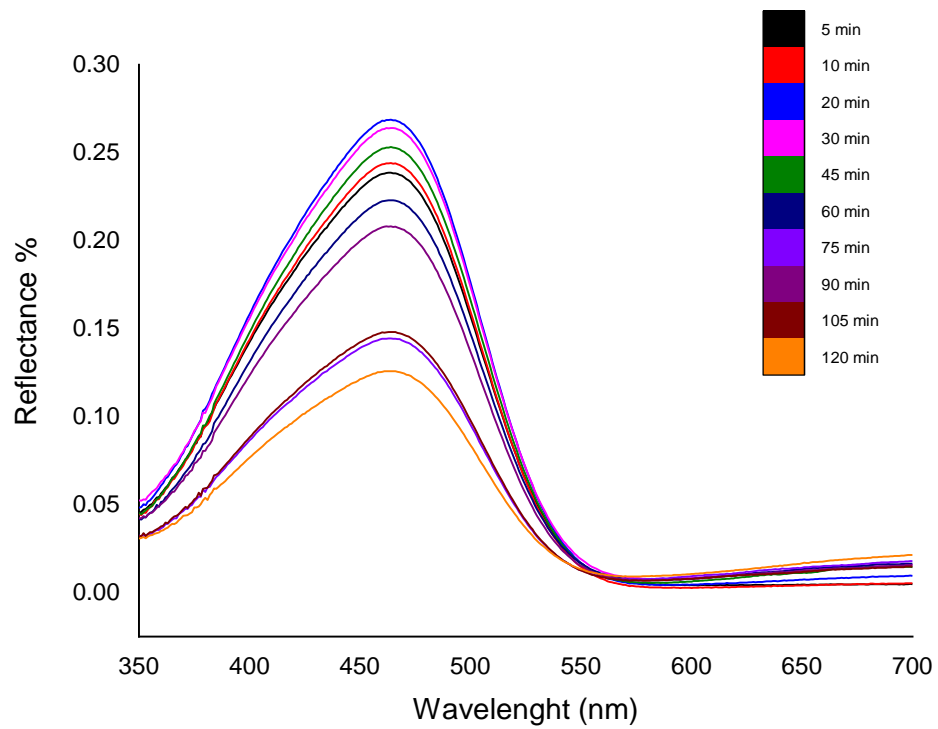


Figura 40. Espectro UV-Vis de la remoción de la solución MO por **4** a diferentes tiempos.

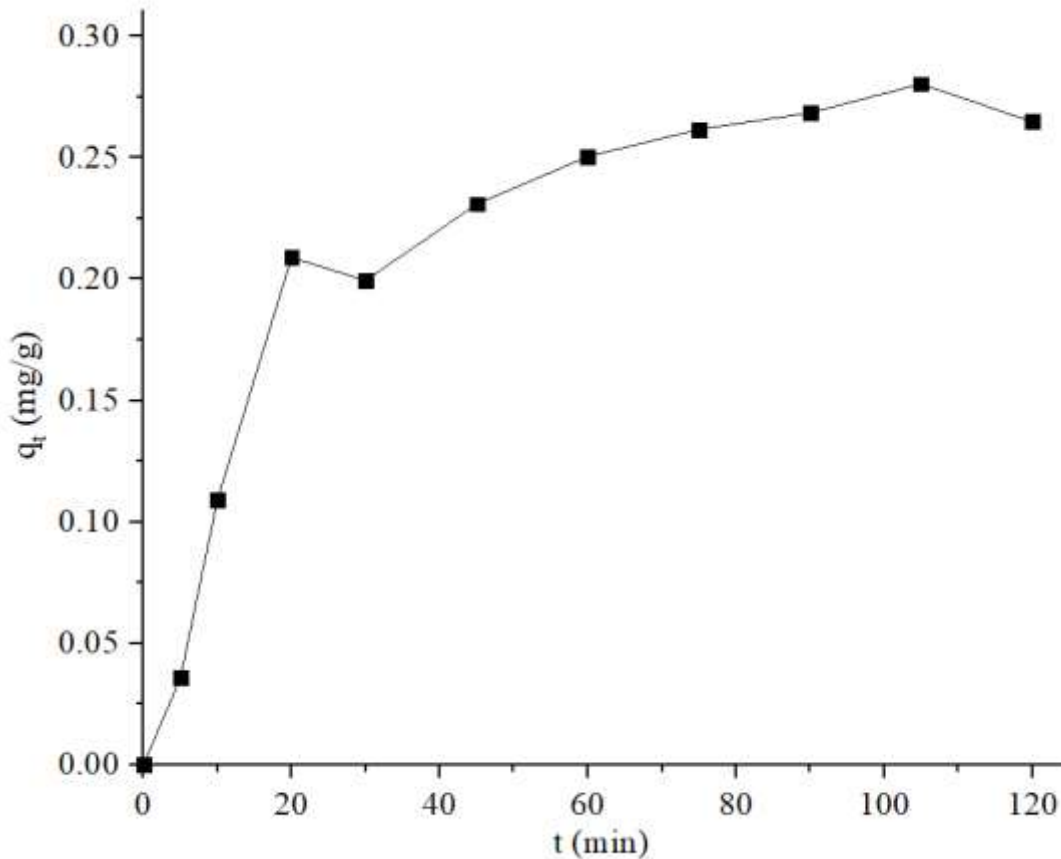


Figura 41. Capacidad de remoción con tiempo de adsorción para MO en el compuesto **4**.

El equilibrio de adsorción se logró en 120 minutos y la eliminación de MO fue de hasta el 99%. Para comprender las características detalladas de la adsorción, se utilizaron tres modelos cinéticos conocidos, la ecuación de pseudo primer orden<sup>61</sup>, la ecuación de pseudo segundo orden<sup>62</sup> y la ecuación de segundo orden para ajustar los datos cinéticos experimentales. Las tres expresiones de forma no lineal se dan de la siguiente manera:

$$\log(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_L t$$

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t)$$

$$q_t = \frac{K q_e^2 t}{1 + K q_e t}$$

Donde  $q_t$  y  $q_e$  son la cantidad de colorante adsorbido en un tiempo  $t$  y en el equilibrio (mg/g), respectivamente,  $K_L$  es la constante de adsorción de Lagergren ( $h^{-1}$ ),  $a$  es la constante de sorción del colorante (mg/g) y  $b$  es la constante de desorción (mg/g), y la constante de adsorción se denota como  $K$  (g/mg h). Los diferentes modelos se muestran en la figura 42.

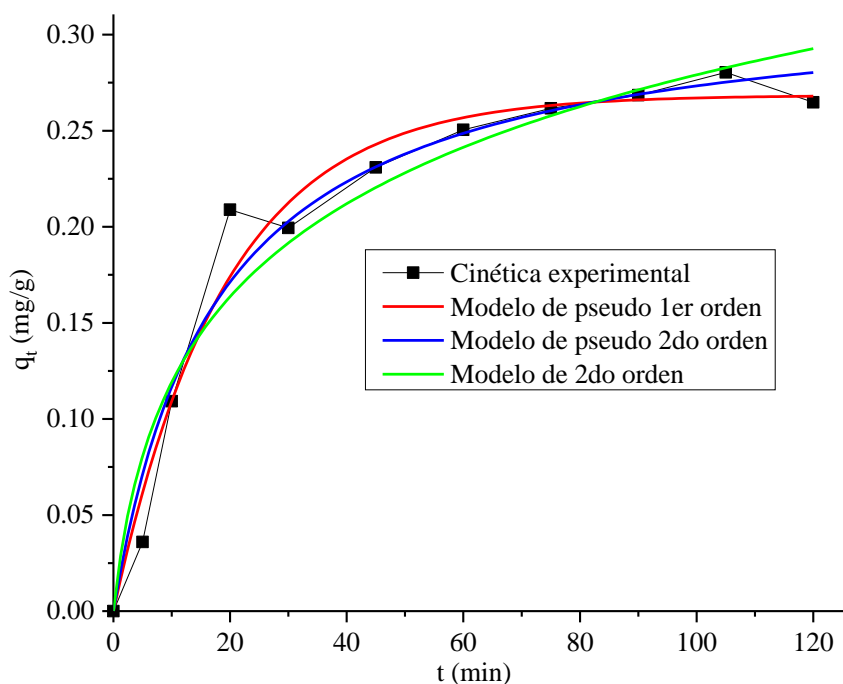


Figura 42. Diferentes modelos de la cinética de sorción para MO por 4.

La Tabla 14 muestra los parámetros cinéticos estimados y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de los modelos.

Tabla 14. Parámetros cinéticos para MO por 4.

	qt		k2		Statistics	
	Value	Standard Error	Value	Standard Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
qt	0.32117	0.01717	0.17789	0.04458	3.33899E-4	0.96562

## Capítulo V. Conclusiones.



Se sintetizaron nueve polímeros de coordinación, y un compuesto de coordinación en forma de monocristales, mediante reacciones de autoensamble en condiciones ambientales, basados en los ligantes ácido *trans,trans*-mucónico, ácido ciclohexano-1,1'-dicarboxílico, ácido ciclobutano-1,1'-dicarboxílico como ligantes donadores de oxígeno con iones Mn(II), Co(II), Cu(II), y Zn(II), y derivados de bipyridina como ligantes donadores de nitrógeno.

El compuesto de coordinación **10** representa el primer ejemplo de una estructura dinuclear de Co(II) con el ligante puente *trans, trans*-muconato con una geometría de coordinación trigonal prismática distorsionada, usando ligantes bidentados neutros y, en particular, teniendo en su esfera de coordinación ligantes acuo. Las propiedades magnéticas de este compuesto siguen la ley de Curie-Weiss y el modelo de Rueff, con  $\theta = -14.4$  K, demostrando la existencia de interacciones antiferromagnéticas débiles.

El comportamiento magnético del polímero  $[\text{Mn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{cbcd})_2(4\text{-bipy})]$  **1** obtiene el mejor ajuste con  $\text{CW} + \chi_0$ , el resultado es parecido a Curie-Weiss, después de considerar las constantes de Pascal se tiene  $\Theta = -6.37$  K. Lo que concuerda bien con un acoplamiento antiferromagnético débil.

El polímero de coordinación  $[\text{Cu}_3(\text{cbdc})_2(\text{bpe})_4(\text{MeOH})] \cdot (\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})_3$  **4** se ajustó mejor al modelo de pseudo segundo orden, teniendo los valores más altos en los coeficientes de correlación, lo que indica que este material posiblemente elimine el colorante mediante una sorción química.

La familia de compuestos basados en el metal Zn(II), demostraron que el cambio de disolvente en la síntesis afecta en la estructura final del compuesto, ya que la oclusión del disolvente dentro de la red parece favorecer la coordinación del ligante *tmbp* a los iones Zn(II) generando estructuras poliméricas 3D.

La determinación del band gap demuestran que el compuesto **3** puede poseer la capacidad potencial para utilizarse como fotocatalizador, ya que su  $E_g$  corresponde al espectro visible.

El análisis de los espectros de FT-IR desmostraron que las observaciones en las diferencias de frecuencias propuestas por *G.B DEACON, et al.*<sup>43</sup> se pudieron adaptar a los compuestos sintetizados, ya que las separaciones entre frecuencias  $\nu(\text{COO}^-)$  sustancialmente mayores que las iónicas son indicativas de una coordinación carboxilato monodentado; las separaciones significativamente menores que los valores iónicos son indicativos de grupos carboxilato quelantes y / o puente; y las separaciones muy bajas generalmente indican quelación o una combinación de quelación y formación de puentes.

## REFERENCIAS

- 1.- (a) Desiraju, G. R. *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*; Elsevier: Amsterdam, 1989. (b) Aakeroy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* 1993, 22 (6), 397–407.
- 2.- (a) Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Rev.* 1994, 23 (4), 283–288. (b) Blake, A. J.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Li, W.-S.; Withersby, M. A.; Schröder, M. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 183 (1), 117–138. (c) Evans, O. R.; Xiong, R.-G.; Wang, Z.; Wong, G. K.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38 (4), 536–538. (d) Evans, O. R.; Lin, W. B. *Acc. Chem. Res.* 2002, 35 (7), 511–522.
- 3.- (a) Kondo, M.; Yoshitomi, T.; Matsuzaka, H.; Kitagawa, S.; Seki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1997, 36 (16), 1725–1727. (b) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120 (33), 8571–8572.
- 4.- (a) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* 2001, 101 (6), 1629–1658. (b) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34 (4), 319–330. (c) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37 (11), 1460–1494. (d) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2004, 43 (18), 2334–2375.
- 5.- Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortes, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1257.
- 6.- Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43, 2334.
- 7.- Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Microporous Mesoporous Mater.* 2004, 73, 3.
- 8.- Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 191.
- 9.- Janiak, C.; Vieth, J. K. *New J. Chem.* 2010, 34, 2366.
- 10.- Hiroyasu Furukawa; Kyle E. Cordova; Michael O’Keeffe; Omar M. Yaghi. *Science.* 2013, 341, 974.
- 11.- K. Meyer; M. Ranocchiari; J. A. van Bokhoven, *Energy & Environmental Science.* 2015, 8, 1923.
- 12.- A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 6062.
- 13.- D. Bousquet, F.-X. Coudert, A. G. J. Fossati, A. V. Neimark, A. H. Fuchs, A. Boutin, *J. Chem. Phys.*, 2013, 138, 174706.

- 14.- F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, A. V. Neimark, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 3198.
- 15.- J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 12792.
- 16.- T. K. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 142.
- 17.- P. Kanoo, R. Matsuda, M. Higuchi, S. Kitagawa, T. K. Maji, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 5860.
- 18.- S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49, 7660.
- 19.- Batten, S., Champness, N., Chen, X., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe, M., Paik Suh, M. & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>
- 20.- Yaghi, O.M., Kalmutzki, M.J. and Diercks, C.S. (2019). Emergence of Metal-Organic Frameworks. In *Introduction to Reticular Chemistry* (eds O.M. Yaghi, M.J. Kalmutzki and C.S. Diercks). <https://doi.org/10.1002/9783527821099.ch1>
- 21.- B.F.Hoskins and R. Robson. *J.Am.Chem.Soc.*1989. 111. 5962.
- 22.- D. G. Kurth and M. Higuchi. *Soft Matter*. 2006. 2. 915.
- 23.- Jayanta K. Nath, Abhishake Mondal, Annie K. Powell, and Jubaraj B. Baruah *Crystal Growth & Design* 2014, 14 (9), 4735-4748
- 24.- Jonathan Jaramillo-García, Víctor Sánchez-Mendieta, Iván García-Orozco, Raúl A. Morales-Luckie, Diego Martínez-Otero, Antonio Téllez-López, Luis D. Rosales-Vázquez, Roberto Escudero, Francisco Morales. *ZAAC*. 2018, 644, 1, 19-22
- 25.- Rosales-Vázquez, L. D., Sánchez-Mendieta, V., Dorazco-González, A., Martínez-Otero, D., García-Orozco, I., Morales-Luckie, R. A., ... & Téllez-López, A. (2017). Cadmium–1, 4-cyclohexanedicarboxylato coordination polymers bearing different di-alkyl-2, 2'-bipyridines: syntheses, crystal structures and photoluminescence studies. *Dalton Transactions*, 46(37), 12516-12526.
- 26.- Park, S. S.; Hontz, E. R.; Sun, L.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Van Voorhis, T.; Dinca, M. Cation. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 1774– 1777.

