

Estudio estructural de polímeros de coordinación 1D de Ni²⁺ con ligantes O,S donadores y puentes 4,4'-bipiridina

Rosas Reyes Ricardo¹, Reyes Ortega Yasmin²,
Morales Juárez Telesforo Jesús³, García Orozco Iván^{1*}

¹Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca- Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, México, CP 50200.

²Centro de Química, ICUAP. C. U. Puebla, Puebla, México, CP72570.

³Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n Toluca, Estado de México, México, CP 50120.

igarciao@uaemex.mx

Fecha de aceptación: 25 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los sistemas infinitos constituidos por iones metálicos y ligantes orgánicos conocidos como Polímero de Coordinación (PC) son aquellos que se extienden en una sola dimensión los cuales han sido utilizados por sus propiedades como catalizadores, sensores, adsorbentes de fluidos, semiconductores y como materiales magnéticos. Es debido al conocimiento de su estructura teórica y de su estructura real como sólido que se le han encontrado múltiples aplicaciones. Sin embargo, su cristalización puede resultar un gran desafío debido a su tamaño y por las diferentes fuerzas que están involucradas para su formación. El objetivo del presente trabajo es la obtención de dos polímeros de coordinación 1D a partir de los complejos [bis-(2-hidroxi-1-ciclopentenditiocarboxilato de metil)níquel(II)] [Ni(cpdt)₂] y [bis-(2-hidroxi-N-fenil-1-ciclopentencarbotioamida)níquel(II)] [Ni(cpta)₂] usando a la 4,4'-bipiridina (bpy) como ligante puente y comprobar la estructura de dichos polímeros de coordinación.

Palabras clave: Polímero de coordinación 1D, complejo de níquel, puente 4,4'-bipiridina, ligantes O,S donadores.

ABSTRACT

Infinite systems constituted by metal ions and organic ligands known as Coordination Polymer (PC) are those extending in one dimension which were used for its properties as catalysts, sensors, fluid adsorbents, semiconductor and magnetic materials. It is due to the knowledge of its theoretical structure and its real structure like solid which was found many applications. However, crystallization can be a challenge due to chain size and the different forces that are involved for crystallization. The purpose of this study is to obtain two 1D coordination polymer from the complex [bis-(2-hydroxy-1-methylcyclopenten-dithiocarboxylate)nickel(II)] [Ni(cpdt)₂] and [bis-(2-hydroxy-N-phenyl-1-cyclopenten-carbothioamide)nickel(II)] [Ni(cpta)₂] using the 4,4'-bipyridyl (bpy) as bridge ligand and make sure structure such coordination polymers.

Key words: Nickel complex, 1D coordination polymer, O,S-donor ligand, bipyridyl bridge.

INTRODUCCIÓN

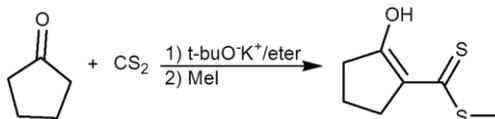
Los polímeros de coordinación (PC) comprenden cadenas poliméricas en una dimensión (Fromm, Sagué and Mirolo, 2010) definidas como cadenas finitas o infinitas obtenidas mediante el auto-ensamblaje de iones metálicos y ligantes orgánicos por enlaces de coordinación con propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas específicas (James, 2003). Los PC-1D se clasifican según su estructura como: cadenas lineales, cadenas zigzag, cadena doble, hélice, hueso de pescado, escalera, vía de tren (Dalai, 2011), rotaxanos (Leong and Vitta, 2011) y como brocheta (shish kebab) (Chen and Suslick, 1993). Existen en la literatura abundantes reportes de complejos con distintos metales de transición coordinados a dos ligantes quelatos que presentan en su estructura átomos donadores oxígeno-oxígeno (Soldatov et al., 2003) (Sun and Jin, 2004) (Yoshida, Nishikiori and Kuroda, 2007) (Feng et al., 2008) (Luo et al., 2011) que forman compuestos tipo bisquelato con el átomo metálico. Para obtener específicamente estructuras lineales se han utilizado ligantes rígidos como la 4,4'-bipiridina (bpy). Esta molécula, aún cuando tiene rotación del enlace C-C entre los anillos piridínicos, no afecta la orientación de los pares de no enlace sobre los átomos de nitrógeno (James, 2003) lo cual favorece su conectividad en un PC-1D. Se ha visto que los complejos puenteados con 4,4'-bipiridina, presentan acoplamientos antiferromagnéticos intracatenarios débiles como resultado de la distancia intracadena (Li et al., 2011). El uso de níquel (II) como centro metálico de PC-1D presenta la ventaja de adoptar diferentes geometrías en una química de coordinación muy rica frente a diferentes tipos de ligantes y puente adoptan geometrías octaédricas con propiedades paramagnéticas particulares.

