

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Instituto de Química

**Evaluación del efecto del cambio del ligando básico sobre la
dimensionalidad de las redes metal-orgánicas**

Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de Química

Por:

Maria Camila Ochoa Cano

Asesor:

Juan Carlos Muñoz Acevedo PhD.

UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

Grupo de Síntesis Inorgánica y Catálisis

Medellín, 2019

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Antioquia y al instituto de Química por acogerme estos años como un segundo hogar, a todos los profesores que pusieron su granito de arena para ser la persona que soy hoy. Los llevo en el alma.

Al grupo Catalizadores y Adsorbentes por brindarme un espacio físico e intelectual para realizar parte de mi trabajo de grado.

A Katherin, Tatiana, Maria Fernanda, Isabel, Mónica, Paulina, Johnatan, Efraín y Copito por brindarme su amistad a lo largo de los años y darme su apoyo en todo momento, por su compañía y cariño todo este tiempo, por siempre estar presentes. Mi estadía en este lugar fue mucho mejor al lado de todos ustedes.

Al profesor Juan Carlos Muñoz por ofrecerme su asesoría, compañía y amistad, por brindarme su apoyo como consejero y hacer de cuasi-padre. Por acompañarme este tiempo, por enseñarme lo que sé y hasta más y por inculcarme este amor por la ciencia que hoy siento.

Agradezco al grupo de investigación en Síntesis Inorgánica y Catálisis por brindarme un hogar académico, un espacio y personas que siempre voy a recordar.

A Jhony, por su apoyo, comprensión, compañía y amor en todo momento, quien siempre ha creído en mí.

A mi mamá, por su amor, sacrificio y entrega que tuvo conmigo siempre, a quien le debo todo y por quien hago todo lo que hago hoy. Quien siempre estuvo conmigo en lo bueno y en lo malo de mi paso por esta universidad. Mi motor y mi todo.

CONTENIDO

Tabla de contenido.....	4
ABREVIATURAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	9
RESUMEN	10
1. INTRODUCCIÓN	11
2. MARCO TEÓRICO.....	12
2.1 Introducción.....	12
2.2 Química supramolecular	12
2.3 Generalidades.....	14
2.3.1 Propiedades y aplicaciones de las redes metal orgánicas.....	14
2.4 Elección del centro metálico.....	16
2.5 Propiedades de los metales de transición.....	17
2.6 Propiedades de los elementos lantánidos.....	17
2.7 Elección del ligando	19
2.8 Ligandos alifáticos: Acido oxálico.....	19
2.9 Ligandos aromáticos	20
2.10 Dimensionalidad de la red.....	22
2.11 Elección del solvente	28
2.12 Metodología de síntesis	28
2.12.1 Síntesis convencional	29
2.12.2 Síntesis hidrotermal	29
2.13 Caracterización y métodos de análisis.....	29
2.13.1 Microscopía óptica	29
2.13.2 Difracción de rayos X de polvos.....	30
2.13.3 Difracción de rayos X de monocristal.....	30
2.13.4 Análisis termogravimétrico	30
2.13.5 Espectroscopía Infrarroja.....	31
2.13.6 Espectroscopía UV	31
3. HIPÓTESIS	31
4. OBJETIVOS	32
4.1 General	32
4.2 Específicos.....	32
5. METODOLOGÍA.....	33
5.1 Materiales	33
5.2 Diseño experimental	34

5.3	Determinación de las condiciones ideales de reacción.....	35
5.4	Métodos de análisis	36
5.4.1	Microscopía óptica.....	36
5.4.2	Análisis por FT-IR de los grupos funcionales	36
5.4.3	Análisis de DRX de polvos	36
5.4.4	Elucidación de la estructura cristalina de las muestras, por medio de DRX de monocristal.....	37
5.4.5	Determinación de la estabilidad estructural de las redes obtenidas por TGA.....	37
6.	RESULTADOS.....	38
6.1	Sistemas con 2,2'-Bipiridina.....	38
6.1.1	Análisis para el sistema COC 21	39
6.1.2	Análisis para el sistema COC 26.....	43
6.1.3	Análisis del sistema COC 35B.....	47
6.1.4	Análisis para el sistema COC 44B.....	51
6.2	Sistemas con 4,4'-Bipiridina.....	53
6.2.1	Análisis para el sistema COC 52	54
6.2.2	Análisis para el sistema COC 55.....	58
6.2.3	Análisis para el sistema COC 57	60
6.3	Sistemas con Piperazina.....	62
6.3.1	Análisis para el sistema COC 59.....	63
6.3.2	Análisis para el sistema COC 69.....	66
6.3.3	Análisis para el sistema COC 71	70
6.4	Análisis completo de uno de los mejores sistemas de Cobre cristalizados: COC 33	74
7.	CONCLUSIONES.....	87
8.	PERSPECTIVAS.....	88
9.	REFERENCIAS.....	89
10.	ANEXO 1	91
11.	ANEXO 2	92
12.	ANEXO 3.....	93
13.	ANEXO 4.....	94
14.	ANEXO 5.....	95
15.	ANEXO 6.....	95

ABREVIATURAS

MOF: Red metal-orgánica (*Metal Organic Framework*)

DRX: Difracción de rayos X.

TGA: Análisis termogravimétrico.