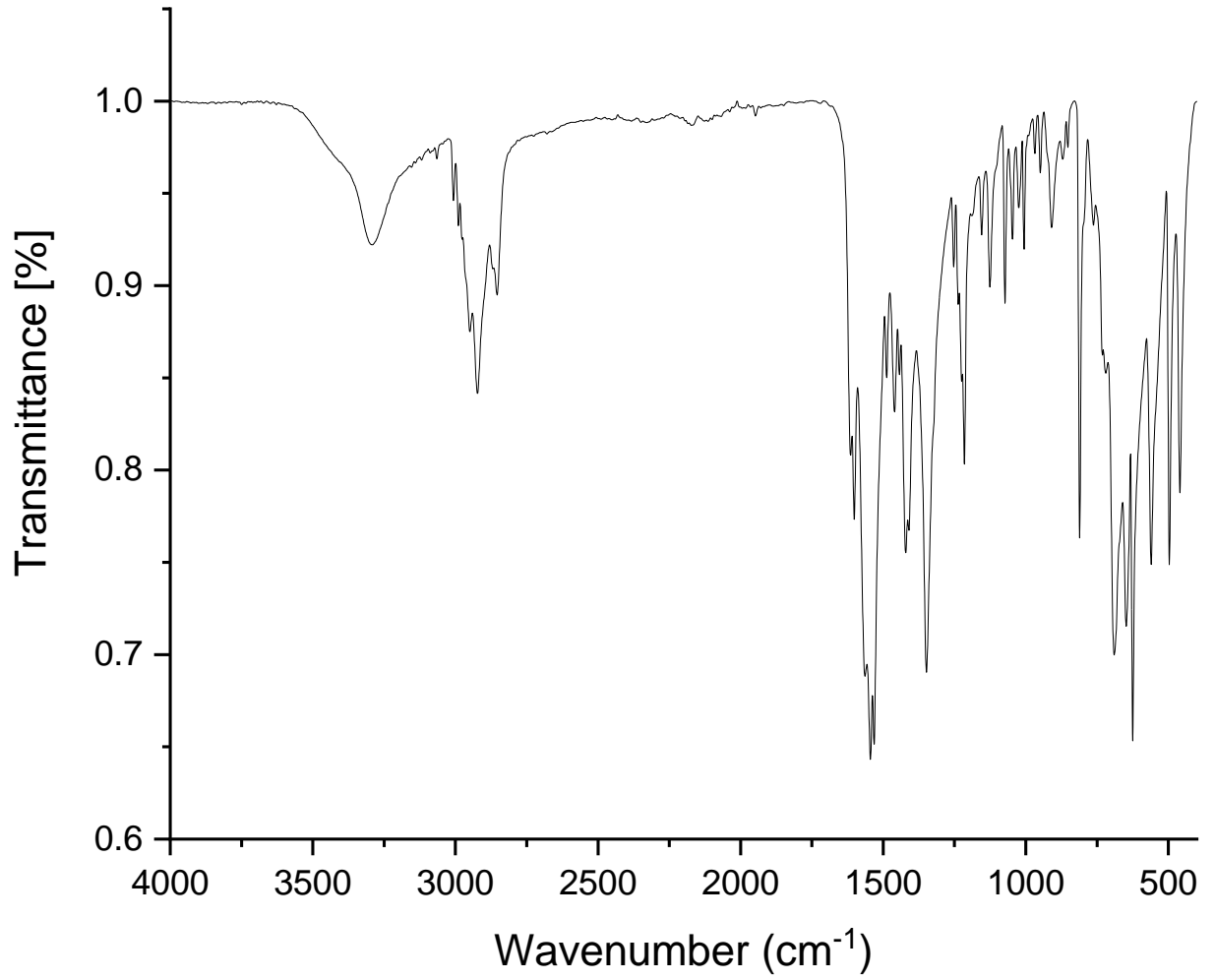
- 27.- Xu, X.; Tang, J.; Qian, H.; Hou, S.; Bando, Y.; Hossain, Md. S. A.; Pan, L.; Yamauchi, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9, 38737–38744.
- 28.- Le Ouay, B.; Boudot, M.; Kitao, T.; Yanagida, T.; Kitagawa, S.; Uemura, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 10088–10091.
- 29.- Kung, C.-W.; Otake, K.; Buru, C. T.; Goswami, S.; Cui, Y.; Hupp, J. T.; Spokoyny, A. M.; Farha, O. K. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 3871–3875.
- 30.- Maity, D. K.; Halder, A.; Bhattacharya, B.; Das, A.; Ghoshal, D. *Cryst. Growth Des.* 2016, 16, 1162–1167.
- 31.- Ghosh, S.; Pahari, G.; Maity, D. K.; Halder, A.; Ghoshal, D. *Chemistry Select* 2018, 3, 8980–8991
- 32.- Saheli Ghosh, Mrinmay Das, Susanta Dinda, Goutam Pahari, Partha Pratim Ray, and Debajyoti Ghoshal. *Crystal Growth & Design* **2021** 21 (9), 4892-4903
- 33.- Ushakov, I. E., Goloveshkin, A. S., Zorina-Tikhonova, E. N., Chistyakov, A. S., Sidorov, A. A., Eremenko, I. L., & Vologzhanina, A. V. *Mendeleev Communications*, (2019), 643-645.
- 34.- Baldomá, R., Monfort, M., Ribas, J., Solans, X., & Maestro, M. A. *Inorganic chemistry*, (2006), 8144-8155.
- 35.- C. G. Silva, A. Corma and H. García, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3141–3156.
- 36.- Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo and M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 20848–20853.
- 37.- K. G. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens and M. B. Roefsaers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 14488–14491.
- 38.- T. Zhang and W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5982–5993.
- 39.- M. A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn and J. Gascon, *CrystEngComm*, 2014, 16, 4919–4926.
- 40.- S.-L. Li and Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6, 1656.
- 41.- Wen, T., Zhang, D. X., & Zhang, J. *Inorganic chemistry*, (2013). 12-14.

- 42.- APEX 2 software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 43.- *SHELX*, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- 44.- *shelXle*, C.B. Hübschle, G.M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.* 44 (2011) 1281–1284.
- 45.- A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López, M. de L. Ruiz-Peralta, L. Tepech-Carrillo, M. Sánchez-Cantú, J. E. Moreno-Orea, Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. *Heliyon* 5 (2019) e01505. doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01505. (2) A. Escobedo-Morales, I. I. Ruiz-López. *GapExtractor v1.0* (2018).
- 46.- J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*. (1966). 627–637.
- 47.- L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory I. Theory and application, *J. Opt. Soc. Am. A*. 21 (2004) 1933.
- 48.- L. Yang, B. Kruse, S.J. Miklavcic, Revised Kubelka–Munk theory II Unified framework for homogeneous and inhomogeneous optical media, *J. Opt. Soc. Am. A*. 21 (2004) 1942.
- 49.- L. Yang, S.J. Miklavcic, Revised Kubelka–Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media, *J. Opt. Soc. Am. A*. 22 (2005) 1866.
- 50.- A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1984). 1349.
- 51.- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. *Coor. Chem. Rev.*, (1980). 227-250.
- 52.- Harrison, W.; Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. 956.
- 53.- Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. Carbonyl Compounds. In *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, CA, 1990. 318.
54. Palacios, E. G.; Juarez-Lopez, G.; Monhemius, A. *J. Hydrometallurgy*. 2004. 72. 139.
- 55.- Nakamoto, K. In *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 1978. 233.
- 56.- Landee, C. P., & Turnbull, M. M, *J. Coord. Chem.* 2014, 375-439.

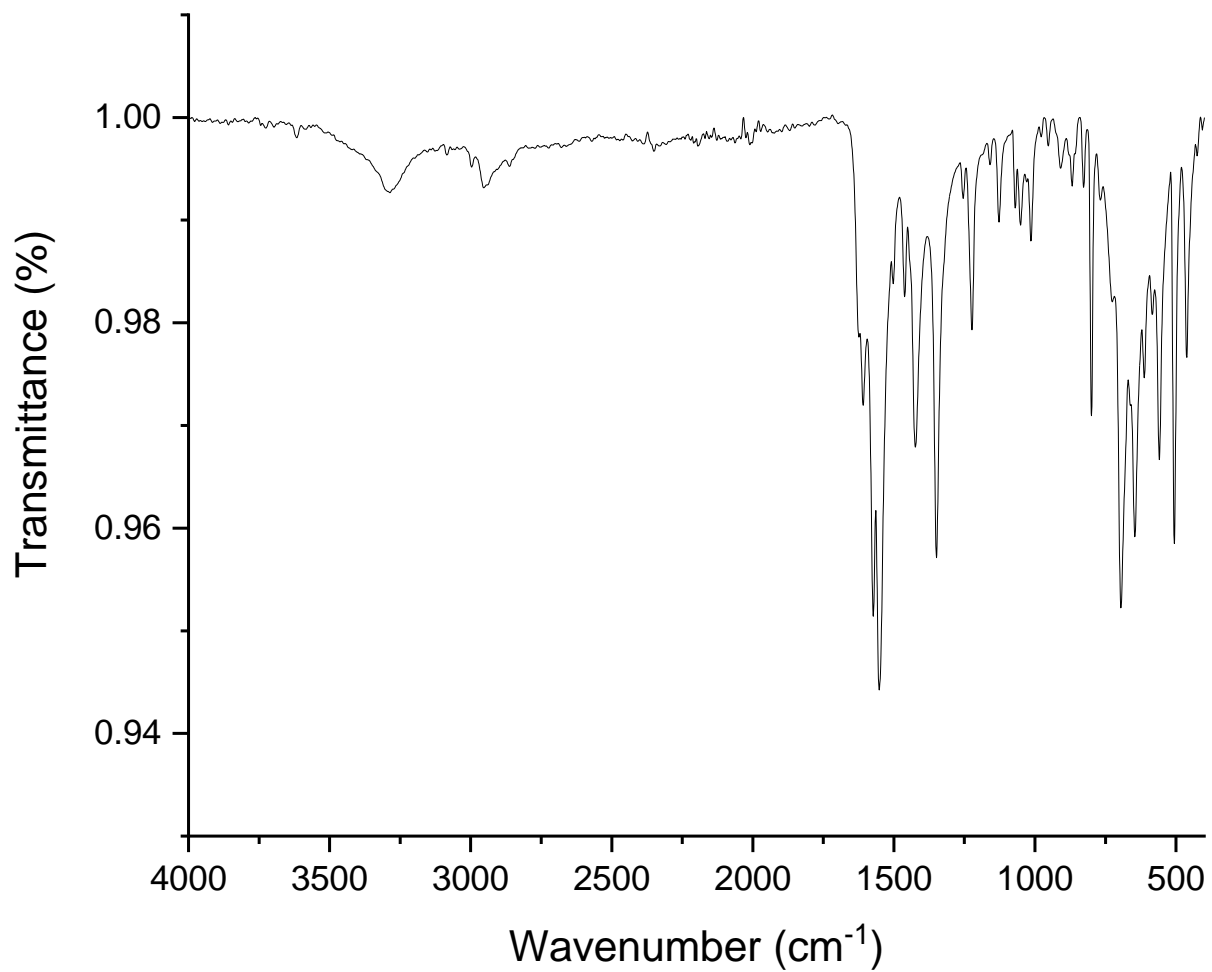
- 57.- E. Kent Barefield, D.H. Busch, S. M. Nelson. Q. Rev. Chem. Soc., 1968, 22, 457.
- 58.- S.R. Choudhury, H.M. Lee, T-H. Hsiao, E. Colacio, A.D. Jana, S. Mukhopadhyay. J.Mol. Struct. 2010, 967, 131.
- 59.- E. A. Boudreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, 1976.
- 60.- Y. C. He, J. Yang, W. Q. Kan, J. F. Ma, Cryst Eng Comm, 2013, 848.
- 61.- S. Legergren, About the Theory of so-Called Adsorption of Soluble Substances, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl., 1898, Band 24, 1.
- 62.- Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-Second Order Model for the Sorption Processes, Process Biochem., 1999, 451.