Nuestro grupo de investigación se ha interesado en los ligantes tipo 3-hidroxi-2-propenditioato de metilo debido a que en su estructura se tiene la conjugación de un anillo aromático, un grupo enol y un ditioéster. Esto ha permitido la modulación de la densidad electrónica de sus complejos metálicos, estabilizando iones de Cu^+ , Fe^{3+} y Ni^{2+} . Los complejos de Ni^{2+} de estos ligantes han mostrado una geometría plano cuadrada diamagnética que al formar el polímero de coordinación poli-[4,4-bipiridin-N,N'-bis-(3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] muestran propiedades magnéticas interesantes (Rosas-Reyes, 2013). Sin embargo, no ha podido obtenerse un monocristal adecuado para su caracterización por difracción de rayos-X y por lo tanto no se puede afirmar sin lugar a dudas se estructura polimérica. Se puede llegar a suponer que uno de los factores para favorecer la cristalización es la conjugación del anillo quelato con el resto de la estructura del ligante, lo cual limitará los grados de libertad del complejo y con ello el arreglo de las cadenas poliméricas. Por lo tanto se propone el uso del ligante 2-hidroxi-1-ciclopentenditiocarboxilato de metilo (CPDT) en la estructura del PC-1D de Ni^{2+} para tratar de obtener una estructura cristalina del mismo. Este ligante ya ha sido trabajado en nuestro grupo obteniéndose complejos de Ni^{2+} y Fe^{3+} (Mancilla-Gonzalez, 2012). Las interacciones de puente de hidrógeno y grupos fenilo que formen empaquetamiento π adecuado se podrían lograr con el uso del ligante 2-hidroxi-N-fenilciclopent-1-enocarbotioamida (CPTA) en la preparación del PC-1D de Ni^{2+} . Dicho compuesto no ha sido estudiado con anterioridad como ligante hacia metales de transición (Hüinig, Hübner and Benzing, 1962) (Barnikow, 1966) (Schoen and Bogdanowicz-Szwed, 1968) (Hansen et al., 1996), lo cual representa un área de oportunidad importante.

METODOLOGÍA

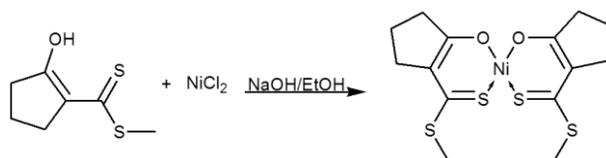
Para la síntesis del ligante 2-hidroxíciclopent-1-enocarbotioato de metilo (CPDT) (Esquema 1) se llevo a cabo una suspensión de terbutóxido de potasio en éter anhidro a 0 °C con atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se adiciono lentamente una disolución de ciclopentanona en éter anhidro en agitación y posteriormente se agrego gota a gota una disolución de disulfuro de carbono en éter anhidro dejándose en agitación por 2 horas. Terminada esta reacción y en el mismo medio se adiciono un

equivalente de yoduro de metilo en éter dejándose en agitación por 1 hora. La reacción se llevo a sequedad y se extrajo con CH_2Cl_2 y una solución de HCl al 10% posteriormente se purifico por cromatografía de columna.



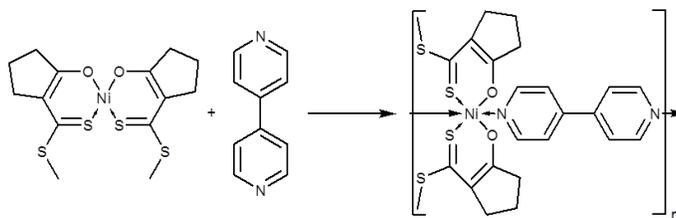
Esquema 1. Síntesis del ligante CPDT.