FT-IR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

AO: Ácido oxálico

2,2'-BP: 2,2'-Bipiridina

4,4'-BP: 4,4'-Bipiridina

PIP: Piperazina

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del ácido oxálico ácido oxálico	20
Figura 2. Ejemplos de ligandos polidentados ácidos y básicos para las redes metal-orgánicas.[12]	22
Figura 3. Representación esquemática de polímeros de coordinación. (a) y (b) muestran la coordinación en 1-D y 2-D respectivamente, mientras que (c) muestra la conectividad de la red en dos dimensiones unidos mediante un ligando orgánico.	24
Figura 4. Estructuras de Sn ₂ P ₂ O ₄ monomérico, 1-D, 2-D y 3-D. (Azul: Sn, rojo: O). [3]	24
Figura 5. Principio modular tras la formación de las MOF. [8]	26
Figura 6. El dímero de oxalato de Zinc se transforma progresivamente en cadena, capas y estructura 3-D al incrementar la temperatura.	28
Figura 7. Imágenes sistema COC 21	39
Figura 8. Espectros de infrarrojo para el ácido, la base y el sistema COC 21.	40
Figura 9. Difractogramas del ácido, la base y el sistema COC 21	41
Figura 10. Análisis termogravimétrico del sistema COC 21	42
Figura 11. Imágenes del sistema COC 26 bajo el microscopio óptico	43
Figura 12. Espectro infrarrojo del sistema COC 26	44
Figura 13. Difractograma de los cristales de la muestra COC 26	45
Figura 14. Comparación de los difractogramas de los sistemas COC 21 y COC 26	46
Figura 15. Imágenes de microscopía del sistema COC 35B	47
Figura 16. Espectro infrarrojo del sistema COC 35B	48
Figura 17. Difractograma de la muestra COC 35B	49
Figura 18. Acercamiento al pico en ángulos menores de 10° de la muestra COC 35B	50
Figura 19. Imágenes de la muestra COC 44B bajo el microscopio	51
Figura 20. Espectro infrarrojo de COC 44B	52
Figura 21. Difractograma de la muestra COC 44B	53
Figura 22. Cristales del sistema CCO 52 mirado bajo el microscopio	54
Figura 23. Espectro infrarrojo de la muestra COC 52	55
Figura 24. Difractograma del sistema COC 52	56
Figura 25. Análisis termogravimétrico de la muestra COC 52	57
Figura 26. Muestra COC 55 vista bajo el microscopio	58
Figura 27. Espectro infrarrojo de COC 55	59
Figura 28. Muestra COC 57 vista en el microscopio	60
Figura 29. Espectro infrarrojo del sistema COC 57	61
Figura 30. Análisis termogravimétrico del sistema COC 57	62
Figura 31. Cristales del sistema COC 59 bajo el microscopio	63
Figura 32. Comparación de los espectros infrarrojo del ácido, la base y el sistema COC 59	64
Figura 33. Difractograma del sistema COC 59	65
Figura 34. Análisis termogravimétrico del sistema COC 59	66
Figura 35. Imágenes del sistema COC 69	67
Figura 36. Espectro infrarrojo de los cristales del sistema COC 69	68
Figura 37. Difractograma de los cristales de COC 69	69
Figura 38. Imágenes de un cristal de COC 71 bajo el microscopio óptico	70
Figura 39. Espectro infrarrojo del sistema COC 71	71

Figura 40. Difractograma del sistema COC 71	72
Figura 41. Análisis termogravimétrico del sistema COC 71.....	73
Figura 42. Imágenes del cristal de COC 33.....	74
Figura 43. Comparación de los espectros infrarrojo del ácido, la base en cuestión y el sistema COC 33.....	75
Figura 44. Comparación de los difractogramas del ácido, la base y el sistema COC 33	76
Figura 45. Análisis termogravimétrico del sistema COC 33.....	78
Figura 46. Distribución espacial de los principales átomos en el compuesto de coordinación.....	80
Figura 47. Poliedro de coordinación para el centro metálico.....	81
Figura 48. Celda unitaria del complejo de coordinación. Vista a lo largo del eje b	83
Figura 49. Visión clinográfica de la conexión de los centros metálicos mediante el ligando ácido, que dan lugar a una red en 1D que se extiende a lo largo del eje a.....	83
Figura 50. Visión del plano 100 del complejo de coordinación	84
Figura 51. Visión en perspectiva del microporo presente en la estructura donde se encuentran ocluidas las aguas zeolíticas	85
Figura 52. Visión del plano 110 del complejo de coordinación donde se evidencia el apilamiento π de la base aromática.....	86
Figura 53. Ilustración de un aducto ácido-base del ácido itacónico y bipyridilamina.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación propuesta de los materiales, mostrando la dimensionalidad de diferentes estructuras respecto a la conectividad orgánica e inorgánica.....	25
Tabla 2. Compuestos utilizados.	33
Tabla 3. Nombres y estructuras de los ligandos orgánicos.....	33
Tabla 4. Diseño de experimentos	34
Tabla 5. Resumen de los sistemas explorados con resultados satisfactorios..	36
Tabla 6. Sistemas con 2,2'-Bipiridina.....	38
Tabla 7. Sistemas con 4,4'-Bipiridina.....	54
Tabla 8. Sistemas con Piperazina.....	62
Tabla 9. Datos cristalográficos con Cobre, relación molar 1:1:1	79
Tabla 10. Ángulos entre los átomos que conforman el octaedro de coordinación.	82
Tabla 11. Datos cristalográficos para el sistema Cu:AO:2,2'-BP en relación molar 1:1:1.	91
Tabla 12. Coordenadas atómicas fraccionarias para la red metal-orgánica del sistema Cu:AO:2,2'-BP en relación molar 1:1:1.	92
Tabla 13. Longitudes de enlace para la muestra COC 33	93
Tabla 14. Ángulos de enlace para la muestra COC 33.	94
Tabla 15. Coordenadas de los átomos de Hidrógeno en la muestra COC 33 .	95

RESUMEN

Las redes metal orgánicas (MOF) son una clase recientemente identificada de materiales poliméricos porosos, que consisten en iones metálicos unidos por ligandos orgánicos y son parte de un nuevo desarrollo en la interfaz entre la química de coordinación y la ciencia de los materiales. En la última década, dichas redes han sido un tema de gran interés tanto desde el punto de vista del diseño, como de las aplicaciones que puedan tener. Las MOF presentan propiedades tanto de los componentes orgánicos, como de los componentes inorgánicos que la constituyen, junto con las propiedades que las asemejan a las zeolitas.

Uno de los parámetros más importantes al momento de diseñar una red, es el control de la dimensionalidad, ya que esta es la que determina las propiedades superficiales y de porosidad, que permite establecer sus posibles aplicaciones. Estos parámetros, es posible controlarlos mediante el método de síntesis convencional a reflujo, en el que se pueden modificar variables como la temperatura, el tiempo de reacción y las aminas que pueden facilitar la producción de sustancias con propiedades requeridas.