## ANEXOS

### ANEXO 1. ESPECTROS DE FTIR

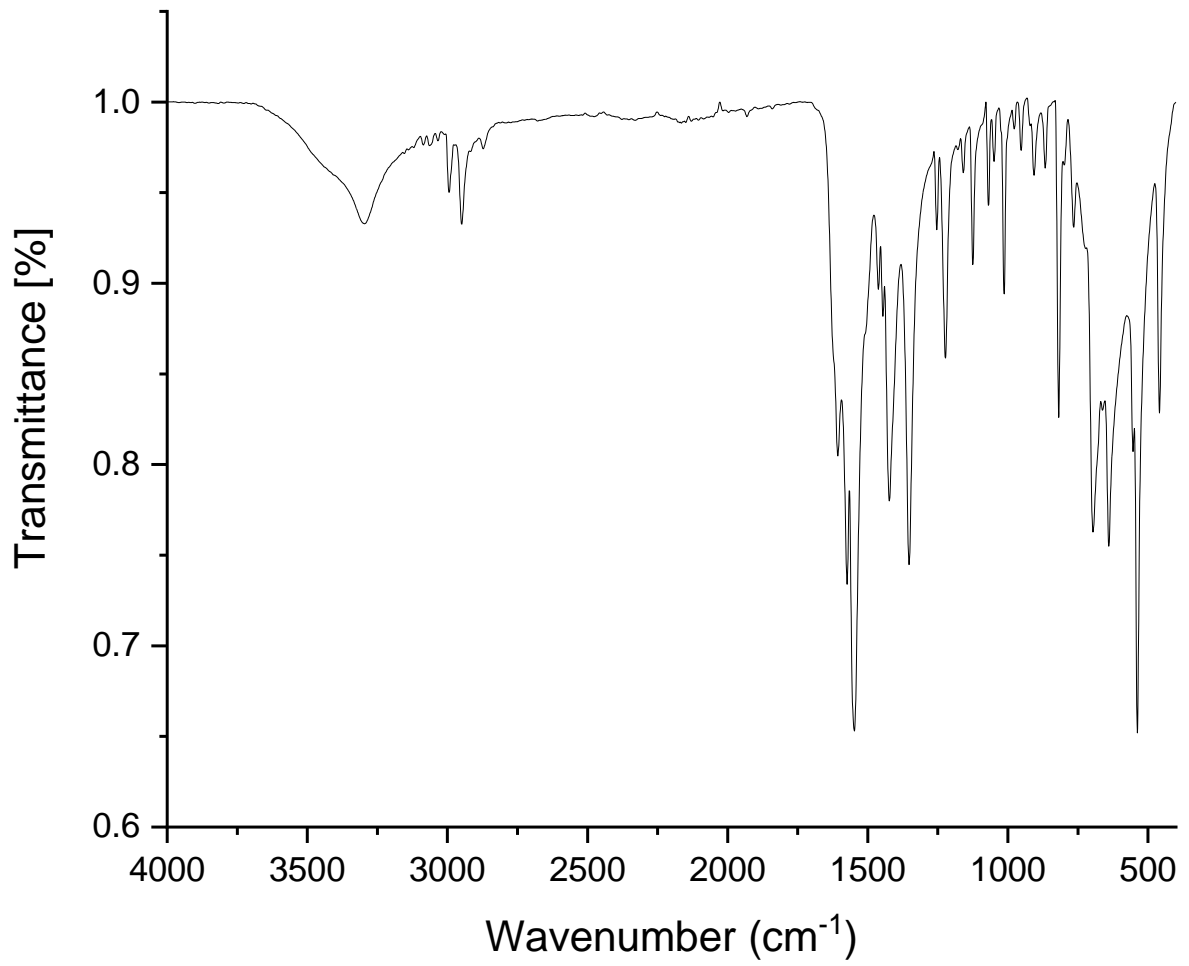


Anexo AI 1. Espectro FTIR de 1

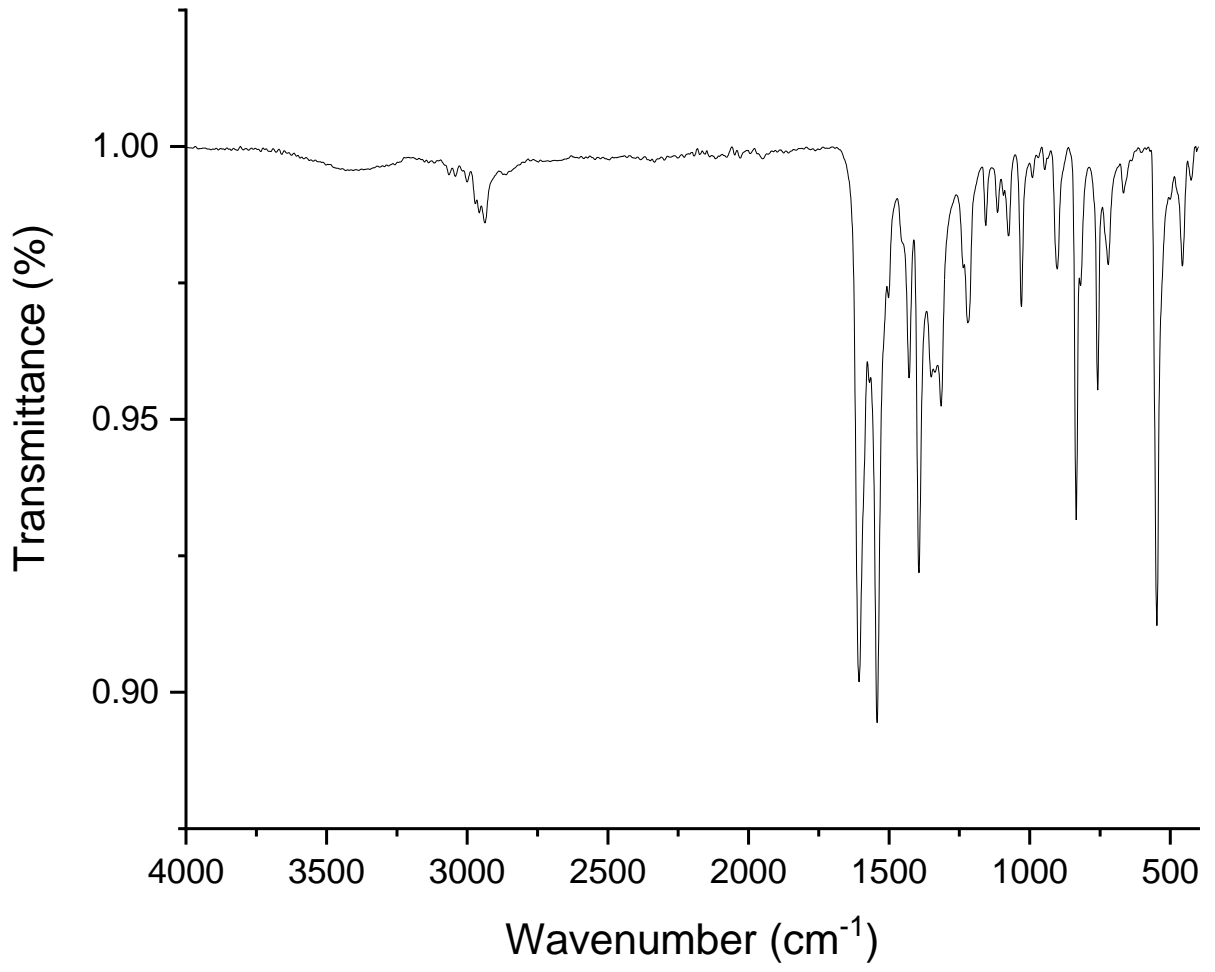


Anexo A1 2. Espectro FTIR de 2

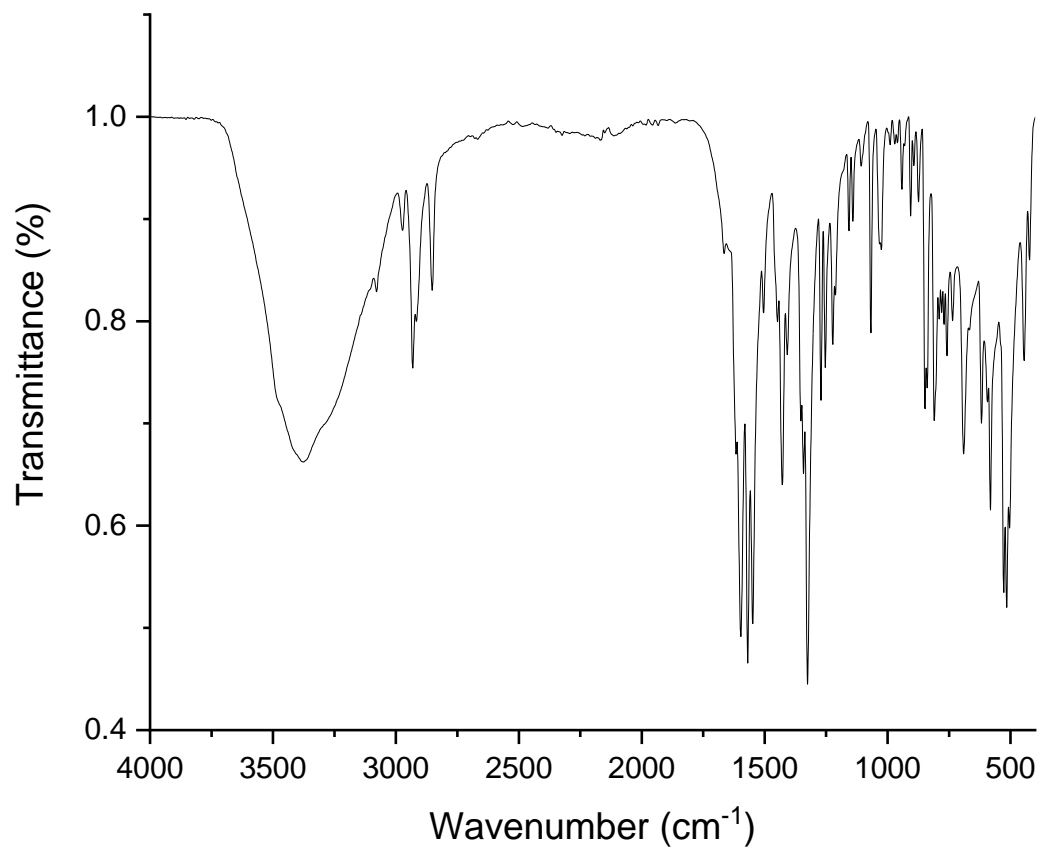




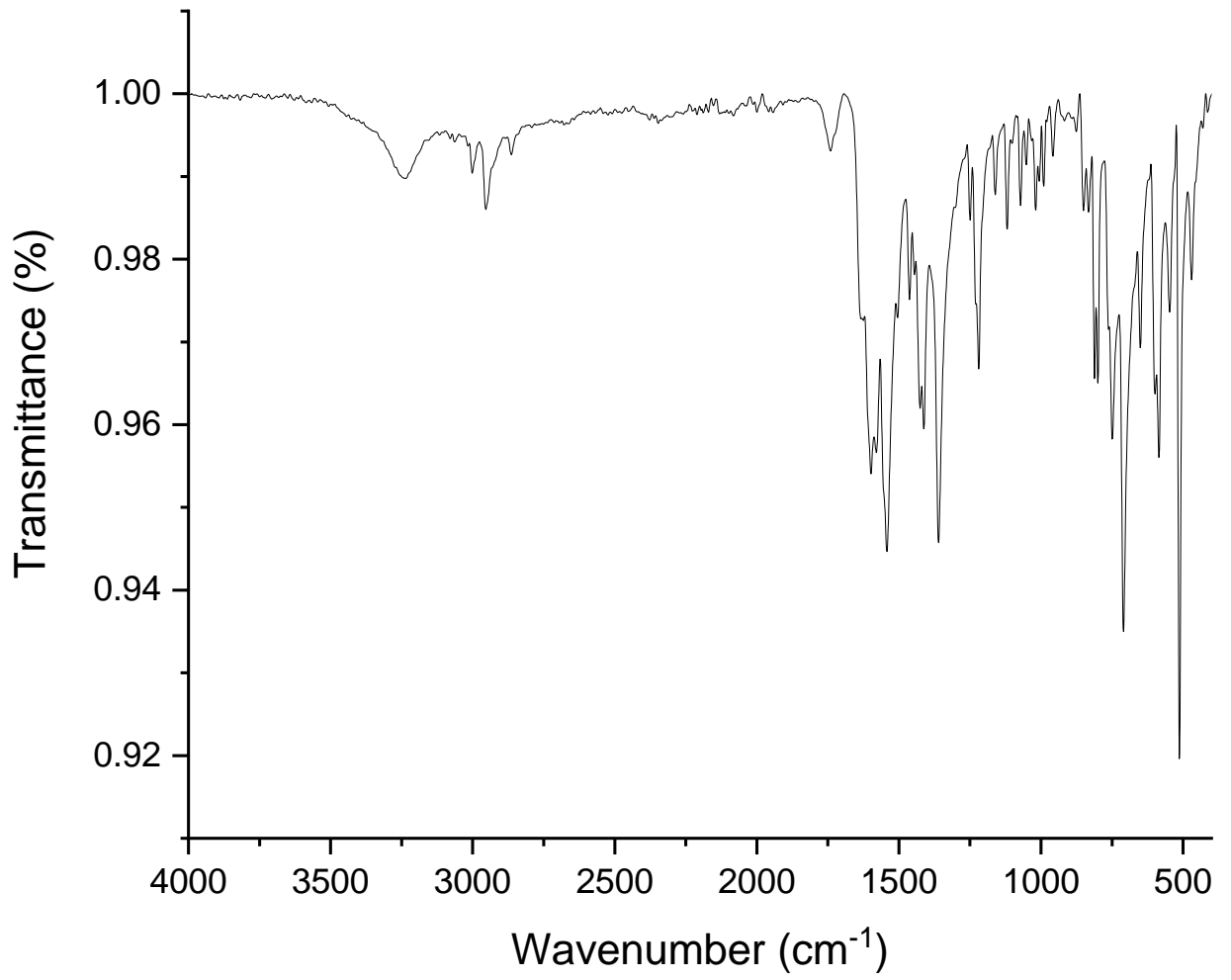
Anexo A1 3. Espectro FTIR de 3.



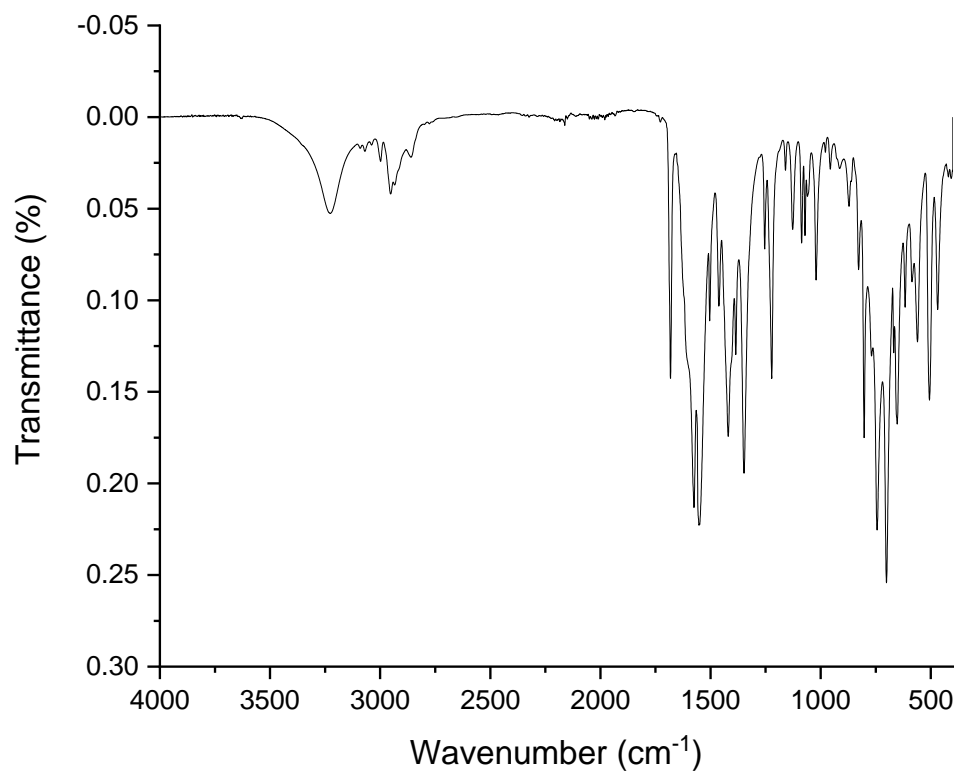
Anexo A1 4. Espectro FTIR de 4.



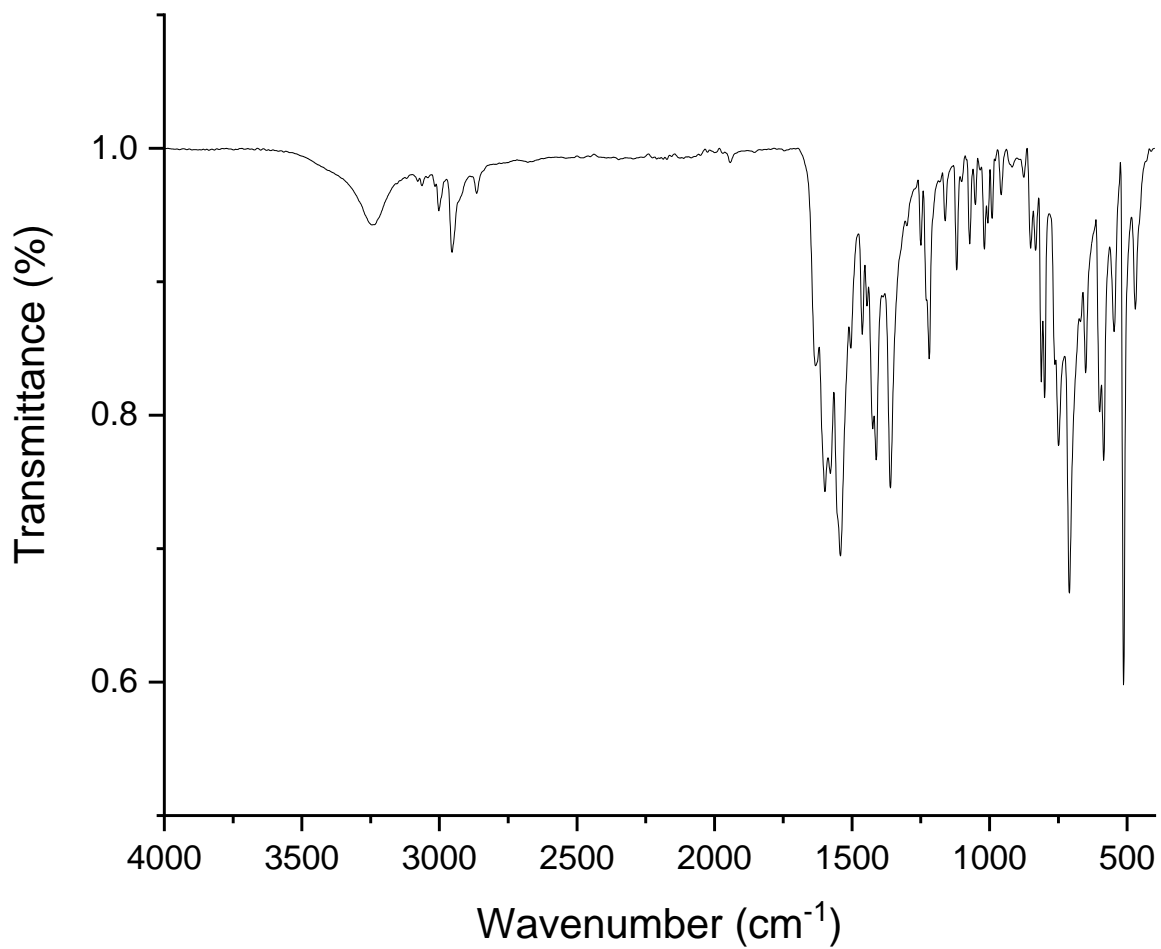
Anexo A1 5. Espectro FTIR de **5**.



