



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS DE
COORDINACIÓN DE Cu, Mn, Co Y Zn CON LIGANTE
PUENTE FUMARATO Y LIGANTES AUXILIARES DE TIPO
2,2'-BIPIRIDINA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:

Q. ANTONIO TÉLLEZ LÓPEZ

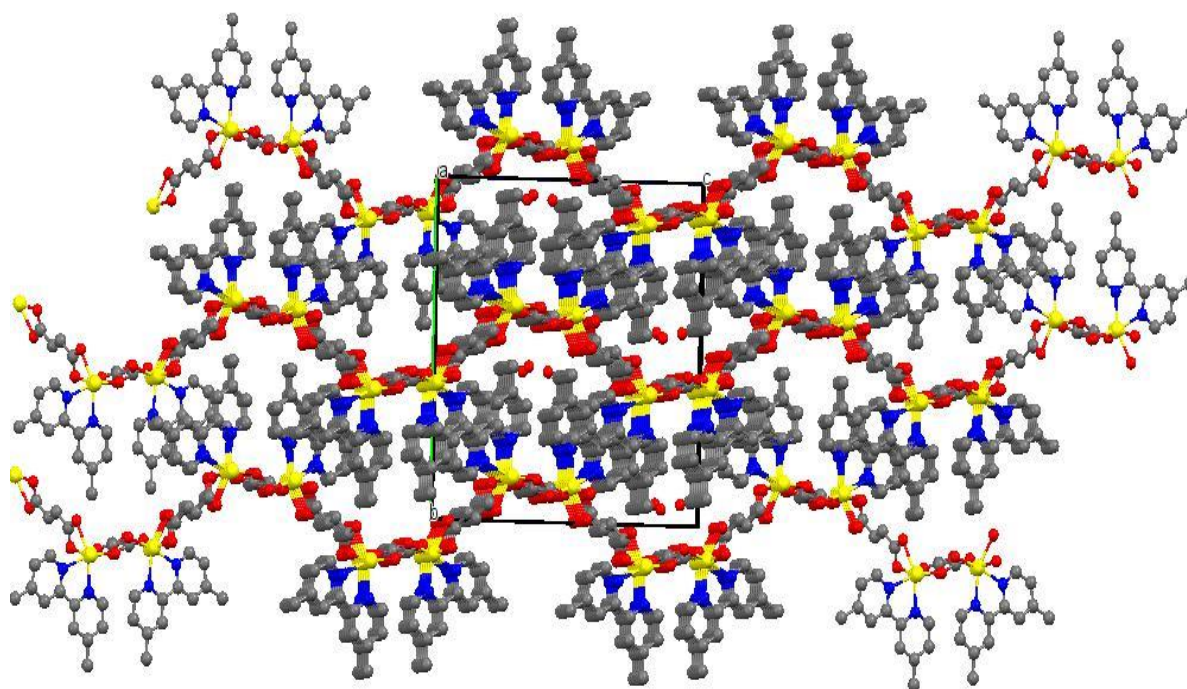
DIRIGIDA POR:

Dr. IVÁN GARCÍA OROZCO

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA

Dr. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

Toluca, México, Marzo del 2018



**ESTUDIO ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS DE
COORDINACIÓN DE Cu, Mn, Co Y Zn CON
LIGANTE PUENTE FUMARATO Y LIGANTES
AUXILIARES DE TIPO 2,2'-BIPYRIDINA**

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. Víctor Sánchez Mendieta.

AGRADECIMIENTOS.

Mis más sinceros agradecimientos a las personas que contribuyeron de manera directa o indirecta a la realización de esta tesis, en especial a...

M. en C. A. Ma. Magdalena García Fabila (FQ UAEM), por análisis de espectroscopia infrarroja.

M. en C. Alejandra Núñez Pineda (CCIQS UAEM-UNAM), por el análisis elemental por combustión.

Dr. Diego Martínez Otero (CCIQS UAEM-UNAM), por los estudios de difracción de rayos X de monocristal, y el refinamiento de las estructuras.

Dra. Susana Hernández López (FQ UAEM), por los análisis termogravimétricos y de espectroscopia infrarroja.

Dr. Roberto Escudero Derat (IIM UNAM), por los estudios de magnetismo.

Dr. Francisco Morales Leal (IIM UNAM), por el ajuste de los datos de magnetismo.

A CONACYT por la beca No. 291025 brindada para los estudios de Maestría en Ciencias Químicas.

RESUMEN.

El diseño racional de nuevos compuestos enfocado a la búsqueda de estructuras y/o propiedades concretas es un estimulante reto para los investigadores en el campo de la química supramolecular, donde las interacciones intermoleculares y la correcta elección de los bloques de construcción juegan un papel determinante.

El presente trabajo de investigación se ha realizado para sintetizar, caracterizar y estudiar las diferentes estructuras obtenidas de los nuevos polímeros de coordinación con metales de la primera serie de transición y empleando como ligante puente (L_p) el fumarato, y como ligante auxiliar (L_a) los derivados de la 2,2'-bipiridina.

A través de reacciones de autoensamble en solución y bajo condiciones ambientales, se sintetizaron ocho polímeros de coordinación: dos con el ión Mn(II), $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$ y $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; dos con el ión Cu(II), $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$; dos con el ión Zn(II), $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; y uno con el ión Co(II), $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Los polímeros obtenidos se caracterizaron a través de las técnicas de Análisis Elemental, Espectroscopia IR, Análisis Termogravimétrico y Difracción de Rayos-X de monocristal. En este último se puede observar la diversidad de modos de coordinación del ligante puente utilizado (fumarato): monodentado ($\eta^1:\eta^0$), bidentado ($\eta^1:\eta^1$), monodentado a dos centros metálicos ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$) y monodentada puente ($\mu_2-\eta^2:\eta^0$) generando así, sistemas poliméricos unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D). La presencia de puentes de hidrógeno debido a las moléculas de agua (coordinadas directamente al metal central y ocluidas dentro del sistema cristalino) dictaminó la estructura supramolecular final de los compuestos que fue, en la mayoría de los casos bidimensional (2D) e incluso tridimensional (3D).

ABSTRACT.

The rational design of new compounds, focused on the search of structures with specific properties, is the aim for researchers in the field of supramolecular chemistry, where intermolecular interactions and the correct choice of building blocks play an important role.

The present research has been carried out to synthesize, characterize and to study the different structures obtained in new coordination polymers having first-row transition metals, using fumarate as bridging ligand (Lb) and 2,2'-bipyridine derivatives as auxiliary ligands (La).

Self-assembly reactions, in solution under ambient conditions, were used to obtain eight coordination polymers: two with Mn(II) ion, $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$ and $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; two of Cu(II), $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, and $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$; two of Zn(II), $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ and $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; and one with Co(II) ion, $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. The obtained polymers were characterized by Elemental Analysis, IR Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis and Single-crystal X-Ray Diffraction. Different coordination modes of the bridging ligand fumarate: monodentate ($\eta^1:\eta^0$), bidentate ($\eta^1:\eta^1$), monodentate to two metal centers ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$) and bridging monodentate ($\mu_2-\eta^2:\eta^0$) were observed in the crystalline structures of the polymers, which generated one- (1D) and two-dimensional (2D) polymer systems. The presence of hydrogen bonds, due to water molecules coordinated directly to the central metal and/or occluded into the crystalline system, dictated the final two- (2D) or three-dimensional (3D) supramolecular structures of the compounds.

ÍNDICE

RESUMEN.....	4
ABSTRACT.....	5
ÍNDICE.....	6
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	7
1.1 Química Supramolecular.....	7
1.2 Polímeros de Coordinación.....	12
1.3 Métodos de síntesis de los polímeros de coordinación.....	18
1.4 Diseño y construcción de polímeros de coordinación.....	24
1.5 Propiedades de los polímeros de coordinación.....	29
1.6 Aplicaciones de los polímeros de coordinación.....	44
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO.....	45
2.1 Justificación.....	45
2.2 Hipótesis.....	45
2.3 Objetivos.....	46
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Materiales, reactivos y métodos físicos.....	47
3.2 Síntesis de los polímeros.....	47
3.3 Cristalografía de Rayos-X de monocristal.....	51
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS.....	52
4.1 Artículo publicado.....	52
4.2 Artículo enviado.....	63
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	90
5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	90
5.2 Análisis elemental.....	93
5.3 Análisis de los espectros de infrarrojo (IR).....	94
5.4 Estructuras poliméricas.....	99
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	139
REFERENCIAS.....	141

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1 Química supramolecular.

La química supramolecular, también conocida como la química más allá de la molécula, es el área de la ciencia que se encarga del estudio de las interacciones intermoleculares y los ensamblajes supramoleculares, que generalmente están constituidos por una molécula anfitriona y una huésped [1]. La química supramolecular tiene su origen en el autoensamble espontáneo de moléculas que se reconocen unas a otras mediante distintos tipos de interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, entre otras, y que puede dar lugar a estructuras de mayor complejidad con propiedades no existentes en los componentes individuales. Además juega un papel esencial en el campo de la Biología. Así, mediante el uso adecuado de unos pocos bloques de construcción, las cadenas de ácidos nucleicos pueden almacenar gran cantidad de información que puede ser leída, copiada y almacenada. Por otra parte, una gran variedad de moléculas pueden ser reconocidas por proteínas mediante reconocimiento supramolecular [2].

Las características generales son:

- El reconocimiento molecular y el autoensamblaje de los bloques de construcción, que consiste en la unión selectiva de los mismos.
- La autoorganización, que es un proceso de atracción y repulsión en el que la organización interna de un sistema, normalmente un sistema abierto, aumenta en complejidad sin necesidad de ser dirigido por ninguna fuerza externa.
- La reversibilidad y la formación de estructuras dinámicas, debido a la reversibilidad y labilidad de las interacciones no covalentes que conectan sus componentes moleculares o bloques de construcción [3].

El término supramolecular va más allá del estudio de sistemas simples anfitrión-huésped, ya que existen complejos supramoleculares que no están formados por la inclusión de un huésped en la cavidad del anfitrión (cavitatos), si no también incluye anfitriones que poseen

cavidades extramoleculares representadas por el espacio que existe entre dos o más moléculas anfitrionas (clatratos). Sin embargo, este tipo de supramoléculas tienen mayor relevancia en estado sólido a diferencia de los sistemas anfitrión-huésped en solución (figura 1) [4].

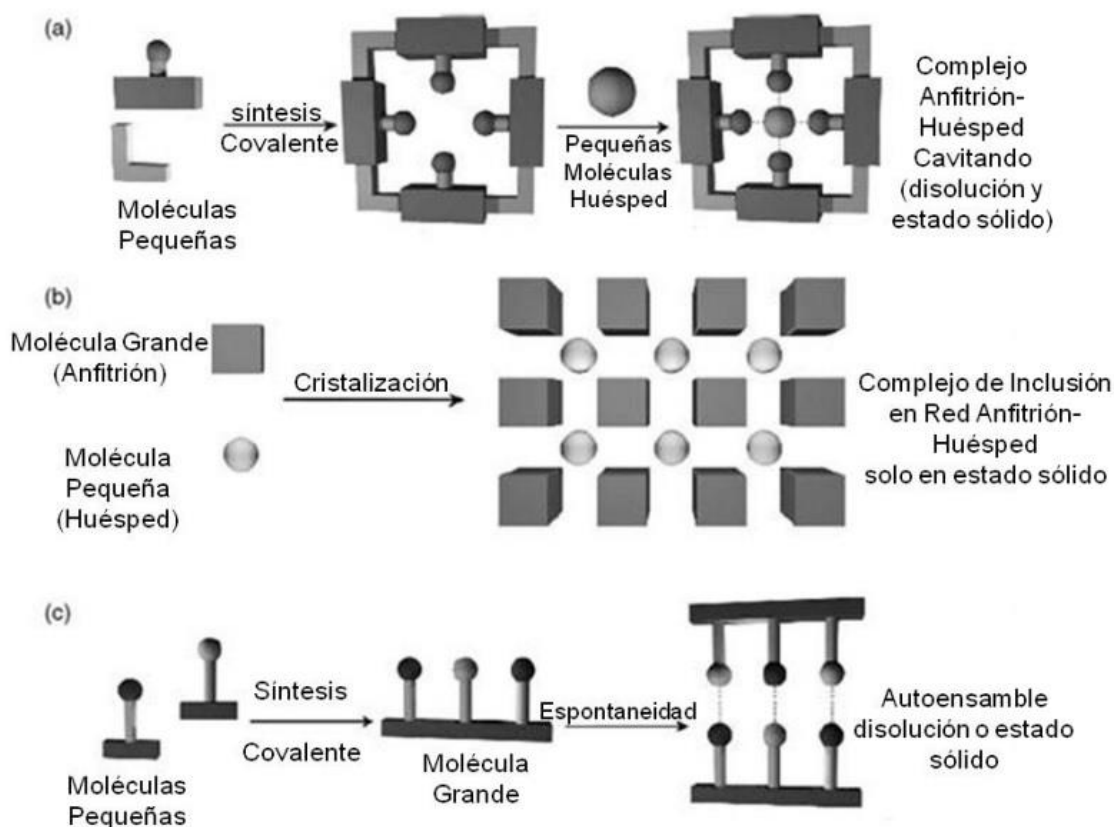


Figura 1. Representación esquemática de a) síntesis y conversión de un cavitando en cavitato por la inclusión de un huésped en la cavidad de una molécula anfitriona; b) inclusión de moléculas huésped en cavidades formadas entre moléculas anfitrionas resultando en la conversión de caltrando en caltrato y c) síntesis y autoensamblaje de un agregado supramolecular que no corresponde a la clásica descripción anfitrión-huésped [4].

Dentro de los polímeros de coordinación, también se dan interacciones de tipo supramolecular, principalmente, puentes de hidrógeno e interacciones de tipo π - π .

1.1.1 Puente de hidrógeno.

Es la fuerza eminentemente electrostática atractiva que ocurre entre un átomo electronegativo, el cual dona densidad electrónica a un átomo de hidrógeno unido covalentemente a otro átomo electronegativo (figura 2).

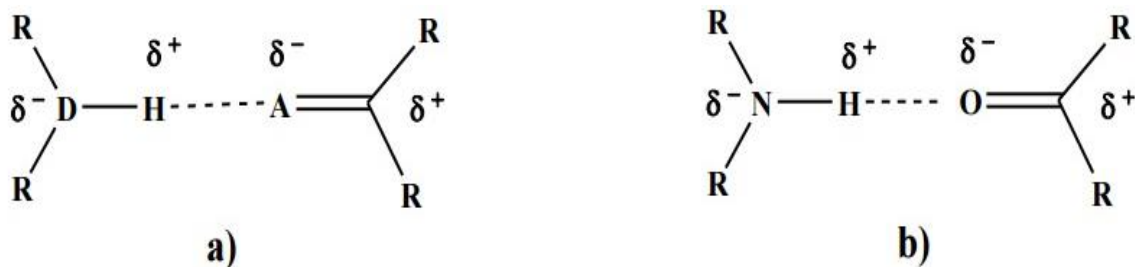


Figura 2. a) Representación clásica del puente de hidrógeno, b) puente de hidrógeno establecido entre un grupo carbonilo y un grupo amino [4].

Como se mencionó es una interacción electrostática y a través de esto se explica la correlación entre la fuerza de enlace y la geometría del mismo, resultando en interacciones con fuerzas de enlace entre 4 y 40 kcal/mol. Se considera que los puentes de hidrógeno más fuertes son los que presentan geometría lineal, como el que se forma en HF_2^- , donde el hidrógeno se encuentra entre los dos átomos de flúor. En la figura 3 se muestran las representaciones de las geometrías observadas en los puentes de hidrógeno. La fuerza de estos puede clasificarse en fuertes, moderados y débiles, considerando ciertos parámetros como se muestra en la tabla 1.

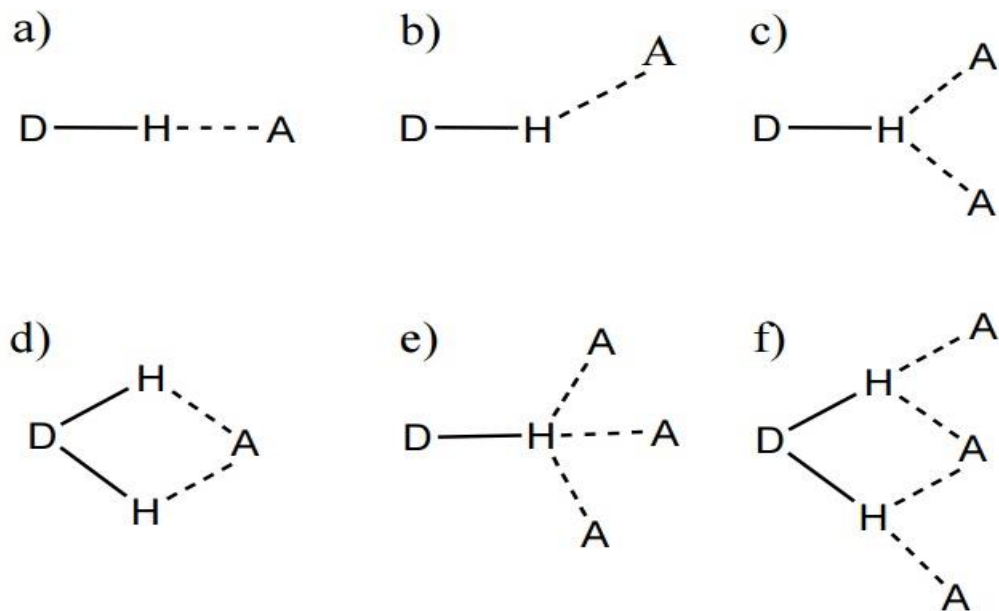


Figura 3. Geometrías del puente de hidrógeno a) lineal, b) doblada, c) donador bifurcado, d) aceptor bifurcado, e) trifurcado, f) triple centro bifurcado [4].

Al principio, a partir de 1920 se consideraba que esta interacción se presentaba solamente en sistemas N-H...O, O-H...O y F-H...F, actualmente su definición se ha extendido a los sistemas C-H...O y C-H... π . El requisito de direccionalidad de ésta lo hace selectivo al momento de formar complejos, por lo tanto dentro de la química supramolecular, es considerada la interacción de mayor importancia ya que es responsable de la formación de ensamblajes altamente organizados y estables [5].

Tabla 1. Clasificación de puentes de hidrógeno [5].

Descripción	Fuerte	Moderado	Débil
Longitud de enlace (Å)			
H...A	1.2-1.5	1.5-2.2	>2.2
D...A	2.2-2.5	2.5-3.2	>3.2
Angulo de enlace (°)	170-180	>130	>90
Energía de enlace (kcal/mol)	15-40	4-15	<4

1.1.2 Interacciones de tipo π - π .

Las interacciones que se establecen entre sistemas π son de gran importancia en diferentes niveles y ejemplo de ello son las observadas en diferentes procesos biológicos como el apilamiento de proteínas y la estructura del ADN. En 1990 Hunter y Sanders propusieron un modelo basado en interacciones electrostáticas y van der Waals que explica las diferentes geometrías observadas en algunos sistemas π [4]. Los compuestos aromáticos poseen una ligera polarización en los enlaces C-H, resultando en una ligera carga negativa en el centro del enlace en relación con la parcial carga positiva de los hidrógenos del borde de la molécula, lo cual puede inducir dipolos moleculares. Cuando estos multipolos se presentan, la energía de estabilización electrostática es la fuente de direccionalidad en las interacciones aromáticas. El concepto multipolo puede ser sustituido para emplearse como orientación favorable, con lo cual se refieren a las cargas positivas o negativas de determinadas secciones de la molécula, de la cual se considera como negativa la nube de electrones π del sistema conjugado, mientras que la positiva es la estructura σ de la molécula vecina, esta estructura sigma proviene de los enlaces C-H que se forman en los vértices de la molécula aromática.

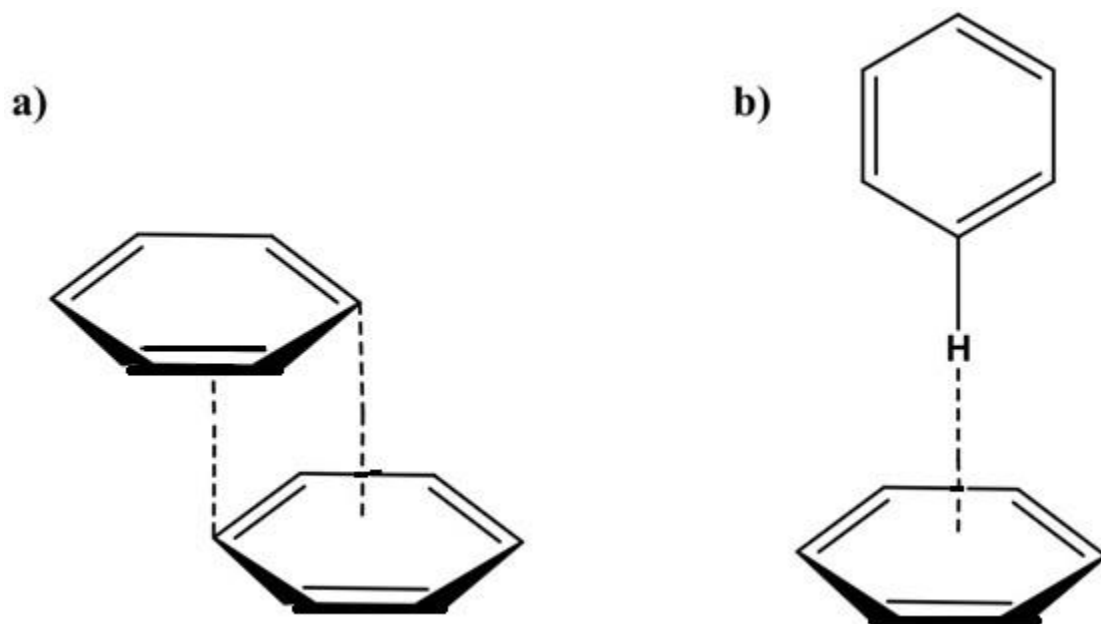


Figura 4. Conformaciones para la interacción aromática, a) cara-cara desplazado y b) cara-borde [4].

Teniendo esto en mente, se considera que existen dos principales orientaciones o conformaciones de las moléculas aromáticas favorables para interactuar: la primera es cuando la interacción ocurre entre el centro de cara de una de ellas con la periferia de la otra (figura 4a), y la segunda, conocida como cara-borde consiste en la interacción perpendicular de ambas moléculas mediante estas porciones de sus estructuras (figura 4b). Por otro lado, existe otra posición de interacción de sistemas aromáticos, sin embargo, se considera poco favorable, y consiste en los dos sistemas cara-cara paralelos, pero no desplazados lo cual resulta en interacciones repulsivas [6].

Estas interacciones son débiles, de tal forma que la interacción de un par de moléculas de benceno tiene una fuerza entre 8-12 kJ/mol, la distancia hasta la que se considera una interacción de tipo apilamiento π - π es de 3.6-3.9 Å. Los sistemas heteroaromáticos (O, N y S incorporados en la estructura) son más propensos a presentar estas interacciones, debido a que se observa un incremento en la deslocalización de electrones en el sistema y se favorecen las conformaciones desplazadas [4].

1.2 Polímeros de coordinación.

La creación y síntesis de nuevos compuestos es un tema importante para la química, y de gran contribución al desarrollo de nuevo conocimiento. Una de las áreas que en la actualidad ha ganado importancia debido a su versatilidad es el área de los “polímeros de coordinación” [7].

Los polímeros de coordinación metal-orgánicos contienen átomos centrales (iones metálicos) unidos por ligantes (moléculas orgánicas) coordinados en una matriz infinita, cuyo número de ligantes generalmente excede el número correspondiente al número de oxidación o valencia del átomo central o de iones. Estos grupos que están unidos al metal central o iones de una manera orientada simétricamente a través de enlaces de coordinación, son llamados "ligantes" [8]. El enlace de coordinación consiste en la donación de un par de electrones libres del ligante (base de Lewis) a un catión metálico (ácido de Lewis) y atracciones electrostáticas entre la carga positiva del ion metálico y la carga o polarización negativa del átomo dador del ligante [9]. La energía de estas interacciones suele ser mayor que la energía de otras interacciones débiles, como puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, pero menor que un enlace covalente (tabla 2), lo que da lugar a la formación de grandes estructuras por medio del autoensamble [10].

Tabla 2. Fuerza de diferentes tipos de interacciones inter e intramoleculares [4].

Tipo de Fuerza	Fuerza kJ mol⁻¹
Van der Waals	1-5
π -donador-aceptor	7-20
Puente de Hidrógeno	17-170
Interacción hidrofóbica/hidrofílica	12-15
Enlace de coordinación	40-120
Enlace Covalente	150-1000

Estos compuestos incorporan una gran variedad de formas que van desde simples cadenas unidimensionales a grandes estructuras mesoporosas como los llamados metal-organic frameworks (MOF's) [11]. El uso del término adecuado para describir estas estructuras metal orgánicas radica principalmente en su acomodo espacial en una, dos o tres dimensiones, ya que los MOF's muy a menudo se asocian con las propiedades de almacenamiento de gases y en general con la porosidad determinada por isothermas de adsorción, y debido a esto, es

conveniente el empleo del termino MOF para redes tridimensionales. Luego entonces el término “polímero de coordinación” abarca todas las estructuras extendidas basadas en iones metálicos enlazados en una cadena infinita (1D), lámina (2D) o arreglo tridimensional (3D) por ligantes puente, que contienen átomos de carbono [12].

1.2.1 Polímeros de coordinación unidimensionales (1D).

Para la obtención de polímeros de coordinación unidimensionales, es necesario la correcta elección de los ligantes, ya que, dependiendo de la naturaleza de los mismos, es posible generar este tipo de compuestos. Las principales características que estos deben poseer son el tipo de donación, la flexibilidad, y la geometría [13]. Comúnmente se ha visto que la generación de este tipo de polímeros (1D) se da a partir de ligantes puente lineales coordinados a iones metálicos de forma lineal, y en la literatura hay varios ejemplos disponibles con esas estructuras lineales [14]. Algunas de las cadenas pueden conducir a la formación de arquitecturas interesantes de los polímeros de coordinación 1D (figura 5) [15].

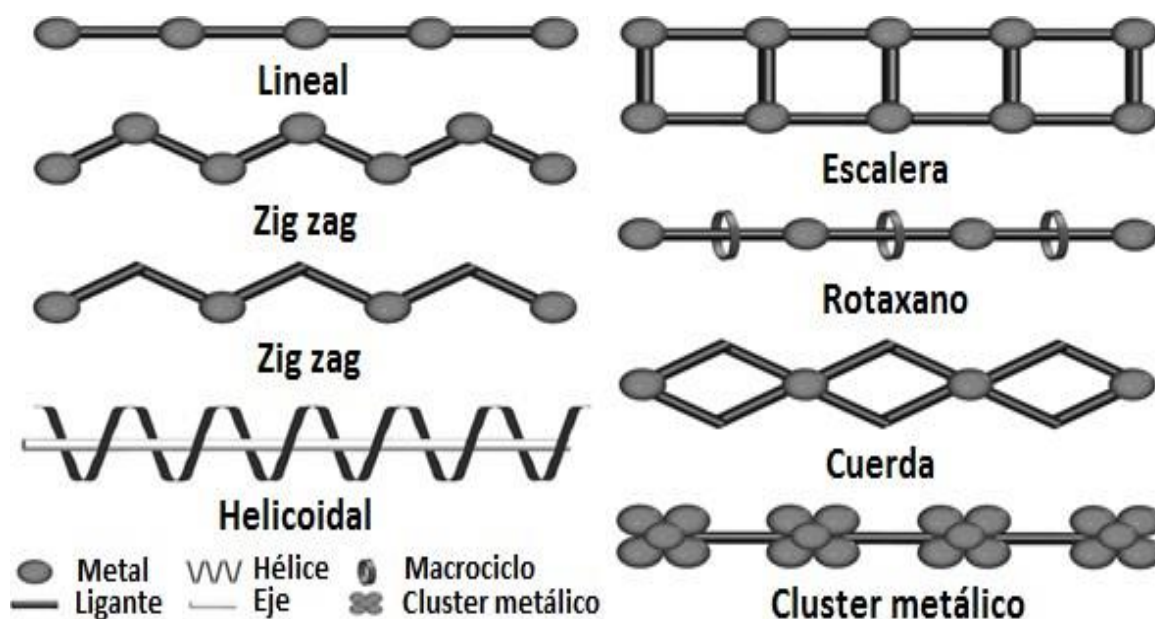


Figura 5. Conformaciones de polímeros de coordinación 1D [15].

Sin embargo también es posible la generación de polímeros de coordinación unidimensionales al usar además de los ligantes puente, ligantes auxiliares que ocupen dos o más sitios de coordinación del átomo central, dando cierta rigidez al compuesto y forzando a que se generen estructuras poliméricas unidimensionales. Un claro ejemplo de esto, se

muestra en un polímero de manganeso denominado $[\text{Mn}(\text{fum})\text{-(bipy)}(\text{H}_2\text{O})]_n$, en donde el fumarato actúa como ligante puente y con modo de coordinación bidentado, y tiene como ligante auxiliar a la 2,2'-bipiridina que se coordina de forma bidentada, generando una cadena unidimensional (figura 6) [16].

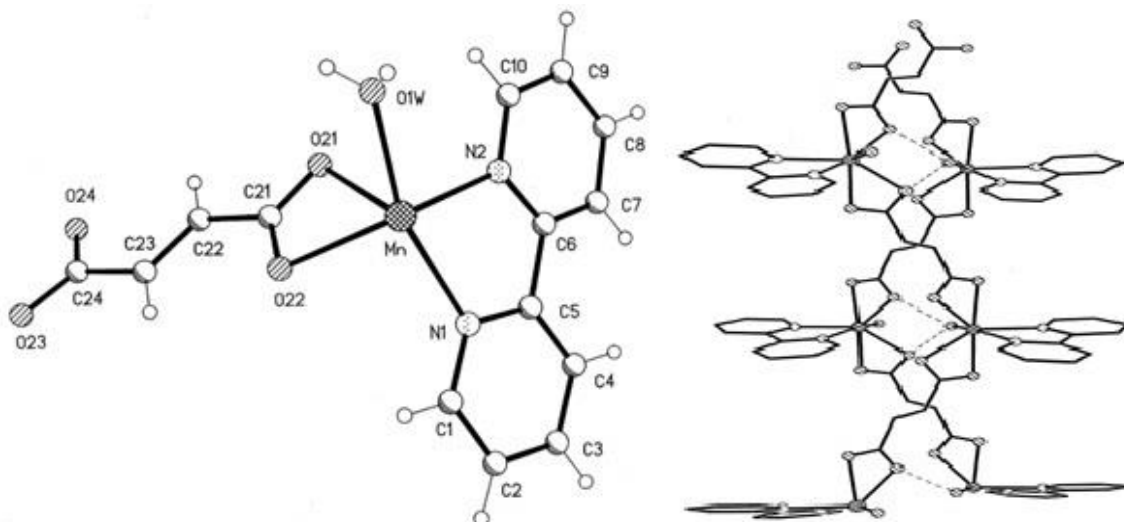


Figura 6. Estructura 1D del polímero $[\text{Mn}(\text{fum})\text{-(bipy)}(\text{H}_2\text{O})]_n$ [16].

1.2.2 Polímeros de coordinación bidimensionales (2D).

En los polímeros de coordinación bidimensionales, es importante la elección de los componentes, el conocimiento previo de la capacidad coordinativa del metal, y el uso de ligantes bifuncionales, algunos ejemplos de estos son los policarboxilatos orgánicos (succinato, fumarato, tereftalato, etc.), incluso se puede hacer uso de ligantes orgánicos neutros (pirazina, 4,4'-bipiridina, piperazina, etc.). Al modificar y combinar el uso de estos ligantes se puede llegar a una variación estructural, topológica e incluso la modificación de las posibles propiedades de los polímeros de coordinación 2D.

Existen varias ventajas al usar este tipo de ligantes los cuales también pueden ser considerados ligantes de tipo puente ya que se encargan de unir los diferentes centros metálicos, para así generar gran diversidad de estructuras 2D, algunas de estas son:

- Estructuras con tamaño de poro / área superficial variable, controlada por ligantes de diferentes tamaños y longitudes.

- Polímeros de coordinación 2D con dos ligantes puente diferentes (figura 7) que ofrecen la posibilidad de tener un entorno químico variado en la superficie de los poros.
- El uso de ligantes altamente flexibles, para aplicaciones de adsorción, adsorción escalonada, adsorción selectiva y de conmutación molecular, aplicados en la detección y separación de gases [17].

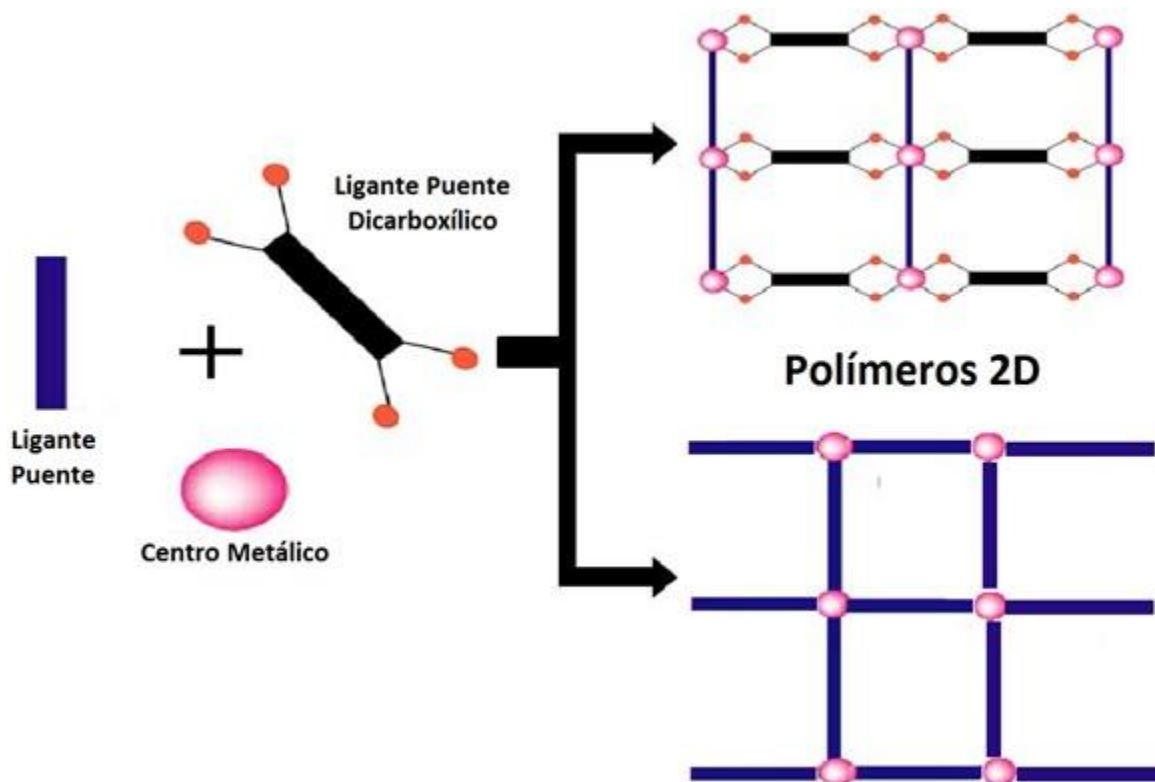


Figura 7. Representación de polímeros de coordinación 2D [17].

Una geometría de particular interés debido a su rango potencial de isómeros supramoleculares es la geometría en forma de “T”; un motivo generado debido al ligante espaciador. Este motivo ha producido hasta ahora tres isómeros supramoleculares 2D distintos: el “ladrillo”, “espiga” y “bicapa” (figura 8) [18].

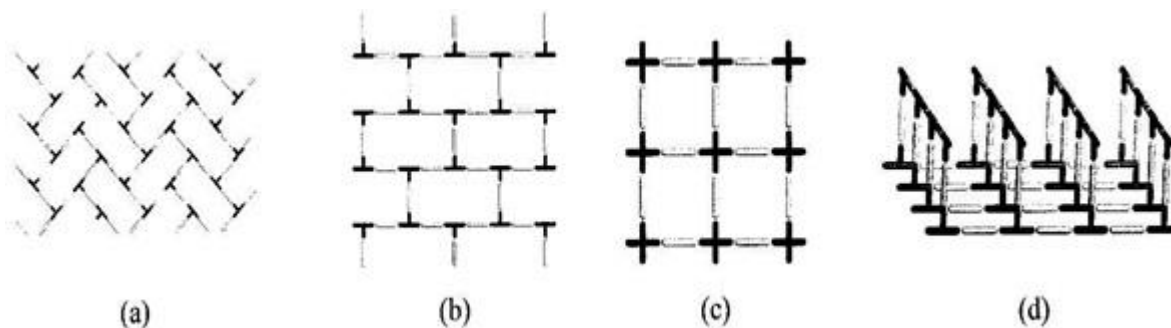


Figura 8. Representación de redes de 2D (a) Espiga (b) Ladrillo, (c) Cuadrícula (d) Bicapa [18].

Un ejemplo de esta dimensionalidad lo podemos encontrar en un polímero de cobalto, $\{[\text{Co}(\text{dpyo})(\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ formado por un átomo central de cobalto, y ligantes puente la 4,4'-bipiridina-N,N'-dioxido y fumarato, generando una estructura bidimensional (figura 9) [19].

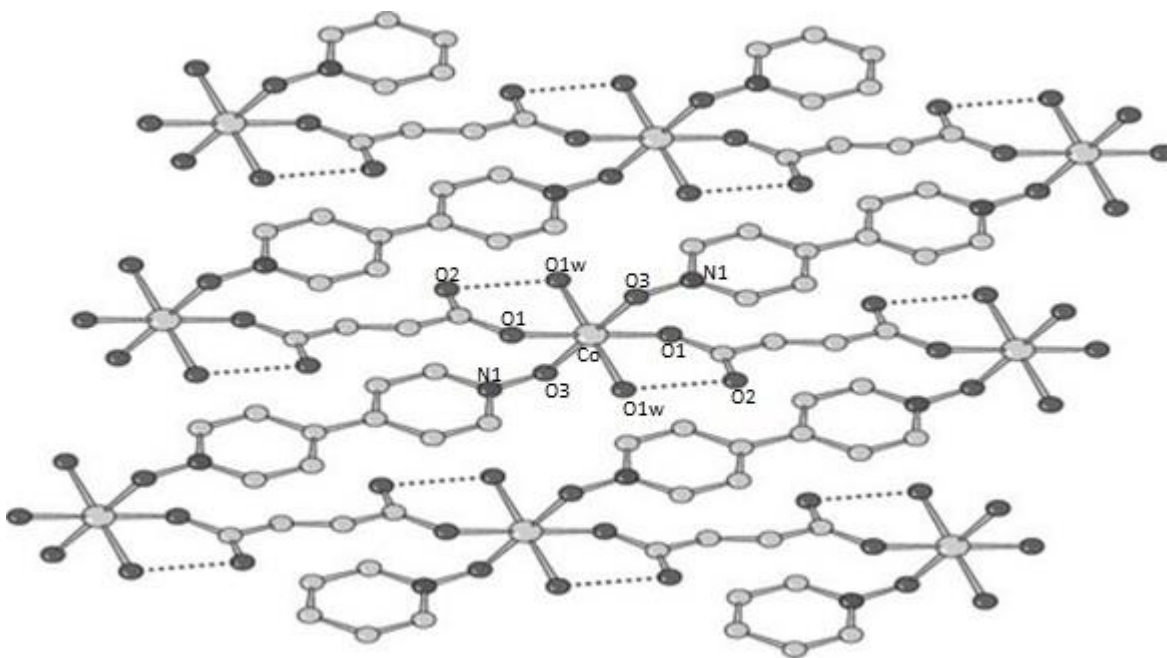


Figura 9. Estructura 2D del polímero $\{[\text{Co}(\text{dpyo})(\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ [modificada de 19].

1.2.3 Polímeros de coordinación tridimensionales (3D).

Los polímeros de coordinación tridimensionales pueden ser generados mediante nodos metálicos tetraédricos u octaédricos. Los nodos tetraédricos están predispuestos a generar arquitecturas de tipo diamante, mientras que nodos octaédricos como es de esperar, forman

redes octaédricas. Estas arquitecturas pueden obtenerse tanto por sistemas orgánicos (típicamente puentes de hidrógeno) y sistemas metal-orgánicos (es decir, polímero de coordinación). Sin embargo, se han visto polímeros 3D conformados por centros metálicos con números de coordinación de 7 o más, como el polímero de coordinación $[\text{Ln}_2(\text{fumarato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$), el cual tiene centros metálicos de Eu y Tb, y ligantes puente fumarato y oxalato, dando como resultado un arreglo 3D (figura 10) [20].

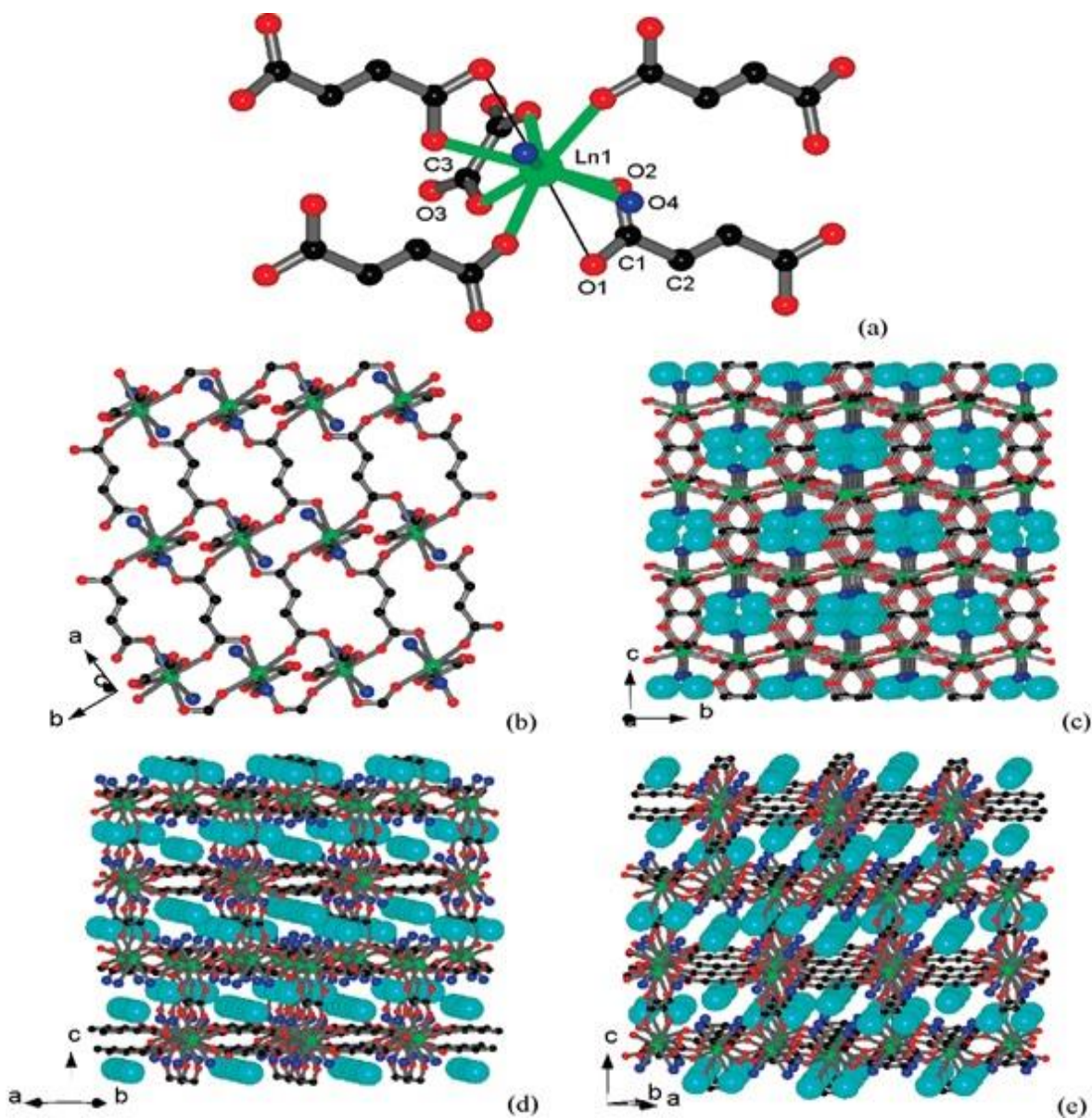


Figura 10. La estructura de $[\text{Ln}_2(\text{fumarato})_2(\text{oxalato})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; a) Entorno de coordinación del ion Ln; b) Una capa (2D) de Ln-fum; c-e) Las vistas 3D visto a lo largo de los ejes. Ln:verde, C: negro, O: rojo, $\text{H}_2\text{O}_{\text{coord}}$: azul, $\text{H}_2\text{O}_{\text{red}}$: cian [20].

1.3 Métodos de síntesis de los polímeros de coordinación.

Para la obtención de los polímeros de coordinación se encuentra un gran número de rutas sintéticas entre las que destacan los métodos convencionales a temperatura ambiente, como la evaporación lenta del disolvente y la difusión; los métodos a temperatura alta, como la síntesis hidro(solvo)termal; además de métodos no tan convencionales como la síntesis solvothermal asistida por microondas, métodos electroquímicos, mecanoquímicos y ultrasonidos (figura 11) [21].



Figura 11. Métodos de síntesis.

Uno de los retos de este campo de investigación es la obtención de monocristales adecuados, que permitan realizar un análisis cristalográfico y por lo tanto determinar la estructura del compuesto formado. A diferencia de las especies moleculares, la mayoría de los polímeros de coordinación son insolubles una vez sintetizados y, por lo tanto, la recristalización no es una opción [22]. A continuación se abunda en los métodos sintéticos mencionados anteriormente.

1.3.1 Evaporación lenta del disolvente (síntesis directa).

La metodología de evaporación lenta de disolvente, se da a temperatura ambiente y se emplea ampliamente para generar monocristales. De hecho, el crecimiento del cristal o el producto final depende de las condiciones de reacción como temperatura, pH, disolventes y la

estequiometría de los reactivos. Es posible sintetizar estructuras versátiles con diferentes topologías y dimensionalidades dependiendo del ion metálico, los diferentes ligantes y el ajuste de las condiciones de reacción [16].

En general este método consiste en la formación de los productos a partir de una mezcla de los distintos reactivos, debido al reconocimiento molecular. Para la obtención de monocristales es necesario utilizar soluciones saturadas o ligeramente saturadas, obtenidas por la evaporación lenta del disolvente o el enfriamiento lento de la disolución, estos métodos brindan alternativas para la formación de los polímeros de coordinación. Los gradientes de concentración también se pueden realizar aplicando un gradiente de temperatura o un enfriamiento lento de la mezcla de reacción. A menudo, cristales adecuados para la determinación estructural son obtenidos mediante estos métodos. Algunos polímeros de coordinación incluso se han obtenido a temperatura ambiente con sólo mezclar los materiales de partida; sorprendentemente, varios de ellos, exhiben buenas estabilidades térmicas y químicas [23].

Como ya se mencionó, el disolvente es fundamental para la síntesis de polímeros de coordinación, ya que se requiere de uno o varios disolventes en una matriz conjunta con los reactivos para generar una sola fase soluble. Una vez sintetizado el producto deseado, generalmente se vuelve insoluble, debido a su naturaleza polimérica. Por lo tanto, es importante para lograr la fase pura de tales materiales cristalinos y construir diversas redes de coordinación, tener en cuenta la termodinámica de la reacción y la energía de activación, así como, el efecto de “respiración inducida” que brinda el solvente a la estructura cristalina del polímero de coordinación, es decir, la expansión y la contracción de los poros dentro de las redes en procesos de hidratación y deshidratación, lo que provoca conversiones dinámicas dentro de las redes cristalinas [24].

En algunos casos, el pH de un sistema de coordinación también puede influir en el producto cristalino, en formas tales como el acomodo de la arquitectura existente y los tipos de unión de los ligantes con grupos carboxilo, y algunas veces creando puentes de hidrógeno. En comparación, tales efectos del pH son más relevantes en sistemas de coordinación que implican ácidos multicarboxílicos como ligantes, ya que la diferencia de acidez en los

distintos ácidos carboxílicos puede ser racionalmente desprotonados, por un ajuste gradual del pH, alterando completamente el modo de conectividad de la topología [24].

1.3.2 Difusión.

Este método se emplea para la obtención de monocristales, especialmente cuando los reactivos son muy poco solubles [25]. Hay muchas técnicas de síntesis por difusión; todas ellas están basadas en la difusión lenta de las especies a través de una interfase, y es en esta donde se logra la obtención de los cristales (figura 12). La síntesis clásica por difusión se basa en preparar dos disoluciones de los reactivos y ponerlas en contacto muy lentamente evitando que se mezclen rápidamente. Al cabo de un tiempo, por difusión lenta de las mismas y muchas veces por concentración lenta del disolvente, se obtienen cristales.

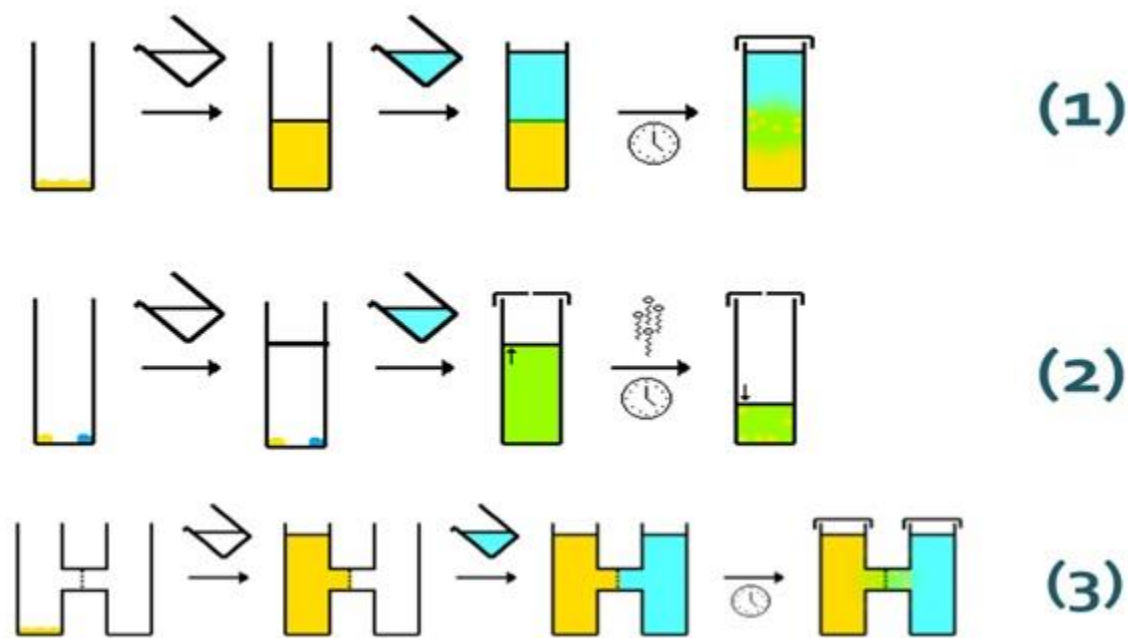


Figura 12. Ilustración esquemática de distintos tipos de síntesis por difusión: (1) difusión clásica, (2) difusión de reactivos no o muy poco solubles y concentración lenta, (3) difusión en tubo en forma de H [25].

Este mismo procedimiento se puede utilizar con ligeras modificaciones para mejorar la separación de las distintas fases, como añadir una pequeña cantidad de disolvente entre las fases o utilizar disolventes con distinta densidad al disolver los reactivos [26].

Estas técnicas de síntesis son útiles cuando los reactivos son muy solubles. En algunos casos es necesario utilizar distintas modificaciones, como difusión por un tubo en forma de H o en

forma de U, difusión en gel o añadir muy lentamente el disolvente sobre un recipiente donde los reactivos están colocados en dos posiciones extremas del mismo [27].

