



Universidad Autónoma del Estado de México  
Facultad de Química



**“Estructura y propiedades magnéticas de polímeros de coordinación de Mn, Co y Cu basados en ligantes *trans, trans*-muconato y derivados de 2,2'-bipiridinas”**

**Tesis**

**Que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias Químicas**

**Presenta:**

Q. Jonathan Jaramillo García

**Dirigida por:**

Dr. Iván García Orozco

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie

Dr. Víctor Sánchez Mendieta

Toluca Estado de México, Septiembre de 2017

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA) de la Facultad de Química, UAEMex, bajo la dirección del Dr. Iván García Orozco y en el Laboratorio de Química Inorgánica 3 del Centro Conjunto de Investigación en Química sustentable UAEM-UNAM, bajo la dirección del Dr. Victor Sánchez Mendieta.

## **AGRADECIMIENTOS.**

M. en C. A. Ma. Magdalena García Fabila. Por su apoyo con análisis de espectroscopia infrarroja.

M. en C. Alejandra Núñez Pineda. Por su contribución al realizar el análisis elemental por combustión de cada uno de los compuestos.

M. en C. Q. Luis David Rosales Vázquez. Por su aporte con la obtención de los descriptores graph set.

L.I.A. María Citlalit Martínez Soto. Por su apoyo en la parte computacional para entrega de resultados.

Dr. Diego Martínez Otero. Por llevar a cabo los análisis de difracción de rayos X de monocristal, y por el refinamiento de las estructuras.

Dra. Susana Hernández López. Por realizar los análisis termo gravimétricos y de espectroscopia infrarroja.

Dr. Roberto Escudero Derat. Por su colaboración para la interpretación de los estudios de magnetismo.

Dr. Francisco Morales Leal. Por su apoyo para llevar a cabo las mediciones magnéticas.

Dr. Víctor Sánchez Mendieta. Por brindarme la oportunidad de pertenecer a su equipo de investigación, así como su apoyo total para llevar a cabo este proyecto.

Dr. Raúl Alberto Morales Luckie. Por sus comentarios y apoyo en la elaboración del presente trabajo.

Dr. Iván García Orozco. Por sus comentarios y apoyo en la elaboración del presente trabajo.

A CONACYT por la beca No. **581829** brindada para los estudios de Maestría en Ciencias Químicas.

# ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| AGRADECIMIENTOS.....   | 2  |
| Resumen.....   | 5  |
| Abstract .....   | 5  |
| Capítulo I. Antecedentes .....   | 6  |
| 1.1 Polímeros de coordinación.....   | 7  |
| 1.1.1 Polímeros 1D. ....   | 8  |
| 1.1.2 Polímeros 2D. ....   | 9  |
| 1.1.3 Polímeros 3D. ....   | 10 |
| 1.2 Iones metálicos.....   | 11 |
| 1.3 Ligantes.....  | 13 |
| 1.3.1 Trans, trans muconato. ....  | 15 |
| 1.4 Estructuras supramoleculares .....   | 18 |
| 1.4.1 Puentes de hidrógeno .....   | 19 |
| 1.5 Propiedades magnéticas .....   | 22 |
| 1.5.1 Diamagnetismo. ....  | 23 |
| 1.5.2 Paramagnetismo. ....   | 23 |
| Justificación .....  | 27 |
| Hipótesis.....   | 27 |
| Objetivos .....  | 27 |
| Objetivo general.....  | 27 |
| Objetivos particulares .....   | 27 |
| Capítulo II. Metodología.....  | 29 |
| 2.1. Materiales y métodos.....   | 30 |
| 2.1.1. Análisis elemental .....  | 30 |
| 2.1.2. Espectroscopia IR.....  | 30 |
| 2.1.3. Análisis Termogravimétrico.....   | 30 |
| 2.1.4. Análisis Cristalográfico .....  | 30 |
| 2.1.5. Determinación de propiedades magnéticas. ....   | 30 |
| 2.2. Preparación de polímeros .....  | 30 |
| 2.2.1 Síntesis del polímero $[\text{Mn}(\text{muco})(5,5'\text{-dmbp})(\text{OH}_2)]_n \cdot (1)$ .....                                      | 30 |
| 2.2.2. Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]\text{muco}\cdot\text{MeOH} \cdot (2)$ ..... | 31 |
| 2.2.3. Síntesis del polímero $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(4,4'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (3)$ .....           | 31 |
| 2.2.4. Síntesis del polímero $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})_2(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot (4)$ .....         | 32 |

|   |     |
|---|-----|
| Capítulo III. Artículo enviado .....  | 33  |
| Capítulo IV. Discusión de resultados .....  | 52  |
| 4.1 Compuesto de coordinación $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]\text{muco}\cdot\text{MeOH}$ . (2) ..... | 53  |
| 4.2. Polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(4,4'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3).....                     | 62  |
| 4.3. Polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})_2(\text{muco})]_n\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (4) .....                | 68  |
| 4.4 Análisis de los espectros IR de los compuestos 1 – 4.....   | 75  |
| 4.5 Propiedades magnéticas de los compuestos 2 – 4.....   | 77  |
| Capítulo V. Conclusiones .....  | 86  |
| Bibliografía.....   | 89  |
| CAPÍTULO VI ANEXOS .....  | 93  |
| 6.1 Archivo check CIF de 1.....   | 94  |
| 6.1 Anexo 1 archivo check CIF de 2. ....  | 96  |
| 6.2 Anexo 2 archivo check CIF de 3 .....  | 101 |
| 6.3 Anexo 3 archivo check CIF de 4. ....  | 105 |
| 6.4. Anexo 4 espectro infrarrojo del compuesto 2. ....  | 109 |
| 6.5. Anexo 5. Espectro de infrarrojo del compuesto 3.....   | 110 |
| 6.6. Anexo 6. Espectro de infrarrojo del compuesto 4.....   | 111 |

## Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron los polímeros de coordinación  $[\text{Mn}(\text{muco})(5,5'\text{-dmbp})(\text{OH}_2)]_n$  (**1**);  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(4,4'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**);  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) donde (muco) es el ligante puente ácido *trans*, *trans*-mucónico ( $\text{H}_2\text{MUCO}$ ) y ligantes auxiliares derivados de bipyridinas 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina (4,4'-dmbp) y la 5,5'-dimetil-2,2'-bipyridina (5,5'-dmbp). Así mismo se obtuvo un complejo de coordinación  $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]\text{muco} \cdot \text{MeOH}$  (**2**). Lo anterior, a través de reacciones de autoensamble de un solo paso, en solución acuosa y bajo condiciones ambientales. Los compuestos formados fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos-X de monocristal, el cual nos reveló que los compuestos **1**, **3**, y **4** son polímeros 1D que mediante interacciones de tipo puente de hidrógeno se expanden en el estado sólido en estructuras supramoleculares 2D. De igual manera **2** presenta una estructura supramolecular 2D, gracias a los puentes de hidrógeno. Los compuestos **1** y **2** presentan geometrías de ión central de prisma trigonal distorsionada, mientras que **3** y **4** presentan una geometría de pirámide base cuadrada en su ión central. Además, se determinaron y analizaron las propiedades magnéticas de estos sistemas, relacionándolas a la estructura obtenida en cada compuesto, encontrándose que todos los compuestos presentan acoplamientos antiferromagnéticos débiles.

## Abstract

In the present work the coordination polymers  $[\text{Mn}(\text{muco})(5,5'\text{-dmbp})(\text{OH}_2)]_n$  (**1**);  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(4,4'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**3**);  $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**), where (muco) is the bridging ligand *trans*, *trans*-muconic acid ( $\text{H}_2\text{MUCO}$ ) and ancillary ligands derivatives of bipyridines 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4,4'-dmbp) and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5,5'-dmbp), were synthesized. In addition, a coordination complex  $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]\text{muco} \cdot \text{MeOH}$  (**2**) was also obtained. The above mentioned complexes were obtained through self-assembly reactions, carried out in aqueous solution and under ambient conditions. The compounds formed were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction, which revealed that compounds **1**, **3**, and **4** are 1D polymers, which by hydrogen-bonding interactions are expanded in the solid state to 2D supramolecular structures. Similarly, **2** exhibits a supramolecular 2D structure, due to hydrogen bonds. Compounds **1** and **2** have distorted trigonal prismatic central ion geometries, while **3** and **4** have square base pyramid geometry in their central ion. In addition, the magnetic properties of these systems were determined and analyzed, relating them to the structure obtained in each compound. It was found that all compounds have weak antiferromagnetic couplings.

## **Capítulo I. Antecedentes**

## 1.1 Polímeros de coordinación.

Una de las áreas que ha ganado importancia debido a su versatilidad es la de los polímeros de coordinación. Ha sido comprobado que las propiedades de esos materiales cristalinos dependen críticamente de sus estructuras de red, que pueden ser construidas racionalmente por diversas estrategias empíricas.<sup>1</sup>

De acuerdo a esto, los ligantes con grupos funcionales adecuados (por ejemplo, piridil y carboxilato), iones metálicos específicos, y algunos estímulos externos como el disolvente, el pH, los contraiones y la temperatura, son factores críticos para preparar polímeros de coordinación.<sup>1</sup>

El diseño y la síntesis de estructuras metal-orgánicas (MOF, Metal Organic Frameworks, por sus siglas en inglés) por autoensamble de ligantes orgánicos como conectores y centros metálicos como puntos de conexión, ha logrado gran interés entre la familia de polímeros, materiales inorgánicos, y estructuras supramoleculares.<sup>2,3</sup> Mediante el uso de ligantes de diferentes longitudes en las estructuras orgánicas, se han obtenido muchos MOF con estructuras deseadas.<sup>4</sup> Como es bien sabido, la selección del ion metálico y el ligante o ligantes, son factores esenciales en la formación de los compuestos de coordinación deseados. Además, la geometría de coordinación del ion central, la estructura y el modo de enlace del ligante: monodentado, bidentado o puente, y las condiciones de reacción, influyen en la estructura del compuesto de coordinación.<sup>5</sup>

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>6</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 a un significativo número de sus propiedades. Evidentemente, una estrategia general para sintetizar polímeros de coordinación involucra el uso de ligantes 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>7</sup>

Entre los ligantes puente más usados para iones metálicos de transición están los ligantes dicarboxilato.<sup>8</sup> Una de las características de los complejos metal-carboxilato es que los ligantes carboxilato son aniónicos y la combinación con centros catiónicos metálicos pueden usualmente dar redes neutras sin contraiones ocupando los poros. Adicionalmente, la química de los compuestos metal-carboxilato muestra una gran diversidad estructural, desde complejos mononucleares simples, sistemas 1D, hasta redes 2D y hasta 3D.<sup>9</sup>

En general, la dimensionalidad y forma del ligando más la dimensionalidad de los sitios de coordinación libre en el metal o fragmento como una unidad de construcción secundaria (SBU) debería determinar la conectividad y la dimensionalidad de la red, Figura 2.<sup>10</sup>

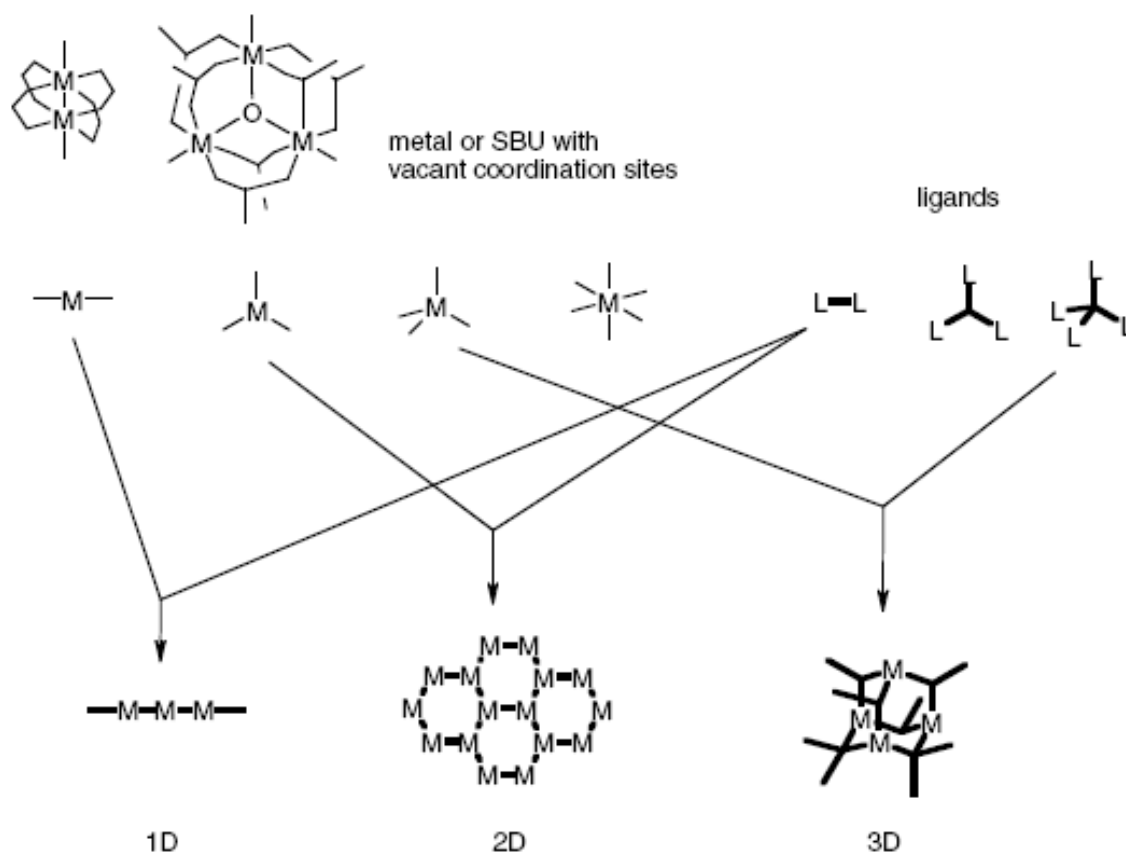


Figura 2. La dimensionalidad del polímero de coordinación depende de la conectividad y forma de los ligandos y la distribución de los sitios de coordinación vacíos en el metal o SBU.<sup>10</sup>

### 1.1.1 Polímeros 1D.

Se sabe que existen polímeros de coordinación de varios motivos estructurales de 1D, 2D y 3D.<sup>11</sup> De ellos, los polímeros de coordinación 1D se consideran los menos atractivos estructuralmente, sin embargo, se ha encontrado que tienen interesantes propiedades magnéticas, eléctricas, mecánicas y ópticas. Además, las interacciones no covalentes entre tales cadenas infinitas 1D pueden conducir a la formación de arquitecturas interesantes. Algunas de las características estructurales más comunes de los polímeros de coordinación (CPs por sus siglas en Inglés) se muestran en la figura 3.<sup>12</sup>



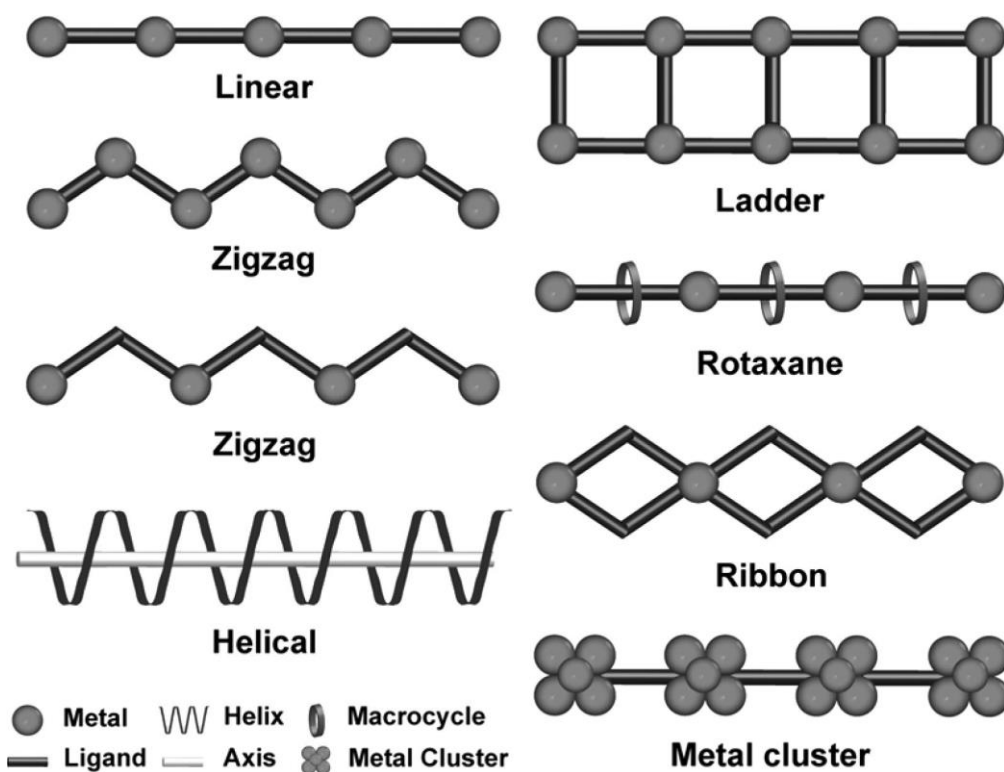


Figura 3. Varias conformaciones comunes de CPs 1D.<sup>12</sup>

La competencia entre los productos cinéticamente favorecidos y los termodinámicamente estables, así como una gran cantidad de productos cinéticos hace que la predictibilidad de los polímeros de coordinación 1D, el más simple de todos los polímeros de coordinación, no sea difícil sino imposible.<sup>12</sup> Por lo tanto, el dicho de Maddox “*Uno de los escándalos continuos en las ciencias físicas es que permanece en general imposible predecir la estructura incluso de los sólidos cristalinos más simples a partir del conocimiento de su composición química*”.<sup>13</sup>

### 1.1.2 Polímeros 2D.

La estrategia de explotar geometrías de coordinación conocidas de metales para propagar estructuras 2D mediante la coordinación con ligandos espaciadores lineales bifuncionales ha dado muchos ejemplos de polímeros de coordinación con varias entidades metálicas y arquitecturas. La relación de metal y ligando y la naturaleza de la coordinación de los ligandos terminales son los factores primarios que determinan la topología de la red.<sup>11</sup>

En términos de polímeros de coordinación bidimensionales, la red cuadrada (4,4) es muy común con iones metálicos octaédricos planos cuadrados y axialmente cubiertos, como en  $[M(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{huésped}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ). Existen varios tipos de compuestos con estas series dependiendo de la forma de la cuadrícula (en opuesto a la topología), la

estequiometría anfitrión: huésped y las interacciones entre capas 2D. Las redes 2D pueden también ser producidas basadas en nodos 3 conectados. La red “muro de ladrillos” (6,3) es un ejemplo que se ha elaborado. Ejemplos de la red relacionada espiga (6,3) también son conocidos pero las otras redes teóricamente posibles no han sido reportadas (Figura 4 d y e).<sup>10</sup>

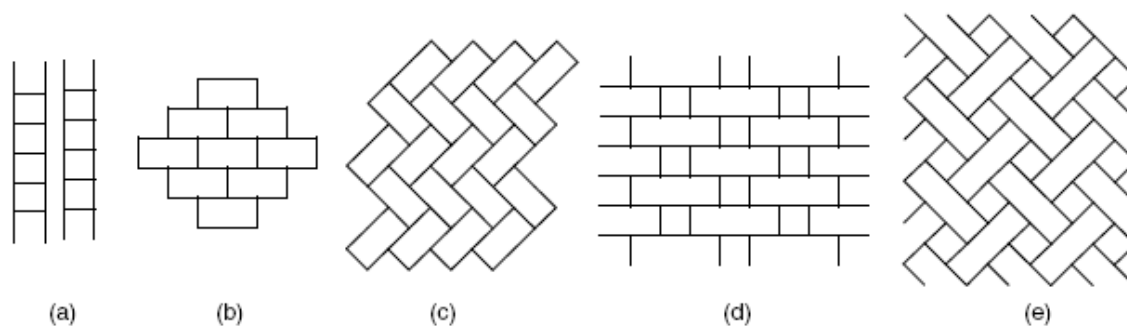


Figura 4. Posibles redes 3-conectadas (a) escalera 1D, (b) muro de ladrillos (c) espiga, (d) ladrillos largos y cortos y (e) tejido de canasta. Las últimas dos redes no se han reportado.<sup>10</sup>

### 1.1.3 Polímeros 3D.

Las redes tridimensionales ofrecen el mayor margen para la construcción de MOF's robustos y también en algunos aspectos son los más sujetos al diseño por la ingeniería cristalina / química de materiales. Por ejemplo, un nodo tetraédrico y un espaciador lineal deberían dar una red de diamantoides, de hecho, representan muchas redes 3D. A menudo las restricciones estéricas y la forma individual de los metales y los ligandos causan sorpresas, sin embargo, se conoce una amplia variedad de otras estructuras en 3D, ya sea sintetizadas por diseño o más comúnmente, de forma serendipia. Por ejemplo, la reacción de 1,2-bi-4-piridiletano con Cu(II) forma una red sorprendente  $[\text{Cu}(\text{1,2-bi-4-piridiletano})_2(\text{NO}_3)_2]_n$  (figura 5). El Cu(II) es un ion metálico  $d^9$  y muestra una fuerte distorsión Jahn-Teller en su geometría de estado basal en la cual el centro metálico octaédrico muestra enlaces mucho más largos hacia los ligandos axiales (nitrato), que sobresalen en las cavidades de la rejilla, que los ligandos de bipyridina. No está claro por qué el Cu (II) debería adoptar la estructura de NbO con este ligando en el que el plano ecuatorial del ión metálico gira  $90^\circ$  en comparación con dos de sus cuatro vecinos más cercanos, pero la dificultad de llenar las cavidades más grandes engendradas por el ligando bipyridil expandido es una posible razón.<sup>10</sup>

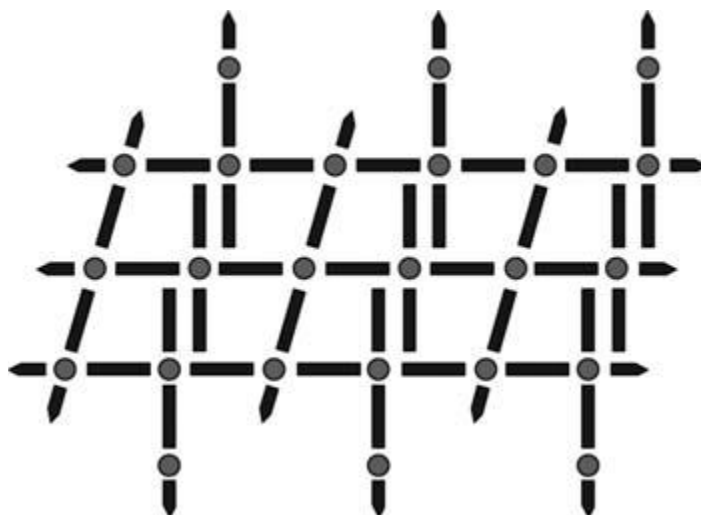


Figura 5. Red NbO de  $[\text{Cu}(\text{1,2-bi-4-piridiletano})_2(\text{NO}_3)_2]_n$ <sup>10</sup>

## 1.2 Iones metálicos.

Los iones de metales de transición son usados a menudo como conectores versátiles en la construcción de polímeros de coordinación. Dependiendo del metal y su estado de oxidación, los números de coordinación pueden estar entre el rango de 2 a 7, dando lugar a varias geometrías, que pueden ser lineales, en forma de T o Y, tetraedro, plano cuadrado, pirámide cuadrada, bipiramidal trigonal, octaédrica, trigonal prismática, bipiramidal pentagonal, y sus correspondientes formas distorsionadas (Figura 6). Por ejemplo, los iones  $\text{Ag}^{\text{I}}$  [14,15] y  $\text{Cu}^{\text{I}}$  [16] con una configuración  $d^{10}$  tienen varios números de coordinación y geometrías que pueden realizar cambiando las condiciones de reacción, como los solventes, contra iones y ligantes.<sup>17</sup>

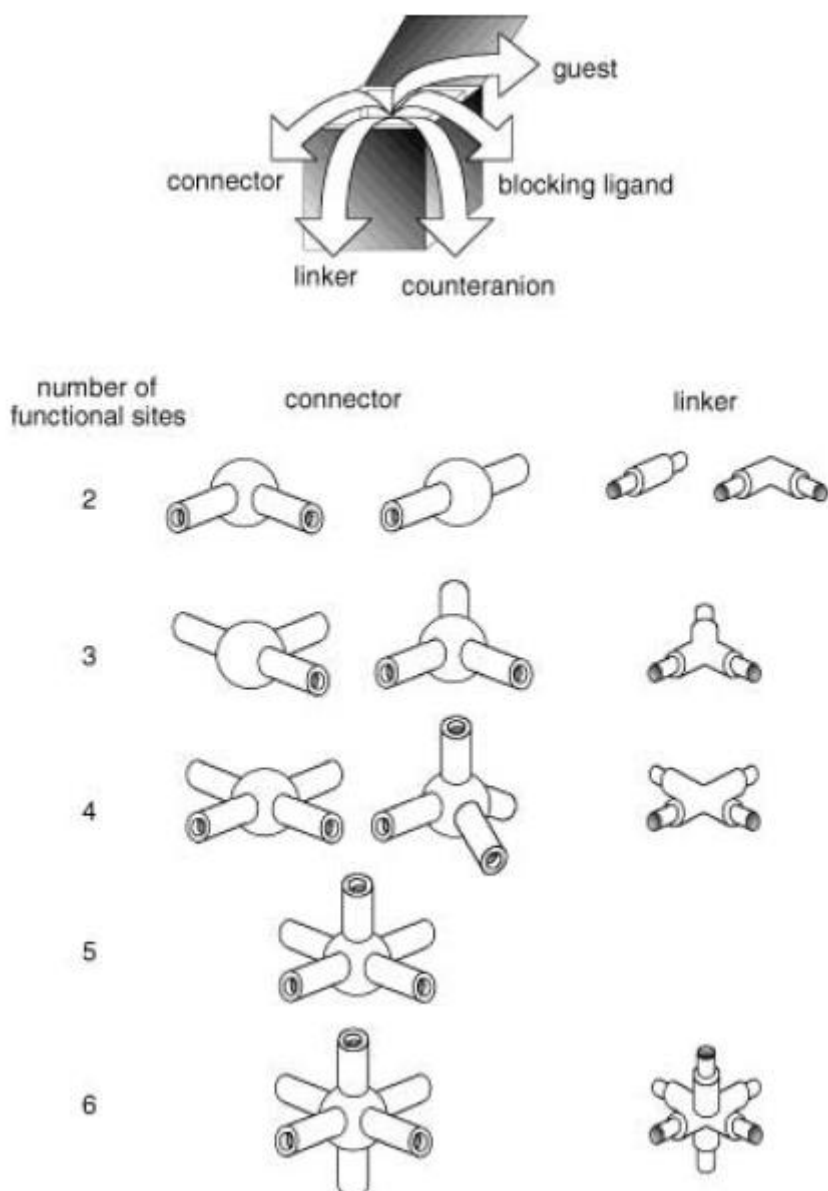


Figura 6. Componentes de los polímeros de coordinación.<sup>17</sup>

Por su diversa geometría de coordinación, el Cu(II) tiene la habilidad de formar compuestos de coordinación poliméricos de diversas topologías con ligantes orgánicos. Dependiendo del ligante auxiliar, el ligante muconato forma polímeros de coordinación de mayor o menor dimensión con Cu(II).<sup>18</sup>

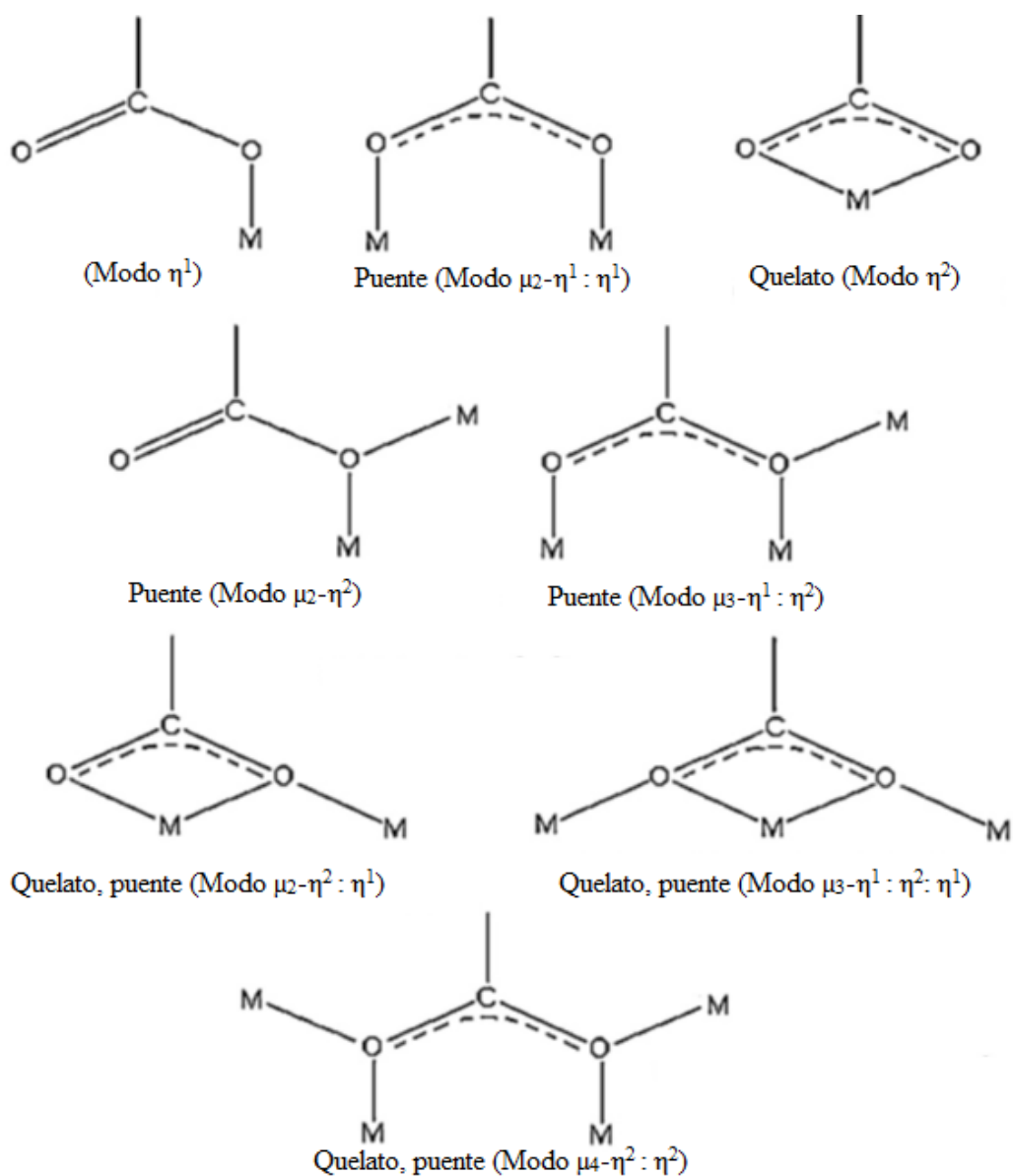
Los complejos de Mn(II) que contienen ligantes carboxilato han sido estudiados extensivamente. Los grupos carboxilato muestran una extensa variedad de modos de coordinación, los cuales forman múltiples tipos de compuestos.<sup>19</sup>

Es bien sabido que los complejos con Co(II) son un tema de investigación recurrente, en virtud de sus estructuras moleculares y excelentes propiedades magnéticas<sup>20</sup>. Entre los numerosos complejos de Co(II), aquellos que contienen unidades secundarias de construcción (SBUs) tales como dinuclear, trinuclear, pentanuclear y octanuclear es más

fácil generar estructuras altas en dimensiones. Hasta ahora muchas SBUs basadas en la diversidad de los clusters de Co(II) han sido reportadas<sup>21</sup>.

### 1.3 Ligantes

Los efectos de los ligantes sobre la construcción de los polímeros de coordinación se estudian y juegan un papel en la determinación de la estructura de la red de estos. Los carboxilatos son una gran familia de ligandos O-donadores y son muy abundantes debido tanto a los fuertes enlaces que forman como a la amplia gama de posibles ligantes.<sup>22</sup> Por los ricos modos de coordinación de los grupos carboxilato que pueden permitir MOF's neutros, los ligantes carboxilato son candidatos aptos para la preparación de redes de coordinación multidimensionales.<sup>23</sup> Aumentar el número de átomos donadores de los ligantes y el número de anillos quelatos usualmente resulta en mayor estabilidad de los complejos.<sup>24</sup> Estos muestran diversos modos de coordinación, tales como terminal monodentado puente, quelato, puente (esquema 1). La habilidad de los grupos carboxilato para formar ambos modos de coordinación quelato y puente, indica que no operan como grupos lineales de enlace y esto hace las redes de coordinación más complicadas.<sup>25</sup>



Esquema 1. Modos de coordinación de los ligantes carboxilato.<sup>25</sup>

El uso de derivados de bipyridinas como ligante auxiliar se ha vuelto relevante en estudios previos de polímeros de coordinación<sup>26</sup>; sin embargo, se decidió seguir usando uno de los ligantes donadores de nitrógeno más estudiados<sup>27</sup>, cambiando únicamente el sustituyente en él, con el fin de verificar la influencia del impedimento estérico en las estructuras de los complejos cristalinos. En contraste con los compuestos exo-bidentados derivados de la bipyridina, los ligantes derivados de la 2,2'-bipyridina (2,2'-bpy) se coordinan como quelatos bidentados por lo que sólo pueden actuar como ligantes terminales, sin embargo, su gran utilidad radica en la capacidad de proporcionar sitios de interacción supramoleculares para el reconocimiento molecular.