De esta manera, se evaluó el uso de diversos directores estructurales como lo son las aminas aromáticas, como una de las variables fundamentales del diseño molecular ya que la dimensionalidad de las redes metal orgánicas se puede modificar a través de la estructura del ligando básico.

Con esto se logró obtener de manera exitosa una red 1-D con ácido oxálico, la base 2,2'-Bipiridina y Cobre, totalmente caracterizada, incluyendo la solución estructural por medio del análisis de rayos X de monocristal, que posee una estructura porosa supramolecular.

1. INTRODUCCIÓN

En la última década, las redes metal orgánicas (MOF) han sido un tema de gran interés en el campo de los materiales porosos, tanto desde el punto de vista del diseño como de las aplicaciones que puedan tener. Dichas redes presentan propiedades tanto de los componentes orgánicos como de los componentes inorgánicos que la constituyen, junto con las propiedades que las asemejan a las zeolitas, en cuestiones de aplicaciones en la industria como la catálisis selectiva, el almacenamiento y adsorción de gases, los sensores químicos, entre otros.

Uno de los principales factores que han facilitado el avance en este tipo de materiales, es el control que se puede tener durante la síntesis, para facilitar la producción de sustancias con propiedades específicas; esto se refiere al diseño e ingeniería molecular que se puede hacer controlando todas las variables y condiciones durante la obtención de la red.

Uno de los parámetros más importantes al momento de diseñar una red, es el control de la dimensionalidad, ya que esta es la que determina las propiedades superficiales y de porosidad, que permite establecer sus posibles aplicaciones. De esta manera, se pretende evaluar el uso de diversos directores estructurales como lo son las aminas aromáticas, como una de las variables fundamentales del diseño molecular ya que la dimensionalidad de las redes metal orgánicas se puede modificar a través de la estructura del ligando básico.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Introducción

Las redes metal orgánicas son una clase recientemente identificada de materiales poliméricos porosos, que consisten en iones metálicos unidos por ligandos orgánicos, y son parte de un nuevo desarrollo en la interfase entre la química de coordinación y la ciencia de los materiales.

Tradicionalmente, los materiales porosos han sido materiales puramente orgánicos u inorgánicos. Quizá el material orgánico poroso más conocido sea el carbón activado, este posee grandes áreas superficiales y altas capacidades de adsorción, pero no posee una estructura ordenada. A pesar de esta falta de orden, este material tiene muchos usos, incluida la separación y almacenamiento de gases, purificación del agua y la eliminación y recuperación de solventes. Las redes inorgánicas también carecen de diversidad, pues la variedad de elementos utilizados para construir estas redes rara vez varía de aluminio y silicio. Sin embargo, han sido muy utilizados en la catálisis.

Con el fin de aprovechar las propiedades de ambos tipos de materiales porosos, se pueden generar redes estables y ordenadas con grandes áreas superficiales conocidas como redes metal orgánicas, MOF, híbridos de coordinación o polímeros de coordinación.

2.2 Química supramolecular

La química supramolecular es un campo de la ciencia altamente interdisciplinario que cubre las características químicas, físicas y biológicas de los ensamblajes moleculares que se organizan y mantienen unidos mediante interacciones intermoleculares. Los conceptos básicos y la terminología fueron introducidos por J. M. Lehn, quien junto con D. J. Cram y C. J. Pedersen obtuvieron el Premio Nobel de Química en 1987. En palabras de Lehn, la química supramolecular puede definirse como la química más allá de la molécula, es decir, el estudio de entidades organizadas de mayor complejidad (supermolécula) que resulta de la

asociación de dos o más especies químicas consolidadas por fuerzas intermoleculares. La relación de las supermoléculas con las moléculas y la unión intermolecular es análoga a la de las moléculas con respecto a los átomos y los enlaces covalentes.[1]

La química más allá de la molécula es tan antigua como la vida misma y es personificada en la naturaleza por la estructura del ADN y sus enlaces de Hidrógeno, la elegante capacidad de los sitios receptores de enzimas para actuar sobre una molécula con selectividad absoluta y el control exhibido por las metaloproteínas, como la hemoglobina, en un entorno coordinativo del metal. Sólo en las últimas dos décadas se ha comenzado a desarrollar formas de imitar las propiedades y funciones de estos sistemas en los niveles más rudimentarios. El interés en estos sistemas complejos reside en los campos científicos de la química (reconocimiento y transformaciones selectivas), la biología (translocación de fármacos a través de las membranas) y la ciencia de los materiales (construcción de arquitecturas y dispositivos macroscópicos a nivel molecular). De hecho, el estudio de los sistemas supramoleculares borra la mayoría de los límites divisionales tradicionales de la ciencia y, por lo tanto, representa un campo verdaderamente interdisciplinario.

El uso de metales de transición y la química de coordinación para dirigir la formación de estructuras complejas se ha convertido en una de las estrategias más utilizadas para organizar bloques de construcción molecular en matrices supramoleculares. La síntesis de grandes estructuras simétricas requiere una cuidadosa consideración de los costos entrópicos y entálpicos involucrados. Mientras que la naturaleza ha refinado la construcción de macromoléculas (por ejemplo, ADN, ARN o proteínas) utilizando abundancia de interacciones relativamente débiles dentro de cada ensamblaje: enlaces de Hidrógeno, fuerzas de Van Der Waals, interacciones Coulómbicas e interacciones dipolo \pm dipolo, el dominio de estas sutiles interacciones como herramientas sintéticas se encuentran en una etapa temprana de desarrollo.

En matrices supramoleculares el uso de interacciones débiles se vuelve importante por dos razones: 1) las fuerzas débiles que mantienen unidas las

moléculas incorporan un alto grado de flexibilidad en biomoléculas que permite cambios conformacionales que a menudo son necesarios para el funcionamiento, y 2) la gran cantidad de interacciones débiles permiten una mayor especificidad a través de los procesos que finalmente forman la estructura termodinámicamente más favorable. [2]

2.3 Generalidades

Se definen las redes metal-orgánicas (MOF, del inglés Metal organic framework; también conocidas como polímeros de coordinación) como compuestos que contienen partes de variedades inorgánicas y orgánicas como parte integral de la red con enlazamiento infinito en al menos una dimensión. Esta definición excluye sistemas oligoméricos; también excluye sistemas en los cuales la parte orgánica es un huésped en una cavidad inorgánica, como se observa frecuentemente en las zeolitas y materiales mesoporosos.