Para la síntesis complejo Bis-(2-hidroxiciclopent-1-enocarbotioato de metilo-O,S)níquel(II) $[(\text{Ni}(\text{cpdt})_2)]$ (Esquema 2) se preparo una disolución de dos equivalentes del ligante CPDT en etanol se agrego una solución de hidróxido de sodio y una disolución de un equivalente de cloruro de níquel(II) en etanol, en agitación, purificando por filtrado y lavando el producto con hexano.



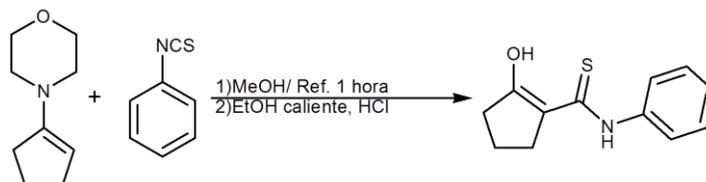
Esquema 2. Síntesis del complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$.

La síntesis del polímero de coordinación (Esquema 3) se llevo a cabo en una disolución del complejo $\text{Ni}(\text{cpdt})_2$ en CHCl_3 , se adiciono una disolución de 4,4'-bipiridina en cloroformo a temperatura ambiente, se dejo en agitación por una hora. Se filtro y se lavo con cloroformo.



Esquema 3. Síntesis del polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2(\mu\text{-bpy})]_n$

La síntesis del ligante 2-hidroxi-N-fenilciclopent-1-enocarbotioamida (CPTA) (Esquema 4) llevo a cabo a partir de una disolución de 1-ciclopentenilmorfolina en metanol a 0 °C. Se adiciono lentamente una disolución gota a gota de fenilisotiocianato en metanol dejándose en agitación por 30 minutos y posteriormente una hora en reflujo. La reacción se congelo, y se filtro el precipitado formado, se lavo con metanol frio. Posteriormente se retoma el precipitado en etanol a 60 °C y se adiciona disolución de HCl al 10% hasta un pH de 7, se agrega agua fría y se filtra y lava con etanol.



Esquema 4. Síntesis del ligante CPTA..

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CPDT: Se llegó a la obtención del ligante CPDT como un sólido cristalino amarillo claro en formas de agujas. Rendimiento del 3.15 g (53 %), punto de fusión de 37.6 °C. IR (ATR, cm^{-1}): 2953d, 2915d, 2851d, 1547f, 1443m, 1418m, 1237m, 793m. ^1H RMN (300MHz, CDCl_3) δ : 1.89 (2H, q, H5), 2.63 (3H, s, H7), 2.67 (2H, t, H6), 2.80 (2H, t, H4), 14.27 (1H, s, H8). UV-Vis (CHCl_3), [λ_{max} nm (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$): 319 (17651.25), 354 (13452.11), 374 (17158).

$[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$: Se obtuvo como un sólido naranja claro, Se recristalizó por evaporación lenta en CHCl_3 obteniéndose agujas cristalinas rojas. Rendimiento de 87%. Punto de descomposición de 250 °C. AE: calculado: C: 41.47, H: 4.44, S: 31.70. Encontrado: C: 39.89, H: 4.31, S: 30.16. IR (ATR, cm^{-1}): 2951d, 2908d, 2863d, 1545f, 1441f, 1409f, 1288d, 847m. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.86 (4H, q, H5, H12), 2.46 (4H, t, H6, H13), 2.59 (6H, s, H7, H14), 2.65 (H4, t, H4, H11). UV-Vis (CHCl_3), [λ_{max} nm (ϵ , $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$): 238 (28328.42), 245 (26258.08), 277 (25349.14), 313 (31156.22), 334 (25955.10), 378 (5605.09), 439 (4191.19).

$[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$: Se obtuvo como un sólido amarillo claro. Rendimiento de 73%. Punto de descomposición de 270 °C. AE. Calculado: C: 51.33, H: 4.63, S: 22.89, N: 4.99. Experimental: C: 49.85, H: 4.46, S: 21.53, N: 4.71. IR (ATR, cm^{-1}): 2874d, 2954d, 2911d, 2834d, 1575m, 1483f, 1419f, 1375f 1274m, 80m1, 727m, 625m.