### 1.3.1 Trans, trans muconato.

Una estrategia exitosa en la construcción de redes termodinámicamente estables y fuertes es el uso de ligantes dicarboxilato de estructura rígida, que son capaces de enlazarse con iones metálicos. Esos ligantes son buenos espaciadores lineales para la construcción de interesantes polímeros de coordinación multidimensionales. Los polímeros exhiben redes interpenetradas o porosas dependiendo de las condiciones experimentales.<sup>28,29</sup> En este aspecto la introducción de ligantes rígidos largos conducirá a la formación de estructuras interesantes. El ligante espaciador rígido, el ácido *trans, trans*-mucónico es un buen ejemplo de un dieno conjugado. Debido a ello, ha sido usado para la síntesis de polímeros de coordinación y anillos que contienen iones metálicos altamente cristalinos.<sup>30</sup>

Estructuras poliméricas de coordinación de alta dimensionalidad han sido obtenidas por la reacción del dianión muconato con  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , en presencia de ligantes auxiliares bipyridina. Dependiendo de los ligantes auxiliares, el ligante muconato con  $\text{Cu}(\text{II})$  forma una estructura polimérica de coordinación 1D con la 2,2'-bipyridina y un polímero de coordinación 3D en presencia de la 4,4'-bipyridina (Figuras 7 y 8).<sup>19</sup>

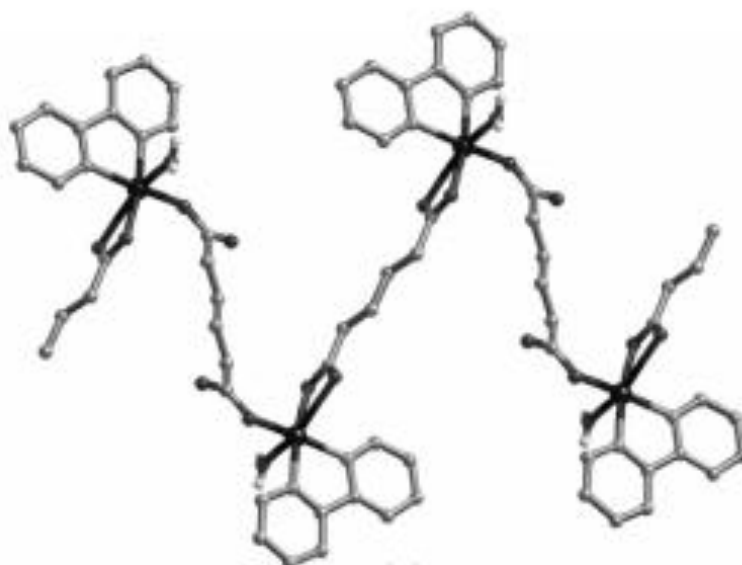


Figura 7. Estructura 1D del polímero  $[\text{Cu}_2(2,2'\text{-bpy})_2(\text{muco})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH}_2)_2]_n$ .<sup>19</sup>

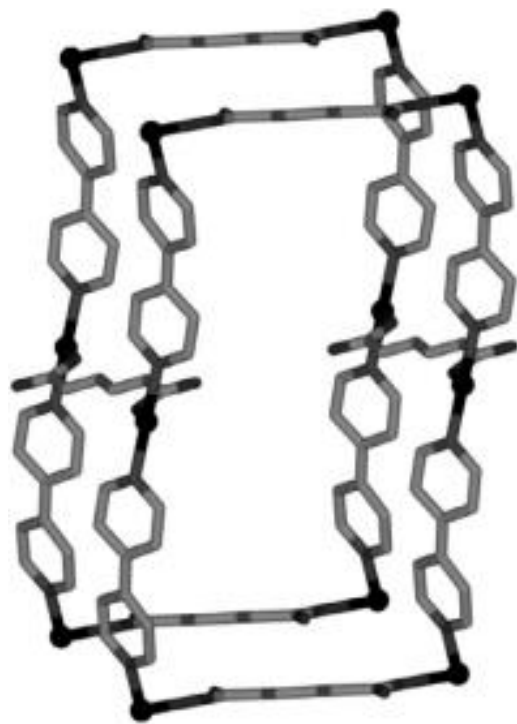
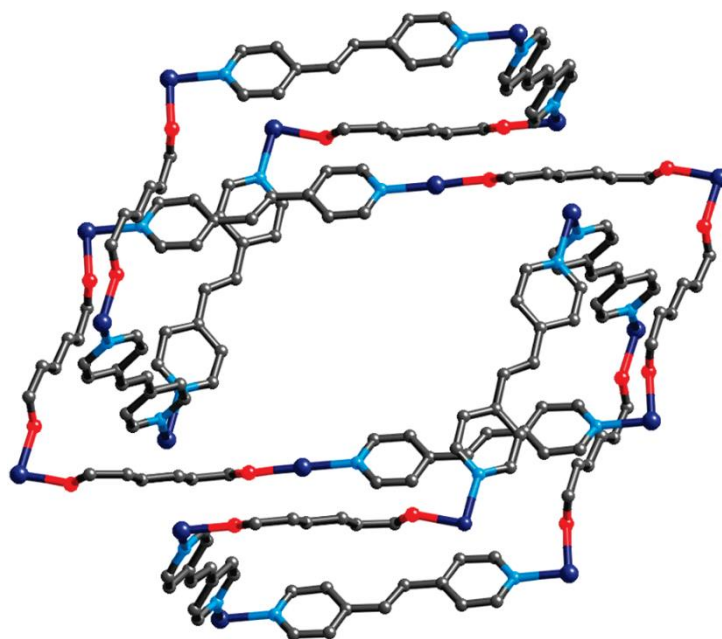


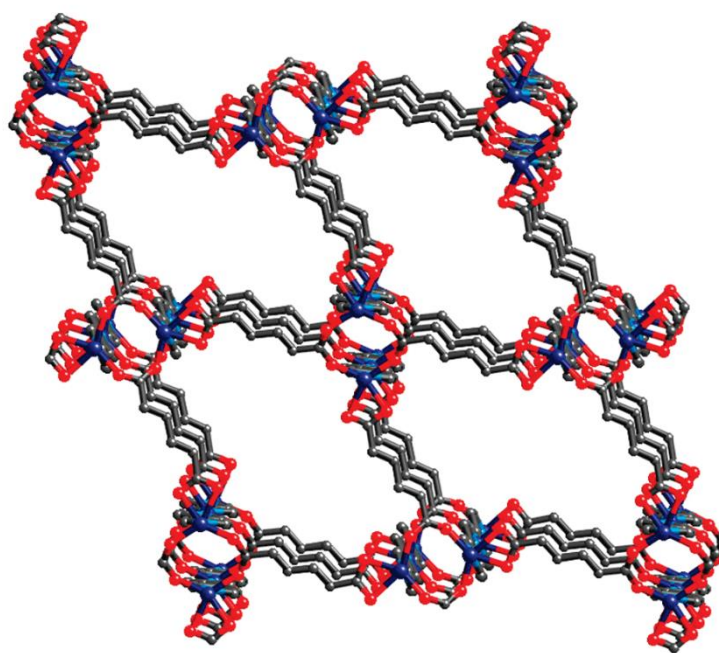
Figura 8. Estructura 3D del polímero  $[\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{muco})(\text{OH}_2)_2]_n$ .<sup>19</sup>

Se han obtenido dos estructuras interpenetradas 3D con aniones muconato  $\{[\text{Co}(\text{bpe})(\text{muco})]-(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$  y  $\{[\text{Co}(\text{bpe})(\text{muco})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$  [bpe= 4,4'-bipiridil etileno.  $\text{H}_2\text{-muco}$ = ácido *trans,trans* – mucónico, DMF = dimetil formamida] en reacciones de un solo paso por el método de difusión lenta (Figura 9).<sup>31</sup>





a)



b)

Figura 9. Arreglos 3D de  $\{[\text{Co}(\text{bpe})(\text{muco})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (a) y  $\{[\text{Co}(\text{bpe})(\text{muco})](\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$  (b)<sup>31</sup>

Una serie de tres nuevos MOFs isoestructurales de Níquel(II),  $[\{\text{Ni}(\text{muco})(\text{bpa})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\{\text{Ni}(\text{muco})(\text{bpe})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$  ,y  $[\{\text{Ni}(\text{muco})(\text{azopy})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  [donde muco= dianion *trans*, *trans*- muconato, bpa= 1,2-bis(4-piridil)etano, bpe = 1,2-bis(4-piridil)etileno, y azopy= 4,4'-bis(azobipiridina)], han sido sintetizados y caracterizados por análisis de difracción de rayos X de monocristal y otros métodos fisicoquímicos. Los

compuestos exhiben una interesante estructura 3D interpenetrada compuesta de canales microporosos 1D (Figura 10).<sup>30</sup>

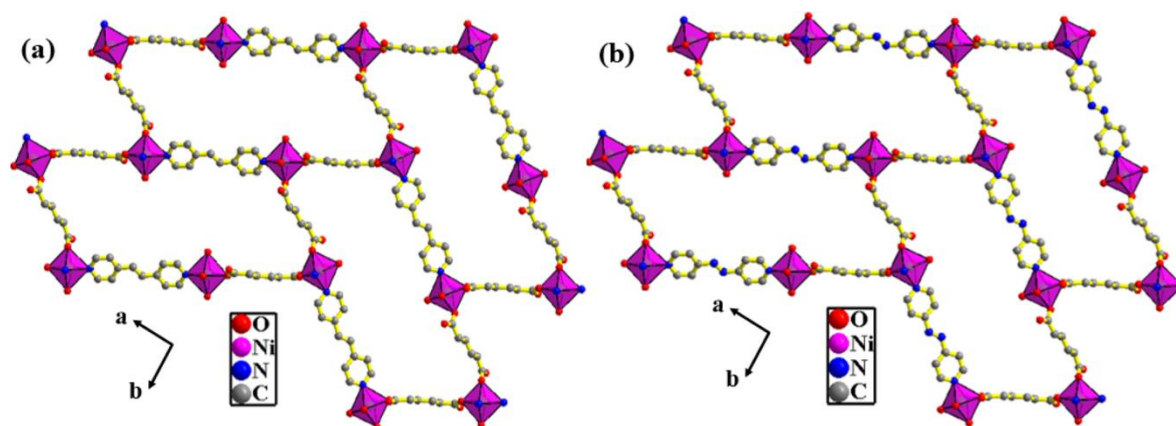


Figura 10. Vista de las redes 2D de  $[\text{Ni}(\mu\text{co})(\text{bpa})/(\text{bpe})]_n$  y  $[\text{Ni}(\mu\text{co})(\text{azopy})]_n$  a través del plano cristalográfico  $ab$  en  $[\{\text{Ni}(\mu\text{co})(\text{bpa})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\{\text{Ni}(\mu\text{co})(\text{bpe})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}]$  (a) y  $[\{\text{Ni}(\mu\text{co})(\text{azopy})(2\text{H}_2\text{O})\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (3).<sup>30</sup>

#### 1.4 Estructuras supramoleculares

La interacción  $\pi$  -  $\pi$  se presenta por la superposición entre los anillos aromáticos de una estructura con lo que se mejora la estabilidad de los complejos tanto en solución como en estado sólido. En particular, el apilamiento provocado por las interacciones  $\pi$  -  $\pi$  en estado sólido se observa ampliamente en la construcción de estructuras multidimensionales con posiciones “cara a cara” y “borde a cara” (Figura 11a). En combinación con los enlaces de coordinación, tal apilado puede emplearse para construir interesantes arquitecturas supramoleculares.<sup>28</sup> Las interacciones de apilamiento  $\pi$  cara a cara son responsables de la sensación resbaladiza del grafito y sus útiles propiedades lubricantes. Interacciones de apilamiento  $\pi$  similares entre los anillos arilo de pares nucleobase también ayudan a estabilizar la doble hélice del ADN. Las interacciones borde a cara pueden ser consideradas como formas débiles de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno ligeramente deficientes en electrones de un anillo aromático y la nube  $\pi$  rica en electrones de otro. Estrictamente no deberían considerarse como un apilamiento  $\pi$ , ya que no hay apilamiento de las capas de electrones  $\pi$ . Las interacciones borde a cara son responsables del empaquetamiento característico de espiga en las estructuras cristalinas de un rango de pequeños hidrocarburos aromáticos incluido el benceno (Figura 11b).<sup>28</sup>

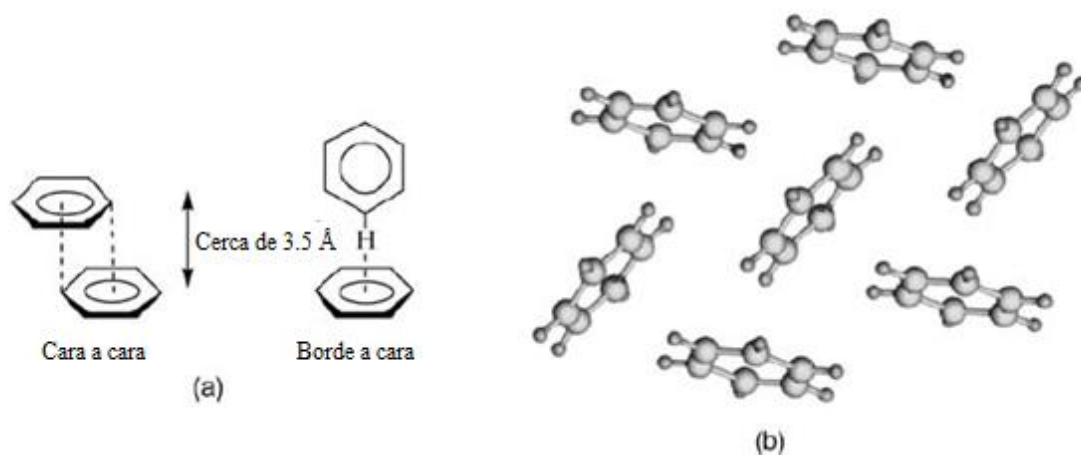


Figura 11. (a) Tipos limitantes de interacción  $\pi$ - $\pi$ . Observe el desplazamiento al modo cara a cara (la superposición directa es repulsiva). (b) Estructura cristalina de rayos X del benceno que muestra el motivo de espiga que surge de interacciones borde a cara.<sup>28</sup>

#### 1.4.1 Puentes de hidrógeno

Un enlace de hidrógeno puede considerarse como un tipo de interacción dipolo-dipolo en la cual un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo es atraído a un dipolo vecino en una molécula adyacente o grupo funcional. Los enlaces de hidrógeno son comúnmente escritos  $D-H \cdots A$  y normalmente involucran un átomo de hidrógeno unido a un átomo electronegativo tal como O ó N como donadores(D) y a un átomo electronegativo similar como el aceptor (A).

Debido a su relativamente fuerte naturaleza direccional, los enlaces de hidrógeno han sido descritos como “la llave maestra de la interacción en química supramolecular”.<sup>32</sup> Un excelente ejemplo del enlace de hidrógeno en química supramolecular es la formación de dímeros de ácido carboxílico (Figura 12), la cual resulta en el cambio de la frecuencia de estiramiento del infrarrojo  $\nu(OH)$  de alrededor de  $3400 \text{ cm}^{-1}$  a cerca de  $2500 \text{ cm}^{-1}$ , acompañada de una ampliación e intensificación significativa de la absorción. Típicamente en los puentes de hidrógeno las distancias de los enlaces  $O \cdots O$  tienen una longitud de 2.5-2.8 Å, aunque las interacciones superiores a 3,0 Å también pueden ser significativas.<sup>33</sup>

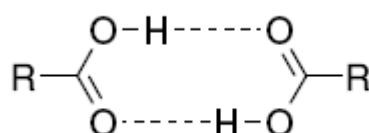


Figura 12. Enlace de hidrógeno, formando un dímero de ácido carboxílico.<sup>33</sup>

Los enlaces de hidrógeno vienen en un extenso rango de longitudes, fuerzas y geometrías y se pueden dividir en tres amplias categorías, tales propiedades están enlistadas en la tabla 1. Una interacción fuerte es algo parecida en carácter a un enlace covalente, por lo cual el átomo de hidrógeno está cerca del punto central de los átomos donador y aceptor. Los enlaces de hidrógeno fuertes están formados entre un ácido fuerte y un buen aceptor de enlaces de hidrógeno. La fuerza moderada en los enlaces de hidrógeno está formada por grupos donador y aceptores neutros vía pares de electrones libres, por ejemplo, la auto asociación de ácidos carboxílicos o las interacciones de amida en proteínas. Las interacciones moderadas de enlaces de hidrógeno no tienen una geometría lineal, pero se doblan ligeramente.<sup>33</sup>

Tabla 1. Propiedades de las interacciones del enlace de hidrógeno (A-H = enlace de hidrógeno ácido, B = enlace de hidrógeno básico)<sup>33</sup>

|  | Fuerte  | Moderado                                    | Débil   |
|--|---|---|---|
| Interacción A—H···B  | Principalmente covalente  | Principalmente electrostático               | Electrostático  |
| Energía de enlace (kJ mol <sup>-1</sup> )  | 60-120  | 16-60                                       | <12   |
| H···B  | 1.2-1.5   | 1.5-2.2                                     | 2.2-3.2   |
| A···B  | 2.2-2.5   | 2.5-3.2                                     | 3.2-4.0   |
| Ángulos de enlace (°)  | 175-180   | 130-180                                     | 90-150  |
| Cambio de vibración relativo de IR (modo simétrico de estiramiento, cm <sup>-1</sup> ) | 25%   | 10-25%                                      | <10%  |
| Cambio químico en campo bajo (ppm) en <sup>1</sup> H NMR                               | 14-22   | <14   | ?   |
| Ejemplos   | Dímeros en fase gas con ácidos/bases fuertes<br>Esponja de protones<br>Complejos HF | Ácidos<br>Alcoholes<br>Moléculas biológicas | Menores componentes de enlaces bifurcados<br>Enlaces de hidrógeno C—H<br>Enlaces de hidrógeno O—H···π |

Los tipos de geometrías que pueden ser adoptadas en un complejo con puentes de hidrógeno se encuentran resumidas en la figura 13. Esas geometrías son nombradas *interacciones de hidrógeno primarias*, esto significa que existe una interacción directa entre el grupo donador y el grupo aceptor. También existen *interacciones secundarias* entre los grupos vecinos que deben ser consideradas. Las cargas parciales en átomos adyacentes también pueden incrementar la fuerza del enlace en virtud de la atracción entre las cargas opuestas ó disminuir la afinidad debido a la repulsión entre cargas iguales.<sup>33</sup>

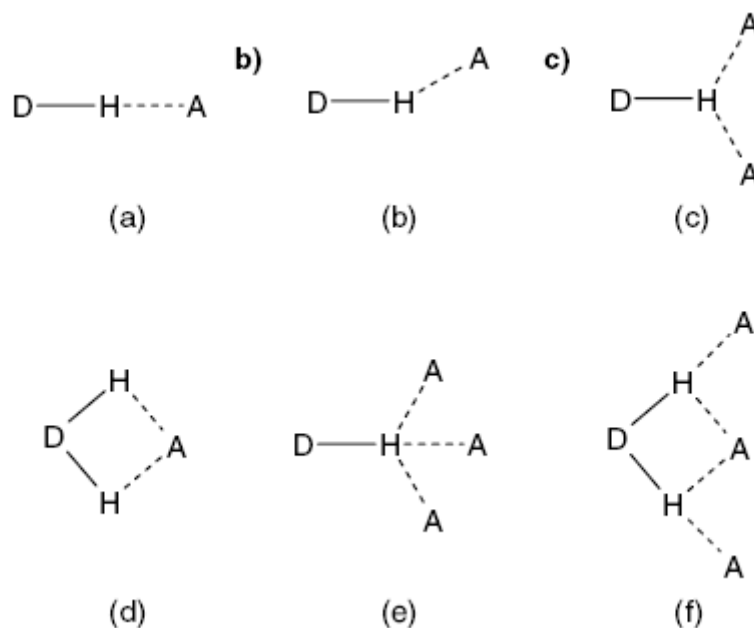


Figura 13. Varios tipos de geometrías de puente de hidrógeno; (a) lineal (b) doblado (c) donante bifurcado (d) aceptor bifurcado (e) trifurcado (f) tres centros bifurcado.<sup>33</sup>

La figura 14 muestra dos situaciones en las cuales los arreglos de los enlaces de hidrógeno donadores y aceptores están muy cerca. Un arreglo de tres donadores (DDD) encarando tres aceptores (AAA) (figura 14a) solo tiene interacciones atractivas entre los grupos adyacentes y por lo tanto, la unión se mejora en tal situación. Arreglos donador-aceptor mezclados (ADA, DAD) sufren de repulsiones por cargas parciales del mismo signo que se ponen en estrecha proximidad por las interacciones primarias (figura 14b).<sup>33</sup>

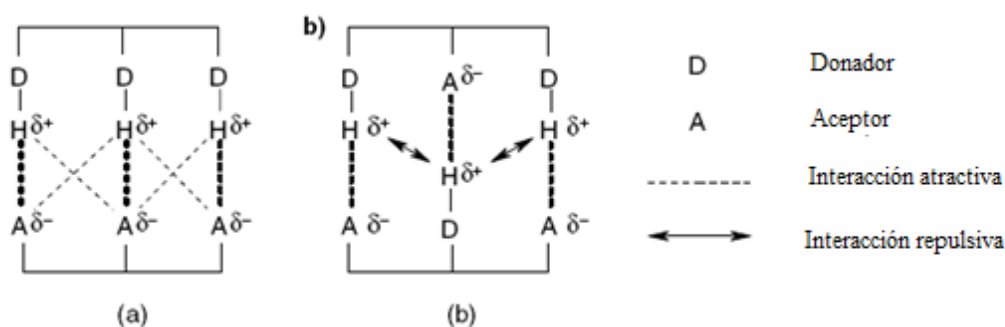


Figura 14. (a) Interacciones secundarias que proporcionan atracciones entre grupos vecinos entre los arreglos DDD y AAA (interacciones primarias en negrita) y (b) repulsiones de arreglos mixtos donador / aceptor (ADA y DAD).<sup>33</sup>

El estudio de los puentes de hidrógeno procede a través de los “Graph set descriptors”, el cual es un método que categoriza dichas interacciones en distintos motivos, identificando a las moléculas o átomos como nodos de una red, y a los enlaces de hidrógeno como las líneas de la red, de tal manera que patrones complejos de puentes de hidrógeno puedan ser identificados de manera sistemática y consistente.<sup>66</sup>

Quizás la característica más destacable del “graph set” para el análisis de patrones de enlaces de hidrógeno es el hecho de que incluso las redes complicadas se pueden reducir a combinaciones de cuatro patrones simples, cada uno especificado por un designador: cadenas (C), anillos (R), patrones intramoleculares de enlaces de hidrógeno (S), y otros patrones finitos (D). La especificación de un patrón se ve aumentada por un subíndice que designa el número de enlaces de hidrógeno establecido por el átomo donador **d**, y un superíndice dando el número de enlaces de hidrógeno establecido por el átomo aceptor **a**. Además, el número de átomos **n** que conforman el patrón (también llamado “grado del patrón”) y se especifica en paréntesis. Cuando sólo existe donador y aceptor del puente de hidrógeno, se omite escribir tanto a y d. El “graph set descriptor” se escribe como  $G_d^a(n)$ . Donde G representa una de las 4 posibles designaciones (Figura 15).<sup>67</sup>

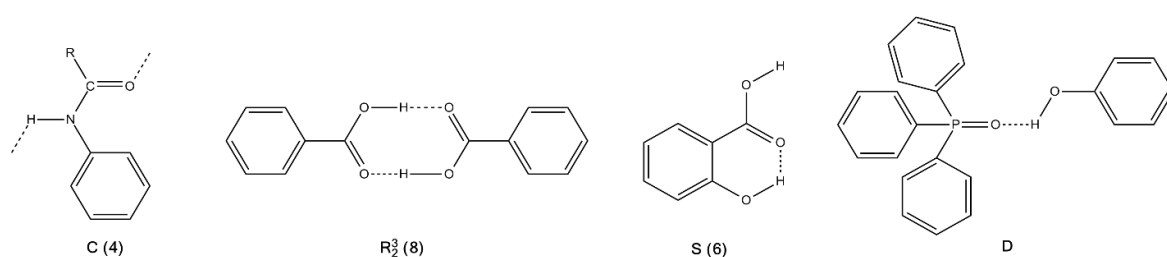


Figura 15. Designaciones de los "graph set descriptors". C = cadena, R = anillo, S = puente de hidrógeno intramolecular, D = otros patrones finitos<sup>67</sup>

### 1.5 Propiedades magnéticas

Los magnetos basados en moléculas son un área intensiva de investigación por el potencial control activo de la estructura que influye directamente en las propiedades físicas. Los polímeros de coordinación magnéticos (un tipo de magnetos basados en moléculas) han sido extensamente explorados para obtener propiedades deseadas por la ingeniería cristalina.<sup>34</sup>

Una susceptibilidad magnética es meramente la medida cuantitativa de la respuesta de un material a un campo magnético externo aplicado. Algunas sustancias, diamagnéticas, son repelidas ligeramente por tal campo. Otros, llamados paramagnetos, son atraídos hacia un campo aplicado; Por lo tanto, refuerzan más el campo, y esto proporciona uno de los métodos clásicos para la medición de las susceptibilidades magnéticas, el método de Gouy. Las susceptibilidades diamagnéticas son independientes de la temperatura, pero las susceptibilidades paramagnéticas dependen de la temperatura de la muestra, a menudo de una manera bastante compleja. Además, muchos materiales paramagnéticos tienen interacciones que los hacen convertirse en antiferromagnetos o ferromagnetos, y sus

propiedades dependientes de la temperatura se vuelven aún más complejas. A continuación se detallarán estos diferentes comportamientos y correlacionarán el comportamiento magnético con la naturaleza química de los materiales.<sup>35</sup>

Las propiedades magnéticas de las moléculas, ya sea que interactúen entre sí o no, dependen de la geometría local y de los enlaces químicos entre ellas. Esto significa que una comprensión verdadera de un sistema magnético requiere una determinación de la geometría molecular, que se realiza generalmente por medio de un análisis de rayos X de la estructura cristalina.<sup>35</sup>

La presencia de propiedades magnéticas ha quedado claramente marcada, principalmente en algunos polímeros de coordinación de Cu(II), Co(II) y Mn(II) ya que estos iones metálicos presentan electrones desapareados lo que les permite adquirir propiedades magnéticas interesantes.<sup>36</sup>

### 1.5.1 Diamagnetismo.

El diamagnetismo es especialmente importante en la consideración de materiales con capas electrónicas completamente llenas, es decir, sistemas que no contienen electrones desapareados. Esto no puede tomarse como una definición operativa de un diamagneto para ciertos materiales paramagnéticos que pueden llegar a ser diamagnéticos bajo ciertas condiciones. Por lo tanto, utilizaremos la siguiente definición<sup>37,38</sup>

Si una muestra es expuesta a un campo magnético  $H$ , el campo con el material generalmente diferirá del valor del espacio libre. Por lo tanto, el cuerpo se ha magnetizado y, si se reduce la densidad de las líneas magnéticas de fuerza dentro de la muestra, se dice que la sustancia es diamagnética. Dado que esto es equivalente a la sustancia que produce un flujo opuesto al campo que lo causa, se deduce que la sustancia tenderá a moverse a regiones de menor intensidad de campo, o fuera del campo.<sup>35</sup>

La susceptibilidad molar de un material diamagnético es negativa, y bastante pequeña, siendo del orden de  $-1$  a  $-100 \times 10^{-6} \text{ emu / mol}$ . Las susceptibilidades diamagnéticas no dependen de la intensidad del campo y son independientes de la temperatura. Para los propósitos de este trabajo, sirven solamente como una corrección de una susceptibilidad medida para obtener la susceptibilidad paramagnética.<sup>35</sup>

### 1.5.2 Paramagnetismo.

Un paramagneto concentra las líneas de la fuerza proporcionada por un magneto aplicado y por lo tanto se mueve en regiones de un campo de mayor fuerza. Esto resulta en una

ganancia medible en peso. La susceptibilidad paramagnética es independiente de la fuerza del campo, pero esto sólo se cumple bajo condiciones particulares.<sup>35</sup>

El grado en el cual un paramagneto es atraído a un campo magnético externo está dirigido por el número de electrones desapareados y sus interacciones con otros.<sup>39,40,41,42,43,44</sup> Existe el paramagnetismo simple, donde en ausencia de un campo magnético externo aplicado los momentos magnéticos (espines) son orientados al azar. Colocando un simple material paramagnético en un campo magnético externo resulta un alineamiento de los momentos magnéticos, produciendo una interacción débil (así esta interacción es dos veces más fuerte de magnitud que el diamagnetismo). Cuando el material es removido del campo es suficiente para desorientar al azar los espines y se pierde la magnetización. Estos materiales paramagnéticos simples se rigen por la ley de Curie (1), la cual establece que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

Donde C es la constante de Curie.<sup>35</sup>

Los momentos magnéticos de espines desapareados de materiales paramagnéticos simples no interaccionan (en pareja); sin embargo, existen otros materiales paramagnéticos que tienen interacciones (Figura 15). Esos materiales muestran dependencia de la temperatura y los momentos magnéticos de cada uno de los electrones desapareados interactúa. La susceptibilidad magnética puede variar en un rango de temperatura y está relacionada al número de electrones en la molécula por la ecuación (2):

$$\chi_M T = \frac{N_A g^2 \beta^2}{3k_B} [S(S + 1)] \quad (2)$$

Donde T es la temperatura absoluta,  $N_A$  es el número de Avogadro, g es el factor de Landé ó la constante giromagnética electrónica,  $\beta$  es el magneton de Bohr,  $k_B$  es la constante de Boltzman, y S es el estado general de espín de la sustancia molecular.<sup>42</sup>

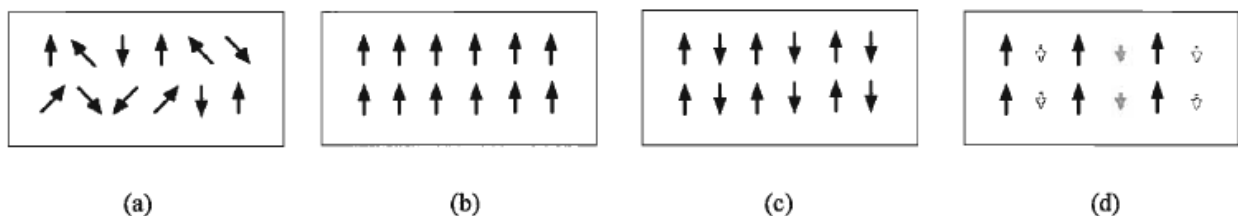


Figura 15: Representaciones de a) desorden simple paramagnético, b) ordenamiento ferromagnético, c) ordenamiento antiferromagnético, y d) ordenamiento ferrimagnético.



El ordenamiento de los espines (momentos magnéticos) resulta en tres clases comunes: (i) ferromagnetismo, el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos; (ii) antiferromagnetismo, el alineamiento de dos momentos magnéticos equivalentes pero orientados opuestamente; y (iii) ferrimagnetismo, el alineamiento de dos momentos magnéticos no equivalentes orientados opuestamente. El ferromagnetismo, resulta en una desviación positiva de la ley de Curie.<sup>43</sup> Cerca de la temperatura crítica, referida como el punto de Curie, este ordenamiento se pierde y es observado el paramagnetismo simple.<sup>41,43,44</sup> El antiferromagnetismo, resulta en una desviación negativa de la ley de Curie.<sup>43</sup> La temperatura crítica a la cual esto ocurre es referida como el punto o temperatura de Néel.<sup>35</sup> El ferrimagnetismo es el alineamiento antiparalelo de espines no equivalentes dando lugar a un momento magnético neto general diferente de cero. Como estas interacciones magnéticas son dependientes de las temperaturas varias gráficas pueden trazarse en las cuales se presenta la información del tipo de interacción magnética exhibida. En este aspecto, una gráfica de  $\chi_M T$  contra T es extremadamente útil, en la figura 16 un comportamiento ferromagnético resulta en una curvatura ascendente; un comportamiento antiferromagnético resulta en una curva descendente; y una respuesta ferrimagnética es al principio una curvatura descendente seguida por una curvatura ascendente. Un material paramagnético simple, al ser independiente de la temperatura, tiene una respuesta lineal.

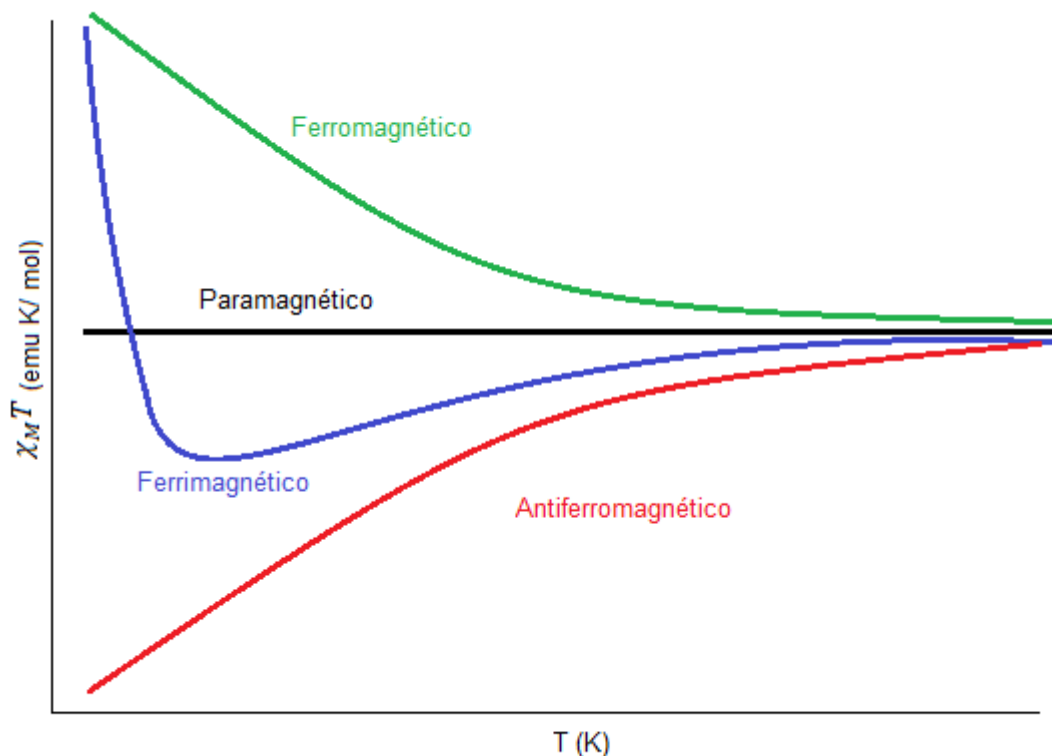


Figura 16. Gráfica  $\chi_M T$  contra  $T$  muestra las respuestas de los cuatro tipos más comunes de materiales magnéticos. Este tipo de gráfica es extremadamente útil para determinar el tipo de interacción.