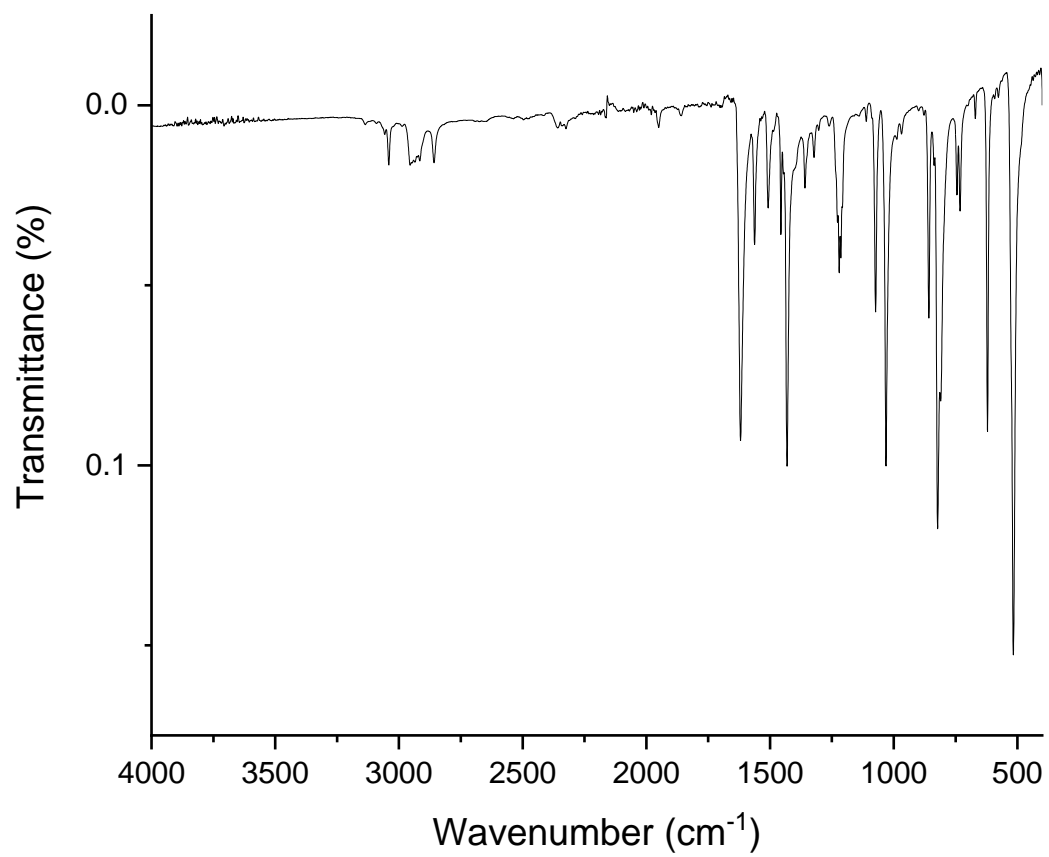
Anexo A16. Espectro FTIR de **6**.



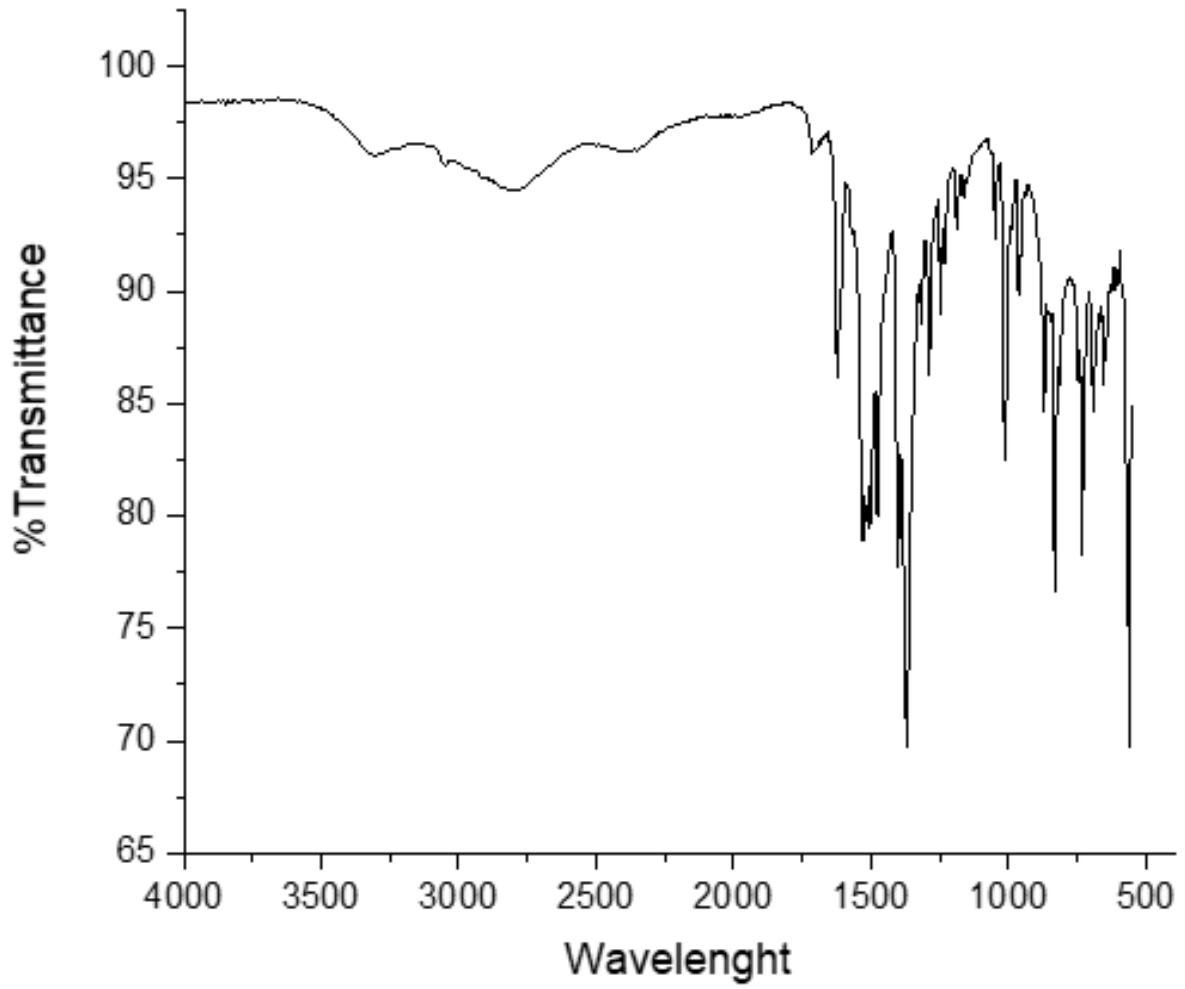
Anexo A17. Espectro FTIR de **7**.



Anexo A1 8. Espectro FTIR de **8**.



Anexo A1 9. Espectro FTIR de **9**.



Anexo AI 10. Espectro FTIR de 10



## ANEXO II. ARCHIVOS CHECK-CIF DE LOS COMPUESTOS

Anexo All 1. Archivo check CIF de 1.

[checkCIF/PLATON report](#)

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_251MLRA18\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

[Datablock: mo\\_251MLRA18\\_0m](#)

---

Bond precision: C-C = 0.0050 Å			Wavelength=0.71073
Cell:	a=15.3979(7) alpha=90	b=7.4897(4) beta=90	c=19.7825(10) gamma=90
Temperature:	100 K		
	Calculated	Reported	
Volume	2281.4(2)	2281.4(2)	
Space group	P n a 21	P n a 21	
Hall group	: P 2c -2n	P 2c -2n	
Moiety formula	C22 H24 Mn2 N2 O10		C22 H24 Mn2 N2 O10
Sum formula	C22 H24 Mn2 N2 O10		C22 H24 Mn2 N2 O10
Mr	586.31	586.31	
Dx,g cm-3	1.707	1.707	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	1.170	1.170	
F000	1200.0	1200.0	
F000'	1203.27		
h,k,lmax	22,11,29		22,10,29
Nref	7579[ 3887]	7569	
Tmin,Tmax	0.820,0.894		0.697,0.747
Tmin'	0.775		

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.697 Tmax=0.747  
AbsCorr = MULTI\_SCAN

Data completeness= 1.95/1.00

Theta(max)= 31.507

R(reflections)= 0.0319( 6297)

wR2(reflections)= 0.0860( 7569)

S = 1.050

Npar= 514

---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

---



**Alert level C**

STRVA01\_ALERT\_4\_C Flack test results are ambiguous.

From the CIF: `_refine_ls_abs_structure_Flack` 0.500

From the CIF: `_refine_ls_abs_structure_Flack_su` 0.040

PLAT090\_ALERT\_3\_C Poor Data / Parameter Ratio (Zmax > 18) ..... 7.56

Note

PLAT094\_ALERT\_2\_C Ratio of Maximum / Minimum Residual Density .... 2.09

Report

PLAT314\_ALERT\_2\_C Small Angle for H2O: Metal-O10 -H10A . 90.31

Degree

PLAT314\_ALERT\_2\_C Small Angle for H2O: Metal-O10 -H10B . 93.35

Degree

---



**Alert level G**

PLAT002\_ALERT\_2\_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 49

Note

PLAT003\_ALERT\_2\_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... 38

Report

PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension

3 Info

PLAT172\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records

6 Report

PLAT175\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains SAME Records

2 Report

PLAT176\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records

4 Report

PLAT178\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records  
 3 Report  
 PLAT186\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records  
 1 Report  
 PLAT187\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records  
 3 Report  
 PLAT301\_ALERT\_3\_G Main Residue Disorder .....(Resd 1 )      53% Note  
 PLAT720\_ALERT\_4\_G Number of Unusual/Non-Standard Labels .....      9  
 Note  
 PLAT811\_ALERT\_5\_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms ....  
 ! Info  
 PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints .....      907  
 Note  
 PLAT955\_ALERT\_1\_G Reported (CIF) and Actual (FCF) Lmax Differ by .      1  
 Units  
 PLAT978\_ALERT\_2\_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.  
 18 Info

---

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
 0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
 5 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
 15 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
 6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
 3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
 8 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
 2 ALERT type 5 Informative message, check

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no

aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

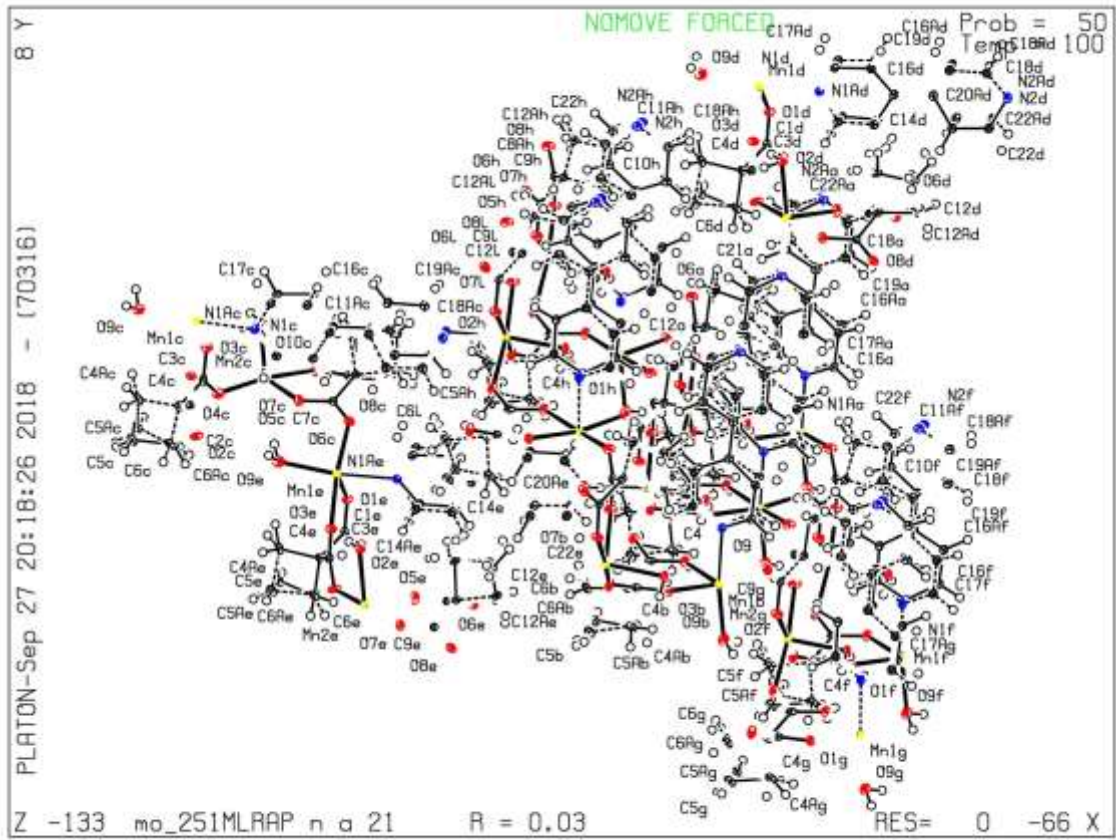
### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

**PLATON version of 26/09/2018; check.def file version of 13/09/2018**

**Datablock mo\_251MLRA18\_0m - ellipsoid plot**



Anexo All 2. Archivo check CIF de 2.

### checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_292SMV18\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

### Datablock: mo\_292SMV18\_0m

---

Bond precision: C-C = 0.0030 Å

Wavelength=0.71073

Cell:                    a=26.727(4) b=10.6623(16) c=10.5571(15) alpha=90 beta=90  
                          gamma=90

Temperature:        100 K

	Calculated	Reported
Volume	3008.5(8)	3008.4(8)
Space group	A b a 2	A b a 2
Hall group	: A 2 -2ac	A 2 -2ac
Moiety formula	C25 H30 Mn2 N2 O10, C2 H6 O	C25 H30 Mn2 N2 O10, C2 H6 O
Sum formula	C27 H36 Mn2 N2 O11	C27 H36 Mn2 N2 O11
Mr	674.46	674.46
Dx,g cm-3	1.489	1.489
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.900	0.900
F000	1400.0	1400.0
F000'	1403.35	
h,k,lmax	41,16,16	41,16,16
Nref	5750[ 3010]	5747
Tmin,Tmax	0.680,0.917	0.593,0.747
Tmin'	0.666	

---

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.593 Tmax=0.747

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 1.91/1.00

Theta(max)= 33.135

R(reflections)= 0.0300( 5643)


wR2(reflections)= 0.0790( 5747)

S = 1.096


Npar= 212

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**. Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

 <b>Alert level B</b>	
PLAT420_ALERT_2_B D-H Without Acceptor O6 --H6 . Please Check	

---

 <b>Alert level G</b>	
PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	7
Note	
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...	3
Report	
PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension	
3 Info	
PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms .....	1
Report	
PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	
6 Report	
PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records	
1 Report	
PLAT187_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records	
1 Report	
PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Mn1 --O5 .	
5.7 s.u.	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H13A Constrained at	0.5
Check	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H13B Constrained at	0.5
Check	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O6 Constrained at	0.5
Check	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C14 Constrained at	0.5
Check	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C15 Constrained at	0.5
Check	

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H6 Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H14A Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H14B Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H14C Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15A Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15B Check	Constrained at	0.5
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2 ) 100% Note PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C12 - C13 . 1.53 Ang.		
PLAT789_ALERT_4_G Atoms with Negative _atom_site_disorder_group # Check		9
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Mn1 (II) . 2.10 Info		
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints .....		28 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). Note		1
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... Note		1
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... Note		1
PLAT953_ALERT_1_G Reported (CIF) and Actual (FCF) Hmax Differ by . Units		1
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 11 Info		

---

**ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain

**ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

0 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight

29 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data

7 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient



3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
16 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or  
suggestion  
3 ALERT type 5 Informative message, check