1.3.3 Hidro(solvo)termal.

Para la obtención de polímeros de coordinación por este método, la reacción se lleva a cabo en reactores cerrados (figura 13), normalmente bajo la presión autógena del disolvente, por encima de la temperatura de ebullición del mismo [28]. Las condiciones utilizadas en este tipo de síntesis suelen ser altas temperaturas ($> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$) y tiempos largos de reacción (24 horas-días). Bajo estas condiciones, la solubilidad de los reactivos aumenta y se favorece la difusión y el crecimiento de los cristales a partir de la disolución. Esto último también puede influirse por la velocidad de enfriamiento del sistema al final. Con este método se pueden obtener compuestos que no conseguiríamos utilizando técnicas convencionales como evaporación del disolvente, difusión, reacciones de reflujo [29].

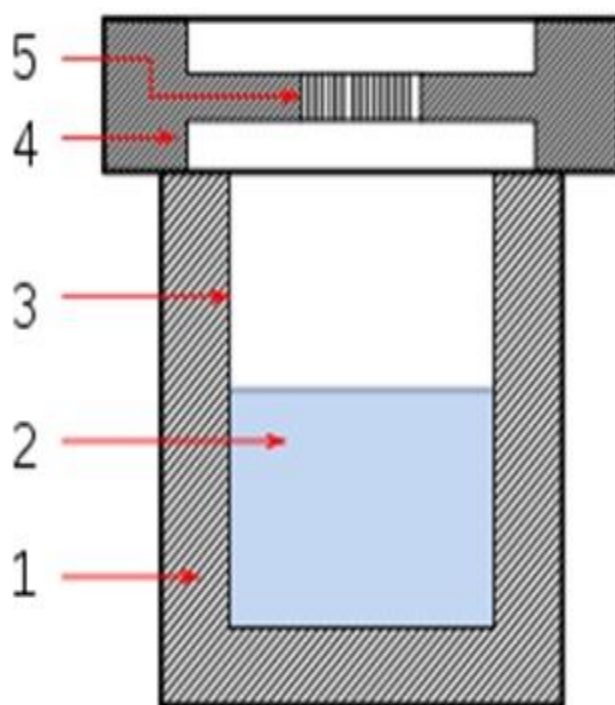


Figura 13. 1) Capa de acero inoxidable, 2) Solvente, 3) Taza de teflón, 4) Tapa de acero inoxidable y 5) Disco de ruptura [28].

1.3.4 Hidro(solvo)termal asistida por microondas.

Se utilizan normalmente para acelerar la velocidad de las reacciones químicas [30]. Este aumento se debe a las altas temperaturas que alcanzan rápidamente los disolventes absorbentes de microondas. Esta técnica se ha utilizado en otras muchas síntesis de compuestos metal-orgánicos [31] aunque es menos utilizada para la formación de polímeros de coordinación [32]. La energía es generada directamente a través del material, en lugar de una conducción desde el exterior. La calefacción es casi instantánea, y permite el uso de temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente dentro de los reactores presurizados [33]. El uso de esta técnica con respecto a otros métodos de síntesis, puede variar la velocidad, el rendimiento, la pureza y/o los productos de reacción [34]. Las principales ventajas de la síntesis por microondas son la disminución del tiempo y de la cantidad de disolventes y la eficiencia energética, lo que resulta muy interesante para su uso industrial.

1.3.5 Sonoquímica.

Los métodos sonoquímicos de síntesis tienen lugar aplicando energía de ultrasonido a la mezcla de reacción, lo que puede generar la nucleación homogénea y a una reducción sustancial del tiempo de cristalización en comparación con la calefacción en horno convencional [35]. El ultrasonido produce cambios químicos o físicos durante la cavitación, un fenómeno que implica la formación, el crecimiento y un instantáneo colapso implosivo de burbujas en el líquido, el cual puede generar puntos locales calientes con temperaturas extremadamente altas, así como una extraordinaria velocidad de calefacción y refrigeración. El uso de esta técnica con respecto a otras convencionales puede variar la velocidad de reacción, el rendimiento, la pureza, el tamaño de los cristales y/o los productos de reacción [36].

1.3.6 Electroquímica.

Este método requiere una especie electroactiva, neutra o cargada, cuya reducción conduce a la formación de un radical estable. Si es soluble, las especies radicales generadas pueden difundirse en solución, bajo condiciones adecuadas de concentración, disolvente, temperatura, y densidad de corriente, y cristalizar en el electrodo, a veces asociadas con

moléculas neutras y/o contraaniones. El uso de una fuente de corriente estable y constante permite controlar la velocidad de cristalización. Los otros parámetros (concentración, disolventes y temperatura) controlan la solubilidad de la fase cristalina. La apropiada combinación de estos factores determina el éxito de la síntesis. A partir de esta técnica, se han sintetizado polímeros [37] y compuestos de coordinación, algunos de las cuales presentan interesantes propiedades físicas como alta conductividad eléctrica [38].

1.3.7 Mecanoquímica.

Trata el comportamiento químico de los materiales bajo el efecto de fuerzas mecánicas. Una definición ofrecida por Wilhelm Ostwald: La mecanoquímica es el estudio de la relación entre las formas de energía mecánica en energía química. No suele requerir el uso de disolventes, lo que está atrayendo gran interés a consecuencia de los problemas ambientales y de sostenibilidad [39]. Además, este tipo de reacciones a menudo conducen a la obtención de productos muy puros y reducen la formación de especies solvatadas. Las reacciones son activadas por trituración o molienda. Una forma de preparar compuestos a través de esta técnica es utilizar “molinos de bolas” (“milling balls”) (figura 14). Hasta la fecha, los procesos mecanoquímicos, y más generalmente las reacciones en estado sólido, han sido poco exploradas en investigación, mientras que son comúnmente utilizados en la industria, principalmente con sólidos y materiales inorgánicos [40].



Figura 14. Reactores tipo “molino de bolas” [tomado de www.retsch.es; fecha de consulta 04/06/2017].

1.4 Diseño y construcción de polímeros de coordinación.

Para el diseño y construcción de los polímeros de coordinación es importante tener en cuenta un concepto denominado ingeniería de cristales que consiste en el diseño y síntesis de materiales cristalinos mediante el auto-ensamblaje de unidades moleculares más pequeñas con el objetivo de fabricar materiales multifuncionales [41]. La ingeniería de cristales es una parte de la química supramolecular en la que se aprovecha el conocimiento de las interacciones entre moléculas para obtener un material con la estructura deseada [42]. El diseño consiste en ejercer cierto control sobre la topología estructural y de la red, y se basa en el conocimiento previo de las interacciones intermoleculares (puentes de hidrógeno y enlaces de coordinación) que pueden tener lugar en el sistema en cuestión.

El estudio de las interacciones intermoleculares y del empaquetamiento en el contexto de dichas interacciones con el objetivo de diseñar una estrategia para la construcción del cristal, hacen posible el diseño de los polímeros de coordinación en base a la arquitectura y/o a las propiedades deseadas para los mismos.

El diseño de un polímero de coordinación depende de la correcta elección de los bloques de construcción. Estos bloques de construcción son los iones metálicos (nodos) y ligantes orgánicos (conectores). El uso racional de los iones metálicos así como los ligantes orgánicos que se emplean como espaciadores conducen a una regulación de diversas estructuras de red [43]. Adicionalmente, también pueden verse afectados por la ruta sintética y algunas variables tales como el disolvente, el pH, etc., en la generación de estructuras interesantes.

1.4.1 Átomo central (ion metálico).

Los metales de transición o los iones de estos metales generalmente se utilizan para producir nodos (conectores) versátiles en la construcción de polímeros de coordinación. Dependiendo del elemento metálico y su valencia, hay varias geometrías de coordinación posibles que pueden adoptar: lineal, trigonal plana, en forma de T, tetraédrica, cuadrado plano, pirámide de base cuadrada, bipirámide trigonal, octaédrica, prisma trigonal, bipirámide pentagonal, y sus formas distorsionadas (figura 15). Los lantánidos o sus iones metálicos tienen un mayor número de coordinación (7-10) que un metal de transición, lo que puede producir nuevas e inusuales topologías en la red [44].

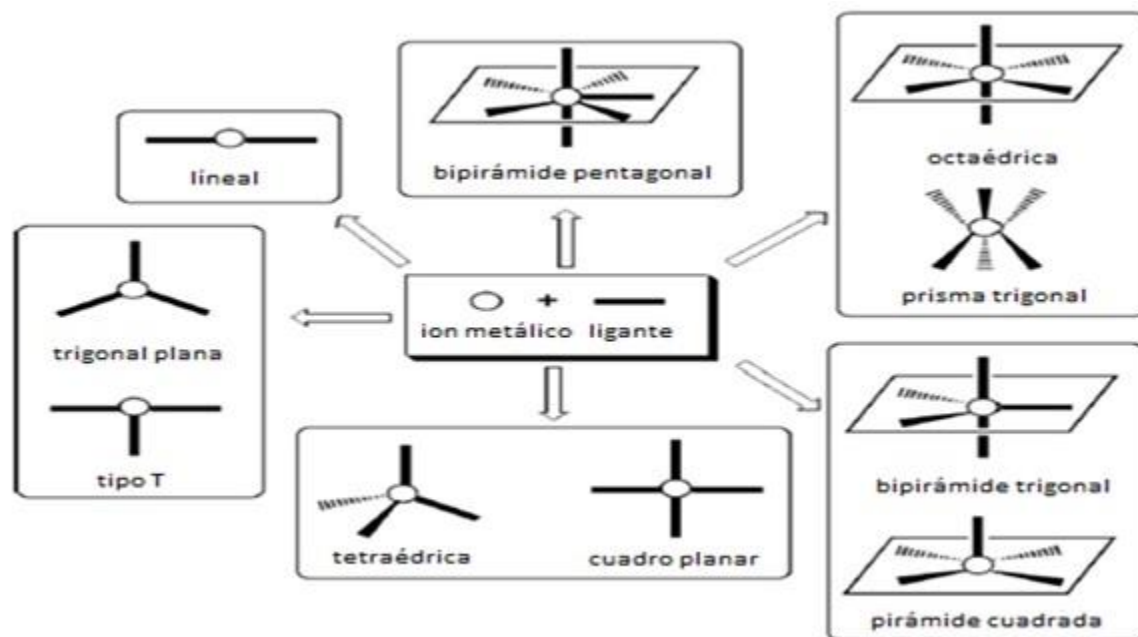


Figura 15. Geometrías de Coordinación [modificada de 44].

El uso de metales de la primera serie de transición, tales como Mn(II), Co(II), Cu(II) y Zn(II) es debido a que son excelentes nodos conectores para la construcción de los polímeros de coordinación. Además, los iones de Mn(II) y Co(II) presentan un número de coordinación fijo de 6, mientras que en el caso de los iones Cu(II) y Zn(II) sus modos de coordinación son versátiles, ya que pueden alcanzar números de coordinación que van de 4 a 6. Adicional a esto, los compuestos de coordinación generados por los iones de Mn(II), Co(II) y Cu(II) pueden llegar a presentar propiedades magnéticas interesantes [79], y el ion de Zn(II) generalmente presenta propiedades fotoluminiscentes [53] lo cual le da un valor agregado a los compuestos formados por la utilización de estos metales.

1.4.2 Ligante puente (L_p).

Un punto importante en la generación de polímeros de coordinación, es el uso de unidades de construcción capaces de vincular mínimo dos sitios metálicos, es decir, ligantes de tipo puente. Existe una gran variedad de ligantes orgánicos que pueden cumplir esta función, como los ligantes heterocíclicos que contienen nitrógeno (N), derivados de la 4,4'-bipiridina. También pueden formar puentes los ácidos policarboxílicos, principalmente los ácidos dicarboxílicos, ya que estos son buenos candidatos para la construcción de compuestos metal-

orgánicos novedosos, al tener diferentes modos de coordinación con el metal (figura 16), permitiendo una gran diversidad de topologías. También son capaces de formar puentes de hidrógeno y promover estructuras supramoleculares [45]. Entre todos los ligantes policarboxílicos, el fumarato es de nuestro particular interés [46].

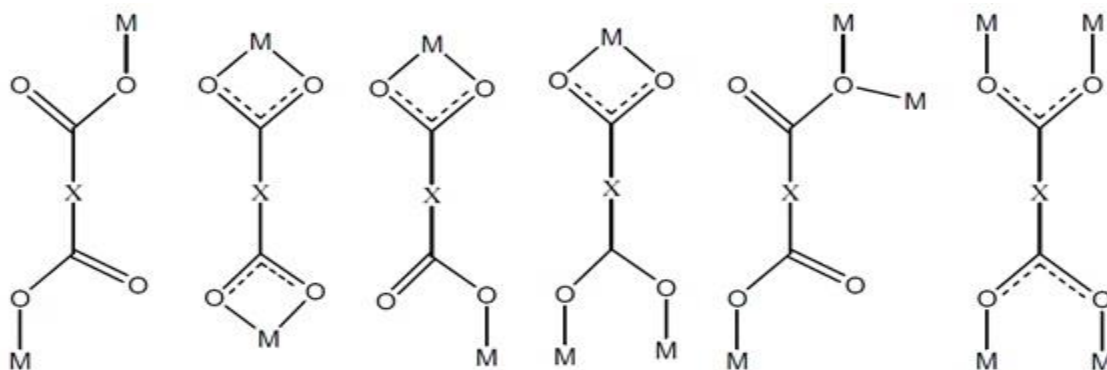


Figura 16. Diversas modalidades de coordinación del ácido dicarboxílico [45].

La elección de fumarato como ligante tipo puente es por su estructura molecular, ya que permite la formación de enlaces de coordinación con dos o más centros metálicos diferentes, además la presencia de un doble enlace en su estructura le confiere rigidez, favoreciendo la formación del puente. El modo de coordinación del fumarato es variado al ser un ácido dicarboxílico, como se mencionó anteriormente, y con ello puede generar estructuras supramoleculares que van desde arreglos unidimensionales, bidimensionales, hasta tridimensionales. Un claro ejemplo de la gran versatilidad del fumarato se observa en los polímeros de $[\text{Mn}(\text{fumarato})(\text{H}_2\text{O})]$ y $\{[\text{Mn}(\text{fumarato})(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})\text{-(H}_2\text{O})]\text{-}0.5(4,4'\text{-bipy})\}$ (figura 17) [47].

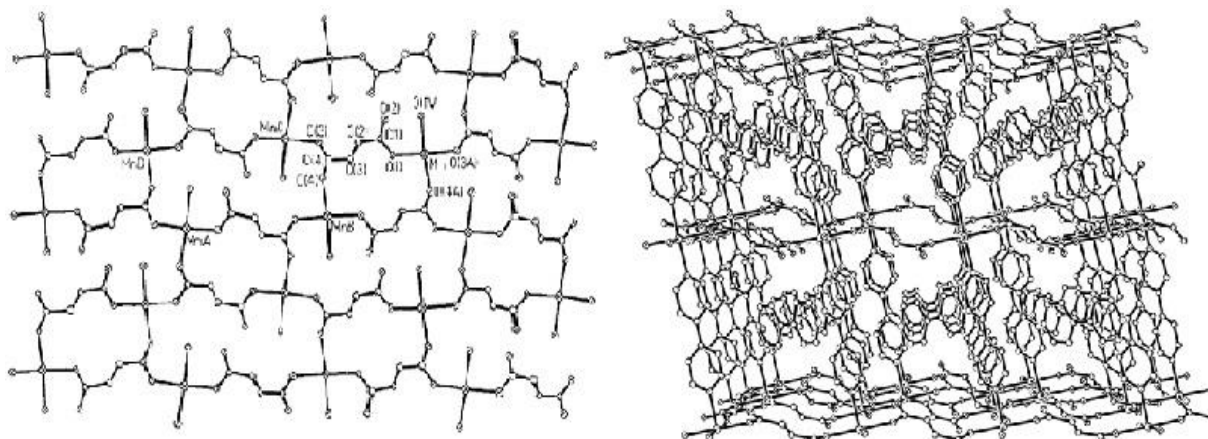


Figura 17. Polímeros con fumarato $[\text{Mn}(\text{fumarato})(\text{H}_2\text{O})]$ 2D y $\{[\text{Mn}(\text{fumarato})(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})\text{-(H}_2\text{O})]\text{-}0.5(4,4'\text{-bipy})\}$ 3D [47].

1.4.3 Ligante auxiliar (L_a).

Los ligantes auxiliares, también conocidos como ligantes de bloqueo, tienen como principal función condicionar la direccionalidad del polímero de coordinación, ya que ocupan dos y hasta tres sitios en la esfera de coordinación del metal.

Los ligantes donadores de nitrógeno se emplean en la construcción de nuevos polímeros de coordinación multidimensionales porque pueden satisfacer e incluso mediar las necesidades de coordinación de los centros metálicos y, en consecuencia generar más y nuevas estructuras [48]. Además, el uso de las bipyridinas ayuda a la formación de la red cristalina, debido a que son moléculas simétricas y aportan estabilidad cuando se logran interacciones π - π entre ellas [49]. Hasta el momento, un gran número de polímeros de coordinación con diversas topologías se han obtenido mediante el uso de este tipo de ligantes, con propiedades físicas interesantes [50]. El empleo de ligantes auxiliares, como derivados de la 2,2'-bipyridina le pueden conferir rigidez a la estructura final ya que actúan como ligantes tipo ancla, dando como resultado compuestos unidimensionales [51].

Un ejemplo puntual es el polímero de cobre $[\text{Cu}_2(\text{fum})(\mu\text{-OH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual genera una estructura unidimensional debido a la presencia de la 2,2'-bipyridina (figura 18) [52]. Al poseer sustituyentes en diferentes posiciones, la molécula de 2,2'-bipyridina logra interacciones secundarias, como el caso de un complejo $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dime-bipy})(\text{fum})]$, donde podemos observar la presencia de puentes de hidrógeno y apilamiento aromático. Si solo cambia el ligante auxiliar, por la 5,5'-dimetil-2,2'-bipyridina, cambia por completo el sistema, dando como resultado que un grupo carboxilo del fumarato no se coordine, y la estructura supramolecular sea un arreglo bidimensional (figura 19) [53].

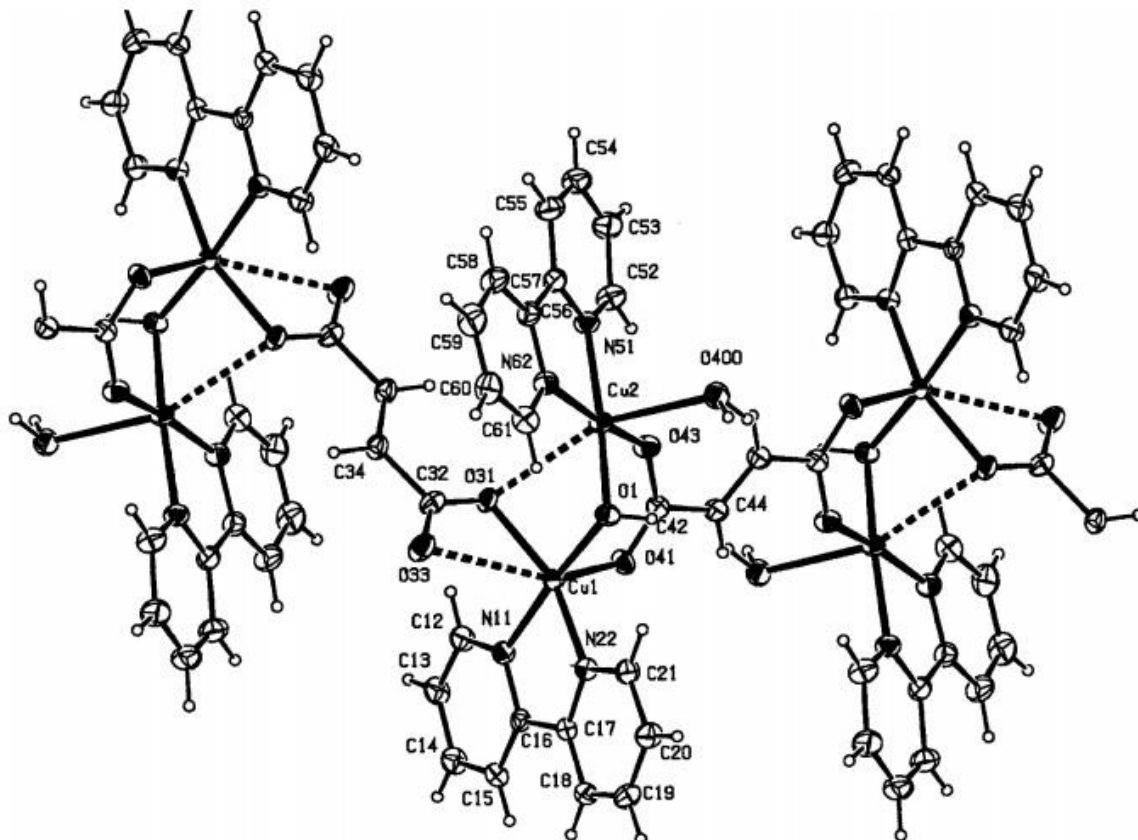


Figura 18. Polimero (1D) $[Cu_2(fum)(\mu-OH)(bpy)_2(H_2O)] \cdot (NO_3) \cdot 2H_2O$ [52].

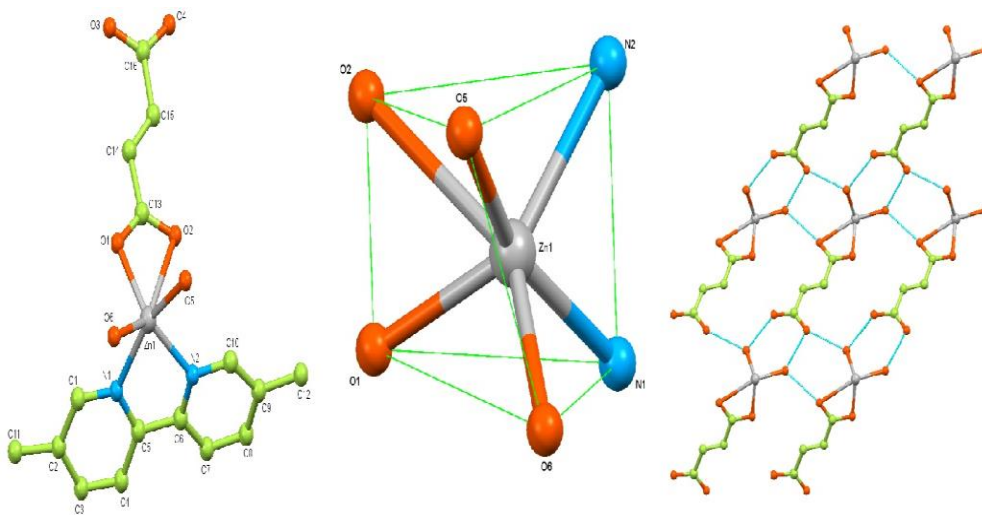


Figura 19. Complejo de $Zn(H_2O)_2(dime-bipy)(fum)$ [53].

1.5 Propiedades de los polímeros de coordinación.

En los últimos años, el número de publicaciones sobre polímeros de coordinación ha crecido de manera exponencial, poniendo de manifiesto distintas propiedades (figura 20), algunas ampliamente estudiadas, como propiedades ópticas [54], magnéticas [55], adsorción de gases y porosidad [56], dentro de las más generales. Existen aplicaciones en una fase incipiente, como la conductividad eléctrica [57], el almacenamiento de luz [58] y la ferroelectricidad [59].

Algunas de estas propiedades se pueden presentar de manera simultánea en el mismo polímero, resultando así en un material multifuncional. Si a esto se le suma la posibilidad del diseño estructural, sus aplicaciones en distintos campos resultan muy prometedoras [60].

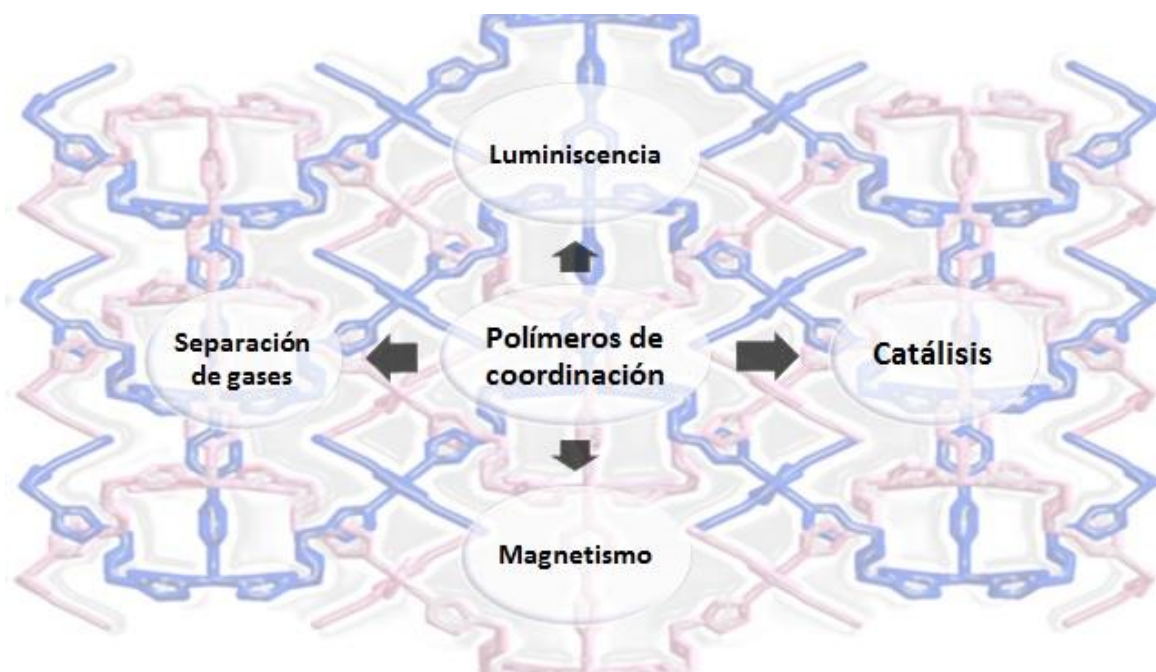


Figura 20. Algunas propiedades de los polímeros de coordinación.

1.5.1 Propiedades ópticas.

Luminiscencia es un proceso mediante el cual se produce luz a través de la absorción de energía. Se manifiesta en dos formas básicas: fluorescencia y fosforescencia, dependiendo entre otros aspectos que se lleve el proceso de relajación. La fluorescencia es la emisión de luz entre estados energéticos de la misma multiplicidad y generalmente no dura más de unos 10 nanosegundos. Sin embargo, la fosforescencia es la emisión de luz entre estados con distinta multiplicidad, y los procesos duran de microsegundos a segundos [61].

Las propiedades luminiscentes se pueden caracterizar por los siguientes parámetros:

- Los espectros de luminiscencia.
- El rendimiento cuántico, que ofrece la eficiencia del proceso de fluorescencia, y se define como la relación entre el número de fotones emitidos y los absorbidos.
- El tiempo de vida media, se refiere al tiempo promedio en el cual la molécula permanece en su estado excitado antes de emitir un fotón.

Un ejemplo de ello es un polímero de coordinación de Zn, donde la adición de disolventes diferentes a una dispersión de partículas de este polímero, desplaza el máximo de emisión y provoca el intercambio de ligantes (figura 21) [62].

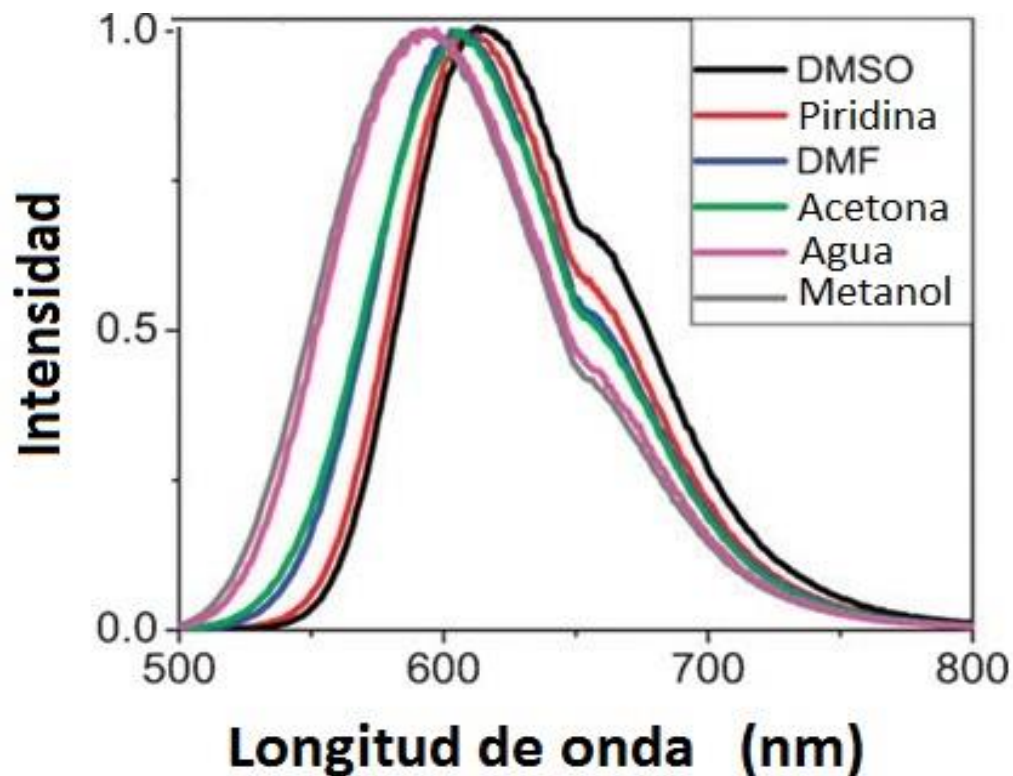


Figura 21. Espectro de emisión del polímero de Zn con diferentes disolventes [62].

Existen también compuestos de Zn que presentan fotoluminiscencia a temperatura ambiente y en estado sólido, como el complejo $[Zn(H_2O)_2(dbpy)(fum)]$, el cual emite luz azul en estado sólido (figura 22) [53].

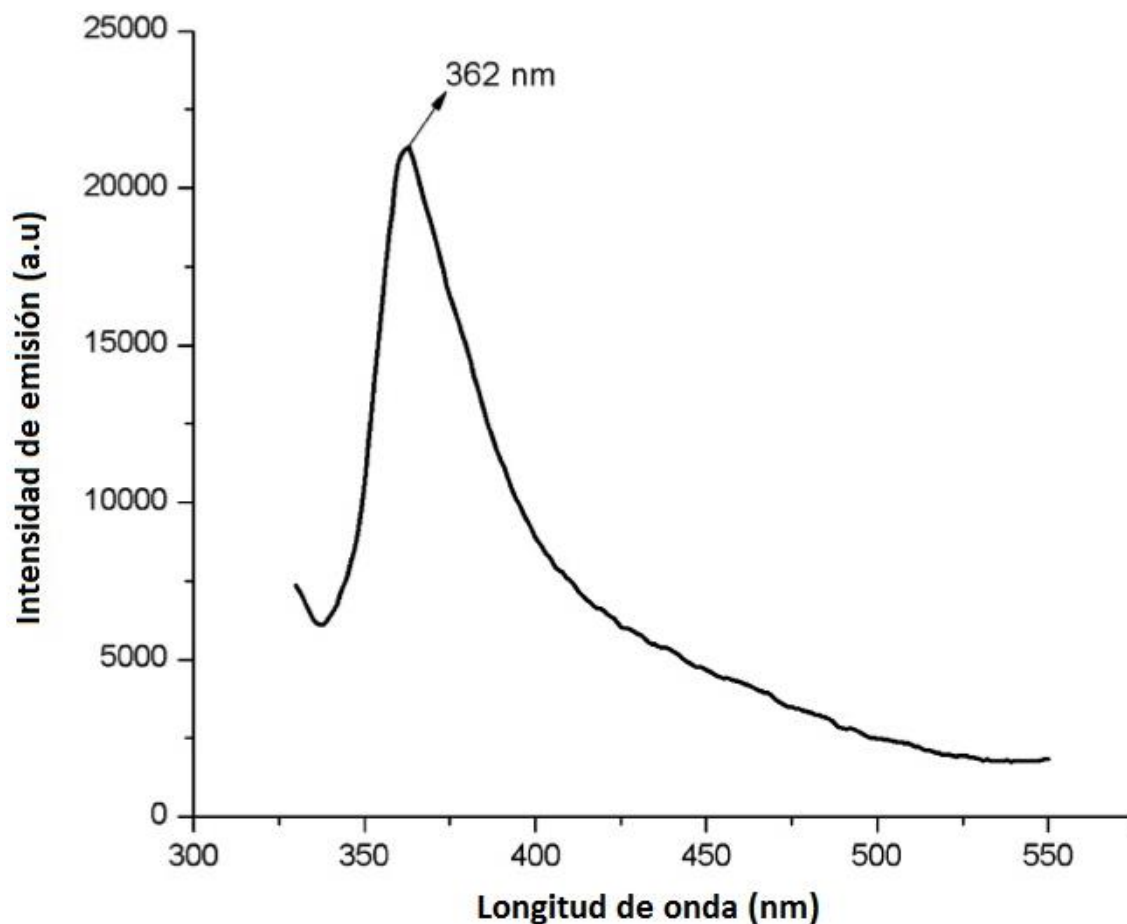


Figura 22. Espectro de emisión en estado sólido de $[Zn(H_2O)_2(dbpy)(fum)]$ [53].

1.5.2 Propiedades catalíticas.

La catálisis es el proceso por el cual se modifica la velocidad de una reacción química, debido a la participación de sustancia que activan (catalizador) o desactivan la catálisis (inhibidores). Una característica importante es que la masa del catalizador no se modifica durante la reacción química, lo que lo diferencia de un reactivo, cuya masa va disminuyendo a lo largo de la reacción [63].

Los polímeros de coordinación actúan como catalizadores heterogéneos, en una fase diferente que los reactivos. La mayoría de los catalizadores heterogéneos actúan sobre sustratos líquidos o gaseosos. En este caso, el área superficial total del catalizador tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. Cuanto mayor es el área superficial, mayor es la velocidad de la reacción, por lo que los catalizadores heterogéneos suelen estar

"soportados", en un material que mejora la eficiencia y/o minimiza su costo. A veces el soporte y el catalizador interactúan, afectando a la reacción catalítica [64].

Un claro ejemplo es la reacción de oxidación de alcoholes por nanopartículas de oro, ya que al comparar su actividad soportadas en el polímero $([Zn_4O(bdc)_3]_n$ (bdc=benceno-1,4-dicarboxilato) y en carbón activado (AC), se observa que procede mejor con el polímero de coordinación (PCP) (figura 23) [65].

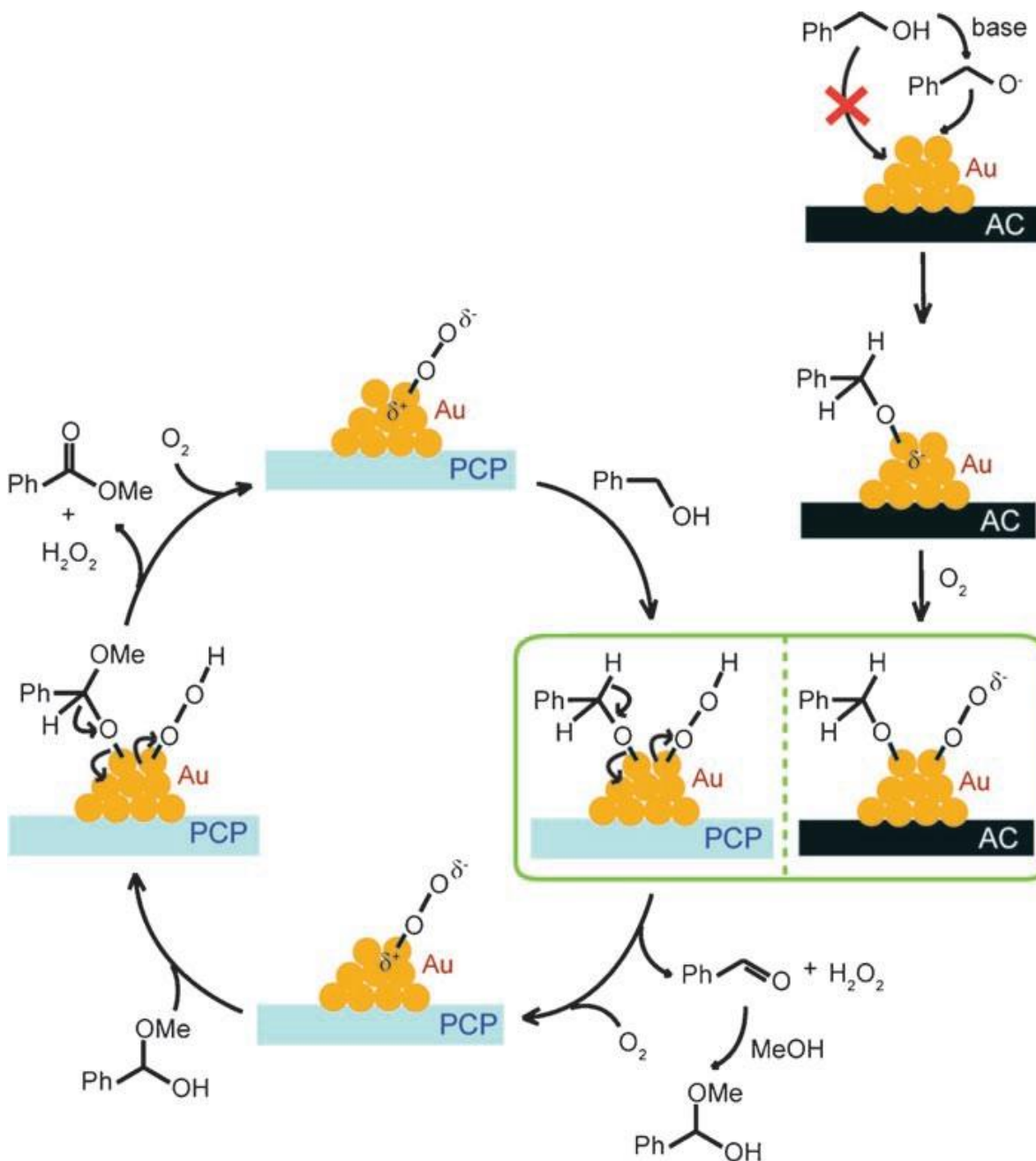


Figura 23. Mecanismo catalítico de la oxidación del alcohol bencílico sobre Au/PCP y Au/AC [65].

1.5.3 Porosidad y separación de gases.

El control de la porosidad es un tema muy estudiado en Ciencia de Materiales. Como estructuras abiertas con micro y nano cavidades, los materiales porosos se pueden emplear para la separación de fluidos, almacenamiento de gases, sensores, reconocimiento molecular e intercambio iónico. Estos materiales pueden permitir el paso reversible de moléculas “huésped” al interior de las cavidades, tradicionalmente son de naturaleza inorgánica (carbón activado, zeolitas, etc.) [66].

Actualmente, los polímeros de coordinación han tenido un impacto importante en esta rama, debido a la ventaja de introducir metales de transición y moléculas orgánicas en las estructuras, que permite el control sobre el diseño del material, la elección de la arquitectura, la modificación en el tamaño de los poros, la funcionalidad de los mismos y el aumento de la selectividad [67]. La modificación del tamaño y la funcionalidad de los poros se puede realizar bien por síntesis directa, a través de la elección de los bloques de construcción [68], o a través de la modificación post-sintética [69].

Los polímeros de coordinación porosos presentan características importantes debidas al enlace de coordinación:

- Gran diversidad estructural con diferentes metales y grupos orgánicos funcionales.
- Alta área superficial con grandes poros y cavidades.
- Flexibilidad y robustez, que permite un comportamiento dinámico [70] y facilita modificaciones estructurales (intercambio de moléculas o reacciones químicas en los poros) muchas veces sin perder la integridad estructural [71].
- Estructuras altamente cristalinas y en ocasiones térmicamente estables.
- Síntesis sencilla y generalmente con alto rendimiento y pureza.

Se pueden mencionar algunos ejemplos de polímeros de coordinación porosos. Uno de ellos es el polímero $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{Pyrazine})]_n$ (pzdc = pirazina-2,3-dicarboxilato) que se emplea en la retención de gases, más específicamente en moléculas de oxígeno (figura 24) [72].

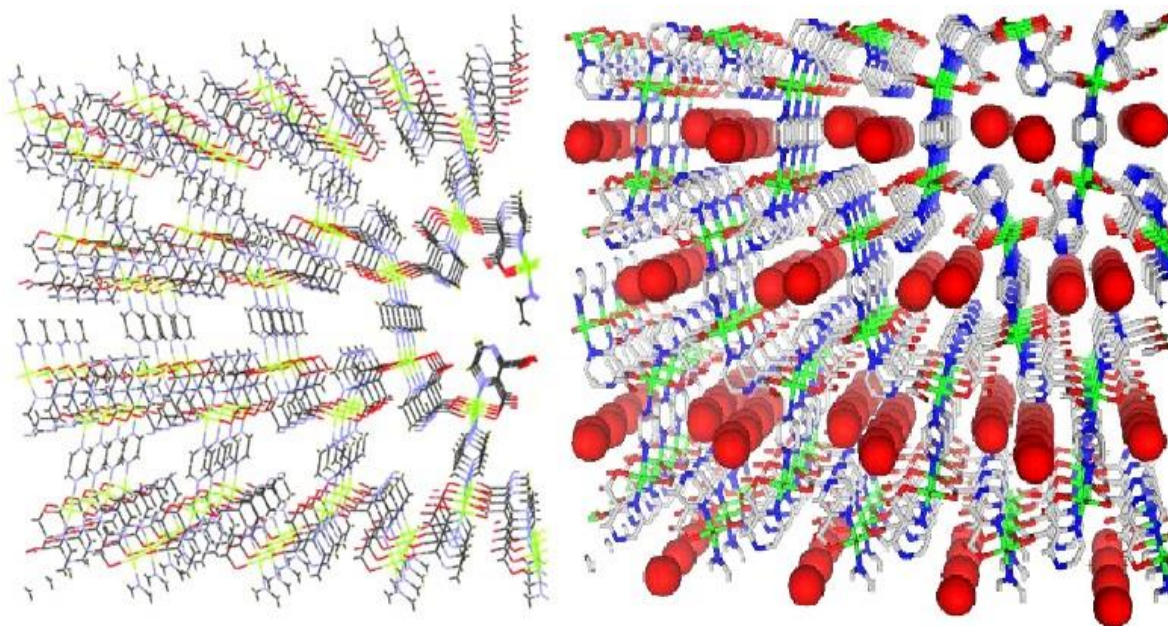


Figura 24. Estructura de $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{Pyrazine})]_n$ y su representación con moléculas de oxígeno (esferas rojas) [72].

1.5.4 Propiedades magnéticas.

La magnetoquímica es la ciencia que se dedica al estudio de los materiales con propiedades magnéticas. El magnetismo molecular combina medidas experimentales que permiten racionalizar las propiedades magnéticas a sus estructuras electrónicas, en el caso de iones o moléculas, o a sus bandas, en el caso de los materiales poliméricos. Una forma de medir esta capacidad es mediante la susceptibilidad magnética.

La susceptibilidad magnética (χ) es la medida respuesta de un material a un campo magnético aplicado externamente. Se puede definir por la siguiente ecuación:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Donde M es la magnetización del material, H campo magnético aplicado externamente y χ la susceptibilidad magnética en unidades de emu/mol.

La magnetización se refiere a la cantidad de momentos magnéticos individuales dentro del material y la forma en la que estos están alineados con el campo aplicado. Materiales que son

ligeramente repelidos por el campo se conocen como diamagnético. Otros materiales que son atraídos por el campo se llaman paramagnéticos (figura 25) [73].

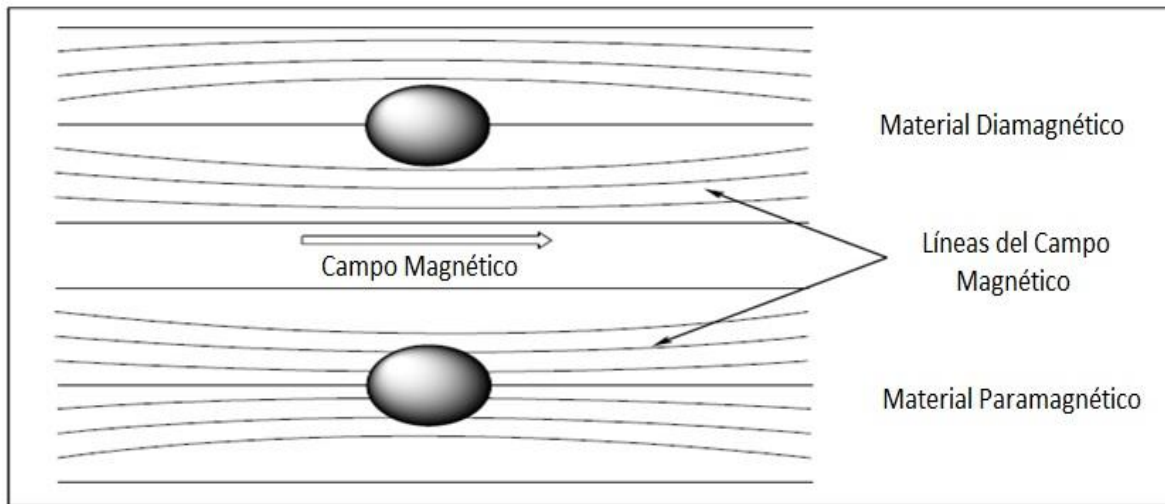


Figura 25. Materiales al interactuar con un campo magnético aplicado [73].

El diamagnetismo es una propiedad de todos los compuestos, que surge por la interacción de electrones apareados con un campo magnético aplicado. Estos compuestos están débilmente repelidos por el campo aplicado debido al movimiento orbital de los electrones, inducidos por el campo externo que crea un campo magnético opuesto. La susceptibilidad magnética para los compuestos diamagnéticos tiene valores negativos que se encuentran entre -1 y -100×10^{-4} [73].

El paramagnetismo es exhibido por materiales que contienen electrones desapareados y están atraídos por un campo magnético aplicado externamente. La susceptibilidad magnética en materiales paramagnéticos (χ) tiene valores positivos y por lo general depende de la temperatura. Lo que sucede cuando se aplica un campo magnético externo a un material paramagnético (figura 26) es lo siguiente:

- (a) Los espines individuales están orientados al azar y no interactúan unos con otros en ausencia de un campo magnético externo.
- (b) Cuando se aplica un campo magnético externo lo suficientemente fuerte, los espines individuales se alinean con él.

(c) Cuando se elimina el campo externo, los espines individuales regresan a una orientación aleatoria con ninguna interacción.

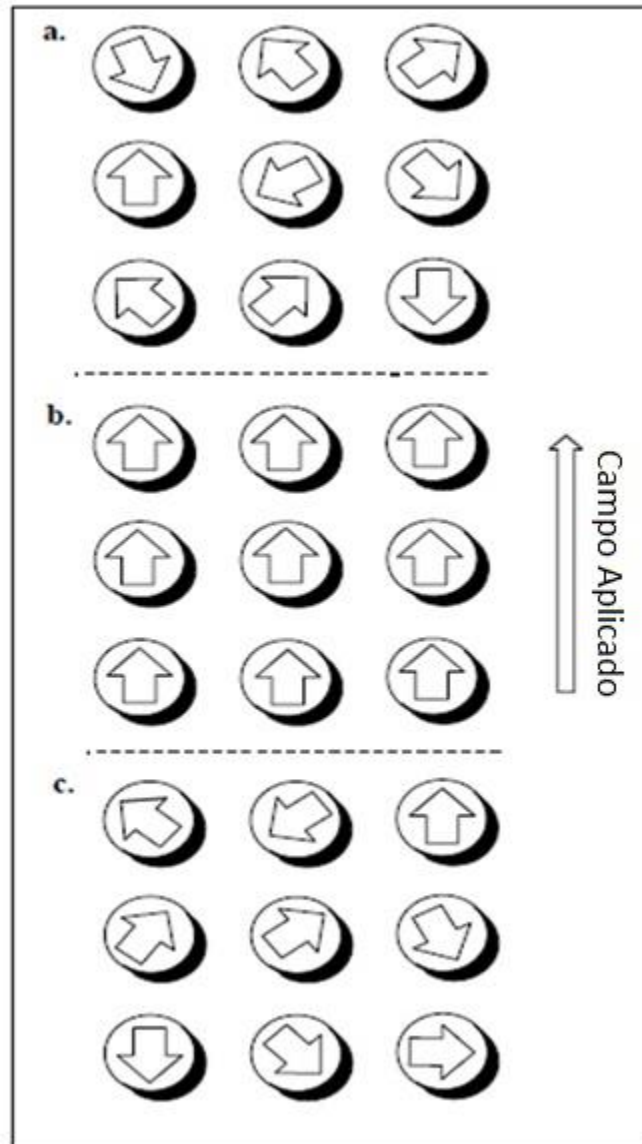


Figura 26. Material paramagnético al aplicar un campo magnético [73].

En 1895, Curie mostró que susceptibilidades paramagnéticas podrían estar relacionados con la temperatura por la Ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Donde C es la constante de Curie y T es la temperatura absoluta.

La ley de Curie describe muy bien el comportamiento magnético de los materiales paramagnéticos ideales, sin embargo, no puede describir con precisión los sistemas cuando hay interacciones intermoleculares involucradas. Una simple modificación a la ley de Curie, basada en la teoría del campo molecular, se utiliza para describir materiales en los que, los espines magnéticos experimentan algún tipo de intercambio paralelo o antiparalelo efectivo, debido a las interacciones con espines vecinos. La adición de un factor de corrección a la ley de Curie se denomina la constante de Weiss (θ), el cual se define por la siguiente ecuación

$$\theta = \gamma C$$

Donde

$$\gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2}$$

Aquí z es el número de espines vecinos más cercanos alrededor del espín magnético y J es el parámetro de interacción entre dos espines vecinos cercanos. El signo de J puede ser positivo o negativo dependiendo de si los espines se alinean en paralelo (+) o antiparalelo (-). Además, también en la ecuación N es el número de Avogadro ($6.0220 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), g el factor Landé, μ_B el magnetón de Bohr ($9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$). El factor Landé es la relación giromagnética del momento magnético orbital que expresa la proporcionalidad entre momentos angulares y magnéticos. Cuando el momento angular total es cero, g es igual a 2.0023, sin embargo, la presencia de una contribución orbital puede cambiar este valor [73].

La constante de Weiss tiene unidades de temperatura y puede ser positiva o negativa dependiendo del tipo de interacciones. Los valores positivos son representativos del acoplamiento ferromagnético (paralelo), mientras que los valores negativos son representativos del acoplamiento antiferromagnético (antiparalelo). La magnitud de θ , ya sea en la dirección positiva o negativa, es indicativa de la fuerza de las interacciones intermoleculares entre los espines.

En los materiales ferromagnéticos los espines se alinean en la misma dirección por debajo de una cierta temperatura crítica, en ausencia de un campo magnético externo. En este tipo de material, los espines individuales están acoplados ferromagnéticamente a sus espines vecinos

lo que significa que la dirección de un espín favorece la alineación paralela de su espín vecino. Un material ferromagnético consiste en espines que están alineados de manera paralela (figura 27). Por encima de la temperatura crítica T_C (temperatura de Curie) los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnetos [73].