Como el comportamiento ideal de Curie es raramente observado, la ley de Curie-Weiss (3), donde  $\theta$  es la constante de Weiss, se utiliza para indicar el acoplamiento de espines.

$$\chi = C/(T-\theta) \quad (8)$$

El signo y la magnitud de  $\theta$  es proporcional al tipo y fuerza del acoplamiento. El ferromagnetismo resulta en  $\theta > 0$ , mientras que para el antiferromagnetismo  $\theta < 0$ . Ya que estas interacciones magnéticas son dependientes de la temperatura, una gráfica de  $1/\chi_M$  contra  $T$  puede usarse para extrapolar la constante de Weiss de la intersección  $\chi^{-1} = 0$  (Figura 17). Un material paramagnético simple tiene una intersección  $\chi^{-1} = 0$  en cero.

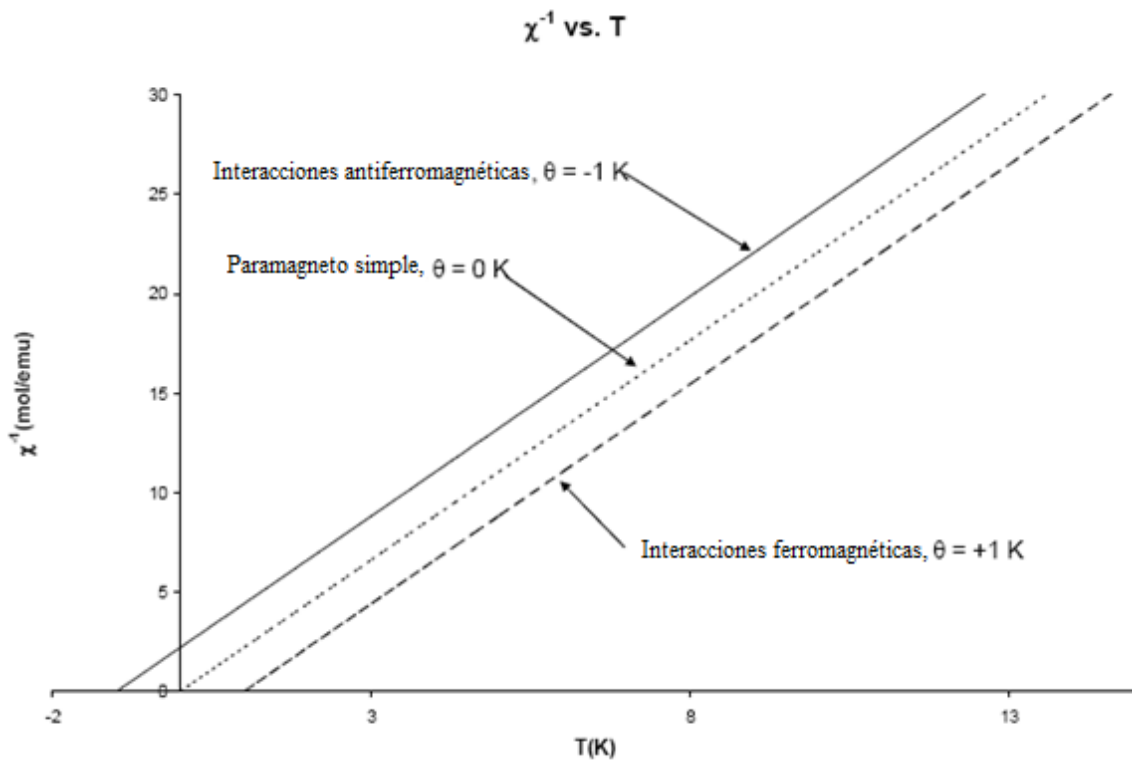


Figura 17. Gráfica de  $1/\chi_M$  contra  $T$  mostrando las respuestas ferromagnética y antiferromagnética.

Es importante enfatizar que el ordenamiento magnético no es una propiedad de una molécula individual, más bien es una propiedad cooperativa de materiales en el estado sólido. También vale la pena mencionar que cerca de las temperaturas críticas (temperaturas de ordenamiento) de los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos los espines se orientan al azar porque el movimiento térmico supera todo comportamiento de ordenamiento.<sup>45</sup>

## Justificación

Las estructuras moleculares basadas en iones metálicos y ligantes orgánicos han atraído la atención debido a su fascinante diversidad estructural y a sus potenciales aplicaciones en catálisis, sensores, porosidad y óptica no lineal. El diseño y la síntesis de nuevos polímeros de coordinación multidimensionales son de gran interés debido no sólo a sus fascinantes estructuras topológicas, sino también a sus prometedoras propiedades y aplicaciones tecnológicas en muchas áreas diferentes.

Los materiales moleculares magnéticos han experimentado gran popularidad en las décadas pasadas debido no solo a su demanda para entender las interacciones magnéticas entre iones metálicos paramagnéticos, desarrollando correlaciones estructura-magneto, sino también a su potencial aplicación en el almacenamiento de información a un nivel molecular, en computación cuántica.

## Hipótesis

El modo de coordinación del ligante puente *trans, trans*-muconato, la dimensionalidad y las propiedades magnéticas de polímeros con iones Mn(II), Co(II) y Cu(II) serán influenciados por el impedimento estérico de los ligantes auxiliares de tipo 2,2'-bipiridina.

## Objetivos

### Objetivo general

Realizar la síntesis de polímeros de coordinación de Mn(II), Co(II) y Cu(II) con el ligante puente *trans,trans*-muconato y ligantes auxiliares derivados de la 2,2'-bipiridina (5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina; 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) a través de reacciones de auto-ensamble, determinando sus estructura cristalinas y propiedades magnéticas.

### Objetivos particulares

- a) Sintetizar polímeros de coordinación de Mn(II) con los ligantes auxiliares 5,5'-dimetil- 2,2'-bipiridina y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y el ligante puente *trans,trans*-muconato.
- b) Sintetizar polímeros de coordinación de Co(II) con los ligantes auxiliares 5,5'-dimetil- 2,2'-bipiridina y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y el ligante puente *trans,trans*-muconato.

- c) Sintetizar polímeros de coordinación de Cu(II) con los ligantes auxiliares 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina y 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina y el ligante puente *trans,trans*-muconato.
- d) Caracterizar los polímeros obtenidos por medio de difracción de rayos X de monocristal, análisis elemental, espectroscopia IR, y análisis termogravimétrico.
- e) Determinar las propiedades magnéticas de los polímeros de coordinación obtenidos.

## **Capítulo II. Metodología**

## 2.1. Materiales y métodos

Todos los reactivos fueron comprados en Sigma- Aldrich de grado analítico y fueron usados sin purificación. Todas las síntesis se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas y ambiente.

### 2.1.1. Análisis elemental

El análisis elemental para C, H, N de los polímeros se llevó a cabo por métodos estándar, usando un analizador elemental por combustión modelo Vario Micro Cube.

### 2.1.2. Espectroscopia IR

Los análisis de espectroscopia infrarroja se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de infrarrojo Nicolet modelo Avatar 360 FT-IR E.S.P. por la técnica ATR y pastilla de KBr, de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.1.3. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un analizador TA Instruments, bajo atmósfera de  $\text{N}_2$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , de  $20^\circ\text{C}$  a  $800^\circ\text{C}$ .

### 2.1.4. Análisis Cristalográfico

Los cristales se obtuvieron mediante evaporación lenta. Los análisis de difracción de rayos X de monocristal se realizaron en un difractómetro para monocristal de tres ciclos Bruker Smart Apex-Duo equipado con un detector Apex II CCD usando  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , microfuelle Incoatec  $\text{I}\mu\text{S}$  y un monocromador óptico Helios) a  $-173^\circ\text{C}$ <sup>46</sup>. Los cristales adecuados de **1**, **2**, **3**, y **4** fueron recubiertos con aceite de hidrocarburos, recogidos con un hilo de nylon, e inmediatamente montados en el flujo de nitrógeno gas ( $-173^\circ\text{C}$ ) del difractómetro. Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97)<sup>47</sup> y refinadas por matrices completas de mínimos cuadrados en  $F^2$ <sup>[47]</sup> usando shelXle GUI<sup>48</sup>. Los hidrógenos de los enlaces C-H fueron puestos en posiciones idealizadas, los hidrógenos de las moléculas de agua fueron localizados por el mapa de diferencia de densidad electrónica, y su posición fue refinada con  $U_{\text{ISO}}$  ligado al oxígeno con restricciones de distancia

### 2.1.5. 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.

## 2.2. Preparación de polímeros

### 2.2.1 Síntesis del polímero $[\text{Mn}(\text{muco})(5,5'\text{-dmbp})(\text{OH}_2)]_n$ . (1)

Una solución de hidróxido de sodio (0.5 mmol) fue agregada a una solución metanol-agua 40:50 de ácido *trans, trans*- mucónico (0.25 mmol) con agitación y calentamiento a  $60^\circ\text{C}$  durante 5 minutos, luego fue añadida una solución de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.25 mmol) en metanol con agitación. Después de cinco minutos la solución formada fue

agregada a una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.25 mmol). Una solución transparente fue obtenida, la cual se dejó tapada con orificios, a temperatura ambiente para su cristalización. Después de dos días, se obtuvieron cristales de color amarillo fuerte, los cuales fueron filtrados, lavados con una solución de agua-metanol 50:50 y secados a temperatura ambiente. Rendimiento: 65.54 % basado en el metal precursor. Anal. calc. para  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{MnN}_2\text{O}_5$ : C, 54.41; H, 4.56; N, 7.05 %. Encontrado: C, 54.17; H, 4.56; N, 7.03 %. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3271 (mf, an), 3051 (m), 2904 (m), 1936 (d), 1921 (d), 1840 (d), 1620 (f), 1531 (f), 1527 (f), 1481(f), 1430(f), 1373 (f), 1292 (m), 1246 (m), 1161 (m), 1022 (f), 957 (m), 879 (m), 698 (m, an), 563 (m, del), 417 (m, del), 413 (f, del).

### 2.2.2. Síntesis del compuesto $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]_n\text{muco} \cdot \text{MeOH}$ . (2)

Una solución de hidróxido de sodio (0.5 mmol) fue añadida a una solución metanol-agua 50:50 de ácido *trans, trans*- mucónico (0.25 mmol) con agitación durante 5 minutos, posteriormente se agregó con agitación una solución de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina en metanol (0.25 mmol). Después de 5 minutos esta solución fue agregada a una solución acuosa de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , obteniéndose una solución color rojo. Al cabo de 4 días de dejar la solución tapada con orificios a temperatura ambiente se formaron pequeños cristales color rojo intenso, los cuales fueron filtrados, lavados con una solución de metanol-agua 50:50 y se secados a temperatura ambiente. Rendimiento: 51.09 % basado en el ligante  $\text{H}_2\text{MUCO}$ . Análisis calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ : C, 51.48%; H, 4.88%; N, 6.67%. Encontrado: C, 51.16%; H, 4.90%; N, 6.66%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3309 (d, an), 3059 (d, an), 2794 (d, an), 2383 (d, an), 1714 (d), 1623 (d, del), 1531 (f), 1520 (m), 1512 (m), 1504 (m, del), 1477 (m, del), 1404 (f, del), 1370 (mf, del), 1319 (m, del), 1289 (m, del), 1250 (m, del), 1234 (d), 1190 (d), 1162 (d), 1050 (d, del), 1011 (m, del), 964 (m, del), 870 (m, del), 832 (f, del), 813 (m), 748 (m), 734 (f, del), 693 (m, del), 654 (m, del), 646 (m), 572 (f, del), 563 (mf, del).

### 2.2.3. Síntesis del polímero $[\text{Cu}(\text{OH}_2) (4,4'\text{-dmbp}) (\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (3)

Una solución de hidróxido de sodio (0.2 mmol) fue añadida a una solución caliente ( $60^\circ\text{C}$ ) metanol-agua 50:50 del ácido *trans, trans*-mucónico (0.1 mmol) en agitación durante 20 minutos. Posteriormente se agregó en agitación una solución de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.1 mmol). La solución obtenida fue agregada al instante a una solución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.1mmol), obteniéndose una solución color azul. Después de un mes de dejar la mezcla de reacción tapada con orificios a temperatura ambiente, fueron obtenidos pequeños cristales color azul, los cuales se filtraron, lavaron con una solución metanol-agua 50:50 y secaron a temperatura ambiente. Rendimiento: 40.3 % basado en el metal precursor. Análisis calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{O}_7$ : C, 48.92%; H, 5.01%; N, 6.33%. Encontrado: C, 48.81%; H, 5.00%; N, 6.40%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3361(d, an), 3179(d,an), 3084(d, an), 1680(d), 1658(d), 1617(f), 1609(f, del), 1581(f, del), 1560(f, del), 1558(mf, del), 1498(m, del), 1443(m), 1408(m), 1365(mf), 1338 (mf), 1295(f, del), 1283(mf), 1246(f), 1226(m), 1199(m), 1188(m), 1138(d), 1040(m), 1029(m), 1014(f), 1001(mf),

970(m), 957(m), 925(m), 902(m), 871(m), 863(f), 849(f), 836(m), 826(mf), 761(mf, an), 741(mf), 728(mf), 692(mf, an), 676(mf, an), 664(mf, an), 656(mf, an), 641(mf, an), 623(mf, an), 618(mf), 593(mf), 579(mf), 563(f), 553(m).

#### 2.2.4. Síntesis del polímero $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})_2(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (4)

Una solución de hidróxido de sodio (0.25 mmol) fue añadida a una solución metanol-agua 50:50 de ácido *trans, trans*-mucónico (0.25 mmol) en agitación y calentamiento a 60°C durante 5 minutos. Posteriormente se agregó en agitación una solución de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina en metanol (0.25 mmol) e inmediatamente se añadió a una solución acuosa de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.25mmol), obteniéndose obtuvo una solución color azul. Después de una semana dejando la mezcla de reacción tapada con orificios y a temperatura ambiente se obtuvieron pequeños cristales color azul marino, los cuales fueron filtrados, lavados con una solución metanol-agua 50:50 y se secados a temperatura ambiente. Rendimiento: 63.71% basado en el metal precursor. Análisis elemental calculado para  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CuN}_2\text{O}_7$ : C, 48.92%; H, 5.018%; N, 6.33%. Encontrado: C, 48.71%; H, 5.02%; N, 6.40%. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3532 (d, an), 3470 (m, an), 3092 (m, an), 3047(f, an), 2988 (m, an), 2954 (m, an), 2921 (m, an), 2381 (d, del), 2018 (d), 1748 (d, del), 1622 (f, del), 1600 (f), 1560 (f, del), 1506 (f), 1483 (f, del), 1452 (f), 1384 (f), 1358 (mf, an), 1290 (f), 1254 (m), 1230 (f), 1163 (m), 1143 (m, del), 1049 (f, del), 1011 (m, del), 952 (d, del), 925 (d, del), 892 (d), 871 (m, del), 842 (f, del), 820 (m), 765 (d), 743 (m, del), 730 (m, del), 701 (d, del), 691 (d), 653 (m, del).



### **Capítulo III. Artículo enviado**

Manuscript Number:

Title: Muconato bridged Mn coordination polymer exhibiting a unique distorted trigonal prismatic coordination geometry

Article Type: Short Communication

Keywords: Mn coordination polymers; Muconato; Bipyridine; Trigonal prismatic geometry; Supramolecular network.

Corresponding Author: Dr. Víctor Sánchez-Mendieta, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Universidad Autonoma del Estado de Mexico

First Author: Jonathan Jaramillo-Garcia

Order of Authors: Jonathan Jaramillo-Garcia; Víctor Sánchez-Mendieta, Ph.D.; Antonio Tellez-Lopez; Luis D. Rosales-Vazquez; Ivan Garcia-Orozco; Raul A Morales-Luckie; Roberto Escudero

Abstract: Novel poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] (1) (H<sub>2</sub>muco = trans,transmuconic acid; dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) was obtained by selfassembly, one-pot, solution reaction at ambient conditions. Compound 1 crystallizes in a monoclinic system with P 21 space group and forms an infinite one-dimensional (1D) polymer. Remarkably, the six-coordinated Mn(II) ions display a rare distorted trigonal prismatic configuration. This unusual coordination geometry appears to be acquired due to the supramolecular interactions of the polymeric structure of 1, mainly throughout hydrogen bonding, giving rise to a 2D framework in the solidstate. Magnetic properties measurements reveal that 1 possesses weak antiferromagnetic interactions with  $\theta(\text{C-W}) = -1.0 \text{ K}$ .



*Universidad Autónoma del Estado de México*  
**UAEM**

Toluca, México, April 29th, 2016.

**Prof. T.E. Bitterwolf**

Department of Chemistry, Idaho State University

Moscow, Idaho, USA

Please find enclosed the manuscript entitled: **Muconato bridged Mn(II) coordination polymer exhibiting a unique distorted trigonal prismatic coordination geometry**, that we are submitting for publication in *Inorganic Chemistry Communications*.

This communication describes the synthesis, structural analysis, and magnetic properties characterization of novel poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] (H<sub>2</sub>muco = trans,trans-muconic acid; dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine); which was obtained by simple one-pot solution self-assembly reaction. The main contribution in this work is the synthesis of onedimensional Mn(II) coordination polymer with uncommon distorted trigonal-prismatic coordination sphere, having innocent bi-dentate ligands and, in particular, an aqua ligand. This rare coordination geometry in this polymer can be attributed to the extended structure generated in the solid-state, due primarily to intermolecular hydrogen-bonding interactions between the aqua ligand and the non-coordinated oxygen atoms from the muconato ligand, resulting in a two-dimensional array. Magnetic properties in this polymer can also be correlated to its supramolecular structure.

Therefore, poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] is the first example of a Mn(II) metaprism with muconato and aqua ligands in the coordination sphere, and also the first coordination polymer reported where the distorted trigonal-prismatic geometry is acquired due to the supramolecular interactions determining the final solid-state structure.

We believe that this work will be of interest for the readers of *Inorganic Chemistry Communications*.

Yours sincerely,

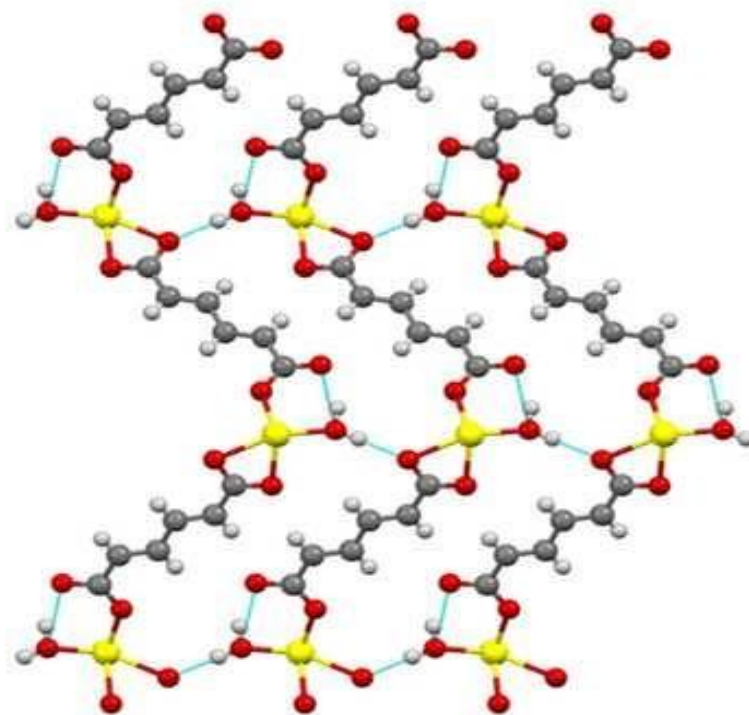
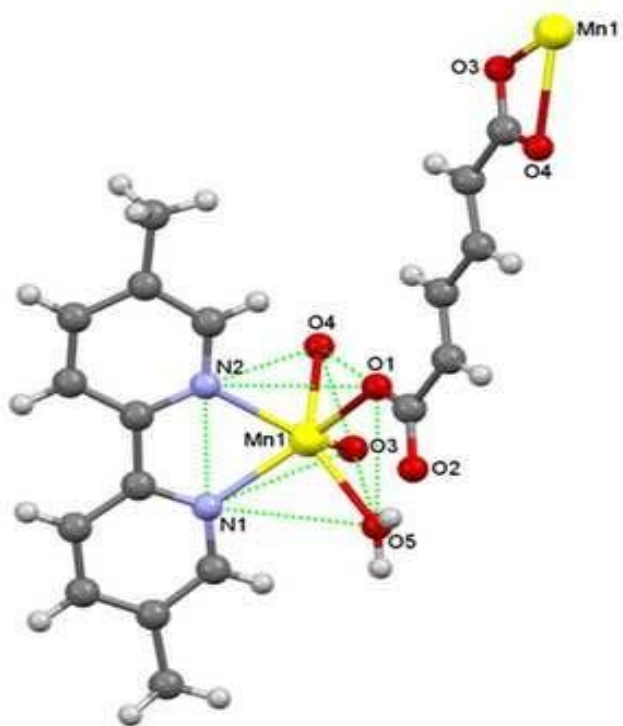
Dr. Víctor Sánchez-Mendieta

Laboratorio de Química de Coordinación y Nanoquímica

Facultad de Química



Graphical Abstract - Pictogram



## Highlights

### Highlights

Novel one-dimensional Mn(II) muconato bridged polymer has been synthesized by selfassembly solution reaction.

First example of a Mn(II)-muconato polymer with an uncommon distorted trigonal prismatic coordination geometry.

Its two-dimensional supramolecular structure is responsible for the rare coordination sphere.

Weak antiferromagnetism in this polymer is attributable to its supramolecular array.

**\*Manuscript**

[Click here to view linked References](#)

## **Muconato bridged Mn coordination polymer exhibiting a unique distorted trigonal prismatic coordination geometry**

Jonathan Jaramillo-Garcia,<sup>1</sup> Víctor Sánchez-Mendieta,<sup>1\*</sup> Antonio Téllez-López,<sup>1</sup> Luis D. Rosales-Vazquez,<sup>1</sup> Iván García-Orozco,<sup>2\*</sup> Raúl A. Morales-Luckie,<sup>2</sup> and Roberto Escudero<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México. Paseo Colón y Paseo Tollocan. Toluca, Estado de México. 50120. México.

<sup>2</sup>Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km. 14.5, Tlachaloya, Toluca, Estado de México. México.

<sup>3</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. Apartado Postal 70-360, México, Distrito Federal, 04510, México.

\*Authors to whom correspondence should be addressed: [vsanchezm@uaemex.mx](mailto:vsanchezm@uaemex.mx) (V. Sánchez-Mendieta); [igarciao@uaemex.mx](mailto:igarciao@uaemex.mx) (I. García-Orozco).

### **Abstract**

Novel poly[Mn(H<sub>2</sub>O)(dmb)(muco)] (**1**) (H<sub>2</sub>muco = trans,trans-muconic acid; dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) was obtained by self-assembly, one-pot, solution reaction at ambient conditions. Compound **1** crystallizes in a monoclinic system with *P 21* space group and forms an infinite one-dimensional (1D) polymer. Remarkably, the six-coordinated Mn(II) ions display a rare distorted trigonal prismatic configuration. This unusual coordination geometry appears to be acquired due to the supramolecular interactions of the polymeric

structure of **1**, mainly throughout hydrogen bonding, giving rise to a 2D framework in the solid-state. Magnetic properties measurements reveal that **1** possesses weak antiferromagnetic interactions with  $\theta_{(C-W)} = -1.0$  K.

Keywords: Mn coordination polymers; Muconato; Bipyridine; Trigonal prismatic geometry; Supramolecular network.

Coordination polymers continue being a relevant topic due to their almost infinite structural possibilities and their important intrinsic properties and potential applications [1]. Trans,trans-muconic acid employed as a bridging ligand has been reported in just a handful Ni, Co, Cu and Zn coordination polymers [2-5], Mo dinuclear complexes [6] and a Pt macrocycle [7], among the most relevant literature. To our knowledge, there are not reports on coordination polymers with Mn(II) using this dicarboxylate compound; neither magnetic studies of Mn(II) complexes having muconato have been described previously. The use of 2,2'-bipyridine as ancillary ligand had become relevant in our earlier studies on coordination polymers [8]. Therefore, we decided to keep using one of the most studied nitrogen donor ligand [9], and just varying the alkyl-substituent on it, in order to verify the possible influence of the steric hindrance on the transition-metals coordination spheres, dimensionality and crystalline structures of coordination polymers. As it is well known, transition metal six-coordination continues to be ruled by octahedral geometries. Nonetheless, in the last two decades, a series of transition-metal complexes with trigonalprismatic geometry were obtained due to the use of non-innocent multi-chelating ligands and by ligand design [10]. Furthermore, in fewer cases, this geometry has been exhibited in complexes using innocent bidentate ligands, such as bipyridine and acac, and even in complexes with monodentate ligands [11]. Herein, we describe the synthesis, crystal structure details and magnetic properties of polymer **1**, exhibiting an unusual distorted trigonal-prismatic coordination sphere, that include innocent ligands and an aqua ligand, as well as a 2D supramolecular array through hydrogen bonding. Self-assembly of small molecules, compounds or

complexes, has demonstrated to be an appreciated process for synthesizing large structures with a minimum effort [12]. Synthesis of **1** was performed at ambient conditions by mixing  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with the muco and dmb ligands in a water-methanol solution, giving rise to yellow crystals of **1**, which structure was determined by elemental analysis, IR and single crystal X-ray diffraction analysis. The experimental details are shown in the supplementary material. Crystal data of polymer **1** are listed in Table S1, and the corresponding selective bond distances, bond angles and hydrogen bonding geometries are listed in Table S2 (supplementary material).

Polymer **1** crystallizes in a monoclinic system with  $P 21$  space group and forms an infinite 1D zig-zag chain structure (Fig. 1). The Mn(II) ion in **1** is hexa-coordinated with a  $\text{N}_2\text{O}_4$  distorted trigonal-prismatic coordination environment (Fig. 1a), coming from two muco ligands, one dmb ligand and one coordinated water molecule. The metal to nitrogen distances are 2.241 and 2.248 Å. The metal to oxygen distances for the muco ligand are 2.172 and 2.361 Å for the chelate end, and 2.111 Å for the monodentate carboxylate. The M–O bond for the coordinated water molecule is 2.180 Å. The bite angle for the chelate end of the muco ligand is 57.80°. The dmb ligand has a bite angle of 72.37°.



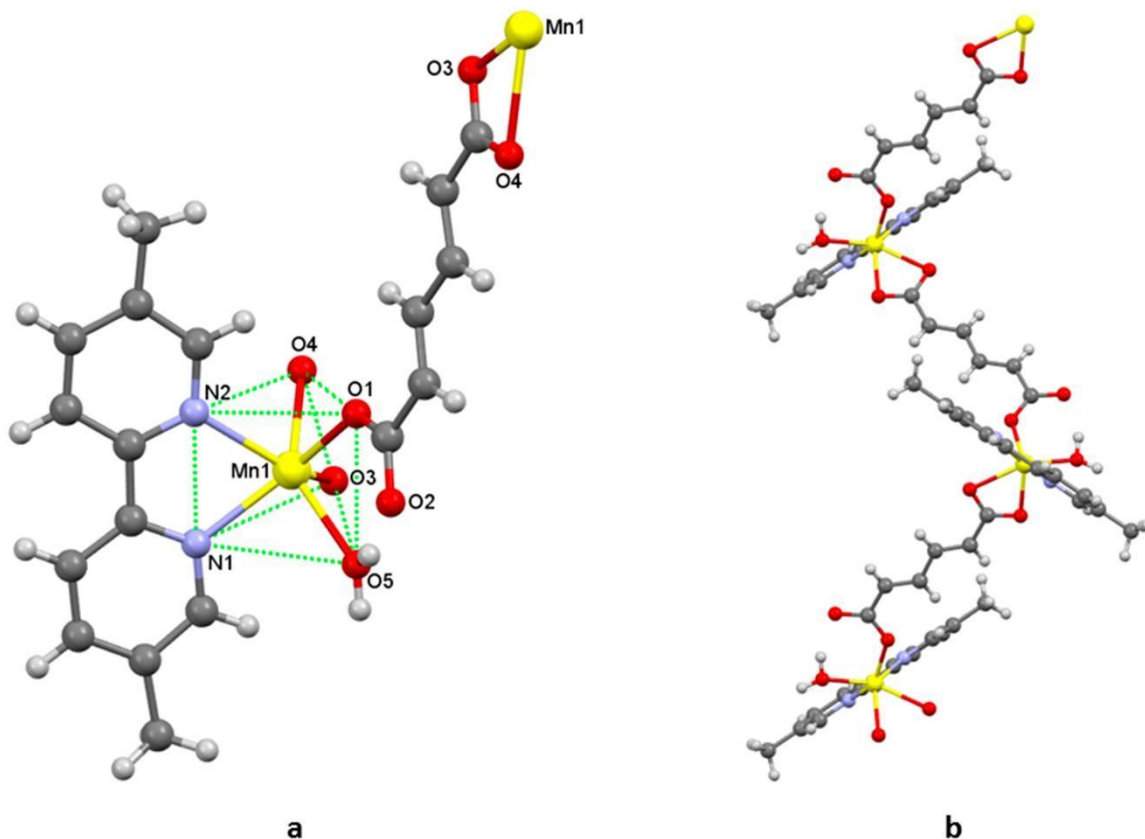


Fig. 1. Coordination sphere around Mn(II) ion (a) and 1D polymeric structure for **1**; view perpendicular to *ab* plane (b).

The obtuse angles between the least-squares mean planes of the chelate rings (dmb and bidentate chelate muco end), and the plane of the monodentate carboxylate of muco and the water molecule and the metal, lie in the range 113.99–129.56°, in concordance with a distorted trigonal prismatic coordination geometry. For **1**, the lengths of the triangular sides are in the range 3.016–3.305 Å for the triangle O3-N1-O5 and 3.054–3.131 Å for the triangle O1-N2-O4, all angles are in the range 56.12–65.49°. Three muco oxygen atoms (O1, O3, O4) and one oxygen atom (O5) from the aqua ligand make up a trapezoid, which should be a perfect square for ideal trigonal-prismatic geometry, the sides of which are in the range of 2.198–3.131 Å. The remaining two faces of the prism are also trapezoids consisting of three

oxygen atoms of the muco ligand and one oxygen atom of the aqua ligand, which are joined by the two nitrogen atoms of the dmb ligand, respectively. Both faces have an O–O distance of 2.198 and 2.912 Å, an N–O distance in the range 3.054– 3.305 Å, and a distance of 2.651 Å for the N1–N2 side. Due to these marked differences in distances of the trapezoid faces of the prism, the two triangular faces are not parallel. Thus, the planes defined by O3-N1-O5 and O1-N2-O4 make an angle of 17.17°. The torsion angles about the centroids of the triangular faces and each of the corners (i.e., Ct1-N1-N2Ct2) are 8.08, 16.07 and 6.70°.

It has been shown that the relative abundance of trigonal-prismatic complexes for the transition metals is scarcely 1.0 % of the six-coordinated metal centers [13]. Moreover, it has been found that the distribution of this type of geometry among the transition metals is highly inhomogeneous; the frequency of trigonal-prismatic structures is highest for transition metals in groups 3 and 4, Ag and group 12. In addition, there are some metals in groups 5, 6 and 7, and Fe, that also contribute with some examples of trigonal-prismatic complexes. Thus, most of the complexes exhibiting trigonal prism geometry belong to those metal-ligand combinations having soft donor atoms and central metal in a high oxidation state, with  $d^0$ ,  $d^1$  and  $d^2$  configurations. Even more, to our knowledge, there is only one example reported in literature about metaprism complexes with innocent ligands, including an aqua ligand, in their structures [14], and also, one article showing a Mn(II) coordination polymer having trigonal prismatic geometry [15]. Therefore, mixed ligands trigonal-prismatic complexes or coordination polymers of Mn, using innocent bidentate ligands, are still considered rare. Additionally, muconato bridging-coordination mode in **1** is a combination of monodentate and bidentate chelate at the carboxylate ends (Fig. 1). This type of coordination mode is still sporadic among dicarboxylato-bridging complexes or polymers, and it is the first time this particular coordination-bonding mode appears in hybrid polymers assembled with muconato.

In the solid-state, polymer **1** generates a 2D supramolecular structure mainly throughout hydrogen bonding (Fig. 2). These interactions are promoted by the presence of the aqua ligand and the non-coordinated oxygen atom of the muco carboxylate. These conditions can be clearly observed for **1** in Fig. 2, where the main O–H---O bindings are formed by the O–H

moiety (O5) of the aqua ligand with each of the oxygen atom (O2) of the noncoordinated side of one muco ligand. This is an intramolecular hydrogen bond.