Los polímeros de coordinación o MOF pueden ser definidos como un arreglo extendido compuesto de átomos metálicos aislados o clúster que están unidos a ligandos orgánicos polifuncionales, L, basados en la conectividad M-L-M.[3]

Las redes metal orgánicas (MOF) son compuestos cristalinos formados por redes en cero, una, dos o tres dimensiones, de iones metálicos y ligandos orgánicos que hacen parte del grupo de materiales poliméricos porosos. Las MOF han llamado la atención de la comunidad científica en los últimos años, gracias a sus extraordinarias propiedades como magnetismo, luminiscencia, catálisis y adsorción y otras características entre las que se destacan porosidades grandes y uniformes y enormes superficies internas que dan lugar a áreas superficiales que se extienden más allá de los $6000 \frac{m^2}{g}$. [4], [5]

2.3.1 Propiedades y aplicaciones de las redes metal orgánicas

Porosidad: Las MOF se clasifican como microporosas o mesoporosas según el tamaño del poro, menor a 2nm o entre 2-50 nm respectivamente. Uno de los

principales beneficios de las MOF es que el tamaño del poro y el área superficial puede ser modificado con la dimensionalidad de la red y el diseño de esta. Las aplicaciones más comunes en las que se ha venido investigando y se prevé su uso es la adsorción de gases, la catálisis, la separación y purificación de gases.

Almacenamiento de gases: Debido a la estructura porosa y el volumen sin ocupar que poseen las MOF, es posible implementar el almacenamiento de gases específico. El reto del momento es aplicar las MOF en el almacenamiento de Hidrógeno el cual usualmente se almacena en tanques de dos formas: Hidrógeno comprimido e Hidrógeno líquido. Los tanques de almacenamiento de Hidrógeno comprimido son más utilizados ya que no requieren del super enfriamiento que necesita el Hidrógeno líquido.

Se desperdicia del 30-40% del contenido de energía del Hidrógeno al licuar y almacenar el combustible a 20K.

Llenar los tanques con redes metal-orgánicas puede moderar las condiciones de almacenamiento, por ejemplo, disminuyendo la presión e incluso aumentando la temperatura. [6]

Catálisis: La catálisis heterogénea es uno de los elementos más importantes en los procesos químicos industriales. La selectividad de tamaño es de vital consideración en los procesos de catálisis industrial los cuales normalmente son logrados con catalizadores de naturaleza nanoporosa donde el comportamiento selectivo se da sólo si los poros son uniformes y de dimensiones moleculares definidas, en los cuales las MOF suplen estas características estructurales para la aplicación en la industria. [7]

Luminiscencia y propiedades no lineales: La combinación de la selectividad en cuanto a la forma y tamaño en la luminiscencia es un apartado de interés, ya que, en principio podría conducir a materiales sensores selectivos [8]. Hay necesidad de la detección de analitos gaseosos y en fase de vapor para un gran rango de aplicaciones incluyendo diagnóstico médico, control de calidad alimenticio, salud ocupacional y monitoreo ambiental. La mayoría de los

sensores comerciales dependen de polímeros orgánicos o materiales inorgánicos semiconductores que absorben o reaccionan con los analitos. Mientras que existe esta variedad de sensores químicos, aún hay necesidad de mejorarlos, por ejemplo, sensores de Hidrógeno. En principio, las MOF's pueden superar muchos inconvenientes en cuanto a la selectividad que agobian a otros sensores. Además muchas MOF's también son térmicamente robustas, típicamente resistiendo temperaturas de hasta 300°C. [9]

2.4 Elección del centro metálico

La elección del centro metálico muchas veces obliga a la arquitectura del marco resultante, debido a una clara preferencia por una determinada geometría y un número de coordinación. Sin embargo, el diseño racional de las estructuras de red específica a priori sigue siendo problemática. Los investigadores han utilizado una serie de métodos creativos para ayudar a controlar la estructura y dimensión. Un enfoque común es hacer modificaciones sistemáticas a las reacciones que incluyen: alteración de la longitud del ligando, cambios del metal, aniones, o directores moleculares presentes en la estructura final de la red, y el ajuste de las condiciones de reacción tales como la temperatura o el pH. [10]

Por ejemplo, en los cationes de los metales de transición es común encontrar geometrías octaédricas y tetraédricas. Los iones de metales lantánidos, sin embargo, son totalmente diferentes de los metales de transición, prefiriendo números de coordinación de más de 6 y hasta 12, con una gran variedad de geometrías. [3]

Dependiendo de las características del centro metálico y de las capacidades donantes del ligando se pueden generar redes en una dimensión (1-D), dos dimensiones (2-D) o en tres dimensiones (3-D). [8]

2.5 Propiedades de los metales de transición

Los metales de transición tienen como principal característica que la subcapa d, de su configuración electrónica se encuentra incompleta, lo que les brinda propiedades paramagnéticas.

Los metales de transición pueden considerarse ácidos de Lewis, esto es, están en capacidad de aceptar pares de electrones y formar complejos de coordinación.

El uso de metales de transición como centros estructurales, aprovechando sus propiedades de coordinación para dirigir la formación de estructuras complejas, ha evolucionado hasta convertirse en una de las técnicas más empleadas en el diseño químico molecular.

Poseen la tendencia a coordinarse fácilmente con elementos dadores de electrones (llamados ligandos) y a formar estructuras cristalinas bien conocidas. En la primera y segunda serie de los elementos de transición las coordinaciones que se presentan pueden ser explicadas en buena medida por la teoría de campo cristalino, ya que los orbitales d participan directamente de la formación del enlace y sus geometrías corresponden a esferas de coordinación de máximo 6. [11]

La pequeña esfera de coordinación que presentan los metales de transición de la primera y segunda serie hace que la estructura muestre mayores limitaciones espaciales, debido a que se presenta una mayor saturación coordinativa. [12]

2.6 Propiedades de los elementos lantánidos

Los lantánidos presentan una química cristalina muy interesante. Generalmente en la síntesis de MOF se involucran iones de metales lantánidos debido a su diversidad en los procesos de coordinación. Los cationes lantánidos poseen excepcionales ventajas en la elaboración de materiales luminiscentes ya que presentan bandas en el espectro visible y en el infrarrojo cercano, las cuales son claras y fáciles de identificar, además que no presentan ningún solapamiento.