En IR-FT se observa el desplazamiento de la banda asignada a la vibración del enlace C=S de 1237 cm^{-1} en el ligante a mayores números de onda en el complejo en 1288 cm^{-1} . Al realizar la reacción con bpy se vuelve a desplazar la banda pero hacia números de onda menores en 1274 cm^{-1} , esto es un reflejo de la donación de un par de electrones al átomo de níquel que a su vez regresa densidad electrónica al átomo donador de azufre del bisquelato y por lo cual el desplazamiento en esta banda. Esto se apoya a su vez en la banda asignada al sistema α, β insaturado que para el ligante está en 1547 cm^{-1} y se desplaza en dos unidades hacia menores números de onda en el complejo (1575 cm^{-1}) que posteriormente en el polímero se desplaza hasta 1575 cm^{-1} , por lo cual hay una ganancia en densidad electrónica por la coordinación de la bpy y la densidad electrónica recuerda por el bisquelato.

En RMN de ^1H se puede observar un fenómeno parecido entre el ligante y el complejo, donde un triplete en 2.67 ppm en el ligante correspondiente al metileno en la posición 6 se desplaza hacia campos altos a 2.46 ppm con la coordinación. Sin embargo, debido a que una de las características del polímero es su baja o nula solubilidad no es posible observar estos desplazamientos por RMN de ^1H .

Los análisis de alta resolución para las regiones de los átomos de O 1s, S 2p y Ni 2p del complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ y del polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$ mostraron cambios en la energía de enlazamiento que indican un cambio en el ambiente químico entre el complejo y el polímero. Como se puede observar en la Tabla 1, hay un desplazamiento en las señales asignadas al enlace O-C y O=C del complejo al polímero, siendo de menor energía para el polímero, lo cual indica que el polímero tiene gana densidad electrónica en el polímero debido a la coordinación de la biperidina. Este mismo efecto se puede observar en las señales de S 2p y Ni 2p.

Tabla 1. Energía de enlazamiento de las regiones de O 1s, S 2p y Ni 2p para el complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ y el polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$

BE (eV)	Ni(cpdt) ₂	Ni(cpdt) ₂ bpy	Asignación
O 1s	530.38	530.29	O=C
	531.99	531.92	O-C
S 2p	161.12	160.90	S=C 2p3/2

	162.04	161.81	S=C 2p1/2
	163.06	162.75	S-C 2p3/2
	164.11	163.82	S-C 2p1/2
Ni 2p	854.87	855.01	Ni 2p 3/2

No se obtuvieron cristales adecuado para $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$ para DRX de monocristal, pero los estudios de DRX de polvos (Figura 1) mostraron que el patrón del solido del polímero tiene una fase diferente a la observada para el complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$. Esta nueva fase encontrada confirma la diferencia estructural entre el complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ y el polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$, Además se puede observar que el polímero no parece tener rastros del complejo $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$.

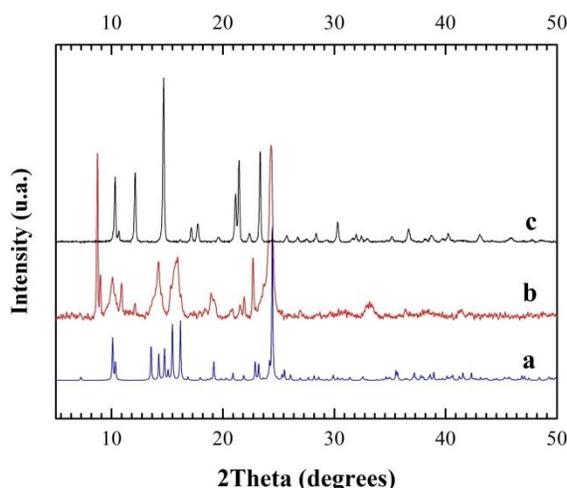


Figura 1. Difractograma de Rayos-X de polvos de (a) $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ calculado a partir del monocristal, (b) $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ obtenido experimentalmente y (c) $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$ experimental

Los análisis de magnetización (Figura 2) resultaron de gran importancia por que confirman la formación del polímero de coordinación al observar los cambios importantes observados en la magnetización entre el complejo y el polímero.