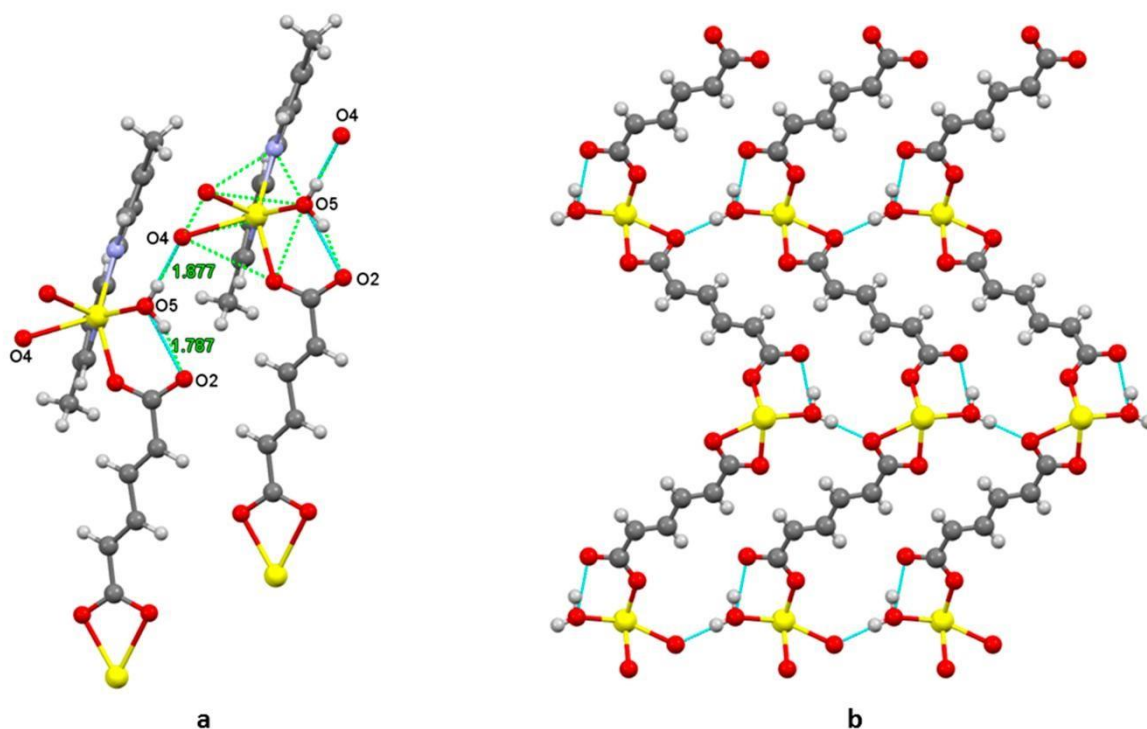


Fig. 2. Supramolecular 2D array in **1**. Intramolecular and intermolecular hydrogen bonds (a). Hydrogen bonding motif; view perpendicular to *ab* plane; dmb ligands removed for clarity (b).

Furthermore, each coordinated water molecule generates a double hydrogen bridge, the one that is already described above, and another with one muco oxygen atom (O4) already coordinated to Mn(II) of a neighboring polymeric chain (intermolecular hydrogen bonding) generating, thus, an extended 2D supramolecular array (Fig. 2). In fact, this bridging hydrogen bonding performed by the aqua ligand in **1**, can be identified as the key structural factor that

allows the formation of a 2D supramolecular structure and, at the same time, to promote the generation of a unique distorted trigonal prismatic (metaprism) coordination sphere around Mn(II) ions. Similar, supramolecular arrays have been obtained in Co and Zn fumarato complexes [14] having also distorted trigonal prism geometries. Examples where  $\pi$ -backbonding effects, crystal packing, and rigidity of ligands influence the structure of complexes acquiring the trigonal prismatic geometry have been reported [16, 17]. Nonetheless, polymer **1** is one of the first examples where the preference of distorted trigonal prismatic over the typical octahedral coordination geometry may be dictated by supramolecular interactions determining the final solid-state structure.

The temperature dependence of the magnetic susceptibility,  $\chi$ , of **1** was determined by measurements performed at zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) from 2-300 K and decreasing. The applied magnetic field was 100 Oe. Plots of  $\chi$  and  $\chi^{-1}$  versus temperature are shown in Fig. 3. The effective magnetic moment [ $\mu_{\text{eff}} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ ] at room temperature is 6.11  $\mu_B$ , higher than the spin only value of 5.92  $\mu_B$  expected for highspin Mn(II) in an octahedral crystal field [18]. Over the temperature range studied, the magnetic susceptibility data of **1** can be nicely fitted to the Curie-Weiss law,  $\chi = C/(T-\theta)$ , with  $C = 4.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$  with the Curie-Weiss temperature  $\theta_{(C-W)} = -1.0 \text{ K}$  (Fig. 3). Curie-Weiss temperature can be used to estimate the value of the magnetic interaction by using the mean-field expression  $\theta_{(C-W)} = zJS(S+1)/3k_B$  [19]; where  $z$  is the number of nearestneighbor ions,  $J$  is the exchange integral,  $S = 5/2$  is the spin. The estimated value for  $zJ = 2.08 \text{ cm}^{-1}$ . Thus, the magnetic behavior of **1** agrees well with a weak antiferromagnetic interaction between Mn(II) ions. This antiferromagnetic coupling between the metal ions may arise from the supramolecular structure of **1**, since in that 2D arrange the Mn $\cdots$ Mn distance is 6.505 Å, whereas the metal distance through the 1D polymer structure (muconato bridging) is 11.204 Å.

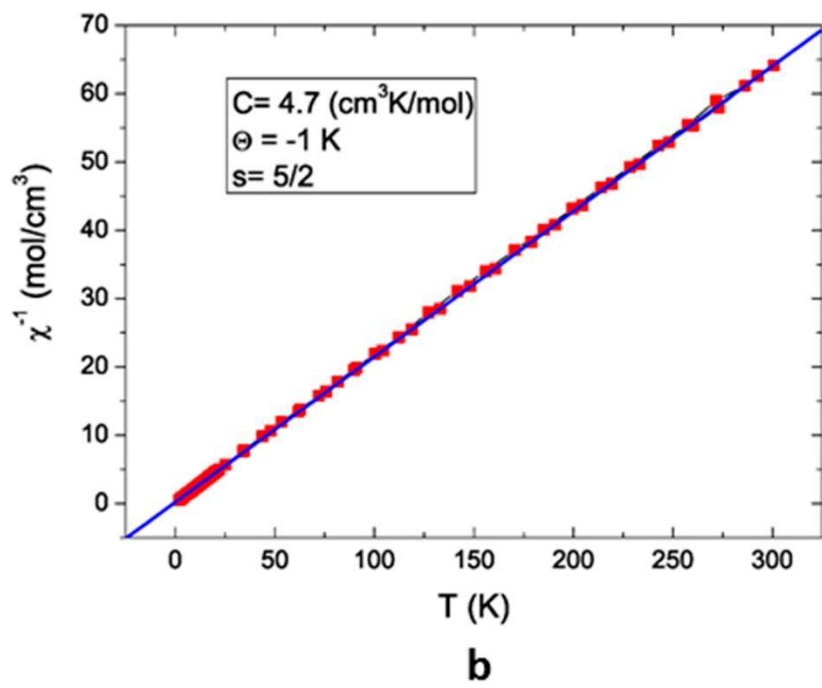
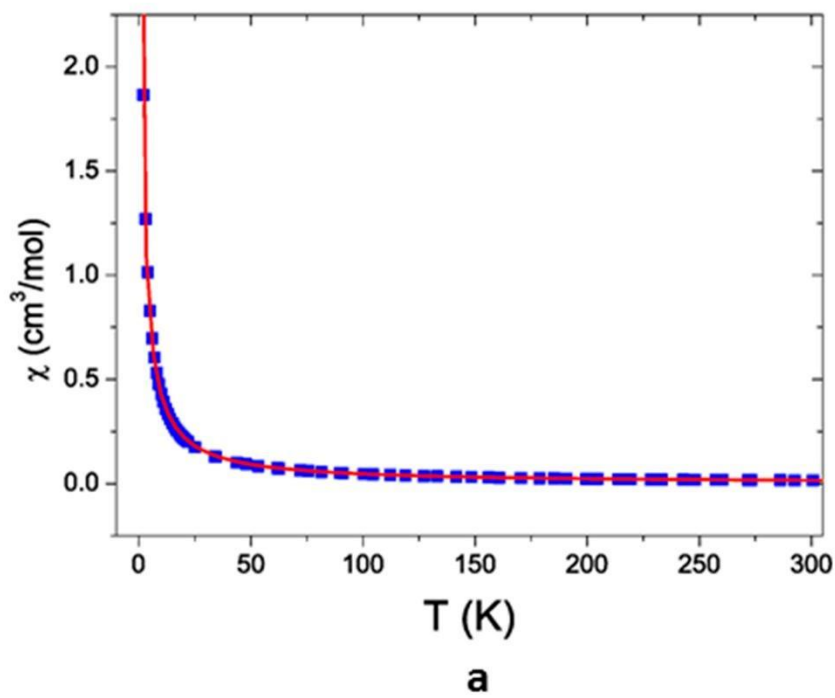


Fig. 3.  $\chi$  vs.  $T$  plot (a) and  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  plot (b) for **1**. Lines correspond to Curie-Weiss law fitting.

In concordance to the supramolecular structure of **1** (Fig. 2b),  $z = 2$  and  $J = -4.16 \text{ cm}^{-1}$ . For the muconato-bridged 3D Ni(II) polymer, weak antiferromagnetic behavior was also reported [2]. For the other Mn(II) coordination polymer reported having trigonal prismatic geometry, also an antiferromagnetic behavior was found, but its experimental values did not follow Curie-Weiss law, particularly below 140 K; unexpected high  $C$  and  $\theta$  values were obtained, which was ascribed to the magnetic anisotropy that accompanies to the unusual trigonal prismatic geometry for Mn(II) [15].

In summary, 1D coordination polymer **1** represents the first example of a Mn(II)-muconato bridged extended structure, and also the first one exhibiting a distorted trigonal prismatic coordination geometry having innocent bi-dentate ligands and, in particular, an aqua ligand in its coordination sphere. Magnetic properties of **1** follows the Curie-Weiss law and a  $\theta = 1.0 \text{ K}$  and  $J = -4.16 \text{ cm}^{-1}$  has been calculated for its weak antiferromagnetic interactions. Both, structural and magnetic properties of **1**, can be attributed to its 2D supramolecular array in the crystalline state.

### **Acknowledgements**

Funding for this work was provided by Universidad Autónoma del Estado de México. Authors are indebted to Dr. Diego Martínez-Otero and M. en C. Alejandra Nuñez (CCIQS UAEM-UNAM) for single-crystal X-ray diffraction studies and elemental analyzes, respectively. This work was also supported by CONACyT project 129293, DGAPAUNAM project IN106014, and ICYTDF, project PICCO. R.E. thanks to A. López, and A. Pompa-García (IIM-UNAM), for help in computational and technical problems.

### **Appendix A. Supplementary material**

CCDC-1474257 contains supplementary crystallographic data for **1**. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving/html>, or from

Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC), 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK  
[Fax: (+44) 1223-336-033; Email: deposit@cdc.cam.ac.uk].

## References

- [1] M. L. Foo, R. Matsuda, S. Kitagawa, Functional Hybrid Porous Coordination Polymers, *Chem. Mater.* 26 (2014) 310–322.
- [2] B. Chen, F. Jiang, L. Han, B. Wu, D. Yuan, M. Wu, M. Hong, A novel chiral framework constructed through three-fold interpenetration of (4,4) nets of Ni(II)– muconate–4,4'-bipyridine, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 371–374.
- [3] M.H. Mir, S. Kitagawa, J.J. Vittal, Two- and three-fold interpenetrated metal-organic frameworks from one-pot crystallization, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7728-7733.
- [4] M.H. Mir, J.J. Vittal, Muconate bridged coordination polymers of Cu(II): Effect of auxiliary ligand on their structural architectures, *Inorg. Chim. Acta* 403 (2013) 97–101.
- [5] M.H. Mir, L.L. Koh, G.K. Tan, J.J. Vittal, Single-crystal to single-crystal photochemical structural transformations of interpenetrated 3D coordination polymers by [2+2] cycloaddition reactions, *Angew. Chem.* 122 (2010) 400–403.
- [6] F.A. Cotton, J.P. Donahue, C.A. Murillo, Polyunsaturated dicarboxylate tethers connecting dimolybdenum redox and chromophoric centers: syntheses, structures, and electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 5436-5450.
- [7] P.S. Mukherjee, N. Das, Y.K. Kryschenko, A.M. Arif, P.J. Stang, Design, synthesis, and crystallographic studies of neutral platinum-based macrocycles formed via selfassembly, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 2464-2473.

- [8] B.O. Patrick, W.M. Reiff, V. Sánchez, A. Storr, R.C. Thompson, Poly[(2,2'-bipyridine)tetrakis(imidazolato)diiron(II)]: structural and spin-state phase transitions and low-temperature magnetic ordering in a unique 2-dimensional material, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2330-2339.
- [9] R. D. Hancock, The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 1500-1524.
- [10] S. G. Sreerama, S. Pal, A trigonal prismatic Mn(II) complex,  $[\text{MnL}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , with *bis*(picolinylidenehydrazyl)(2-pyridyl)methane (L). Synthesis, structure and properties, *Inorg. Chem. Commun.* 4 (2001) 656–660.
- [11] J. C. Friese, A. Krol, C. Puke, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, Trigonal prismatic vs octahedral coordination geometry: syntheses and structural characterization of hexakis(arylthiolato) zirconate complexes, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1496-1500.
- [12] J.M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [13] E. Cremades, J. Echeverria, S. Alvarez, The trigonal prism in coordination chemistry. *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 10380-10396.
- [14] A. Téllez-López, J. Jaramillo-García, R. Martínez-Domínguez, R.A. Morales-Luckie, M.A. Camacho-Lopez, R. Escudero, V. Sánchez-Mendieta,  $\text{M}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2$  (5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine)(fumarato) [M = Co and Zn] complexes bearing a unique distorted trigonalprismatic geometry and displaying 2D supramolecular structures, *Polyhedron*, 100 (2015) 373-381.
- [15] A. Grirrane, A. Pastor, A. Galindo, E. Alvarez, C. Mealli, A. Ienco, A. Orlandini, P. Rosa, A. Caneschi, A-L. Barra, J. F. Sanz, Thiodiacetate–manganese chemistry with N



ligands: unique control of the supramolecular arrangement over the metal coordination mode, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 10600 – 10617.

[16] R. van Gorkum, F. Buda, H Kooijman, A. L. Spek, E. Bouwman, J. Reedijk, Trigonalprismatic vs. octahedral geometry for Mn<sup>II</sup> complexes with innocent didentate ligands: A subtle difference as shown by XRD and DFT on [Mn(acac)<sub>2</sub>(bpy)], *Eur. J. Inorg. Chem.*(2005) 2255–2261.

[17] A. Schoedela and M.J. Zaworotko, [M<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(O<sub>2</sub>CR)<sub>6</sub>] and related trigonal prisms: versatile molecular building blocks for crystal engineering of metal–organic material platforms, *Chem. Sci.* 5 (2014) 1269–1282.

[18] E.A. Boudreaux, L.N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, Wiley, New York, 1976.

[19] S.R. Choudhury, H.M. Lee, T-H. Hsiao, E. Colacio, A.D. Jana, S. Mukhopadhyay, Cooperation of π···π, Cu(II)···π, carbonyl···π and hydrogen-bonding forces leading to the formation of water cluster mimics observed in the reassessed crystal structure of [Cu(mal)(phen)(H<sub>2</sub>O)]<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>mal = malonic acid, phen = 1,10-phenanthroline), *J.Mol. Struct.* 967 (2010) 131–139.

|   | <b>1</b>   | <b>2</b>  | <b>3</b>   | <b>4</b>   |
|---|--|---|--|--|
| <i>Fórmula empírica</i>                           | C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Mn N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | C <sub>18.11</sub> H <sub>20.44</sub> Co N <sub>2</sub> O <sub>6.11</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Cu N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> |
| <i>Peso de la fórmula</i>                         | 397.28   | 422.84  | 441.91   | 441.91   |
| <i>Temperatura (K)</i>                            |  |   | 100(2)   |  |
| <i>Longitud de onda(Å)</i>                        |  |   | 0.71073  |  |
| <i>Sistema cristalino</i>                         | Monoclínico  |   | Triclínico   |  |
| <i>Grupo espacial</i>                             | P 21   | C 2/c   | P -1   |  |
| <i>a(Å)</i>                                       | 6.5046(2)  | 36.2187(15)   | 9.6669(5)  | 8.9131(4)  |
| <i>b(Å)</i>                                       | 16.6897(6)   | 6.2379(3)   | 11.0625(6)   | 11.4678(6)   |
| <i>c(Å)</i>                                       | 8.4549(3)  | 17.1880(7)  | 11.4181(6)   | 11.4929(6)   |
| <i>α (°)</i>                                      | 90   | 90  | 61.4075(8)   | 103.8022(9)  |
| <i>β (°)</i>                                      | 98.3390(7)   | 101.5245(9)   | 72.5481(9)   | 111.3251(9)  |
| <i>γ (°)</i>                                      | 90   | 90  | 66.2470(9)   | 108.7606(9)  |
| <i>Volumen</i>                                    | 908.16(5)  | 3805.0(3)   | 972.56(9)  | 948.26(8)  |
| <i>Z</i>  | 2  | 8   | 2  | 2  |
| <i>D<sub>Calcd</sub> (Mg/m<sup>3</sup>)</i>       | 1.453  | 1.476   | 1.509  | 1.548  |
| <i>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</i> | 0.758  | 0.940   | 1.165  | 1.195  |
| <i>F(000)</i>                                     | 410  | 1752  | 458  | 458  |
| <i>Tamaño de cristal (mm<sup>3</sup>)</i>         | 0.228 x 0.195 x 0.178  | 0.411 x 0.165 x 0.078   | 0.329 x 0.207 x 0.080  | 0.183 x 0.136 x 0.111  |
| <i>Rango Theta para colección de datos (°)</i>    | 2.435- 30.459  | 1.148- 26.371   | 2.050- 27.445  | 2.049- 25.346  |
| <i>Rangos de índice</i>                           | -9<=h<=9, -23<=k<=23, -12<=l<=12                                 | -44<=h<=44, -7<=k<=7, -21<=l<=21  | -12<=h<=12, -14<=k<=14, -14<=l<=14                               | -10<=h<=10, -13<=k<=13, -13<=l<=13                               |
| <i>Reflecciones recogidas</i>                     | 16588  | 18207   | 17476  | 23420  |
| <i>Reflecciones independientes</i>                | 5434 [R(int) = 0.0225]   | 3884 [R(int) = 0.0395]  | 4439 [R(int) = 0.0282]   | 3462 [R(int) = 0.0205]   |
| <i>Método de refinamiento</i>                     | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                      |   |  |  |
| <i>Datos /</i>                                    | 5434 / 4 / 243   | 3884 / 8 / 273  | 4439 / 24 /  | 3462 / 9 / 272   |

|  |                              |  |   |  |  |
|--|------------------------------|--|---|--|--|
| <i>restricciones /<br/>parámetros</i>              |                              |  |   | 273  |  |
| <i>Goodness-of-fit on<br/>F<sup>2</sup></i>        | 1.043                        | 1.080  | 1.053   | 1.058  |  |
| <i>Final R<br/>índices[I&gt;2σ(I)]</i>             | R1 = 0.0242,<br>wR2 = 0.0579 | R <sub>1</sub> = 0.0290, wR <sub>2</sub> =<br>0.0701 | R <sub>1</sub> =<br>0.0254, wR <sub>2</sub><br>= 0.0619 | R <sub>1</sub> = 0.0196, wR <sub>2</sub><br>= 0.0509 |  |
| <i>índices R (todos<br/>los datos)</i>             | R1 = 0.0250,<br>wR2 = 0.0583 | R <sub>1</sub> = 0.0348, wR <sub>2</sub> =<br>0.0808 | R <sub>1</sub> =<br>0.0274, wR <sub>2</sub><br>= 0.0630 | R <sub>1</sub> = 0.0201, wR <sub>2</sub><br>= 0.0513 |  |
| <i>Mayor dif. pico y<br/>hoyo e Å<sup>-3</sup></i> | 0.426/ -0.172                | 0.595/ 0.298   | 0.463/ -<br>0.307                                       | 0.321/ -0.224  |  |

## **Capítulo IV. Discusión de resultados**

A continuación, se presentarán los resultados obtenidos de los compuestos **2** – **4**. Los datos cristalográficos y detalles de refinamiento para los compuestos se resumen en la tabla 2. Las distancias, ángulos, geometrías y enlaces de puente de hidrógeno para **2**, **3** y **4** se encuentran en las tablas 2 – 4, respectivamente.

Tabla 2. Datos cristalográficos y parámetros de refinamiento de los compuestos **2-4**.

#### **4.1 Compuesto de coordinación [Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(5,5'-dmbp)<sub>2</sub>(μ-muco)]muco·MeOH. (2)**

Al intentar realizar la síntesis de los polímeros de Co(II) se llevaron a cabo diferentes metodologías para lograr su obtención, pero no fue posible obtenerlos. Sin embargo, fue posible la obtención de un compuesto de coordinación que se presenta a continuación.

El compuesto **2** cristaliza en el grupo cristalino C2/c, cuya representación se encuentra en la figura 18 y las distancias y ángulos más importantes se encuentran resumidos en la Tabla 3. El centro metálico de Co(II) presenta un número coordinación seis, con una esfera de coordinación formada por una molécula de 5,5'-dmbp coordinada mediante los átomos de nitrógeno, una molécula de muconato coordinada en forma bidentada por medio de dos átomos de oxígeno (O1 y O2), y dos moléculas de agua, con una geometría trigonal prismática distorsionada.

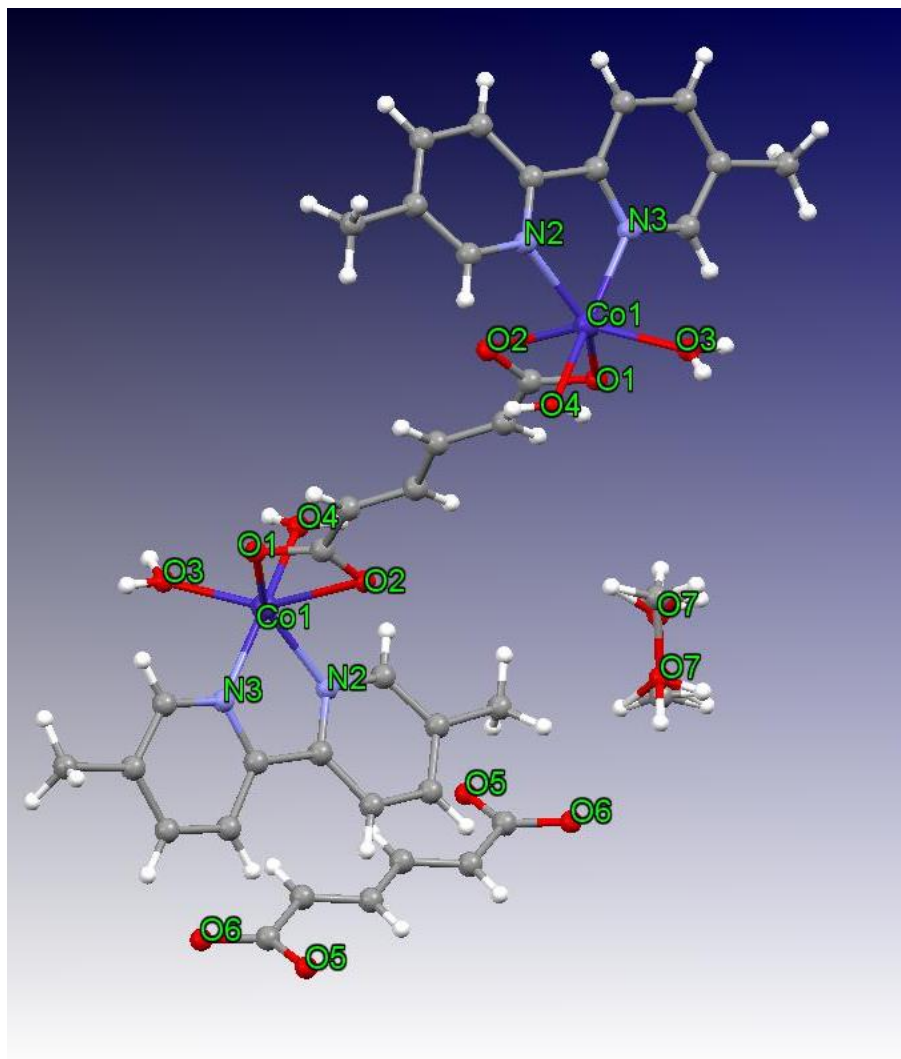


Figura 18. Complejo de coordinación  $[\text{Co}_2(\text{OH}_2)_4(5,5'\text{-dmbp})_2(\mu\text{-muco})]\mu\text{co}\cdot\text{MeOH}$  (**2**) (vista a través del eje “a”).

Tabla 3. Distancias (Å), ángulos (°) de enlace y puentes de hidrógeno seleccionados, del compuesto **2**.

| Distancias de enlace (Å) |          |            |          |
|--------------------------|----------|------------|----------|
| Co(1)-O(3)               | 2.038(1) | Co(1)-N(2) | 2.109(1) |
| Co(1)-O(4)               | 2.064(1) | Co(1)-N(3) | 2.143(1) |
| Co(1)-O(1)               | 2.100(1) | Co(1)-O(2) | 2.290(1) |
| Ángulos (°)              |          |            |          |

|                                  |           |                 |           |        |
|----------------------------------|-----------|-----------------|-----------|--------|
| O(3)-Co(1)-O(4)                  | 86.88(6)  | O(1)-Co(1)-N(3) | 89.79(6)  |        |
| O(3)-Co(1)-O(1)                  | 92.74(6)  | N(2)-Co(1)-N(3) | 76.90(6)  |        |
| O(4)-Co(1)-O(1)                  | 101.69(6) | O(3)-Co(1)-O(2) | 149.47(6) |        |
| O(3)-Co(1)-N(2)                  | 125.22(6) | O(4)-Co(1)-O(2) | 85.98(5)  |        |
| O(4)-Co(1)-N(2)                  | 96.62(6)  | O(1)-Co(1)-O(2) | 59.91(5)  |        |
| O(1)-Co(1)-N(2)                  | 138.66(6) | N(2)-Co(1)-O(2) | 85.11(6)  |        |
| O(3)-Co(1)-N(3)                  | 88.55(6)  | N(3)-Co(1)-O(2) | 103.50(6) |        |
| O(4)-Co(1)-N(3)                  | 167.82(6) |                 |           |        |
| D-H...A                          | d(D-H)    | d(H...A)        | d(D...A)  | <(DHA) |
| O(3)-H(3A) ...O(5) <sup>#3</sup> | 0.88(1)   | 1.74(1)         | 2.607(1)  | 171(2) |
| O(3)-H(3B) ...O(2) <sup>#4</sup> | 0.84(1)   | 1.96(1)         | 2.776(2)  | 171(2) |
| O(4)-H(4A) ...O(6) <sup>#3</sup> | 0.86(1)   | 1.74(1)         | 2.591(2)  | 172(2) |
| O(4)-H(4B) ...O(5) <sup>#5</sup> | 0.83(1)   | 1.98(1)         | 2.804(2)  | 177(2) |

Nota: Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: <sup>#3</sup> x,-y+1,z-1/2; <sup>#4</sup> x,y-1,z; <sup>#5</sup> x,-y+2,z-1/2.

La distorsión de la geometría puede explicarse en función de los ángulos de mordida de los ligantes quelato: el muco tiene un valor de 59.9°, mientras que el 5,5'-dmbp tiene un ángulo de mordida de 76.9°.

La geometría trigonal prismática del compuesto **2** puede ser descrita por dos triángulos formados por los átomos O1, N3 y O3, y O2, N2 y O4. El triángulo O1-N3-O3 presenta en sus lados distancias O1-N3 (2.995 Å), N3-O3 (2.920 Å) y O3-O1 (2.996 Å), mientras que para el triángulo O2, N2, O4 las distancias O2-N2 (2.978 Å), N2-O4 (3.116 Å) y O4-O2 (2.973 Å). Los lados del prisma trigonal están formados por los átomos de oxígeno de las moléculas de agua (O3-O4, 2.821 Å), los dos átomos de nitrógeno de la 5,5'-dmbp (N3-N2, 2.644 Å) forman un trapecoide, que es la base de la geometría trigonal prismática obtenida, del cual sus lados tienen un rango de distancia de 2.644-3.116 Å. Las otras dos caras del prisma son también trapecoides formados por dos átomos de oxígeno de las moléculas de agua y dos átomos de nitrógeno de la 5,5'-dmbp, unidos por dos átomos de oxígeno del muco. Una cara compuesta por los átomos de oxígeno tiene un rango de distancia O-O entre 2.188- 2.996 Å, mientras que la otra cara compuesta por N3, N2, O1, O2, presenta las distancias N-N de 2.644 Å, O1-O2 de 2.198 Å, y 2.995, 2.978 Å para N3-O1 y N2-O2 respectivamente. Debido a esas diferencias en las distancias de las caras de los trapecoides del prisma, las dos caras triangulares no son paralelas. Así, los planos definidos por O1-O3-N3 y O2-O4-N2 forman un

ángulo de 12.95°. Los ángulos de torsión entre los centroides de las caras triangulares y cada una de las esquinas (por ejemplo, O1-Ct1-Ct2-O2 (figura 19)) son 28.08°, 29.62° y 25.77°.

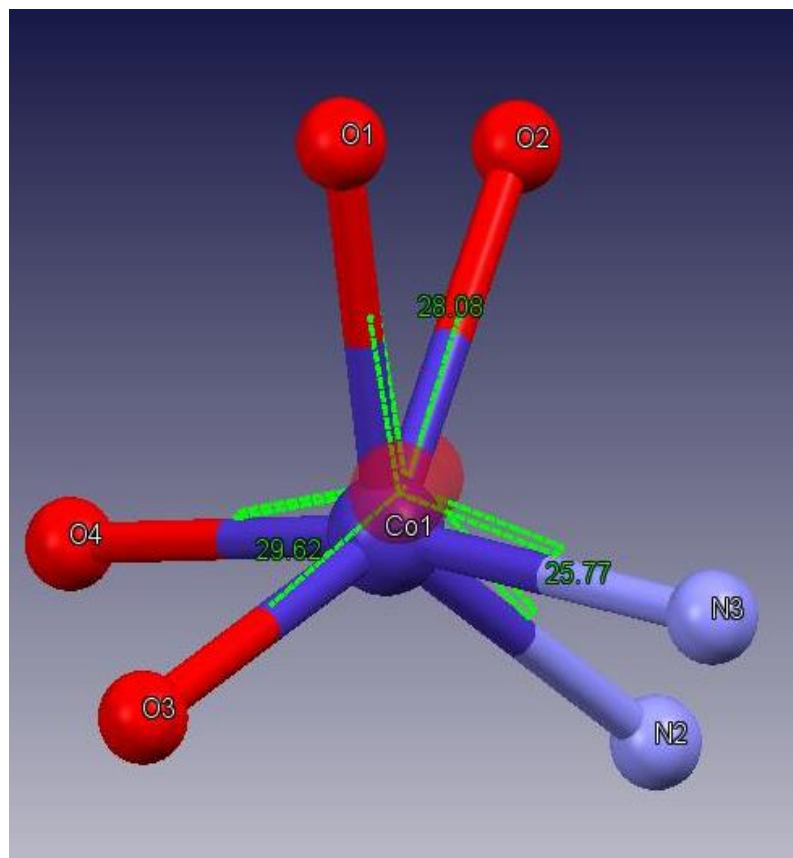


Figura 19. Ángulos de torsión del compuesto **2**.

En el análisis comparativo de las geometrías octaédrica y trigonal prismática, es necesario definir en el poliedro de coordinación, dos caras opuestas de lado  $s$ , separados por una distancia  $h$ <sup>49</sup>, tal y como se aprecia en la figura 20.<sup>50</sup> El criterio de distinción entre las geometrías se basa en la relación  $s/h$ , así, los valores ideales para cada geometría han sido resumidos en la tabla 4, así como su respectiva relación  $s/h$ .



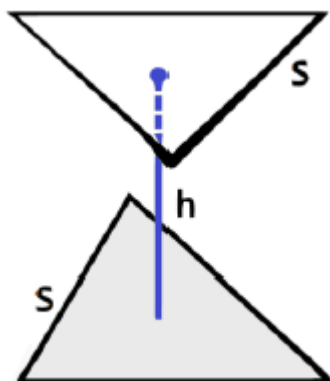


Figura 20. Identificación de los parámetros  $s$  y  $h$ , resaltando las caras opuestas en una geometría octaédrica.<sup>50</sup>

Tabla 4. Parámetros  $s/h$  para las geometrías Octaédrica y Trigonal prismática ideales.