Adicionalmente, las bandas de emisión que presentan los cationes lantánidos dependen únicamente de la naturaleza del catión y no se ven afectados por las condiciones del medio de reacción como el pH o el solvente, etc.

Los elementos lantánidos se coordinan de una forma tal que los orbitales f no participan de forma clara en los enlaces coordinados y además presentan números de coordinación entre 8 y 12, en comparación con los metales de transición cuyos números más típicos de coordinación son 4 y 6. Esto les permite adoptar geometrías bastante complejas que en algunos casos muestran sólidos de coordinación simétricos (bipirámides, prismas o anti prismas), mientras que en algunos otros los sólidos tienen geometrías irregulares. [13]

Los cationes de lantánidos, generalmente en estados de oxidación +2 o +4, tienen un alto carácter electropositivo, comparable al de los metales alcalinos y alcalinotérreos, siendo el estado de oxidación +3 el más estable.

Presentan una configuración electrónica del tipo $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 1-14$) en donde la capa electrónica $4f$ se encuentra inactiva, fuertemente apantallada por los orbitales llenos $5s^2$ y $5p^6$. El carácter de estos elementos contrasta con los elementos del bloque d en el que los orbitales d externos son ocupados secuencialmente. El pobre solapamiento de los orbitales d con los orbitales de los ligandos y la contracción lantánida contribuye a la predominancia del carácter iónico en los complejos organolantánidos.

De acuerdo con la clasificación derivada de la teoría de ácidos y bases duros y blandas (HSAB) de Pearson, los cationes lantánidos se consideran ácidos duros, situados entre el estroncio (II) y el titanio (IV). La contribución iónica al enlace provoca que sean fuertemente oxofílicos.

El radio atómico y el radio iónico decrecen linealmente con el incremento del número atómico (contracción lantánida). Por este motivo, las interacciones metal-ligando vienen determinadas por factores electrostáticos, de manera que los cationes lantánidos interaccionan, preferiblemente, con ligandos duros.[14]

2.7 Elección del ligando

El ligando debe ser una especie que posea pares de electrones disponible para que tenga posibilidad de unirse al centro metálico y expandirse en el espacio, y puede ser de dos tipos: 1) Rígido, por ejemplo, los que poseen anillos aromáticos principalmente o que posea dobles y triples enlaces, o 2) Flexible, que se caracteriza por tener cadenas alifáticas y la capacidad de adoptar diferentes configuraciones espaciales. [15]

Por definición, un ligando es un ion o una molécula que se une al átomo central en un compuesto complejo. Por lo general, los iones o moléculas que actúan como ligandos son bases de Lewis, donadores de electrones, a menudo con un par de electrones libres.

Los Ligandos utilizados en la formación de las MOF, son de naturaleza orgánica. Al igual que la coordinación del centro metálico, la capacidad del ligando para aportar pares de electrones es fundamental para definir la estructura cristalina de la red metal orgánica.

La naturaleza química de los ligandos también juega un papel fundamental ya que no cualquier tipo de ligando permite la formación de una red de coordinación, y además pueden dar rigidez o flexibilidad a la red obtenida.

La elección de un buen ligando es uno de los problemas sintéticos más importantes en el campo de las MOF cuando se diseña un material ya que las propiedades que pueda tener la red final dependen intrínsecamente de la naturaleza, estructura y propiedades de éstos.

2.8 Ligandos alifáticos: Acido oxálico

Cuando se habla de ligandos alifáticos, se refiere a ligandos que tienen cadenas alifáticas, más conocidos como ligandos flexibles, que al tener una libre rotación de sus enlaces simples C-C, puede llevar a que se presenten coordinaciones a diferentes ángulos, además de que los poros de redes con este tipo de ligando pueden tener un mayor volumen disponible para posibles aplicaciones en adsorción de gases.

El ácido oxálico o ácido etanodióico, (ver Figura 1) es un ácido dicarboxílico con dos átomos de carbono. Es soluble en agua y etanol. El di-anión, denominado oxalato, es tanto un agente reductor como un agente quelante en química. Numerosos iones metálicos forman precipitados insolubles con el oxalato, un ejemplo destacado en este sentido es el del oxalato de calcio, el cual es el principal constituyente de la forma más común de cálculos renales.

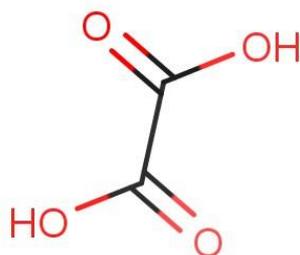


Figura 1. Estructura del ácido oxálico ácido oxálico

Se eligió este ácido particularmente por que presenta gran afinidad con los metales de transición y ofrece una gran variedad de coordinación con estos. Además de ser un ligando flexible que permite la variabilidad en la dimensionalidad de la red al enlazarse al metal de diferentes maneras debido a sus 4 lugares ácidos, que pueden donar su par de electrones para formar un enlace covalente coordinado con el metal.

2.9 Ligandos aromáticos

Debe ser una especie que cumpla principalmente 3 condiciones: poseer pares de electrones libres, ser una base menos dura que el ligando alifático (el ácido oxálico) para que la competencia entre estos dos tipos de ligandos sea menor en la formación del enlace coordinado; y ser una especie neutra.

El papel del ligando aromático es estabilizar el centro metálico y la estructura que se genera, por medio de enlaces directos como los coordinados u otro tipo de enlaces como el enlace de Hidrógeno. En general, los ligandos básicos más usados son compuestos orgánicos con grupos amino y en la mayoría de los

casos, que tengan en su estructura un anillo aromático, que posibilita la estabilización del metal y de la red misma. [15]

Los ligandos se pueden clasificar de diversas maneras, dependiendo del tipo de red que se desee obtener; se pueden clasificar principalmente en ligandos flexibles, que generalmente poseen cadenas alifáticas, y ligandos rígidos, con anillos aromáticos.