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

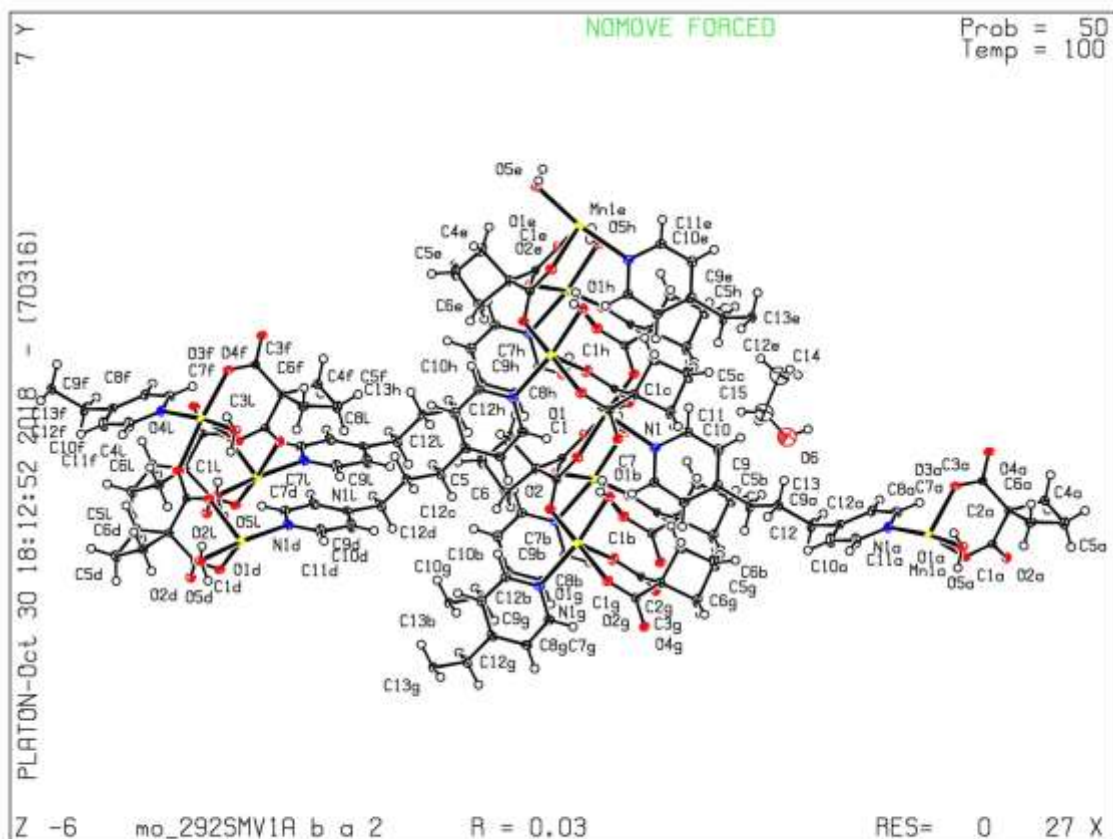
### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

**PLATON version of 19/10/2018; check.def file version of 15/10/2018**

**Datablock mo\_292SMV18\_0m - ellipsoid plot**



Anexo All 3. Archivo check CIF de 3.

**checkCIF/PLATON report**

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_261VSM18\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

**Datablock: mo\_261VSM18\_0m**

---

Bond precision: C-C = 0.0019 Å Wavelength=0.71073  
Cell: a=7.4409(4) b=23.9133(12) c=7.5447(4)  
alpha=90 beta=91.5663(10) gamma=90  
Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	1341.98(12)	1341.98(12)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	: -P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C12 H14 Mn N O5	C12 H14 Mn N O5
Sum formula	C12 H14 Mn N O5	C12 H14 Mn N O5
Mr	307.18	307.18
Dx,g cm-3	1.520	1.520
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.998	0.998
F000	632.0	632.0
F000'	633.64	
h,k,lmax	9,31,9	9,31,9
Nref	3083	3082
Tmin,Tmax	0.756,0.787	0.670,0.746
Tmin'	0.741	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.670 Tmax=0.746  
AbsCorr = MULTI\_SCAN

Data completeness= 1.000 Theta(max)= 27.501

R(reflections)= 0.0237( 2844) wR2(reflections)= 0.0593( 3082)



S = 1.055 Npar= 178

---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.

Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

 <b>Alert level C</b>	
PLAT601_ALERT_2_C Structure Contains Solvent Accessible VOIDS of .	55
Ang**3	
<hr/>	
 <b>Alert level G</b>	
PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	3
Note	
PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension	
3 Info	
PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	
3 Report PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Mn1 --O5 .	
10.4 s.u.	
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Mn1 (II) .	2.13 Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints .....	3 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	1
Note	
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF ....	1
Note	
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ...	1
Note	
PLAT954_ALERT_1_G Reported (CIF) and Actual (FCF) Kmax Differ by .	1
Units	
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	
11 Info	

---

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
**ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
**ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
11 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
5 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
ALERT type 5 Informative message, check

---

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

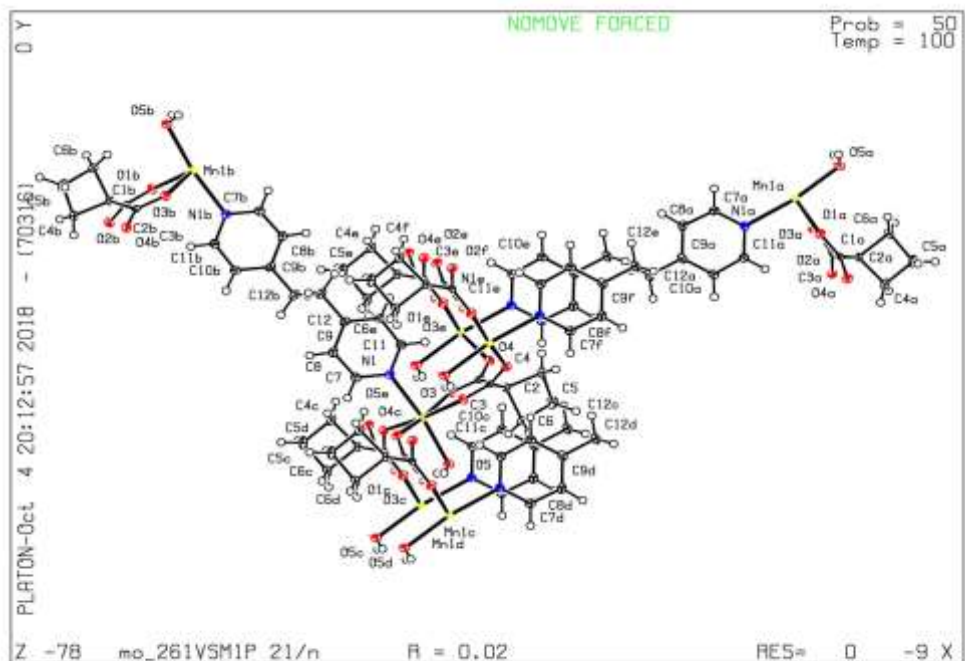
A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

**PLATON version of 26/09/2018; check.def file version of 13/09/2018**

**Datablock mo\_261VSM18\_0m - ellipsoid plot**



Anexo All 4. Archivo check CIF de 4.

**checkCIF/PLATON report**

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_258VSM18\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

**Datablock: mo\_258VSM18\_0m**

---

Bond precision: C-C = 0.0050 Å

Wavelength=0.71073

Cell: a=10.4496(3) b=12.3962(3) c=16.0263(4)  
alpha=70.5522(5) beta=84.6482(5) gamma=84.3028(6)

Temperature: 100 K

Calculated Reported Volume

1943.84(9)

1943.84(9)

Space group

P -1

P -1

Hall group

: -P 1

-P 1

Moiety formula  
H4 O), 2(H2 O)

2(C37 H40 Cu2 N4 O9), 5(C

2(C37 H40 Cu2 N4 O9), 5(CH4  
O), 2(H2 O)

Sum formula

C79 H104

Cu4 N8 O25

C79 H104 Cu4 N8 O25

Mr

1819.90

1819.86

Dx,g cm-3

1.555

1.555

Z

1

1

Mu (mm-1)

1.166

1.166

F000

950.0

950.0

F000'

951.69

h,k,lmax

13,16,20

13,16,20

Nref

8876

8863

Tmin,Tmax

0.732,0.798

0.663,0.746

Tmin'

0.609

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.663 Tmax=0.746

AbsCorr = MULTI\_SCAN

Data completeness= 0.999

Theta(max)= 27.445

R(reflections)= 0.0547( 7812)

wR2(reflections)= 0.1647( 8863)

S = 1.048

Npar= 1277

---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format

**test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level.**

Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

● **Alert level B**

PLAT088\_ALERT\_3\_B Poor Data / Parameter Ratio ..... 6.94 Note  
PLAT413\_ALERT\_2\_B Short Inter XH3 .. XHn H10A ..H39E . 1.98  
Ang.  
2-x,2-y,1-z = 2\_776 Check  
PLAT420\_ALERT\_2\_B D-H Without Acceptor O10 --H10C . Please  
Check

---

● **Alert level C**

PLAT241\_ALERT\_2\_C High 'MainMol' Ueq as Compared to Neighbors of O9  
CheckPLAT260\_ALERT\_2\_C Large Average Ueq of Residue Including O11 0.087  
CheckPLAT260\_ALERT\_2\_C Large Average Ueq of Residue Including O13 0.076  
CheckPLAT260\_ALERT\_2\_C Large Average Ueq of Residue Including O11A  
0.082 CheckPLAT260\_ALERT\_2\_C Large Average Ueq of Residue Including  
O13A 0.078 CheckPLAT413\_ALERT\_2\_C Short Inter XH3 .. XHn H10B ..H40E  
. 2.04 Ang.  
2-x,2-y,1-z = 2\_776 Check  
PLAT413\_ALERT\_2\_C Short Inter XH3 .. XHn H37B ..H23B . 2.02  
Ang.  
x,-1+y,z = 1\_545 Check  
PLAT415\_ALERT\_2\_C Short Inter D-H..H-X H10C ..H37A . 2.03  
Ang.  
1-x,1-y,2-z = 2\_667 Check  
PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600  
14 Report  
PLAT918\_ALERT\_3\_C Reflection(s) with I(obs) much Smaller I(calc) . 5  
Check PLAT972\_ALERT\_2\_C Check Calcd Resid. Dens. 0.20A From C39  
-1.66 eA-3  
PLAT975\_ALERT\_2\_C Check Calcd Resid. Dens. 0.95A From O10  
0.60 eA-3  
PLAT975\_ALERT\_2\_C Check Calcd Resid. Dens. 0.86A From O10  
0.43 eA-3  
PLAT976\_ALERT\_2\_C Check Calcd Resid. Dens. 0.56A From O9 -  
0.55 eA-3 PLAT977\_ALERT\_2\_C Check Negative Difference Density on H11 -  
0.31 eA-3 PLAT977\_ALERT\_2\_C Check Negative Difference Density on H38B



---

**Alert level G**

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	119
Note PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...	117
ReportPLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension	2
Info PLAT007_ALERT_5_G	Number of Unrefined Donor-H Atoms .....	7
ReportPLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records	16
ReportPLAT174_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains FLAT Records	4
ReportPLAT175_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SAME Records	7
ReportPLAT176_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records	6
ReportPLAT178_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records	4
ReportPLAT187_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records	4
Report		
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of Cu3	Constrained at 0.4407 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of Cu3A	Constrained at 0.4096 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of Cu3B	Constrained at 0.1497 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N1	Constrained at 0.3641 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N1A	Constrained at 0.3336 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N1B	Constrained at 0.1925 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N1C	Constrained at 0.1098 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N2	Constrained at 0.3641 Chec
T_4_G	m cy	k
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupan of N2A	Constrained at 0.3336 Chec
T_4_G	m cy	k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N2B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N2C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N3	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N3A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N3B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N4	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N4A	Constrained at	0.4096	Chec k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of N4B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C13	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C13A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C13B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C13C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C14	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C14A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C14B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C14C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C15	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C15A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C15B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C15C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C16	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C16A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C16B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C16C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C17	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C17A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C17B	Constrained at	0.1925	Chec k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C17C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C18	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C18A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C18B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C18C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C19	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C19A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C19B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C19C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C20	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C20A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C20B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C20C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C21	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C21A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C21B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C21C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C22	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C22A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C22B	Constrained at	0.1925	Chec k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C22C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C23	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C23A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C23B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C23C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C24	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C24A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C24B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C24C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C25	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C25A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C25B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C26	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C26A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C26B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C27	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C27A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C27B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C28	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C28A	Constrained at	0.4096	Chec k

PLAT300_ALER	Ato	Site	Occupan	of C28B	Constrained at	0.1497	Chec
T_4_G	m		cy				k
PLAT300_ALER	Ato	Site	Occupan	of C29	Constrained at	0.4407	Chec
T_4_G	m		cy				k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C29A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C29B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C30	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C30A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C30B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C31	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C31A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C31B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C32	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C32A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C32B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C33	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C33A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C33B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C34	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C34A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C34B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C35	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C35A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C35B	Constrained at	0.1497	Chec k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C36	Constrained at	0.4407	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C36A	Constrained at	0.4096	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of C36B	Constrained at	0.1497	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H13	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H13A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H13B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H13C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H14	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H14A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H14B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H14C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H16	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H16A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H16B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H16C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H17	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H17A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H17B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H17C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18A	Constrained at	0.3641	Chec k



PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18B	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18C	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18D	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18E	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18F	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18G	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H18H	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19A	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19B	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19C	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19D	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19E	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19F	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19G	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H19H	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H20	Constrained at	0.3641	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H20A	Constrained at	0.3336	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H20B	Constrained at	0.1925	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H20C	Constrained at	0.1098	Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H21	Constrained at	0.3641	Chec k

PLAT300_ALER	Ato	Site	Occupan	of H21A	Constrained at	0.3336	Chec
T_4_G	m		cy				k
PLAT300_ALER	Ato	Site	Occupan	of H21B	Constrained at	0.1925	Chec
T_4_G	m		cy				k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H21 C	Constrained	at	0.1098 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 3	Constrained	at	0.3641 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H23 A	Constrained	at	0.3336 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H23 B	Constrained	at	0.1925 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H23 C	Constrained	at	0.1098 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 4	Constrained	at	0.3641 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H24 A	Constrained	at	0.3336 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H24 B	Constrained	at	0.1925 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H24 C	Constrained	at	0.1098 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 5	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H25 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H25 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 6	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H26 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H26 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 8	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H28 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H28 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H2 9	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H29 A	Constrained	at	0.4096 Chec k

PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H29 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 A	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 B	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 C	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 D	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 E	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H30 F	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H3 1	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H31 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H31 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H3 2	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H32 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H32 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H3 4	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H34 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H34 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H3 5	Constrained	at	0.4407 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H35 A	Constrained	at	0.4096 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H35 B	Constrained	at	0.1497 Chec k
PLAT300_ALER T_4_G	Ato m	Site	Occupan cy	of H36 A	Constrained	at	0.4407 Chec k

PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupancy of H36 Constrained	at	0.4407	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupancy of H36 Constrained	at	0.4096	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupancy of H36 Constrained	at	0.4096	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupancy of H36 Constrained	at	0.1497	Check
PLAT300_ALERT_4_G	Ato Site Occupancy of H36 Constrained	at	0.1497	Check
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder	(Resid 1)	59%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 2)	100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 3)	100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 4)	100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 5)	100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 6)	100%	Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue	Disorder (Resid 7)	100%	Note
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	O1 ..C38A	2.76	Ang.
	x,y,z =	1_555	Check	
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	O8 ..C40A	2.97	Ang.
	2-x,2-y,1-z =	2_776	Check	
PLAT432_ALERT_2_G	Short Inter X...Y Contact	O10 ..C39	2.63	Ang.
	x,1+y,1+z =	1_566		
	Check PLAT720_ALERT_4_G	Number of Unusual/Non-Standard Labels	.....	3
	Note PLAT789_ALERT_4_G	Atoms with Negative _atom_site_disorder_group	#	12
	Check PLAT790_ALERT_4_G	Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd.	#	8
				Note
	H2 O			