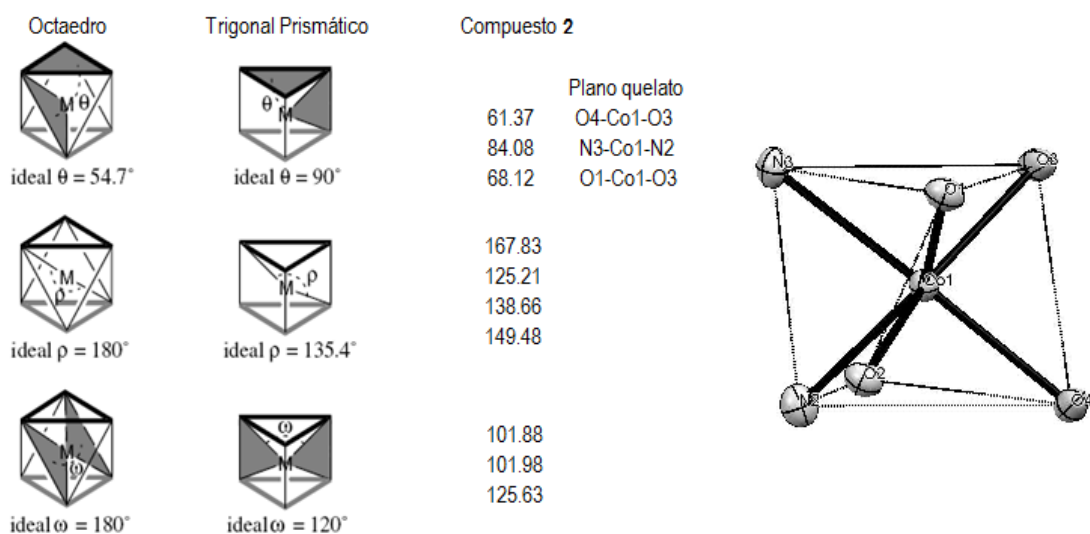
| Parámetro  | Octaédrica | Trigonal prismática |
|------------|------------|---------------------|
| <b>s</b>   | 1.414      | 1.732               |
| <b>h</b>   | 1.155      | 1.732               |
| <b>s/h</b> | 1.224      | 1.0                 |

En la tabla 5 podemos apreciar la relación  $s/h$  para el compuesto **2**, la cual coincide con una geometría octaédrica; sin embargo, la comparación de los parámetros angulares  $\theta$ ,  $\rho$  y  $\omega$  (esquema 2)<sup>49</sup> entre las geometrías octaédrica y trigonal prismática, el compuesto **2** muestra que se ajusta más a una geometría trigonal prismática distorsionada.

Tabla 5 distancia  $s$  para los diferentes lados del prisma trigonal, y la relación  $s/h$  donde  $h=2.414 \text{ \AA}$

| Átomos | $S$<br>(distancia en $\text{\AA}$ ) | $s/h$ |
|--------|-------------------------------------|-------|
| O3-O4  | 2.996                               | 1.241 |

|       |       |       |
|-------|-------|-------|
| N3-O1 | 2.955 | 1.240 |
| N3-O3 | 2.920 | 1.209 |
| O2-O4 | 2.973 | 1.230 |
| N2-O4 | 3.116 | 1.290 |
| N2-O2 | 2.978 | 1.230 |



Esquema 2. parámetros angulares involucrados en la comparación entre las geometrías octaédrica y trigonal prismática.  $\theta$  = ángulo entre el plano de los dos triángulos  $O_2N$  y los planos quelatos definidos por el metal y cada par de vértices cercanos eclipsados.  $\rho$  = ángulo entre el metal y los átomos en posición trans.  $\omega$  = ángulo entre las caras triangulares definidas por el metal y los átomos cercanos eclipsados.<sup>49</sup>

En la red cristalizaron moléculas de MeOH y de muco, las cuales forman puentes de hidrógeno que conducen a una estructura supramolecular 2D en el estado sólido. Los complejos adyacentes se encuentran unidos por los puentes de hidrógeno formados por los átomos de oxígeno de las moléculas de muco libre y los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua coordinadas al ion central (O3-H3B...O2, O3-H3A...O5, O4-H4A...O6, O4-H4B...O5) (figura 21).

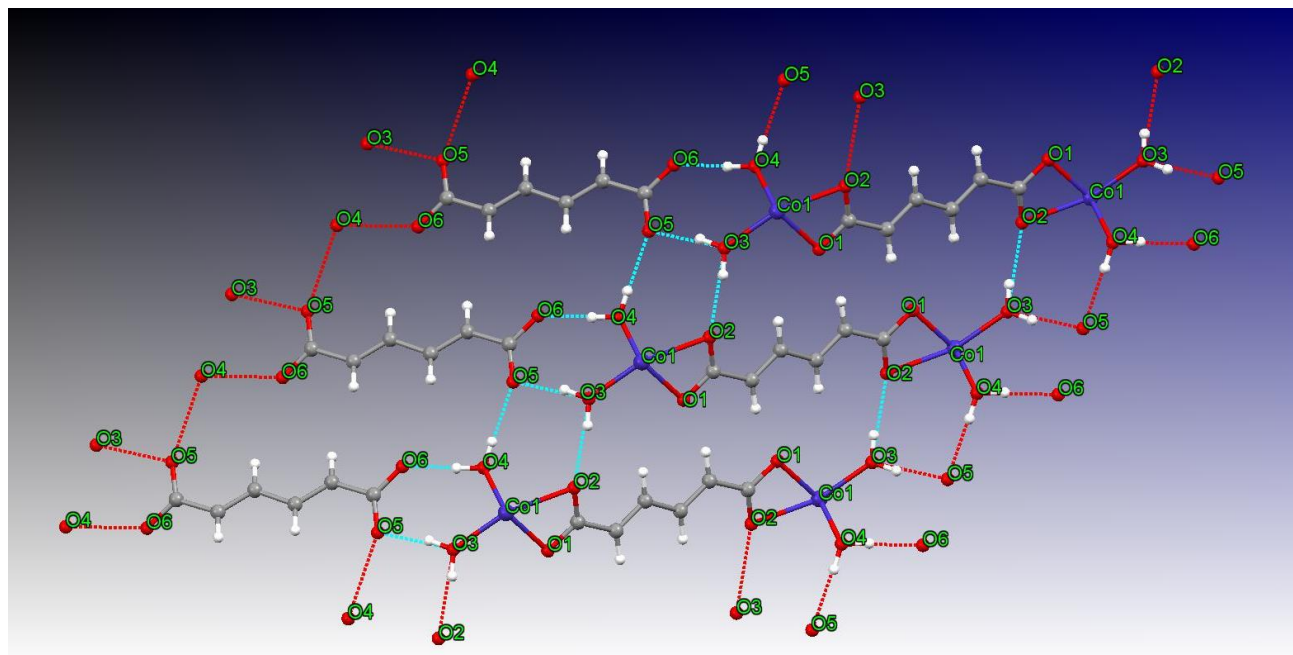


Figura 21. Puentes de hidrógeno entre complejos adyacentes (se han eliminado las moléculas de dmb y MeOH para mayor claridad).

Las conexiones por puentes de hidrógeno forman una estructura polimérica 2D en forma de lámina, uniendo los complejos en zigzag (figura 22).

En esta estructura supramolecular de **2**, existen 4 puentes de hidrógeno distintos, que se identifican por las letras a-d en la figura 23 los cuales fueron calculados por el programa Mercury 3.9. Las distancias de los puentes de hidrógeno, donador-hidrógeno, hidrógeno-aceptor, y donador-aceptor se presentan en la tabla 3. Además, en el complejo se encuentran “graph set” más complejos, como lo son los anillos:  $R_6^6(30) > a < a > b > a < a > b$  ;  $R_6^6(48) > a < a > b > a < a < b$  ; y  $R_6^6(66) > a < a > b > a < a > b$ . Donde los símbolos  $>$  y  $<$ , expresan la dirección del puente de hidrógeno (donador a aceptor o aceptor a donador) de acuerdo con el motivo en la estructura.<sup>67</sup>

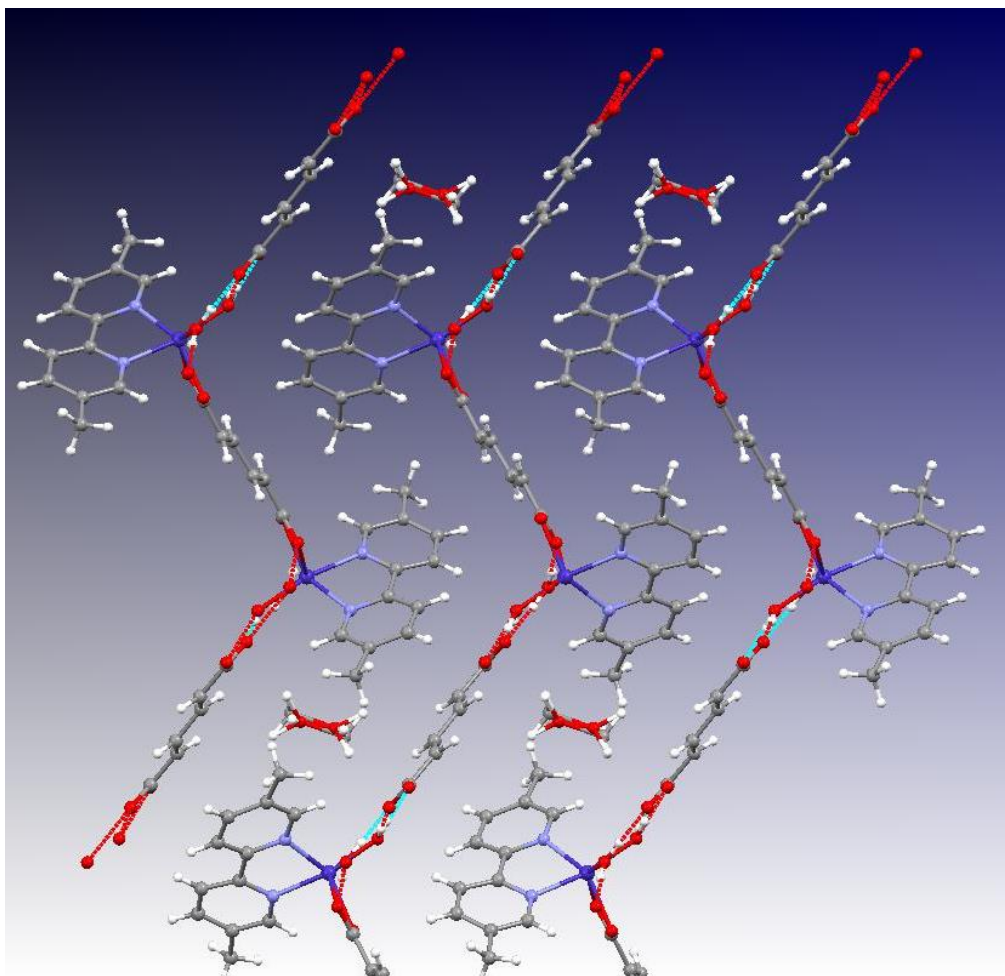


Figura 22. Estructura supramolecular de compuesto 2 (vista a través del eje b).

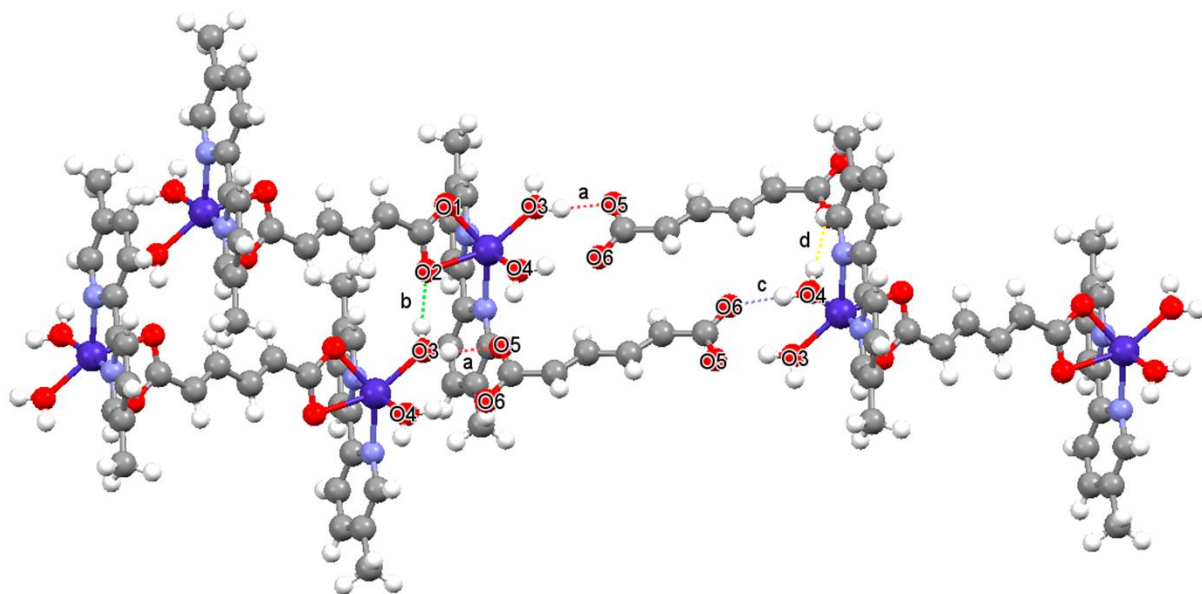


Figura 23. Descriptores “Graph set” del compuesto **2**.

El análisis termo-gravimétrico del compuesto **2**, (figura 24) muestra dos etapas de descomposición; siendo la primera etapa la correspondiente a las moléculas de agua con un porcentaje en pérdida de peso del 8.73% y de acuerdo a la estructura cristalográfica se obtiene un porcentaje teórico de 8.52%; la segunda etapa corresponde a la descomposición de los ligandos muco y la 5,5'-dmbp, con un porcentaje de pérdida de peso del 72.55%, siendo el valor teórico de 76.70% para estos ligandos. Queda un residuo del 18.72% en peso que se puede atribuir al óxido de Cobalto, cuyo valor calculado es de 17.71%.

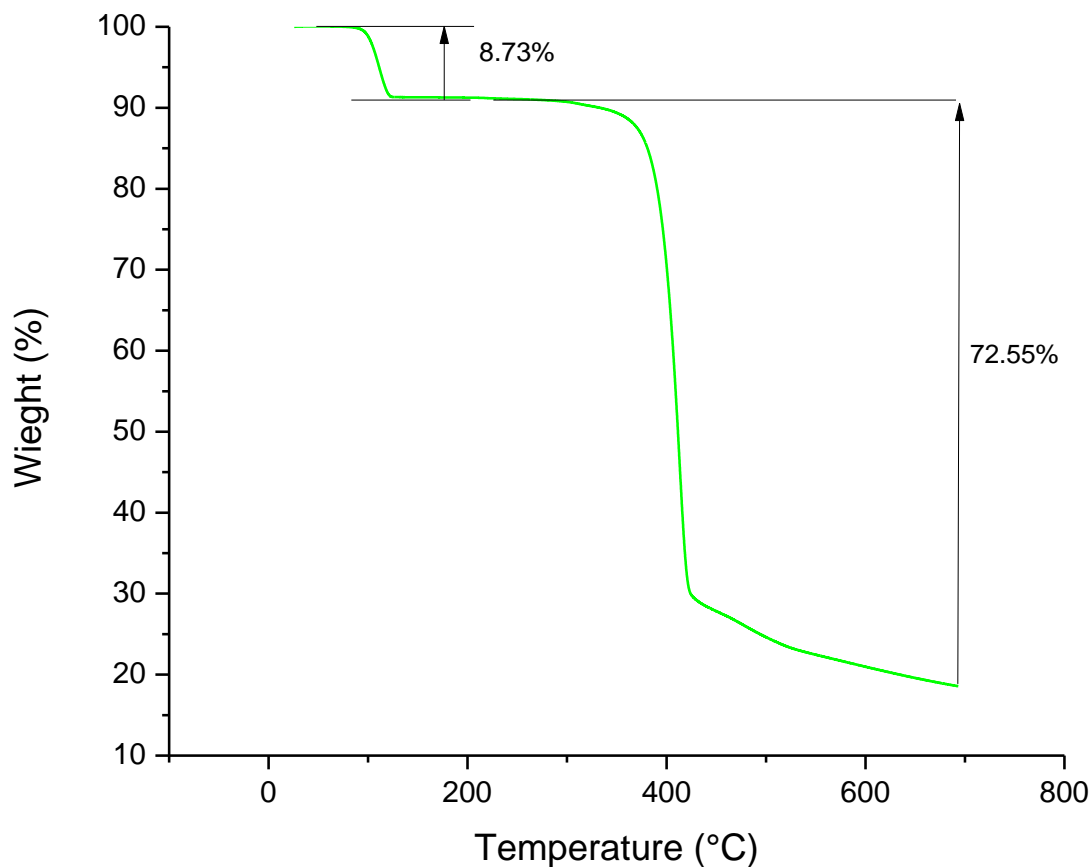


Figura 24. Análisis termo-gravimétrico de **2**.

#### 4.2. Polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(4,4'\text{-dmbp})(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

El polímero **3** cristaliza en el sistema cristalino triclinico con un grupo espacial  $P\bar{1}$ , el ion  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentra pentacoordinado y presenta una geometría de pirámide de base cuadrada. En esta esfera de coordinación se encuentran ocupando dos sitios los átomos de nitrógeno de la 4,4'-dmbp, también se encuentran coordinados dos átomos de oxígeno de dos muco y el otro sitio de coordinación lo ocupa una molécula de agua, como se muestra en la figura 25.

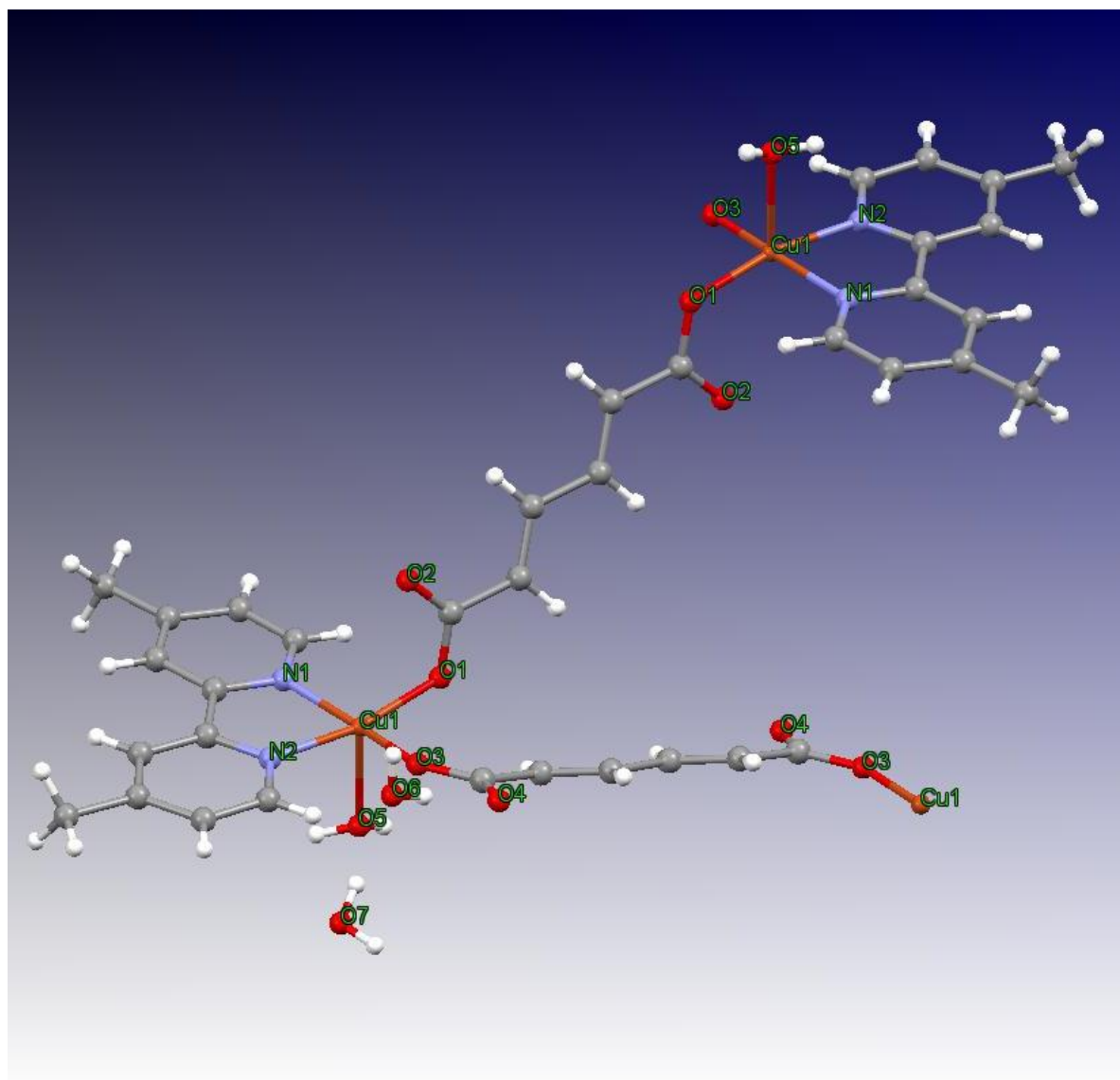


Figura 25. Estructura molecular de Poly[Cu(H<sub>2</sub>O)(4,4'-dmbp)(muco)]·2H<sub>2</sub>O (3)

El plano basal está conformado por O1, O3, N1 y N2 de los muco y la 4,4'-dmbp, respectivamente. La posición apical está ocupada por O5, de la molécula de agua coordinada. El plano basal se encuentran distorsionado del ión central por un valor de  $\tau$  de 0.0623 [ $\tau = (169.07 - 165.33)/60 = 0.0623$ ]<sup>51</sup>.

Tabla 6. Distancias (Å), ángulos (°) de enlace y puentes de hidrógeno seleccionados, del compuesto **3**

| Distancias de enlace (Å)        |           |                 |            |        |
|---------------------------------|-----------|-----------------|------------|--------|
| Cu(1)-O(3)                      | 1.946(1)  | Cu(1)-N(2)      | 2.015(1)   |        |
| Cu(1)-O(1)                      | 1.965(1)  | Cu(1)-O(5)      | 2.266(1)   |        |
| Cu(1)-N(1)                      | 2.011(1)  |                 |            |        |
| Ángulos (°)                     |           |                 |            |        |
| O(3)-Cu(1)-O(1)                 | 96.25(5)  | N(1)-Cu(1)-N(2) | 80.80(5)   |        |
| O(3)-Cu(1)-N(1)                 | 165.33(5) | O(3)-Cu(1)-O(5) | 99.97(5)   |        |
| O(1)-Cu(1)-N(1)                 | 93.26(5)  | O(1)-Cu(1)-O(5) | 95.45(4)   |        |
| O(3)-Cu(1)-N(2)                 | 87.94(5)  | N(1)-Cu(1)-O(5) | 90.20(5)   |        |
| O(1)-Cu(1)-N(2)                 | 169.06(5) | N(2)-Cu(1)-O(5) | 93.76(5)   |        |
| D-H...A                         | d(D-H)    | d(H...A)        | d(D...A)   | <(DHA) |
| O(5)-H(5A)...O(7) <sup>#3</sup> | 0.832(8)  | 1.942(8)        | 2.773(1)   | 178(2) |
| O(5)-H(5B)...O(1) <sup>#4</sup> | 0.837(8)  | 2.046(9)        | 2.874(1)   | 170(1) |
| O(6)-H(6A)...O(2) <sup>#5</sup> | 0.833(8)  | 2.084(9)        | 2.912(1)   | 173(2) |
| O(6)-H(6B)...O(4)               | 0.836(8)  | 1.901(8)        | 2.736(1)   | 177(2) |
| O(7)-H(7A)...O(4) <sup>#6</sup> | 0.834(8)  | 2.039(9)        | 2.8690(17) | 173(2) |
| O(7)-H(7B)...O(6)               | 0.835(8)  | 1.891(8)        | 2.7243(17) | 176(2) |

Nota: Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: <sup>#3</sup>-x+1,-y+2,-z+1; <sup>#4</sup>-x+1,-y+1,-z+2; <sup>#5</sup>-x+2,-y+1,-z+1; <sup>#6</sup>-x+2,-y+2,-z+1

Se encontró en los análisis de rayos X que **3** es un polímero de coordinación 1D en cadena de zigzag conectando los iones Cu(II) por dos muco de manera monodentada-monodentada con dos moléculas de agua dentro de la red cristalina. (figura 26).



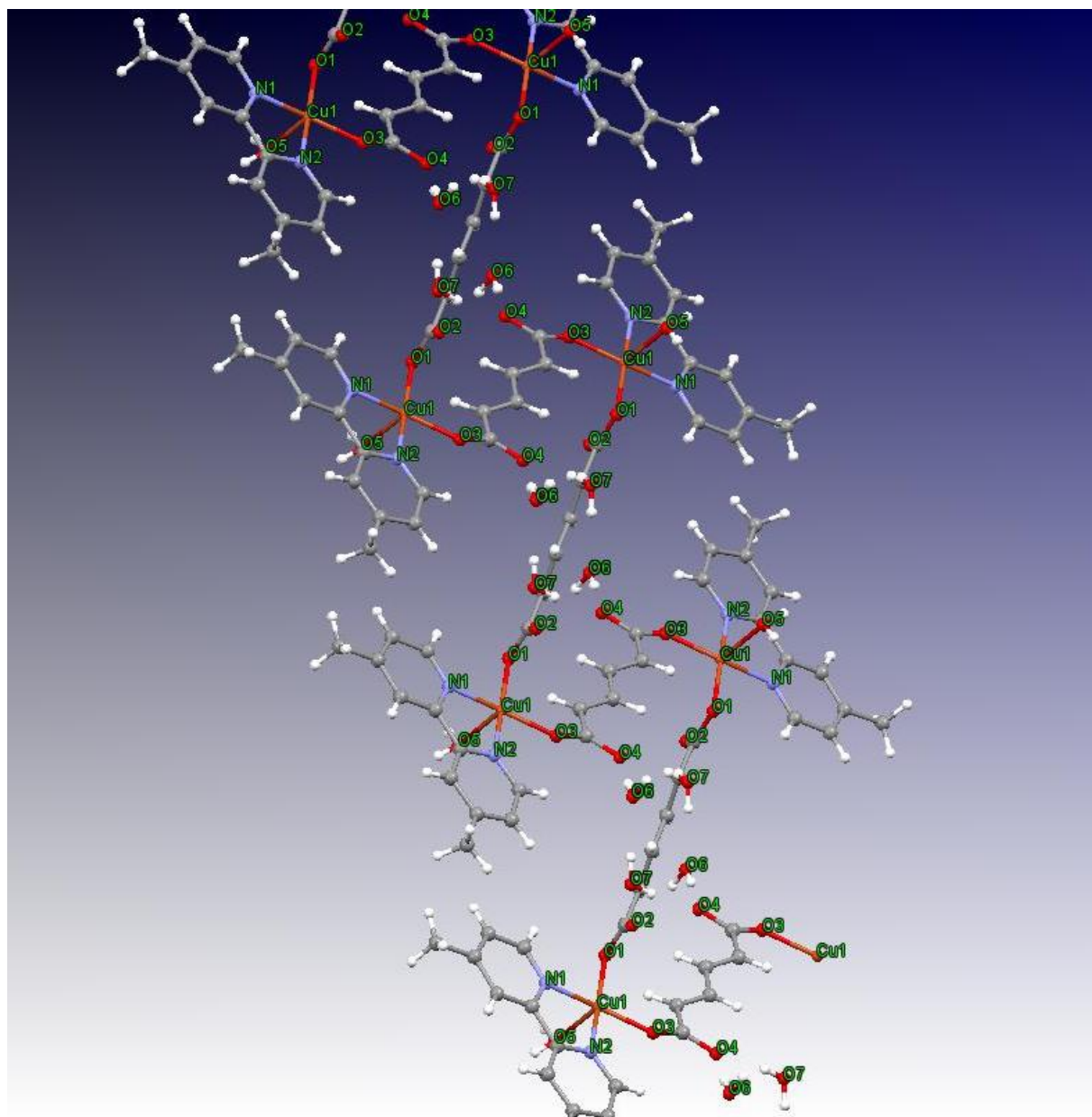


Figura 26. Expansión polimérica de 3 (vista a través del eje “c”)

En su estructura supramolecular se observa una conexión mediante puentes de hidrógeno formados por las moléculas de agua que se encuentran en la red cristalina, esta conexión da como resultado un arreglo 3D en el estado sólido. Las cadenas poliméricas adyacentes se encuentran unidas por los puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno no coordinados de las moléculas de muconato y los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua de

cristalización ((O5-H5A...O7, O5-H5B...O1, O6-H6A...O2, O6-H6B...O4, O7-H7A...O4, O7-H7B...O6) (figura 27)).

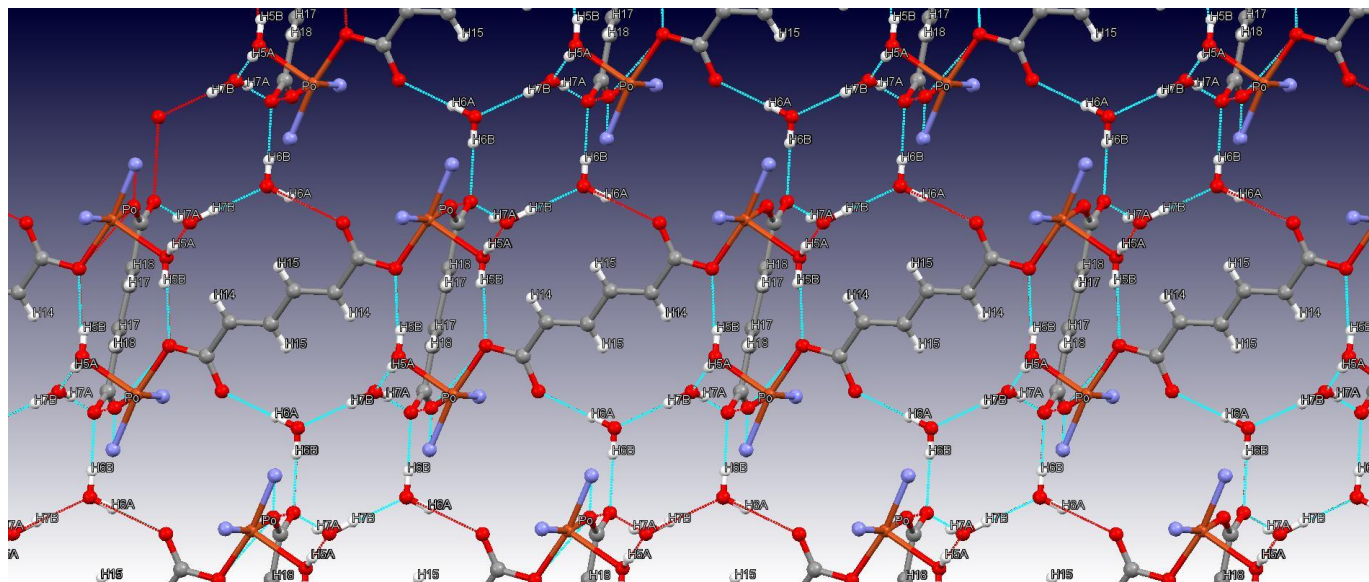


Figura 27. Estructura supramolecular de **3** (4,4'-dmbp oculto para mayor claridad).

La estructura supramolecular de **3** se entiende mejor usando los descriptores de “graph set”, en los cuales resultan 6 puentes de hidrógeno diferentes. Los cuales son etiquetados con las letras a-f en la figura 28, calculados por el programa Mercury 3.9. Las distancias de los puentes de hidrógeno entre donador-hidrógeno, hidrógeno-aceptor, donador-aceptor se presentan en la tabla 6. El “graph set” más complicado presente en la estructura es:  $R_4^4(26) > a > e > a > e$ .

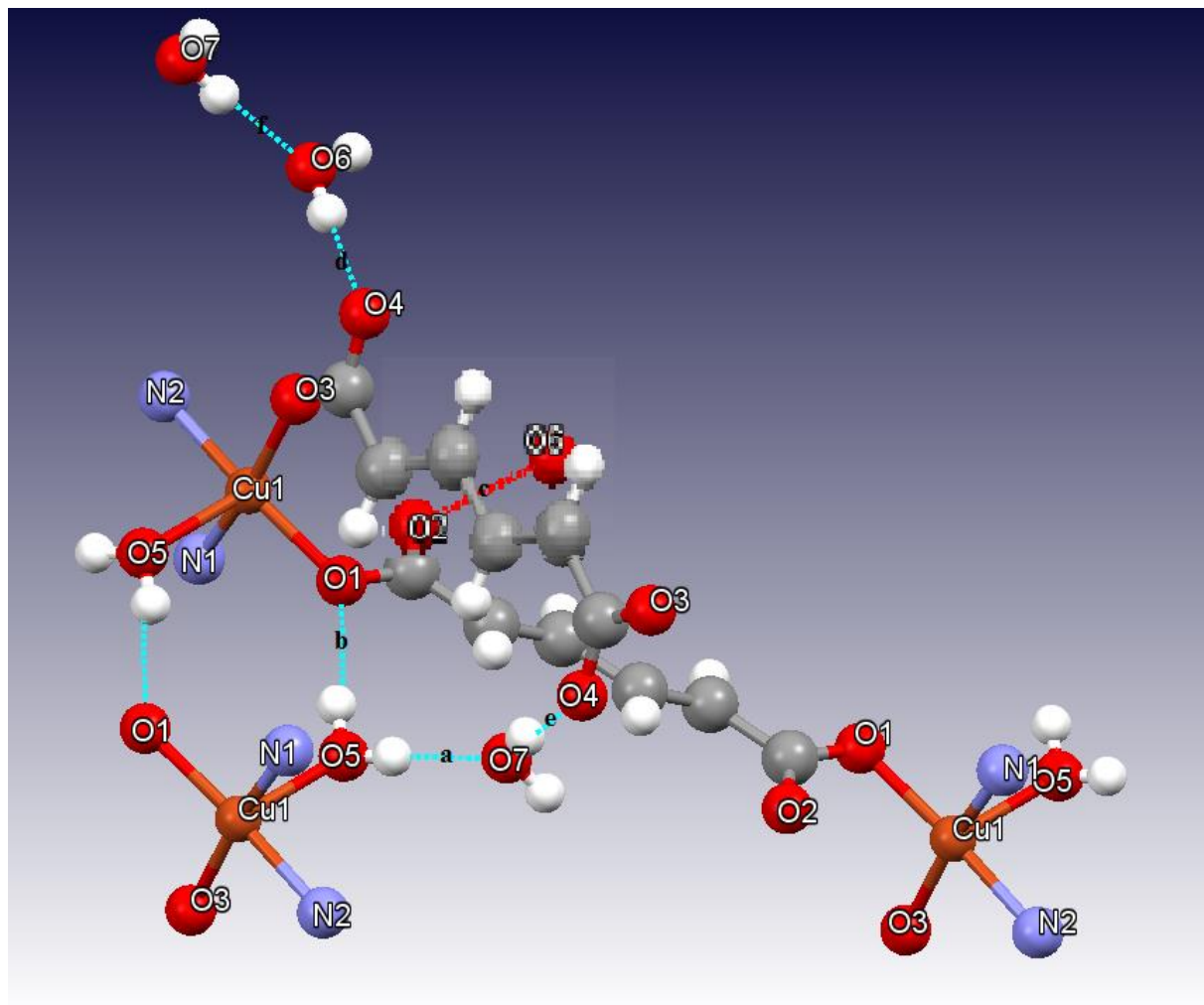


Figura 28. Descriptores “Graph set” del compuesto **3**.