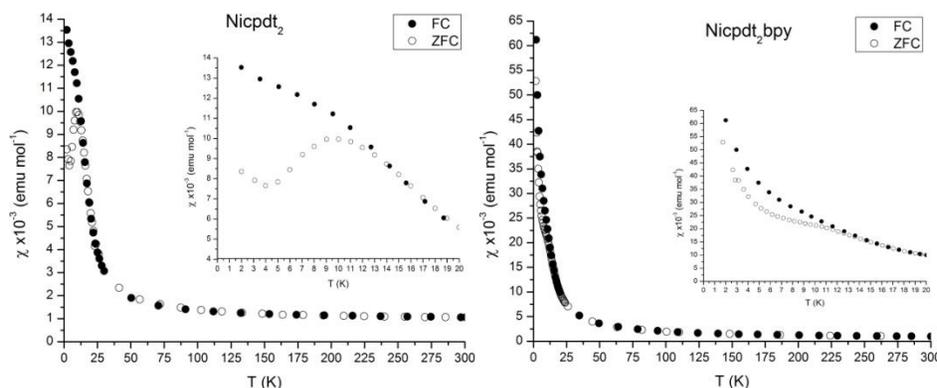


Figura 2. A la izquierda curva de FC y ZFC para $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ con inserto de la aplicación donde se ve la interacción de ambas curvas. A la derecha curva de FC y ZFC para $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$ con inserto de la aplicación donde se ve la interacción de ambas curvas

En el caso de complejo tanto en la curva FC y ZFC, a 300 K se observa un comportamiento paramagnético, que al disminuir la temperatura la susceptibilidad magnética permanece constante y alrededor de los 50 K empieza a aumentar significativamente la susceptibilidad magnética mostrando una tendencia ferromagnética a baja temperatura. Además la curva de FC y ZFC bifurca (T_{IRR}) a una temperatura debajo de 14 K. La curva ZFC alcanza un máximo aproximadamente a 10 K (T_B). Esta temperatura de bloqueo se puede asociar a un comportamiento superparamagnético de nanopartículas (Fonseca, Goya and Jardim, 2002). Podemos ver en la Figura 3 a cada molécula del complejo como una pequeña caja nanométrica que no tiene comunicación directa con otras moléculas, presentando así un monodominio magnético.

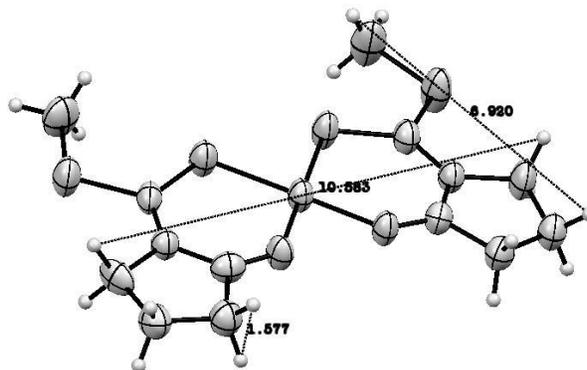


Figura 3. Diagrama de ORTEP de la molécula de $[Ni(cpdt)_2]$ donde se puede observar las distancias del complejo como nanopartícula

La susceptibilidad magnética en el polímero es constante comportándose como paramagnético al disminuir la temperatura desde 300 K hasta aproximadamente a 75 K. Al continuar el descenso de temperatura la susceptibilidad magnética comienza a aumentar hasta 25 K que se observa un aumento significativo en la susceptibilidad hasta 2 K donde se alcanza su máxima susceptibilidad magnética donde sigue un comportamiento ferromagnético. En ZFC el descenso en la susceptibilidad es constante con el aumento de la temperatura desde 2 K hasta 5 K, a partir de esta temperatura hay un cambio en la pendiente al aumentar la temperatura la susceptibilidad magnética parece ser constante. Al continuar aumentando la temperatura hasta aproximadamente a 12 K donde la curva de FC y ZFC se cruzan (T_{IRR}). En el polímero no es posible observar una temperatura de bloqueo.

Tanto para el complejo como para el polímero a 300K, los valores de susceptibilidad son muy similares, sin embargo, a temperaturas menores a 25 K la susceptibilidad magnética para el polímero es mayor que para el complejo.

El descenso de χ^{-1} en el Figura 4 de χ^{-1} vs T para $[Ni(cpdt)_2]$ resulta ser muy precipitado hasta aproximadamente 75 K, mientras que para $[Ni(cpdt)_2bpy]$ el descenso del χ^{-1} con respecto a la temperatura es constante, esta diferencia es posible atribuirse a la comunicación que existe entre las moléculas de complejo unidas por la bpy que permite que los acoplamientos antiferromagnéticos sean progresivos y no repentinos como en el complejo.