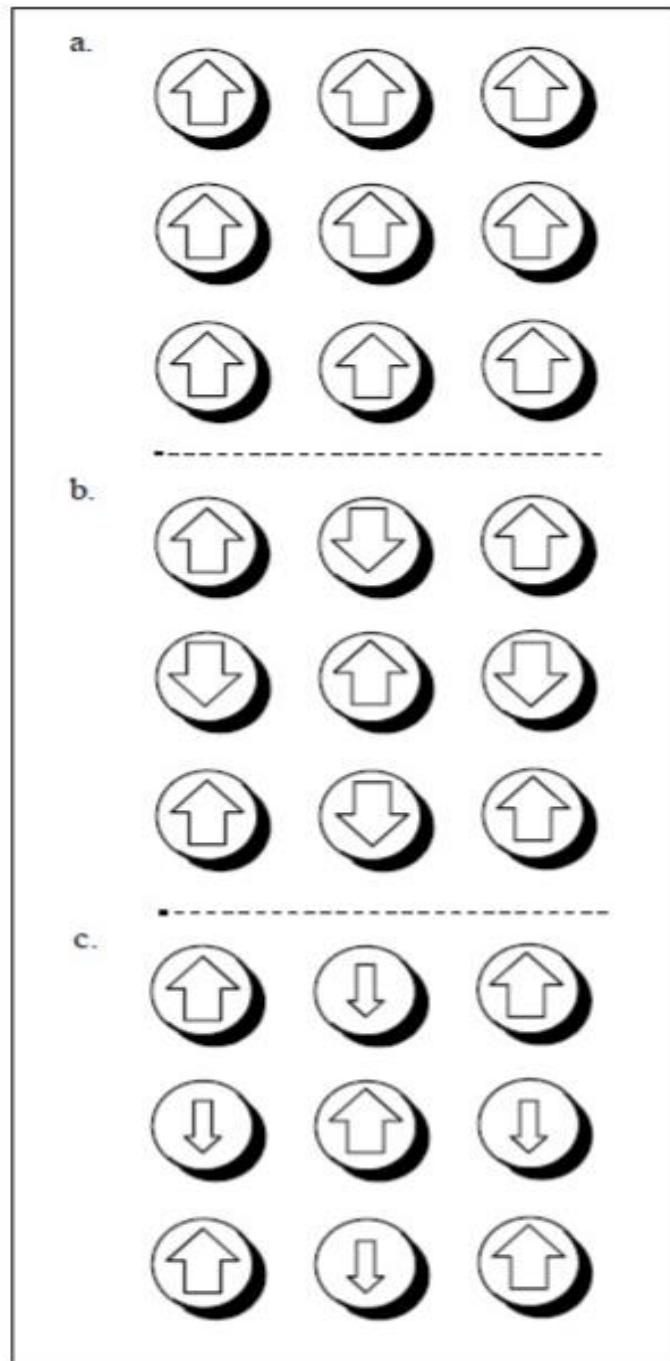


Figura 27. (a) Espines acoplados ferromagnéticamente. (b) Espines acoplados antiferromagnéticamente, se alinean de una manera antiparalela. (c) Espines acoplados ferrimagnéticamente el momento magnético neto es diferente de cero [73].

En los materiales antiferromagnéticos, los espines de los electrones desapareados se alinean de una manera antiparalela en ausencia de un campo magnético externo y por debajo de una cierta temperatura crítica llamada la temperatura de Néel (T_N) (figura 28). En estos materiales la dirección del espín provoca que el espín vecino tome un sentido antiparalelo, esto se conoce como acoplamiento antiferromagnético. Por encima de la T_N , los materiales antiferromagnéticos normalmente se comportan como paramagnetos, al igual que los materiales ferromagnéticos [74].

En un caso especial de antiferromagnetismo, es el llamado ferrimagnetismo, donde los momentos magnéticos están dispuestos de manera antiparalela, sin embargo, los momentos magnéticos no son iguales (figura 27). Esto lleva a que la magnetización neta de los momentos opuestos no se anulen entre sí. Los materiales ferrimagnéticos típicamente se comportan como paramagnetos por encima de la T_N (T_C no se utiliza para describir la temperatura crítica ya que las principales interacciones en materiales ferrimagnéticos son antiferromagnéticas).

Mediante el uso de un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), es posible medir la magnetización de una muestra con una masa definida en varios campos aplicados (hasta 7 T) y a diferentes temperaturas (tan bajas como 1.8 K). Estos datos pueden ajustarse a la Ley Curie, Ley Curie-Weiss, para proporcionar información sobre las propiedades magnéticas en un sólido extendido y de forma molar. Además de aplicar un campo magnético estático, también es posible medir la susceptibilidad magnética en un campo alterno (CA) que permite una cierta penetración en la dinámica de un sistema magnético [73].

Las representaciones gráficas de la temperatura dependiente de χ , así como los gráficos de M vs H , son útiles en la identificación del carácter magnético de un material. Cuando se mide la magnetización como función de la temperatura en un campo aplicado constante, es posible calcular la susceptibilidad magnética molar. Gráficos de χ vs T muestran para un paramagneto simple ($\theta = 0$ K), un material con acoplamiento ferromagnético ($\theta = 1$ K), y un material con acoplamiento antiferromagnético ($\theta = -1$ K) (figura 28). Las gráficas son diferentes, basándose en sus asíntotas verticales (dependiendo de θ), pero las curvas algunas veces tienen la misma forma y esto suele ser confuso. Por esta razón es más conveniente

trazar χT vs T , lo que da una evidencia más clara del carácter magnético (figura 29). En este tipo de gráfica, la curva que representa el material acoplado de forma ferromagnética se inclina hacia arriba, la curva para el comportamiento paramagnético es una línea horizontal y la curva para el material con acoplamiento antiferromagnético se inclina hacia abajo.

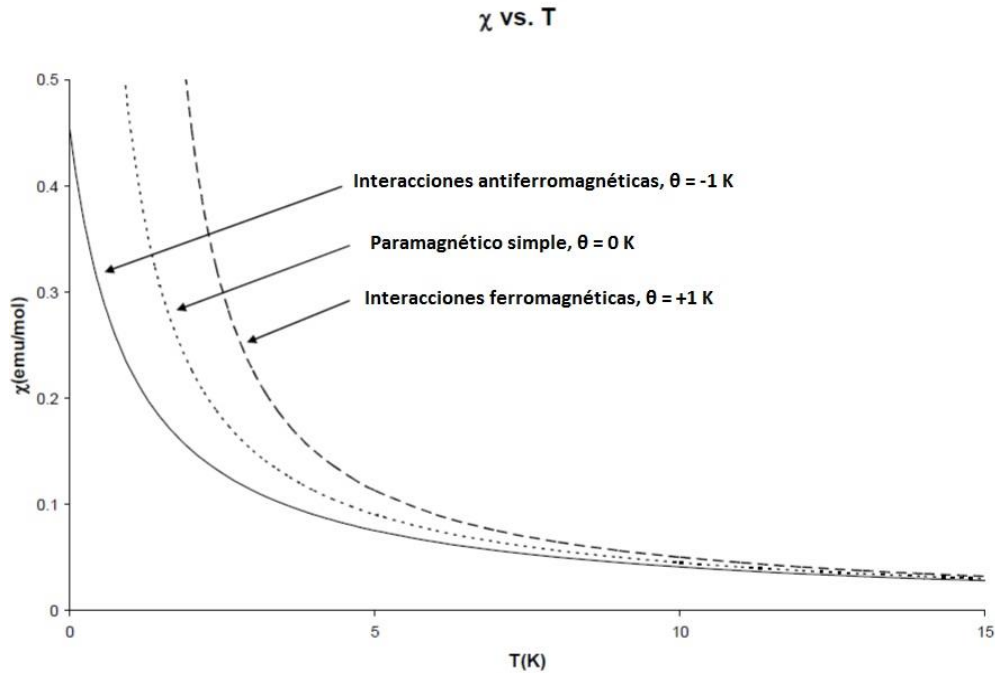


Figura 28. Gráfico de χ vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [73].

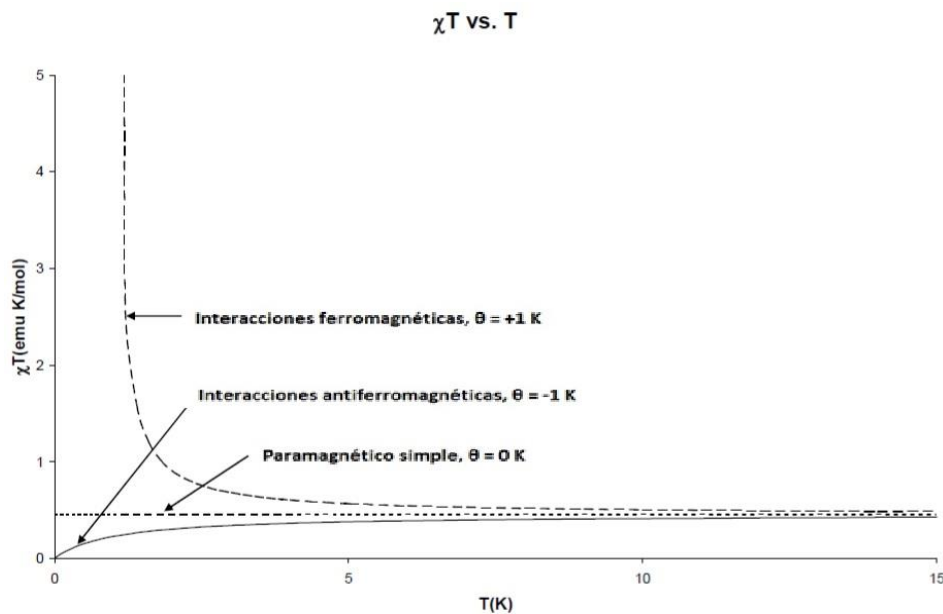


Figura 29. Gráfico de χT vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [73].

Cuando se grafica χ^{-1} vs T (figura 30), el comportamiento paramagnético tiene $\theta = 0$ K y su intersección en $x = 0$ K, el material con acoplamiento ferromagnético tiene $\theta = 1$ K y su intersección en $x = 1$ K, y la misma relación se aplica para el material con acoplamiento antiferromagnético ($\theta = -1$ K). La constante de Curie, como se ha indicado anteriormente, se puede determinar a partir de la pendiente de χ^{-1} vs T que es C^{-1} .

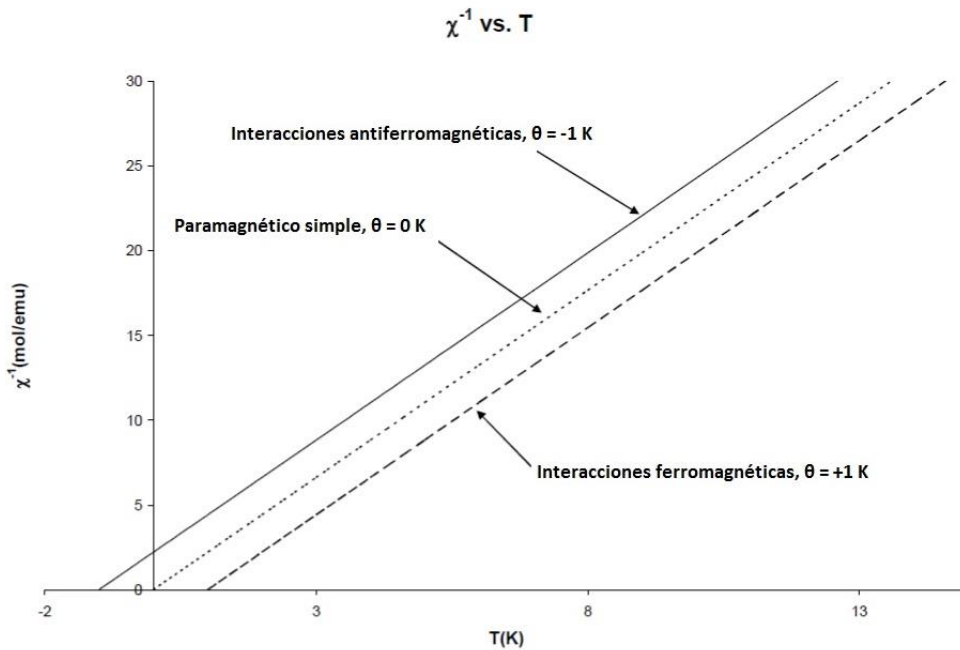


Figura 30. Gráfico de χ^{-1} vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [73].

Como se mencionó anteriormente, las gráficas de M vs H (temperatura constante) también son útiles en caracterización magnética. Las curvas para cada tipo de material magnético representativo se generalizan en la figura 31. Una característica de las curvas para los materiales ferromagnéticos, paramagnéticos y ferrimagnéticos es la magnetización por saturación (M_s). Este es el punto donde todos los momentos magnéticos en un material están alineados con el campo, por lo tanto la magnetización de la muestra no puede aumentar más.

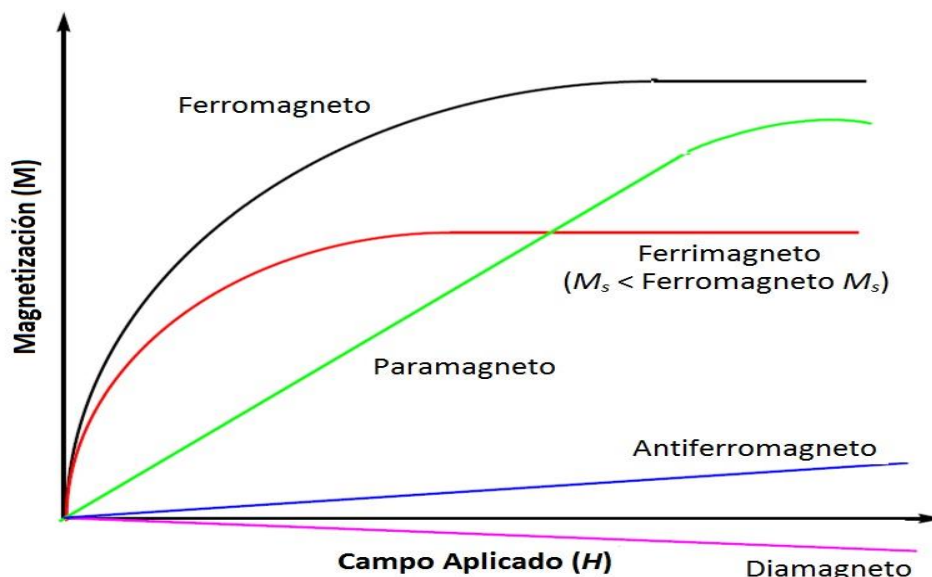


Figura 31. Ejemplos de M vs H curvas para diferentes tipos de materiales magnéticos [73].

Los polímeros de coordinación, debido a la proximidad de sus centros metálicos, pueden comportándose magnéticamente como compuestos dinucleares. Una forma de poder describir este comportamiento es mediante el empleo de la ecuación de Bleaney-Bowers. En 1951 Brebis Bleaney y Klaus D. Bowers sugirieron la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre dos centros paramagnéticos [75]. A partir de este modelo, los autores adaptaron la ecuación de Van Vleck dando lugar a la que se conoce como ecuación de Bleaney-Bowers

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT} \left[3 + e\left(\frac{-J}{kT}\right) \right]^{-1}$$

Este trabajo resultó un hito en la comunidad científica y dio paso al debate sobre el modo en que interaccionaban los centros metálicos paramagnéticos. Esa interacción podría ser directa entre los centros metálicos o indirecta, es decir, una interacción de supercanje a través del ligante que se encarga de transmitirla. Desde los años cincuenta hubo diferentes publicaciones de compuestos de coordinación con metales de transición y su correspondiente estudio de las propiedades magnéticas, contribuyendo de manera importante al conocimiento de la estructura y a establecer correlaciones magneto-estructurales [76].

Un ejemplo de las propiedades magnéticas de complejos de cobre (II), se observa en los compuestos $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{mal})(\text{tbpy})$ (1), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{memal})(\text{tbpy})$ (2) y $\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_4(\text{memal})_4(\text{mebpy})_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (3) (donde mal = malonato, memal = metilmalonato, tbpy = 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina y mebpy = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina), en los cuales la presencia de puentes de hidrógeno ocasiona estructuras unidimensionales y hasta tridimensionales. Dichos compuestos presentan interacciones de intercambio ferromagnético débil (figura 32) entre los centros de Cu(II) a lo largo de los puentes de hidrógeno dentro de la estructura supramolecular [77].

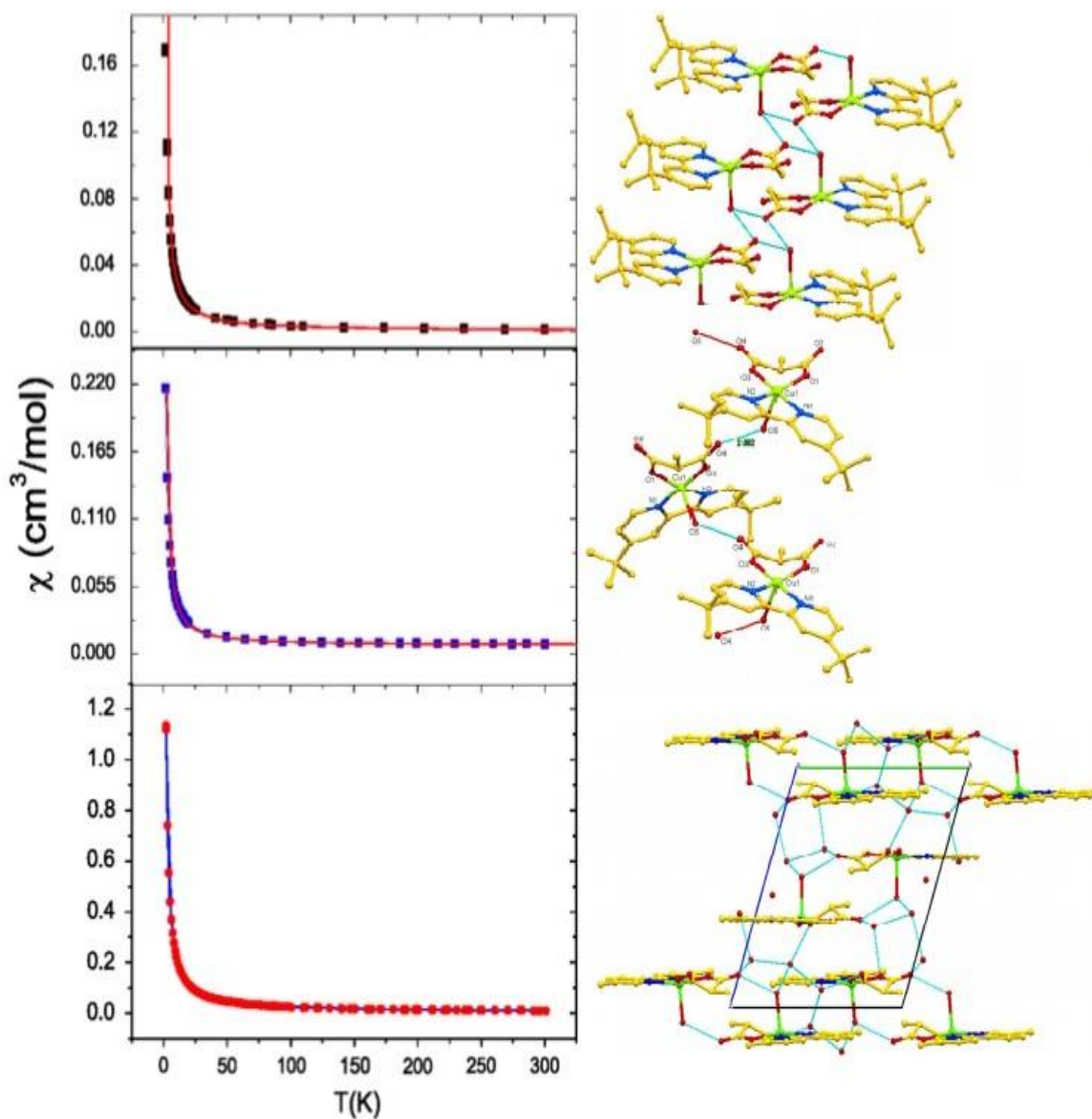


Figura 32. Gráficos y estructuras para los complejos de Cu, 1 (arriba), 2 (medio) y 3 (abajo) [77].

1.6 Aplicaciones de los polímeros de coordinación.

Debido a lo anterior y gracias a la capacidad de diseño racional de los polímeros de coordinación, se puede crear una gran diversidad de estructuras para poder tener aplicaciones específicas (figura 33), como en procesos de captura y liberación controlada de gases como hidrogeno, metano y dióxido de carbono, en procesos de separación y purificación de gases [78], en la liberación de fármacos [79], catálisis heterogénea selectiva [80], intercambio iónico, sensores, ordenamiento magnético [81], etc.

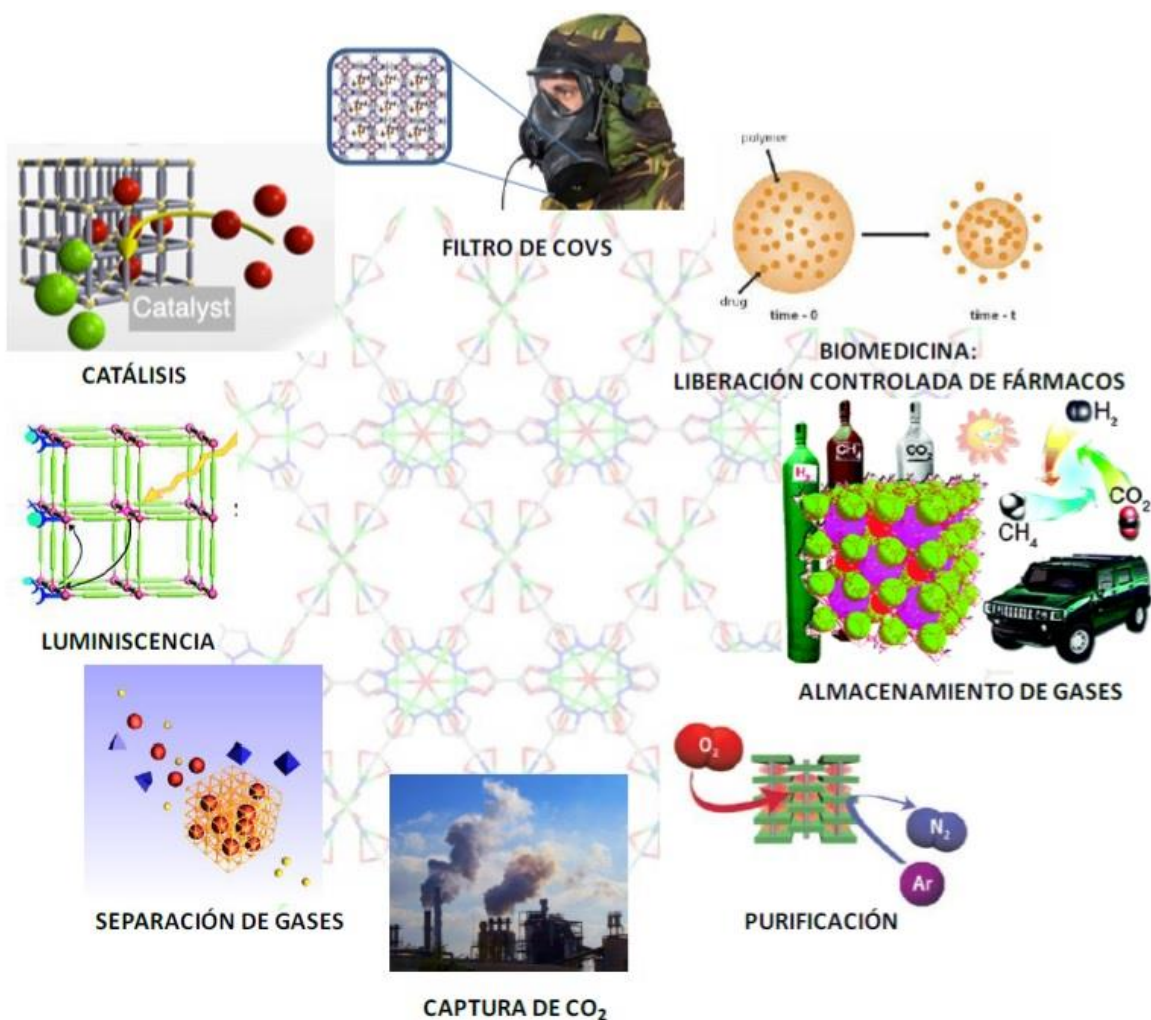


Figura 33. Principales aplicaciones de los polímeros de coordinación.

CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO

2.1 Justificación.

Los polímeros de coordinación cuentan con propiedades interesantes (propiedades magnéticas y fotoluminiscentes) y la determinación de las mismas puede dar paso a posibles aplicaciones en adsorción de gases, separación molecular / iónica, óptica, electricidad, magnetismo, quiralidad y catálisis [82].

Actualmente, los compuestos de interés magnetoquímico abarcan un amplio rango de campos, y su estudio solapa con diversas disciplinas, desde la química del estado sólido hasta la bioquímica. La investigación experimental reciente en este campo incluye la búsqueda de nuevos materiales con propiedades magnéticas interesantes, o en la combinación de propiedades magnéticas y eléctricas; o magnéticas y ópticas. Así, se han obtenido magnetos moleculares [83], ferromagnetos de base molecular conductores de la electricidad, [84] paramagnetos superconductores de la electricidad, [85] o sistemas cuyas propiedades magnéticas se pueden alterar mediante luz [86].

2.2 Hipótesis.

En los polímeros de coordinación de tipo $ML_A L_P$, con ligantes puente (L_P) de tipo fumarato, los ligantes auxiliares (L_A) y la especie metálica (M) no afectan de manera directa la estructura del compuesto, ya que las interacciones supramoleculares tienen una mayor contribución que la esfera de coordinación del metal.

2.3 Objetivos.

2.3.1 Objetivo general.

Estudiar estructuralmente los polímeros de coordinación de tipo $ML_A L_P$, donde $M = Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ y $Zn(II)$, $L_A = 5,5'$ -dimetil-2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, y $L_P =$ fumarato, empleando reacciones de autoensamble.

2.3.2 Objetivos específicos.

- a) Sintetizar y caracterizar estructuralmente los polímeros de coordinación de ligante puente fumarato y ligante auxiliar 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, de $Mn(II)$ y $Cu(II)$.
- b) Sintetizar y caracterizar estructuralmente los polímeros de coordinación de ligante puente fumarato y ligante auxiliar 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, de $Mn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ y $Zn(II)$.
- c) Sintetizar y caracterizar estructuralmente los polímeros de coordinación de ligante puente fumarato y ligante auxiliar 2,2'-bipiridina, de $Co(II)$.
- d) Elucidar las estructuras obtenidas por medio de las técnicas de Análisis Elemental, Espectroscopia de infrarrojo (IR), Análisis Termogravimétrico (TGA) y en caso de obtener un monocristal adecuado por Difracción de Rayos-X (DRX).
- e) Relacionar en los resultados estructurales de los compuestos obtenidos la influencia del ligante auxiliar y del tipo de metal utilizado.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales, reactivos y métodos físicos.

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos comercialmente y se utilizaron sin purificación adicional.

- Cloruro de Manganeso (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Cobre (II) hemi(pentahidratado) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Fumarato de Sodio dibásico ($\text{NaOOCCH}=\text{CHOONa}$), Sigma Aldrich.
- 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina ($\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 4,4'-trimetilenbipiridina ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- Metanol grado reactivo 99.6% (CH_3OH), Sigma Aldrich.
- Agua desionizada.

Todas las síntesis se llevaron a cabo en condiciones aeróbicas y ambientales. El análisis elemental de C, H, N se llevó a cabo por métodos convencionales usando un analizador Vario Micro-Cube. Los espectros IR de todos los compuestos se determinaron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro Avatar 360 FT-IR Nicolet de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo TA Instruments, bajo atmósfera de N_2 , a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de 20 a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Síntesis de los polímeros.

Para nombrar dichos polímeros se utilizaron las siguientes abreviaturas: fum = fumarato, 5dmb = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4dmb = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4dtb = 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina y la 4tmb = 4,4'-trimetilenbipiridina.

3.2.1 Síntesis de $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$

A una solución de metanol (60 ml) con la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.0921 g; 0.5 mmol), se le agregó una solución acuosa (30 ml) de fumarato de sodio (0.0800 g; 0.5 mmol). A la mezcla anterior se añadió $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0989 g; 0.5 mmol) disuelto en agua desionizada (30 ml). Se obtuvo una solución amarilla translúcida. Después de 4 días, se obtuvieron pequeños cristales amarillos; se filtraron y lavaron con una mezcla de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 76 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MnN}_2\text{O}_6$ (FW = 389.16): C, 49.35; H, 4.62; N, 7.19 %. Encontrado: C, 48.91; H, 4.60; N, 7.09 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3225 (mf), 2910 (f), 1960 (d), 1900 (d), 1830 (d), 1701 (d), 1545 (f), 1480 (f), 1365 (f), 1242 (m), 1200 (m), 1160 (m), 1040 (m), 1003 (d), 730 (d), 675 (f), 580 (f), 470 (m), 413 (m).

3.2.2 Síntesis de $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Una solución de metanol (5 ml) con ácido fumárico (0.0348 g; 0.3 mmol), se añadió a una solución acuosa (5 ml) de hidróxido sódico (0.0240 g; 0.6 mmol), mientras se agitaba. A continuación, se agregó $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0593 g; 0.3 mmol) disuelto en agua desionizada (5 ml), bajo agitación constante. Finalmente, se añadió una solución de metanol (5 ml) que contenía a la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.0552 g; 0.3 mmol). Se obtuvo una solución amarilla translúcida. Después de seis días, los cristales amarillos obtenidos se filtraron, se lavaron con una mezcla agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 42 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$ (FW = 724.48): C, 53.05; H, 4.17; N, 7.73 %. Encontrado: C, 52.86; H, 4.29; N, 7.68 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3630 (f), 3500 (f), 3080 (m), 3060(f), 2960 (m), 2920 (m), 1960 (m), 1940 (m), 1880 (d), 1820 (d), 1600 (mf), 1550 (mf), 1480 (f), 1390 (f), 1300 (m), 1240 (m), 1210 (m), 1130 (d), 1010 (f), 980 (m), 918 (f), 833 (f), 802 (f), 706 (m), 690 (f), 660 (f), 586 (f), 548 (m), 513 (m), 424 (d).

3.2.3 Síntesis de $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Se añadió una solución metanólica (10 ml) de 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.0184 g; 0.1 mmol) a una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0160 g; 0.1 mmol), bajo agitación. A esta solución se añadió $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.0211 g; 0.1 mmol) disuelto en 5

ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución azul. Después de tres días, se obtuvieron cristales azules como agujas, los cuales se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol desionizada 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 72 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{16}H_{16}CuN_2O_5$ (FW= 379.85): C, 50.65; H, 4.22; N, 7.38 %. Encontrado: C, 50.25; H, 4.04; N, 7.30 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3530 (mf), 3480 (f), 3050 (f), 1960 (d), 1910 (d), 1860 (d), 1650 (m), 1590 (mf), 1480 (m), 1370 (m), 1250 (m), 1200 (m), 1050 (m), 985 (m), 930 (d), 841 (m), 790 (m), 690 (f), 582 (m), 536 (m), 482 (m), 420 (m).

3.2.4 Síntesis de $\{[Zn(fum)(4dmb)(OH_2)] \cdot H_2O \cdot CH_3OH\}_n$

A una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0800 g; 0.5 mmol), se le añadió una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.0921 g; 0.5 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.1486 g; 0.5 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al día siguiente, se obtuvieron cristales incoloros, los cuales se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 64 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{16}H_{18}ZnN_2O_6$ (FW = 399.70): C, 48.07; H, 4.53; N, 7.00 %. Encontrado: C, 47.87; H, 4.43; N, 7.02 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3425 (d), 3222 (d), 3047 (d), 1666 (d), 1570 (f), 1489 (m), 1442 (m), 1365 (f), 1296 (d), 1242 (d), 1203 (m), 1018 (m), 987 (f), 968 (m), 918 (m), 864 (m), 837 (f), 808 (f), 694 (mf), 570 (m).

3.2.5 Síntesis de $\{[Cu(fum)(4dtb)] \cdot 5H_2O\}_n$

A una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0160 g; 0.1 mmol), se le añadió una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina (0.0268 g; 0.1 mmol), manteniéndose en agitación. A esta solución, se añadió $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (0.0211 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución azul oscura translúcida. Al cabo de 12 días, se obtuvieron cristales de color azul oscuro, estos se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 59 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{22}H_{26}N_2O_4Cu \cdot 2.5H_2O$ (FW = 491.04): C, 53.81; H, 6.36; N, 5.70 %. Encontrado: C, 53.89; H, 6.11; N, 5.74 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3417 (d), 2962 (m), 2870 (d), 1581 (f), 1554 (f), 1481 (m), 1408 (f), 1365 (mf), 1296

(m), 1249 (m), 1203 (m), 1122 (d), 1080 (d), 1026 (m), 983 (m), 929 (d), 898 (m), 848 (m), 798 (m), 740 (m), 698 (mf), 601 (f).

3.2.6 Síntesis de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

A una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0160 g; 0.1 mmol), se le añadió una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina (0.1 mmol; 0.0268 g), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0297 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Después de 6 días, se obtuvieron cristales incoloros, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 60 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4\text{Zn}\cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ (FW = 461.37): C, 57.27; H, 6.01; N, 6.07 %. Encontrado: C, 57.34; H, 6.51; N, 6.33 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3556 (d), 3452 (d), 2958 (d), 1616 (f), 1546 (f), 1492 (d), 1408 (m), 1369 (f), 1342 (mf), 1253 (m), 1192 (f), 1122 (d), 1083 (d), 1022 (m), 987 (m), 929 (m), 898 (m), 848 (f), 794 (m), 717 (d), 698 (m), 662 (mf), 605 (f), 586(m).

3.2.7 Síntesis de $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

A una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0800 g; 0.5 mmol), se le añadió una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-trimetilenbipiridina (0.0991 g; 0.5 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1455 g; 0.5 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución color rosa translucido. Al paso de nueve días, se obtuvieron cristales color rojo oscuro, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 45 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co}\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (FW = 396.26): C, 51.53; H, 4.32; N, 7.07 %. Encontrado: C, 51.53; H, 4.63; N, 7.27 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3132 (d), 2939 (d), 2916 (d), 2958 (d), 1612 (m), 1550 (f), 1535 (f), 1504 (m), 1435 (m), 1404 (f), 1377 (mf), 1226 (m), 1192 (m), 1068 (d), 1018 (m), 975 (f), 925 (m), 837 (f), 798 (f), 756 (m), 713 (d), 698 (f), 609 (m), 578 (m).

3.3 Cristalografía de Rayos-X de Monocristal.

Los datos cristalográficos para todos los polímeros se recogieron en un difractor Bruker Smart Apex-Duo de tres círculos equipado con un detector Apex II CCD utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) de microfuelle Incoatec I μ S a 100 K; y monocromador con óptica Helios [87]. Los cristales adecuados se separaron y se recubrieron con aceite de hidrocarburo de alto peso molecular (PARATONE), se recogieron con un bucle de nylon y se montaron inmediatamente en la corriente de nitrógeno frío (100 K) del difractor.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) [88] y refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa en F^2 utilizando the shelXle GUI [89]. Los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H se colocaron en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno de los enlaces O-H, N-H fueron localizados del mapa de densidad electrónica y sus posiciones fueron refinadas isotrópicamente U_{iso} con dependencia al átomo directamente unido usando adicionalmente restricciones de distancia.

CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS

4.1 Artículo publicado.

TMCH-D-16-00222 - Submission Confirmation - Victor Sanchez Mendieta

Page 1 of 1

TMCH-D-16-00222 - Submission Confirmation

em.tmch.0.4bba5b.2e4d1c54@editorialmanager.com en nombre de
Transition Metal Chemistry (TMCH) <em@editorialmanager.com>

mié 08/06/2016 07:37 p.m.

Para: Victor Sanchez Mendieta <vsanchezm@uaemex.mx>;

Dear Dr. Sanchez-Mendieta,

Thank you for submitting your manuscript, Modifying the structure and the magnetic properties of fumarato bridging Mn coordination polymers through different dimethyl-2,2'-bipyridine co-ligand, to Transition Metal Chemistry.

The submission id is: TMCH-D-16-00222
Please refer to this number in any future correspondence.

...

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript by accessing the following web site:

<http://tmch.edmgr.com/>

Your username is: vsanchez

Your password is: available at this link http://tmch.edmgr.com/Default.aspx?pg=accountFinder.aspx&firstname=Victor&lastname=Sanchez-Mendieta&email_address=vsanchezm@uaemex.mx

Should you require any further assistance please feel free to e-mail the Editorial Office by clicking on "Contact Us" in the menu bar at the top of the screen.

With kind regards,
Springer Journals Editorial Office
Transition Metal Chemistry

Now that your article will undergo the editorial and peer review process, it is the right time to think about publishing your article as open access. With open access your article will become freely available to anyone worldwide and you will easily comply with open access mandates. Springer's open access offering for this journal is called Open Choice (find more information on www.springer.com/openchoice). Once your article is accepted, you will be offered the option to publish through open access. So you might want to talk to your institution and funder now to see how payment could be organized; for an overview of available open access funding please go to www.springer.com/oafunding. Although for now you don't have to do anything, we would like to let you know about your upcoming options.

<https://correoweb.uaemex.mx/owa/>

2016-06-08

Modification of the structure and magnetic properties of fumarato-bridged Mn coordination polymers through different dimethyl-2,2'-bipyridine co-ligands

Antonio Téllez-López, Víctor Sánchez-Mendieta, Jonathan Jaramillo-García, Luis D. Rosales-Vázquez, Iván García-Orozco, et al.

Transition Metal Chemistry

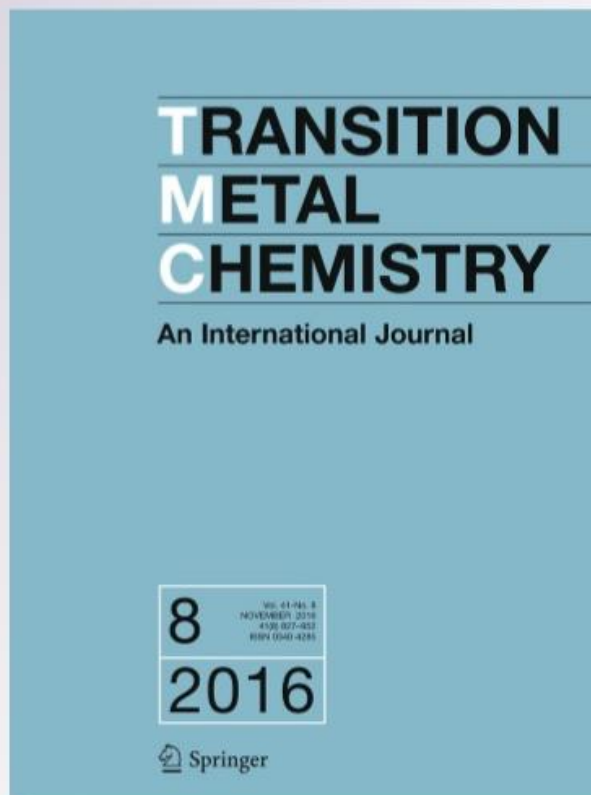
ISSN 0340-4285

Volume 41

Number 8


Transit Met Chem (2016) 41:879-887

DOI 10.1007/s11243-016-0090-z



 Springer

Modification of the structure and magnetic properties of fumarato-bridged Mn coordination polymers through different dimethyl-2,2'-bipyridine co-ligands

Antonio Téllez-López¹ · Víctor Sánchez-Mendieta^{1,2}  · Jonathan Jaramillo-García¹ · Luis D. Rosales-Vázquez¹ · Iván García-Orozco² · Raúl A. Morales-Luckie² · Roberto Escudero³ · Francisco Morales-Leal³

Received: 8 June 2016 / Accepted: 22 August 2016 / Published online: 2 September 2016
© Springer International Publishing Switzerland 2016

Abstract Manganese coordination polymers $\{Mn(fum)(5dmb)(H_2O)_2\}_n$ (**1**) and $\{[Mn_2(fum)_2(4dmb)_2] \cdot H_2O\}_n$ (**2**) (fum = fumarato; 5dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine; 4dmb = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) were obtained from one-pot, solution reactions under ambient conditions. The fum ligand acquires different coordination modes in the presence of the different dmb ancillary ligands, promoting distinctive crystal structures, including divergent dimensionalities. Thus, X-ray single-crystal data reveal that complex **1** crystallizes in a monoclinic system with C2/c space group and forms an infinite one-dimensional polymer. The Mn(II) center is six-coordinated and displays a distorted octahedral configuration. In addition, the solid-state self-assembly of the polymeric structure of **1** gives rise to a two-dimensional (2D) supramolecular framework, mainly through hydrogen bonding. In contrast, complex **2** crystallizes in a monoclinic system with a Cc space group and

forms an infinite 2D coordination polymer having dinuclear units. The Mn(II) center has a distorted octahedral configuration. The thermal stabilities of both coordination polymers were investigated. Variable-temperature magnetic measurements show that complex **1** is paramagnetic, while complex **2** exhibits weak antiferromagnetic coupling between adjacent Mn(II) centers.

Introduction

Research into the fundamental properties of coordination polymers continues to be relevant, due to the synergic relationship between structural and physicochemical characteristics. In particular, the search for tailor-made synthetic methodologies capable of producing desired properties for applications of these materials has long been pursued [1]. Several strategies have been developed to synthesize mixed ligand coordination polymers of bivalent transition metals containing nitrogen and oxygen donor ligands [2]. Self-assembly of small molecules, compounds or complexes has proved to be a valuable procedure for the synthesis of large structures with a minimum of effort. However, the self-assembly process is sometimes accompanied by an uncertainty halo, due to unpredictable interactions among metal centers and ligands, especially when weak forces (e.g., hydrogen bonding, π - π interactions) and/or solvents, such as water, are involved [3]. Crystal engineering refers to the construction of crystal structures from organic and metal-organic compounds using design principles that come from an understanding of the intermolecular interactions in the molecular solids [4]. Also, supramolecular frameworks based on metal centers and organic ligands have gained interest recently, due to their

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11243-016-0090-z) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Víctor Sánchez-Mendieta
vsanchezm@uaemex.mx

✉ Roberto Escudero
escu@unam.mx

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón y Paseo Tollocan, Toluca, Estado de México 50120, Mexico

² Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Ixtlahuaca Km. 14.5, Tlaxaloya, Toluca, Estado de México, Mexico

³ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Mexico, Distrito Federal 04510, Mexico

fascinating structural diversity and their potential applications in catalysis, sensing, porosity and nonlinear optics [5]. Among the most used bridging ligands for transition metals are the dicarboxylates [6]. In particular, the fumarato (fum) ligand has been extensively used for the formation of complexes [7] and coordination polymers [8]. We selected this ionic bridging ligand due to its simple chemical structure and its dual chemical functionality, which allows for the generation of complexes or polymers, depending on its coordination modes. The use of 2,2'-bipyridine as an ancillary ligand had become relevant in our previous studies on complexes [9] and coordination polymers [10] of transition metals. Previous reports deal mainly with structural studies of coordination polymers formed by the reaction of Mn(II) salts with fum as a bridging ligand and 2,2'-bipyridine [11], and the related 1,10-phenanthroline [12], as co-ligands. Magnetism studies were, however, not reported for those compounds. Thus, we decided to continue with one of the most studied nitrogen donor ligands [13], but varying its alkyl substituent, in order to verify the influence of steric properties of the co-ligand on the dimensionalities and crystalline structures of the resulting coordination polymers. So far, very few articles have been published on the use of different di-alkyl-2,2'-bipyridines as ancillary ligands, either in transition metal complexes [14] or coordination polymers [15, 16], and none of them have focused on the influence of steric effects on the structures and, consequently, their properties.

Herein, we describe the synthesis, crystalline molecular and supramolecular structures, thermal analyses and magnetic properties of two coordination polymers of Mn(II), **1** and **2**, bearing fum as a bridging ligand and two different dimethyl-2,2'-bipyridines as ancillary ligands.

Experimental

All chemicals were of analytical grade, purchased commercially (Aldrich) and used without further purification. All syntheses were carried out under aerobic and ambient conditions. Elemental analyses for C, H and N were obtained by standard methods using a Vario Micro-Cube analyzer. IR spectra of the complexes were determined as KBr disks on an Avatar 360 FT-IR Nicolet spectrophotometer from 4000 to 400 cm^{-1} . Thermogravimetric analyses were performed on a TA Instruments analyzer, under N_2 atmosphere, at a heating rate of 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$, from 20 to 800 $^\circ\text{C}$. Magnetic characteristics of the complexes were determined with a MPMS Quantum Design magnetometer, with measurements performed at zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) from 2 to 300 K and decreasing. The applied magnetic field was 100 Oe, and

diamagnetic corrections were estimated using Pascal's constants as $-250 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Synthesis of $\{\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**1**)

A solution of 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (0.0921 g; 0.5 mmol) in methanol (60 ml) was added to an aqueous solution (30 ml) of sodium fumarate (0.0800 g; 0.5 mmol), while stirring. A solution of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0989 g; 0.5 mmol) in de-ionized water (30 ml) was added. A translucent yellow solution was obtained. After 4 days, small yellow crystals were obtained; these were filtered out, washed with a 50:50 deionized water–methanol mixture and air-dried. Yield: 76 % based on metal precursor. Anal. calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{MnN}_2\text{O}_6$ (FW = 389.16): C, 49.35; H, 4.62; N, 7.19 %. Found: C, 48.91; H, 4.60; N, 7.09 %. IR (cm^{-1}): 3225 (vs, br), 2910 (s), 1960 (w), 1900 (w), 1830 (w), 1701 (w), 1545 (s), 1480 (s, sh), 1365 (s), 1242 (m), 1200 (m), 1160 (m), 1040 (m), 1003 (w), 730 (w), 675 (s, sh), 580 (s, sh), 470 (m), 413 (m).

Synthesis of $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**)

A solution of fumaric acid (0.0348 g; 0.3 mmol) in methanol (5 ml) was added to an aqueous solution (5 ml) of sodium hydroxide (0.0240 g; 0.6 mmol), while stirring. Then, a solution of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0593 g; 0.3 mmol) in deionized water (5 ml) was added, under constant stirring. Finally, a solution of 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (0.0552 g; 0.3 mmol) in methanol (5 ml) was added. A translucent yellow solution was obtained. After six days, the yellow crystals so obtained were filtered out, washed with a 50:50 deionized water–methanol mixture and air-dried. Yield: 42 % based on metal precursor. Anal. calc. for $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Mn}_2\text{N}_4\text{O}_{11}$ (FW = 724.48): C, 53.05; H, 4.17; N, 7.73 %. Found: C, 52.86; H, 4.29; N, 7.68 %. IR (cm^{-1}): 3630 (s), 3500 (s, br), 3080 (m), 3060 (s), 2960 (m), 2920 (m), 1960 (m), 1940 (m), 1880 (w), 1820 (w), 1600 (vs), 1550 (vs), 1480 (s), 1390 (s), 1300 (m), 1240 (m), 1210 (m), 1130 (w), 1010 (s), 980 (m), 918 (s), 833 (s), 802 (s), 706 (m), 690 (vs, sh), 660 (s), 586 (s), 548 (m), 513 (m), 424 (w).

Crystal structure determination and refinement

Crystallographic data for both complexes were collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD detector using $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Incoatec I μ S microsource) at 100 K [17]. The crystals were coated with hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop and immediately mounted in the cold nitrogen stream (100 K) of the diffractometer. The structures were solved by direct methods (SHELXS-97)

and refined by full-matrix least-squares on F^2 [18] using the *shelXLc* GUI [19]. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions. The hydrogen atoms from H₂O moieties were localized from the difference electron density map, and their positions were refined with U_{180} tied to the parent atom with distance restraints. The water molecule of crystallization in **2** was disordered over two sets of positions. The disordered hydrogens were refined using distance restraints (DFIX). The crystallographic data and refinement details for both polymers are summarized in Table 1. Selected bond lengths and angles for **1** and **2** are listed in Tables 2 and 3, respectively.

Results and discussion

Synthesis and structures

Using a very simple methodology of self-assembling solution reactions, equivalent amounts of sodium fumarate,

MnCl₂ and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5dmb) or 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4dmb) were mixed in water-methanol solutions under ambient conditions. Slow evaporation of solvents yielded light yellow crystals of complexes **1** and **2**. These crystals are insoluble in common solvents and appear to be air and moisture stable.

The IR spectra of both complexes show the typical bands (*vide supra*) expected for carboxylate ligands coordinated to Mn(II) (11, 12). The main variances may come from the different coordination modes acquired by the fum ligands in these complexes. In **1**, the asymmetric carboxylate stretch occurs at 1545 cm⁻¹ along with the symmetric stretch at 1480 cm⁻¹, and the separation of the two bands is as expected for the monodentate coordination form. The IR spectrum of complex **2** shows two sets of asymmetric stretches for the carboxylate moiety at 1660 and 1550 cm⁻¹, with the corresponding symmetric stretches at 1480 and 1390 cm⁻¹. The differences between asymmetric and symmetric stretch for the carboxylate ion ($\Delta\nu_{\text{COO}^-}$) are 180 and 160 cm⁻¹, respectively. These bands

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for **1** and **2**

	1	2
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₈ MnN ₂ O ₆	C ₃₂ H ₃₀ Mn ₂ N ₄ O ₉
Formula weight	389.26	724.48
Temperature (K)	100(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	Cc
<i>a</i> (Å)	7.0116(2)	7.8917(3)
<i>b</i> (Å)	17.3753(4)	20.1889(7)
<i>c</i> (Å)	13.7100(3)	19.8231(7)
α (°)	90	90
β (°)	97.8556(5)	98.1991(6)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1654.60(7)	3126.0(2)
<i>Z</i>	4	4
D_{calc} (Mg/m ³)	1.563	1.539
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.834	0.870
<i>F</i> (000)	804	1488
Crystal size (mm ³)	0.216 × 0.203 × 0.168	0.349 × 0.193 × 0.162
Theta range for data collection (°)	2.344–26.021	2.017–25.349
Index ranges	−8 ≤ <i>h</i> ≤ 8, 21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, −16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	−9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, −24 ≤ <i>k</i> ≤ 24, −23 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Reflections collected	11,994	28,301
Independent reflections	1623 [<i>R</i> (int) = 0.0235]	5730 [<i>R</i> (int) = 0.0200]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	1623/94/158	5730/23/453
Goodness-of-fit on F^2	1.068	1.065
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0197, <i>wR</i> 2 = 0.0509	<i>R</i> 1 = 0.0216, <i>wR</i> 2 = 0.0609
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> 1 = 0.0202, <i>wR</i> 2 = 0.0513	<i>R</i> 1 = 0.0218, <i>wR</i> 2 = 0.0610
Largest diff. peak and hole e (Å ⁻³)	0.292 and −0.235	0.458 and −0.202

Table 2 Selected bond distances (Å) and angles (°) for **1**

Bond lengths (Å)				
Mn(1)–O(1)#1	2.161(5)	Mn(1)–O(3)#1	2.1665(9)	
Mn(1)–O(1)	2.161(5)	Mn(1)–N(1)	2.2818(10)	
Mn(1)–O(1A)	2.163(5)	Mn(1)–N(1)#1	2.2818(10)	
Mn(1)–O(1A)#1	2.163(5)			
Mn(1)–O(3)	2.1665(9)			
Angles (°)				
O(1)#1–Mn(1)–O(1)	163.2(10)	O(1)–Mn(1)–N(1)	103.4(4)	
O(1A)–Mn(1)–O(1A)#1	167.0(10)	O(1A)–Mn(1)–N(1)	98.3(4)	
O(1)#1–Mn(1)–O(3)	85.8(5)	O(1A)#1–Mn(1)–N(1)	92.2(5)	
O(1)–Mn(1)–O(3)	83.5(3)	O(3)–Mn(1)–N(1)	164.20(4)	
O(1A)–Mn(1)–O(3)	89.3(4)	O(3)#1–Mn(1)–N(1)	94.05(4)	
O(1A)#1–Mn(1)–O(3)	82.4(5)	O(1)#1–Mn(1)–N(1)#1	103.4(4)	
O(1)#1–Mn(1)–O(3)#1	83.5(3)	O(1)–Mn(1)–N(1)#1	90.3(5)	
O(1)–Mn(1)–O(3)#1	85.8(5)	O(1A)–Mn(1)–N(1)#1	92.2(5)	
O(1A)–Mn(1)–O(3)#1	82.4(5)	O(1A)#1–Mn(1)–N(1)#1	98.3(4)	
O(1A)#1–Mn(1)–O(3)#1	89.3(4)	O(3)–Mn(1)–N(1)#1	94.05(4)	
O(3)–Mn(1)–O(3)#1	100.69(5)	O(3)#1–Mn(1)–N(1)#1	164.20(4)	
O(1)#1–Mn(1)–N(1)	90.3(5)	N(1)–Mn(1)–N(1)#1	71.97(5)	
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(3)–H(3A)...O(2A)	0.852(13)	2.018(9)	2.7158(19)	138.6(16)
O(3)–H(3A)...O(2A)#3	0.852(13)	1.845(16)	2.6536(19)	158.0(15)
O(3)–H(3B)...O(2)#1	0.811(15)	2.106(19)	2.7275(19)	133(2)
O(3)–H(3B)...O(2)#4	0.811(15)	1.902(16)	2.6879(19)	163(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms

#1: $-x + 1, y, -z + 3/2$; #2: $-x, -y + 1, -z + 1$; #3: $-x, y, -z + 3/2$; #4: $x, -y + 1, z + 1/2$

can be assigned to the bidentate chelate and bidentate bridging coordination modes of the fum ligand in **2**. $\{Mn(fum)(5dmb)(H_2O)_2\}_n$ (**1**) crystallizes in a monoclinic system with $C2/c$ space group and forms an infinite one-dimensional (1D) coordination polymer (Fig. 1). The repeat molecular unit contains one Mn center, one fum ligand, one 5dmb co-ligand and two coordinated water ligands. The coordination environment of the Mn is shown in Fig. 1a; the metal is six-coordinated and surrounded by four oxygen atoms from two different fum ligands and the two water ligands, plus two nitrogen atoms from one 5dmb ligand. The Mn has a distorted octahedral configuration. The Mn–O bond lengths range from 2.161(5) to 2.1665(9) Å, while the Mn–N distance is 2.2818(10) Å, these values are comparable to those found on similar Mn(II) compounds [20–22]. In complex **1**, a 1D zig-zag chain is formed due to the monodentate $\eta^1:\eta^0$ coordination mode of fum, together with the *trans* configuration of its carboxylate groups, thus bridging the Mn ions (Fig. 1b). The Mn...Mn distance in the 1D chain is 9.885 Å.