El análisis termogravimétrico para **3** (figura 29) muestra dos etapas de descomposición en las cuales se atribuye la primera a las moléculas de agua con un porcentaje de pérdida de peso del 11.38%, siendo el calculado para esta pérdida de 12.22%; y la segunda a los ligantes 4,4'-dmbp y muco, con un porcentaje de pérdida de peso de 64.2%, cuyo valor teórico es de 73.39%. Esta discrepancia puede atribuirse a la pérdida de CO<sub>2</sub> de la molécula de muco, dando así un valor de 63.43% calculado. Dejando como posible residuo el óxido de Cobre (II).

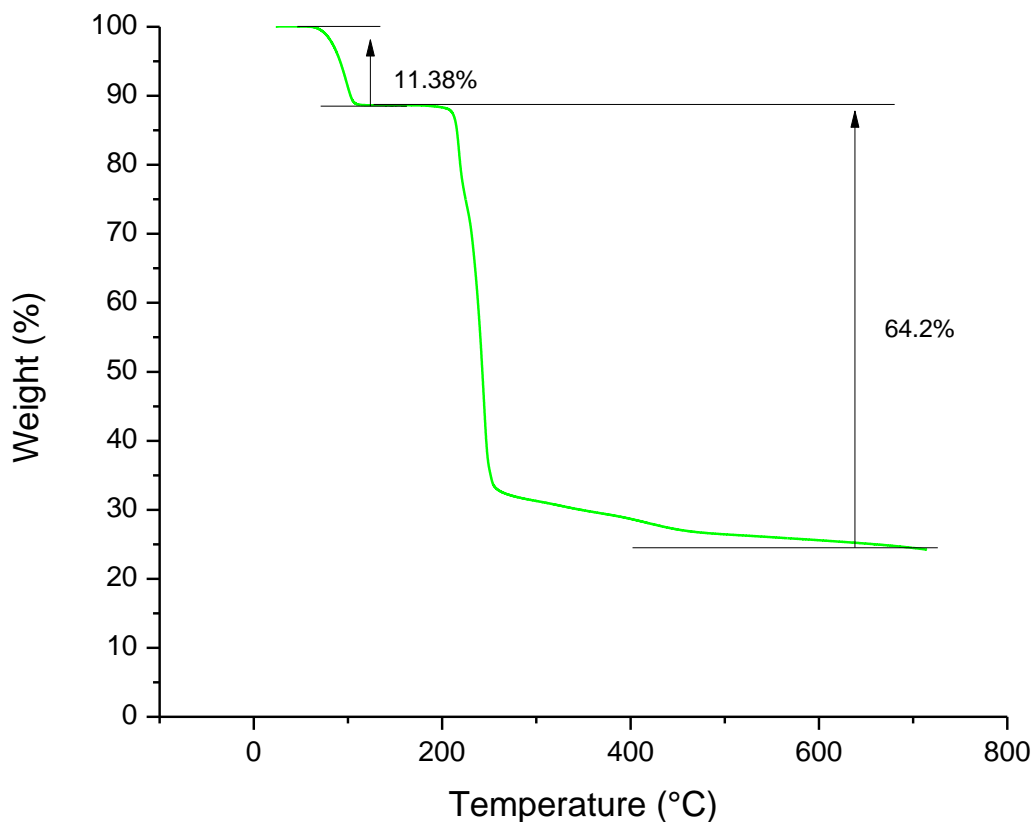


Figura 29. Análisis termogravimétrico para **3**.

#### 4.3. Polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{OH}_2)(5,5'\text{-dmbp})_2(\text{muco})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (**4**)

El polímero Poly  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(5,5'\text{-dmbp})_2(\text{muco})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**4**) se forma al utilizar en la síntesis dmbp por dmb, los análisis de rayos X de monocristal nos indica que este cristaliza en el sistema cristalino triclinico con un grupo espacial  $P\bar{1}$ , el ion  $\text{Cu}(\text{II})$  se encuentra pentacoordinado y en su esfera de coordinación dos sitios son ocupados por los átomos de nitrógeno de la 5,5'-dmbp, también se encuentran dos átomos de oxígeno de dos muco y el otro sitio de coordinación lo ocupa una molécula de agua, como se muestra en la figura 30. El ion  $\text{Cu}(\text{II})$  tiene una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada, el plano basal se encuentra conformado por O2, O4, N1, N3, de los muco y la 5,5'-dmbp, respectivamente. La

posición apical está ocupada por O1, de la molécula de agua coordinada. Los planos basales se encuentran distorsionados por un valor de  $\tau$  de 0.02083 [ $\tau = (168.86-167.61)/60 = 0.02083$ ] <sup>51</sup>.

Tabla 7. Distancias (Å), ángulos (°) de enlace y puentes de hidrógeno seleccionados, del compuesto **4**

| Distancias de enlace (Å) |           |                 |          |          |
|--------------------------|-----------|-----------------|----------|----------|
| Cu(1)-O(2)               | 1.947(1)  | Cu(1)-N(3)      | 2.021(1) |          |
| Cu(1)-O(4)               | 1.950(1)  | Cu(1)-O(1)      | 2.247(1) |          |
| Cu(1)-N(1)               | 2.011(1)  |                 |          |          |
| Ángulos (°)              |           |                 |          |          |
| O(2)-Cu(1)-O(4)          | 96.42(4)  | N(1)-Cu(1)-N(3) | 80.52(5) |          |
| O(2)-Cu(1)-N(1)          | 89.76(5)  | O(2)-Cu(1)-O(1) | 97.68(4) |          |
| O(4)-Cu(1)-N(1)          | 168.86(4) | O(4)-Cu(1)-O(1) | 95.80(4) |          |
| O(2)-Cu(1)-N(3)          | 167.60(5) | N(1)-Cu(1)-O(1) | 92.54(4) |          |
| O(4)-Cu(1)-N(3)          | 92.01(5)  | N(3)-Cu(1)-O(1) | 90.47(5) |          |
| D-H...A                  | d(D-H)    | d(H...A)        | d(D...A) | <(DHA)   |
| O(1)-H(1A)...O(6)        | 0.81(1)   | 1.97(1)         | 2.77(1)  | 175(1)   |
| O(1)-H(1B)...O(4)#3      | 0.82(1)   | 2.01(1)         | 2.83(1)  | 171(1)   |
| O(6)-H(6B)...O(7)#4      | 0.83(1)   | 1.96(1)         | 2.78(1)  | 173(1)   |
| O(6)-H(6A)...O(3)#5      | 0.83(1)   | 1.98(1)         | 2.81(1)  | 177(1)   |
| O(7)-H(7B)...O(3)#6      | 0.83(1)   | 1.93(1)         | 2.76(1)  | 174(1)   |
| O(7)-H(7A)...O(5)        | 0.83(1)   | 2.11(1)         | 2.93(1)  | 166.5(1) |

Nota: Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes: <sup>#3</sup> -x+1,-y+1,-z+1; <sup>#4</sup> x,y-1,z; <sup>#5</sup> x+1,y,z; <sup>#6</sup> -x,-y+1,-z

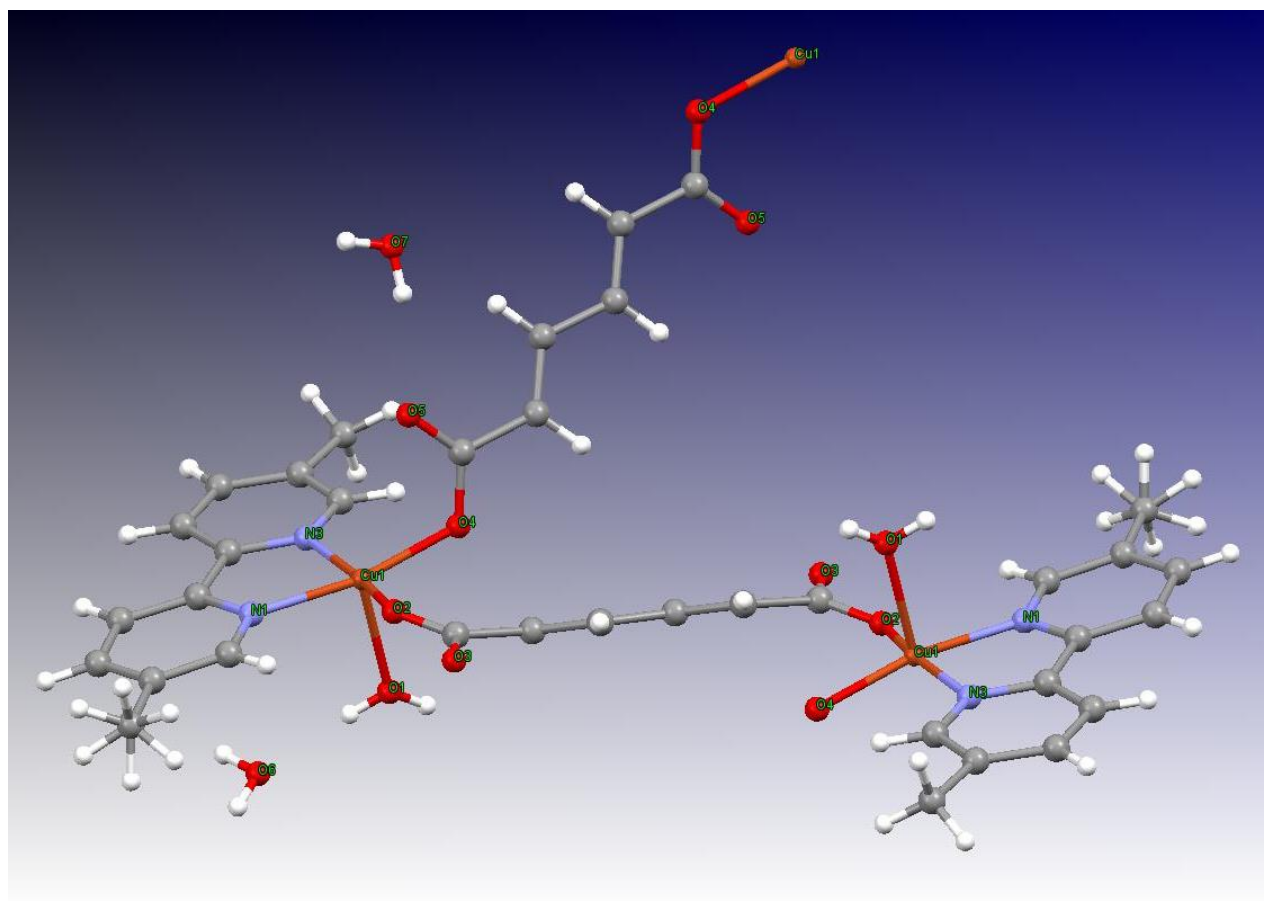


Figura 30. Estructura molecular del compuesto **4**.

Los análisis de rayos X de monocristal indican que **4** es un polímero de coordinación 1D en cadena de zigzag conectando los iones Cu(II) por dos muco de manera monodentada-monodentada, con dos moléculas de agua de cristalización. (figura 31).

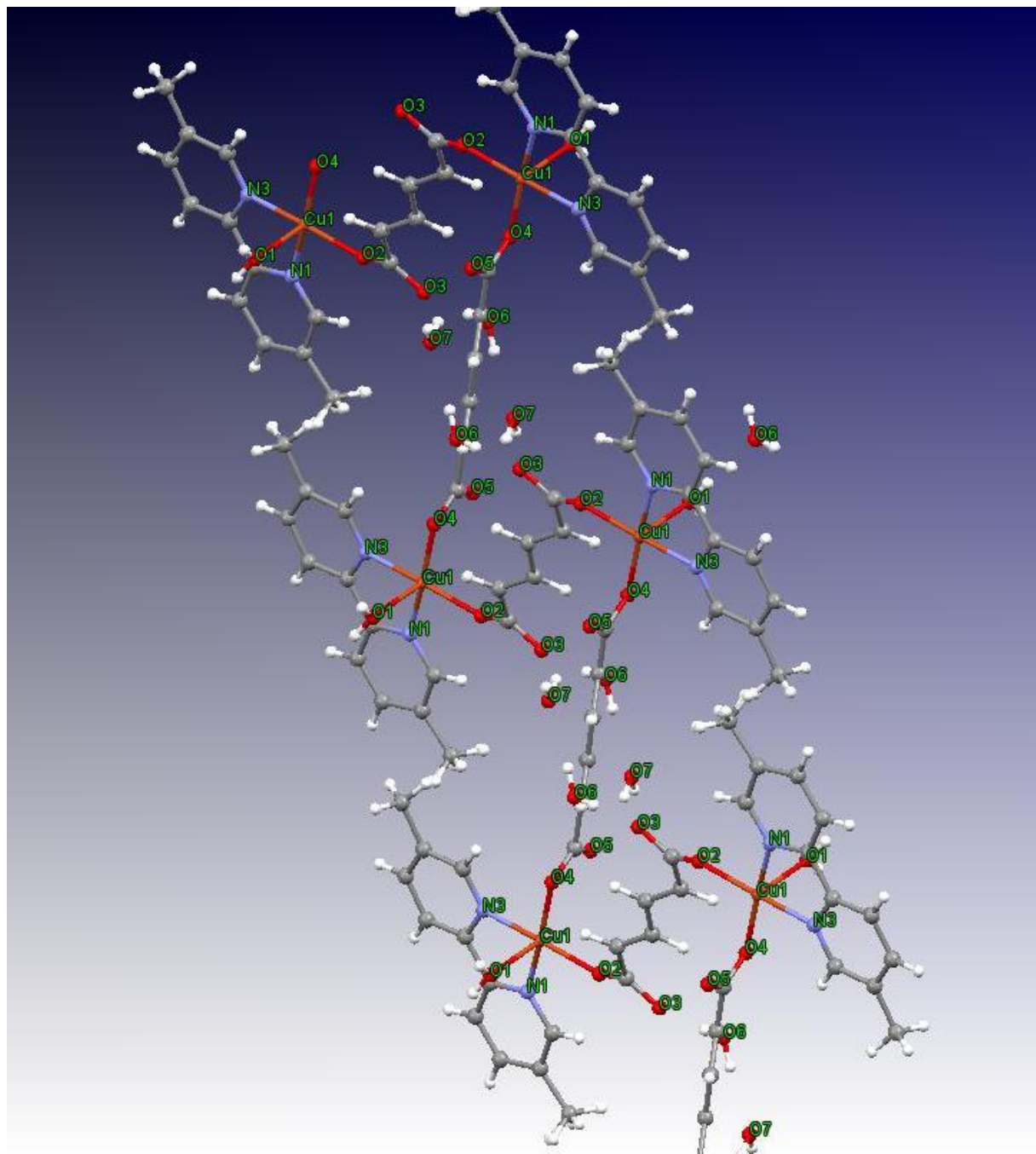


Figura 31. Cadena 1D en zigzag de **4** (vista a través del eje “c”)

En su estructura supramolecular se observa una conexión mediante puentes de hidrógeno formados por moléculas de agua que se encuentran en la red cristalina, da como resultado un arreglo 3D en el estado sólido. Las cadenas poliméricas adyacentes se encuentran unidas por los puentes de hidrógeno formados por los átomos de oxígeno no coordinados de los muco y

los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua de cristalización (O1-H1A...O6, O1-H1B...O4, O6-H6B...O7, O6-H6A...O3, O7-H7B...O3, O7-H7A...O5) (figura 32).

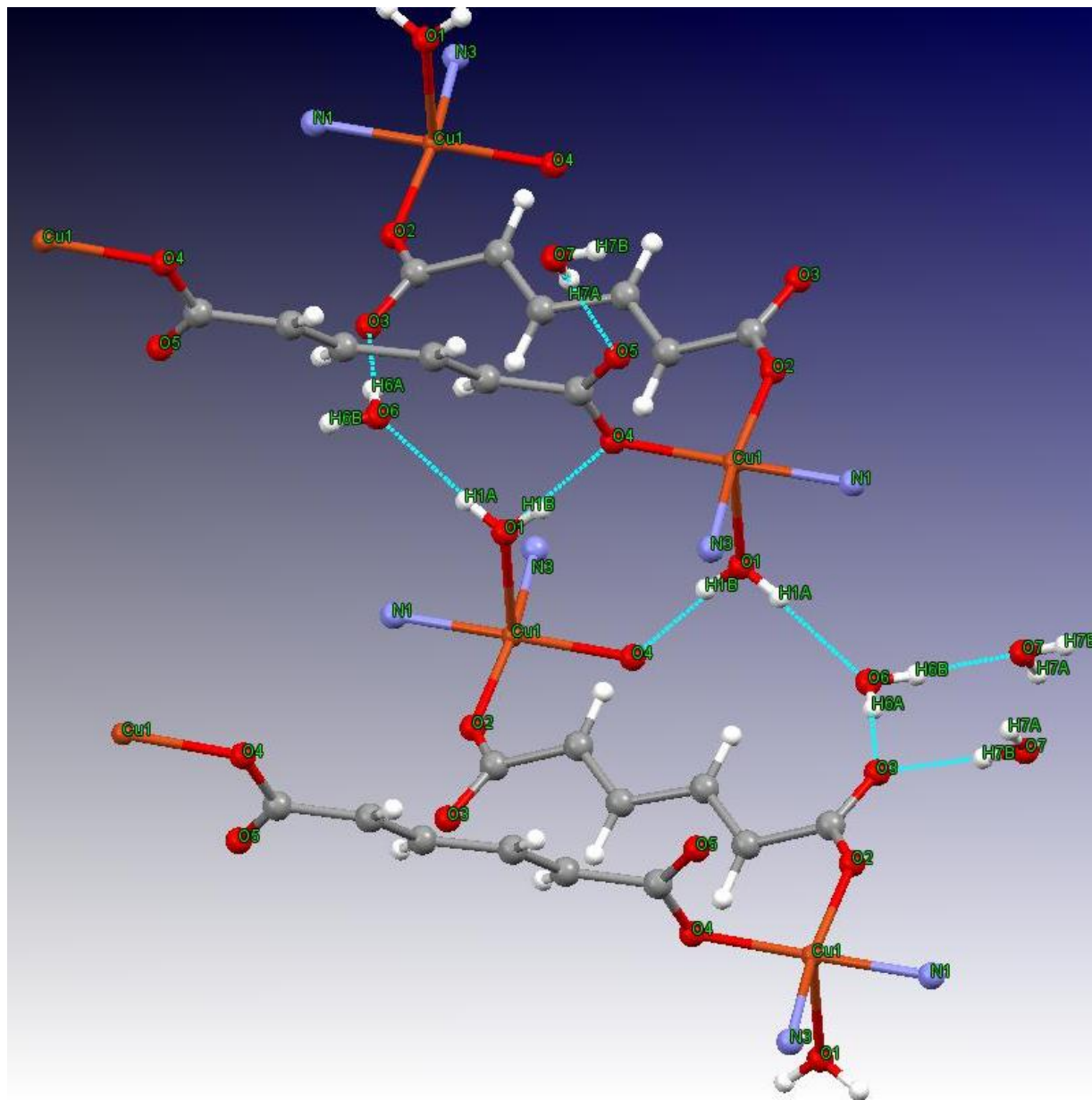


Figura 32. Puentes de hidrógeno de **4** (5,5'-dmbp oculto para mayor claridad).

Los descriptores “graph set” del polímero **4** exhiben 6 puentes de hidrógeno distintos, identificados por las letras a-f. (figura 33, tabla 7). Los “graph set” más complicados presentes



en la estructura son:  $R_6^6(72) < e > f > b < e > f < b >$ ;  $R_6^6(72) > b < e > f < b < f > e$ ;  
 $R_6^6(70) > b < e > f > b < f > e$ ; y  $R_6^6(70) > b < e > f > b < e > f$ .

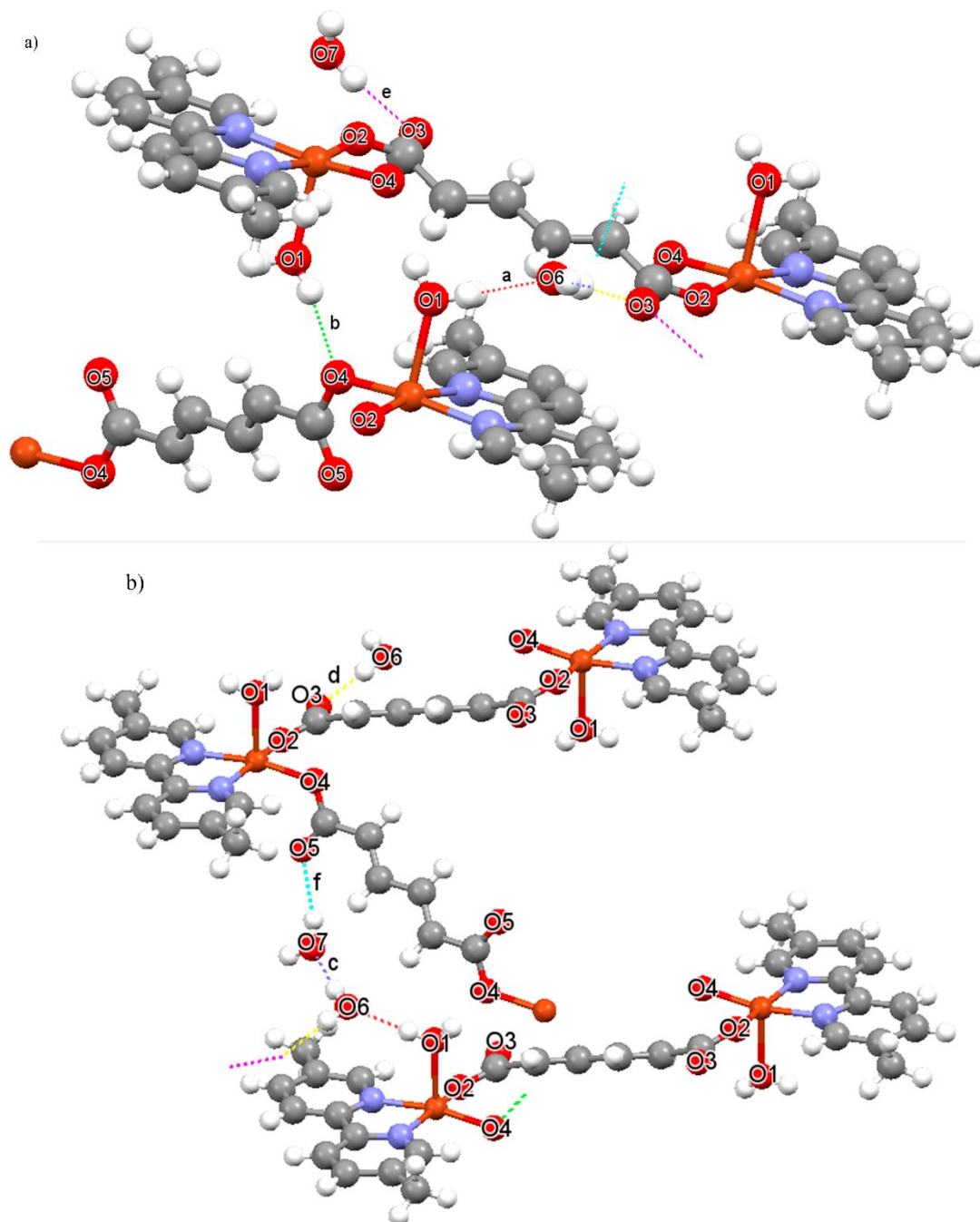


Figura 33. Graph set del polímero 4: a) Graph set correspondiente a: “a, b, e”. b) Graph set correspondiente a: “c, d, f”.

En la figura 34 podemos ver el análisis termogravimétrico de **4**, donde se aprecia una primera pérdida de peso correspondiente a las moléculas de agua de cristalización y de coordinación con un porcentaje de 12.1%, siendo su valor teórico de 12.22%. La segunda pérdida de peso es atribuida a los ligantes 5,5'-dmbp y muco, con un valor de 67.75%, cuyo valor teórico es de 73.39%. Esta discrepancia puede atribuirse a la pérdida de CO<sub>2</sub> de la molécula de muco, dando así un valor de 63.43% calculado. Por lo que queda como residuo el óxido de Cobre (II) con un porcentaje de 20.15%; mientras que su valor teórico es 18.00%.

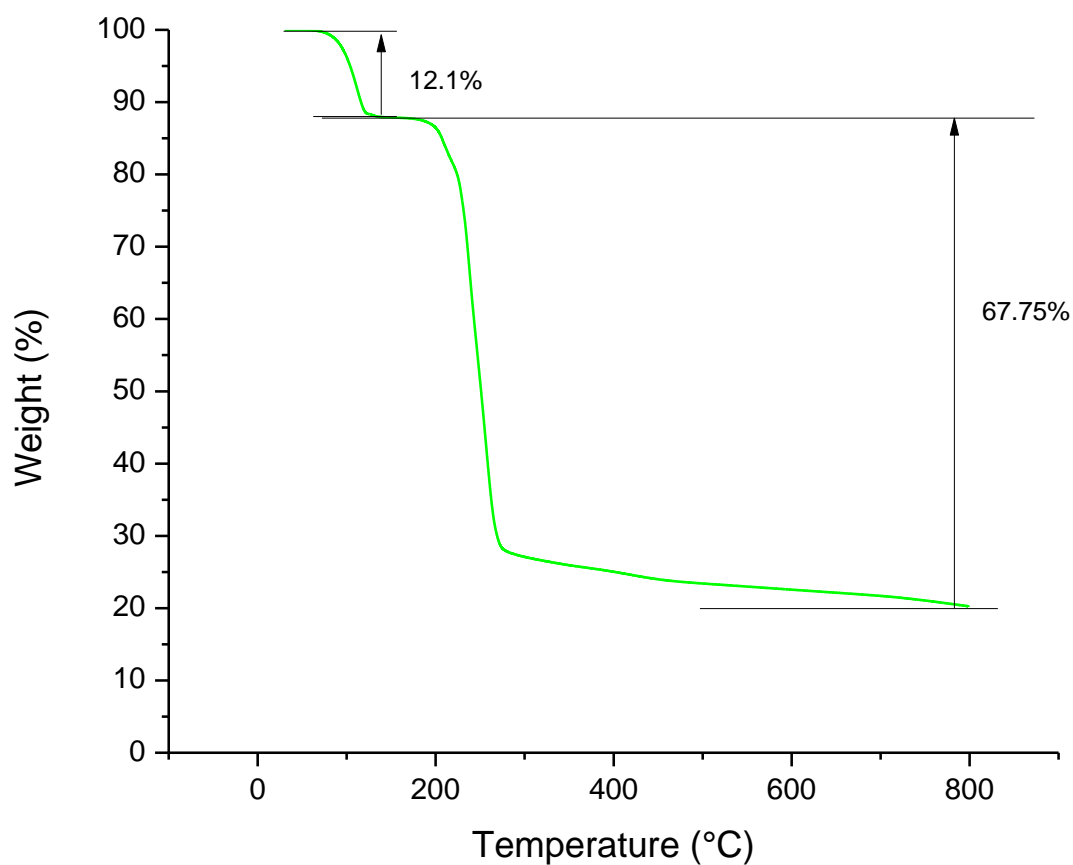


Figura 34. Análisis Termo Gravimétrico de **4**

#### 4.4 Análisis de los espectros IR de los compuestos 1 – 4.

La coordinación del metal- carboxilato en los diferentes compuestos se muestra en la figura 35. Donde (I) corresponde a una forma no coordinada, (II) coordinación monodentada, (III) coordinación quelato bidentada y (IV) coordinación puente quelato bidentado.<sup>52</sup>

En estudios que involucran grupos acetato, se ha 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>53</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>54</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>56</sup>

Específicamente, de acuerdo con Nakamoto (1978)<sup>56</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  $\Delta = \nu_{as}(\text{COO}^-)_{\text{Na}} - \nu_{sim}(\text{COO}^-)_{\text{Na}} = 113 \text{cm}^{-1}$ . Podemos apreciar la correlación de  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  para **2**, **3**, y **4** con su tipo de coordinación del carboxilato (tabla 8).

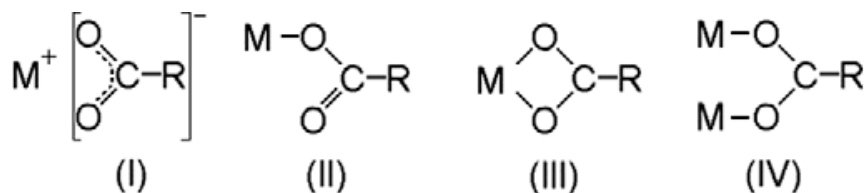


Figura 35.<sup>52</sup> Diferentes tipos de coordinación metal- carboxilato.

Debido a lo expuesto anteriormente, se consideran como referencia los valores de las bandas  $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1558 \text{ cm}^{-1}$  y  $\nu_{sim}(\text{COO}^-) = 1445 \text{ cm}^{-1}$ , derivadas del  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  según Ishioka <sup>57</sup>, como base del estudio comparativo en los compuestos sintetizados.

Tabla 8. Correlación de  $\Delta\nu(\text{COO}^-)$  para **2**, **3**, y **4** con tipo de coordinación.

| Compuesto | Bandas  | $\Delta\nu$          | Tipo de coordinación |
|-----------|---|----------------------|----------------------|
| <b>1</b>  | 1531 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1380 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 151 $\text{cm}^{-1}$ | Monodentado          |
|           | 1477 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1430 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 47 $\text{cm}^{-1}$  | Quelato bidentado    |
| <b>2</b>  | 1531 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1404 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 127 $\text{cm}^{-1}$ | Monodentado          |
|           | 1477 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1369 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 108 $\text{cm}^{-1}$ | Quelato bidentado    |
| <b>3</b>  | 1560 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1365 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 195 $\text{cm}^{-1}$ | Monodentado          |
| <b>4</b>  | 1622 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{as}$ )<br>1483 $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu_{sim}$ ) | 139 $\text{cm}^{-1}$ | Monodentado          |

A continuación, se muestra en la figura 36 el espectro infrarrojo del compuesto **1**, donde se indica con flechas las principales bandas de vibración asimétrica (1531 y 1477  $\text{cm}^{-1}$ ), mientras que la vibración simétrica se ubica en 1380 y 1430  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La diferencia entre las bandas se indica en la tabla 7 y, de acuerdo con la estructura determinada por el análisis de difracción de rayos X de monocristal, ajustan bien para el tipo de uniones esperadas.

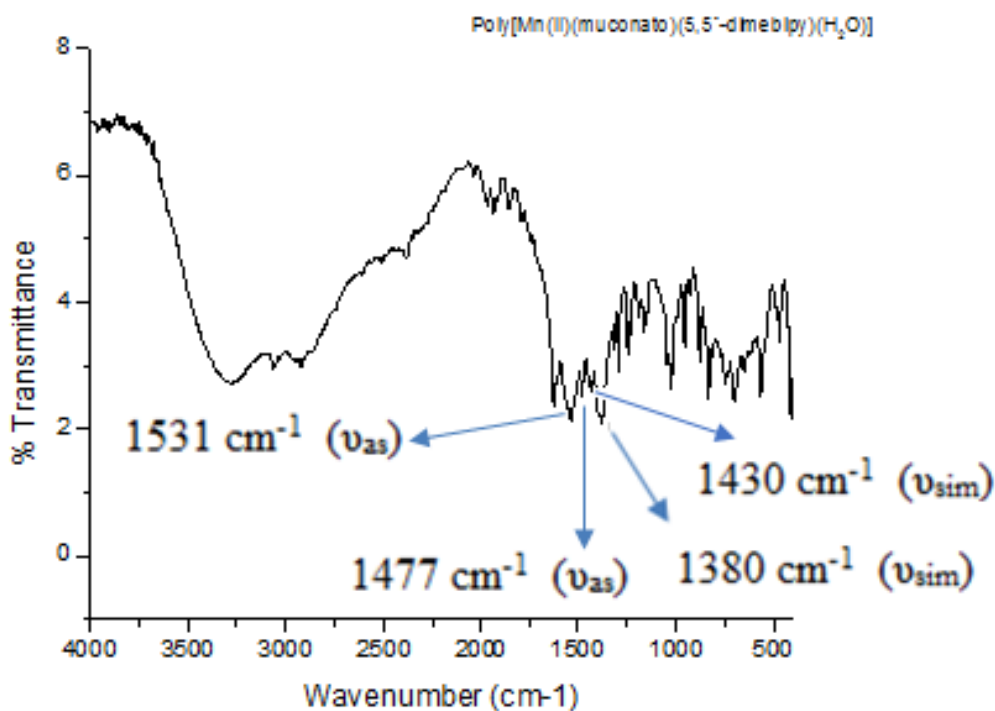


Figura 36. Espectro IR de **1**

#### 4.5 Propiedades magnéticas de los compuestos **2** – **4**.

Como se ha dicho por 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>58</sup> En consecuencia, 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>59</sup>

Las graficas de la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ), en emu mol<sup>-1</sup>, contra temperatura para **2**, **3**, y **4**, se pueden ver en la figura 37; la susceptibilidad magnética fue determinada en los modos ZFC y FC, de 2 a 300 °K y en decrecimiento. El campo magnético aplicado para los compuestos fue de 1000 Oe. Los valores de  $\chi$  a temperatura ambiente son 0.019, 0.025, y 0.0026 emu mol<sup>-1</sup> para **2**, **3**, y **4**, respectivamente. El momento magnético efectivo a temperatura ambiente [ $\mu_{eff} = 2.828(\chi T)^{1/2}$ ] para **2** es 6.75  $\mu_B$ , mayor que el valor esperado 5.2  $\mu_B$  para ion libre Co(II) de alto espín en campo cristalino octaédrico.<sup>60</sup> La gráfica de  $\chi^{-1}$  vs T

se muestra en la figura 38. Sobre el rango de temperatura estudiado, los datos de la susceptibilidad magnética de **2** pueden ajustarse bien con la ley de Curie- Weiss,  $\chi = C/(T-\theta)$ , con  $C= 5.99 \text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  con una temperatura de Curie- Weiss  $\theta_{(C-W)}= -9.99 \text{ K}$  (Fig. 20). La Temperatura de Curie- Weiss puede usarse para calcular el valor de la interacción magnética usando la expresión  $\theta_{(C-W)} = zJS(S + 1) /3k_B$ ; donde  $z$  es el número de iones vecinos más cercanos,  $J$  es la integral de acoplamiento,  $S= 3/2$  es el espín. El valor estimado para  $zJ= -2.383 \text{ cm}^{-1}$ . Así el comportamiento magnético de **2** concuerda bien con un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones Co(II). Este acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos puede atribuirse a la estructura supramolecular de **2**, por el arreglo 2D de los puentes de hidrógeno la distancia  $\text{Co}\cdots\text{Co}$  es de  $6.238 \text{ \AA}$ , mientras que la distancia entre los iones metálicos mediante la expansión polimérica 1D (ligando muco) es de  $11.229 \text{ \AA}$ .