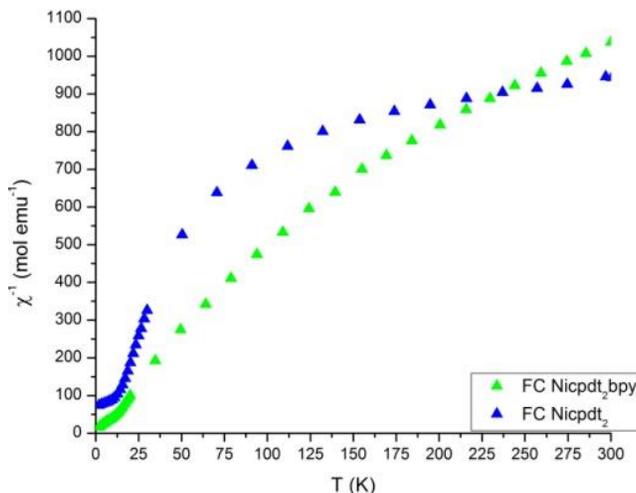


Figura 4. Curva de χ^{-1} para $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ y el polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$

CONCLUSIONES

Se llegó a la obtención del complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2]$ con una geometría plano cuadrado que con la posibilidad para una quinta y sexta posiciones de coordinación. El producto de la síntesis del polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$ muestra propiedades fisicoquímicas y estructurales diferentes a las observadas en el complejo, esto a su vez se demuestra con los cambios en las propiedades magnéticas que dan pie a proponer la obtención de un polímero de coordinación con el complejo $\text{Ni}(\text{cpdt})_2$ con la 4,4'-bipiridina funcionando como puente entre los átomos de níquel. El comportamiento magnético del polímero es la evidencia más fuerte que se puede observar para confirmar la comunicación entre moléculas de complejo y por tanto la formación del polímero $[\text{Ni}(\text{cpdt})_2\text{bpy}]$.

Se encuentran en progreso la síntesis del complejo con el ligante CPTA y sus caracterizaciones adecuadas para la comparación con las propiedades que se encuentren el polímero de coordinación que se pueda a obtener a partir de este ligante y su complejo.

REFERENCIAS

- Asadi, M., Mohammadi, K., Esmailzadeh, S., Eternadi, B. and Kun-Fun, H. (2009) 'Some New Schiff Base Ligands Giving a NNOS Coordination Sphere and Their Nickel(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Complex Formation.', *Polyhedron*, no. 28, pp. 1409-1418.
- Barnikow, G. (1966) 'Isothiocyanate. VI. Thioamide aus Arylisothiocyanaten', *J. Prakt. Chem.*, 259–264.
- Chen, C.-T. and Suslick, K.S. (1993) 'One-Dimensional coordination polymers: Applications to material science', *Coord. Chem. Re* 1 293-322.
- Dalai, S. (2011) 'Coordination Polymers', *Journal of Physical Sciences*, vol. 15, pp. 223-230.
- Deng, J.-H., Zhong, D.-C., Wang, K.-J., Luo, X.-Z. and Lu, W.-C. (2013) 'Template and coordination interaction of 4,4'-bipyridine (Bipy) in nickel(II) complexes of 2-propyl-4,5-dicarboxylate-imidazole', *Journal of Molecular Structure* 10 94-100.
- Farrusseng, D., Aguado, S. and Pinel, C. (2009) 'Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis', *Angew. Chem. Int. E*48, no. 14, pp. 7502-1513.
- Feng, Y., Xu, J., Liao, D. and Yan, S. (2008) 'Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a dinuclear manganese(III) tetradentate Schiff-base complex', *J. Coord. Chem.*, 61, 3568.