Intermolecular hydrogen-bonding interactions assemble complex **1** into a 2D supramolecular array (Fig. 2). These

interactions are promoted by the presence of the aqua ligand and the non-coordinated oxygen atom of the fum carboxylate. This is shown in Fig. 2, where the main O–H...O interactions involve the O–H moiety (O3) of the aqua ligand with each oxygen atom (O2) of the non-coordinated side of one fum ligand, in an intramolecular hydrogen bond. Furthermore, each water ligand generates a double hydrogen bridge; the one described above and another with one fum oxygen atom (O3) coordinated to Mn(II) of a neighboring 1D polymeric chain (intermolecular hydrogen bonding). In this way, an extended 2D supramolecular array is generated (Fig. 2 and Fig. S1, supplementary data), in which the intermolecular shortest Mn...Mn distance is 7.012 Å. In addition, the crystalline lattice of **1** includes interchain π – π stacking interactions from the pyridine rings of the 5dmb ligand, with distances of 3.999 and 4.860 Å.

$\{[Mn_2(fum)_2(4dmb)_2]\cdot H_2O\}_n$ (**2**) crystallizes in a monoclinic system with Cc space group and forms an infinite two-dimensional (2D) coordination polymer. The molecular structure of **2** consists of two crystallographic independent Mn^{2+} centers, two fum ligands, two 4dmb ligands and one guest H_2O molecule (Fig. 3). Both Mn atoms are six-

Table 3 Selected bond distances (Å) and angles (°) for **2**

Bond lengths (Å)				
Mn(1)–O(4)#1	2.111(2)	Mn(2)–O(2)#3	2.084(2)	
Mn(1)–O(1)	2.111(2)	Mn(2)–O(3)	2.106(2)	
Mn(1)–O(7)#2	2.232(2)	Mn(2)–O(5)	2.236(2)	
Mn(1)–N(2)	2.253(3)	Mn(2)–N(3)	2.240(3)	
Mn(1)–N(1)	2.264(3)	Mn(2)–N(4)	2.265(3)	
Mn(1)–O(8)#2	2.315(2)	Mn(2)–O(6)	2.317(2)	
Mn(1)–C(33)#2	2.599(3)	Mn(2)–C(29)	2.607(3)	
Angles (°)				
O(4)#1–Mn(1)–O(1)	99.90(9)	O(2)#3–Mn(2)–O(5)	102.25(9)	
O(4)#1–Mn(1)–O(7)#2	94.81(9)	O(3)–Mn(2)–O(5)	97.65(9)	
O(1)–Mn(1)–O(7)#2	94.49(8)	O(2)#3–Mn(2)–N(3)	88.57(9)	
O(4)#1–Mn(1)–N(2)	170.45(10)	O(3)–Mn(2)–N(3)	104.90(9)	
O(1)–Mn(1)–N(2)	86.75(9)	O(5)–Mn(2)–N(3)	152.11(9)	
O(7)#2–Mn(1)–N(2)	91.47(9)	O(2)#3–Mn(2)–N(4)	160.35(10)	
O(4)#1–Mn(1)–N(1)	99.11(9)	O(3)–Mn(2)–N(4)	85.85(9)	
O(1)–Mn(1)–N(1)	107.86(9)	O(5)–Mn(2)–N(4)	93.71(9)	
O(7)#2–Mn(1)–N(1)	151.03(9)	N(3)–Mn(2)–N(4)	72.11(9)	
N(2)–Mn(1)–N(1)	72.17(9)	O(2)#3–Mn(2)–O(6)	93.66(9)	
O(4)#1–Mn(1)–O(8)#2	90.29(8)	O(3)–Mn(2)–O(6)	153.31(8)	
O(1)–Mn(1)–O(8)#2	151.69(8)	O(5)–Mn(2)–O(6)	58.06(8)	
O(7)#2–Mn(1)–O(8)#2	58.14(8)	N(3)–Mn(2)–O(6)	96.05(9)	
N(2)–Mn(1)–O(8)#2	86.91(9)	N(4)–Mn(2)–O(6)	85.04(9)	
N(1)–Mn(1)–O(8)#2	96.34(9)	O(2)#3–Mn(2)–C(29)	99.91(9)	
O(4)#1–Mn(1)–C(33)#2	93.08(9)	O(3)–Mn(2)–C(29)	126.00(9)	
O(1)–Mn(1)–C(33)#2	123.34(9)	O(5)–Mn(2)–C(29)	29.34(9)	
O(7)#2–Mn(1)–C(33)#2	29.18(9)	N(3)–Mn(2)–C(29)	123.95(10)	
N(2)–Mn(1)–C(33)#2	88.88(9)	N(4)–Mn(2)–C(29)	88.37(9)	
N(1)–Mn(1)–C(33)#2	124.15(9)	O(6)–Mn(2)–C(29)	28.75(9)	
O(8)#2–Mn(1)–C(33)#2	28.96(9)			
O(2)#3–Mn(2)–O(3)	103.07(9)			
D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(9)–H(9A)...O(5)	0.828(14)	2.21(2)	3.027(5)	167(5)
O(9)–H(9B)...O(4)	0.831(16)	2.49(2)	3.271(5)	158(5)
O(9A)–H(9C)...O(5)	0.891(19)	2.03(3)	2.857(10)	153(6)
O(9B)–H(9E)...O(4)	0.96(3)	2.03(3)	2.878(10)	147(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms

#1: $x + 1, y, z$; #2: $x + 2, -y + 1, z + \frac{1}{2}$; #3: $x - 1, y, z$; #4: $x - 2, -y + 1, z - 1/2$

coordinated, being surrounded by four oxygen atoms from three different fum ligands and two nitrogen atoms from one 4dmb co-ligand in a distorted octahedral configuration. The Mn–O bond lengths vary from 2.084(2) to 2.315(2) Å, while the Mn–N distances range from 2.240(3) to 2.265(3) Å, comparable values to those found in related Mn(II) complexes [16, 23–25]. The fum ligand assumes a μ_4 coordination mode, in which two carboxylate groups show μ_2 - η^1 : η^1 bidentate coordination. The carboxylate moieties of the fum ligands alternately bridge adjacent

Mn(II) centers in a *syn-syn* configuration, generating dinuclear units in a 1D chain motif. In these units, the Mn...Mn shortest separation is 4.561 Å. These dinuclear units are further linked by another fum ligand in a bridging η^1 : η^1 bidentate fashion, giving double-ion rows (Fig. S2, supplementary data). These two different coordination modes of the fum ligands give rise to a distinctive 2D wrinkle-sheet array (Fig. S3, supplementary data). The crystalline lattice of **2** also shows interlayer π - π stacking interactions from the pyridine rings of the 4dmb ligands, with distances

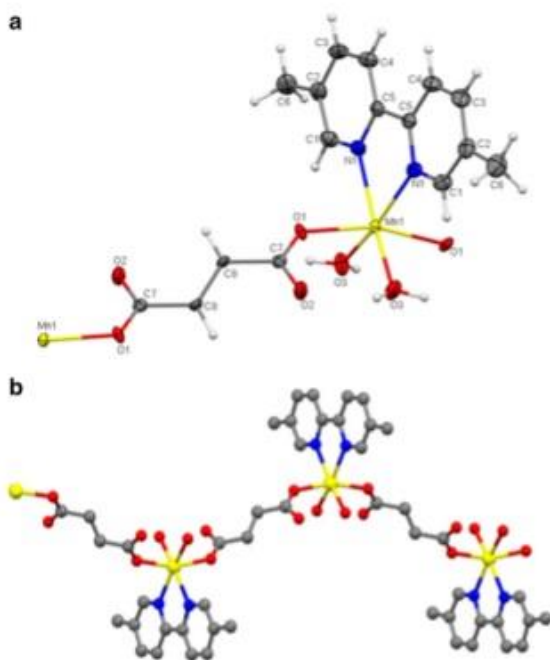


Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (**1**) (ellipsoids shown at 60 % probability) (**a**); 1D zig-zag polymer chain of **1**, looking almost down *c* axis; hydrogens omitted for clarity (**b**)

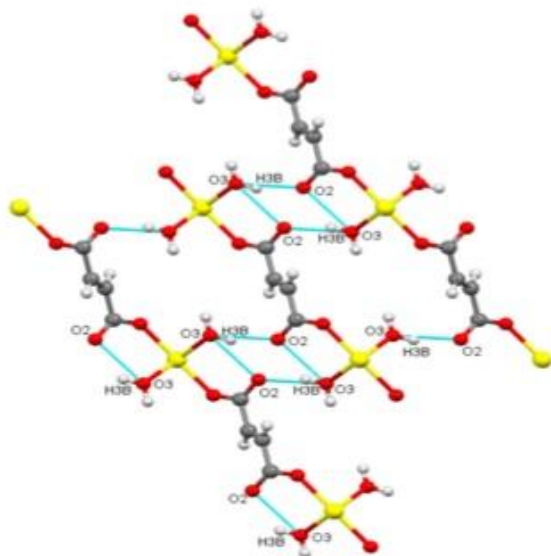


Fig. 2 Hydrogen bonding main connections in **1**, view looking down *b* axis; 5dmb ligand is omitted for clarity

ranging from 3.649 to 5.803 Å. A water molecule of crystallization in the unit cell occupies three different positions, very near to each other. This disordered water molecule has

hydrogen bonding interactions with the oxygen atoms (O4 and O5) of the coordinated carboxylates.

The three diverse coordination modes of the fum ligands, specifically $\eta^1:\eta^0$, $\eta^1:\eta^1$ and $\mu_2-\eta^1:\eta^1$, occurring in polymers **1** and **2**, respectively, seem to be promoted by the different dmb co-ligands in the two complexes. In complex **1**, the steric hindrance of the 5dmb ancillary ligand probably precludes further coordination of the oxygen atoms from the fum ligand to additional Mn centers, resulting in a 1D polymer, which by the virtue of a water ligand, is assembled into a stable 2D supramolecular structure by hydrogen bonds. In complex **2**, the 4dmb co-ligand has a less hindered structure, allowing the fum carboxylates to coordinate further with Mn. Interestingly, the coordination spheres and supramolecular structures of **1** and **2** contrast with those previously obtained for similar polymers assembled from fum and 2,2'-bipyridine (bipy) as co-ligands. Devereux et al. [12] obtained a 1D polymer in which the fum ligands connect seven coordinate Mn(II) centers, which are bonded to a bipy, two bidentate carboxylates and one aqua ligand, generating the polymer $[\text{Mn}(\text{fum})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Similar to **1**, this polymer has also a 2D supramolecular array due to hydrogen bonds. The lower coordination numbers obtained for **1** and **2**, where dimethyl-2,2'-bipyridines have been employed, compared to $[\text{Mn}(\text{fum})(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})]_n$, indicate that in such coordination polymers the steric hindrance of the alkyl group influences the coordination sphere of the metal, and consequently, the structural dimensionality of the polymer.

Thermogravimetric analyses

To examine the thermal stabilities of the crystalline polymers, thermal analyses were performed for complexes **1** and **2** between 20 and 800 °C (Fig. 4). Both complexes show three main stages of decomposition. The first major weight loss (10.0 %) for **1** occurs between 120 and 160 °C; the second, with a weight loss of 46.0 % of the initial weight, takes place approximately between 258 and 325 °C. The final weight loss (20.3 %) occurs around 390–430 °C, after which only 18 % of the initial sample weight remains at 800 °C. Similarly, for complex **2**, the first weight loss (~2.6 %) appears between 97 and 252 °C, and the second, with a weight loss of 48.4 %, occurs between 275 and 386 °C. The final loss (~20 %) occurs from 390 to 445 °C, leaving around 27 % of the initial sample weight at 800 °C. In both complexes, the first decomposition stage can be ascribed to the loss of water; however, for complex **1**, two coordinated water ligands are lost, while for complex **2**, only one crystallization water molecule is lost. The other stages can be attributed to the combined weight loss of the fum ligand (calcd. 29.3 % for **1** and 31.5 % for **2**), and the 5dbpy (calcd. 47.3 %) and the

Fig. 3 Molecular structure of $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) (ellipsoids shown at 60 % probability)

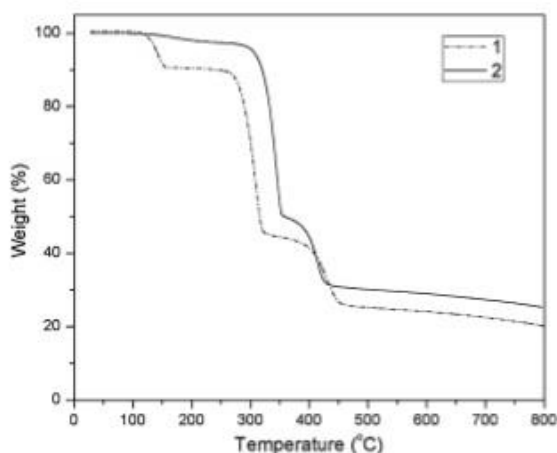
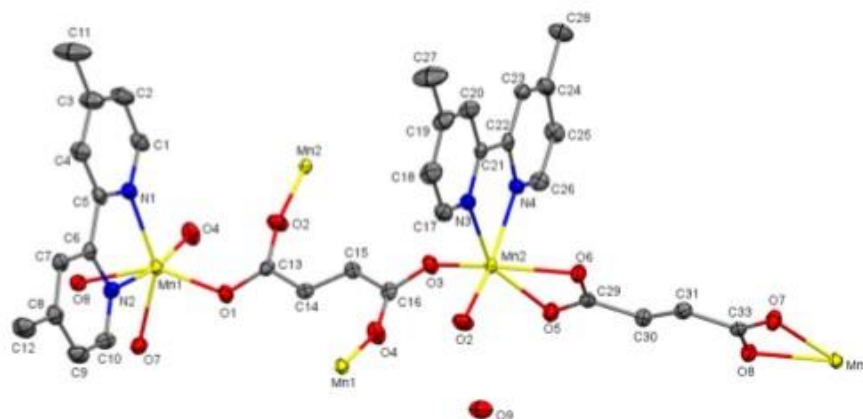


Fig. 4 TGA plots for polymers **1** and **2**

4dmb (calcd. 50.9 %) co-ligands, respectively. The residual material, at 800 °C, for both complexes, approximates to residual MnO (calcd. 18.2 % for **1** and 19.6 % for **2**). It is evident that due to their different structural characteristics, polymer **2** has superior thermal stability compared to **1** (Fig. 4).

Magnetic properties

DC magnetic susceptibility, χ , was determined for the complexes at zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) modes, from 2–300 K and decreasing, in an applied field of 1000 Oe. The values of χT at room temperature are 4.14 and 8.85 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ for **1** and **2**, respectively, which are close to those expected for one (4.37 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) and two (8.75 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$) magnetically isolated Mn^{2+} ($S = 5/2$). However, on lowering the temperature, the χT value of complex **1** remains almost constant

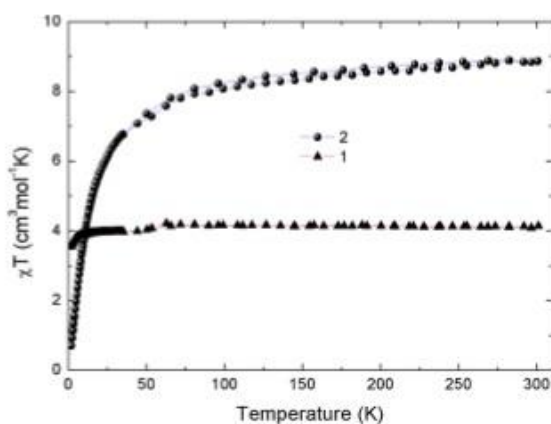


Fig. 5 χT versus T plots for **1** and **2**

(Fig. 5) and is only slightly diminished at very low temperature, showing that this compound behaves as a paramagnetic system. In contrast to this behavior, the χT value of complex **2** first decreases slowly and then rapidly, as the temperature is lowered, until reaching a value of 0.69 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ at 2 K (Fig. 5). This behavior implies that antiferromagnetic interactions are present in complex **2**. For complex **1**, χ and χ^{-1} experimental values as a function of T were fitted to the Curie–Weiss law (Fig. 6), confirming its purely paramagnetic behavior.

Because of the presence of dinuclear Mn(II) clusters along the 2D polymer structure in **2** (Fig. S3, supplementary data), and considering the plot of χ versus T , where the susceptibility exhibits a maximum at 5.97 K (T_N) after which the χ value starts to decrease, we believed that this compound would present antiferromagnetic interactions within the dimeric Mn(II) unit. Therefore, the experimental data were analyzed using the Bleaney–Bowers Eq. (1) [26] for a coupled $S = 5/2$ dimeric unit.

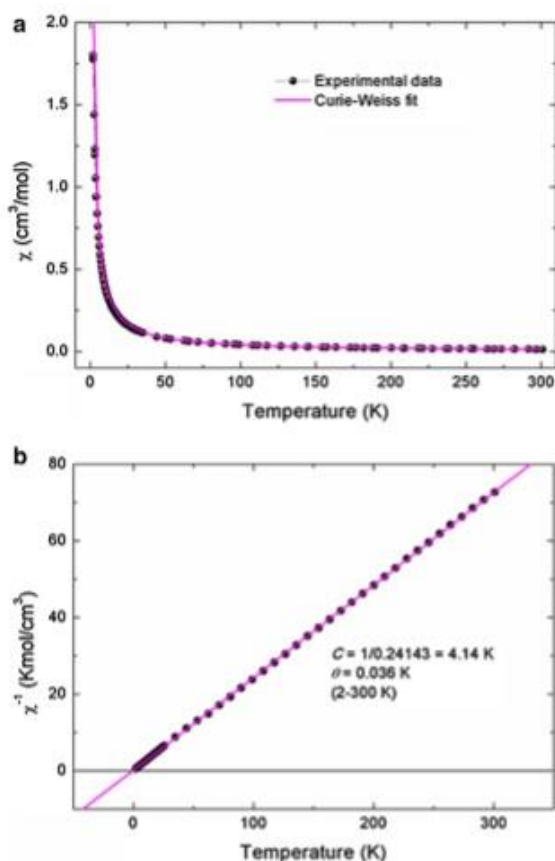


Fig. 6 χ versus T plot (a) and χ^{-1} versus T plot (b) for **1**

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

where θ is the Curie–Weiss temperature and J is the magnetic spin exchange interaction according to the Hamiltonian interaction: $H = -2J(S_1 \cdots S_2)$, between two Mn magnetic moments in the dimeric unit. The second term in Eq. (1) refers to the non-interacting paramagnetic species, with the factor ρ as the molar fraction of these paramagnetic moments; k_B is the Boltzmann constant, N_A is the Avogadro number and μ_B the Bohr magneton. The best fit of the experimental data was obtained with $J/k_B = -3.64$ K, $g = 2.27$, $\theta = -12.8$ K and $\rho = 6.3$ % (Fig. 7a). Thus, the Bleaney–Bowers equation describes very well the experimental results, confirming the antiferromagnetic interaction between paired Mn(II) centers. This model has been applied for coordination polymers having similar dinuclear units to those in complex **2** [27]. Figure 7b shows the result of the fitting with the Curie–Weiss law. The Curie–Weiss plot for **2** gave constants: $C = 9.26$ cm³ K mol⁻¹, $\theta = -15.22$ K, thus validating, the weak antiferromagnetic exchange occurring between

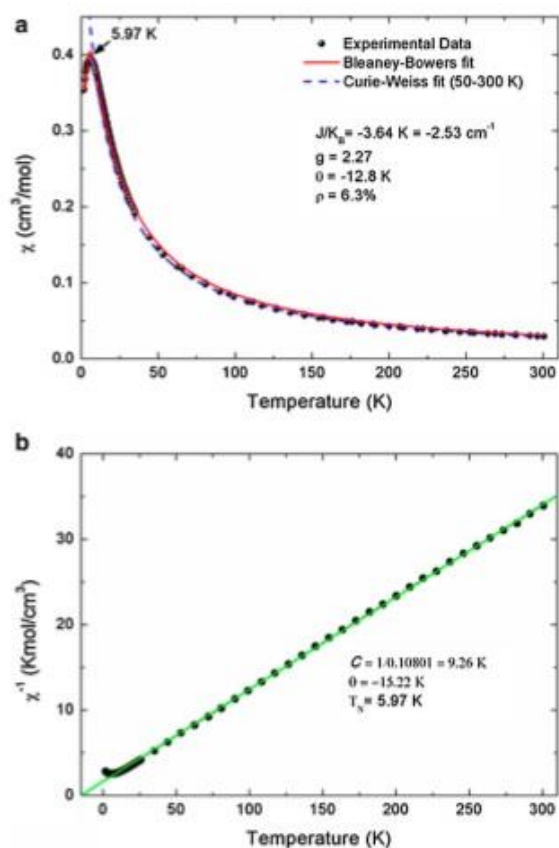


Fig. 7 χ versus T plot (a) and χ^{-1} versus T plot (b) for **2**

Mn(II) ions in the dinuclear units of **2**. Comparable J values have been obtained for other similar weak antiferromagnetic systems [28]. Overall, the magnetic behavior of **2** agrees very well with a weak antiferromagnetic intramolecular interaction between Mn(II) ions, which has usually been found for the *syn-syn*, equatorial–equatorial arrangement in carboxylate bridged metal centers in analogous dinuclear units [20]. The observed magnetic behaviors are in very good concordance with the Mn \cdots Mn distances found in **1** and **2**. Polymer **2** exhibits the shortest distance between ions (4.561 Å); therefore, it exhibits magnetic interactions. Conversely, magnetic exchange was not found in **1**, where the metal ion distances vary from 7.012 to 9.885 Å.

Conclusion

We have reported the synthesis and characterization of two Mn coordination polymers with fumarato and two different dimethyl-2,2'-bipyridine co-ligands. In **1**, the bridging fumarato ligand coordinates as $\eta^1:\eta^0$, yielding a 1D polymer; while

in **2**, *fum* can be found in $\eta^1:\eta^1$ and $\mu_2-\eta^1:\eta^1$ modes, generating a 2D structure. The origin of these dissimilar structures is attributed to the differing steric requirements of the dimethyl-2,2'-bipyridine ancillary ligands. Reduced steric hindrance leads to higher structural dimensionality, as in the 2D polymer **2**. The structural differences of the complexes **1** and **2** are also reflected in their thermal and magnetic properties. Thus, polymer **1** exhibits only a paramagnetic behavior, while the negative values obtained for *J* and θ_{C-W} are indicative of intra-dimer Mn(II) weak antiferromagnetic interactions in polymer **2**.

Supplementary data

CCDC-993491 and 995619 contain supplementary crystallographic data for **1** and **2**, respectively. 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].

Acknowledgments Authors are indebted to Dr. Diego Martínez-Otero (CCIQS UAEM-UNAM) and M. en C. Alejandra Nuñez (CCIQS UAEM-UNAM) for single-crystal X-ray diffraction and elemental analyses, respectively. Funding for this work was provided by Universidad Autónoma del Estado de México. This work was also supported by CONACyT project 129293, DGAPA-UNAM 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.

References

- Robson R (2008) Dalton Trans 5113
- Dua M, Li C-P, Liub C-S, Fang S-M (2013) Coord Chem Rev 257:1282
- Das D, Banerjee R, Mondal R, Howard JAK, Boese R, Desiraju GR (2006) Chem Commun 555
- Desiraju GR, Vittal JJ, Ramanan A (2011) Crystal engineering—a text book. IISc Press and World Scientific, Singapore
- Zhou XH, Li L, Li HH, Li A, Yang T, Huang W (2013) Dalton Trans 42:12403
- Curiel D, Más-Montoya M, Sánchez G (2014) Coord Chem Rev 284:19
- Shi Z, Zhang L, Gao S, Yang G, Hua J, Gao L, Feng S (2000) Inorg Chem 39:1990
- Bora SJ, Das BK (2012) J Solid State Chem 192:93
- Télez-López A, Jaramillo-García J, Martínez-Domínguez R, Morales-Luckie RA, Camacho-López MA, Escudero R, Sánchez-Mendieta V (2015) Polyhedron 100:373
- Patrick BO, Reiff WM, Sanchez V, Storr A, Thompson RC (2004) Inorg Chem 43:2330
- Zheng YQ, Lin JL, Chen BY (2003) J Mol Struct 646:151
- Devereux M, McCann M, Leon V, Geraghty M, McKee V, Wikaira J (2000) Polyhedron 19:1205
- Hancock RD (2013) Chem Soc Rev 42:1500
- Alizadeh R, Amani V (2016) Inorg Chim Acta 443:151
- Lopes LB, Corrêa CC, Guedes GP, Vaz MGF, Diniz R, Machado FC (2013) Polyhedron 50:16
- Zhang GM, Li Y, Zou XZ, Zhang JA, Gu JZ, Kirillov AM (2016) Transition Met Chem 41:153
- APEX 2 software suite (2012) Bruker AXS Inc., Madison
- Sheldrick GM, SHELX (2008) Acta Crystallogr Sect A 64:112
- Hübschle CB, Sheldrick GM, Dittrich B, ShelXle (2011) Appl Cryst 44:1281
- Wang CC, Gao F, Guo XX, Jing H-P, Wang P, Gao SJ (2016) Trans Met Chem 41:375
- Manna SC, Zanfranco E, Drew MGB, Ribas J, Chaudhuri NR (2006) Eur J Inorg Chem 481
- Jin S, Chen W (2007) Inorg Chim Acta 360:3756
- Gu JZ, Kirillov AM, Wu J, Lv DY, Tang Y, Wu JC (2013) Cryst Eng Comm 15:10287
- Gu JZ, Gao ZQ, Tang Y (2012) Cryst Growth Des 12:3312
- Zhao Y, Chang XH, Liu GZ, Ma LF, Wang LY (2015) Cryst Growth Des 15:966
- Bleaney B, Bowers KD (1952) Proc Roy Soc (London) Ser A 214:451
- Dey SK, Hazra M, Thompson LK, Patra A (2016) Inorg Chim Acta 443:224
- Lou Y, Wang J, Tao Y, Chen J, Mishimab A, Ohba M (2014) Dalton Trans 43:8508

4.2 Artículo enviado.

TMCH-D-17-00118 - Submission Notification to co-author



Transition Metal Chemistry (TMCH) <em@editorialmanager.com>



Responder | v

mié 05/04, 10:20 p.m.

Usted v

Body:

Re: "2D copper coordination polymer built on fumarato and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structure and magnetic properties"

Full author list: Antonio Téllez-López; Victor Sanchez-Mendieta; Jonathan Jaramillo-García; Luis David Rosales-Vázquez; Raúl Alberto Morales-Luckie; Ivan García-Orozco; Roberto Escudero; Francisco Morales-Leal

Dear Mr Téllez-López,

We have received the submission entitled: "2D copper coordination polymer built on fumarato and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structure and magnetic properties" for possible publication in Transition Metal Chemistry, and you are listed as one of the co-authors.

The manuscript has been submitted to the journal by Dr. Dr. Victor Sanchez-Mendieta who will be able to track the status of the paper through his/her login.

If you have any objections, please contact the editorial office as soon as possible. If we do not hear back from you, we will assume you agree with your co-authorship.

Thank you very much.

With kind regards,

Springer Journals Editorial Office
Transition Metal Chemistry

Transition Metal Chemistry

2D copper coordination polymer built on fumarato and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structure and magnetic properties

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	
Full Title:	2D copper coordination polymer built on fumarato and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine: synthesis, crystal structure and magnetic properties
Article Type:	Research Article
Keywords:	Copper coordination polymers; Fumarato; Di-alkyl-2,2'-Bipyridine; Antiferromagnetism.
Corresponding Author:	Victor Sanchez-Mendieta Universidad Autónoma del Estado de México Facultad de Química Toluca, Mexico MEXICO
Corresponding Author Secondary Information:	
Corresponding Author's Institution:	Universidad Autónoma del Estado de México Facultad de Química
Corresponding Author's Secondary Institution:	
First Author:	Antonio Téllez-López
First Author Secondary Information:	
Order of Authors:	Antonio Téllez-López Victor Sanchez-Mendieta Jonathan Jaramillo-García Luis David Rosales-Vázquez Raúl Alberto Morales-Luckie Ivan Garcia-Orozco Roberto Escudero Francisco Morales-Leal
Order of Authors Secondary Information:	
Funding Information:	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (129293) Dr Roberto Escudero
Abstract:	Poly[Cu(fum)(dmb)]·H ₂ O (1) (fum = fumarato; dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) was obtained by a self-assembly solution reaction, at ambient conditions, and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal diffraction. 1 crystallizes in a triclinic system with a P-1 space group and forms a two-dimensional (2D) array. The Cu(II) centers are five-coordinated with a distorted square pyramidal configuration. Structural characteristics of this Cu coordination polymer can be explained by the presence of two different coordination modes in the fumarato ligand: μ - η 1: η 0 and μ 2- η 2: η 0, both in a bridging mono-dentate manner, the latter generating distinctive rhombic-dinuclear units. The thermal stability of 1 has also been analyzed. Magnetic measurements revealed that this polymer exhibits weak antiferromagnetic ordering.

**2D copper coordination polymer built on fumarato and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine:
synthesis, crystal structure and magnetic properties**

Antonio Téllez-López,¹ Víctor Sánchez-Mendieta,^{1,2*} Jonathan Jaramillo-García,¹ Luis D. Rosales-Vázquez,¹ Raúl A. Morales-Luckie,² Iván García-Orozco,² Roberto Escudero,³ and Francisco Morales-Leal³

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

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

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

*Author to whom correspondence should be addressed: vsanchezm@uaemex.mx (V. Sanchez-Mendieta).

Abstract

Poly[Cu(fum)(dmb)]·H₂O (**1**) (fum = fumarato; dmb = 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine) was obtained by a self-assembly solution reaction, at ambient conditions, and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray single crystal diffraction. **1** crystallizes in a triclinic system with a *P-1* space group and forms a two-dimensional (2D) array. The Cu(II) centers are five-coordinated with a distorted square pyramidal configuration. Structural characteristics of this Cu coordination polymer can be explained by the presence of two different coordination modes in the fumarato ligand: $\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^0$ and $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^0$, both in a bridging mono-dentate manner, the latter generating distinctive rhombic-dinuclear units. The thermal stability of **1** has also been analyzed. Magnetic measurements revealed that this polymer exhibits weak antiferromagnetic ordering.

Keywords: Copper coordination polymers; Fumarato; Di-alkyl-2,2'-Bipyridine; Antiferromagnetism.

Introduction

The study of coordination polymers continues being attractive not only because of the great variety of ligands or by the plethora of chemical structures that can be achieved throughout the different synthetic methodologies, but also due to the different intrinsic physicochemical properties that these compounds can possess, such as catalytic, magnetic and luminescent

properties [1-3]. Several strategies have been developed to synthesize bivalent-transition metal mixed ligands coordination polymers containing nitrogen and oxygen donor ligands [4]. Perhaps the easiest method to prepare a coordination polymer is still the self-assembly reaction, which, normally, can be carried out at ambient conditions. Also encouraging in this simple methodology, is the usual formation of supramolecular structures, generated by the presence of unreacted ends of ligands and/or the presence of water molecules both as aqua ligands and as crystallization molecules. These supramolecular extended structures bring novel and interesting structural characteristics to the coordination polymers, which also, in some cases, influences their properties. Among the most used bridging ligands for transition metal ions are the dicarboxylato ligands [5]. In particular, fumarato ligand has been widely used for the formation of complexes [6] and coordination polymers [7]. We have selected this metal center-bridging ligand due to its simple chemical structure and its dual chemical functionality, which allows generating complexes or polymers with different dimensionalities depending on its coordination modes. The use of 2,2'-bipyridine as ancillary ligand had become relevant in previous studies on coordination polymers [8, 9]. Therefore, we decided to use one of the most studied nitrogen donor ligands [10], and just varying the alkyl-substituent on it in order to verify the possible influence of the steric hindrance and the π - π interactions of this co-ligand on the dimensionality and crystalline structures of coordination polymers. To date, there are only few reports on the use and study of di-alkyl-2,2'-bipyridines as ancillary ligands, either in transition-metal complexes [11] and in coordination polymers [12]. Carboxylate anions, such as fumarato, can bind to metal ions in different modes: monodentate, chelate, monoatomic bridges, bridging bidentate (μ - η^1 : η^1), bridging tridentate (μ_3 - η^1 : η^2), and the less common multiple bridging mode [13].

Herein, we describe the easy synthesis, crystalline molecular structure, thermal analysis and magnetic properties of the novel 2D Cu(II) coordination polymer (**1**) bearing fumarato (fum) as bridging ligand and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmb) as ancillary ligand.

Experimental

All chemicals were of analytical grade, purchased commercially (Aldrich) and were used without further purification. Synthesis was carried out in aerobic and ambient conditions. Elemental analyses for C, H, N were carried out by standard methods using a Vario Micro-Cube analyzer. IR spectra of the complexes were determined as KBr disks in an Avatar 360 FT-IR Nicolet spectrophotometer from 4000-400 cm^{-1} . Crystallographic data for **1** were collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer. Thermogravimetric analyses were performed in a TA Instruments equipment, under N_2 atmosphere, at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, from 20 to $800\text{ }^\circ\text{C}$. Magnetic characteristics of **1** were determined in a MPMS Quantum Design magnetometer with measurements performed at zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) from 2-300 K and decreasing. The applied magnetic field was 100 Oe, and the total diamagnetic corrections were estimated using Pascal's constants as $-250 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$.

Synthesis of poly[[Cu(fum)(dmb)]·H₂O] (1**)**

A methanol solution (10 ml) of 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (0.0184 g; 0.1 mmol) was added to an aqueous solution (5 ml) of sodium fumarate (0.0160 g; 0.1 mmol), under stirring. To this solution, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.0211 g; 0.1 mmol) in 5 ml of de-ionized water was

added. A blue solution was obtained. After three days, blue crystals were obtained as needles, then filtered and washed with a 50:50 deionized water-methanol solution and air-dried. Yield: 72 % based on metal precursor. Anal. calc. for $C_{16}H_{16}CuN_2O_5$ (FW= 379.85): C, 50.65; H, 4.22; N, 7.38 %. Found: C, 50.25; H, 4.04; N, 7.30 %. IR (cm^{-1}): 3530 (vs, sh), 3480 (s, sh), 3050 (s, sh), 1960 (w), 1910 (w), 1860 (w), 1650 (m, sh), 1590 (vs), 1480 (m), 1370 (m), 1250 (m), 1200 (m), 1050 (m, sh), 985 (m), 930 (w), 841 (m, sh), 790 (m), 690 (s, sh), 582 (m), 536 (m), 482 (m), 420 (m).

Crystal structure determination and refinement

Crystallographic data for **1** were collected on a Bruker SMART APEX DUO three-circle diffractometer equipped with an Apex II CCD detector using $MoK\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Incoatec I μ S microsource) at 100 K [14]. The crystal was coated with hydrocarbon oil, picked up with a nylon loop, and immediately mounted in the cold nitrogen stream (100 K) of the diffractometer. The structure was solved by direct methods (SHELXS-97) and refined by full-matrix least-squares on F^2 [15] using the shelXle GUI [16]. The hydrogen atoms of the C–H bonds were placed in idealized positions whereas the hydrogen atoms from H_2O moieties were localized from the difference electron density map, and their position was refined with U_{iso} tied to the parent atom with distance restraints. The disordered hydrogens were refined using distance restraints (DFIX). The crystallographic data and refinement details for polymer **1** are summarized in Table 1. Selected bond distances and bond angles are listed in Table 2.

Results and Discussion

Synthesis and structures

Using a very simple methodology of self-assembling solution reaction, equivalent amounts of sodium fumarate (fum), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5dmb), were mixed in water-methanol solution, under ambient conditions. Slow evaporation of solvents yielded blue crystals of **1**. These crystals are insoluble in common solvents and appear to be air and moisture stable.

Poly[[Cu(fum)(dmb)]·H₂O] (**1**) crystallizes in a triclinic system with a *P-1* space group and forms an infinite two-dimensional (2-D) coordination polymer. The asymmetric unit consists of one Cu²⁺ ion, two halves of fumarato ligand, one bipy ligands and one guest H₂O molecule (Fig. 1a). The Cu center is five-coordinated and surrounded by three oxygen atoms from the fumarato ligands and two nitrogen atoms from one dmb ligand. The metal center displays a slightly distorted square pyramidal configuration (Fig. 1b and Fig. 2a). In this coordination geometry, the basal plane is defined by O1, O3, N1 and N2, from the fum and dmb ligands, respectively. The apical position is occupied by O3, from one fum carboxylate. Towards the apical ligating atom, the metal ion is deviated from the corresponding basal plane by 0.170 Å. The basal plane is found to be tetrahedrally distorted with a τ value of 0.208 [$\tau = (171.01 - 168.72)/60 = 0.038$] [16] (Fig. 2a). In this polymer, all fumarato ligands bind the metal centers in a mono-dentate bridging fashion; however, a unique Cu(II) dinuclear repeat unit appears when two fumarate ligands bind, with one oxygen atom (O3) each, to two different Cu ions (μ_2 -oxo), forming a rhombic cluster made of two Cu ions and two oxygen atoms

(Fig. 1b and Fig. 2). The angles $O3-Cu-O3 = 76.10^\circ$ and $Cu1-O3-Cu1 = 103.91^\circ$ corroborate the rhombic and planar (dihedral angle of 0.0°) geometry of the dimer. The distance between $Cu \cdots Cu$ ions is 3.33 \AA , which is larger than those found for paddle-wheel type compounds ($2.58-2.65 \text{ \AA}$) [17], although it is closer to those originated in complexes having bridging Cu-O-Cu square dimeric clusters ($3.05-3.12 \text{ \AA}$) [18, 19]. Thus, these two Cu(II) centers are triple bridged by two fumarato anions, one with $\mu_2-\eta^2:\eta^0$, and the other with $\mu-\eta^1:\eta^0$ coordination modes, via monoatomic bridging fashion (Fig. 1b). This kind of dimeric cluster is, to some extent, rare, since few coordination complexes or polymers have been reported showing this type of Cu dimeric unit [19, 20, 21], and only one of them exhibiting the fum ligand [21]; in that reported 2D polymer, the $Cu \cdots Cu$ distance is 3.45 \AA , which is closer to that obtained for **1**. In concordance to the carboxylate-bridges coordination modes, this dimeric unit in **1** possesses a *syn-syn* configuration and an equatorial-equatorial conformation arrangement. In a broader view, another fumarato ligand binds to these Cu centers in a bridging mono-dentate manner, as mentioned above, connecting the rhomboid Cu dimers to larger fusion-cycles made of four Cu centers all linked and bridged by four fumarato ligands. Moreover, these coordination modes of fumarato ligand give rise to a 2-D array in the coordination polymer **1** (Fig. 2b). The 2D structure of **1** can be classified as uninodal 4-connected layer with the sql (Shubnikov tetragonal plane net) topology and the point symbol of $\{4^4.6^2\}$ [22]. The crystal packing of **1** is stabilized also by hydrogen bonds. Adjacent complex units are connected by hydrogen bonds between the non-coordinated, or lattice, water molecule and the non-coordinated carboxylato oxygen atoms of fum: $O(5)-H(5B) \cdots O(4)$ and $O(5)-H(5A) \cdots O(2)$ (Table 2). Nevertheless, these supramolecular interactions do not have an effect on the structural dimensionality of **1**.

Thermogravimetric analysis

To examine the thermal stability of the polymer, thermal analysis was performed for **1** between 20 and 800 °C (Fig. S1, supplementary data). Polymer **1** exhibits mainly four decomposition stages. The first weight loss (3.78 %) for **1** occurs between 120 and 160 °C, the second one, with a weight loss of 42.75 % of the initial weight, takes place approximately between 190 and 242 °C; the third stage corresponds to a weight loss of 31.88 % and occurs between 254 and 390 °C. The last weight loss (6.42 %) occurs at 395 °C where only ~19 % of the initial sample weight remains at 800 °C. The first decomposition stage can be endorsed to the loss of non-coordinated water; the rest of the stages can be attributed practically to the combined weight loss of the fum (calcd. 30.03%) and dmb (calcd. 48.50%) ligands. The residual of the initial weight loss, at 800 °C, can be assigned to CuO (calcd. 20.94%).

Magnetic properties

DC magnetic susceptibility $\chi(T)$, in terms of cm^3/mol , was determined and plotted in Fig. 3, at zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) modes, from 2 - 300 K and decreasing, in an applied field of 1000 Oe. χT value at room temperature is $0.44 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, which is close to the value expected for one magnetically isolated Cu^{2+} ion, Pascal constants were added. Because of the occurrence of dinuclear Cu(II) clusters along the 2D polymer structure in **1**, and the results of its experimental magnetic studies, we thought that this compound would present small antiferromagnetic interactions within the dimeric Cu(II) unit. Thus, the experimental data were fit using Bleaney-Bowers expression for a coupled $S = 1/2$ dimeric unit [23]. It is important to mention that this model has been applied for coordination

polymers having similar dinuclear units as in our compound [24]. Nonetheless, the fitting results gave un-physical results: $J/k_B = 102.9 \text{ cm}^{-1}$, $g = 0.025$, and $\Theta = 2 \text{ K}$, here J is the magnetic spin exchange, k_B is the Boltzmann constant. The Hamiltonian used was $H = -2J(S_1 \cdot S_2)$, for Cu magnetic moments. Fig. 4 shows results of this fitting with Bleaney-Bowers and Curie-Weiss. Green line corresponds to the fitting of the complete Bleaney-Bowers equation [24], including the two terms both, at high and low temperature. As seen, the fitting is not good. The fitting using only the first term of the same equation, still is out of the experimental curve (red line), although is slightly better to the experimental data. This gives more representative physical parameters, $J/k_B = -1.21 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 0.5$, this last g value is still unrealistic, and must be close to $g = 2$. Fitting results reported by authors using different magnetic models for similar 2D Cu(II) systems [20, 21], have not given good results. Thus, the best fitting is obtained with Curie-Weiss law. Fig. 3, blue line, shows the fit of the experimental data with Curie-Weiss. The obtained parameters with the inverse susceptibility, $\chi^{-1}(T)$, see Fig. 4, shows that $C = 0.46 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, and $\theta_{(C-W)} = -0.88 \text{ K}$, which indicates weak coupling antiferromagnetic interactions. Certainly, the only deficiency of Curie-Weiss equation is that does not give a value for the g constant. This obtained Curie-Weiss temperature can be used to estimate the value of the magnetic interaction by using a mean-field expression as: $\theta = zJS(S + 1) / 3k_B$ [25]; where z is the number of nearest-neighbor ions, J is the exchange integral, S is the spin. The estimated values for $zJ = -2.45 \text{ cm}^{-1}$. Comparable J values have been obtained for other weak antiferromagnetic systems ($J = -2.9$ and -3.0 cm^{-1}), where metal ions are bridged by fum ligands. It is believed that the long distance between metal centers precludes the intramolecular magnetic coupling between metal ions [26]. So, the magnetic behavior of **1** agrees well with a weak antiferromagnetic interaction between Cu(II) ions, which has been usually found for the *syn-syn*, equatorial-equatorial arrangement

in carboxylate bridges of metal ions in similar dinuclear clusters [19, 21, 27]. The reported magnetic properties of a 2D polymer with Cu(II) dimer unit including the fum ligand, similar to **1**, were also described as having an antiferromagnetic behavior at low temperature; no magnetic parameters were specified for that polymer [21]. It is also known that the magnitude of coupling constants in oxygen bridged Cu(II) dimers can be correlated to several structural characteristics, such as: O-Cu-O angle, including planarity of the bridging oxygen atom, Cu...Cu distance, tetrahedral distortion of the N₂CuO₂ plane, and magnitude of the axial interactions [28].

Conclusion

A novel copper coordination polymer based on fumarato (fum) bridging ligand, and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmb) as co-ligand, has been synthesized by self-assembly, solution reaction, under ambient conditions. The crystalline structure of **1** displays a two-dimensional array, composed of rhombic dinuclear units, where the carboxylate moieties of fum ligand exhibits two different coordination modes in a bridging monodentate fashion: monodentate and oxo-bridging connecting two Cu(II) ions. This last coordination motif generates the uncommon dinuclear unit. Furthermore, polymer **1** possesses weak antiferromagnetic properties, as determined by fitting experimental magnetic susceptibility data to Curie-Weiss law, with $\theta_{(C-W)} = -0.88$ K and $zJ = -2.45$ cm⁻¹.

Acknowledgments

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

Supplementary Material

CCDC-1013317 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] Robson R (2008) Dalton Trans 5113

- [2] Cheetham AK, Rao CNR, Feller RK (2006) Chem Commun 4780

- [3] Noro S, Mizutani J, Hijikata Y, Matsuda R, Sato H, Kitagawa S, Sugimoto K, Inubushi Y, Kubo K, Nakamura T. (2015) Nature Comm 6:5851:1

- [4] Dua M, Li C-P, Liub C-S, Fang S-M (2013) *Coord Chem Rev* 257:1282.
- [5] Curiel D, Más-Montoya M, Sánchez G (2014) *Coord Chem Rev* 284:19
- [6] Zheng Y-Q, Lin J-L, Chen B-Y (2003) *J Mol Struct* 646:151
- [7] Bora SJ, Das BK (2012) *J Solid State Chem* 192:93
- [8] Patrick BO, Reiff WM, Sanchez V, Storr A and Thompson RC (2004) *Inorg Chem* 43:2330
- [9] Téllez-López A, Sánchez-Mendieta V, Jaramillo-García J, Rosales-Vázquez LD, García-Orozco I, Morales-Luckie RA, Escudero R, Morales-Leal F (2016) *Transit Met Chem* 41:879
- [10] Hancock RD (2013) *Chem Soc Rev* 42:1500
- [11] Alizadeh R, Amani V (2016) *Inorg Chim Acta* 443:151
- [12] Lopes LB, Corrêa CC, Guedes GP, Vaz MGF, Diniz R, Machado FC (2013) *Polyhedron* 50: 16
- [13] Zhenga Y-Z, Zhenga Z, Chen X-M (2014) *Coord Chem Rev* 258:1

- [14] APEX 2 software suite (2012) Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA
- [15] Sheldrick GM, SHELX (2008) Acta Crystallogr Sect A 64:112
- [16] Hübschle CB, Sheldrick GM, Dittrich B, ShelXle (2011) J Appl Cryst 44:1281
- [17] Addison AW, Rao TN, Reedijk J, van Rijn J, Verschoor GC (1984) J Chem Soc Dalton Trans 1349
- [18] Youngme S, Cheansirisomboon A, Danvirutai C, Pakawatchai C, Chaichit N (2008) Inorg Chem Commun 11:57
- [19] Tokii T, Watanabe N, Nakashima M, Muto Y, Morooka M, Ohba S, Saito Y (1990) Bull Chem Soc Jpn 63:364
- [20] Boonmak J, Youngme S, Chotkhun T, Engkagul C, Chaichit N, van Albada G.A, Reedijk J (2008) Inorg Chem Commun 11:1231
- [21] Nath JK, Mondal A, Powell AK, Baruah JB (2014) Cryst Growth Des 14:4735
- [22] Mitina TG, Blatov VA (2013) Cryst Growth Des 13:1655
- [23] Bleaney B, Bowers KD (1952) Proc Roy Soc (London) Ser A 214:451

- [24]. Han L-L, Wang S-N, Jagličić Z, Zeng S-Y, Zheng J, Li Z-H, Chena J-S, Sun D (2015) *Cryst Eng Comm* 17:1405
- [25] Choudhury SR, Lee HM, Hsiao T-H, Colacio E, Jana AD, Mukhopadhyay S (2010) *J Mol Struct* 967:131
- [26] Mautner FA, Vicente R, Louka FRY, Massoud SS (2008) *Inorg Chim Acta* 361:1339
- [27] Chung YH, Wei HH, Liu YH, Lee GH, Wang Y (1998) *Polyhedron* 17:449
- [28] Ruiz E, de Graaf C, Alemany P, Alvarez S (2002) *J Phys Chem A* 106:4938

Table 1. Crystal data and structure refinement parameters for **1**.

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ CuN ₂ O ₅
Formula weight	379.85
Temperature (K)	100(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P -1
<i>a</i> (Å)	8.2308(2)
<i>b</i> (Å)	9.7563(2)
<i>c</i> (Å)	10.3990(2)
α (°)	80.3444(4)
β (°)	77.9517(4)
γ (°)	82.0440(5)
Volume (Å ³)	800.45(3)
<i>Z</i>	2
D _{calc} (Mg/m ³)	1.576
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.393
F(000)	390
Crystal size (mm ³)	0.399 x 0.204 x 0.056
Theta range for data collection (°)	2.023 to 25.349
Index ranges	-9<= <i>h</i> <=9, -11<= <i>k</i> <=11, -12<= <i>l</i> <=12
Reflections collected	13144
Independent reflections	2931 [R(int) = 0.0195]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	2931 / 3 / 225
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices	

[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0210, wR2 = 0.0551
R indices (all data)	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0556
Largest diff. peak and hole (e.Å ⁻³)	0.340 and -0.245

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **1**.