La naturaleza química del ligando también juega un papel fundamental ya que no cualquier tipo de ligando permite la formación de una red de coordinación.

Cuando se habla de ligandos lineales o angulares, se refiere a la dirección en la cual se pueden enlazar los metales con el ligando. Por ejemplo, en la Figura 2 se observan algunos de los ligandos más reportados. La pirazina, la 4,4'-bipiridina y el ácido tereftálico pueden coordinarse con un ángulo de 180° , mientras que el ácido mesoftálico lo hace con un ángulo de 120° . Este tipo de control del ángulo de enlace permite un diseño más concreto y da mejores resultados que el simple ensayo y error. [12]

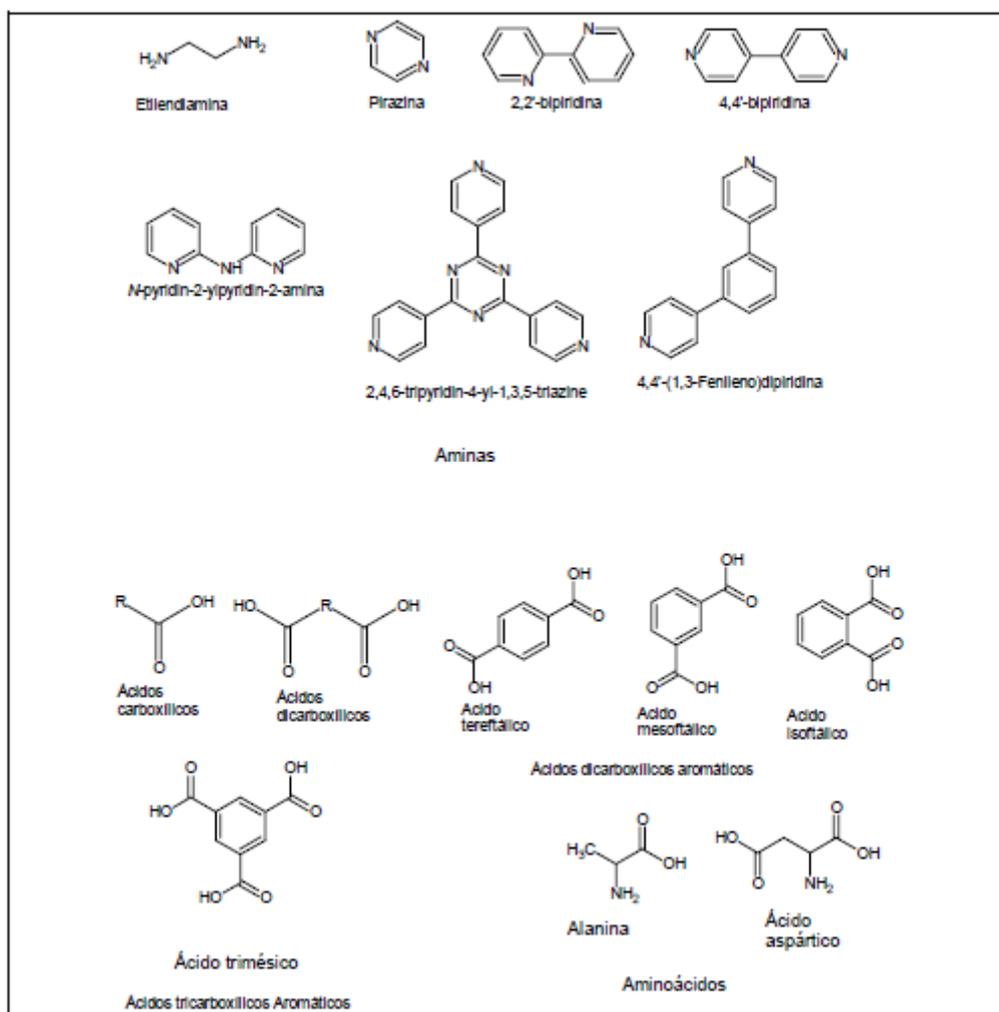


Figura 2. Ejemplos de ligandos polidentados ácidos y básicos para las redes metal-orgánicas.[12]

2.10 Dimensionalidad de la red

En el mundo de los sólidos orgánicos, la diversidad estructural es menos representativa. Los compuestos orgánicos moleculares (es decir, 0-D) son ubicuos, pero las matrices extendidas están limitadas en gran medida a cadenas en 1-D, tales como las que se encuentran en sistemas de polímeros que varían desde poliolefinas hasta copolímeros y proteínas. Con la excepción de las estructuras orgánicas covalentes (COF) que contienen borato, las matrices orgánicas extendidas 2-D y 3-D son poco conocidas, aparte de los polímeros reticulados y ejemplos basados en unidades moleculares que se ensamblan en redes mediante enlaces de Hidrógeno en lugar de enlaces covalentes.

A la luz de esta distinción básica entre redes inorgánicas y orgánicas, es interesante examinar la diversidad estructural de los marcos orgánicos inorgánicos híbridos. [3]

Las redes metal-orgánicas o polímeros de coordinación pueden adoptar diferentes topologías en el espacio, siendo la más común la dimensión 1, la cual ha sido bastante reportada en los primeros trabajos realizados en esta área de investigación. En la década de 1990 comenzó a crecer el interés por esta área y varios grupos de investigación comenzaron a reportar diferentes dimensiones en las redes sintetizadas con el uso de moléculas rígidas polifuncionales que eran utilizadas para unir los clústeres en arreglos extendidos.

En la Figura 3 se observa cómo a partir de una red en una dimensión y mediante un ligando orgánico rígido, como un anillo, se puede cambiar la dimensionalidad de la red obtenida al unirse a los sitios lábiles de los metales. La Figura 4 muestra un ejemplo concreto de un fosfato de estaño, la distribución de éste en el espacio y cómo se observa la conectividad, y cómo al extender la red en las 3 dimensiones se observan los poros y cavidades del material.