PLAT811\_ALERT\_5\_G No ADDSYM Analysis: Too Many Excluded Atoms .... !  
InfoPLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 4271  
NotePLAT910\_ALERT\_3\_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 1  
NotePLAT913\_ALERT\_3\_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... 3  
NotePLAT933\_ALERT\_2\_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ...  
7 Note PLAT978\_ALERT\_2\_G Number C-C Bonds with Positive Residual  
Density. 7 Info

---

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
3 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
16 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
214 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

0 ALER type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
T  
23 ALER type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
T  
7 ALER type 3 Indicator that the structure quality may be low  
T  
200 ALER type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
T  
3 ALER type 5 Informative message, check  
T

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

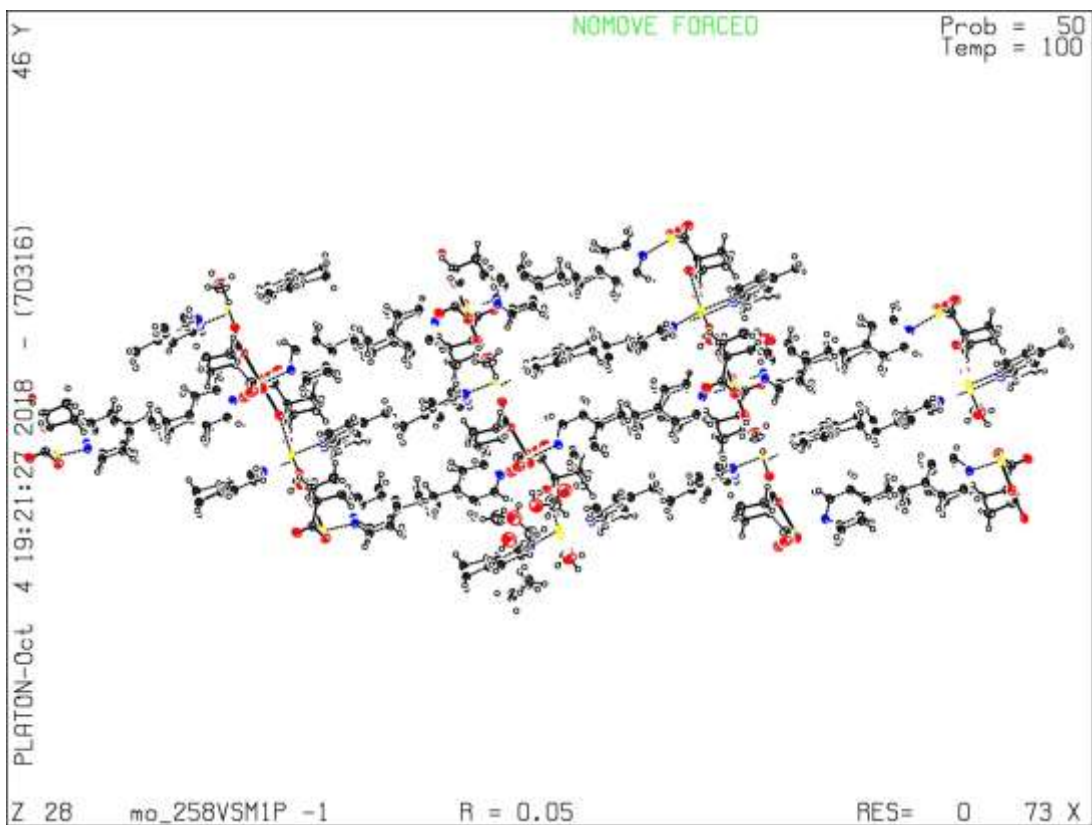
### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

**PLATON version of 26/09/2018; check.def file version of 13/09/2018**

Datablock mo\_258VSM18\_0m - ellipsoid plot





Anexo All 5. Archivo check CIF de 5.

[checkCIF/PLATON report](#)

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_211SMV19\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

[Datablock: mo\\_211SMV19\\_0m](#)

---

Bond precision: C-C = 0.0020 Å

Wavelength=0.71073

Cell:                    a=9.8379(3)                    b=13.3159(4)                    c=17.7784(5)  
                          alpha=72.3136(6) beta=83.1957(6) gamma=74.8962(6)

Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	2140.29(11)	2140.29(11)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1

C43 H52 Cu2 N4 O9, C H4 O, C43 H52 Cu2 N4 O9, C H4 O,

Moiety formula

	0.173(H2 O)	0.173(H2 O)
Sum formula	C44 H56.35 Cu2 N4 O10.17	C22 H28.17 Cu N2 O5.09
Mr	931.14	465.55
Dx,g cm-3	1.445	1.445
Z	2	4

---

Mu (mm-1)	1.057	1.057
F000	975.5	975.0

F000'	977.12	
h,k,lmax	12,17,23	12,17,23
Nref	9772	9771
Tmin,Tmax	0.824,0.873	0.676,0.746
Tmin'	0.746	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.676 Tmax=0.746  
AbsCorr = MULTI\_SCAN


Data completeness= 1.000                      Theta(max)= 27.446

R(reflections)= 0.0268( 8814)                      wR2(reflections)= 0.0723( 9771)


S = 1.057    Npar= 613

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**. Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

 **Alert level C**  
PLAT077\_ALERT\_4\_C Unitcell Contains Non-integer Number of Atoms ..  
Please Check  
PLAT220\_ALERT\_2\_C Non-Solvent Resd 1 C Ueq(max)/Ueq(min) Range  
3.1 Ratio

---

 **Alert level G**  
FORMU01\_ALERT\_1\_G There is a discrepancy between the atom counts in the `_chemical_formula_sum` and `_chemical_formula_moiety`. This is usually due to the moiety formula being in the wrong format.  
Atom count from `_chemical_formula_sum`: C22 H28.17 Cu1 N2 O5.09  
Atom count from `_chemical_formula_moiety`:C44 H56.34599 Cu2 N4 O10.173  
PLAT002\_ALERT\_2\_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite                      17  
Note  
PLAT003\_ALERT\_2\_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...                      9  
Report  
PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension  
2 Info

PLAT045\_ALERT\_1\_G Calculated and Reported Z Differ by a Factor ... 0.50  
 Check  
 PLAT068\_ALERT\_1\_G Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... Please  
 Check  
 PLAT154\_ALERT\_1\_G The s.u.'s on the Cell Angles are Equal ..(Note) 0.0006  
 Degree  
 PLAT172\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records  
 15 Report  
 PLAT178\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records  
 2 Report  
 PLAT186\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains ISOR Records  
 1 Report  
 PLAT187\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records  
 2 Report  
 PLAT301\_ALERT\_3\_G Main Residue Disorder .....(Resd 1 ) 3% Note  
 PLAT302\_ALERT\_4\_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2 )  
 100% Note  
 PLAT302\_ALERT\_4\_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3 )  
 100% Note  
 PLAT302\_ALERT\_4\_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 4 )  
 100% Note PLAT412\_ALERT\_2\_G Short Intra XH3 .. XHn H41 ..H43D .  
 2.09 Ang. x,-1+y,z = 1\_545 Check  
 PLAT432\_ALERT\_2\_G Short Inter X...Y Contact O2 ..C44A 2.99 Ang.  
 x,y,z = 1\_555 Check PLAT720\_ALERT\_4\_G Number of Unusual/Non-Standard  
 Labels ..... 5 Note  
 PLAT794\_ALERT\_5\_G Tentative Bond Valency for Cu3 (II) . 2.08 Info  
 PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 105  
 Note  
 PLAT910\_ALERT\_3\_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). 2  
 Note  
 PLAT978\_ALERT\_2\_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.  
 19 Info

---

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
 0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
 2 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
 22 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

4 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
 6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient

3 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
9 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
2 ALERT type 5 Informative message, check

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

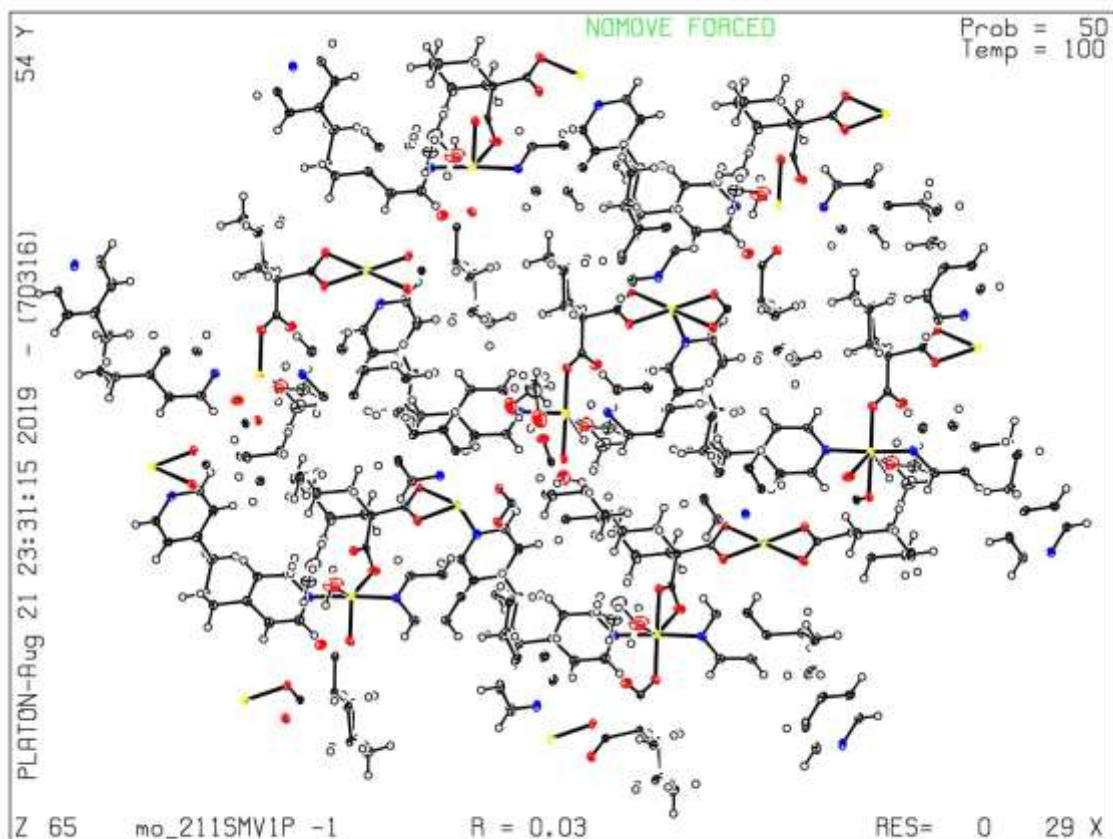
### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

**PLATON version of 07/08/2019; check.def file version of 30/07/2019**

**Datablock mo\_211SMV19\_0m - ellipsoid plot**



Anexo All 6. Archivo check CIF de 6.

### checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) 195SMV17

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

**Datablock: 195SMV17**

---

Bond precision: = 0.0000 A

Wavelength=1.54178

Cell: a=18.6825(3) b=18.8344(3) c=10.4100(1) alpha=90  
beta=90 gamma=90

Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	3663.01(9)	3663.01(9)
Space group	A b a 2	A b a 2
Hall group	A 2 -2ac	A 2 -2ac
Moiety formula	C19 H20 N2 O4 Zn, 0.315(H2 O)	C19 H20 N2 O4 Zn, 0.315(H2 O)
Sum formula	C19 H20.63 N2 O4.32 Zn	C19 H20.63 N2 O4.31 Zn
Mr	411.44	411.41
Dx,g cm-3	1.492	1.492
Z	8	8
Mu (mm-1)	2.112	2.112
F000	1705.2	1705.0
F000'	1697.42	
h,k,lmax	22,22,12	22,22,12
Nref	3482[ 1847]	3415
Tmin,Tmax	0.681,0.784	0.601,0.753
Tmin'	0.434	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.601 Tmax=0.753

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 1.85/0.98

Theta(max)= 70.047

R(reflections)= 0.0328( 3396)

wR2(reflections)= 0.0879( 3415)


S = 1.107

Npar= 480


---

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**. Click on the hyperlinks for more details of the test.


---

 <b>Alert level A</b>			
PLAT090_ALERT_3_A	Poor Data / Parameter Ratio (Zmax > 18) .....	3.83	
Note			

---

 <b>Alert level C</b>			
PLAT041_ALERT_1_C	Calc. and Reported SumFormula Strings Differ	Please Check	
PLAT077_ALERT_4_C	Unitcell contains non-integer number of atoms ..	Please Check	
PLAT250_ALERT_2_C	Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor ....	2.3	Note
PLAT250_ALERT_2_C	Large U3/U1 Ratio for Average U(i,j) Tensor ....	2.2	Note
PLAT480_ALERT_4_C	Long H...A H-Bond Reported H6 .. O5A ..		2.65 Ang.
PLAT911_ALERT_3_C	Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L=	0.600	10 Report

---

 <b>Alert level G</b>			
PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite	54	Note
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...	52	Report
PLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension		2 Info
PLAT068_ALERT_1_G	Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)...	Please Check	
PLAT083_ALERT_2_G	SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large	5.77	Why ?
PLAT143_ALERT_4_G	s.u. on c - Axis Small or Missing .....	0.00010	Ang.
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records		3 Report
PLAT174_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains FLAT Records		4 Report
PLAT175_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SAME Records		1 Report
PLAT178_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records		1 Report
PLAT187_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records		1 Report
PLAT301_ALERT_3_G	Main Residue Disorder .....	(Resd 1)..	100% Note
PLAT302_ALERT_4_G	Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2)..		100% Note

PLAT302\_ALERT\_4\_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 3)..  
 100% Note PLAT773\_ALERT\_2\_G Check long C-C Bond in CIF: C13 -- C14  
 . 1.81 Ang.  
 PLAT773\_ALERT\_2\_G Check long C-C Bond in CIF: C13A -- C14A . 1.79  
 Ang.  
 PLAT780\_ALERT\_1\_G Coordinates do not Form a Properly Connected Set  
 Please Do !  
 PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 1268  
 Note  
 PLAT913\_ALERT\_3\_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... 2  
 Note  
 PLAT978\_ALERT\_2\_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 2  
 Info

---

1 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
 0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully  
 6 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
 20 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
 8 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
 5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
 10 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or  
 suggestion  
 1 ALERT type 5 Informative message, check

---

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.



## Publication of your CIF in IUCr journals

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

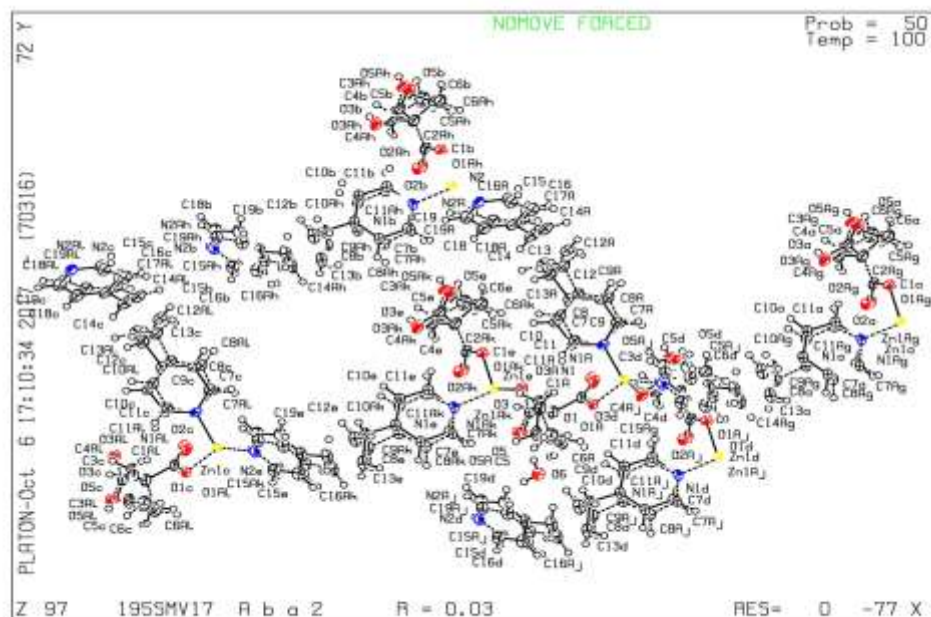
## Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

PLATON version of 13/08/2017; check.def file version of 27/07/2017

### Datablock 195SMV17 - ellipsoid plot



Anexo All 7. Archivo check CIF de 7.