Bond lengths (Å)				
Cu(1)-O(1)	1.9498(11)	Cu(1)-N(2)	2.0111(13)	
Cu(1)-N(1)	1.9983(14)	Cu(1)-O(3)#1	2.2294(11)	
Cu(1)-O(3)	1.9994(11)			
Angles (°)				
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.48(5)	O(3)-Cu(1)-N(2)	95.99(5)	
O(1)-Cu(1)-O(3)	89.02(5)	O(1)-Cu(1)-O(3)#1	90.33(4)	
N(1)-Cu(1)-O(3)	171.01(5)	N(1)-Cu(1)-O(3)#1	112.75(5)	
O(1)-Cu(1)-N(2)	168.72(5)	O(3)-Cu(1)-O(3)#1	76.10(5)	
N(1)-Cu(1)-N(2)	81.03(5)	N(2)-Cu(1)-O(3)#1	100.66(5)	
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(5)-H(5B)...O(4)#3	0.851(16)	1.998(16)	2.8379(18)	169(2)
O(5)-H(5A)...O(2)	0.836(15)	2.024(16)	2.8572(18)	175(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x,-y+1,-z #2 -x,-y+1,-z+1 #3 -x+1,-y+1,-z

Figure captions

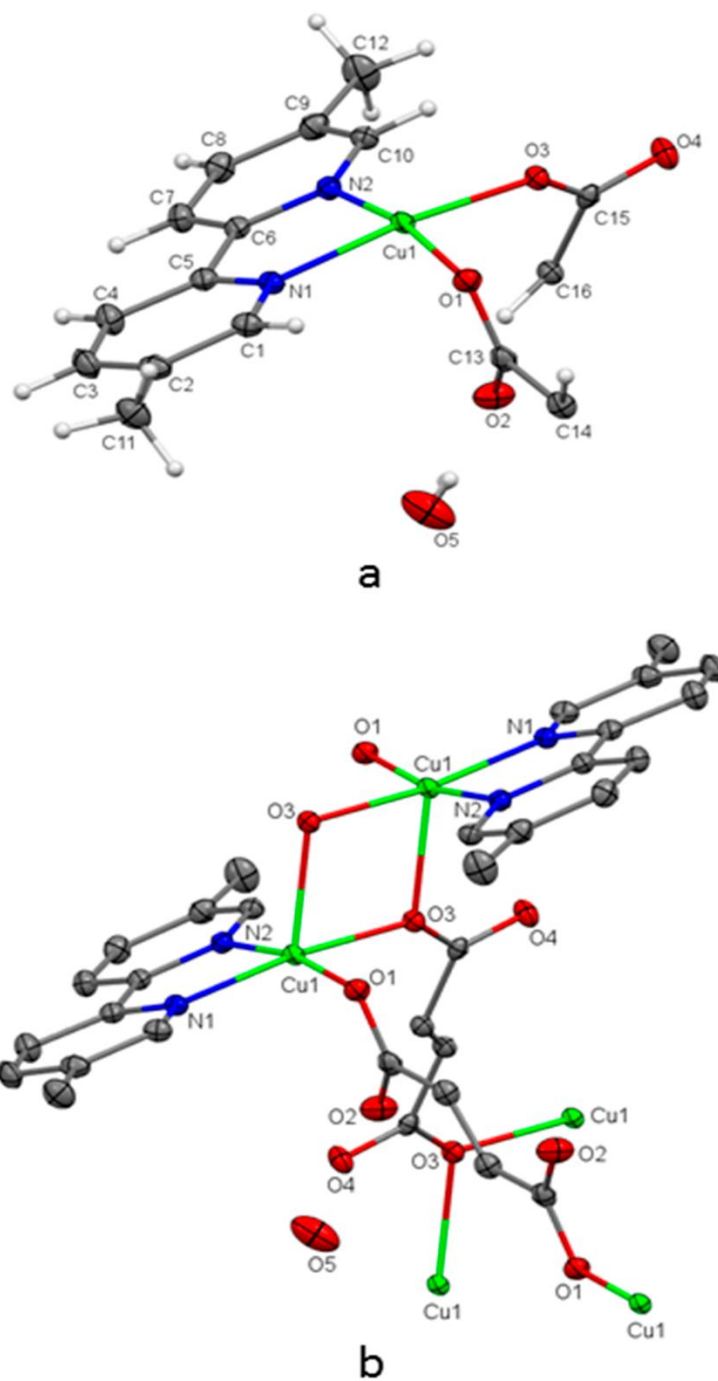


Fig. 1. Asymmetric unit of poly[[Cu(fum)(dmb)]·H₂O] (1) (a). Molecular structure of 1 (b). Hydrogens are omitted for clarity.

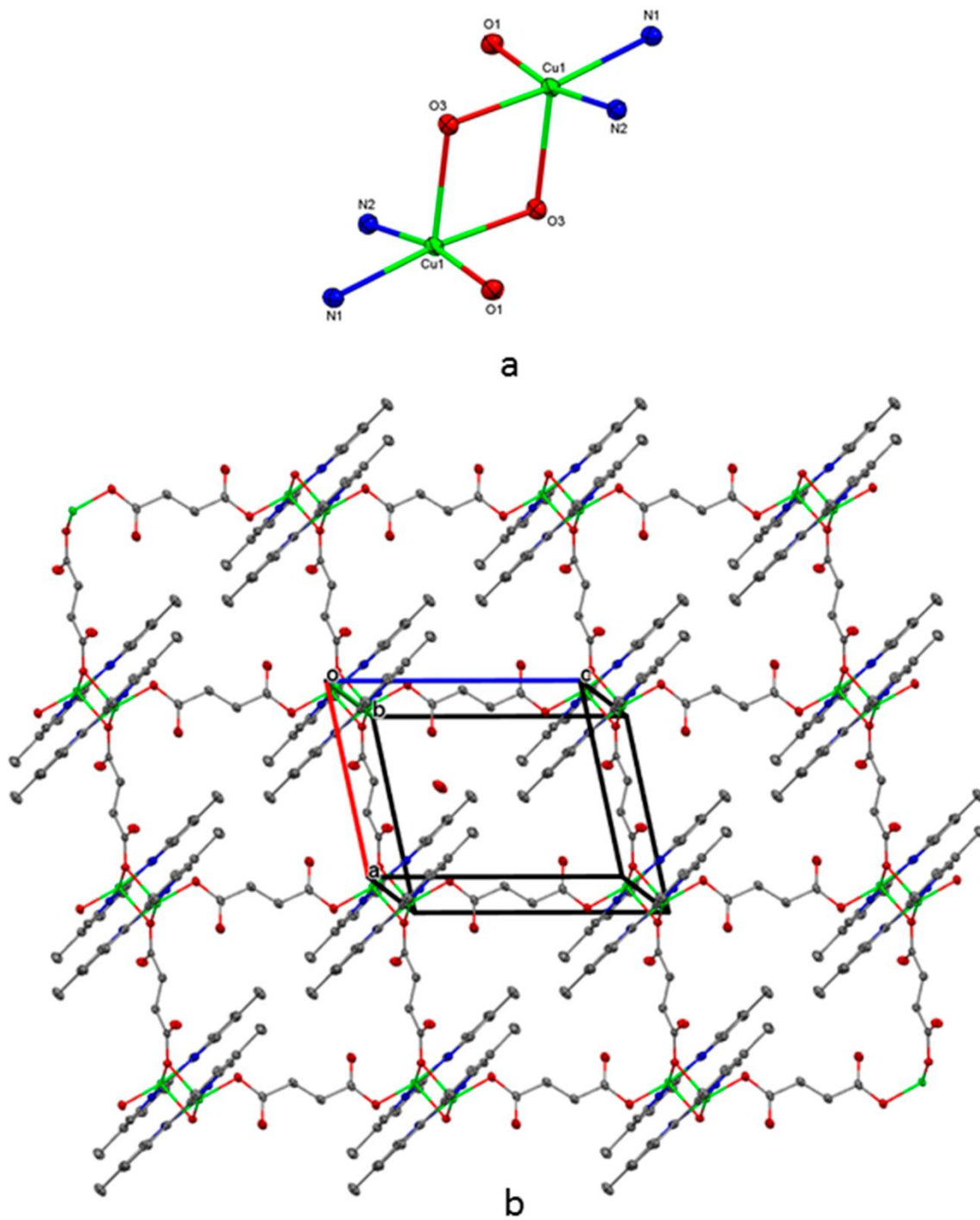


Fig. 2. Detail of the rhombic Cu(II) dinuclear unit with distorted square pyramidal coordination geometry (a) and 2D polymer crystalline structure, view looking down almost *b* axis (b), of **1**. Hydrogens are omitted for clarity.

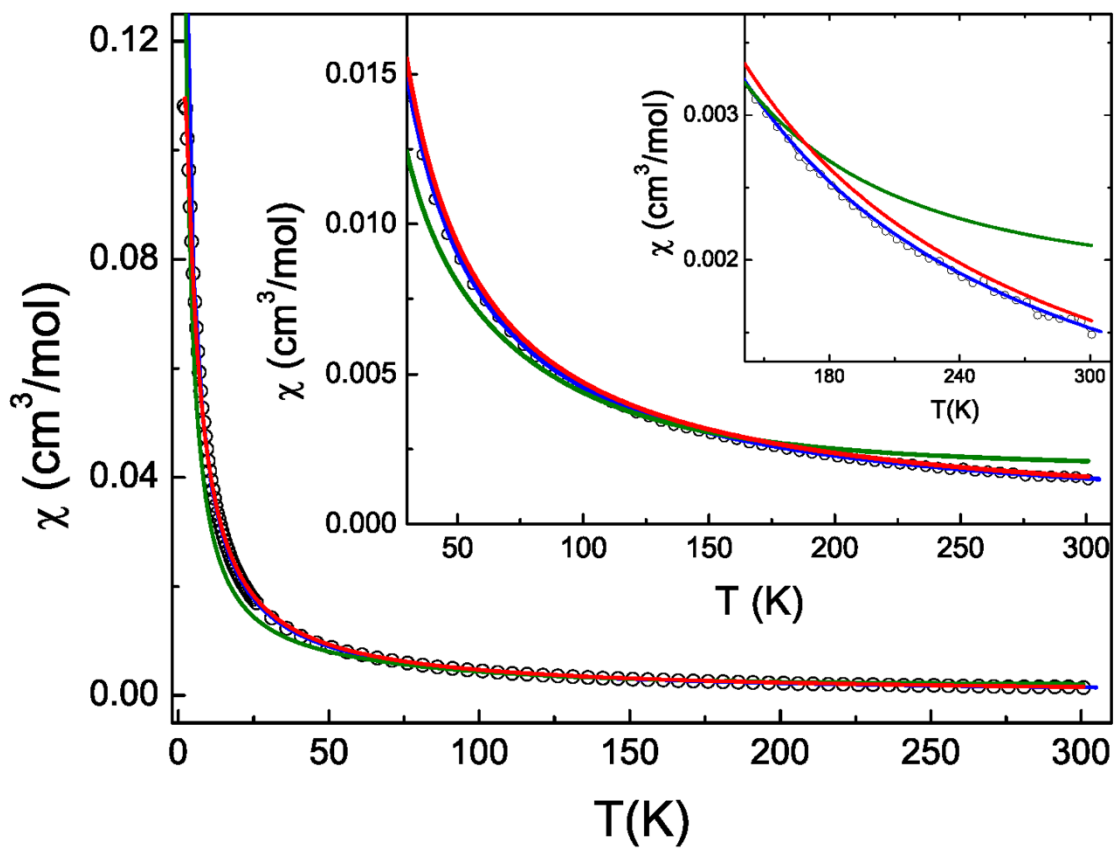


Fig. 3. χ vs. T plots for **1**. Experimental data fitting to Curie-Weiss law (blue line), and two variations of Bleaney-Bowers model (red and green lines). Inset plots show the Bleaney-Bowers model deviations from experimental values at specific magnetic susceptibility and temperature intervals.

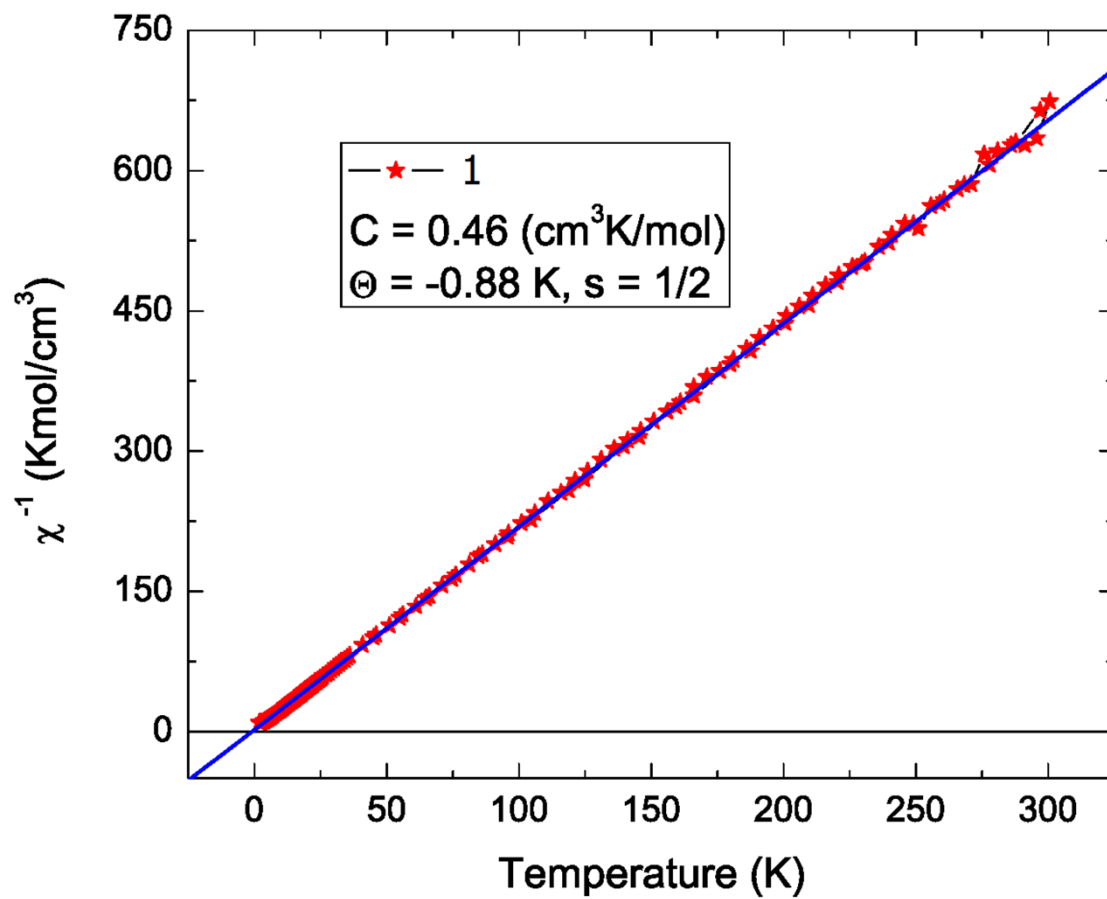


Fig. 4. χ^{-1} vs. T plot for **1**. Blue line is the fitting of experimental data to Curie-Weiss law.

Supplementary data

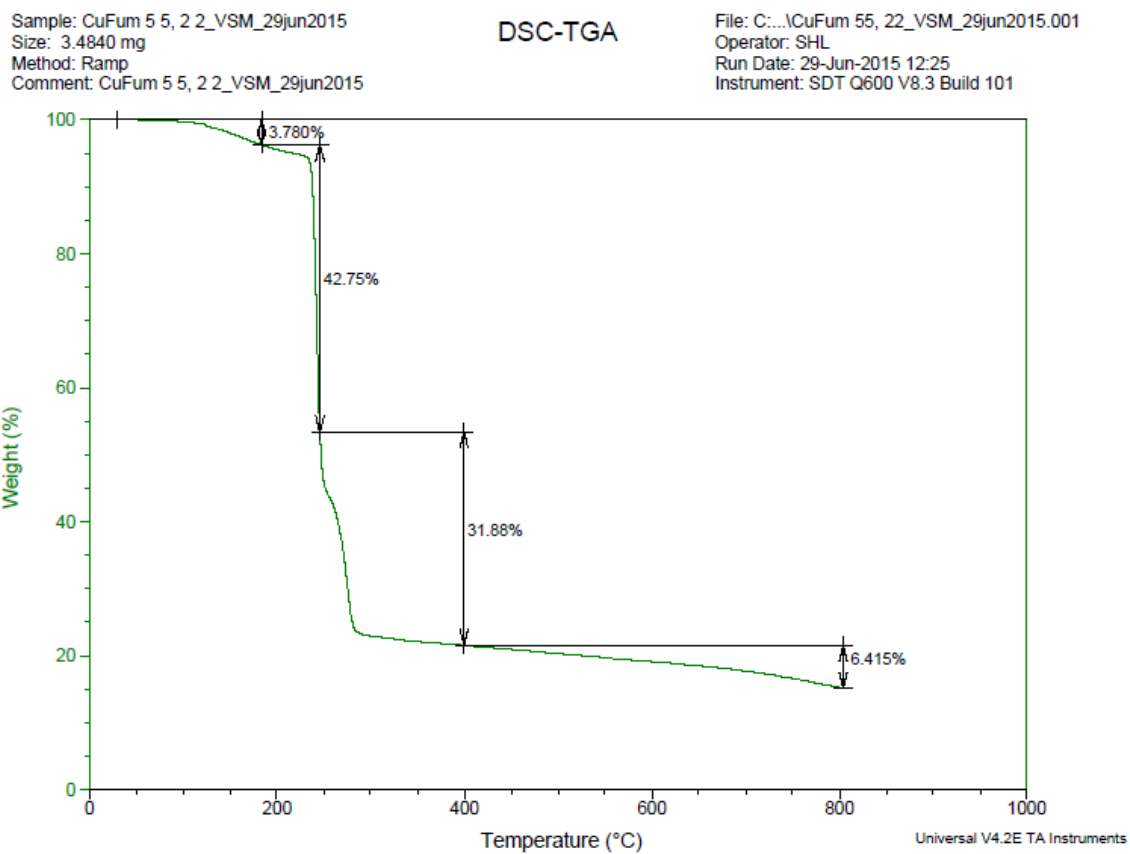


Figure S1. TGA plot for polymer 1.

checkCIF/PLATON report

Structure factors have been supplied for datablock(s) mo_113mlra14_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_113mlra14_0m

Bond precision: C-C = 0.0020 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=8.2308(2) b=9.7563(2) c=10.3990(2)
alpha=80.3444(4) beta=77.9517(4) gamma=82.0440(5)
Temperature: 100 K

	Calculated	Reported
Volume	800.45(3)	800.45(3)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C16 H14 Cu N2 O4, H2 O	C16 H14 Cu N2 O4, H2 O
Sum formula	C16 H16 Cu N2 O5	C16 H16 Cu N2 O5
Mr	379.86	379.85
Dx, g cm ⁻³	1.576	1.576
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	1.393	1.393
F000	390.0	390.0
F000'	390.80	
h, k, lmax	9, 11, 12	9, 11, 12
Nref	2936	2931
Tmin, Tmax	0.718, 0.925	0.650, 0.745
Tmin'	0.568	

Correction method= # Reported T Limits: Tmin=0.650 Tmax=0.745
AbsCorr = MULTI-SCAN

Data completeness= 0.998 Theta(max)= 25.349

R(reflections)= 0.0210(2836) wR2(reflections)= 0.0556(2931)

S = 1.076 Npar= 225

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.

Validation response form

Please find below a validation response form (VRF) that can be filled in and pasted into your CIF.

```
# start Validation Reply Form
_vrf_PLAT911_mo_113mlra14_0m
;
PROBLEM: Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600          5 Report
RESPONSE: ...
;
# end Validation Reply Form
```

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.

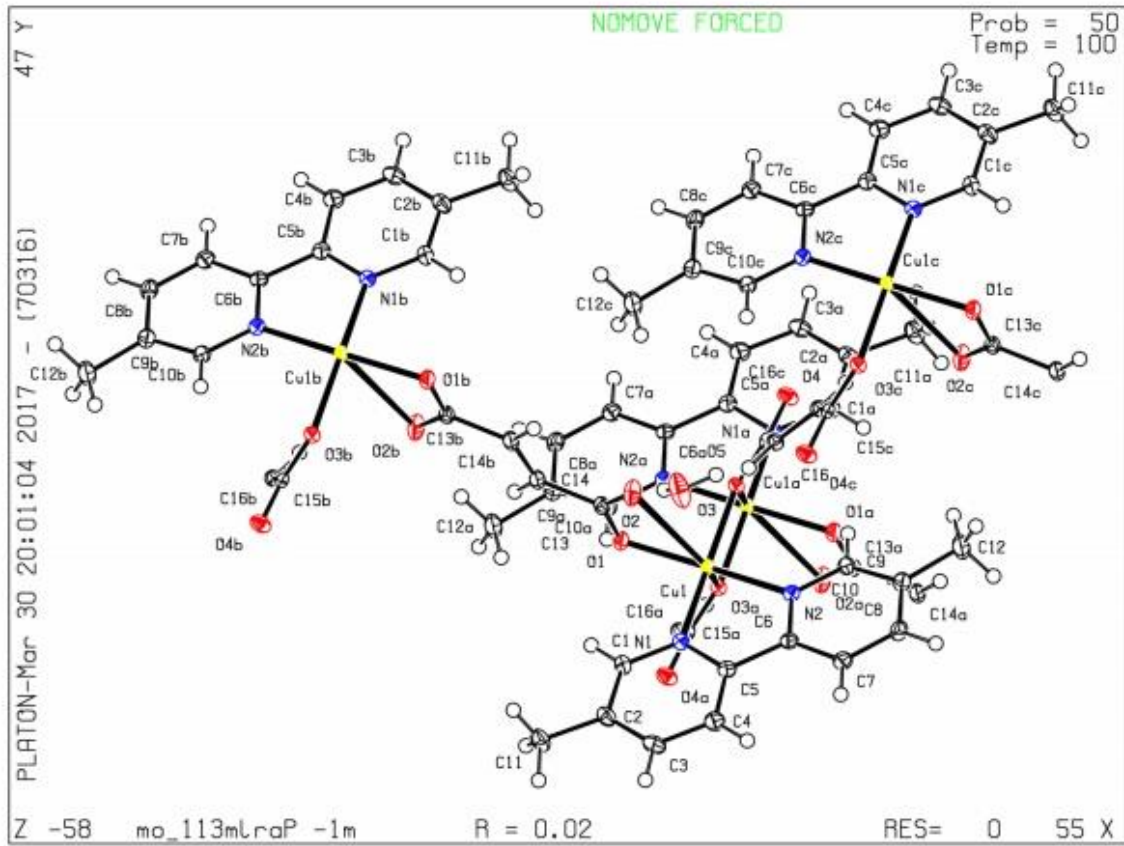
Publication of your CIF in IUCr journals

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 27/03/2017; check.def file version of 24/03/2017



CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).

5.1.1 Termograma de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

El TGA de este polímero se llevó a cabo entre 20 y 700 °C. Presentando tres etapas de descomposición. La primer pérdida de peso (7.16 %) ocurre entre 50 y 100 °C; pertenece a la pérdida de las moléculas de agua, una ocluida dentro de la estructura cristalina y otra coordinada. La segunda y tercer pérdidas de peso son de 20.66 % (entre 250 y 340 °C) y 33.99 % (entre 340 y 430 °C), respectivamente, estas corresponden a fragmentos de los ligantes coordinados, sin embargo el porcentaje de peso restante es de 37.42 %, con el cual podemos decir que es del óxido metálico (ZnO) y además un fragmento del ligante (figura 34).

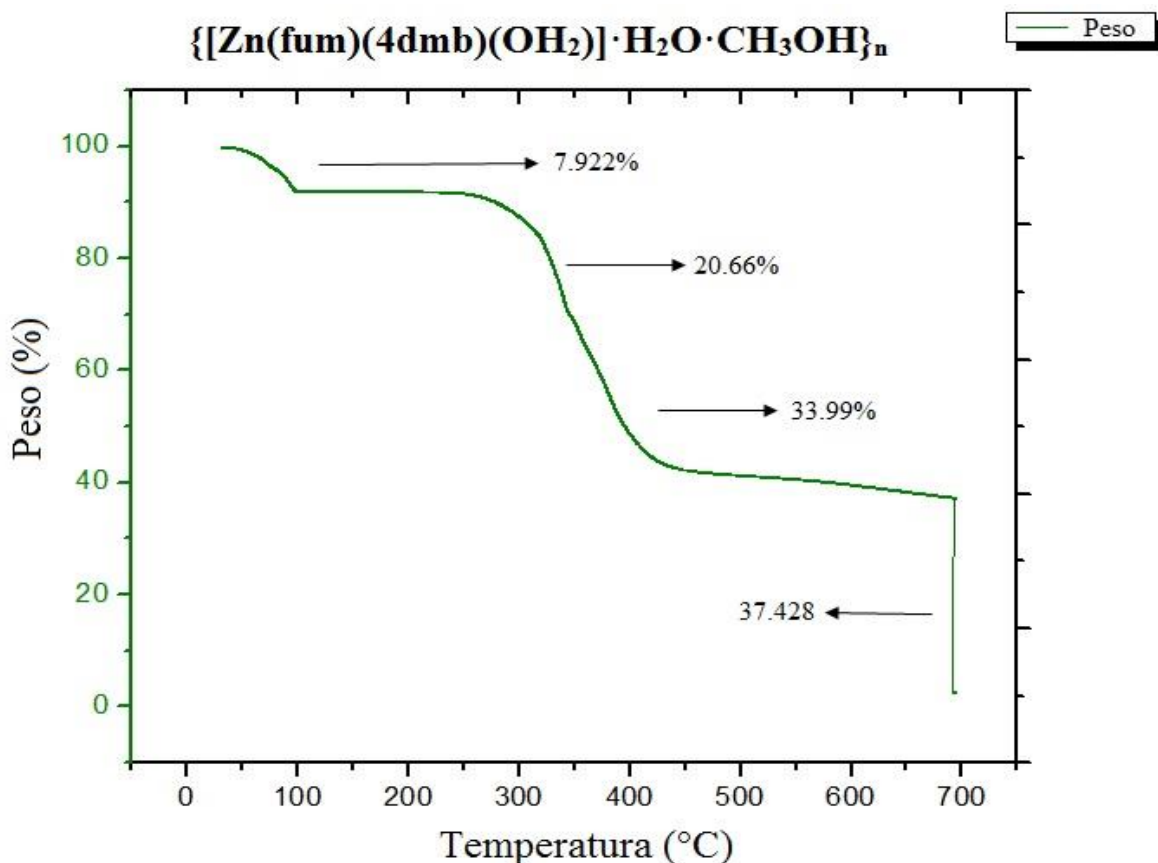


Figura 34. Termograma de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

5.1.2 Termograma de $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

Para examinar la estabilidad térmica, se llevó a cabo un análisis entre 20 y 700 °C. Éste presenta tres etapas de descomposición. La primera pérdida de peso (7.16 %) ocurre entre 50 y 100 °C; y corresponde a las moléculas de agua ocluidas dentro de la estructura cristalina. La segunda y tercer pérdida de peso son de 72.94 % (entre 230 y 300 °C) y 4.52 % (comienza en 360 y sigue hasta los 650 °C aproximadamente), y estos corresponden a la pérdida de ambos ligantes la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina y el fumarato. El porcentaje restante es de 15.37 % y corresponde al óxido metálico (CuO) (figura 35).

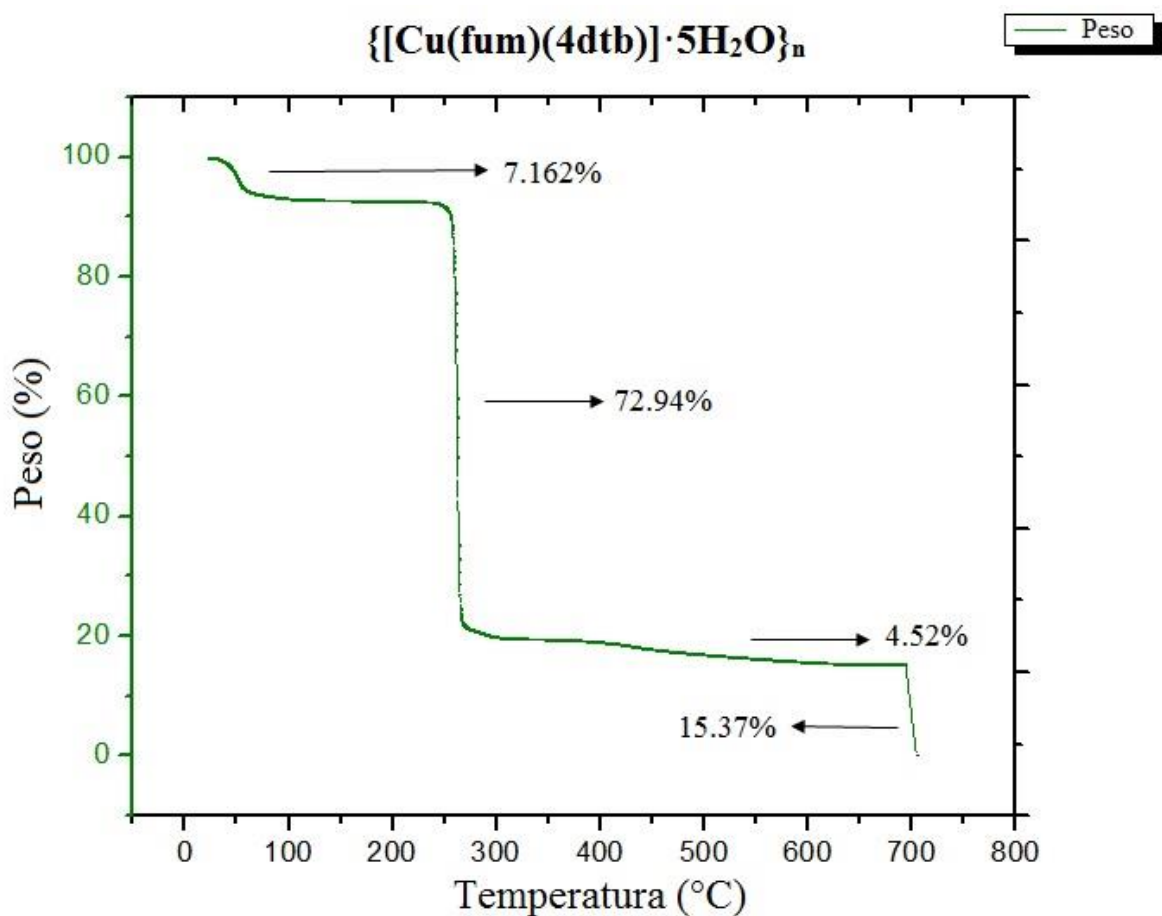


Figura 35. Termograma de $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

5.1.3 Termograma de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Se llevó a cabo un análisis térmico para dicho polímero entre 20 y 700 °C. Éste presentó tres etapas de descomposición. La primer pérdida de peso (7.56 %) ocurre entre 70 y 130 °C; que pertenece a la pérdida de dos moléculas de agua, una coordinada y otra molécula ocluida. La segunda y tercer pérdidas de peso son de 40.55 % (tiene lugar entre 240 y 360 °C) y 30.74 % (entre 360 y 700 °C), que corresponden a fragmentos de los ligantes coordinados, sin embargo el porcentaje de peso restante es de 21.14 % con el cual podemos decir que es del óxido metálico (ZnO) y además un fragmento del ligante (figura 36).

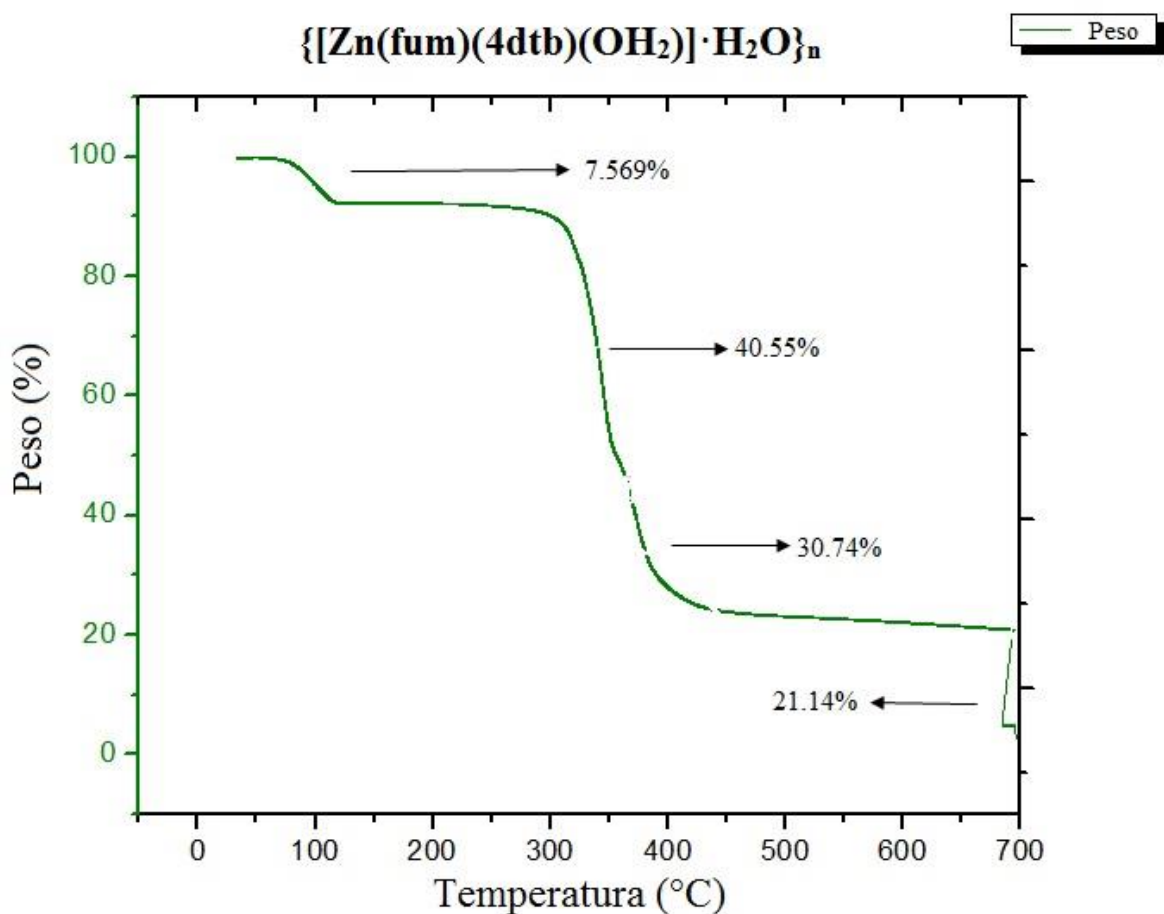


Figura 36. Termograma de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

5.1.4 Termograma de $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Para este polímero se realizó un análisis térmico entre 20 y 700 °C. Dicho análisis presento cinco etapas de descomposición; las cuales fueron: 5.38 % (entre 150 y 180 °C), 6.434 % (entre 200 y 260 °C), 29.56 % (entre 260 y 340 °C), 26.68 % (entre 340 y 410 °C) y 14.04 % (entre 410 y 700 °C); que corresponden a fragmentos de los ligantes coordinados, sin embargo el porcentaje de peso restante es de 17.9 % corresponde al óxido metálico (CoO) (figura 37).

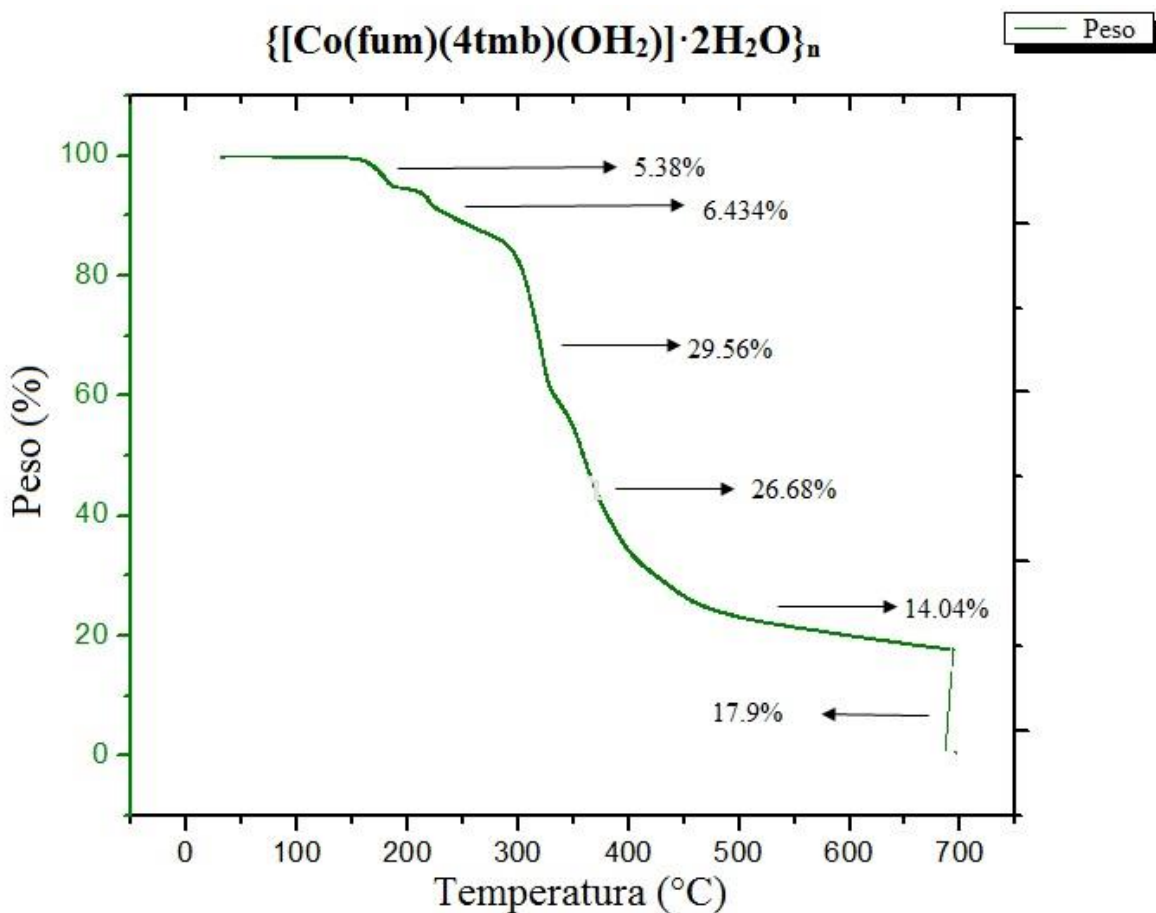


Figura 37. Termograma de $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

5.2 Análisis elemental.

Los valores experimentales de los análisis elementales para los polímeros de manganeso $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$ y $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, así como para los polímeros de

cobre y zinc $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}\}_n$ si coinciden con los valores calculados a partir de los datos obtenidos en el análisis de DRX.

Sin embargo los valores experimentales de los análisis elementales de los polímeros de cobre, zinc y cobalto $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ no coinciden con los valores calculados a partir de los datos obtenidos con el análisis de DRX, esto se le atribuye a que cuando se llevó a cabo el análisis elemental las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y posiblemente hubo pérdida de H_2O ocluida en los sistemas cristalinos.

5.3 Análisis de los Espectros de Infrarrojo (IR).

Para la interpretación de los espectros de IR de los polímeros de coordinación, se hace énfasis principalmente en el estudio del grupo carboxilato, debido a su comportamiento de coordinación versátil, ya que este puede ser iónico, monodentado, bidentado o tipo puente. Un método para determinar el modo de unión del carboxilato es la espectroscopia infrarroja (IR), evaluando la magnitud de la separación existente entre las bandas de vibración asimétrica y simétrica del grupo carboxilato $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, donde; $\Delta(\text{quelato}) < \Delta(\text{puente}) < \Delta(\text{iónico}) < \Delta(\text{monodentado})$. Donde $\Delta(\text{iónico})$ es de aproximadamente 160-170 cm^{-1} para acetatos [90, 91]. En la coordinación monodentada la redistribución de la densidad electrónica implica el desplazamiento de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ a frecuencias superiores que las que exhiben los acetatos incrementando el valor de Δ . Cuando se trata de quelatos, la posición de la banda asimétrica se ubica a frecuencias menores. En las uniones tipo puente donde cada uno de los oxígenos del COO^- se une al ion metálico, la banda de vibración asimétrica se encuentra en la misma posición que exhibe en las uniones iónicas. Sin embargo el rango de $\bar{\nu}$ 160-170 cm^{-1} derivado de los acetatos es un criterio muy general por lo que puede no ser muy preciso, es por ello que en un estudio sistematizado se sugiere que la caracterización de un complejo se compare con la sal de acetato de sodio, bajo las siguientes bases (tabla 3) [92]:

Tabla 3. Correspondencia de la magnitud (Δ) con el tipo de unión del carboxilato [92].

Tipo de Unión	Magnitud de Δ
Coordinación Bidentada	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \ll \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$
Puente Bidentado	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \leq \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$
Coordinación Monodentada	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \gg \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$

Por lo establecido con anterioridad se toma como referencia los valores de $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ de $\bar{\nu}$ 1558 cm^{-1} y $\bar{\nu}$ 1445 cm^{-1} para $\nu_s(\text{COO}^-)$ del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo a Ishioka [93] con base en el estudio comparativo entre los polímeros de coordinación sintetizados. Los tipos de unión del carboxilato que abarca este tipo de estudio están descritos en la figura 38.

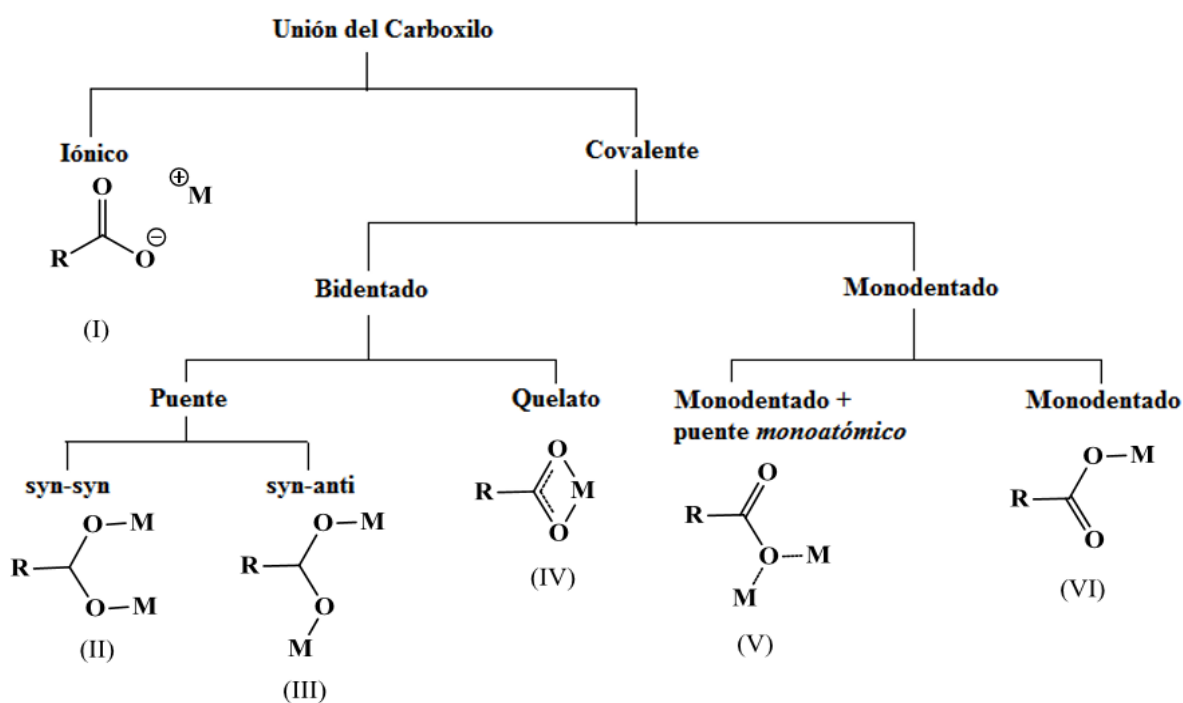


Figura 38. Tipo de unión del carboxilato [92].

5.3.1 Espectro de IR del fumarato de sodio ($\text{NaOOCCH}=\text{CHOONa}$).

A continuación se muestra como referencia el espectro de infrarrojo del fumarato de sodio dibásico (figura 39) el cual sirve de comparación con respecto a los espectros de IR de los polímeros obtenidos.

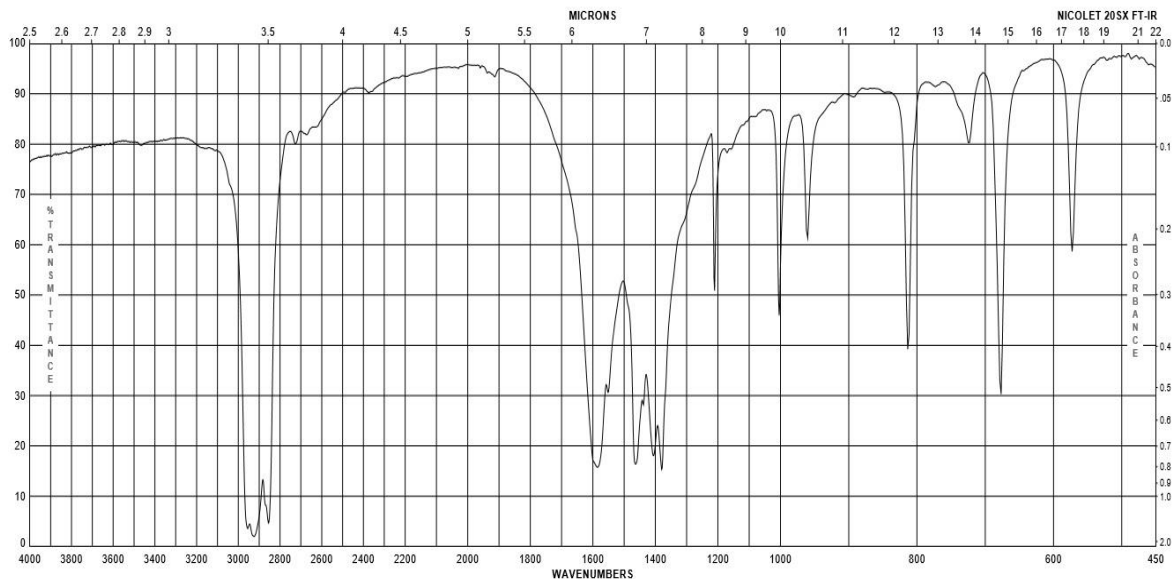


Figura 39. Espectro de IR para el fumarato de sodio [tomado de www.sigmaaldrich.com; fecha de consulta 04/06/2017].

5.3.2 Espectro de IR para $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

El espectro de IR de este polímero de Zn se encuentra en la figura 40, en el cual se observa la banda de vibración asimétrica del carboxilato a $\bar{\nu}$ 1570 cm^{-1} (ν_{as}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1442 cm^{-1} (ν_{s}). La diferencia entre ν_{as} y ν_{s} es de $\bar{\nu}$ 128 cm^{-1} , lo cual es mayor a la diferencia de la sal sódica ($\bar{\nu}$ 113 cm^{-1}), esto quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma monodentada. Esto confirma el análisis de rayos X de monocristal, en el cual se observa que el ligante fumarato se coordina de forma monodentada.

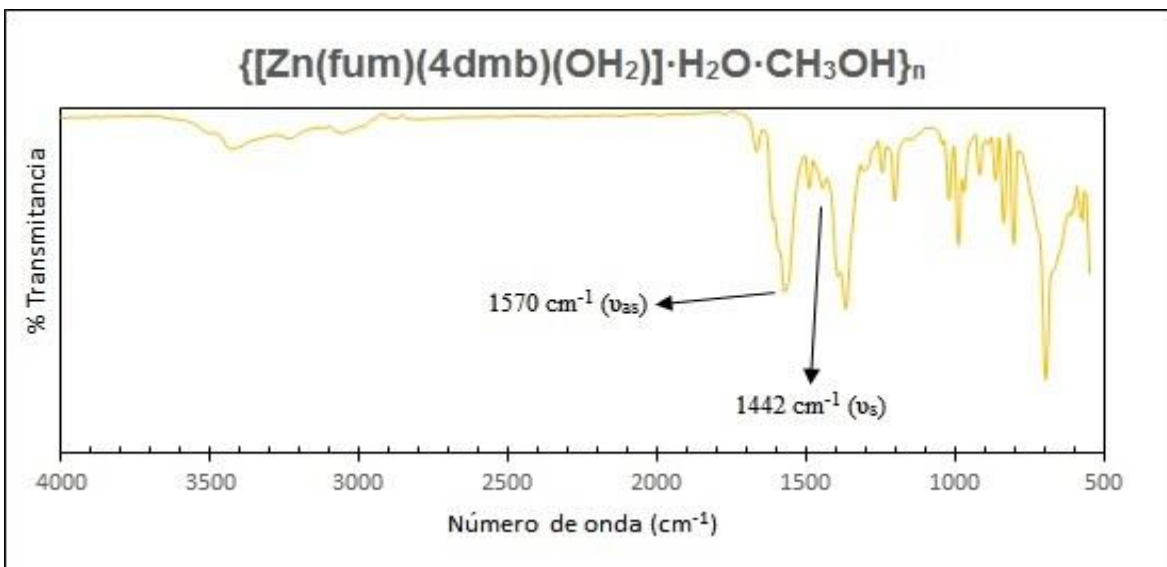


Figura 40. Espectro de IR para {[Zn(fum)(4dmb)(OH₂)]·H₂O·CH₃OH}_n

5.3.3 Espectro de IR para {[Cu(fum)(4dtb)]·5H₂O}_n

El siguiente espectro de IR corresponde al polímero de Cu (figura 41), en el cual se observa la banda de vibración asimétrica del grupo carboxilato a $\bar{\nu}$ 1554 cm⁻¹ (ν_{as}), mientras que la vibración simétrica se ubica en $\bar{\nu}$ 1481 cm⁻¹ (ν_s). La diferencia entre ν_{as} y ν_s es de $\bar{\nu}$ 73 cm⁻¹, lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma bidentada, ya que es menor a $\bar{\nu}$ 113 cm⁻¹ de la sal sódica. Al tener el análisis de rayos X de monocristal, se logra observar que efectivamente el ligante fumarato se coordina de manera bidentada.

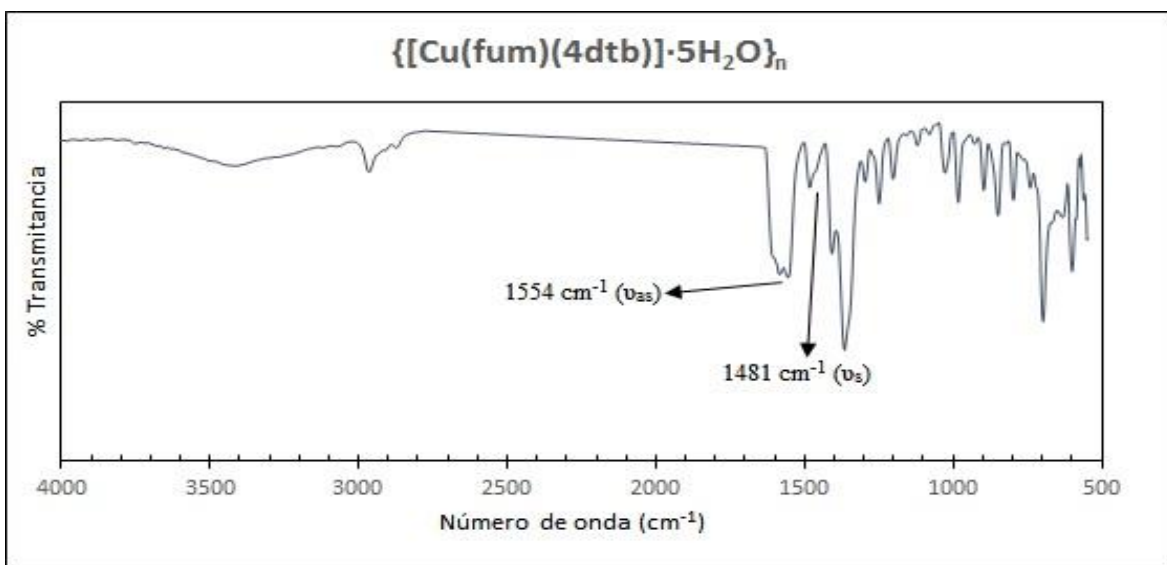


Figura 41. Espectro de IR para {[Cu(fum)(4dtb)]·5H₂O}_n

5.3.4 Espectro de IR para $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

Para el polímero de Zn se tiene el siguiente espectro de IR (figura 42), en el cual se observan las bandas de vibración asimétrica de los grupos carboxilato a $\bar{\nu}$ 1616 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1546 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1492 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1408 cm^{-1} (ν_{s2}). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 124 cm^{-1} , la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 138 cm^{-1} , lo cual es mayor a la diferencia de la sal sódica ($\bar{\nu}$ 113 cm^{-1}), esto quiere decir que el carboxilato se encuentra coordinado de forma monodentada, para ambos casos. Esto se confirmó con el análisis de rayos X de monocristal, en el cual se observa que efectivamente el ligante fumarato se coordina de forma monodentada.