- Fonseca, F.C., Goya, G.F. and Jardim, R.F. (2002) 'Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO₂', *Physical Review B*, 66, 104406.
- Fromm, K.M., Sagué, J.L. and Mirolo, L. (2010) 'Coordination Polymer Networks: An Alternative to Classical Polymers?', *Macromolecular Symposia*, 291-292, 75-83.
- Hansen, P.E., Duus, F., Bolving, S. and Jagodzinski, T.S. (1996) 'Intramolecular hydrogen bonding of the enol forms of β -ketoamides and β -ketothioamides. Deuterium isotope effects on ¹³C chemical shifts', *Journal of Molecular Structure*, 378, 45-59.
- Hüinig, S., Hübner, K. and Benzing, E. (1962) 'Synthesen mit Enaminen, VII. Addition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Enamine', *Chem. Ber*, 95, 926-936.
- James, S.L. (2003) 'Metal-organic framework', *Chem. Soc. Rev.*, 32, 276-288.
- Konstantinovic, S.S., Radovanovic, B.C., Cakic, Z. and Vasic, V. (2003) 'Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes with 3-salicydenehydrazono-2-indolinone', *J. Serb. Chem. Soc.*, 68, 641-647.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Lia, J.R., Makala, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. and Zhou, H.C. (2009) 'Potential applications of metal-organic frameworks', *Coord. Chem. Rev.*, 12, 3042-3066.
- Latham, A.R., Hascall, V.C. and Gray, H.B. (1965) 'The Electronic Structure and Spectral Properties of The Square-Planar Dithiooxalate Complexes of Nickel(II), Palladium (II), Platinum(II), and Gold(III).', *Inorg. Chem.*, 4, 788-792.
- Lee, J., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T. and Hupp, J.T. (2009) 'Metal-organic Framework Materials as Catalysts', *Chem. Soc. Rev.*, 38, 1450-1459.
- Leong, W.L. and Vitta, J.J. (2011) 'One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, And Applications', *Chem. Rv.*, 111, 688-764.
- Li, L., Becker, J.M., Allan, L.E.N., Clarkson, G.J., Turner, S.S. and Scott, P. (2011) 'Structural and Electronic Modulation of Magnetic Properties in a Family of Chiral Iron Coordination Polymers', *Inorg. Chem.*, 50, 5925-5935.
- Luo, F., Zou, J., Ning, Y. and Wang, Y. (2011) 'New topology observed in highly rare interlaced triple-stranded molecular braid', *CrysEngComm*, 13, 421.
- Mancilla-Gonzalez, M.d.C. (2012) SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN del COMPLEJO [TRIS-(2-HIDROXI-1-CICLOPENTENDITIOCARBOXILATO de METILO-O, S) HIERRO (III)], Unica edition, Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.
- Mason, W.R. and Gray, H.B. (1968) 'Electronic Structures of Square-Planar Complexes', *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 5721-5729.
- Rosas-Reyes, R.D. (2013) Supraestructura 1D del complejo [bis-(3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] con puentes 4,4'- bipyridina, Unica edition, Toluca: Universias Autónoma del Estado de México.
- Schoen, J. and Bogdanowicz-Szwed, K. (1968) 'O Reakcjach Enamin Cklopentylidenocyklopentanonu-2 Z Izotiocyanianami Arylowymi. Aryloamidy Kwasow 2-Aryloamino-3-Cyklopentylidenocyklopenten O-(1)-Karbotionowych-1', j. Schoen; k. Bogdanowicz-szwed: "o reakcjach enamin cklopentylidenocyklopentanonu-2 z izotiocyanianami arylowymi. aryloamidy kwasowRoczniki Chemii, 42, 1849-1858.

Soldatov, D.V., Henegouwen, A.T., Enright, G.D., Ratcliffe, C.I. and Ripmeester, J.A. (2001) 'Nickel(II) and Zinc(II) Dibenzoylmethanates: Molecular and Crystal Structure, Polymorphism, and Guest- or Temperature-Induced Oligomerization', *Inorg. Chem.*, 40, 1626-1636.

Soldatov, D.V., Moudrakovski, I.L., Ratcliffe, C.I., Dutrisac, R. and Ripmeester, J.A. (2003) 'Sorption of Xenon, Methane, and Organic Solvents by a Flexible Microporous Polymer Catena-Bis(Dibenzoylmethanato)-(4,4'-bipyridyl)nickel(II)', *Chem. Mater.*, 15, 4810-4818.

Sun, C.-Y. and Jin, L.-P. (2004) 'Three-dimensional porous frameworks constructed by transition metal ions and isoorotic acid', *Polyhedron*, 23, 2227.

Yoshida, J., Nishikiori, S. and Kuroda, R. (2007) 'Construction of Supramolecular Complexes by Use of Planar Bis(β -diketonato)cobalt(II) Complexes as Building Blocks', *Chem. Lett*, 36, 678.