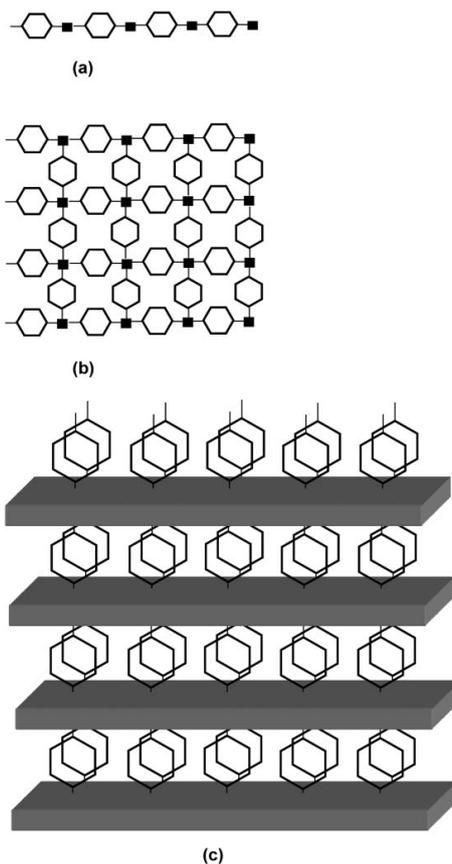


Figura 3. Representación esquemática de polímeros de coordinación. (a) y (b) muestran la coordinación en 1-D y 2-D respectivamente, mientras que (c) muestra la conectividad de la red en dos dimensiones unidos mediante un ligando orgánico.

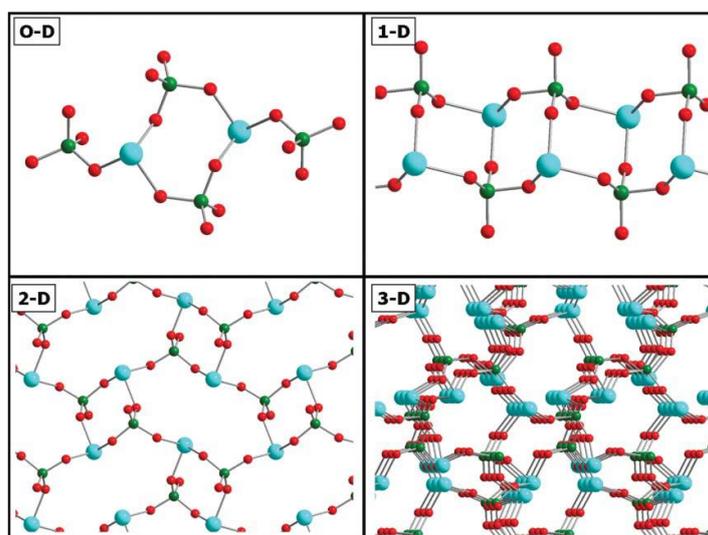


Figura 4. Estructuras de $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_4$ monomérico, 1-D, 2-D y 3-D. (Azul: Sn, rojo: O). [3]

Se ha propuesto una clasificación empírica para la dimensionalidad de la red metal-orgánica (ver Tabla 1) dado que muchos sistemas poseen los diferentes tipos de conectividad, tanto M-L-M como la conectividad extendida entre el metal. Es de notar que la química organometálica y la mayoría de la química de coordinación puede ser contenida en un recuadro de esta tabla. Mientras que los ejemplos más comunes reportados en la literatura caen en el recuadro 1-0, polímeros de coordinación en cadena.

La investigación reciente continúa en el resto de los cuadros de la tabla. Además, se especula que puedan haber compuestos que suplan los recuadros vacíos y así completar la tabla, aunque aún no se conocen tales materiales.

Tabla 1. Clasificación propuesta de los materiales, mostrando la dimensionalidad de diferentes estructuras respecto a la conectividad orgánica e inorgánica.

		Dimensionalidad de la conectividad inorgánica Iⁿ (n=0-3)			
		0	1	2	3
Conectividad Metal-Ligando-Metal O ⁿ (n=0-3)	0	Complejo Molecular I ⁰ O ⁰	Cadenas de híbridos inorgánicos I ¹ O ⁰	Capas híbridas inorgánicas I ² O ⁰	3D híbridos inorgánicos I ³ O ⁰
	1	Polímeros de coordinación en cadena I ⁰ O ¹	Mezclas de capas inorgánica-orgánica I ¹ O ¹	Mezclas, redes 3D inorgánica-orgánica I ² O ³	-
	2	Polímeros de coordinación en capas I ⁰ O ²	Mezclas, redes 3D inorgánica-orgánica I ¹ O ²	-	-
	3	Polímeros de coordinación 3-D I ⁰ O ³	-	-	-

Nota: La suma de los exponentes da la dimensionalidad total de la red.

Predecir la geometría de una red es uno de los primeros problemas con los que se encuentra el investigador al momento de diseñar un experimento, ya que en principio sintetizar una MOF es seleccionar y hacer reaccionar un ligando fuertemente enlazante con un ion metálico con más de un sitio lábil o vacante. De esto, pueden surgir estructuras oligoméricas cerradas, poliméricas extendidas o discretas, dependiendo de la naturaleza del ligando utilizado. La Figura 5 muestra cómo diferentes tipos de metales (según el número de sitios lábiles) y ligandos pueden dar lugar a diversos polímeros de coordinación o MOF, así, por ejemplo, metales con dos sitios lábiles enlazados con ligandos bidentados dan lugar a polímeros en cadena, mientras que metales con múltiples vacantes con ligandos polidentados pueden dar estructuras tanto en 2 como en 3 dimensiones.