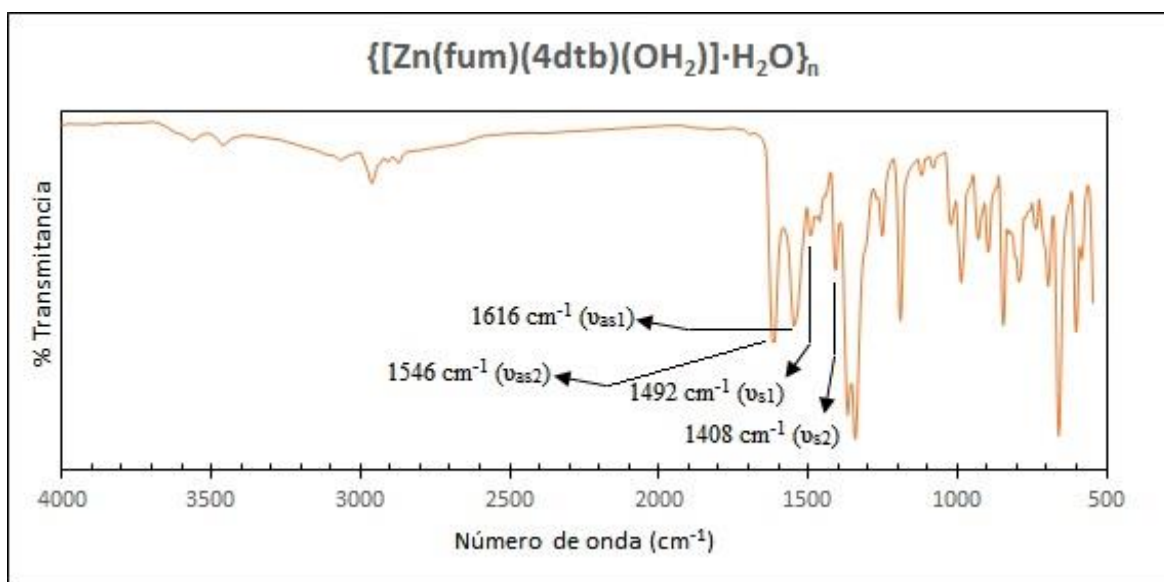


Figura 42. Espectro de IR para $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$

5.3.5 Espectro de IR para $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Por último se tiene este polímero de Co el cual tiene el espectro de IR (de la figura 43), en el cual se observan las bandas de vibración asimétrica de los grupos carboxilato a $\bar{\nu}$ 1612 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1535 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1504 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1404 cm^{-1} (ν_{s2}). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 108 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 131 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma

monodentada. En el análisis de rayos X de monocristal, se observa que efectivamente el ligante fumarato se coordina de dos formas distintas: una monodentada y otra bidentada.

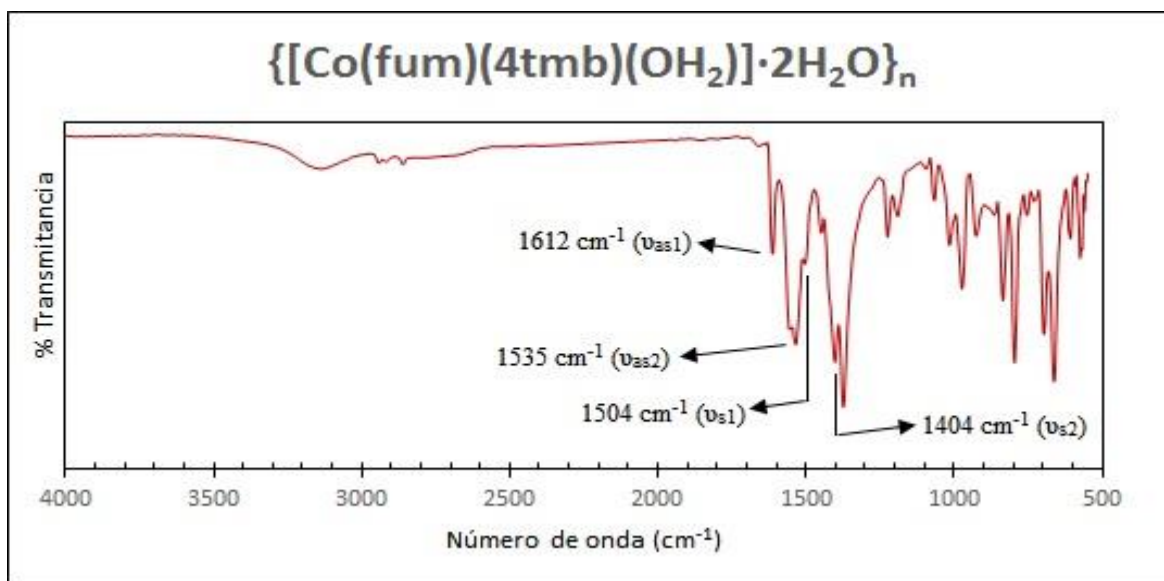


Figura 43. Espectro de IR para $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

5.4 Estructuras poliméricas.

De forma general, los cristales obtenidos de los polímeros de coordinación $\text{Zn4dmb} = \{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$; $\text{Cu4dtb} = \{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$; $\text{Zn4dtb} = \{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; y $\text{Co4tmb} = \{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ presentaron las dimensiones adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. En la tabla 4 se muestran los datos cristalográficos más importantes.

Tabla 4. Datos cristalográficos para los polímeros de coordinación de Cu, Zn y Co.

Polímero	Zn4dmb	Cu4dtb	Zn4dtb	Co4tmb
Formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{Zn}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{34.86}\text{CuN}_2\text{O}_{8.43}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{CoN}_2\text{O}_7$
P.M	431.73	525.86	483.85	425.29

Temperatura	100(2) K	100(2) K	100(2) K	100(2) K
Longitud de Onda	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo Espacial	P ₂ ₁ /c	C ₂ /c	P ₂ ₁ /n	P $\bar{1}$
A	13.4130(3) Å	17.8229(5) Å	9.6127(2) Å	9.2936(14) Å
B	19.3847(4) Å	23.4814(6) Å	11.3240(2) Å	9.5531(15) Å
C	7.6934(2) Å	12.8439(3) Å	21.3395(4) Å	11.7719(19) Å
A	90°	90°	90°	91.812(3)°
β	105.1065(4)°	109.9961(5)°	98.5038(7)°	106.628(3)°
γ	90°	90°	90°	104.391(3)°
Volumen	1931.21(8) Å ³	5051.2(2) Å ³	2297.36(8) Å ³	964.0(3) Å ³

Z	4	8	4	2
Densidad Calculada	1.485 Mg/m ³	1.383 Mg/m ³	1.399 Mg/m ³	1.465 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	1.312 mm ⁻¹	0.914 mm ⁻¹	1.108 mm ⁻¹	0.931 mm ⁻¹
F (000)	896	2219	1016	442
Tamaño de Cristal	0.265 x 0.246 x 0.228 mm ³	0.328 x 0.263 x 0.252 mm ³	0.388 x 0.381 x 0.245 mm ³	0.283 x 0.249 x 0.226 mm ³
Rangos de los índices	-16<=h<=16 -24<=k<=18 -9<=l<=9	-23<=h<=23 -30<=k<=30 -15<=l<=16	-12<=h<=12 -14<=k<=14 -27<=l<=27	-12<=h<=12 -12<=k<=12 -15<=l<=15
Reflexiones colectadas	17901	27815	24548	17607
Método de refinación	Full-matrix least-squares on	Full-matrix least-squares on	Full-matrix least-squares on	Full-matrix least-squares on
Índices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0222 wR2 = 0.0559	R1 = 0.0290 wR2 = 0.0702	R1 = 0.0265 wR2 = 0.1041	R1 = 0.0255 wR2 = 0.0639
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0245 wR2 = 0.0570	R1 = 0.0328 wR2 = 0.0723	R1 = 0.0292 wR2 = 0.1071	R1 = 0.0270 wR2 = 0.0647
Diferencia más grande pico-hueco	0.352 y -0.210 e.Å ⁻³	0.408 y -0.413 e.Å ⁻³	0.599 y -0.387 e.Å ⁻³	0.369 y -0.221 e.Å ⁻³

5.4.1 Estructura de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

Este polímero cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$ y forma un polímero infinito de coordinación unidimensional (1-D). La unidad asimétrica consta de un ion Zn^{2+} , dos mitades del ligante fumarato, un ligante de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina y un ligante aquo, además de una molécula de agua y una de metanol ocluidas en la red (figura 44). El átomo central de Zn es pentacoordinado, con una esfera de coordinación de tres átomos de oxígeno, dos O(1) y O(3) provenientes del fumarato y uno O(5) del ligante aquo; y dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) del ligante de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. El ion de Zn muestra una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. En esta geometría de coordinación, el plano basal está definido por O(3), O(5), N(1) y N(2), a partir de los ligantes de fumarato, aquo y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, respectivamente y la posición apical está ocupada por O(1) de un fumarato (figura 45).

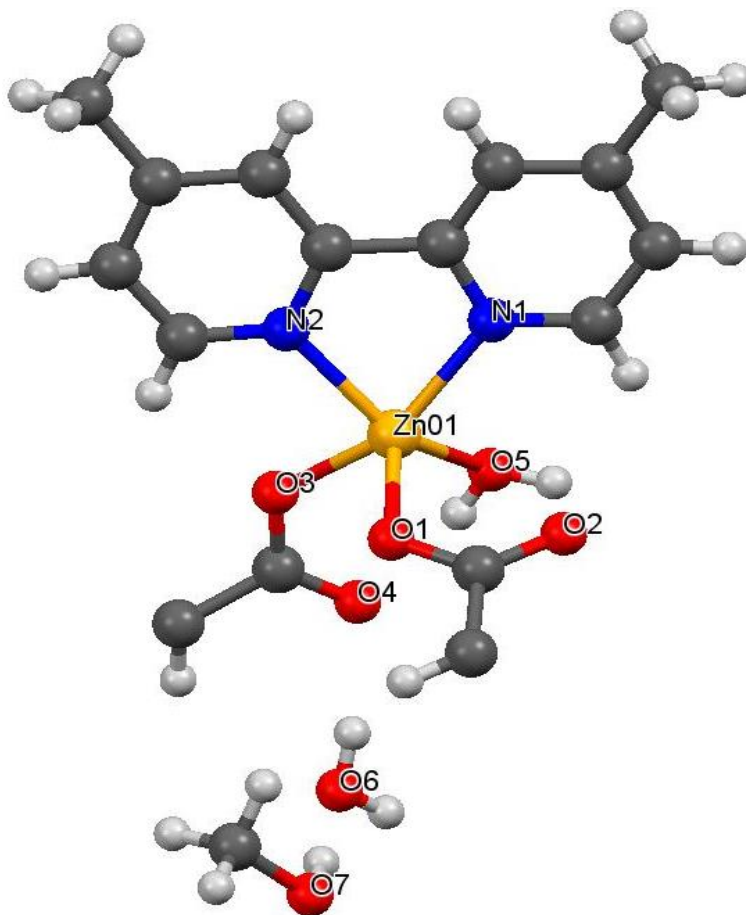


Figura 44. Unidad asimétrica del polímero $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$

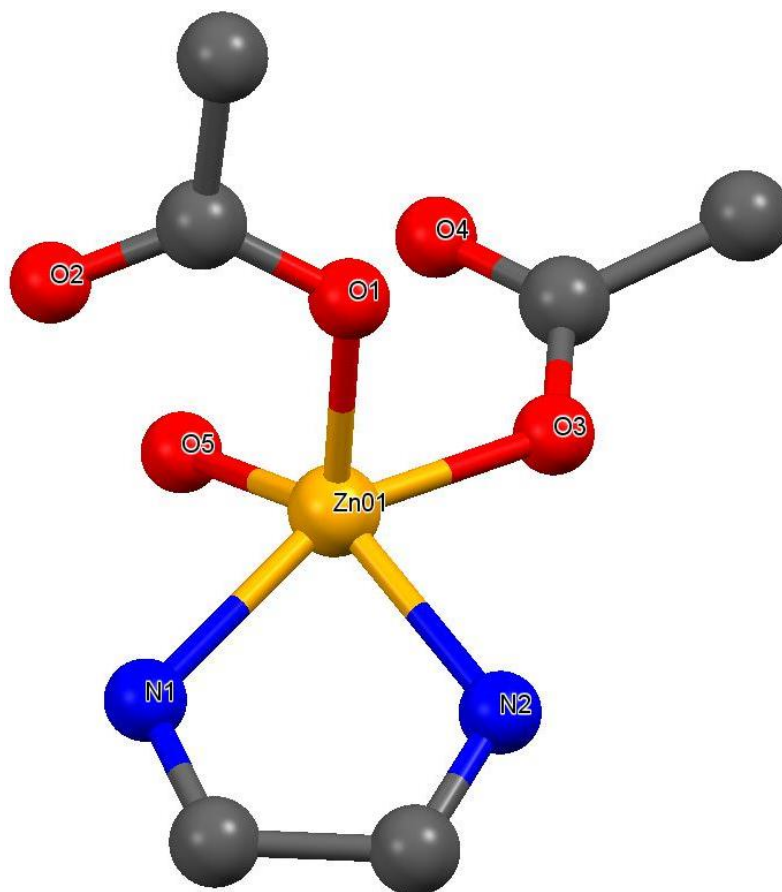


Figura 45. Esfera de coordinación (geometría pirámide de base cuadrada distorsionada).

El ión metálico se desvía del plano basal por 0.563Å. Para calcular la distorsión de la geometría se utilizó el parámetro geométrico τ [94]: cuando $\tau = 1$ tenemos una geometría bipirámide trigonal y cuando $\tau = 0$ se tiene una geometría pirámide de base cuadrada. En nuestro caso se obtuvo un valor τ de 0.189 [$\tau = (153.57-142.19) / 60 = 0.189$] lo cual es correspondiente a una pirámide de base cuadrada distorsionada (figura 46). En la tabla 5 se resumen los ángulos de la esfera de coordinación, donde también se observa la distorsión de la geometría ya que se tiene para O(1)-Zn-O(3) y O(1)-Zn-O(5) ángulos de 93.93° y 110.69° respectivamente y en un caso ideal para una geometría pirámide de base cuadrada ambos deben ser de 90°, otra distorsión se puede apreciar en N(1)-Zn-N(2) que tiene un ángulo de 77.29°, cuando en un caso ideal debería de ser de 90°, esto se debe a que el ligante auxiliar (4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) distorsiona la geometría por el ángulo de mordida. Además los ángulos de O(5)-Zn-N(2) y O(3)-Zn-N(1) son 142.19° y 153.57° respectivamente y para una geometría ideal ambos valores deben tener 180°, esta distorsión es respectiva del ángulo de

mordida del ligante auxiliar así como por la presencia de interacciones de tipo puente de hidrógeno promovidos por O(5) (de la molécula de agua coordinada), los cuales se describen más adelante en el texto.

Tabla 5. Ángulos de la esfera de coordinación del Zn.

Enlaces	Angulo °	Enlaces	Angulo °
O(1)-Zn-O(3)	93.93	O(3)-Zn-N(2)	86.89
O(1)-Zn-O(5)	110.69	O(5)-Zn-N(1)	92.66
O(1)-Zn-N(1)	110.77	N(1)-Zn-N(2)	77.29
O(1)-Zn-N(2)	106.93	O(5)-Zn-N(2)	142.19
O(3)-Zn-O(5)	86.97	O(3)-Zn-N(1)	153.57

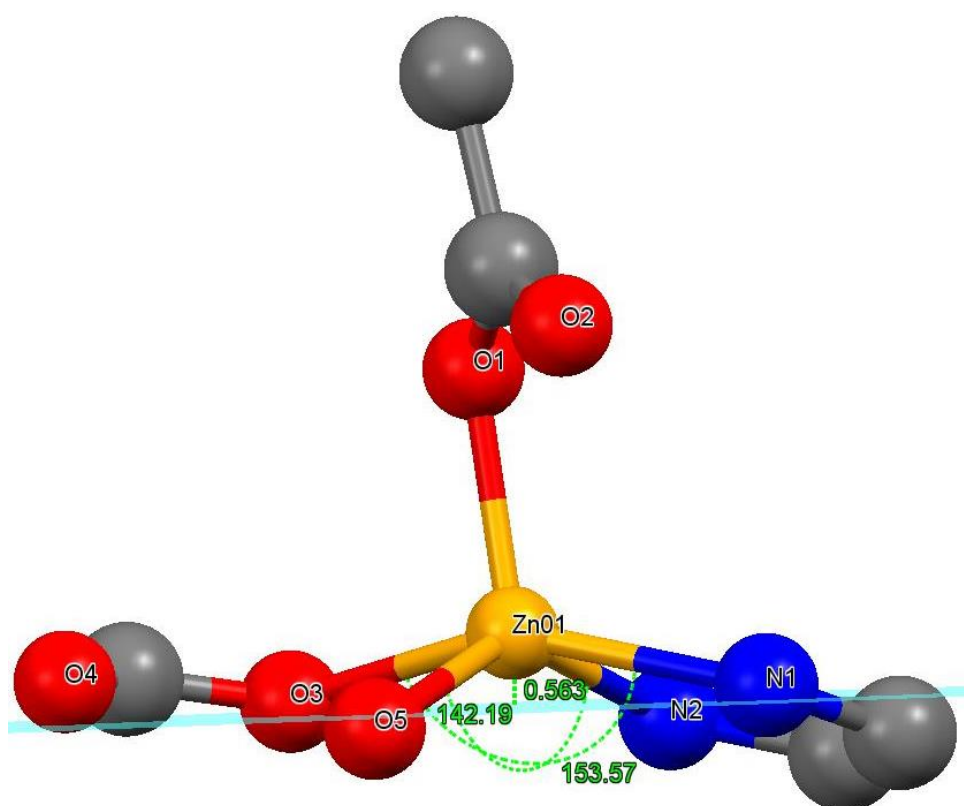


Figura 46. Distorsión de la geometría pirámide base cuadrada de esfera de coordinación del Zn.

Las distancias de los enlaces dentro de la esfera de coordinación del Zn se pueden apreciar en la tabla 6, donde se tiene, para los átomos de oxígeno provenientes del fumarato Zn-O(1) y Zn-O(3) valores de 1.985 y 2.056 Å respectivamente, y para el átomo de oxígeno de la molécula de agua coordinada Zn-O(5) una distancia de 2.045 Å, estos valores son similares a los encontrados en otros compuestos con el ion Zn(II), ya que en un polímero de

$[\text{Zn}(\text{phen})\text{L}\cdot\text{H}_2\text{L}]_n$ (donde phen=1,10-fenantrolina y L=fumarato) los valores para las distancias Zn-O provenientes del fumarato son 1.961 Å [95], además en otro polímero de Zn con fumarato y agua $\{[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ la distancia de enlace Zn-O provenientes de la molécula agua coordinada van de 2.041 a 2.065 Å [96]. Las distancias correspondientes a la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina Zn-N(1) y Zn-N(2) son de 2.118 y 2.112 Å, respectivamente, estos valores son similares a los encontrados en otros compuestos con el ion Zn(II), un claro ejemplo es el complejo $[\text{Zn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dbpy})(\text{fum})]$ (donde dbpy=5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina y fum=fumarato) donde los valores de las distancias Zn-N son de 2.123 y 2.157 Å [53].

Tabla 6. Distancias de enlace de la esfera de coordinación del Zn.

Enlace	Distancia Å
Zn-O(1)	1.985
Zn-O(3)	2.056
Zn-O(5)	2.045
Zn-N(1)	2.118
Zn-N(2)	2.112

En este polímero, los ligantes fumarato se coordinan de una manera monodentada ($\eta^1:\eta^0$) formando un puente entre los iones Zn; mientras que la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina se coordina de manera bidentada sobre el ion de Zn. La distancia entre los iones Zn-Zn es 8.904 Å y 9.475 Å, a través de la cadena unidimensional (1D) formada por los fumaratos (figura 47).

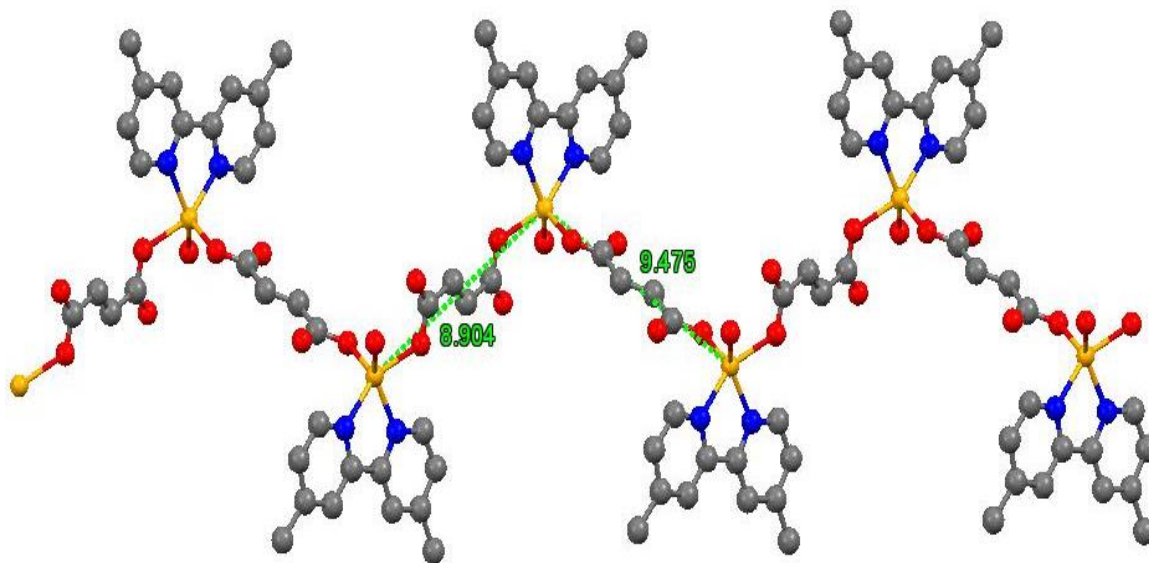


Figura 47. Cadena polimérica unidimensional.

La estructura cristalina se estabiliza también por la presencia de puentes de hidrógeno (tabla 7) formando una estructura supramolecular tridimensional (3D). Las interacciones de puente de hidrógeno, entre el oxígeno O(5) correspondiente a la molécula de agua coordinada al Zn con el átomo de oxígeno O(2) provenientes del carboxilato no coordinado del fumarato O(5)-H(5B)···O(2) forman una lámina 2D (figura 48). Asimismo, los puentes de hidrógeno entre el oxígeno O(4) del carboxilato no coordinado del fumarato, forma un puente de hidrógeno con un átomo de oxígeno O(6) de una molécula de agua no coordinada ocluida en la red [O(4)···H(6B)-O(6)], el puente de hidrógeno de esta misma molécula de agua con el oxígeno O(7) de una molécula de metanol ocluida en el sistema [O(6)···H(7A)-O(7)], y el puente de hidrógeno nuevamente del agua O(6) con el O(4') del fumarato no coordinado de la cadena vecina [O(6)-H(6B)···O(4')], da como resultado una estructura supramolecular tridimensional (3D), el cual se muestra en la figura 49.

Tabla 7. Ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulo (°)
O(5)-H(5B)···O(2)	1.847	O(5)-H(5B)···O(2)	179.49
O(5)···O(2)	2.679	O(6)-H(6B)···O(4)	168.91
O(6)-H(6B)···O(4)	1.950	O(6)···O(4)	2.775
O(6)···O(4)	2.775	O(7)-H(7A)···O(6)	1.862
O(7)-H(7A)···O(6)	1.862	O(7)-H(7A)···O(6)	177.41
O(7)···O(6)	2.691		

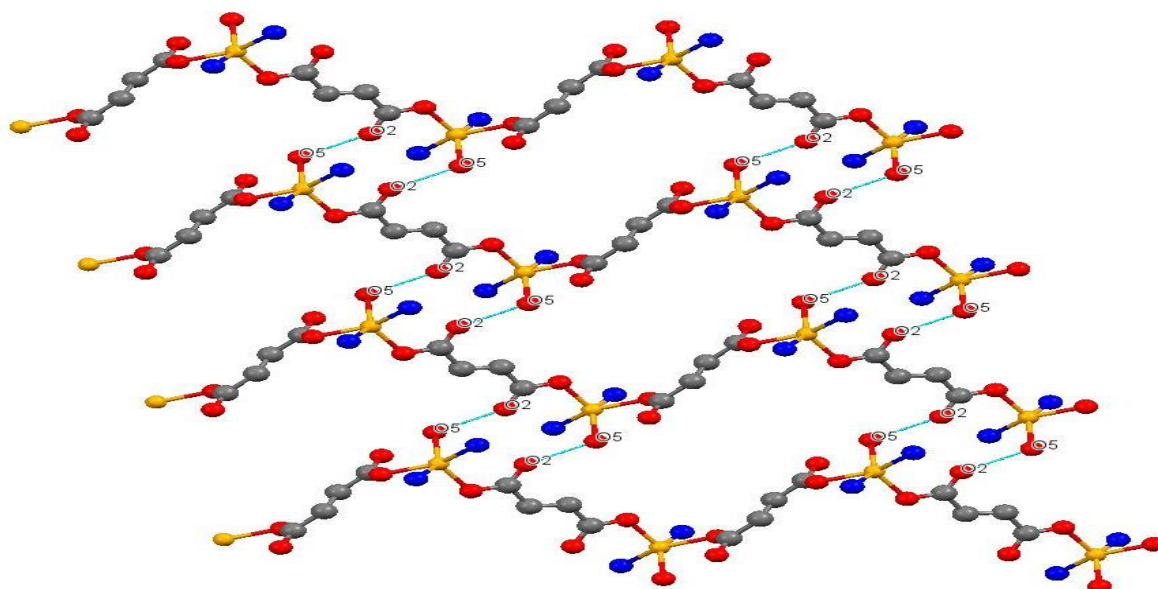


Figura 48. Estructura supramolecular 2D, formada por puentes de hidrógeno (los anillos de bipyridina han sido omitidos para mayor claridad).

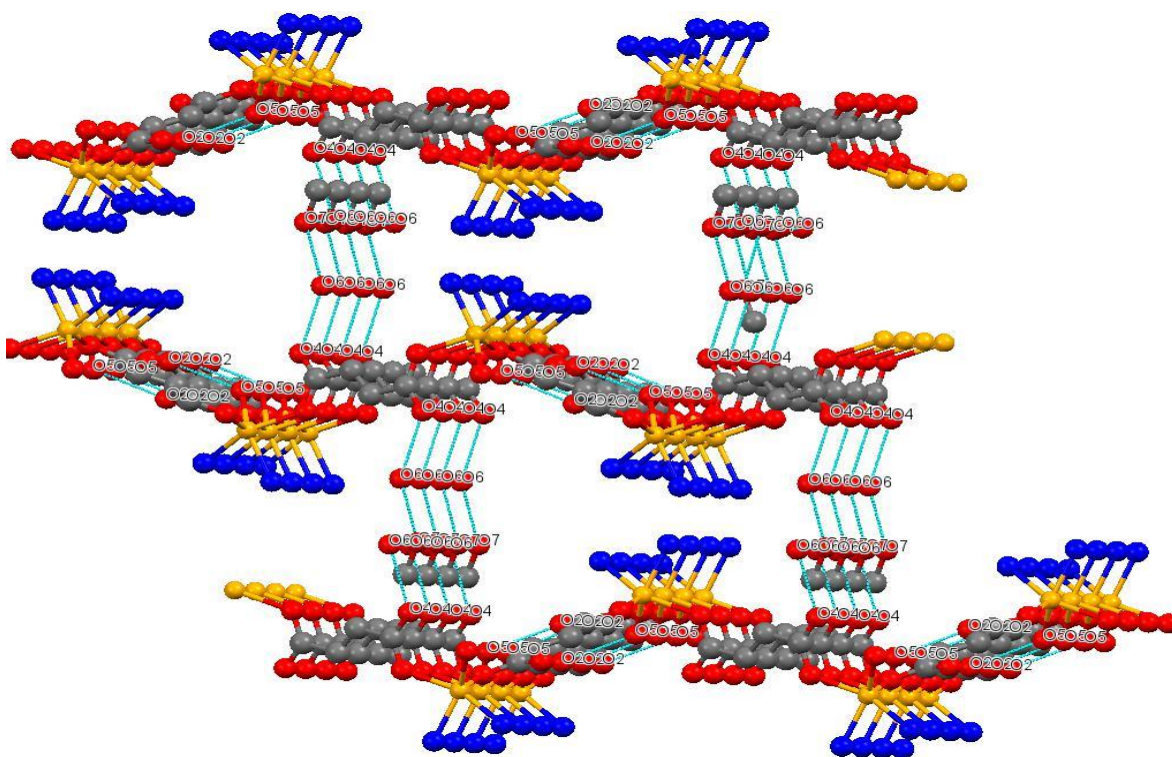


Figura 49. Arreglo supramolecular 3D (los anillos de bipyridina han sido omitidos para mayor claridad).

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. El “graph set descriptor” se escribe como $G_d^a(n)$. Donde G representa una de las 4 posibles designaciones (figura 50), d es el número de puentes de hidrógeno establecido por el átomo donador, a es el número de puentes de hidrógeno establecido por el átomo aceptor y n es el número de átomos que conforman el patrón (también llamado “grado patrón”). Cuando solo existe donador y un aceptor del puente de hidrógeno, se omite escribir tanto a y d [97].

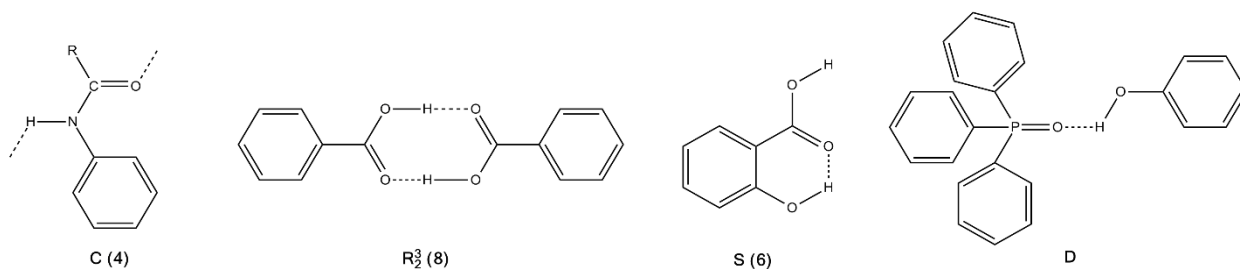


Figura 50. Designaciones de los "graph set descriptors". C = cadena, R = anillo, S = puente de hidrógeno intramolecular, D = otros patrones finitos [97].

El polímero $\{[Zn(fum)(4dmb)(OH_2)] \cdot H_2O \cdot CH_3OH\}_n$, en su estructura supramolecular (3D) presenta 5 tipos de puentes de hidrógeno distintos, los cuales están representados por las letras a, b, c, d y e (figura 51), estos calculados por el programa Mercury 3.9. La descripción graph set de estos es: $S_1^1(6)$, $C_1^1(9)$, $D_1^1(2)$, $D_1^1(2)$ y $D_1^1(2)$, respectivamente para los puentes a, b, c, d y e. En la estructura existen varios patrones de cadenas y anillos, sin embargo, cabe resaltar que b es un puente de hidrógeno que une dos cadenas poliméricas y es el responsable de la estructura bidimensional (2D). Los puentes $>b<d<e<c>d$ forman una cadena más compleja con un descriptor $C_5^5(26)$; que genera una estructura supramolecular tridimensional (3D). 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 [97].

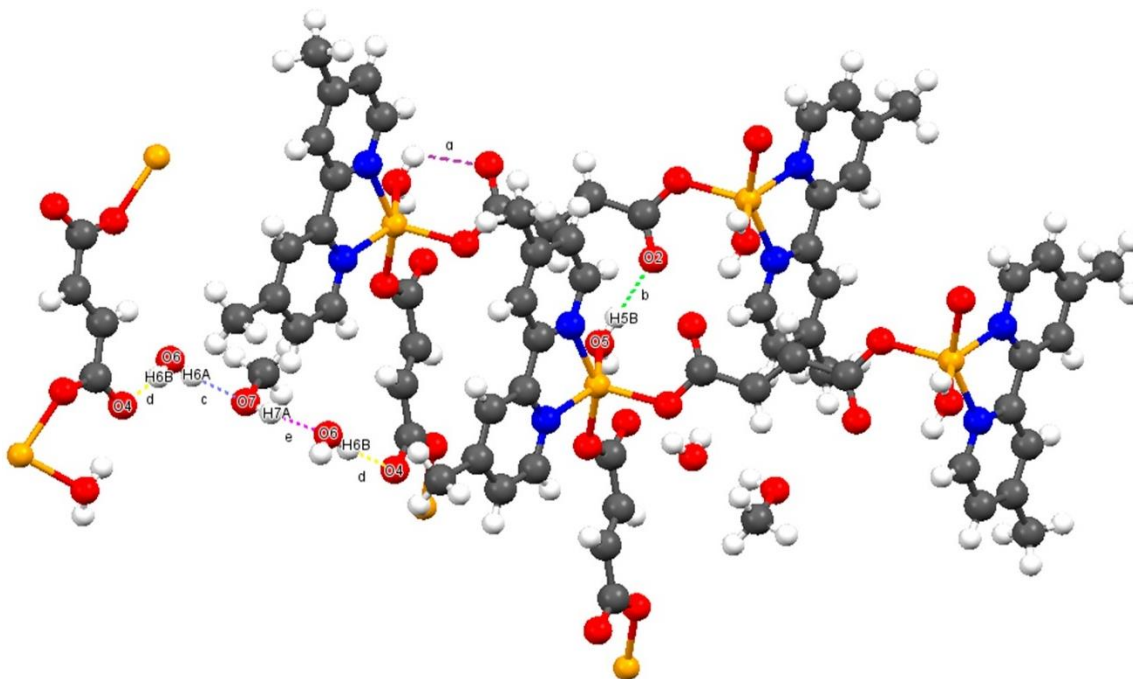


Figura 51. Descriptores graph set del polímero $\{[Zn(fum)(4dmb)(OH_2)] \cdot H_2O \cdot CH_3OH\}_n$ (a-e).

El uso de un ligante auxiliar derivado de la 2,2'-bipiridina sustituido con un metilo en las posiciones 4,4 reduce el impedimento estérico, y con ayuda de las moléculas ocluidas de agua y metanol, hace que de un polímero unidimensional (1D), se genere una estructura supramolecular tridimensional (3D). Otros compuestos con ligantes auxiliares similares como el polímero $[Zn(phen)L \cdot H_2L]_n$ (donde phen=1,10-fenantrolina y L=fumarato) [95] forma un polímero unidimensional (1D) con una estructura supramolecular sólo bidimensional (2D) (figura 52), debido a la presencia de una molécula de fumarato ocluida dentro del sistema que forma puentes de hidrógeno. Utilizando la 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dbpy) se obtuvo un complejo $[Zn(H_2O)_2(dbpy)(fum)]$, donde a través de las moléculas de agua coordinadas forma puentes de hidrógeno intermolecular, generando una estructura supramolecular bidimensional (2D) (figura 53) [53].

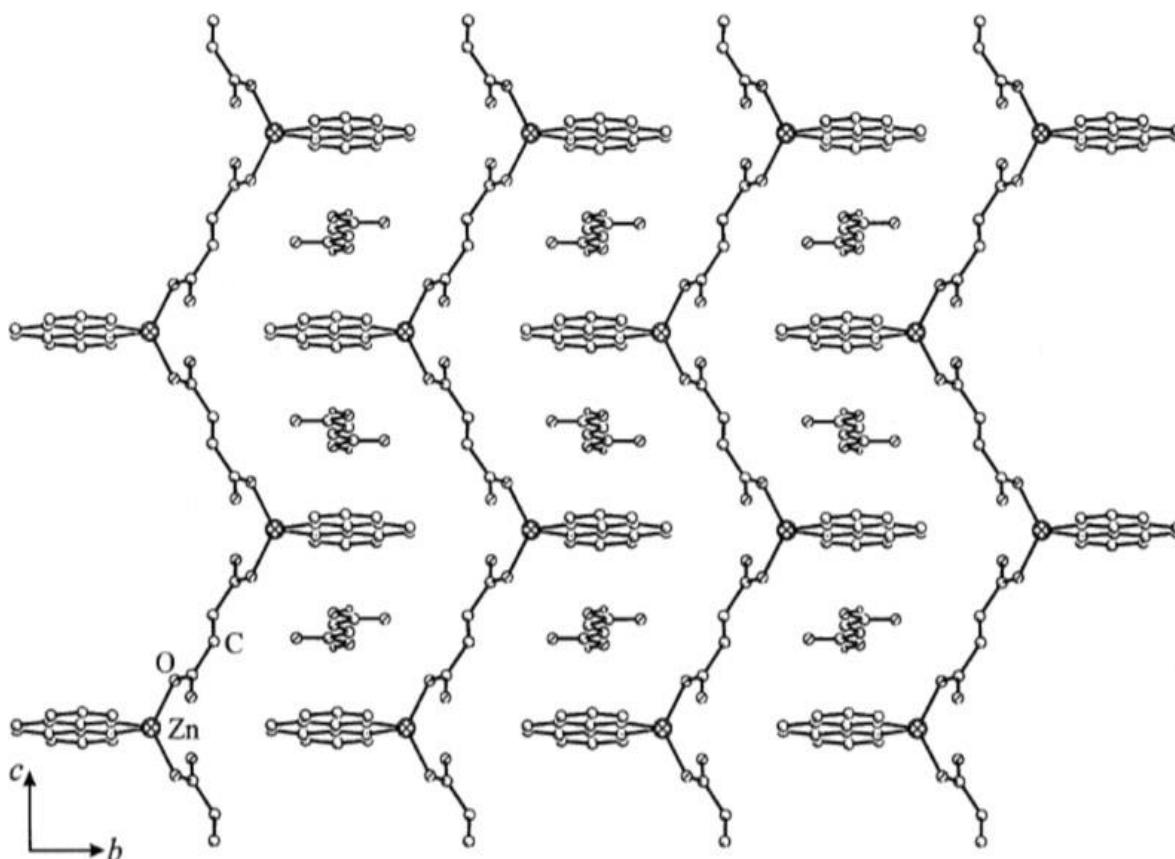


Figura 52. Polímero 1D $[Zn(phen)L \cdot H_2L]_n$ estructura supramolecular 2D [95].

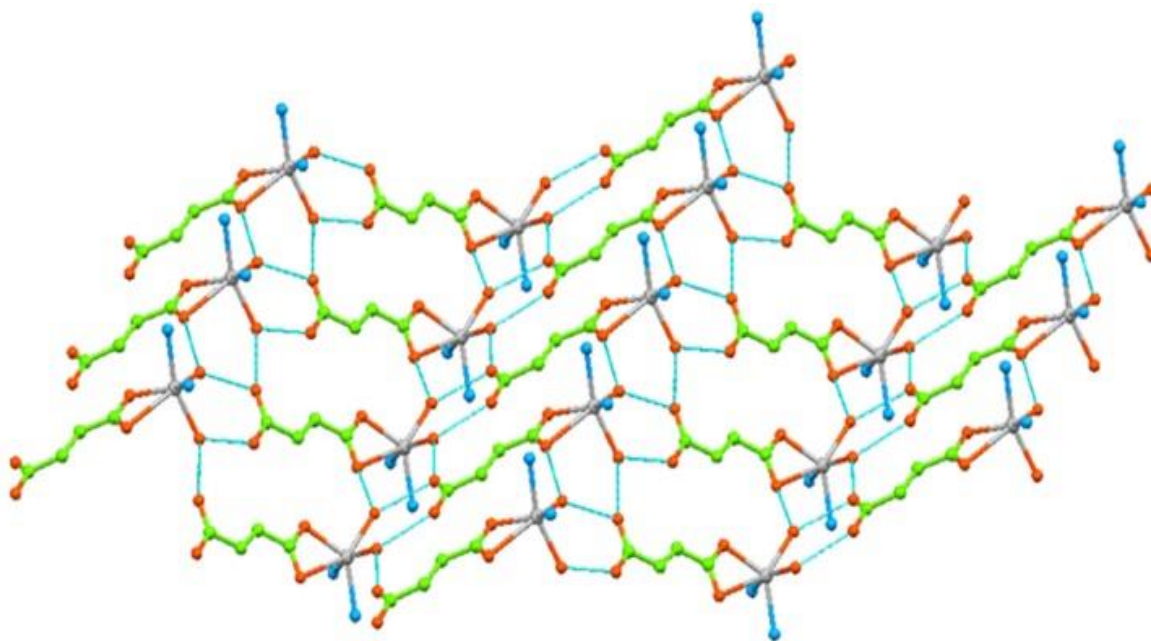


Figura 53. Complejo $[\text{Zn}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dbpy})(\text{fum})]$ arreglo supramolecular 2D [53].

El polímero $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ muestra un posible apilamiento entre los anillos de las bipyridinas. Por lo tanto se midió la distancia entre los centroides de dichos anillos (figura 54), dando valores que van desde 3.689 a 3.898 Å. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado (3.6 – 3.9 Å) para interacciones de tipo π - π [4]. Con ello se confirma dicha interacción entre las moléculas de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina.

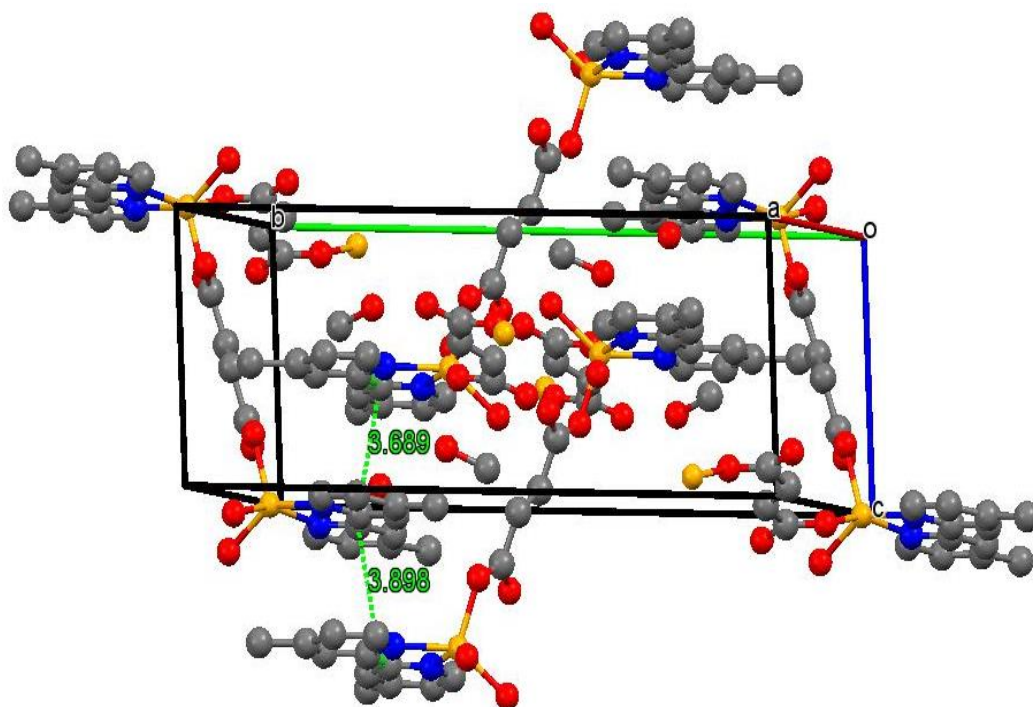


Figura 54. Interacciones de tipo π - π (vista de empaquetamiento).

5.4.2 Estructura de $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$

El polímero de Cu, cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $C2/c$ y forma un polímero de coordinación unidimensional (1D) infinito. La unidad asimétrica de repetición contiene un centro metálico de Cu, un ligante fumarato, un ligante 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina, además de 5 moléculas de agua que se encuentran ocluidas dentro de la red (figura 55).

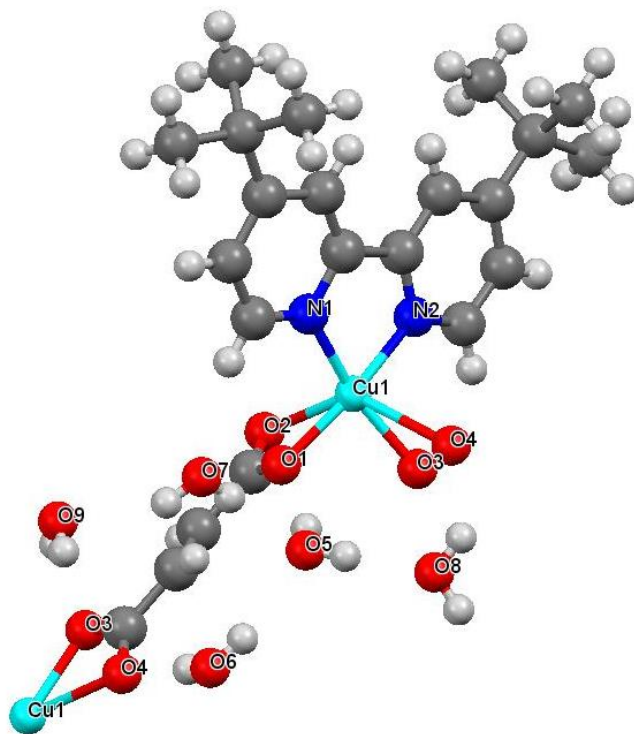


Figura 55. Unidad asimétrica del polímero {[Cu(fum)(4dtb)]·5H₂O}_n

La esfera de coordinación del Cu se muestra en la figura 56; el metal es hexacoordinado y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(4) provenientes de ambos carboxilatos del ligante fumarato y dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina. La esfera de coordinación del ion Cu(II) tiene una geometría octaédrica distorsionada, donde las posiciones axiales son ocupadas por dos átomos de oxígeno O(2) y O(4) provenientes del fumarato bidentado lo que hace que el ángulo entre estos sea de 139.42°, que para un octaedro ideal este ángulo sería de 180°, esta distorsión se debe a que ambos átomos de oxígeno provienen de un ligante fumarato que se coordinó de manera bidentada y los ángulos de mordida de O(1)-Cu-O(2) y O(3)-Cu-O(4) son 58.45° y 56.90° respectivamente. Las posiciones ecuatoriales son ocupadas por dos átomos de oxígeno O(1) y O(3), provenientes del fumarato bidentado el ángulo entre estos [O(1)-Cu-O(3)] es de 90.61°, y dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina, en donde se puede observar principalmente el valor del ángulo de mordida de la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina [N(1)-Cu-N(2)] es de 81.15°, y para un octaedro ideal el valor de este tendría que ser de 90° (ángulos descritos en la tabla 8). Una perspectiva más de la distorsión de esta

geometría se aprecia mejor en la figura 57 donde se calculan los planos O(1)-O(3)-Cu y Cu-N(1)-N(2). El ángulo diedro entre ellos es de 16.19° , alejado del valor teórico de 0° para un octaedro. Las distancias de los enlaces dentro de la esfera de coordinación del metal se encuentran en la tabla 8, donde los valores para las distancias Cu-O van de 1.968 a 2.527 Å y estos valores son similares con otros compuestos del ion Cu(II), como los encontrados en un polímero $[\text{Cu}_2(\text{fum})(\mu\text{-OH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bpy=2,2'-bipiridina) en donde las distancias Cu-O son de van de 2.026 a 2.420 Å [52]. Para las distancias Cu-N se tienen valores de 1.991 y 1.968 Å, que son similares a los reportados para un polímero de cobre $[\text{Cu}(\text{fumarato})_2(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})]$ (dmbpy es 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina), ya que en este los valores de Cu-N van de 1.993 a 2.002 Å [98].

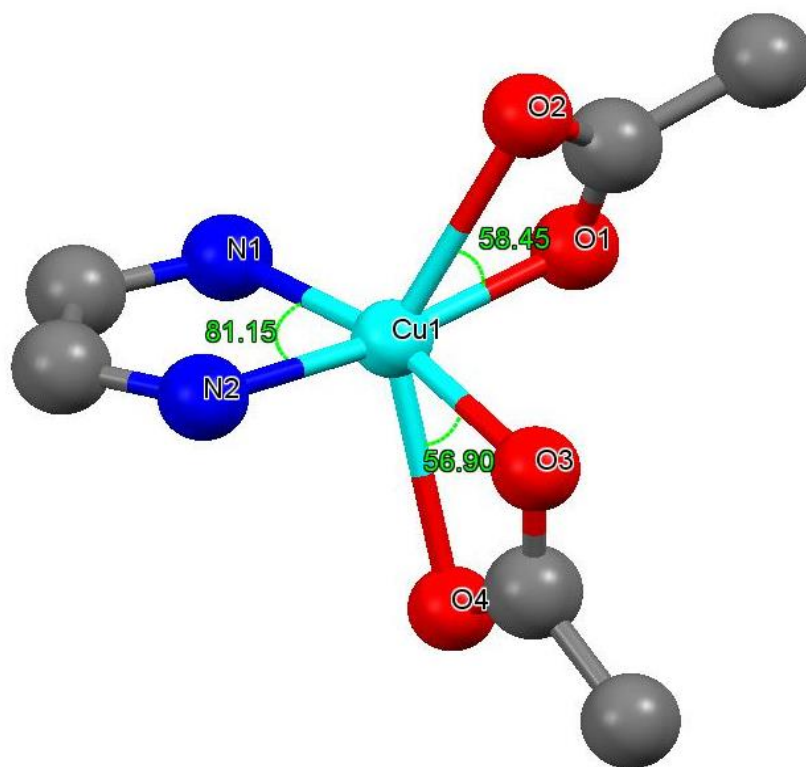


Figura 56. Esfera de coordinación del Cu y su geometría octaédrica distorsionada (con ángulos).

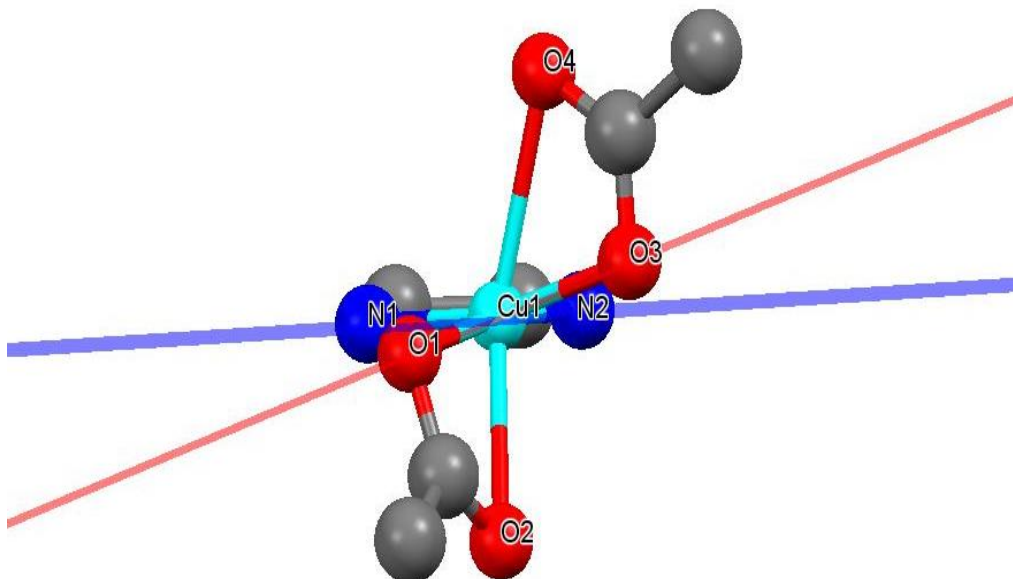


Figura 57. Planos calculados para el quelato de la biperidina y el plano Cu-O(1)-O(3) (distorsión de la geometría).