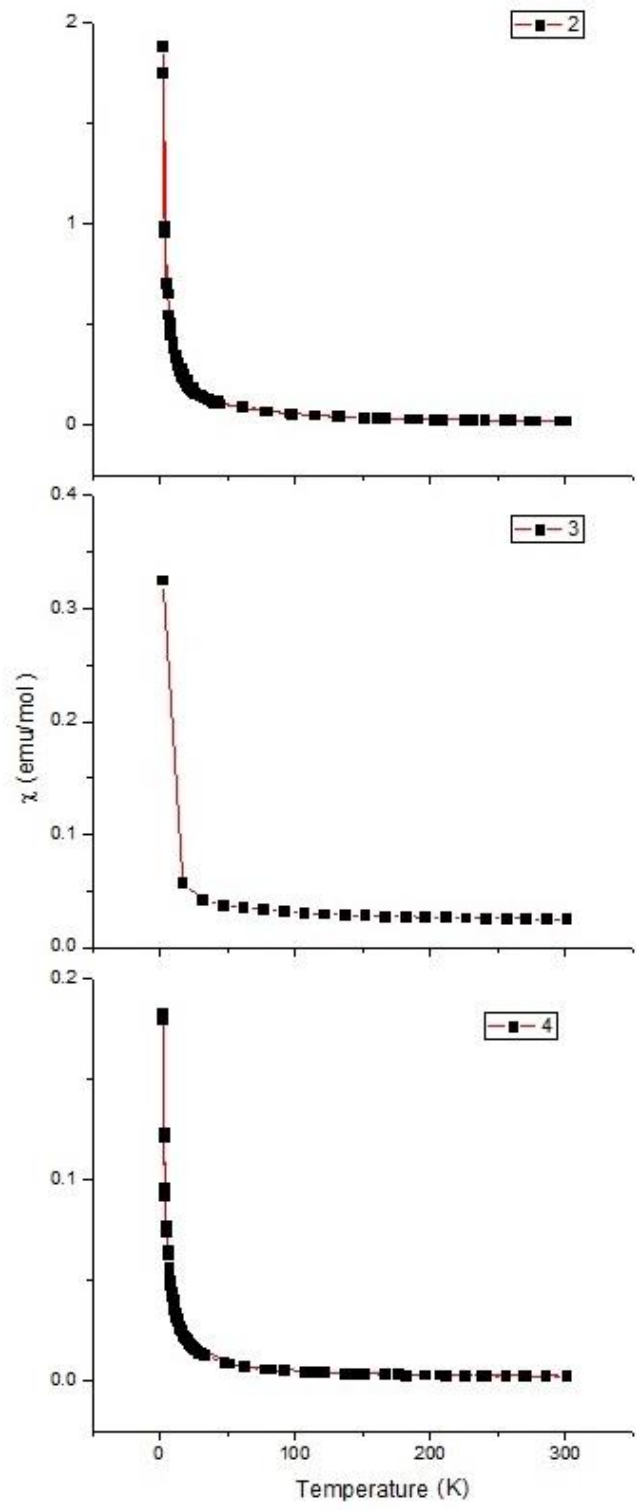


Figura 37. Gráficas de  $\chi$  vs T de 2, 3 y 4.

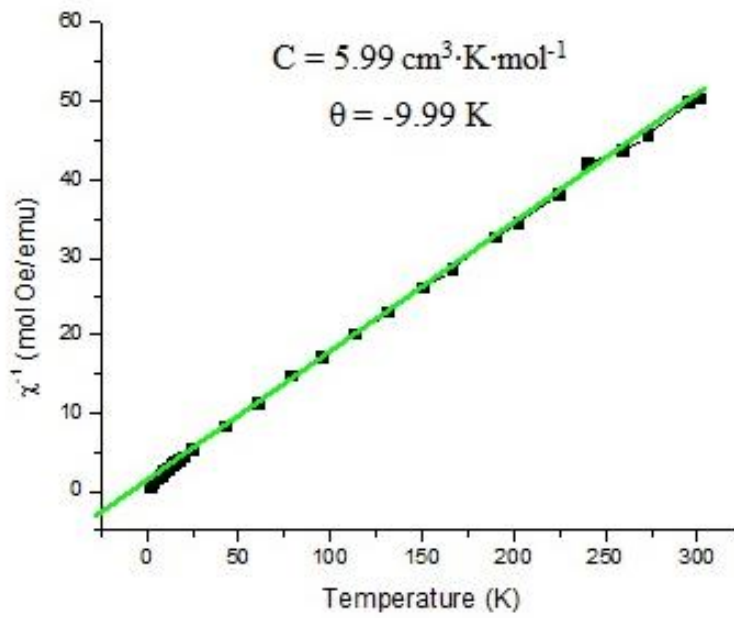


Figura 38. Gráfica de  $\chi^{-1}$  vs T de 2.

En los polímeros 3 y 4 se intentó realizar el ajuste de los datos al modelo de Curie- Weiss (Figura 39) sin embargo, como se puede ver, los datos no se ajustan al modelo por lo que se procedió a analizar los datos con el modelo de Bleaney- Bowers.



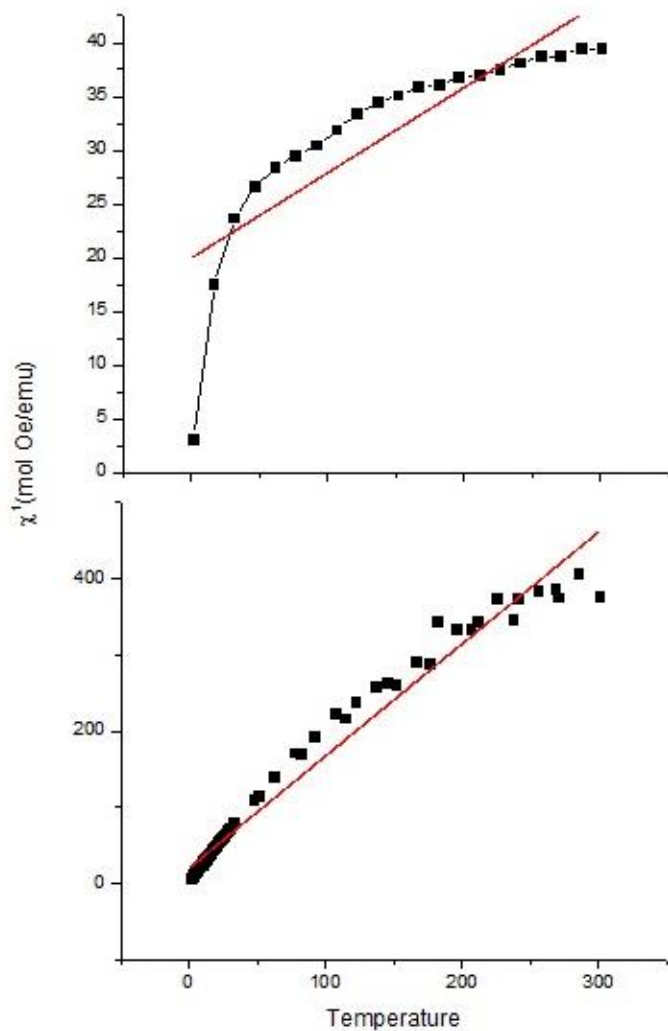


Figura 39. Gráfica de  $\chi^{-1}$  vs T de **3**(arriba) y **4**(abajo).

De esta forma, los datos experimentales se analizaron utilizando la ecuación de Bleaney-Bowers (1)<sup>62</sup> para un término energético  $S=1/2$ .

$$\chi = (1 - \rho) \frac{N_A g^2 \mu_B^2 \left( 2e^{\frac{2J}{K_B T}} \right)}{K_B (T - \theta) \left( 1 + 3e^{\frac{2J}{K_B T}} \right)} + \rho \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{2K_B T} \quad (9)$$

Donde  $\theta$  es la temperatura de Curie- Weiss y  $J$  es la interacción de intercambio del espín magnético de acuerdo con la interacción Hamiltoniana:  $H = -2 J (S_1 \cdots S_2)$ , entre dos momentos magnéticos de los iones Cu adyacentes. El segundo término en la ecuación (1) se refiere a las especies paramagnéticas no interactuantes, con el factor  $\rho$  como la fracción molar de esos momentos paramagnéticos;  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr. El mejor ajuste de los datos experimentales para **3** se obtuvo con  $J/k_B = -37.17$  K,  $g = 0.7$ ,  $\theta = 5.8$  K,  $\rho = 0.68$  (figura 40).

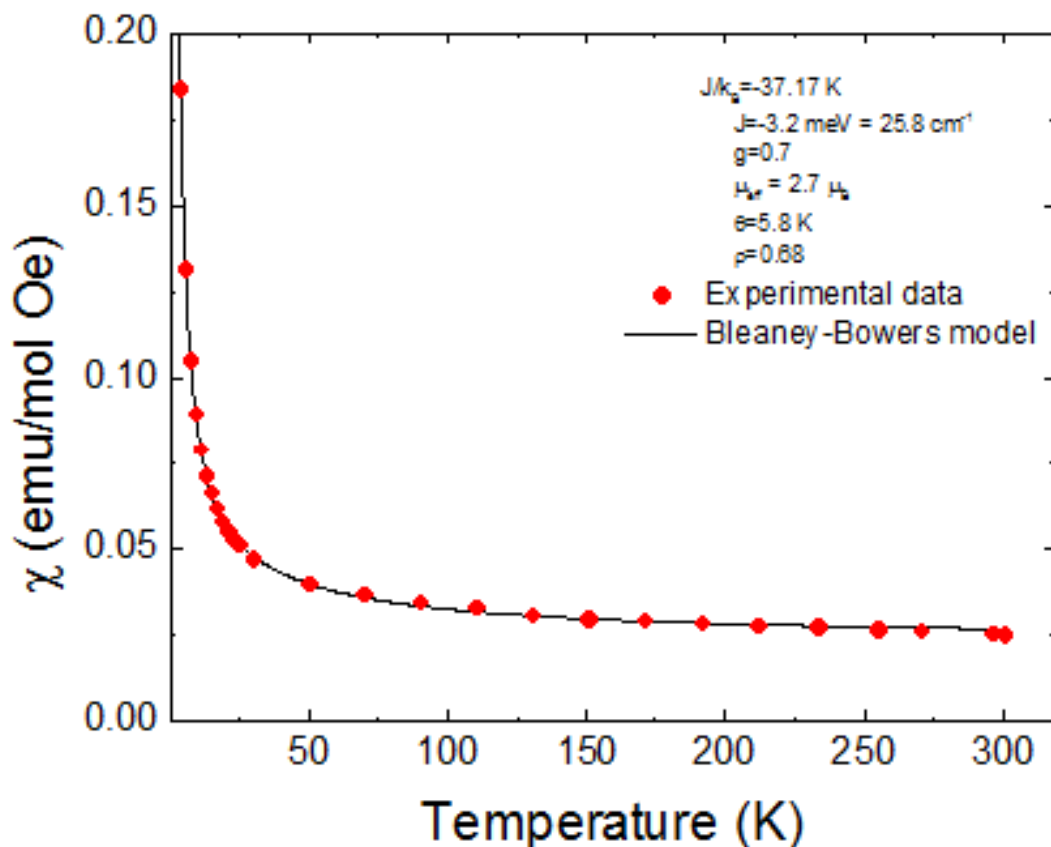


Figura 40. Ajuste de los datos al modelo de Bleaney- Bowers para **3**, en color rojo los datos experimentales y en negro el ajuste al modelo.

Por su parte para **4** los datos experimentales se analizaron de la misma forma utilizando la ecuación de Bleaney- Bowers (1)<sup>62</sup> para un término energético  $S = \frac{1}{2}$ . Donde el mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo con  $J/k_B = 661.05$  K,  $g = 0.4$ ,  $\theta = -0.4$  K,  $\rho = 0.56$  (figura 41).

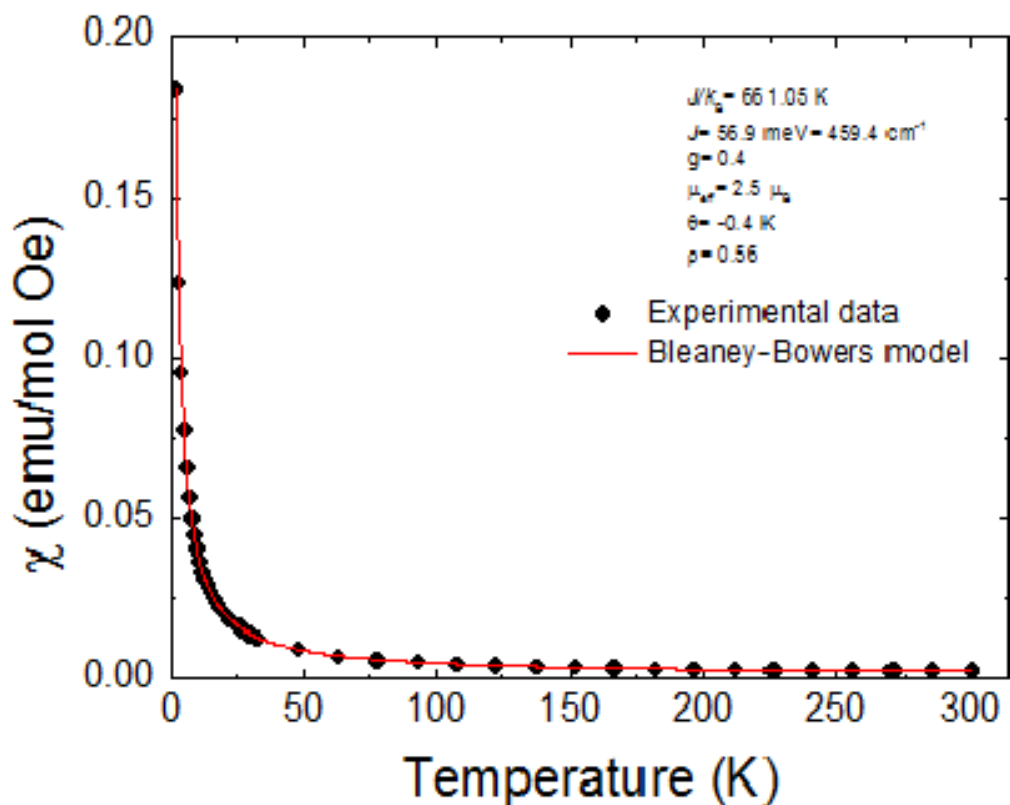


Figura 41. Ajuste de los datos al modelo de Bleaney- Bowers para **4**, en cuadros negros los datos experimentales y en rojo el ajuste al modelo.

Como se puede apreciar en las gráficas del ajuste al modelo de Bleaney- Bowers el momento magnético efectivo para los polímeros es  $\mu_{\text{eff}} = 2.7 \mu_B$  y  $2.5 \mu_B$  (figuras 40 y 41) para **3** y **4** respectivamente, estos valores están ligeramente por arriba del valor teórico para el ion Cu(II) magnéticamente aislado. Sin embargo, los valores obtenidos del momento magnético efectivo se pueden comparar con polímeros de coordinación 1D donde el valor del momento magnético efectivo a temperatura ambiente para el polímero de coordinación  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-AZPY})(\text{H}_2\text{BTC})_2]\}_n$  es  $\mu_{\text{eff}} = 4.97 \mu_B$  y para el polímero  $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-AZPY})(\mu_2\text{-HBTC})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{AZPY}\}_n$  es  $\mu_{\text{eff}} = 3.39 \mu_B$  a una temperatura  $T = 290 \text{ K}$ .<sup>63</sup>

Así, la ecuación de Bleaney- Bowers describe muy bien los resultados experimentales, confirmando la interacción antiferromagnética débil entre los iones Cu(II) adyacentes. Este modelo ha sido aplicado para polímeros de coordinación 1D de Cu(II) con ligantes similares a los utilizados para **3** y **4**.<sup>64,65</sup> Este acoplamiento, en ambos compuestos, se debe a las

estructuras supramoleculares que presentan y que gracias a las interacciones de tipo puente de hidrógeno se acortan las distancias entre los iones Cu para **3** de 11.748 Å (distancia a través del ligante muco) a 5.694 Å mediante el puente de hidrógeno [Cu1-O5-H5...O1- Cu1]. Mientras que para **4** disminuye de 11.768 Å (distancia a través del ligante muco) a 5.648 Å mediante la interacción de tipo puente de hidrógeno [Cu1- O1- H1B...O4- Cu1] (figuras 42 y 43).

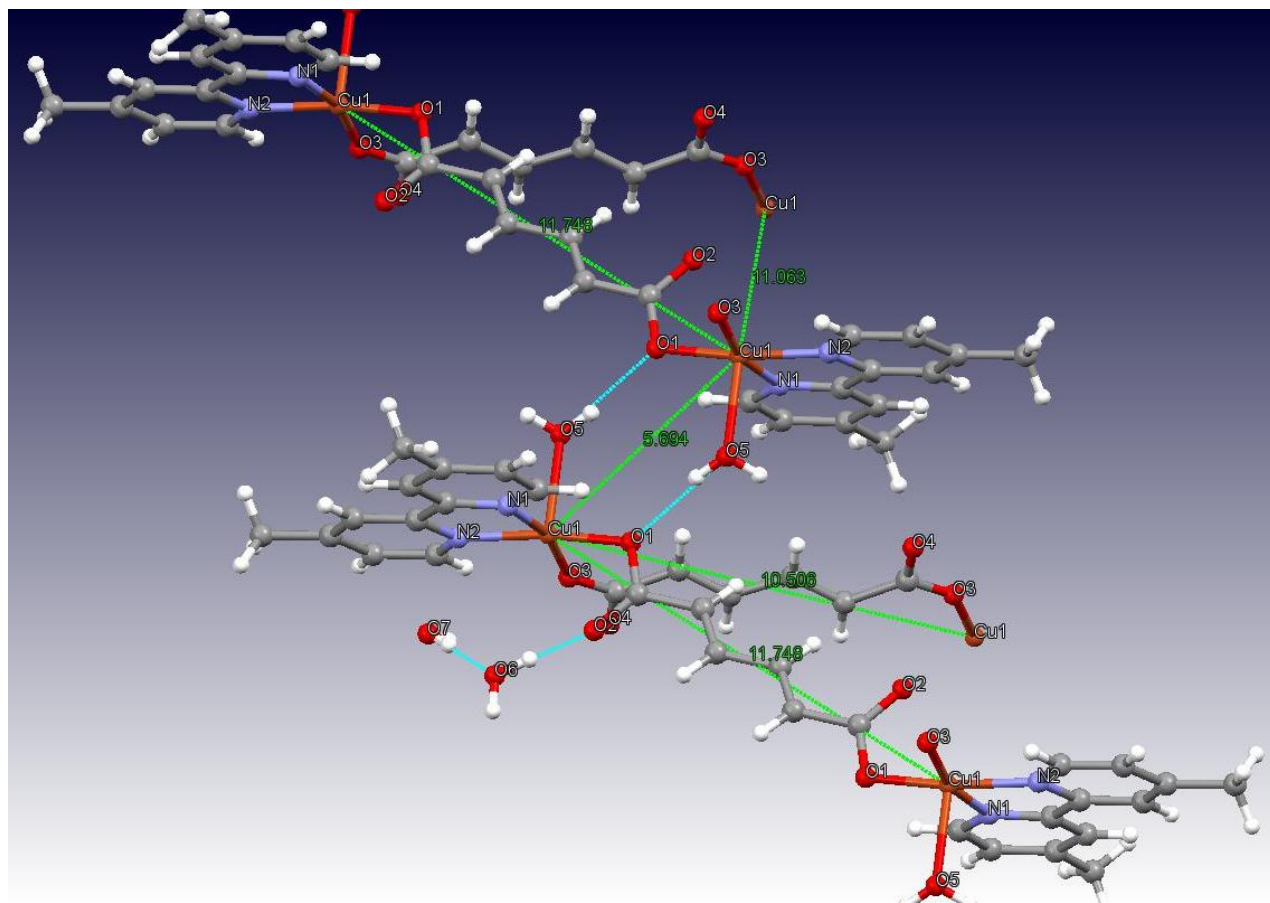


Figura 42. Distancias entre los iones Cu(II) para **3**.

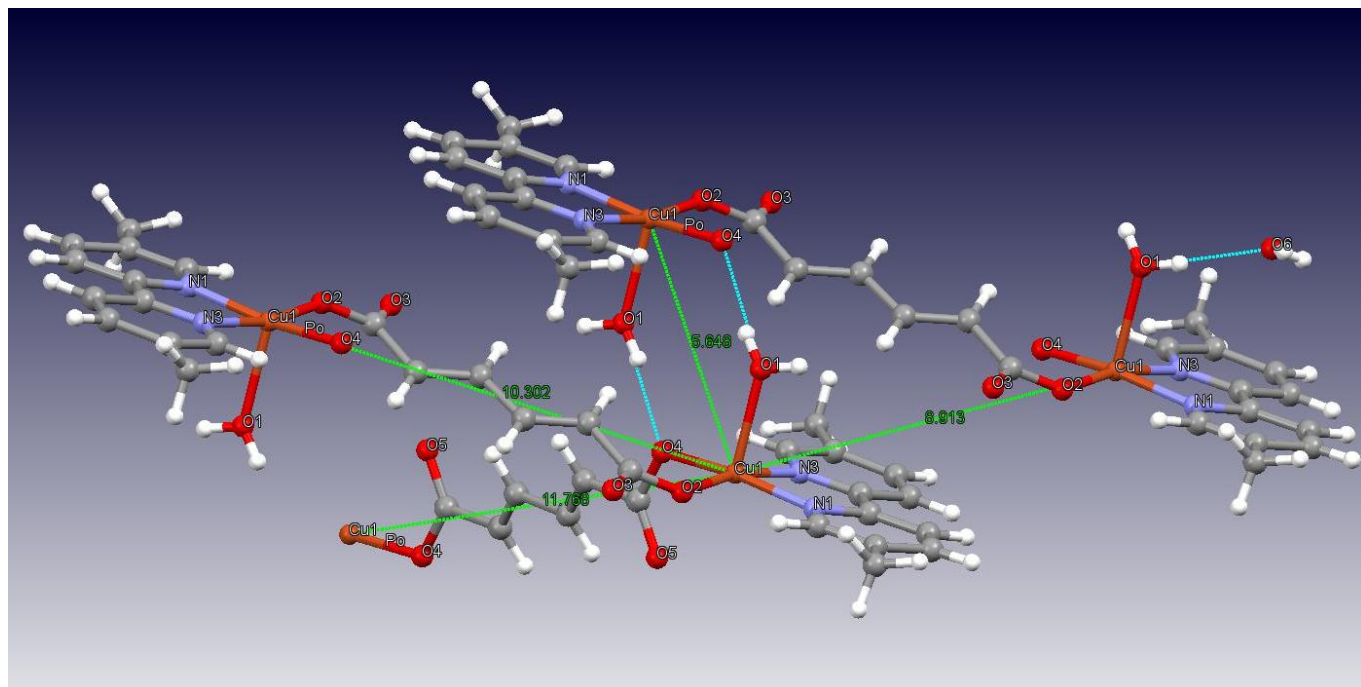


Figura 43. Distancias entre los iones Cu(II) para **4**.

## **Capítulo V. Conclusiones**

Se sintetizaron tres polímeros de coordinación y un compuesto de coordinación en forma de monocristales, mediante reacciones de autoensamble en condiciones ambientales, basados en el ácido *trans,trans*- mucónico como ligante puente de iones Mn(II), Co(II) y Cu(II) con ligantes derivados de la 2,2'-bipiridina. Mismos que fueron caracterizados por difracción de rayos X de monocristal, espectroscopia de infrarrojo, análisis elemental, análisis termogravimétrico. Con lo que se consiguió la determinación de sus estructuras.

El polímero de coordinación **1** representa el primer ejemplo de una estructura de Mn(II) con el ligante puente *trans, trans*- muconato con una geometría de coordinación trigonal prismática distorsionada, usando ligantes bidentados inocentes y, en particular, teniendo en su esfera de coordinación un ligante acuo.

Por su parte el compuesto **2**, al igual que **1**, muestra una geometría de coordinación trigonal prismática distorsionada, haciendo uso de los mismos ligantes inocentes bidentados y teniendo en su esfera de coordinación dos ligantes acuo. El cual mediante puentes de hidrógeno exhibe una estructura supramolecular 2D.

Los polímeros de coordinación **3** y **4** exhiben una estructura polimérica 1D, ambos cristalizan en el sistema cristalino triclinico con un grupo espacial P-1. Al cambiar en la síntesis el ligante 4,4'-dmbp por 5,5'-dmbp se obtiene el polímero de coordinación con características muy similares, por lo que podemos concluir que el cambio de posición del grupo metilo en la biperidina no afecta en el modo de coordinación del ligante puente, y por ende no se ve influenciado el modo de coordinación del ligante mucu en los compuestos. Sin embargo, al hacer una comparación con el polímero reportado haciendo uso de la 2,2'-biperidina<sup>19</sup>, podemos ver que cambia el modo de coordinación del ligante mucu. Ya que en este último coordina de manera bidentada-bidentada ( $\eta^2$ -  $\eta^2$ ), y monodentada-monodentada ( $\eta^1$ -  $\eta^1$ ), cambiando así su geometría del ion central (octaédrica). Por su parte los compuestos **3** y **4** coordinan de manera monodentada-monodentada ( $\eta^1$ -  $\eta^1$ ) y tienen una geometría del ion central de pirámide de base cuadrada. Esto se atribuye al método de síntesis, ya que en el compuesto con el ligante 2,2'-biperidina se empleó el reflujo, mientras que con la síntesis utilizada en el presente trabajo se obtienen moléculas de agua ocluidas en la red cristalina, por lo que en los compuestos **3** y **4** se obtienen más puentes de hidrógeno.

El comportamiento magnético de **1** y **2** concuerda bien con un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones Mn(II) y Co(II), respectivamente. Los datos de magnetismo se ajustaron bien al modelo de Curie-Weiss. Este acoplamiento antiferromagnético entre los iones metálicos puede atribuirse a la estructura supramolecular de ambos, por el arreglo 2D de los puentes de hidrógeno.

Los datos experimentales de magnetismo de los polímeros **3** y **4** no se pudieron ajustar al modelo de Curie- Weiss, con lo que se procedió a tratarlos con el modelo de Bowers. Este último acopló bien para los datos experimentales, con lo que quedó confirmando la interacción antiferromagnética débil entre los iones Cu(II) adyacentes. Esto se atribuye al acercamiento de los iones Cu(II) mediante la formación de la estructura supramolecular 3D gracias a los enlaces de hidrógeno formados.

De esta forma se concluye que el impedimento estérico producido por los metilos en las posiciones 4 y 5 de la bipyridina, así como el método de síntesis, afecta el modo de coordinación del ligante puente muco y la dimensionalidad de la estructura supramolecular. Viéndose influenciadas por este último factor las propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados.



## Bibliografía

- 1.- Cheng-Hui Jiang, Yan-Mei Qi, Yu Sun, Qin Chi, Ya-Mei Guo. *Journal of Molecular Structure*. 2012. 1017. 66.
- 2.- Eddaoudi M., Moler D.B, Li, H, Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O. M. *Acc. Chem. Res.* 2001. 34. 319.
- 3.- Lee, S.; Mallik, A. B.; Xu, Z.; Lobkovsky, E. B.; Tran, L. *Acc. Chem. Res.* 2005. 38. 251.
- 4.- Batten, S. R.; Robson, R. *Angew.Chem.*, 1998. 37. 1460.
- 5.- Y.Y. Yang, W. Guo, M. Du. *Inorg. Chem. Commun.*, 2010. 13, 1195.
- 6.- B.F.Hoskins and R. Robson. *J.Am.Chem.Soc.*1989. 111. 5962.
- 7.- D. G. Kurth and M. Higuchi. *Soft Matter*. 2006. 2. 915.
- 8.- D. Curiel, M. Más-Montoya, G. Sánchez. *Coord. Chem. Rev.* 2014. 284. 19–66.
- 9.-Yue-Qing Zheng, Xiang-Sheng Zhai, Ling Jin, Hong-Lin Zhu, Jian-Li Lin, Wei Xu. *Polyhedron*. 2013. 68. 324.
- 10.- J. W. Steed and J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*. U.K. John Wiley & Sons Ltd. 2009.
- 11.-Moulton, B.; Zaworotko, M. J. *Chem. Rev.* 2001, 101, 1629.
- 12.- Wei Lee Leong and Jagadese J. Vittal. *Chem. Rev.* 2011. 111. 688-764.
- 13.- Maddox, J. *Nature* 1988, 335, 201.
- 14.- A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* 2001, 222, 155 – 192.
- 15.- M. Munakata, *Adv. Inorg. Chem.* 1998, 46, 173 – 303.
- 16.- S. Kitagawa, M. Munakata, *Trends Inorg. Chem.* 1993, 3, 437 –462.
- 17.- Susumu Kitagawa, Ryo Kitaura, and Shin-ichiro Noro. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 2334 –2375
- 18.- K. Yoneda, M. Ohba, T. Shiga, H. Oshio, S. Kitagawa. *Chem. Lett.* 2007. 36. 1184.

- 19.- M. H. Mir, J. J. Vittal. *Inorg. Chim. Acta*. 2013. 403. 97.
- 20.- R. Lynn Rardin, Peter Poganiuch, Avi Bino, David P. Goldberg, William B. Tolman, Shuncheng Liu, Stephen J. Lippard. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. 114 (13). 5240.
- 21.- X. Jin, X. Xie, H. Qian, K. Tang, C. Liu, X. Wang. Q. Gong. *Chem. Commun.* 2002. 6.600.
- 22.- S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, *Coordination Polymers Design. Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, School of Chemistry, Monash University, Victoria, Australia, 2009.
- 23.- X. Li, R. Cao, Y. Sun, W. Bi, X. Li, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 321.
- 24.- V. Stavil, R.L. Davidovich, A. Gulea, K.H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 2782.
- 25.- Y. Wei, H. Hou, L. Li, Y. Fan, Y. Zhu, *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 1405.
- 26.- D. Sarma, V. Srivastava, S. Natarajan. *Dalton Trans.* 2012, 41. 4135.
- 27.- B. O. Patrick, W. M. Reiff, V. Sánchez Mendieta, A. Storr and R. C. Thompson. *Inorg. Chem.* 2004. 43. 2330.
- 28.- R. D. Hancock. *Chem. Soc. Rev.* 2013. 42.1500.
- 28.- X. Lin, N. R. Champness, M. Schröder. *Top. Curr. Chem.* 2010. 293. 35.
- 29.- M. K. Sharma, I. Senkovska, S. Kaskel, P. K. Bharadwaj. *Inorg. Chem.* 2011. 50. 539.
- 30.-Bharat Ugale, Sandeep Singh Dhankhar, C.M. Nagaraja. *Inorganic Chemistry*. 2016, 55, 9757.
- 31.- Mohammad Hedayetullah Mir, Susumu Kitagawa, Jagadese J. Vittal. *Inorganic Chemistry*. 2008, 47, 7728.
- 32.- Wells, A. F., *Three-Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley-Interscience. New York, 1977
- 33.- Jeffrey, G. A., *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press: Oxford, 1997.
- 34.- Bao-Hui Ye, Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen. *Coord. Chem. Rev.* 2005. 249. 5-6

- 35.- Richard L. Carlin. *Magnetochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Nueva York 1986.
- 36.- S.R. Batten, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2001. 5. 107
- 37.- Earnshaw A., *Introduction to Magnetochemistry*, (1968) Academic Press, Nueva York
- 38.- Mabbs F.E. and Machin D.J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*, (1973) Chapman and Hall, London
- 39.- B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, United States, 2009
- 40.- A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford, United States, 2000.
- 41.- L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry: An Introduction*, Chapman and Hall, New York, 1992.
- 42.- G. A. Bain, J. F. Berry, *Journal of Chemical Education* 2008, 85,532-536.
- 43.- A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, Wiley, New York, 1988.
- 44.- A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, New York, 1984.
- 45.- Nicholas J. Hurley Magnetism thesis
- 46.- A. Téllez López, J. Jaramillo García, R. Martínez Domínguez, R.A. Morales- Luckie, M.A. Camacho López, Roberto Escudero, V. Sánchez Mendieta. *Polyhedron*. 2015. 100. 373.
- 47.- APEX 2 software suite, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA (2012).
- 48.- SHELX, G.M. Sheldrick. *Acta Crystallogr.*, Sect. A, 2008. 64, 112.
- 49.- S. Banerjee et al. *Polyhedron*, 2005. 24. 593.
- 50.- Polímeros de Coordinación de Mn(II), Co(II), Zn(II) y Cd(II) con 1,4-ciclohexanodicarboxilato y ligantes auxiliares derivados de la 2,2'-bipiridina. Rosales-Vázquez, Luis David. 2017, Tesis de Maestría.
- 51.- A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. 1349.
- 52.- Sergios K. Papageorgiou, Evangelos P. Kouvelos, Evangelos P. Favvas, Andreas A. Sapidis, George E. Romanos, Fotios K. Katsaros. *Carbohydrate Research*, 2010. 345. 469.