**checkCIF/PLATON report**

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_027SMV18\_0m

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

**Datablock: mo\_027SMV18\_0m**

---

Bond precision: C-C = 0.0044 Å

Wavelength=0.71073

---

Cell: a=26.9226(10) b=10.4292(4) c=10.4033(4) alpha=90 beta=90  
gamma=90

Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	2921.05(19)	2921.05(19)
Space group	A b a 2	A b a 2
Hall group	A 2 -2ac	A 2 -2ac
Moiety formula	C25 H30 N2 O10 Zn2, C3 H7 N O	C25 H30 N2 O10 Zn2, C3 H7 N O
Sum formula	C28 H37 N3 O11 Zn2	C28 H37 N3 O11 Zn2
Mr	722.39	722.34
Dx,g cm-3	1.643	1.643
Z	4	4
Mu (mm-1)	1.709	1.709
F000	1496.0	1496.0
F000'	1498.92	
h,k,lmax	34,13,13	34,13,13
Nref	3348[ 1768]	3342
Tmin,Tmax	0.654,0.890	0.634,0.746
Tmin'	0.547	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.634 Tmax=0.746

AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 1.89/1.00

Theta(max)= 27.428

R(reflections)= 0.0209( 3317)

wR2(reflections)= 0.0559( 3342)

S = 1.082

Npar= 230

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.

Click on the hyperlinks for more details of the test.



**Alert level B**

PLAT987\_ALERT\_1\_B The Flack x is >> 0 - Do a BASF/TWIN Refinement  
Please Check



**Alert level C**

PLAT090\_ALERT\_3\_C Poor Data / Parameter Ratio (Zmax > 18) ..... 7.67  
Note

---

**Alert level G**

PLAT002_ALERT_2_G	Number of Distance or Angle Restraints on AtSite		7
	Note		
PLAT003_ALERT_2_G	Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ...		5
	Report		
PLAT004_ALERT_5_G	Polymeric Structure Found with Maximum Dimension		
3 Info	PLAT083_ALERT_2_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large 6.62 Why ?		
PLAT172_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records		
	3 Report		
PLAT175_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SAME Records		
	1 Report		
PLAT178_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records		
	1 Report		
PLAT187_ALERT_4_G	The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records		
	1 Report		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H13A	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H13B	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of O6	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of N2	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of C14	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of C15	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of C16	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H14A	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H14B	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H14C	Constrained at	0.5
	Check		
PLAT300_ALERT_4_G	Atom Site Occupancy of H15A	Constrained at	0.5

---

Check

PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15B Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15C Check	Constrained at	0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H16 Check	Constrained at	0.5
PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2 ) 100% Note PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C12 - C13 . 1.52 Ang.		
PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels .....		3
Note		
PLAT789_ALERT_4_G Atoms with Negative _atom_site_disorder_group # 12 Check		
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints .....		54 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min). Note		3
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... Note		1
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... Note PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. 7 Info		4

- 
- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
  - 1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
  - 1 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
  - 31 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected

- 1 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
- 6 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
- 4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
- 21 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
- 1 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure

refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

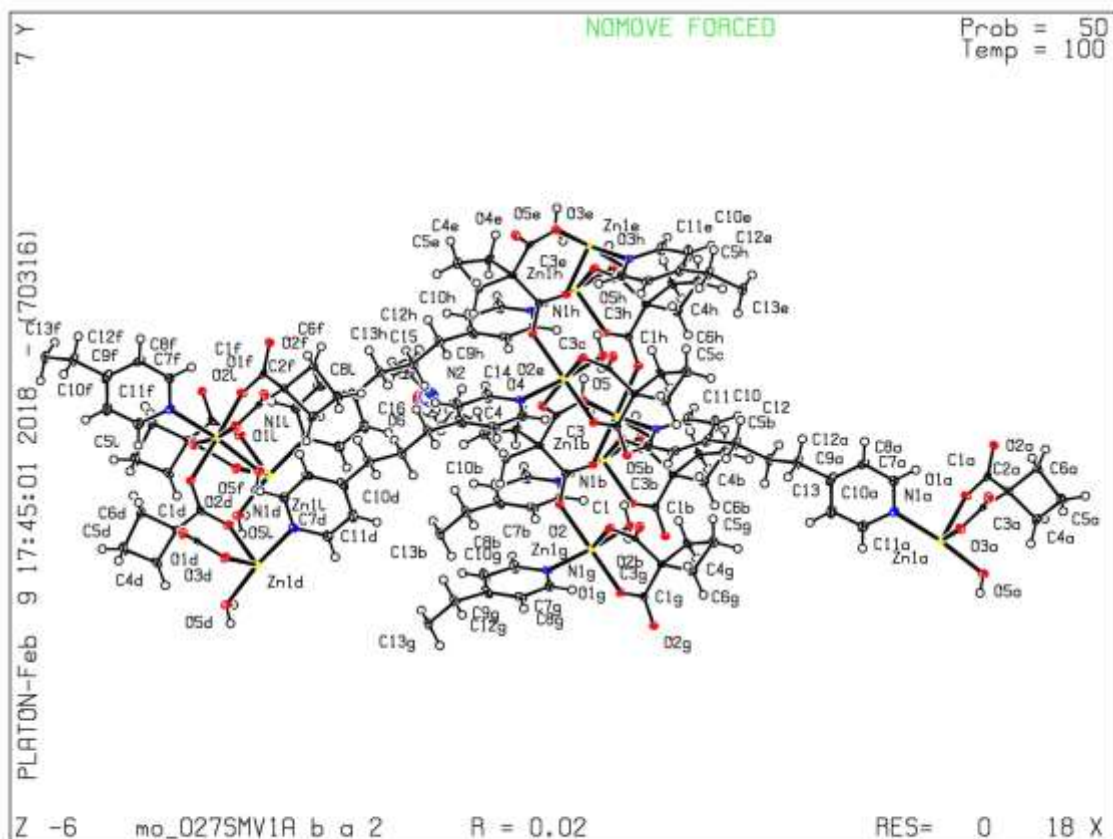
### **Publication of your CIF in other journals**

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

**PLATON version of 30/01/2018; check.def file version of 30/01/2018**

**Datablock mo\_027SMV18\_0m - ellipsoid plot**



Anexo All 8. Archivo check CIF de 8.

### checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) 202SMV17

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

**Datablock: 202SMV17**

---

Bond precision: C-C = 0.0096 Å	Wavelength=1.54178		
Cell:	a=35.0661(7) alpha=90	b=7.7202(2) beta=90	c=6.9859(1) gamma=90
Temperature:	100 K		
	Calculated	Reported	
Volume	1891.20(7)	1891.20(7)	
Space group	P n a 21	P n a 21	
Hall group	P 2c -2n	P 2c -2n	
Moiety formula	C19 H22 N2 O5 Zn	C19 H22 N2 O5 Zn	
Sum formula	C19 H22 N2 O5 Zn	C19 H22 N2 O5 Zn	
Mr	423.78	423.75	
Dx,g cm-3	1.488	1.488	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	2.089	2.089	
F000	880.0	880.0	
F000'	876.24		
h,k,lmax	43,9,8	42,9,8	
Nref	3711[ 2017]	2981	
Tmin,Tmax	0.771,0.820	0.512,0.753	
Tmin'	0.366		
Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.512 Tmax=0.753			
AbsCorr = MULTI-SCAN			
Data completeness= 1.48/0.80	Theta(max)= 71.791		
R(reflections)= 0.0569( 2878)	wR2(reflections)= 0.1656( 2981)		
S = 1.070	Npar= 250		


---




The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.

Click on the hyperlinks for more details of the test.


---

 **Alert level B**  
PLAT927\_ALERT\_1\_B Reported and Calculated wR2 Differ by ..... 0.0084  
Check

---

 **Alert level C**  
STRVA01\_ALERT\_4\_C Flack parameter is too small  
From the CIF: `_refine_ls_abs_structure_Flack` -1.840  
From the CIF: `_refine_ls_abs_structure_Flack_su` 0.030  
PLAT090\_ALERT\_3\_C Poor Data / Parameter Ratio (Zmax > 18) ..... 7.98  
Note  
PLAT213\_ALERT\_2\_C Atom C4 has ADP max/min Ratio ..... 3.5  
oblate  
PLAT314\_ALERT\_2\_C Check Small Angle for H2O: Metal-O5 -H5A 93.91  
Degree  
PLAT314\_ALERT\_2\_C Check Small Angle for H2O: Metal-O5 -H5B 92.15  
Degree  
PLAT341\_ALERT\_3\_C Low Bond Precision on C-C Bonds .....  
0.00956 Ang.  
PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600  
14 Report  
PLAT915\_ALERT\_3\_C No Flack x Check Done: Low Friedel Pair Coverage  
58 %  
PLAT926\_ALERT\_1\_C Reported and Calculated R1 Differ by ..... 0.0032  
Check

---

 **Alert level G**  
PLAT002\_ALERT\_2\_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 3  
Note  
PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension  
2 Info  
PLAT083\_ALERT\_2\_G SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually  
Large 6.08 Why ?  
PLAT172\_ALERT\_4\_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records  
4 Report  
PLAT232\_ALERT\_2\_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Zn1 -- O4\_d ..  
6.0 s.u.  
PLAT720\_ALERT\_4\_G Number of Unusual/Non-Standard Labels ..... 3  
Note  
PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 5 Note

PLAT912_ALERT_4_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 Note	9
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ... Note	3
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density. Info	5

- 
- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
  - 1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
    - 9 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
    - 10 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected
  - 2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
  - 8 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
  - 5 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
  - 4 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
  - 1 ALERT type 5 Informative message, check
- 

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C*

or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

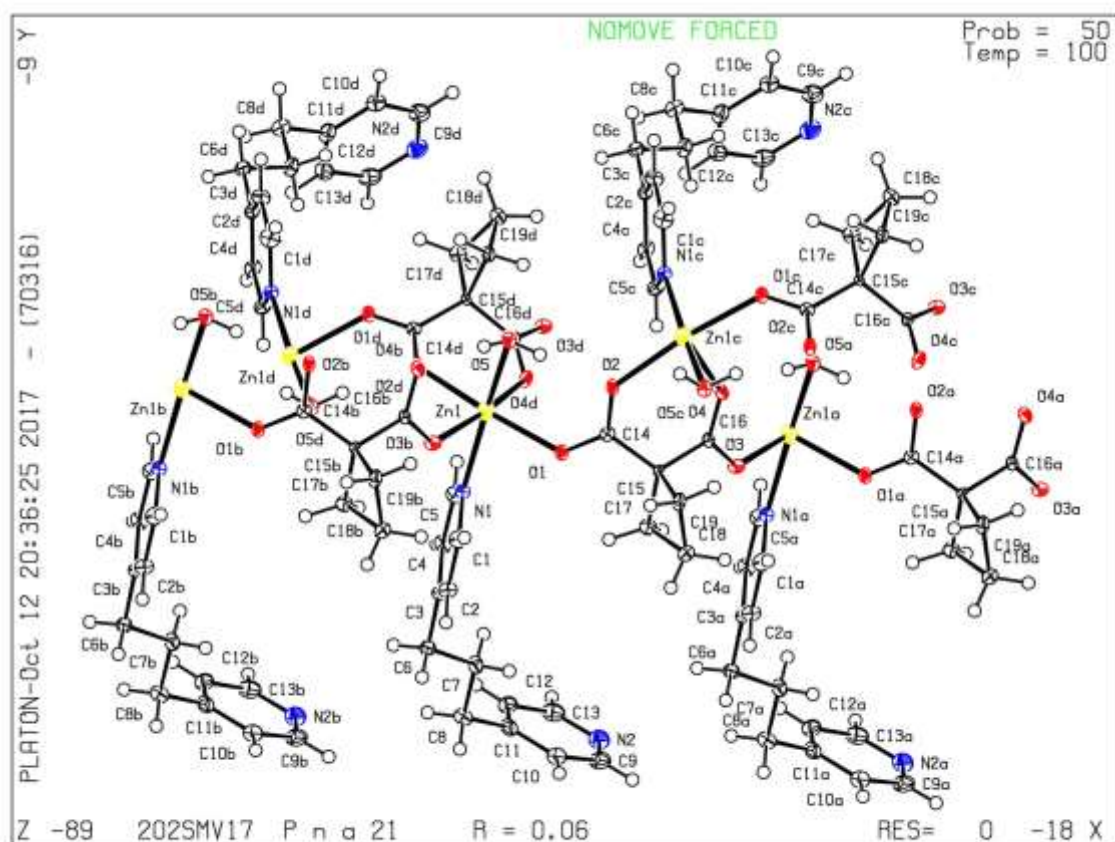
### Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

PLATON version of 13/08/2017; check.def file version of 27/07/2017

Datablock 202SMV17 - ellipsoid plot



Anexo All 9. Archivo check CIF de 9.

**checkCIF/PLATON report**

Structure factors have been supplied for datablock(s) 237SMV19

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.      CIF dictionary      Interpreting this report

**Datablock: 237SMV19**

---

Bond precision: C-C = 0.0020 A

Wavelength=0.71073

---

Cell:                    a=26.6947(13) b=10.4403(5) c=10.3920(5) alpha=90 beta=90  
                          gamma=90

Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	2896.3(2)	2896.3(2)
Space group	A b a 2	A b a 2
Hall group	A 2 -2ac	A 2 -2ac
Moiety formula	C25 H30 N2 O10 Zn2, C2 H6	C25 H30 N2 O10 Zn2, C2 H6
Sum formula	O	O
Sum formula	C27 H36 N2 O11 Zn2	C27 H36 N2 O11 Zn2
Mr	695.36	695.32
Dx,g cm-3	1.595	1.595
Z	4	4
Mu (mm-1)	1.719	1.719
F000	1440.0	1440.0
F000'	1442.91	
h,k,lmax	39,15,15	39,15,15
Nref	5037[ 2641]	5033
Tmin,Tmax	0.528,0.890	0.600,0.747
Tmin'	0.518	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.600 Tmax=0.747

AbsCorr = MULTI\_SCAN

Data completeness= 1.91/1.00

Theta(max)= 32.026

R(reflections)= 0.0170( 4996)

wR2(reflections)= 0.0468( 5033)


S = 1.070

Npar= 211

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format **test-name\_ALERT\_alert-type\_alert-level**.


Click on the hyperlinks for more details of the test.