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace de la esfera de coordinación de Cu.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Cu-O(1)	1.968	O(2)-Cu-O(4)	139.42
Cu-O(2)	2.463	N(1)-Cu-N(2)	81.15
Cu-O(3)	1.984	O(1)-Cu-O(3)	90.61
Cu-O(4)	2.527	O(1)-Cu-N(1)	96.57
Cu-N(1)	1.991	O(3)-Cu-N(2)	93.61
Cu-N(2)	1.968	O(3)-Cu-O(4)	56.90
		O(1)-Cu-O(2)	58.45

Dicho polímero forma una cadena en zigzag 1D debido al modo de coordinación bidentado ($\eta^1:\eta^1$) del fumarato, como un puente entre los iones de Cu (figura 58). La distancia Cu-Cu en la cadena 1D es 8.707Å.

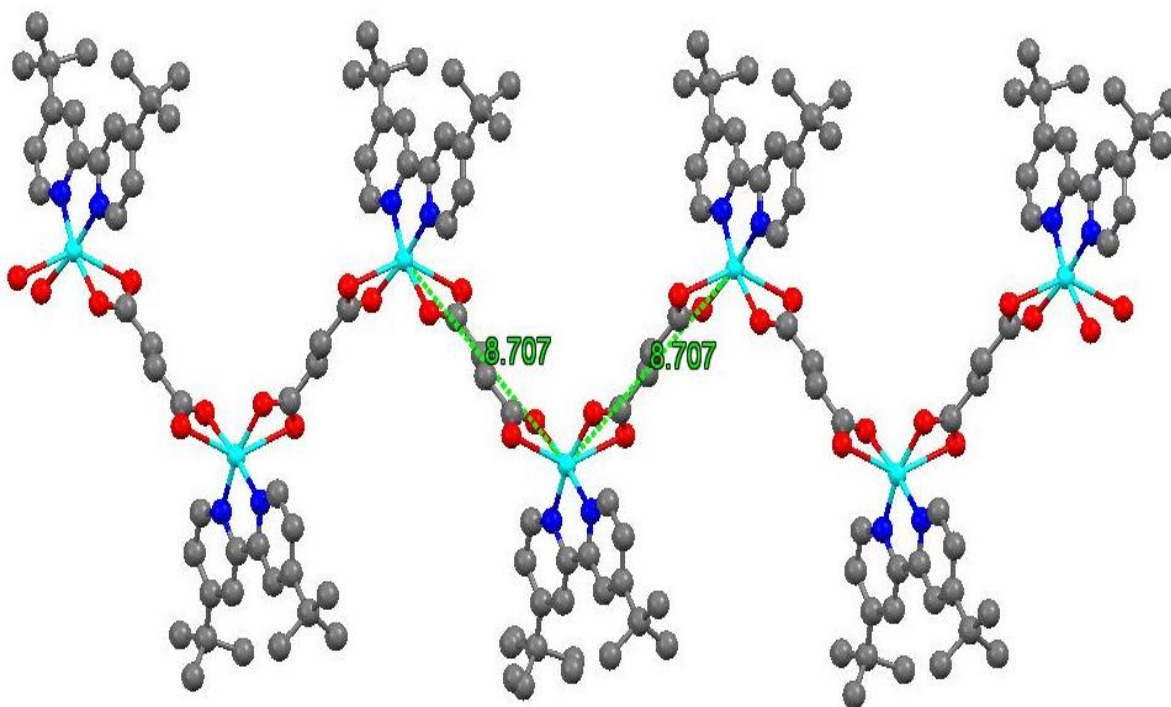


Figura 58. Cadena polimérica unidimensional.

Las interacciones intermoleculares de tipo puente de hidrógeno forman una matriz supramolecular bidimensional (2D) (Figura 59), promovidas por la presencia de moléculas de agua ocluidas en el sistema cristalino, en conjunto a los átomos de oxígeno coordinados del fumarato. Existen dos zonas de puentes de hidrógeno en la estructura cristalina (tabla 9, figura 59). Las interacciones por puentes de hidrógeno más simples se dan entre el oxígeno O(3) del fumarato coordinado al metal y el oxígeno O(9) de una molécula de agua ocluida dentro del sistema cristalino $O(3) \cdots H(9A)-O(9)$, y esta a su vez forma otra interacción con el átomo de oxígeno O(3) del fumarato de la cadena vecina formando así un puente entre ellas $O(9)-H(9A) \cdots O(3')$ (figura 59). Por otro lado, en sentido opuesto a esta cadena, existen interacciones por puentes de hidrógeno de la cadena polimérica por los átomos de oxígeno del fumarato coordinado O(1) y O(4) con las moléculas de agua ocluidas O(5), O(6), O(7) y O(8). Entre dichas moléculas de agua se forma una estructura tetramérica por medio de puentes de hidrógeno $O(5) \cdots H(7A)-O(7)$, $O(5) \cdots H(6B)-O(6)$, $O(7)-H(7C) \cdots O(7)$, $O(6) \cdots H(8A)-O(8)$, $O(5)-H(5A) \cdots O(8)$, $O(7)-H(7B) \cdots O(8)$ y $O(8)-H(8C) \cdots O(8)$ que forma puentes de hidrógeno con el O(1) y O(4): $O(1) \cdots H(5B)-O(5)$ y $O(4) \cdots H(6A)-O(6)$. El arreglo supramolecular final (2D) se obtiene de la interacción por puentes de hidrógeno O(9)-

H(9A)··· O(3), O(1)··· H(5B)-O(5) y O(4)··· H(6A)-O(6) entre dos cadenas poliméricas por medio de las moléculas de agua ocluidas en la red (figura 59).

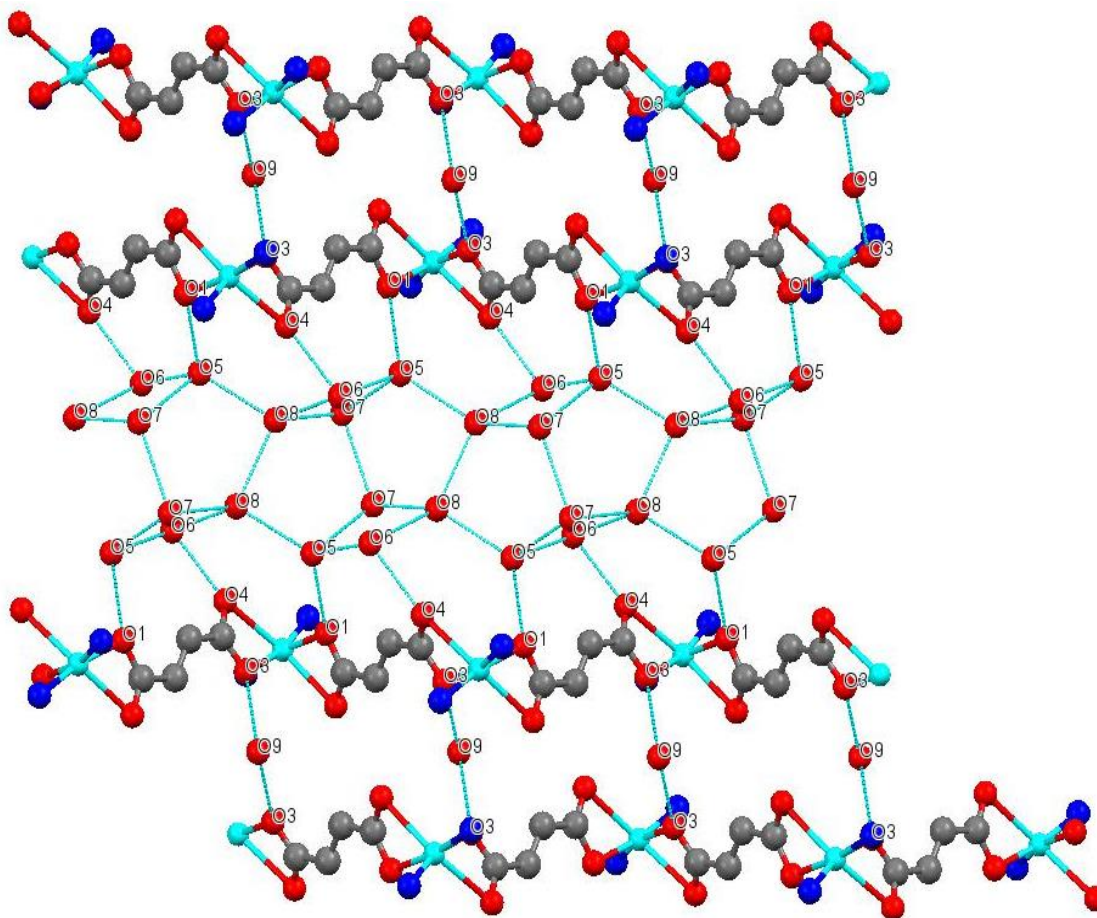


Figura 59. Estructura supramolecular 2D por puentes de hidrógeno (los anillos de las bipiridinas han sido omitidos para mayor claridad).

Tabla 9. Ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulo (°)
O(9)-H(9A)··· O(3)	2.082	O(9)-H(9A)··· O(3)	175.48
O(3)··· O(9)	2.902		
O(5)-H(5B)··· O(1)	2.023	O(5)-H(5B)··· O(1)	163.89
O(1)··· O(5)	2.827		
O(6)-H(6A)··· O(4)	1.851	O(6)-H(6A)··· O(4)	166.93
O(4)··· O(6)	2.698		
O(7)-H(7A)··· O(5)	2.009	O(7)-H(7A)··· O(5)	172.61
O(5)··· O(7)	2.817		
O(6)-H(6B)··· O(5)	2.065	O(6)-H(6B)··· O(5)	167.53
O(5)··· O(6)	2.876		
O(7)-H(7C)··· O(7)	1.991	O(7)-H(7C)··· O(7)	172.13
O(7)··· O(7)	2.841		

O(8)-H(8A) ··· O(6)	2.091	O(8)-H(8A) ··· O(6)	162.66
O(6) ··· O(8)	2.893	O(5)-H(5A) ··· O(8)	170.85
O(5)-H(5A) ··· O(8)	2.015		
O(5) ··· O(8)	2.825	O(7)-H(7B) ··· O(8)	167.46
O(7)-H(7B) ··· O(8)	2.034		
O(7) ··· O(8)	2.849	O(8)-H(8C) ··· O(8)	178.56
O(8)-H(8C) ··· O(8)	1.967		
O(8) ··· O(8)	2.807		

El análisis graph set para este polímero, demuestra que dentro de la estructura supramolecular bidimensional (2D) existen 8 tipos de puentes de hidrógeno distintos representados por las letras a, b, c, d, e, f, g, y h, que para todos estos se presenta el descriptor $D_1^1(2)$ (figura 60).

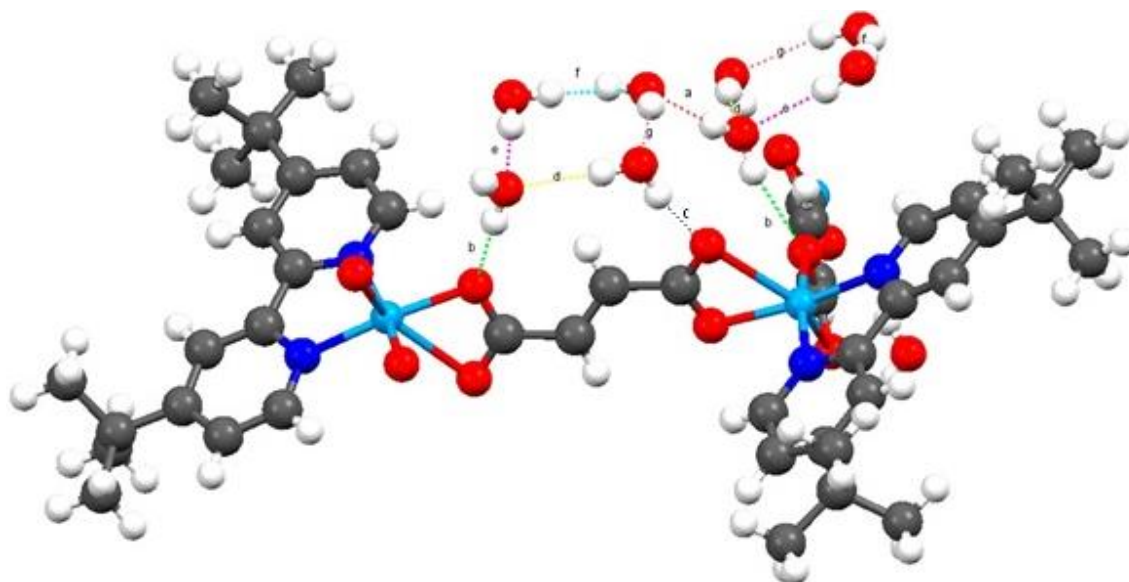


Figura 60. Descriptores graph set del polímero $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (a-g).

En la estructura supramolecular se pueden observar dos diferentes arreglos de interacciones de puentes de hidrógeno. Por un lado se tiene el anillo $R_4^4(22)$ (>h<h>h<h) que une dos cadenas poliméricas, a través de una molécula de agua (figura 61). Por otro lado, los anillos más representativos son $R_4^4(10)$ (>b<c<g<a), $R_4^3(8)$ (>d<e>f>g) y $R_3^3(11)$ (>c<a>d), los cuales se forman por las moléculas de agua ocluidas entre las cadenas poliméricas, formando una estructura supramolecular bidimensional (2D).

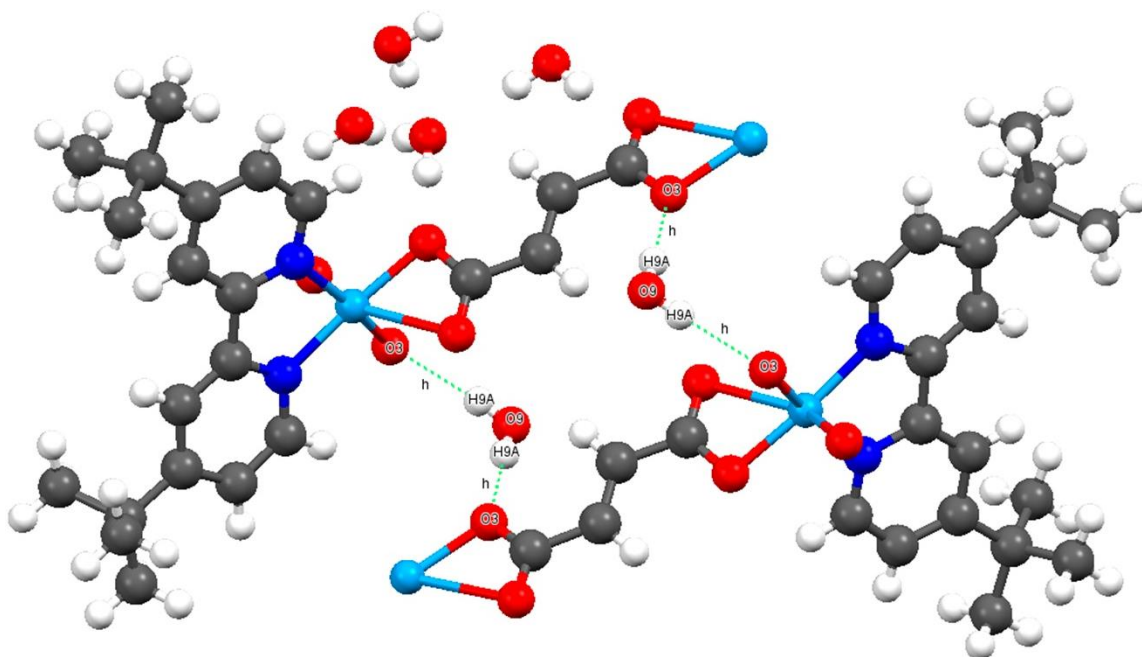


Figura 61. Puente de hidrógeno “h” y anillo formado.

Existen dos sistemas de Cu(II)-bipiridina-fum reportados. El polímero $[\text{Cu}_2(\text{fum})(\mu\text{-OH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{bpy}=2,2'$ -bipiridina) es unidimensional (figura 62) [52], donde el fumarato actúa como puente entre unidades $[\text{Cu}_2\text{O}_3]$, las cuales se forman por dos puentes entre los átomos de cobre: un ion μ -hidroxo y un fumarato $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$. Cada átomo de cobre tiene una geometría de pirámide cuadrada. El fumarato adopta dos modos de coordinación de tipo puente bis(monodentado) y bis(bidentado). Este compuesto es similar al polímero $[\text{Cu}(\text{fum})(\text{dmb})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{dmb} = 5,5'$ -dimetil-2,2'-bipiridina) obtenido en el presente trabajo, donde se forma un centro $[\text{Cu}_2\text{O}_2]$ con un fumarato $\mu_2\text{-}\eta^2$, además de fumaratos monodentados que generan un polímero de coordinación bidimensional (figura 63). Cabe destacar que nuevamente el cobre tiene una geometría de pirámide de base cuadrada. Sin embargo la mayor dimensionalidad del polímero de coordinación puede asociarse al mayor impedimento estérico de la dmb comparada con la bpy .

El polímero $[\text{Cu}(\text{fum})(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (dmbpy es 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) también fue preparado por autoensamble en este trabajo, pero había sido reportado previamente por un método hidrotermal [98]. Este polímero es unidimensional (1D) y el fumarato se coordina de forma monodentada y bidentada. Debido a la formación de puentes de hidrógeno

intermolecular por la molécula de agua coordinada, se obtiene una estructura supramolecular bidimensional 2(D), que no fue descrita en el artículo publicado (figura 64).

Ahora bien en el polímero $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ a pesar de tener un ligante auxiliar más voluminoso como la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina se forma un polímero unidimensional (1D) en donde el fumarato se coordina de modo bidentada. La presencia de cinco moléculas de H_2O en la red hace que se genere una estructura bidimensional (2D).

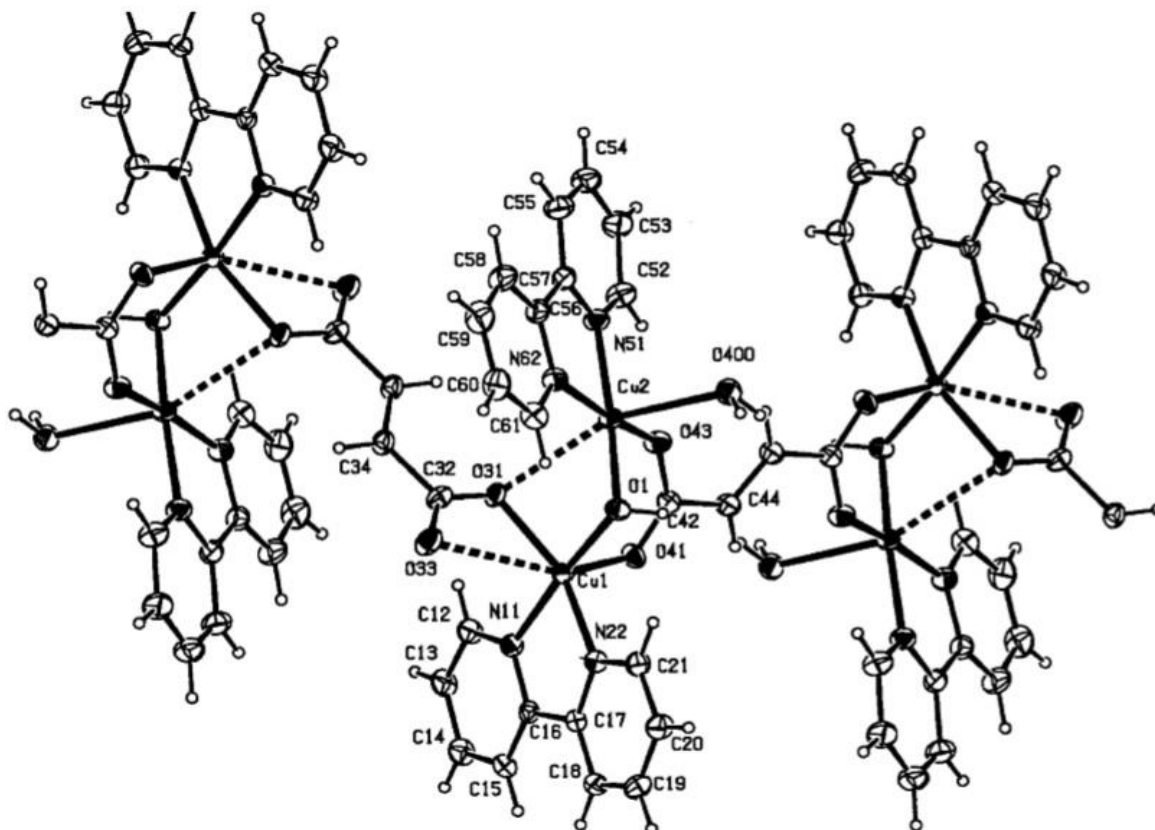


Figura 62. Polímero (1D) de $[\text{Cu}_2(\text{fum})(\mu\text{-OH})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [52].

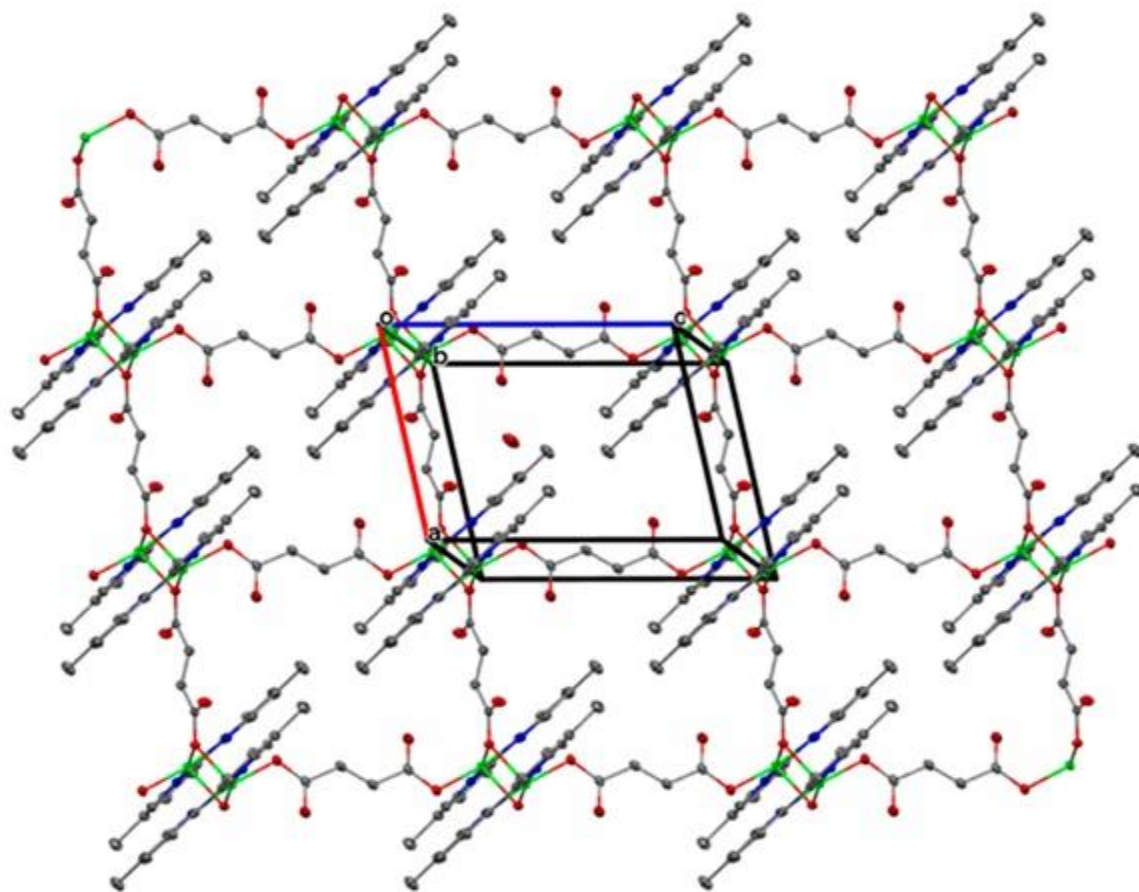


Figura 63. Polímero bidimensional (2D) $[\text{Cu}(\text{fum})(\text{dmb})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$

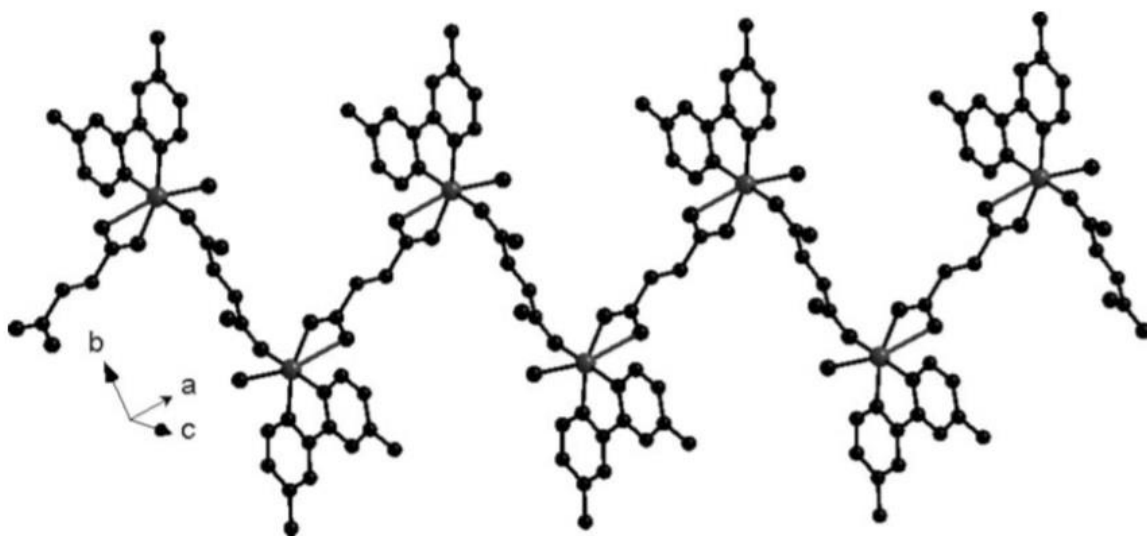


Figura 64. Polímero unidimensional (1D) $[\text{Cu}(\text{fumarato})_2(\text{dmbpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [98].

El acomodo de la estructura cristalina de $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, permite suponer interacciones entre los anillos de las bipyridinas, sin embargo no puede considerarse un apilamiento tipo π - π , ya que la distancia entre anillos es de 4.930 y 5.468 Å (figura 65).

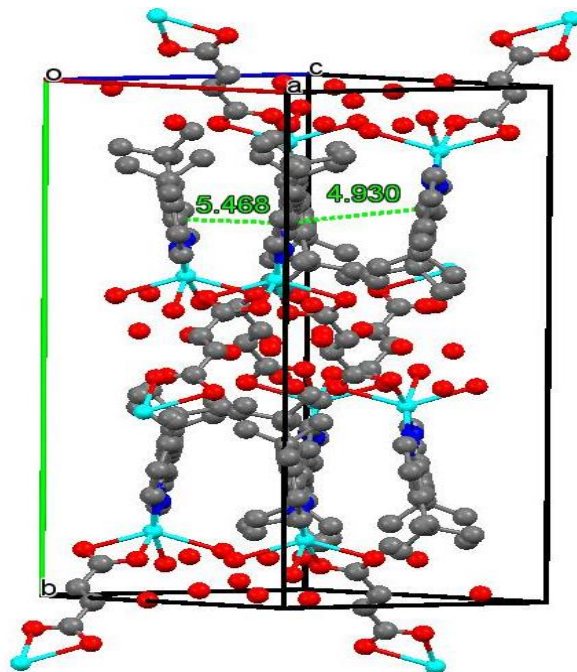


Figura 65. Distancia entre las moléculas de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina.

5.4.3 Estructura de $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

La estructura polimérica de este compuesto de Zn, cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/n$ y forma un polímero de coordinación infinito unidimensional (1-D). La unidad asimétrica consta de un ion Zn^{2+} , dos mitades del ligante fumarato, un ligante de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina y una molécula de agua coordinada, además una molécula de agua ocluida en la red (figura 66).

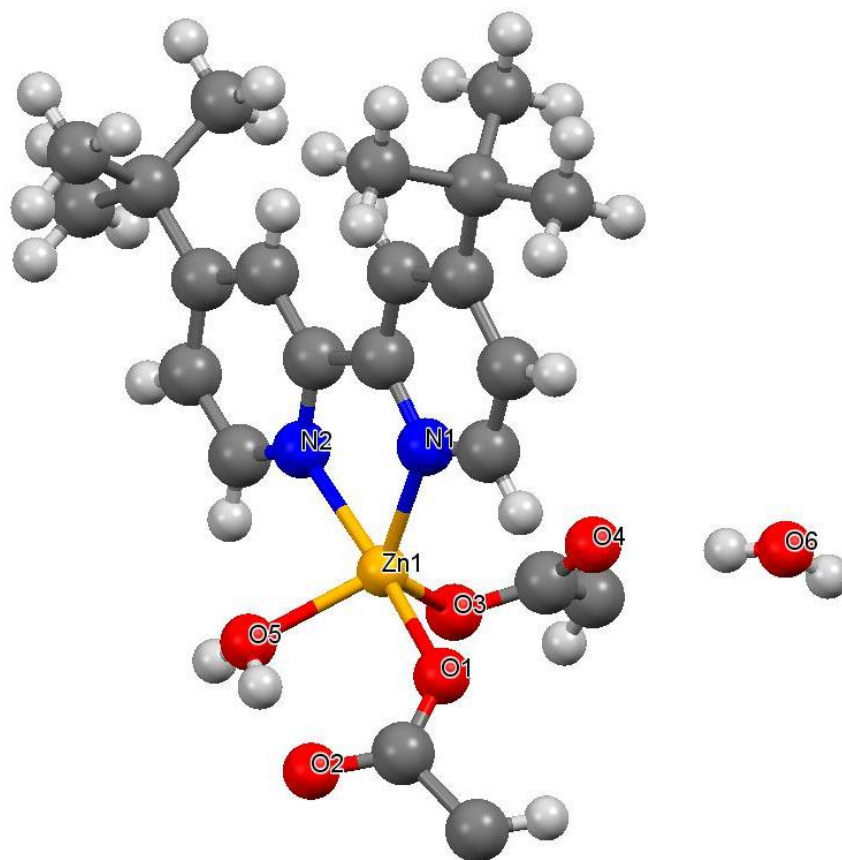


Figura 66. Unidad asimétrica del polímero {[Zn(fum)(4dtb)(OH₂)]·H₂O}_n

El átomo de Zn es pentacoordinado y está rodeado por tres átomos de oxígeno O(1), O(3) y O(5), los dos primeros corresponden a los ligantes fumarato y el tercero a la molécula de agua coordinada, además dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de un ligante de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina. El ion de Zn muestra una geometría bipirámide trigonal distorsionada (figura 67). En esta geometría de coordinación, las posiciones ecuatoriales están ocupados por O(3), O(5) y N(1), de los ligantes fumarato, aquo y 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina, respectivamente; los ángulos generados O(3)-Zn-O(5), O(3)-Zn-N(1) y O(5)-Zn-N(1) son 110.15°, 121.69° y 126.20° respectivamente, para una geometría bipirámide trigonal ideal el ángulo debe ser de 120°, para las posiciones ecuatoriales, sin embargo se observa la distorsión de la misma y la más evidente se presenta en el ángulo O(5)-Zn-N(1) que es 110.15° y esto se debe por la presencia de interacciones de puentes de hidrógeno los cuales se describen más adelante. Las posiciones axiales están ocupadas por O(1) y N(2), de un átomo de oxígeno del fumarato y un átomo de nitrógeno de la 4,4'-diterbutil-2,2'-

bipiridina, el ángulo que se genera O(1)-Zn-N(2) es de 167.41° , que para una geometría bipirámide trigonal ideal este debe ser 180° , esta distorsión se produce por el modo de coordinación de la bipiridina que es bidentado y genera un ángulo de mordida N(1)-Zn-N(2) de 76.80° (figura 67).

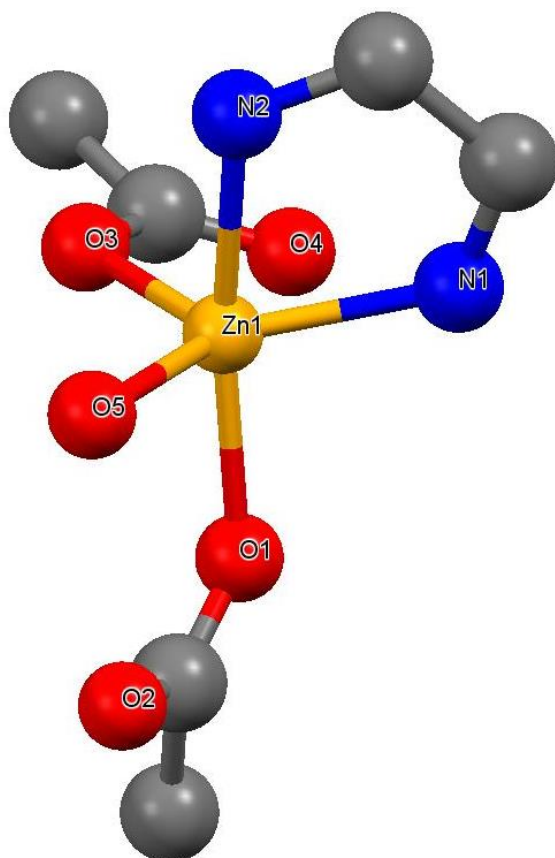


Figura 67. Esfera de coordinación del Zn y su geometría bipirámide trigonal distorsionada.

Para calcular la distorsión de la geometría se evaluó el parámetro geométrico τ [94], que para este caso se obtuvo un valor τ de 0.686 [$\tau = (167.41 - 126.20) / 60 = 0.686$] lo cual corresponde a una bipirámide trigonal distorsionada (figura 68). En la tabla 10 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal así como algunos ángulos. Las distancias de enlace dentro de la esfera de coordinación para Zn-O(1), Zn-O(3) y Zn-O(5) son 2.050, 1.979 y 2.031 Å respectivamente, donde solo el átomo de oxígeno O(5) corresponde al ligante agua, y los otros dos corresponden al fumarato, para los átomos de nitrógeno Zn-N(1) y Zn-N(2) son 2.052 y 2.177 Å; estos valores son similares a los encontrados para compuestos con el ion Zn(II), ya que en un polímero $\{[Zn_3(IDC)_2(bpy)_3] \cdot (bpy) \cdot 8H_2O\}_n$ (IDC=imidazol-4,5-

dicarboxilato y bpy=4,4'-bipiridina) las distancias Zn-O van de 1.993 a 2.090 Å, en el caso de Zn-N son de 2.025 a 2.170 Å [99].

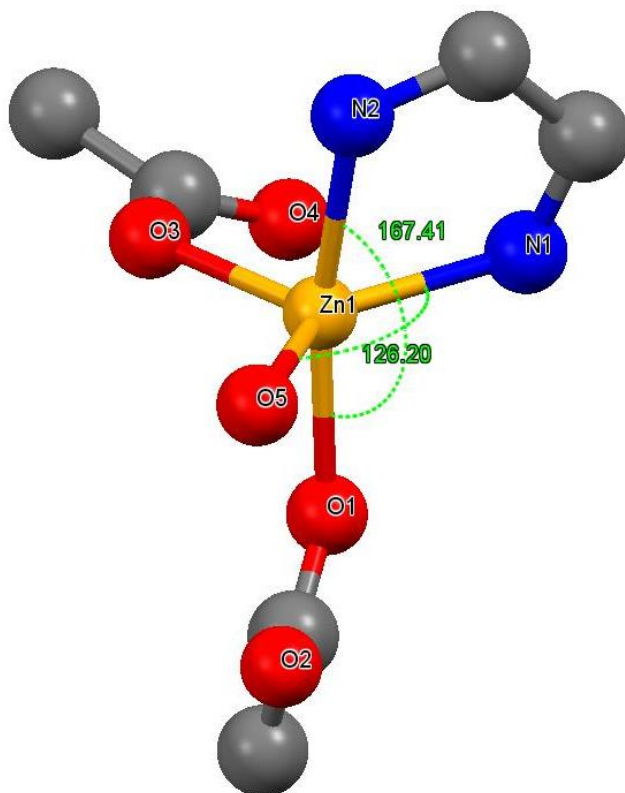


Figura 68. Distorsión de la geometría bipirámide trigonal.

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Zn-O(1)	2.050	O(1)-Zn-N(2)	167.41
Zn-O(3)	1.979	O(5)-Zn-N(1)	126.20
Zn-O(5)	2.031	O(3)-Zn-O(5)	110.15
Zn-N(1)	2.052	N(1)-Zn-O(3)	121.69
Zn-N(2)	2.177	N(1)-Zn-N(2)	76.80

En este polímero, los ligantes fumarato se coordinan de una manera monodentada ($\eta^1:\eta^0$) formando un puente entre los iones Zn, y la distancia que se genera entre los iones Zn-Zn es 9.328 Å y 9.784 Å, a través de la cadena unidimensional formada por los fumaratos (figura 69).

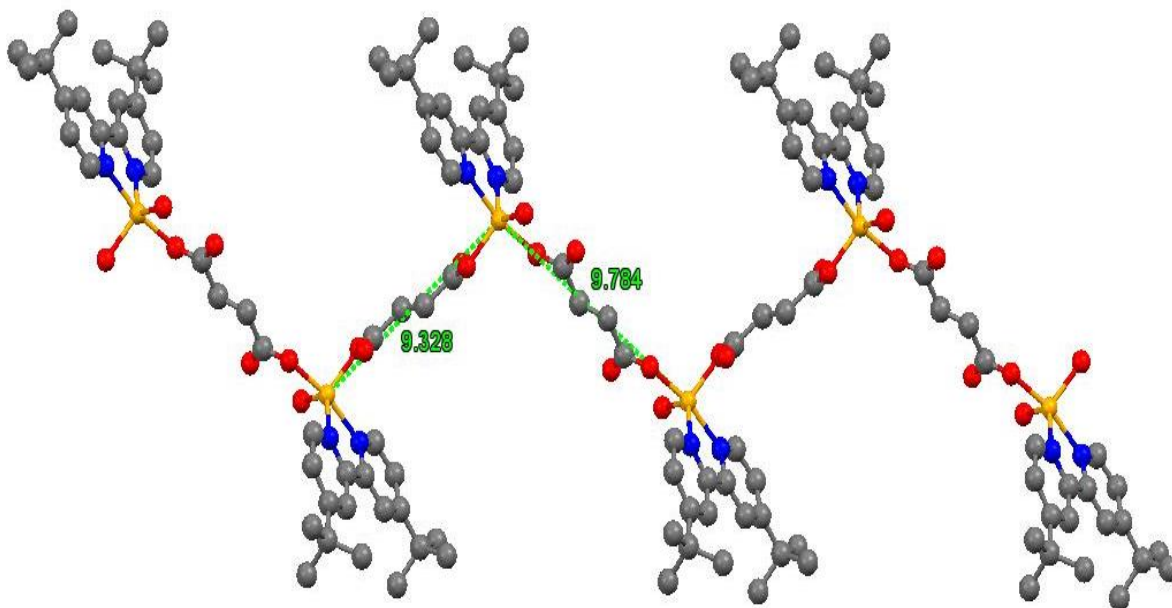


Figura 69. Polímero unidimensional.

La estructura cristalina se estabiliza también por la presencia de puentes de hidrógeno formando una estructura supramolecular bidimensional (2D) (tabla 11). Los puentes de hidrógeno entre cadenas se forman por dos tipos de interacciones: a través de la molécula de agua coordinada O(5) y un átomo de oxígeno O(3) del fumarato [O(5)-H(5B)···O(3)]; y por una molécula de agua ocluida en la red O(6), que forma puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno O(2) no coordinado del fumarato [O(6)-H(6A)···O(2)], y a su vez con un átomo de oxígeno O(4) del fumarato no coordinado de la cadena vecina [O(6)-H(6B)···O(4)], como se muestra en la figura 70.

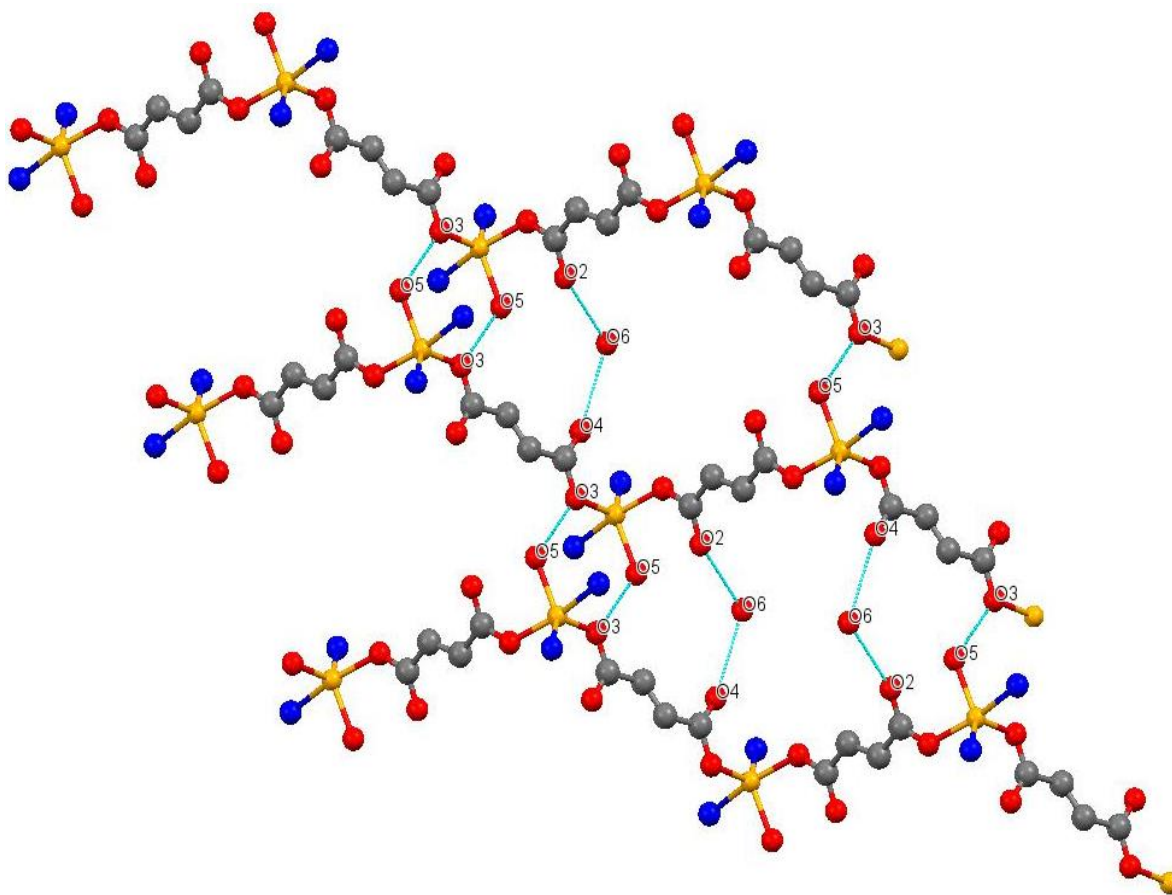


Figura 70. Estructura supramolecular 2D por puentes de hidrógeno (se omitieron los anillos en las bipyridinas para mayor claridad).

Tabla 11. Ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulo (°)
O(5)-H(5B)···O(3)	1.819	O(5)-H(5B)···O(3)	176.65
O(5)···O(3)	2.658	O(6)-H(6A)···O(2)	157.00
O(6)-H(6A)···O(2)	2.254	O(6)···O(2)	3.026
O(6)···O(2)	3.026	O(6)-H(6B)···O(4)	161.61
O(6)-H(6B)···O(4)	2.114		
O(6)···O(4)	2.904		

La estructura supramolecular (2D) de este polímero presenta 4 tipos de puentes de hidrógeno distintos, los cuales están representados por las letras a, b, c y d (figura 71), la descripción graph set de estos es: $S_1^1(6)$, $C_1^1(9)$, $D_1^1(2)$ y $D_1^1(2)$, respectivamente. En esta estructura existen varios patrones de cadenas y anillos, sin embargo, cabe resaltar las cadenas $C_1^1(9)$ (b) y $C_2^2(26)$ ($>c<d$), así como los anillos $R_2^2(32)$ ($>b>b$) y $R_4^4(26)$ ($>c<d>c<d$), ya que son los responsables de la estructura supramolecular bidimensional (2D).

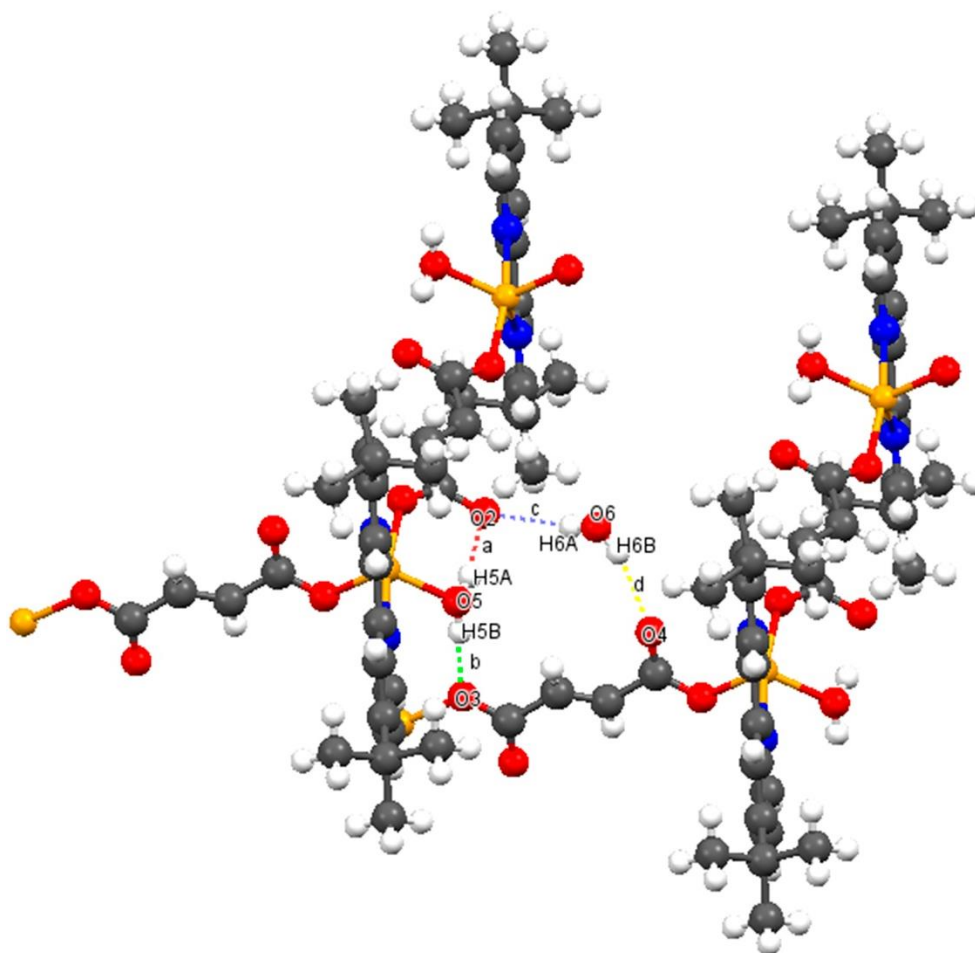


Figura 71. Descriptores graph set del polímero {[Zn(fum)(4dtb)(OH₂)]·H₂O}_n

El polímero {[Zn(fum)(4dmb)(OH₂)]·H₂O·CH₃OH}_n tiene un ligante puente fumarato que se coordina de forma monodentada, generando un polímero unidimensional (1D). La presencia de un ligante aquo coordinado directamente al átomo de Zn, hace presentes interacciones de tipo puente de hidrógeno, formando una estructura supramolecular bidimensional (2D). El impedimento estérico reducido con la 4dmb y la presencia de puentes de hidrógeno por las dos moléculas ocluidas dentro del sistema cristalino, una de agua y una de metanol, hace que la estructura supramolecular generada sea tridimensional (3D). Sin embargo, cuando se tiene el polímero unidimensional {[Zn(fum)(4dtb)(OH₂)]·H₂O}_n, se genera una estructura supramolecular bidimensional (2D) por la presencia de una molécula de agua ocluida dentro del sistema cristalino, debido a que al tener sustituyentes más voluminosos la bipyridina genera un mayor impedimento estérico y hace que tenga esa dimensionalidad.

El acomodo de la estructura 2D del polímero $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, permite suponer interacciones posibles entre los anillos de los ligantes bipyridina, tal como puede observarse en la figura 72.

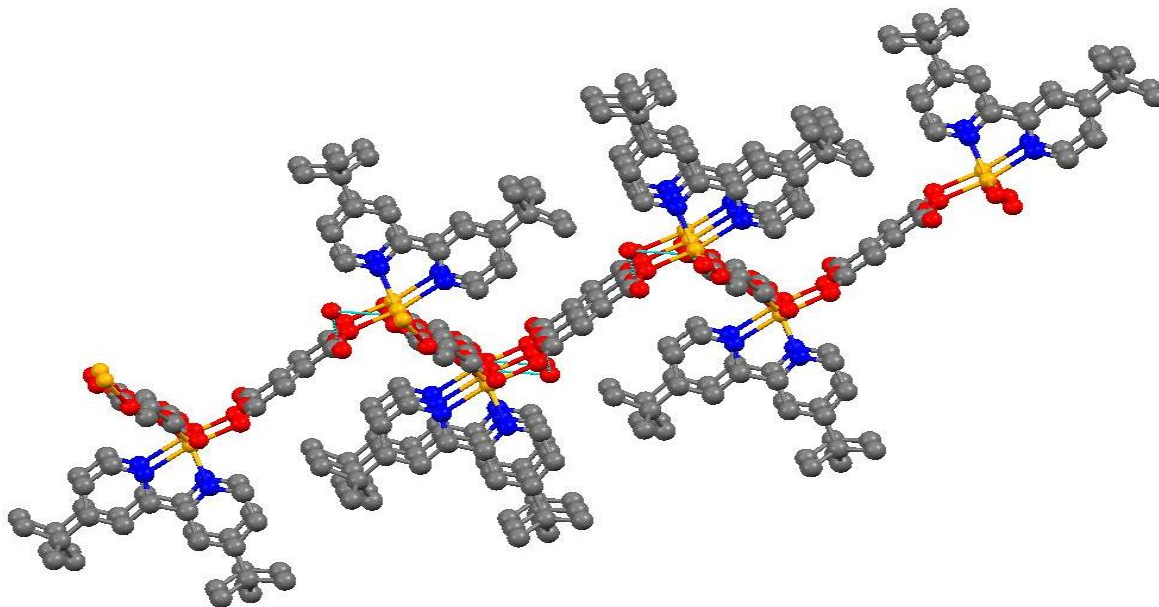


Figura 72. Vista 2D y acomodo de las bipyridinas.