- 53.- Harrison, W.; Trotter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1972. 956.
54. 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.
55. Palacios, E. G.; Juarez-Lopez, G.; Monhemius, A. *J. Hydrometallurgy*. 2004. 72. 139.
56. Nakamoto, K. In *Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 1978. 233.
- 57.- Tsutomu Ishioka, Youko Shibata, Mizuki Takahashi, Isao Kanesaka, Yasuyuki Kitagawa, Kazuo T. Nakamura. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, 54, 1827.
- 58.- O. Kahn. *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO Science Series C, Vol 484, Springer, Netherlands 1996.
- 59.- Jonathan Jaramillo-García, Antonio Téllez-López, Rogelio Martínez-Domínguez, Raul A. Morales-Luckie, Diego Martínez-Otero, Víctor Sánchez-Mendieta & Roberto Escudero. *J. Coord. Chem.* 2016, 69, 1525.
- 60.- E. Kent Barefield, D.H. Busch, S. M. Nelson. *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1968, 22, 457.
- 61.- S.R. Choudhury, H.M. Lee, T-H. Hsiao, E. Colacio, A.D. Jana, S. Mukhopadhyay. *J.Mol. Struct.* 2010, 967, 131.
- 62.- Bleaney B, Bowers KD. *Proc Roy Soc.* 1952, 214, 451.
- 63.- Miroslav Almáši, Vladimír Zeleňák, Adriana Zeleňáková, Zuzana Vargová, Ivana Císařová. *Inorg. Chem. Comm.* 2016, 74, 66.
- 64.- Partha Sarathi Mukherjee, Tapas Kumar Maji, Golam Mostafa, Wendy Hibbs and Nirmalendu Ray Chaudhuri. *New J. Chem.*, 2001, 25, 760.
- 65.- Luca Rigamontia, Stefano Carlino, Yassin Halibi, Francesco Demartin, Carlo Castellano, Alessandro Ponti, Roberta Pievo, Alessandro Pasini. *Polyhedron*. 2013, 53, 157.
- 66.- MacDonald, Margaret C. Etter and John C. *Acta Crystallographica B*. 1990, 46, 256
67. Joel Bernstein, Raymond E. Davis, Liat Shimoni and Ning-Leh Chang. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995, 34, 1555.

## **CAPÍTULO VI ANEXOS**

## 6.1 Archivo check CIF de 1

### checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_155mlra14\_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\_155mlra14\_0m

---

Bond precision: C-C = 0.0029 A                      Wavelength=0.71073

Cell:                      a=6.5046(2)              b=16.6897(6)              c=8.4549(3)  
                            alpha=90              beta=98.3390(7)              gamma=90

Temperature:              100 K

|                        | Calculated       | Reported         |
|------------------------|------------------|------------------|
| Volume                 | 908.16(5)        | 908.16(5)        |
| Space group            | P 21             | P 21             |
| Hall group             | P 2yb            | P 2yb            |
| Moiety formula         | C18 H18 Mn N2 O5 | C18 H18 Mn N2 O5 |
| Sum formula            | C18 H18 Mn N2 O5 | C18 H18 Mn N2 O5 |
| Mr                     | 397.28           | 397.28           |
| Dx, g cm <sup>-3</sup> | 1.453            | 1.453            |
| Z                      | 2                | 2                |
| Mu (mm <sup>-1</sup> ) | 0.758            | 0.758            |
| F000                   | 410.0            | 410.0            |
| F000'                  | 410.85           |                  |
| h, k, lmax             | 9, 23, 12        | 9, 23, 12        |
| Nref                   | 5523[ 2849]      | 5434             |
| Tmin, Tmax             | 0.841, 0.874     | 0.700, 0.746     |
| Tmin'                  | 0.841            |                  |

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 1.91/0.98              Theta(max)= 30.459

R(reflections)= 0.0242( 5293)              wR2(reflections)= 0.0583( 5434)  
S = 1.043                      Npar= Npar = 243

---

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**

|                   |  |      |       |
|-------------------|--|------|-------|
| PLAT094_ALERT_2_C | Ratio of Maximum / Minimum Residual Density .... | 2.48 | Why ? |
| PLAT913_ALERT_3_C | Missing # of Very Strong Reflections in FCF .... | 1    | Note  |

---

 **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 Dimension .....   | 1     | Info  |
| PLAT033_ALERT_4_G | Flack x Value Deviates > 2*sigma from Zero ....  | 0.055 |       |
| PLAT232_ALERT_2_G | Hirshfeld Test Diff (M-X) Mn1 -- N1 ..           | 6.3   | su    |
| PLAT232_ALERT_2_G | Hirshfeld Test Diff (M-X) Mn1 -- N2 ..           | 5.3   | su    |
| PLAT764_ALERT_4_G | Overcomplete CIF Bond List Detected (Rep/Expd) . | 1.13  | Ratio |
| PLAT860_ALERT_3_G | Number of Least-Squares Restraints .....         | 4     | Note  |

---

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

0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
4 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
2 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
2 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*

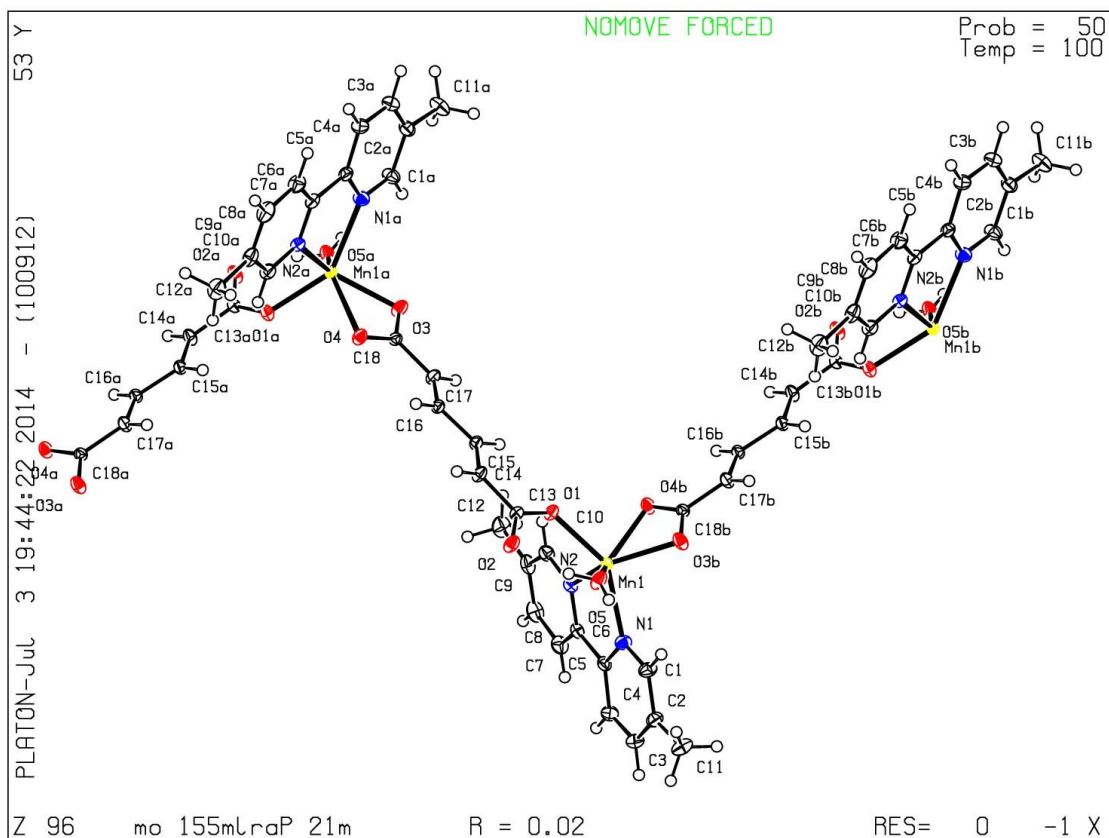
*Crystallography, Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

### 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 05/02/2014; check.def file version of 05/02/2014

Datablock mo\_155mlra14\_0m - ellipsoid plot



### 6.1 Anexo 1 archivo check CIF de 2.

### checkCIF/PLATON report

You have not supplied any structure factors. As a result the full set of tests cannot be run.



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\_230mlra14\_0m

---

Bond precision: C-C = 0.0030 A Wavelength=0.71073

Cell: a=36.2187(15) b=6.2379(3) c=17.1880(7) alpha=90  
beta=101.5245(9) gamma=90

Temperature: 100 K

|                        | Calculated                                   | Reported                                     |
|------------------------|--|--|
| Volume                 | 3805.0(3)                                    | 3805.0(3)                                    |
| Space group            | C 2/c  | C 2/c  |
| Hall group             | -C 2yc                                       | -C 2yc                                       |
| Moiety formula         | C30 H36 Co2 N4 O8, C6 H4<br>O4, 0.22(C H4 O) | C30 H36 Co2 N4 O8, C6 H4<br>O4, 0.22(C H4 O) |
| Sum formula            | C36.22 H40.88 Co2 N4<br>O12.22               | C18.11 H20.44 Co N2<br>O6.11                 |
| Mr                     | 845.63                                       | 422.84                                       |
| Dx, g cm <sup>-3</sup> | 1.476  | 1.476  |
| Z                      | 4  | 8  |
| Mu (mm <sup>-1</sup> ) | 0.940  | 0.940  |
| F000                   | 1751.8                                       | 1752.0                                       |
| F000'                  | 1755.42                                      |  |
| h, k, lmax             | 44, 7, 21                                    | 44, 7, 21                                    |
| Nref                   | 3884   | 3884   |
| Tmin, Tmax             | 0.830, 0.929                                 | 0.654, 0.746                                 |
| Tmin'                  | 0.680  |  |
| Correction method=     | MULTI-SCAN                                   |  |

Data completeness= 1.000

Theta(max)= 26.371

R(reflections)= 0.0290( 3415)

wR2(reflections)= 0.0808( 3884)

---

S = 1.080

Npar= 273

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

|                   |  |              |
|-------------------|--|--------------|
| PLAT068_ALERT_1_C | Reported F000 Differs from Calcd (or Missing)... | Please Check |
| PLAT413_ALERT_2_C | Short Inter XH3 .. XHn H1 .. H19B ..             | 2.00 Ang.    |
| PLAT790_ALERT_4_C | Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #  | 1 Note       |
| C30 H36 Co2 N4 O8 |  |              |

---

### 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`: C18.11 H20.44 Co1 N2 O6.11  
Atom count from `_chemical_formula_moiety`:C36.22 H40.88 Co2 N4 O12.22

|                   |  |                       |
|-------------------|--|-----------------------|
| PLAT002_ALERT_2_G | Number of Distance or Angle Restraints on AtSite | 9 Note                |
| PLAT007_ALERT_5_G | Number of Unrefined Donor-H Atoms .....          | 1 Report              |
| PLAT045_ALERT_1_G | Calculated and Reported Z Differ by .....        | 0.50 Ratio            |
| PLAT083_ALERT_2_G | SHELXL Second Parameter in WGHT Unusually Large. | 5.56 Why ?            |
| PLAT232_ALERT_2_G | Hirshfeld Test Diff (M-X) Co1 -- O2 ..           | 5.1 su                |
| PLAT302_ALERT_4_G | Anion/Solvent Disorder .....                     | Percentage = 100 Note |
| PLAT790_ALERT_4_G | Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #  | 3 Note                |
| C H4 O            |  |                       |
| PLAT860_ALERT_3_G | Number of Least-Squares Restraints .....         | 8 Note                |

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

- 3 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
- 4 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient
  - 1 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low
  - 3 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**

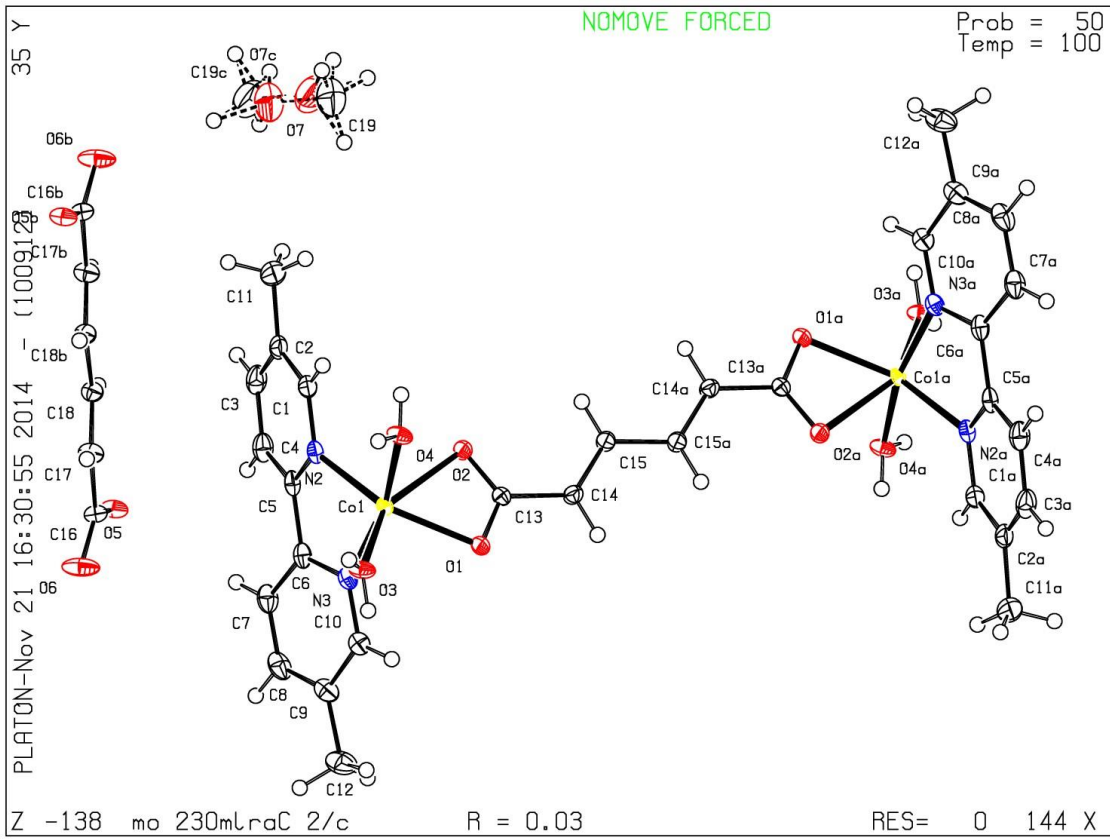
A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E*, 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 20/08/2014; check.def file version of 18/08/2014**



## 6.2 Anexo 2 archivo check CIF de 3

### checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_127GOI16\_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\_127GOI16\_0m

---

|                        |   |   |
|------------------------|---|---|
| Bond precision:        | C-C = 0.0025 A                                  | Wavelength=0.71073                                |
| Cell:                  | a=9.6669(5)      b=11.0625(6)      c=11.4181(6) | alpha=61.4075(8) beta=72.5481(9) gamma=66.2470(9) |
| Temperature:           | 100 K   |   |
|                        | Calculated                                      | Reported  |
| Volume                 | 972.56(9)                                       | 972.56(9)   |
| Space group            | P -1  | P -1  |
| Hall group             | -P 1  | -P 1  |
| Moiety formula         | C18 H18 Cu N2 O5, 2(H2 O)                       | C18 H18 Cu N2 O5, 2(H2 O)                         |
| Sum formula            | C18 H22 Cu N2 O7                                | C18 H22 Cu N2 O7                                  |
| Mr                     | 441.93  | 441.91  |
| Dx, g cm <sup>-3</sup> | 1.509   | 1.509   |
| Z                      | 2   | 2   |
| Mu (mm <sup>-1</sup> ) | 1.165   | 1.165   |
| F000                   | 458.0   | 458.0   |
| F000'                  | 458.85  |   |
| h, k, lmax             | 12, 14, 14                                      | 12, 14, 14  |

Nref                    4443                    4439  
 Tmin,Tmax            0.749,0.911            0.665,0.746  
 Tmin'                 0.682

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.665 Tmax=0.746  
 AbsCorr = MULTI-SCAN


Data completeness= 0.999                    Theta(max)= 27.445

R(reflections)= 0.0254( 4150)            wR2(reflections)= 0.0630( 4439)

S = 1.053                                    Npar= 273

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**  
 PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600            4 Report

 **Alert level G**

|                   |   |      |        |
|-------------------|---|------|--------|
| PLAT002_ALERT_2_G | Number of Distance or Angle Restraints on AtSite        | 9    | Note   |
| PLAT004_ALERT_5_G | Polymeric Structure Found with Maximum Dimension        | 1    | Info   |
| PLAT172_ALERT_4_G | The CIF-Embedded .res File Contains DFIX Records        | 9    | Report |
| PLAT176_ALERT_4_G | The CIF-Embedded .res File Contains SADI Records        | 1    | Report |
| PLAT232_ALERT_2_G | Hirshfeld Test Diff (M-X) Cu1 -- N1 ..                  | 5.3  | s.u.   |
| PLAT232_ALERT_2_G | Hirshfeld Test Diff (M-X) Cu1 -- N2 ..                  | 5.2  | s.u.   |
| PLAT790_ALERT_4_G | Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. #<br>H2 O | 3    | Note   |
| PLAT794_ALERT_5_G | Tentative Bond Valency for Cu1 (II) .....               | 2.14 | Note   |
| PLAT860_ALERT_3_G | Number of Least-Squares Restraints .....                | 24   | Note   |
| PLAT913_ALERT_3_G | Missing # of Very Strong Reflections in FCF ....        | 1    | Note   |
| PLAT978_ALERT_2_G | Number C-C Bonds with Positive Residual Density         | 15   | Note   |

- 0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain
  - 0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully
  - 1 **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
- 
- 0 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data
  - 4 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
  - 3 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.

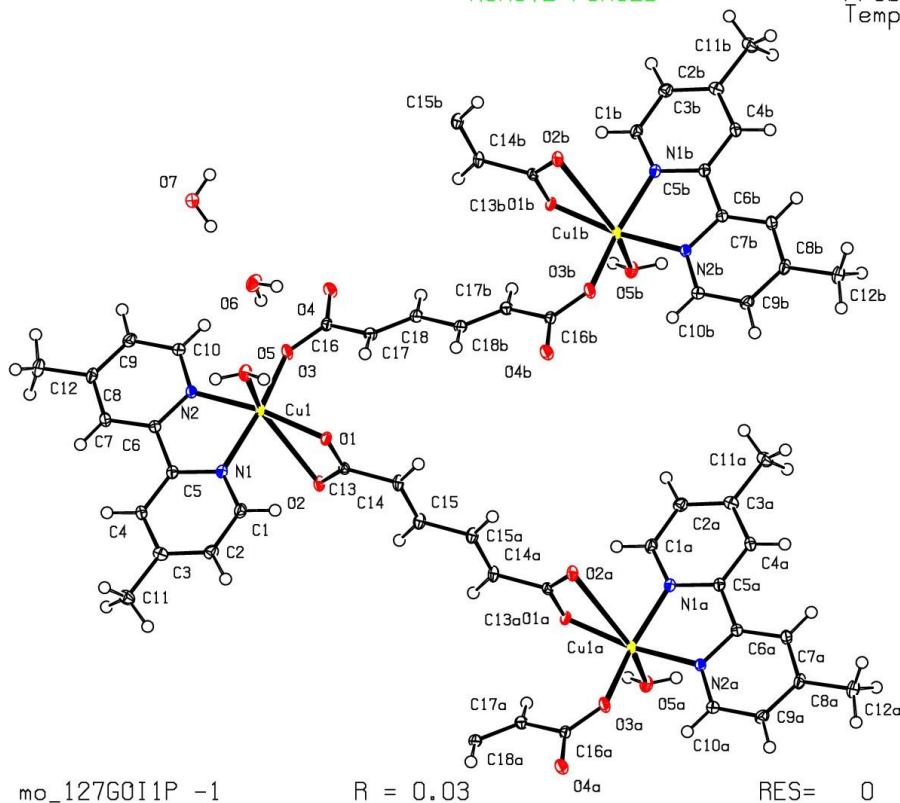
### **PLATON version of 30/03/2016; check.def file version of 30/03/2016**

Datablock mo\_127GOI16\_0m - ellipsoid plot

PLATON-Apr 26 18:24:58 2016 - (70316) -31 Y

NOMOVE FORCED

Prob = 50  
Temp = 100



Z -36

mo\_127G0I1P -1

R = 0.03

RES= 0

-27 X



### 6.3 Anexo 3 archivo check CIF de 4.

## checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo\_143mlra14\_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\_143mlra14\_0m


---

|                        |  |                           |
|------------------------|--|---------------------------|
| Bond precision:        | C-C = 0.0022 Å   | Wavelength=0.71073        |
| Cell:                  | a=8.9131(4)      b=11.4678(6)      c=11.4929(6)                |                           |
|                        | alpha=103.8022(9)      beta=111.3251(9)      gamma=108.7606(9) |                           |
| Temperature:           | 100 K  |                           |
|                        | Calculated   | Reported                  |
| Volume                 | 948.26(8)  | 948.26(8)                 |
| Space group            | P -1   | P -1                      |
| Hall group             | -P 1   | -P 1                      |
| Moiety formula         | C18 H18 Cu N2 O5, 2(H2 O)                                      | C18 H18 Cu N2 O5, 2(H2 O) |
| Sum formula            | C18 H22 Cu N2 O7   | C18 H22 Cu N2 O7          |
| Mr                     | 441.93   | 441.91                    |
| Dx, g cm <sup>-3</sup> | 1.548  | 1.548                     |
| Z                      | 2  | 2                         |
| Mu (mm <sup>-1</sup> ) | 1.195  | 1.195                     |
| F000                   | 458.0  | 458.0                     |
| F000'                  | 458.85   |                           |
| h, k, lmax             | 10, 13, 13   | 10, 13, 13                |


Nref 3465 3462  
 Tmin,Tmax 0.823,0.876 0.684,0.745  
 Tmin' 0.804  
 Correction method= MULTII-SCAN  
 Data completeness= 0.999 Theta(max)= 25.346  
 R(reflections)= 0.0196( 3373) wR2(reflections)= 0.0513( 3462)  
 S = 1.058 Npar= Npar = 272

---

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**  
 PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 4 Why ?

---

 **Alert level G**  
 PLAT002\_ALERT\_2\_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 9 Note  
 PLAT004\_ALERT\_5\_G Polymeric Structure Found with Dimension ..... 1 Info  
 PLAT154\_ALERT\_1\_G The su's on the Cell Angles are Equal ..... 0.00090 Degree  
 PLAT232\_ALERT\_2\_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Cu1 -- N1 .. 5.5 su  
 PLAT232\_ALERT\_2\_G Hirshfeld Test Diff (M-X) Cu1 -- N3 .. 5.5 su  
 PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 9 Note

---

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

---

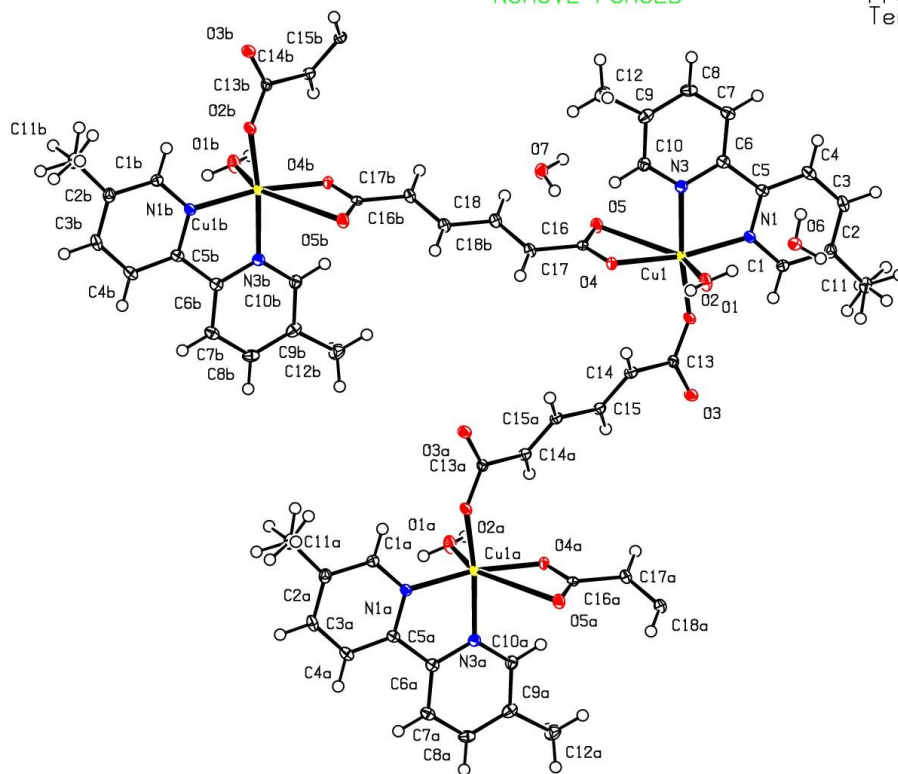
**PLATON version of 05/02/2014; check.def file version of 05/02/2014**

Datablock mo\_143mlra14\_0m - ellipsoid plot

31 Y  
PLATON-Jun 20 17:19:50 2014 - (100912)

NOMOVE FORCED

Prob = 50  
Temp = 100

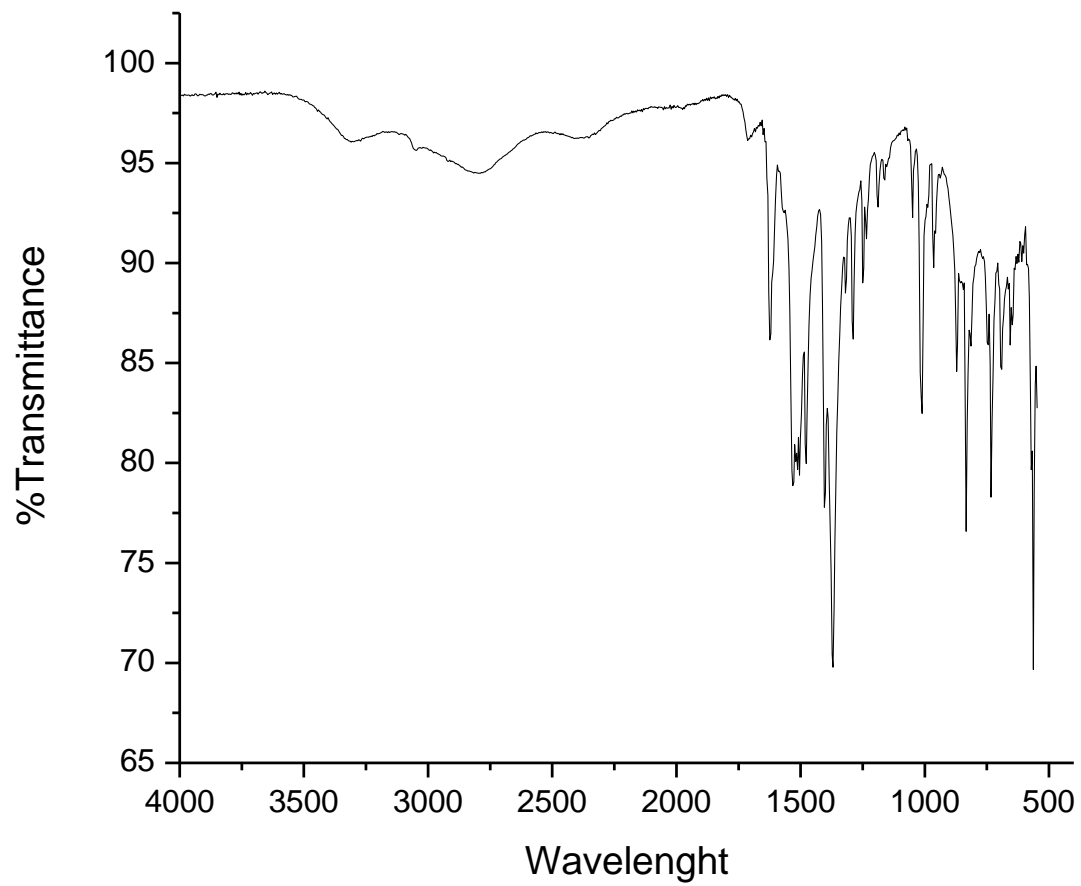
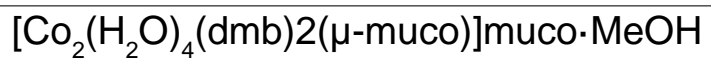


Z -65 mo 143mlraP -1m

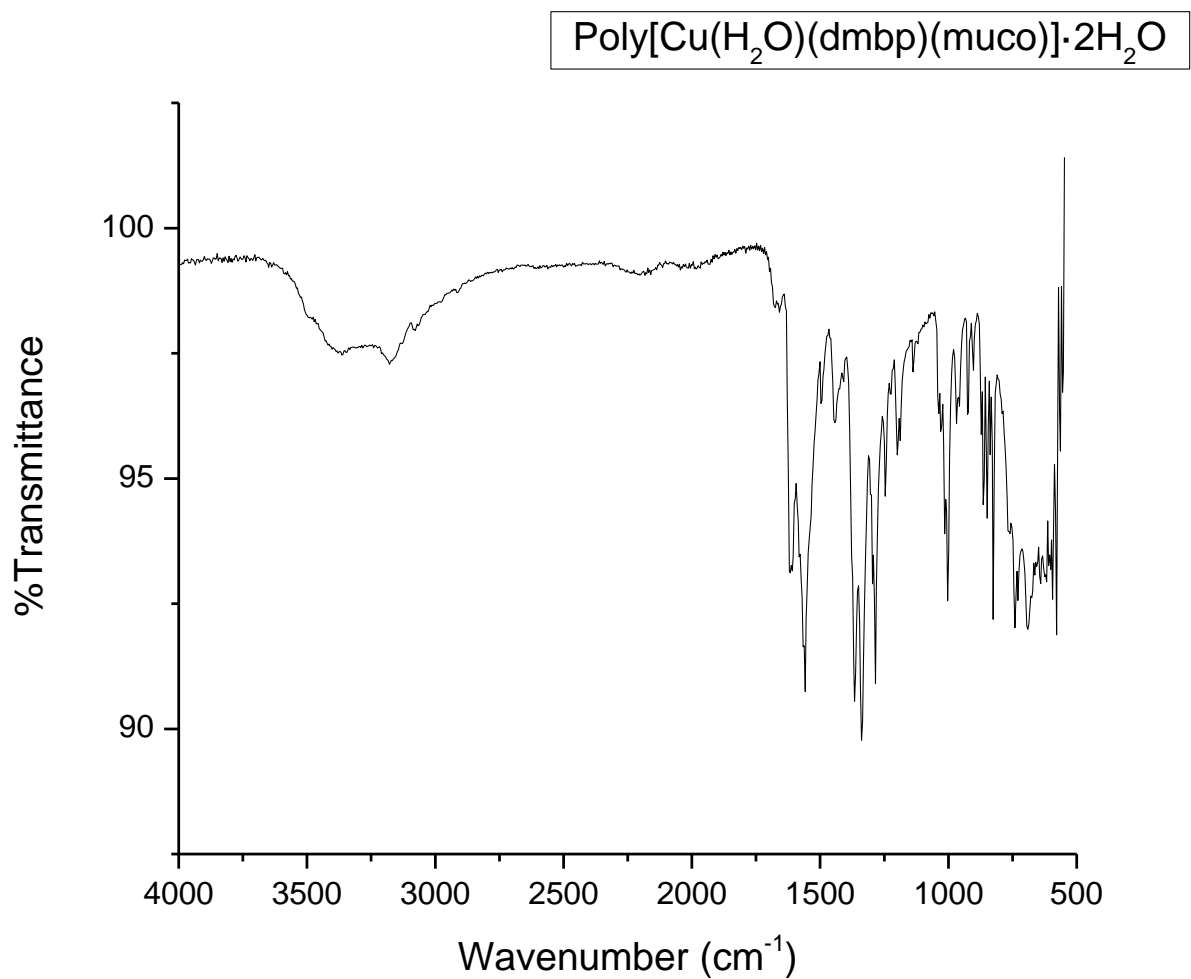
R = 0.02

RES= 0 25 X

#### 6.4. Anexo 4 espectro infrarrojo del compuesto 2.



6.5. Anexo 5. Espectro de infrarrojo del compuesto 3.



6.6. Anexo 6. Espectro de infrarrojo del compuesto 4.