---

 **Alert level B**

PLAT420\_ALERT\_2\_B D-H Without Acceptor O6 --H6 . Please Check

---

 **Alert level C**

PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing FCF Refl Between Thmin & STh/L= 0.600  
2 Report

---

<b>Alert level G</b>	
PLAT002_ALERT_2_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite Note	6
PLAT003_ALERT_2_G Number of Uiso or Uij Restrained non-H Atoms ... Report	3
PLAT004_ALERT_5_G Polymeric Structure Found with Maximum Dimension 3 Info	
PLAT007_ALERT_5_G Number of Unrefined Donor-H Atoms ..... Report	1
PLAT172_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records 5 Report	
PLAT178_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains SIMU Records 1 Report	
PLAT187_ALERT_4_G The CIF-Embedded .res File Contains RIGU Records 1 Report	
PLAT232_ALERT_2_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Zn1 --O5 . 7.2 s.u.	
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H13A Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H13B Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of O6 Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C14 Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of C15 Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H6 Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H14A Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H14B Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15A Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15B Check	Constrained at 0.5
PLAT300_ALERT_4_G Atom Site Occupancy of H15C Check	Constrained at 0.5

PLAT302_ALERT_4_G Anion/Solvent/Minor-Residue Disorder (Resd 2 )	
100% Note PLAT367_ALERT_2_G Long? C(sp?)-C(sp?) Bond C12 - C13	
. 1.53 Ang.	
PLAT720_ALERT_4_G Number of Unusual/Non-Standard Labels .....	3
Note	
PLAT789_ALERT_4_G Atoms with Negative _atom_site_disorder_group #	9
Check	
PLAT794_ALERT_5_G Tentative Bond Valency for Zn1 (II) . 2.04	Info
PLAT860_ALERT_3_G Number of Least-Squares Restraints .....	27 Note
PLAT910_ALERT_3_G Missing # of FCF Reflection(s) Below Theta(Min).	2
Note	
PLAT913_ALERT_3_G Missing # of Very Strong Reflections in FCF ....	1
Note	
PLAT933_ALERT_2_G Number of OMIT Records in Embedded .res File ...	5
Note	
PLAT978_ALERT_2_G Number C-C Bonds with Positive Residual Density.	9
Info	

- 
- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
- 1 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
- 1 **ALERT level C** = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight
- 29 **ALERT level G** = General information/check it is not something unexpected
- 0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
- 7 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
- 4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
- 17 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion
- 3 ALERT type 5 Informative message, check
- 

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details"

fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

### **Publication of your CIF in IUCr journals**

A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E* or *IUCrData*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

### **Publication of your CIF in other journals**

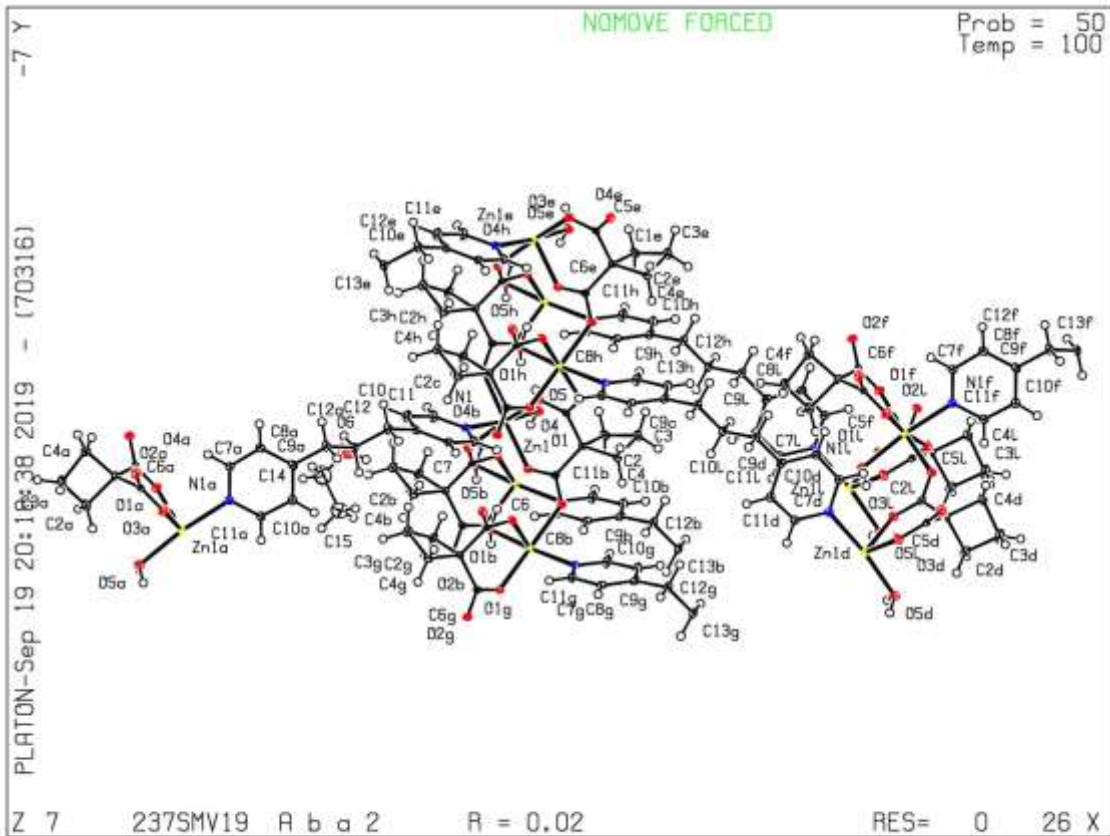
Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

---

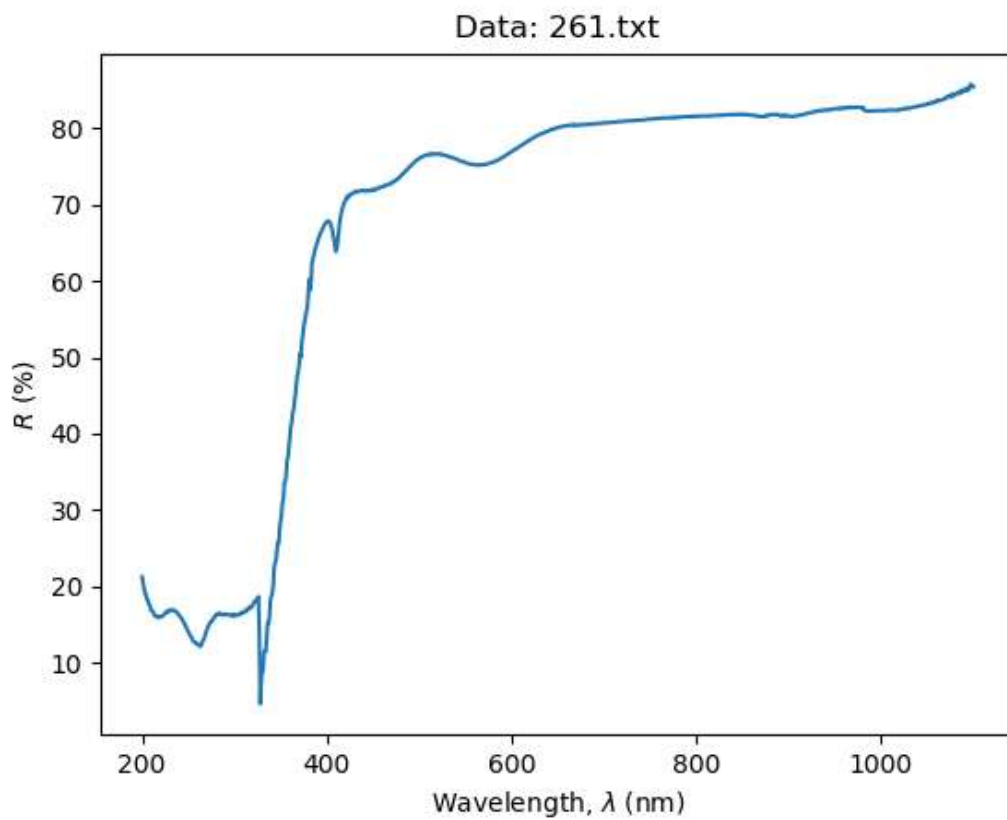
**PLATON version of 07/08/2019; check.def file version of 30/07/2019**

**Datablock 237SMV19** - ellipsoid plot

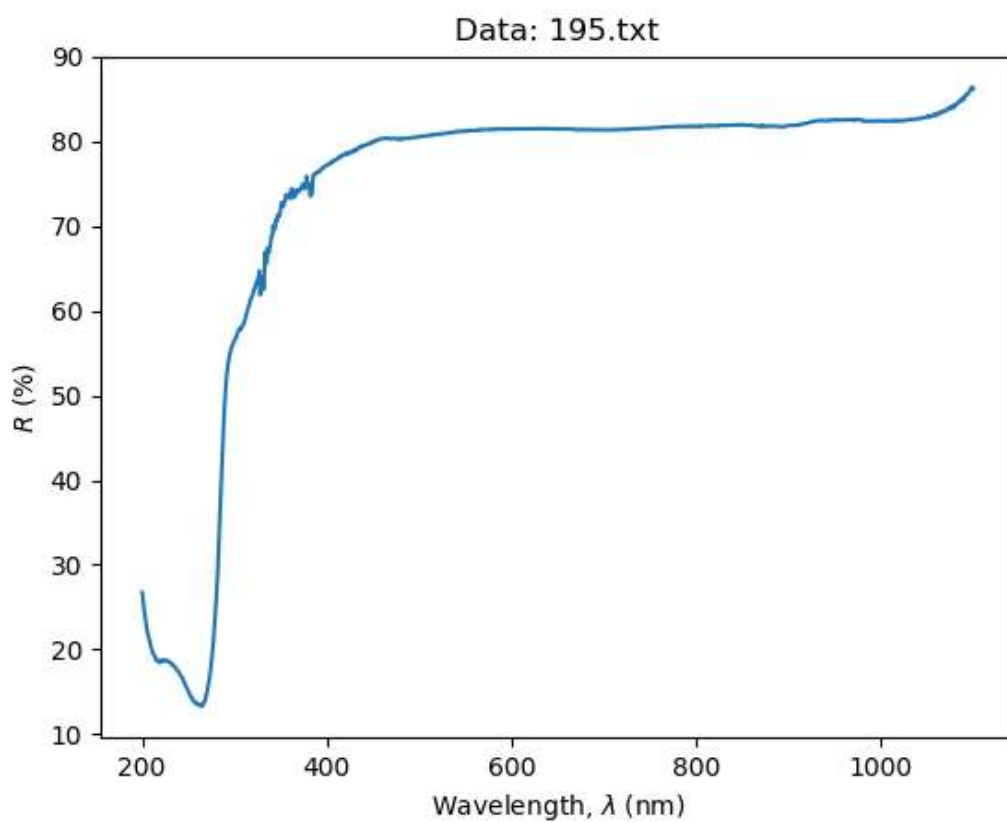




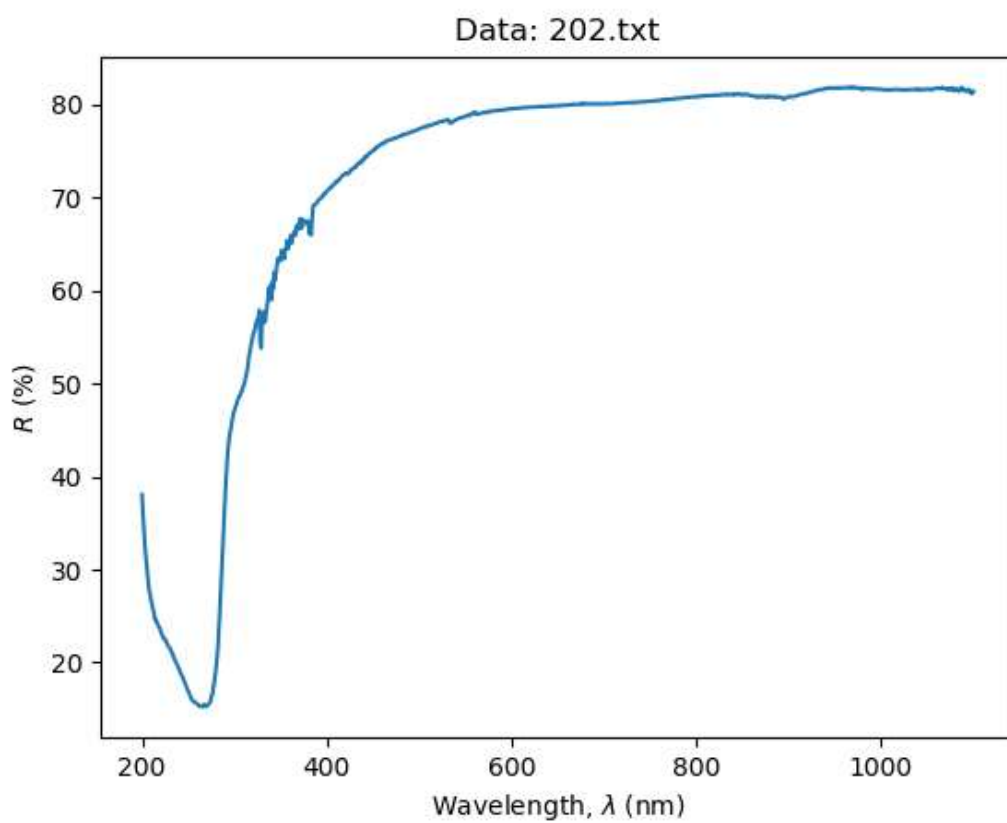
### ANEXO AIII. ESPECTROS UV-VIS EN ESTADO SÓLIDO DE LOS COMPUESTOS 3,6,8



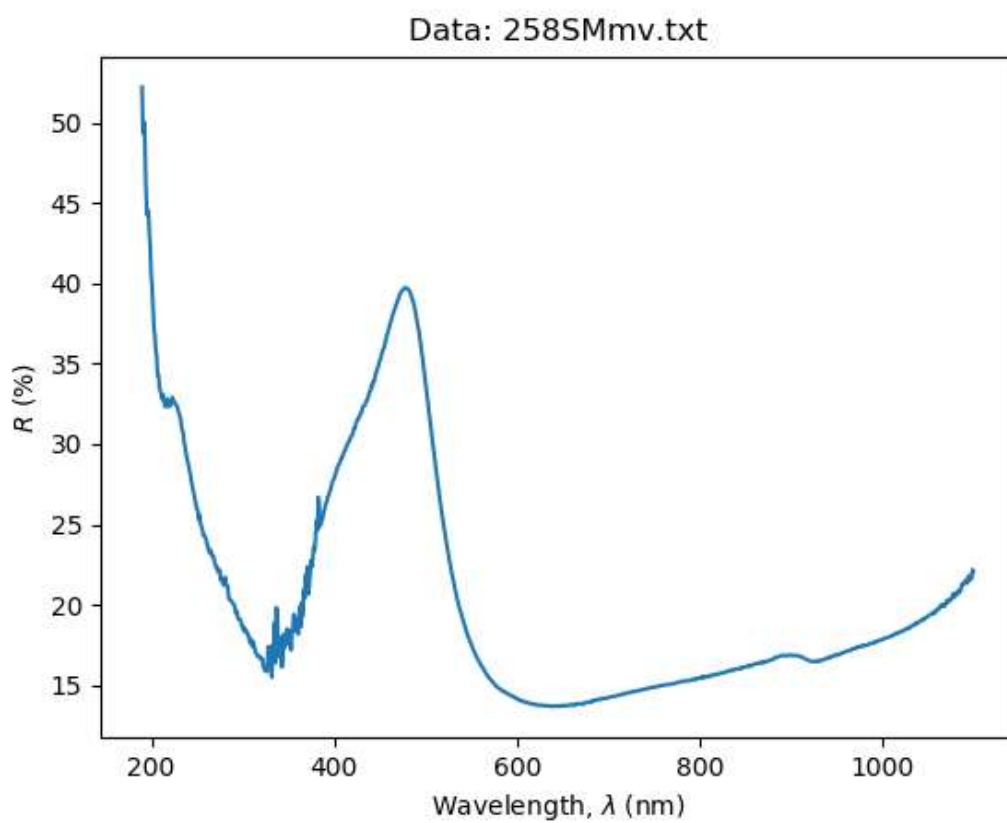
Anexo AIII.1. Espectro UV-vis del compuesto 3.



Anexo AIII.2. Espectro UV-vis del compuesto **6**.



Anexo AIII.3. Espectro UV-vis del compuesto **8**.



Anexo AIII.4. Espectro UV-vis del compuesto **4**.