Sin embargo la distancia entre los anillos de las moléculas de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina, dentro de la estructura supramolecular es de 9.613 Å, la cual es muy grande para poder asociar interacciones de tipo π - π entre los anillos de las bipyridinas, aun cuando dichas moléculas se encuentran alineadas entre sí (figura 73).

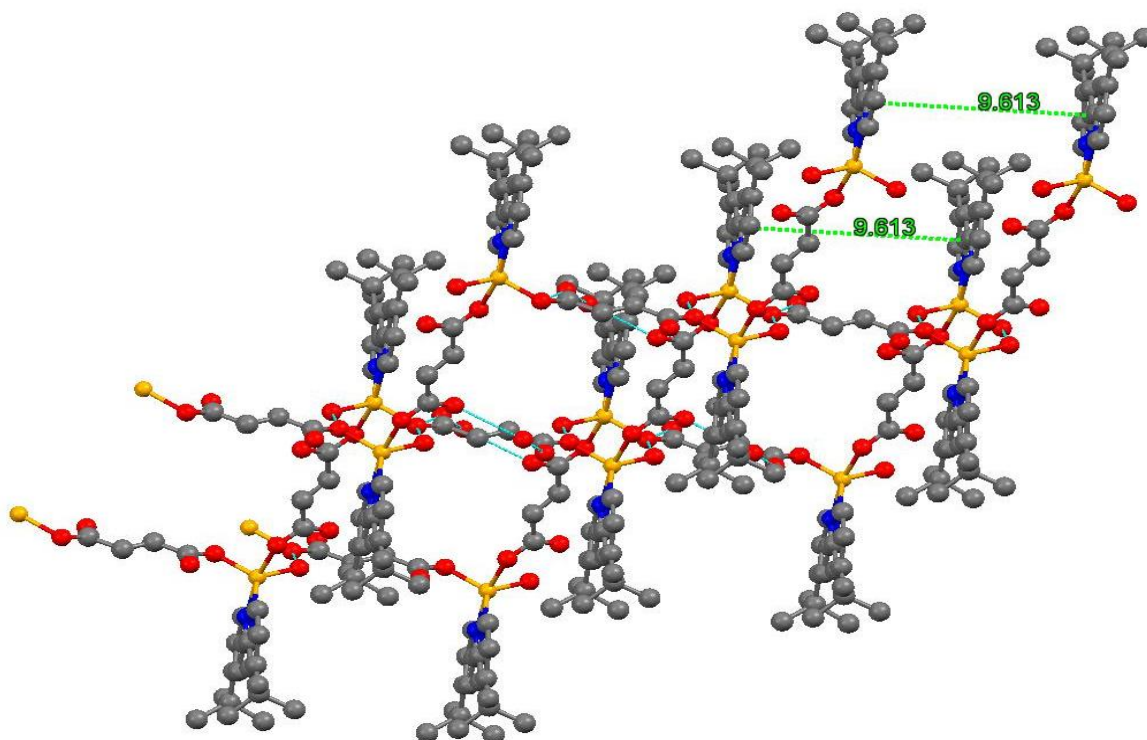


Figura 73. Distancia entre moléculas de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina.

5.4.4 Estructura de $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$

Este polímero de cobalto cristaliza en un sistema triclínico con un grupo espacial $P\bar{1}$ y forma un polímero de coordinación bidimensional (2D) infinito. La unidad asimétrica contiene un centro metálico de Co, dos mitades del ligante fumarato, un ligante aquo y un ligante 4,4'-trimetilenbipiridina, así como dos moléculas de agua ocluidas dentro de la red cristalina (figura 74).

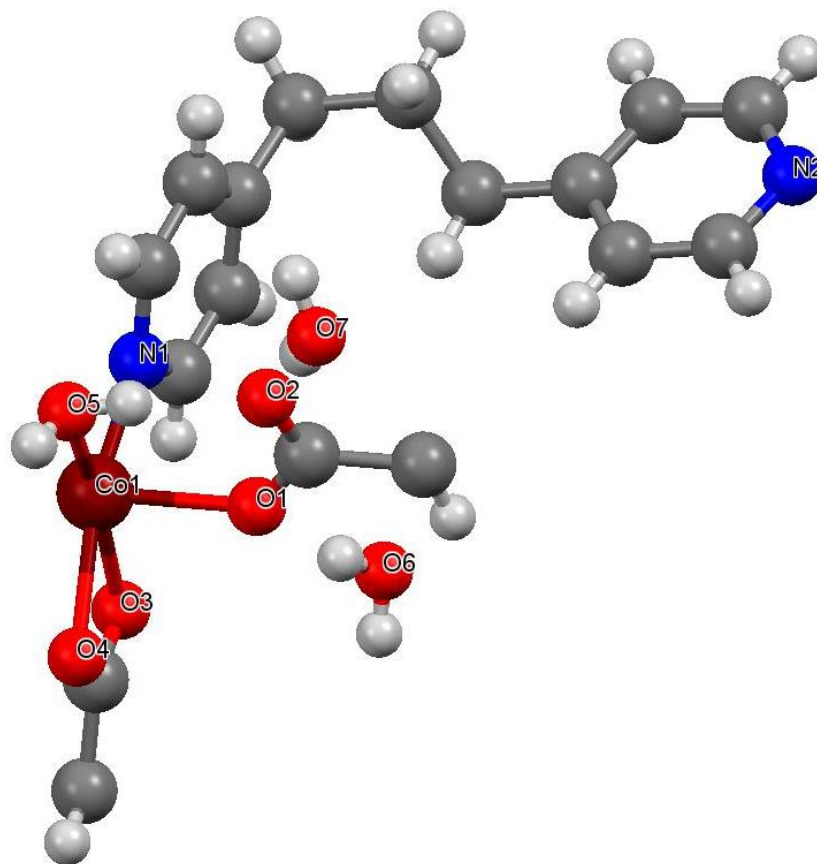


Figura 74. Unidad asimétrica del polímero $\{[Co(fum)(4tmb)(OH_2)] \cdot 2H_2O\}_n$

La esfera de coordinación del Co se muestra en la figura 75: el metal es hexacoordinado y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(3), O(4) y O(5) el primero viene del ligante fumarato monodentado, los dos siguientes provienen del fumarato bidentado y el cuarto una la molécula de agua coordinada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'- trimetilenbipiridina. El Co tiene una configuración octaédrica distorsionada (figura 75), donde las posiciones axiales están ocupadas por O(1) y N(2) con un ángulo O(1)-Co-N(2) de 176.26° , que para una geometría octaédrica ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por N(1), O(3), O(4) y O(5), donde los ángulos O(3)-Co-N(1), N(1)-Co-O(5), O(5)-Co-O(4) y O(3)-Co-O(4) tienen valores de 98.82° , 94.97° , 104.84° y 61.17° , respectivamente; ahora bien en un octaedro ideal el valor de estos ángulos debería ser de 90° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia del ligante fumarato y al modo de coordinación del mismo, ya que se coordinó de modo bidentado generando un ángulo de mordida O(3)-Co-O(4) de 61.17° . La distorsión de la geometría

octaédrica (figura 76) se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(3)-O(4)-Co y N(1)-O(5)-Co, que tiene un valor de 5.38°. En la tabla 12 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Co-O(1), Co-O(3), Co-O(4) y Co-O(5) los valores son 2.128, 2.140, 2.182 y 2.063 Å, respectivamente. Para el caso de Co-N(1) y Co-N(2) las distancias son 2.098 y 2.147 Å; los cuales son similares a compuestos con iones de Co(II), como en el caso del polímero {[Co(dpyo)(fum)(H₂O)₂]}_n (donde dpyo=4,4'-bipiridina-N,N'-dioxido y fum=fumarato) donde las distancias Co-O van de 2.104 a 2.115 Å [19], en otro polímero {[Co(bpp)₂(H₂O)₂]}_n·fum·8H₂O (donde bpp=4,4'-trimetilenbipiridina y fum=fumarato) las distancias Co-N son de 2.191 a 2.222 Å [100].

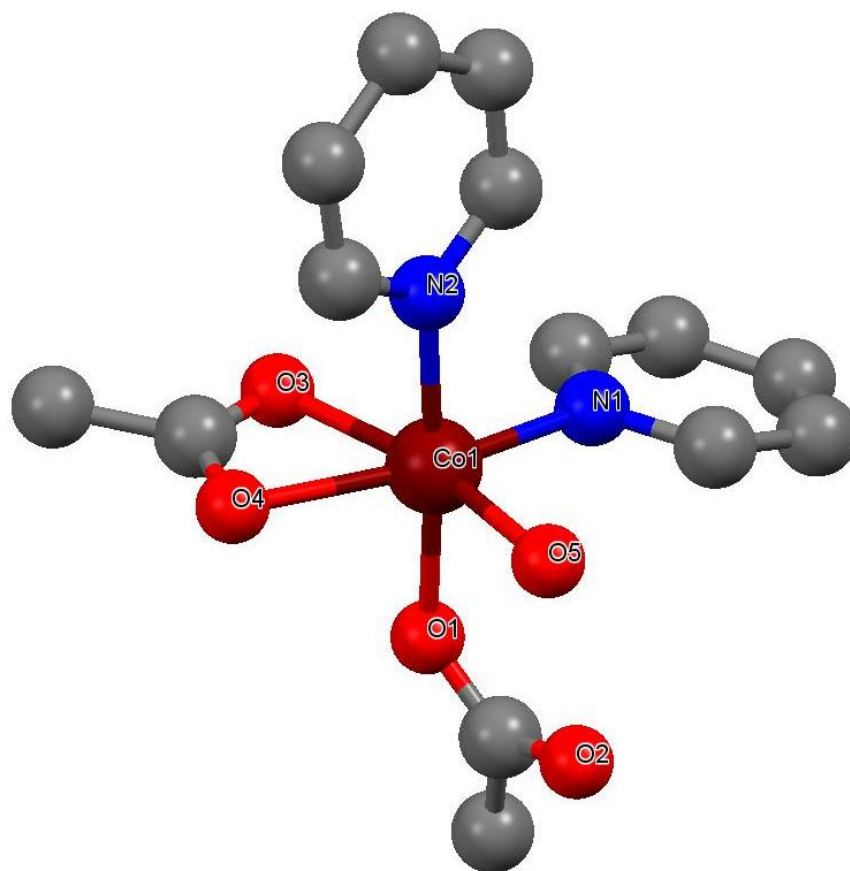


Figura 75. Esfera de coordinación de Co y su geometría octaédrica distorsionada.

Tabla 12. Distancias y ángulos de enlace.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Co-O(1)	2.128	O(1)-Co-N(2)	176.26
Co-O(3)	2.140	N(1)-Co-N(2)	97.01
Co-O(4)	2.182	O(3)-Co-O(4)	61.17
Co-O(5)	2.063	O(4)-Co-O(5)	104.84

Co-N(1)	2.098	O(5)-Co-N(1)	94.97
Co-N(2)	2.147	N(1)-Co-O(3)	98.82

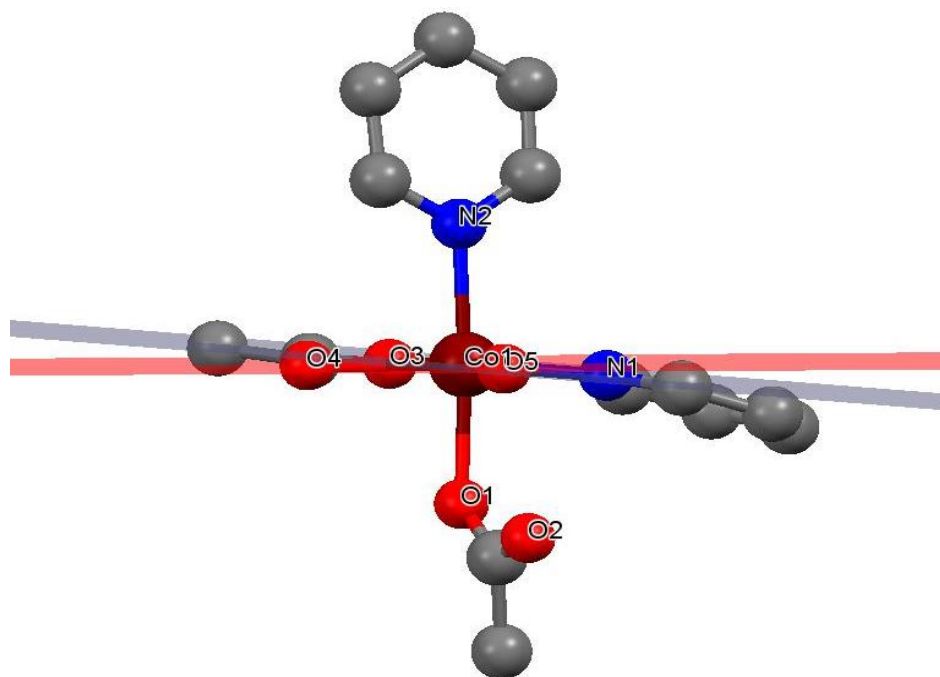


Figura 76. Distorsión de la geometría octaédrica.

Este polímero de coordinación se extiende en 2D, debido a la coordinación de los ligantes fumarato y de la 4,4'-trimetilendipiridina, que se comporta como ligantes puente entre los átomos de Co. El fumarato tiene dos modos de coordinación diferentes: en un caso actúa como ligante bidentado ($\eta^1:\eta^1$) a dos centros metálicos, y a su vez también se coordina de manera monodentada ($\eta^1:\eta^0$) a dos centros metálicos más. Por otro lado, la 4,4'-trimetilendipiridina se coordina de manera monodentada, formando un puente entre dos iones de Co (figura 77). La distancia Co-Co en la estructura 2D es 8.712 y 9.905Å, a través de los ligantes fumarato.

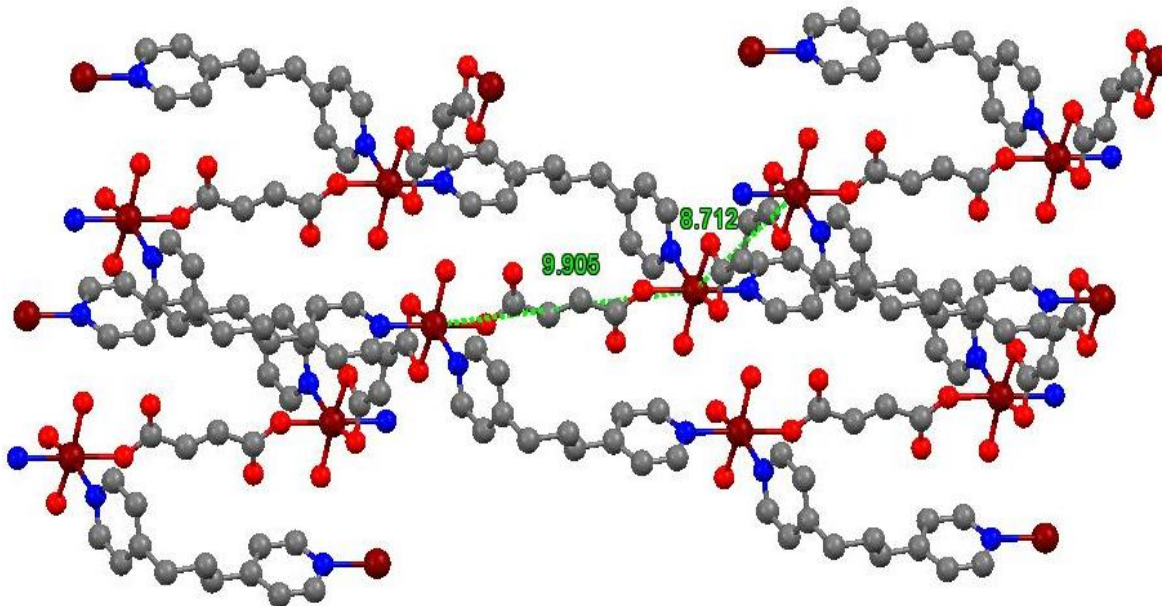


Figura 77. Estructura polimérica bidimensional.

Aun cuando este polímero presenta interacciones por puente de hidrógeno, estas no modifican la dimensionalidad del polímero ya que se dan dentro de la propia estructura 2D. De forma similar a la estructura supramolecular del compuesto $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, se observa la interacción de cuatro moléculas de agua ocluidas en la red con puentes de hidrógeno entre ellas $[\text{O}(7)\text{-H}(7\text{F}) \cdots \text{O}(6)]$. Este tetrámero tiene puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno O(1) del carboxilato coordinado del fumarato monodentado $[\text{O}(1) \cdots \text{H}(6\text{E})\text{-O}(6)]$, y con el oxígeno O(2) proveniente del fumarato monodentado no coordinado $[\text{O}(2) \cdots \text{H}(7\text{E})\text{-O}(7)]$, como se observa en la figura 78 y tabla 13.

Tabla 13. Ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulo (°)
O(7)-H(7F) \cdots O(6)	1.960	O(7)-H(7F) \cdots O(6)	172.91
O(6) \cdots O(7)	2.782	O(6)-H(6E) \cdots O(1)	168.00
O(6)-H(6E) \cdots O(1)	2.128	O(7)-H(7E) \cdots O(2)	177.24
O(6) \cdots O(1)	2.953		
O(7)-H(7E) \cdots O(2)	1.936		
O(7) \cdots O(2)	2.773		

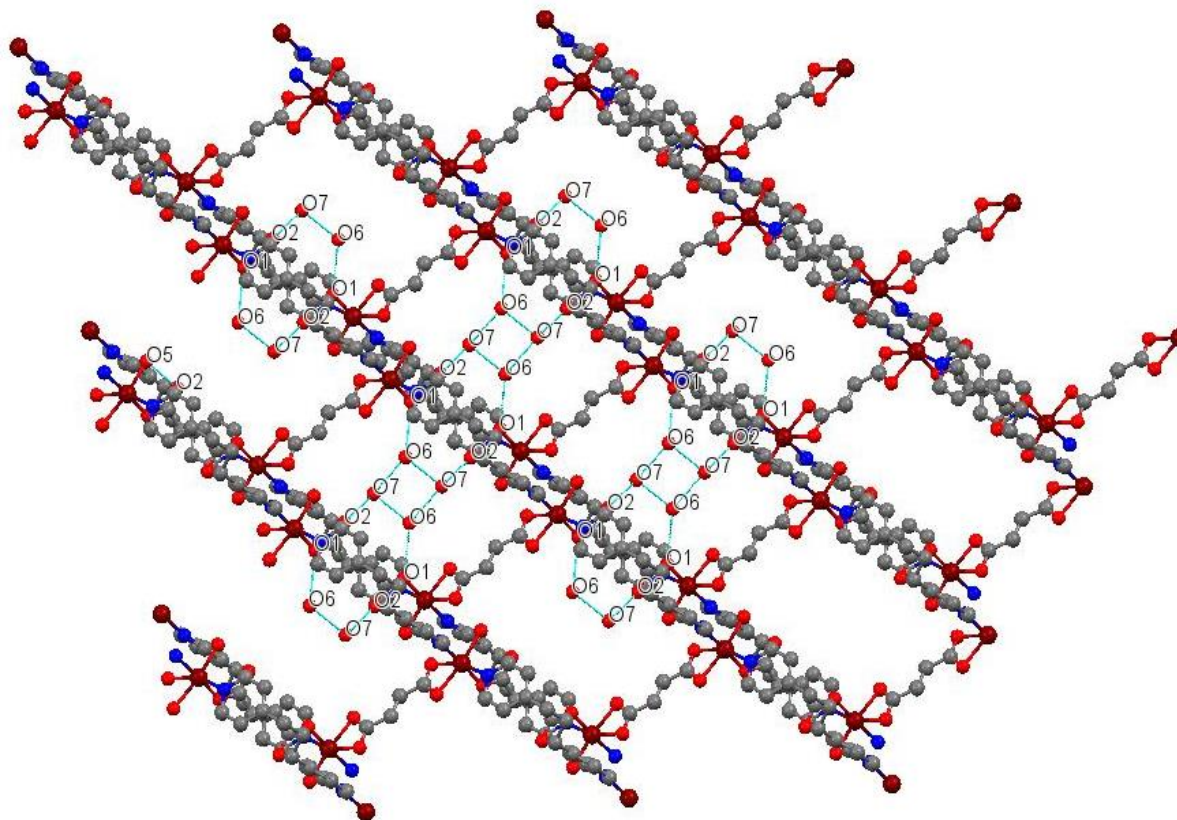


Figura 78. Vista 2D con puentes de hidrógeno.

El polímero $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (2D), presenta cinco tipos de puentes de hidrógeno distintos, los cuales están representados por las letras a, b, c, d y e, la descripción graph set de estos es: $S_1^1(6)$, $C_1^1(9)$, $D_1^1(2)$, $D_1^1(2)$ y $D_1^1(2)$ respectivamente. Existen varios patrones de cadenas y anillos, sin embargo, cabe resaltar que los puentes c, d y e (figura 79); así como el anillo $R_6^6(22)$ (>d<c<e>d<c<e) (figura 80), se encuentran dentro de la estructura polimérica 2D y la unen con las moléculas de agua ocluidas dentro del sistema cristalino.

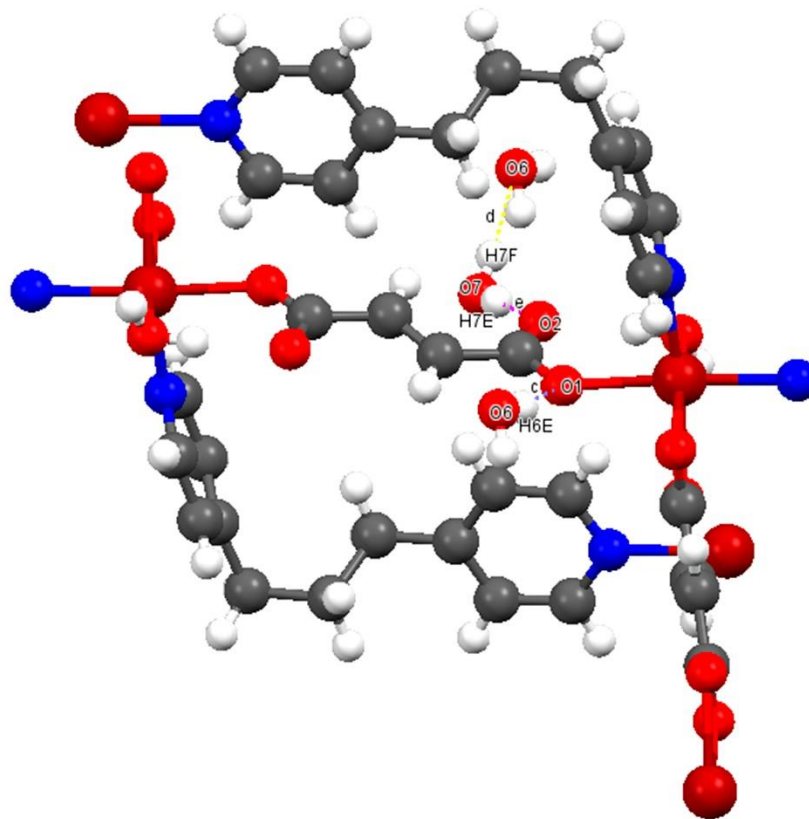


Figura 79. Descriptores graph set del polímero $[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}_n$

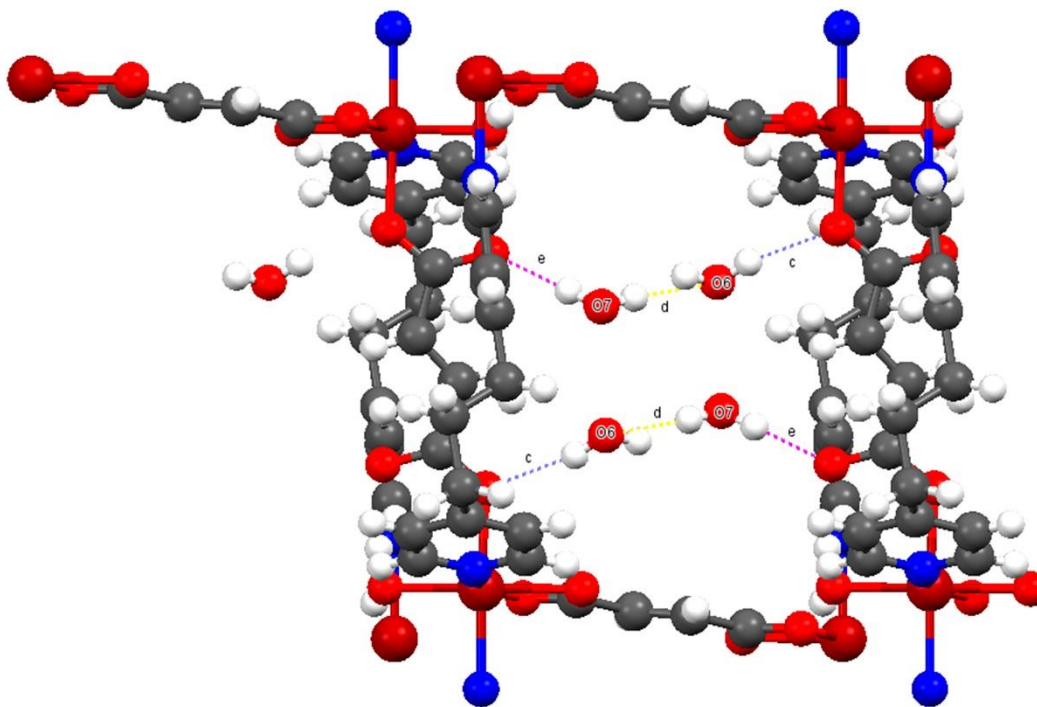


Figura 80. Anillo $R_6^6(22)$ formado por los puentes e, d y c.

Se tiene referencia de un compuesto de cobalto con los mismos ligantes empleados para este polímero: $\{[\text{Co}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{fum} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ es un polímero unidimensional (1D) (figura 81), en donde el fumarato no se coordinó al átomo central de Co, si no que se encuentra en forma de contraión, además la presencia de las moléculas de agua ocluidas en la red cristalina y el fumarato no coordinado forman interacciones de tipo puente de hidrógeno, que generan una estructura supramolecular tridimensional (3D) (figura 82) [100]. La principal diferencia con respecto al polímero preparado en este trabajo es la coordinación del fumarato al centro metálico, formando un polímero bidimensional (2D).

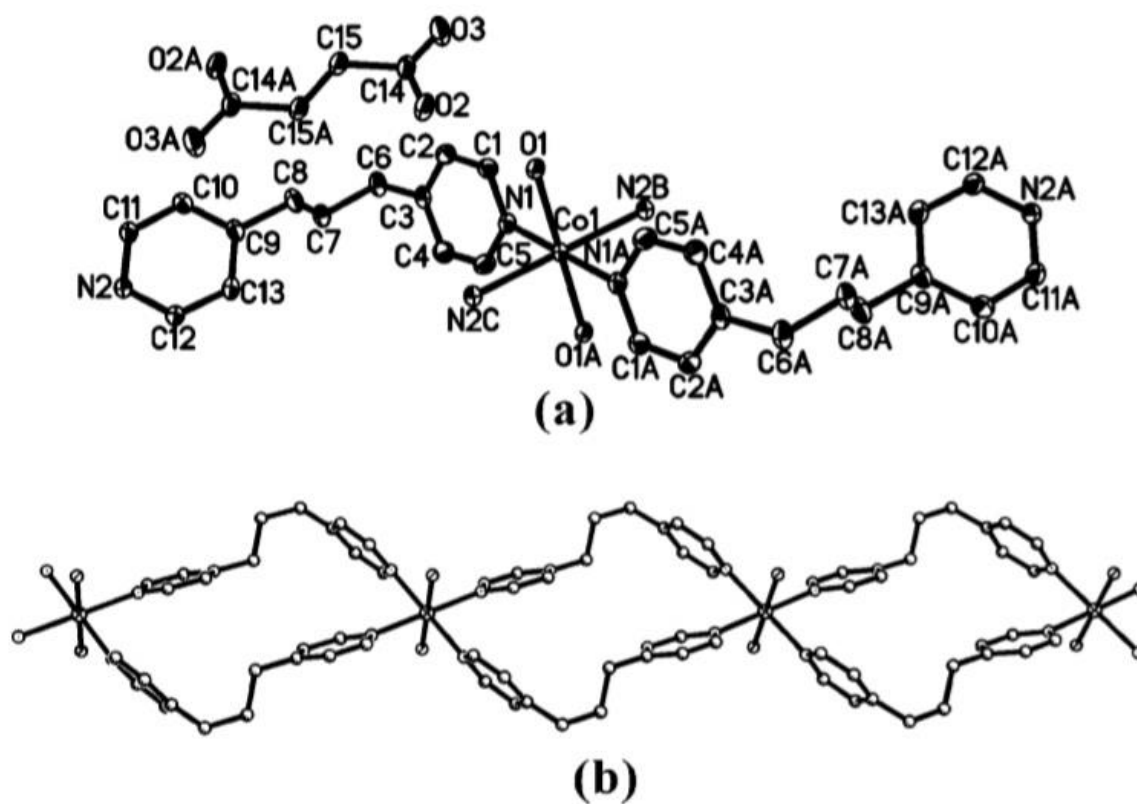


Figura 81. (a) Estructura de $\{[\text{Co}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{fum} \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$ (b) Arreglo polimérico unidimensional(1D).

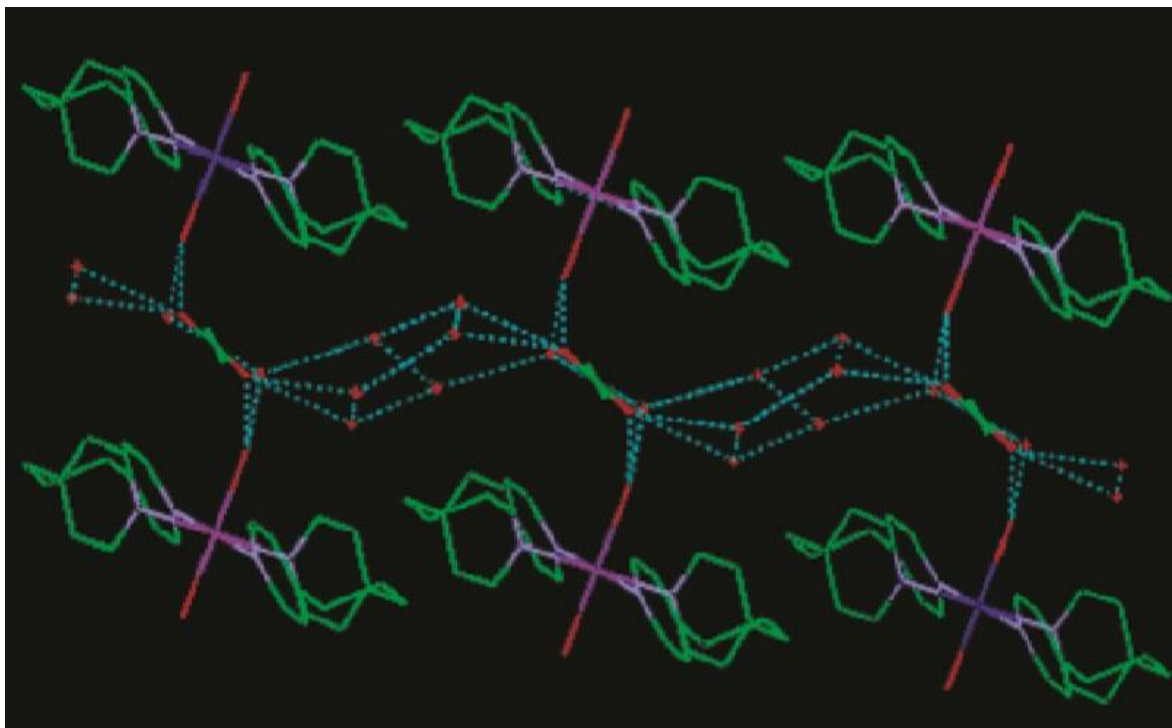


Figura 82. Estructura supramolecular tridimensional (3D) de $\{[\text{Co}(\text{bpp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{fum}\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$

Además, el acomodo de las moléculas de 4,4'-trimetilenbipiridina dentro de la estructura cristalina permite proponer interacciones π - π de tipo cara-borde, las cuales se confirman al calcular la distancia de 3.605 Å entre el centroide de un anillo con el borde del anillo (figura 83). Es importante destacar que este polímero bidimensional (2D) genera cavidades de 16.584 Å (figura 84).

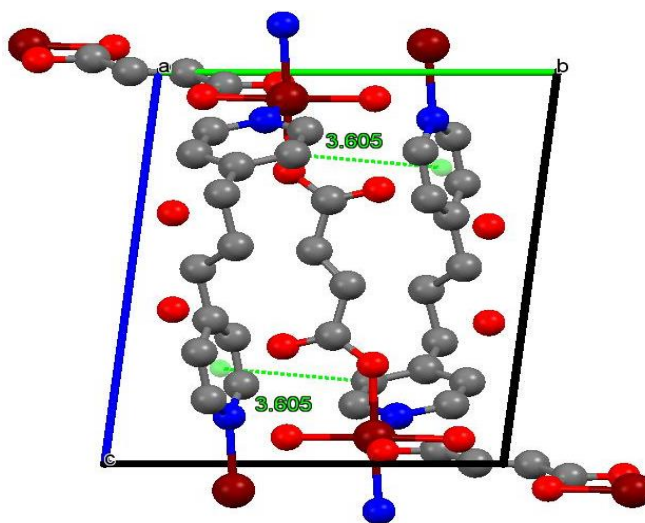


Figura 83. Interacciones tipo π - π (cara-borde).

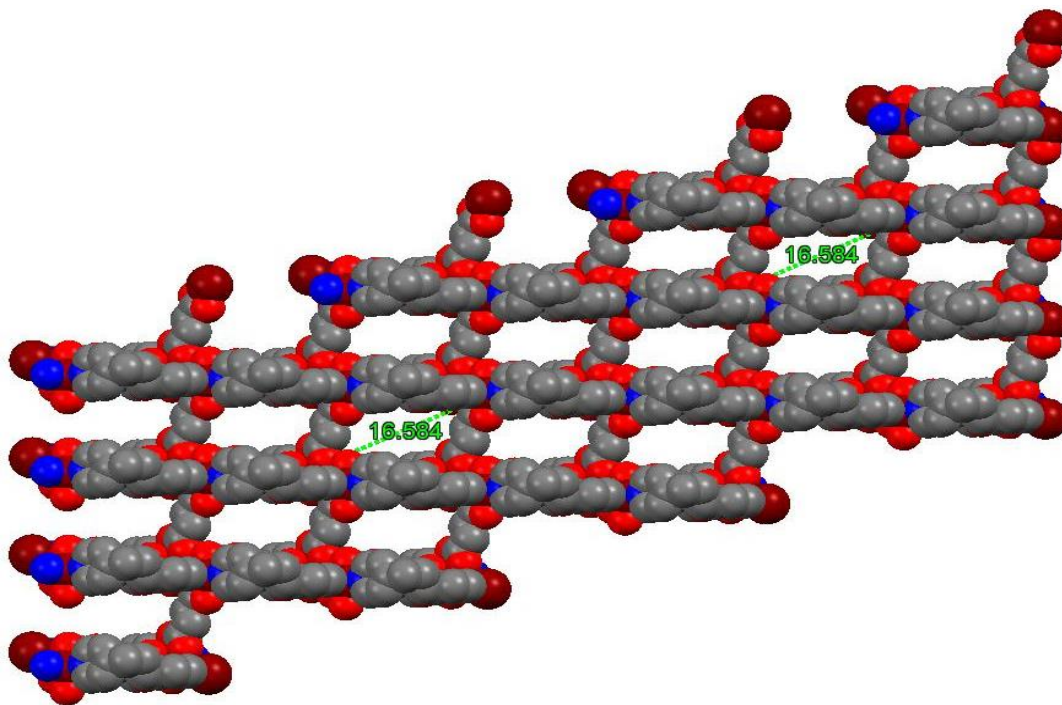


Figura 84. Estructura polimérica 2D.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se han obtenido siete compuestos poliméricos $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$, $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$, $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, a través de reacciones en solución, por autoensamble en condiciones ambientales.

Las diferencias estéricas en los ligantes auxiliares derivados de la 2,2'-bipiridina causan un cambio en la forma de coordinación del fumarato. En el polímero $[\text{Mn}(\text{fum})(5\text{dmb})(\text{OH}_2)_2]_n$ (5dmb = 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina), el modo de coordinación del fumarato es monodentado ($\eta^1:\eta^0$) generando un polímero unidimensional (1D). Mientras que en el polímero $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, (4dmb = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina) el fumarato se coordina de dos formas distintas: bidentada ($\eta^1:\eta^1$) y monodentada a dos centros metálicos distintos ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$), produciendo una estructura bidimensional (2D).

El efecto estérico de la bipiridina se observa nuevamente en los polímeros de coordinación de cobre. Cuando se tiene la 5dmb, el ligante fumarato se coordina de dos formas distintas, una monodentada ($\eta^1:\eta^0$) y monodentada puente ($\mu_2-\eta^2:\eta^0$), generando así un polímero bidimensional (2D) compuesto por unidades dinucleares rómbicas. El polímero con la 4dmb, presenta al fumarato coordinado de dos formas distintas: monodentada ($\eta^1:\eta^0$) y bidentada ($\eta^1:\eta^1$), en una estructura polimérica es unidimensional (1D). En cambio, en el polímero $\{[\text{Cu}(\text{fum})(4\text{dtb})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, (4dtb = 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina) el fumarato solo se coordina de forma bidentada ($\eta^1:\eta^1$), y el polímero que se forma es unidimensional (1D) ya que se presenta un mayor impedimento estérico de los grupos terbutilos, respecto a los grupos metilos.

Los polímeros de coordinación con el ion de Zn(II) no mostraron influencia alguna en su forma de coordinación, respecto a la bipiridina utilizada. En ambos casos $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$ y $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ el ligante puente se coordinó de forma monodentada ($\eta^1:\eta^0$) produciendo un polímero unidimensional (1D).

Sin embargo, aun cuando el zinc se encuentra pentacoordinado en los dos polímeros, la geometría que adopta en cada uno de ellos es diferente. Para el polímero $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dmb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}\}_n$, el átomo de zinc tiene una geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada, mientras que para el polímero $\{[\text{Zn}(\text{fum})(4\text{dtb})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. El mayor impedimento estérico de los grupos terbutilos provoca una mayor distorsión de la geometría de pirámide cuadrada.

El agua puede coordinar directamente al centro metálico, auxiliando a generar estructuras supramoleculares que incrementan la dimensionalidad del polímero por interacciones de puente de hidrógeno con átomos de oxígeno de ligantes fumarato y con moléculas de agua no coordinadas.

Los polímeros de manganeso y los de cobre presentaron comportamientos paramagnéticos. De acuerdo a los valores calculados de J y θ_{C-W} se identificaron además interacciones antiferromagnéticas débiles, tanto para el polímero $\{[\text{Mn}_2(\text{fum})_2(4\text{dmb})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, como para $\{[\text{Cu}(\text{fum})(5\text{dmb})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

En el polímero $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmb})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, (4tmb = 4,4'-trimetilenbipiridina) el fumarato se coordinó de dos maneras distintas una monodentada ($\eta^1:\eta^0$) y otra bidentada ($\eta^1:\eta^1$), y en este caso el ligante auxiliar actúa también como ligante puente, generando un polímero bidimensional (2D).

REFERENCIAS

- [1] J. M. Lehn, *Science* (1993); 260; 1762-1763.
- [2] C. Bohne; *Langmuir* (2006); 22; 9100-9111.
- [3] J. Lehn; *Chem. Soc. Rev.* (2007); 36; 151-160.
- [4] J. Steed, J. Atwood; *Supramolecular Chemistry* (2007); 2nd Ed; 1002.
- [5] T. Steiner; *Angew. Chem. Int.* (2002); 41; 48-76.
- [6] C. Hunter, J. Sanders; *J. Am. Chem. Soc.* (1990); 112 (14); 5525–5534.
- [7] (a) G. Desiraju; *Angew. Chem. Int.* (2007); Ed. 46; 8342. (b) D. Braga, F. Grepioni; *Chem. Commun.* (2005); 3635.
- [8] (a) S. R. Batten, S. M. Neville; *The Royal Society of Chemistry* (2009); 2099. (b) A. J. Blake, N. R. Champness; *Coord. Chem.* (1999); 183; 117. (c) A. Morsali, M. Y. Masoomi; *Coord. Chem.* (2009); 253; 1882. (d) K. Akhbari, A. Morsali; *Coord. Chem.* (2010); 254; 1977. (e) S. A. Barnett, N. R. Champness; *Coord. Chem.* (2003); 246; 145. (f) H. W. Roesky, M. Andruh; *Coord. Chem.* (2003); 236; 91.
- [9] F. A. Cotton, G. Willkinson, P. L. Gauss; *Basic Inorganic Chemistry* (1991); 2nd Ed; 245.
- [10] V. Friese; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (2009); 14; 81–93.
- [11] (a) S. L. James; *Chem. Soc.* (2003); 32; 276. (b) O. M. Yaghi, H. Li; *Acc. Chem.* (1998); 31; 474.
- [12] K. Biradha; *Cryst. Growth Des.* (2009); 9; 2969–2970.
- [13] H. Sakamoto, R. Matsuda; *Chem. Eur.* (2009); 15; 4985.
- [14] A. Jouaiti, M. Hosseini, A. Cian; *Chem. Commun.* (2000); 1863.
- [15] W. L. Leong; J. J. Vittal; *Chem. Rev.* (2011); 111; 688–764.

- [16] M. Devereux, M. McCann, V. Leon, M. Geraghty; *Polyhedron* (2000); 19; 1205–1211.
- [17] R. Haldara, T. K. Maji; *Cryst. Eng. Comm.* (2013); 1-43.
- [18] Z. Moulton; *Chem. Rev.* (2001); 101; 1629-1658.
- [19] S. C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas, N. R. Chaudhuri; *Dalton Trans.* (2007); 1383–1391.
- [20] W. H. Zhu, Z. M. Wang, S. Gao; *Inorg. Chem.* (2007); 46; 1337–1342.
- [21] N. Stock, S. Biswas; *Chem. Rev.* (2012); 112; 933-969.
- [22] L. J. Twyman, A. S. King; *Chem. Commun.* (2002); 910-911.
- [23] M. Dua; *Coord. Chem. Rev.* (2013); 257; 1282–1305.
- [24] D. Li, W. J. Shi, L. Hou; *Inorg. Chem.* (2005); 44; 3907-3913.
- [25] M. Hu, Q. Wang, G. Yang; *Sci. Eng. Proc. Syst. Eng.* (2006); 2; 751-753.
- [26] X. L. Hong, Y. Z. Li, H. Hu, Y. Pan; *Cryst. Growth Des.* (2006); 6; 1221-1226.
- [27] A. Rabenau; *Angew. Chem.* (1985); 97; 1017-1032.
- [28] S. Delgado, A. Santana, O. Castillo, F. Zamora; *Dalton Trans.* (2010); 39; 2280-2287.
- [29] C. O. Kappe, D. Dallinger; *Mol. Diversity* (2009); 13; 71-193.
- [30] S. Delgado, P. J. Sanz, J. L. Priego, R. J. Aparicio, C. J. Gomez, F. Zamora; *Inorg. Chem.* (2008); 47; 9128-9130.
- [31] J. Klinowski, F. A. Almeida, P. Silva, J. Rocha; *Dalton Trans.* (2011); 40; 321-330.
- [32] B. L. Foster, M. E. Cournoyer; *Chem. Health Saf.* (2005); 12; 27-32.
- [33] S. Herrero, R. Jimenez, J. Perles, J. L. Priego, S. Saguar, F. A. Urbanos; *Green Chem.* (2011); 13; 1885-1890.
- [34] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff; *Nature* (1991); 353; 414-416.
- [35] A. Gedanken; *Ultrason. Sonochem.* (2004); 11; 47-55.

- [36] J. Olivier, S. Golhen, R. Swietlik, O. Cador, F. Pointillart, L. Ouahab; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009); 3282-3290.
- [37] E. Coronado, C. Gimenez, C. J. Gomez, S. C. Capelli; *Angew. Chem. Int.* (2004); 43; 3022-3025.
- [38] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris; *Chem. Soc. Rev.* (2012); 41; 413-447.
- [39] V. V. Boldyrev, K. Tkacova; *J. Mat. Syn. Process.* (2000); 8; 121-132.
- [40] (a) L. Brammer; *Chem. Soc. Rev.* (2004); 33; 476-489. (b) K. Biradha, C. Y. Su, J. J. Vittal; *Cryst. Growth Des.* (2011); 11; 875-886.
- [41] J. D. Dunitz in *Perspectives in Supramolecular Chemistry* (1996); Vol. 2: The Crystal as a Supramolecular Entity; Ed: G. R. Desiraju; 196-235.
- [42] M. Eddaoudi; *Acc. Chem.* (2001); Res. 34; 319-330.
- [43] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, M. G. Kanatzidis; *J. Solid State Chem.* (2000); 152; 1-321.
- [44] (a) Y. K. Park, S. B. Choi, H. Kim, K. Won, B. H. Choi; *Angew. Chem. Int.* (2007); 46; 3-8230. (b) H. T. Zhang, Y. Song, Y. X. Li, J.L. Zuo, S. Gao, X. Z. You; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005); 72-766.
- [45] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi; *J. Am. Chem. Soc.* (1999); 121; 1651.
- [46] (a) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim; *Nature* (2003); 423; 14-705. (b) P. M. Forster, A. K. Cheetham; *Angew. Chem. Int.* (2002); 41; 457.
- [47] Z. Shi, L. Zhang, S. Gao, G. Yang, J. Hua, L. Gao, S. Feng; *Inorg. Chem.* (2000); 39; 1990-1993.
- [48] H.A. Habib, A. Hoffmann, H.A. Höpfe, G. Steinfeld, C. Janiak; *Inorg. Chem.* (2009); 48; 2166.

- [49] (a) J. Yang, J. F. Ma, Y. Y. Liu, S. R. Batten; *Cryst. Eng. Comm.* (2009); 11; 151. (b) M. Du, Z. H. Zhang, X. G. Wang, L. F. Tang, X. J. Zhao; *Cryst. Eng. Comm.* (2008); 10; 1855. (c) C. D. Jia, J. J. Liang, J. Yang, X. J. Huang, X. J. Yang, B. Wu, N. Tang, Z. Anorg; *Allg. Chem.* (2008); 634; 1210.
- [50] C. E. Carraher; *Wiley Int. Sci.* (2005); 1; 171–98.
- [51] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro; *Angew. Chem. Int.* (2004); 43; 75-2334.
- [52] S. Dalai, G. Rogez, T. Mallah, M. Drew, N. Ray; *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002); 3292-3297.
- [53] A. Téllez, J. Jaramillo, R. Martínez, R.A. Morales, M.A. Camacho, R. Escudero, V. Sánchez; *Polyhedron* (2015); 100; 373-381.
- [54] D. B. Leznoff, J. Lefebvre; *Gold Bull.* (2005); 38; 47-54.
- [55] S. R. Batten, K. S. Murray; *Coord. Chem. Rev.* (2003); 246; 103-130.
- [56] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita; *Nature* (2005); 436; 238-241.
- [57] G. Givaja, P. Amo, C. J. Gomez, F. Zamora; *Chem. Soc. Rev.* (2012); 13; 1243-1253.
- [58] X. Zhang, M. A. Ballem, Z.-J. Hu, P. Bergman, K. Uvdal; *Angew. Chem. Int.* (2011); 50; 5713-5729.
- [59] M. Guo, H. L. Cai, R. G. Xiong; *Inorg. Chem. Commun.* (2010); 13; 1590-1598.
- [60] C. T. Chen, K. S. Suslick; *Coord. Chem. Rev.* (1993); 128; 293-322.
- [61] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen; *Chem. Rev.* (2012); 112; 1126-1162.
- [62] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. Mirkin; *Chem. Soc. Rev.* (2009); 38; 1218–1227.
- [63] W.P. Jencks; *Catalysis in Chemistry and Enzymology* (1969); McGraw-Hill, Ed. 2nd; 187-223.

- [64] Knözinger, Helmut, K. Kochloefl; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (2003).
- [65] T. Ishida, M. Nagaoka, T. Akita, M. Haruta; Chem. Eur. J. (2008); 14; 8456 – 8460.
- [66] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi; Science (2002); 295; 469-472.
- [67] B. Chen, S. Xiang, G. Qian; Acc. Chem. Res. (2010); 43; 1115-1124.
- [68] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H. C. Zhou; Acc. Chem. Res. (2011); 44; 123-133.
- [69] S. M. Cohen; Chem. Rev. (2012); 112; 970-1000.
- [70] R. J. Wei, J. Tao, R. B. Huang, L. S. Zheng; Inorg. Chem. (2011); 50; 8553-8564.
- [71] E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini; Chem. Commun. (2005); 3906-3908.
- [72] S. Kitagawa, R. Matsuda; Coord. Chem. Rev. (2007); 251; 2490–2509.
- [73] W. S. Tyree; Correlation of Structure and Magnetic Properties in Charge-transfer Salt Molecular Magnets Composed of Decamethylmetallocene Electron Donors and Organic Electron Acceptors (2005); Tesis de Maestría; Virginia Polytechnic Institute; Blacksburg Virginia; 2-20.
- [74] L. Néel; Annales de Physique (Paris) (1948); 3; 137–198.
- [75] B. Moulton, M. J. Zaworotko; Chem. Rev. (2001); 101 (6); 1629.
- [76] N. C. Burtch, K. S. Walton; Acc. Chem. Res. (2015); 48 (11); 2850.
- [77] J. Jaramillo, A. Téllez, R. Martínez, R. Morales, D. Martínez, V. Sánchez, R. Escudero; J. Coord. Chem. (2016); 69; 1525-1540.
- [78] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. Contreras, L. Clancy; Angew. Chem, Int. (2006); 45; 1390.
- [79] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie; Nat. Mater. (2010); 9; 172.
- [80] C. Wu, A. Hu, L. Zhang, J. Lin; Chem. Soc. (2005); 127; 8940.
- [81] M. Kurmoo; Chem. Soc. Rev. (2009); 38; 1353.

- [82] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi; *Acc. Chem. Res.* (2001); 34; 319.
- [83] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak; *Nature* (1993); 365; 141-143.
- [84] E. Coronado, J. R. Galán, C. J. Gómez, V. Laukhin; *Nature* (2000); 408; 447.
- [85] A. W. Graham, M. Kurmoo, P. Day; *Chem. Commun.* (1995); 2061.
- [86] P. Gütllich, Y. García, T. Woike; *Coord. Chem. Rev.* (2001); 219; 839.
- [87] APEX 2 software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [88] SHELX, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- [89] C. B. ShelXle, G. M. Hübschle, B. Sheldrick, J. Dittrich; *Appl. Cryst.* (2011); 44; 1281–1284.
- [90] G. B. Deacon, R. J. Phillip; *Coord. Chem. Rev.* (1980); 33; 227.
- [91] D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White; *Inorg. Chim. Acta* (2002); 333; 72.
- [92] V. Zelenak, Z. Vargova, K. Gyoryova; *Spectrochim. Acta Part. A* (2007); 66; 262–272.
- [93] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanesaka, Y. Kitagawa, K. T. Nakamura; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Struct.* (1998); 54; 1827.
- [94] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1984); 1349.
- [95] Y. Zheng, J. Lin, B. Chen; *J. Molec. Struct.* (2003); 656; 151–159152.
- [96] S. L. Bekö, J. W. Bats, M. V. Schmidt; *J. Coord. Chem.* (2014); 68; 118-129.
- [97] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimon, N. L. Chang; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995); 34; 1555-1573.
- [98] G. Y. Dong, G. H. Cui, J. Lin; *Acta. Cryst.* (2006); E62; m628-m630.
- [99] W. Lu, L. Jiang, X. Feng, T. Lu; *Cryst. Growth Des.* (2006); 2; 564-571.

[100] X. Luan, Y. Chu, Y. Wang, D. Li, P. Liu, Q. Shi; *Cryst. Growth Des.* (2006); 6; 812-814.