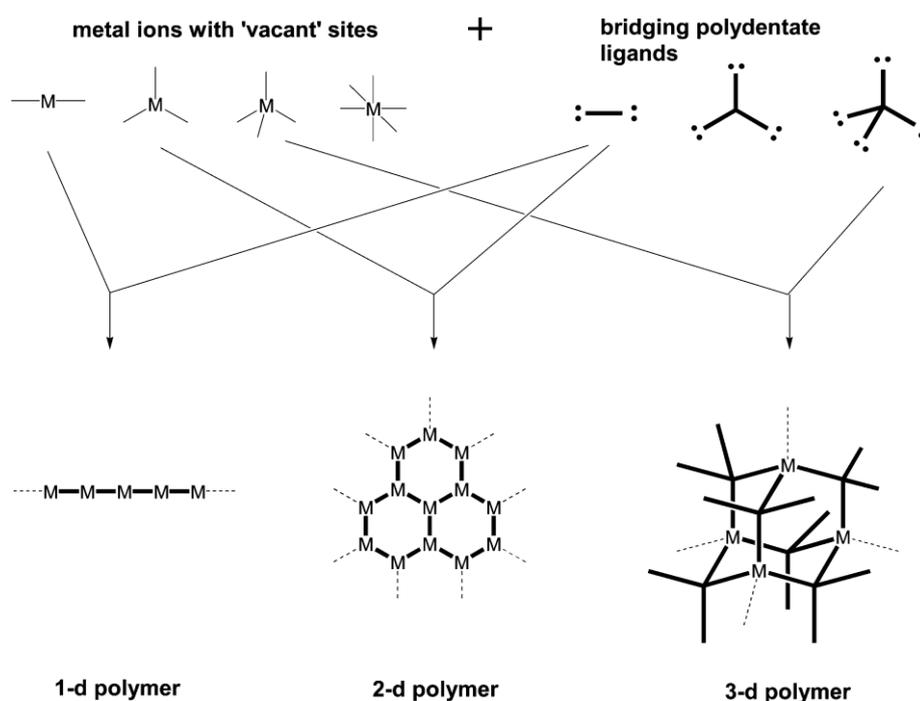


Figura 5. Principio modular tras la formación de las MOF. [8]

2.10.1 Efecto de la geometría y flexibilidad del ligando en la dimensionalidad:

En adición a la geometría del ligando, el grado de flexibilidad también es importante al determinar el tipo de estructura que puede formarse, en particular, es más probable que los ligandos con mayor flexibilidad sean capaces de adaptarse a las geometrías encontradas en los híbridos inorgánicos, tales como

los que poseen enlaces metal-oxígeno-metal. La falta de flexibilidad de los ligandos no es sólo una desventaja, sino que también podría restringir el rango de estructuras que se pueden formar para un sistema particular.

2.10.2 Influencia de las propiedades del metal

En el papel desempeñado por los iones metálicos en la determinación de los tipos de estructuras que pueden formarse, se pueden observar varios factores importantes. Obviamente, el número de coordinación preferido y la geometría del ion metálico son parámetros fundamentales, al igual que en la química de coordinación clásica.

Los metales de transición de la primera fila divalentes y trivalentes, todos tienen preferencias de coordinación bien conocidas, que a menudo dependen de la identidad del entorno del ligando. Las propiedades ópticas cambian en consecuencia a medida que la geometría influye en la división del campo del ligando. Los iones de los elementos lantánidos, sin embargo, son completamente diferentes de los metales de transición, prefiriendo números de coordinación mayores que 6 (que pueden ser hasta 12) y con una amplia variedad de geometrías.

Otro factor que es se presenta frecuentemente, es que algunos iones metálicos forman clústeres robustos bien definidos que se repiten en las MOF. Un tercer factor es la estabilidad cinética o falta de ésta; la mayoría de los metales M^{+2} y M^{+3} muestran un rápido intercambio de ligandos con constantes de velocidad en el rango de 10^3 a 10^8 s^{-1} , pero un pequeño número de iones muy inertes tienen velocidades de cambio de ligando extremadamente lentas.

Hay muchos más factores que influyen en la dimensionalidad de una red metal-orgánica, por ejemplo, la temperatura de síntesis. Un ejemplo de esto se muestra en la Figura 6 de un estudio reciente de oxalato de zinc, en donde unidades diméricas cero dimensionales experimentan transformaciones en la dimensionalidad como una función de la temperatura y el tiempo. [3]

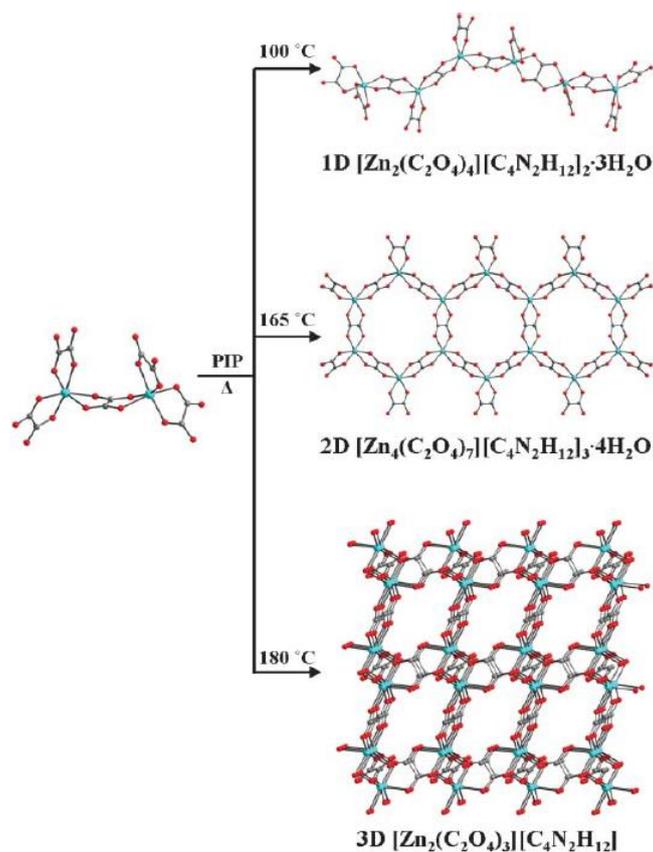


Figura 6. El dímero de oxalato de Zinc se transforma progresivamente en cadena, capas y estructura 3-D al incrementar la temperatura.

2.11 Elección del solvente

La naturaleza del solvente es un parámetro importante en la síntesis de redes metal orgánicas. La mayoría de las síntesis se llevan a cabo en medios acuosos o mezclas de agua-etanol para garantizar la solubilidad casi completa de los óxidos de metales, ácidos carboxílicos y bases utilizadas.

2.12 Metodología de síntesis

La síntesis de redes metal orgánicas puede hacerse mediante síntesis convencional, asistida por microondas, sonoquímica o solvotermal. Este apartado se centrará en la síntesis convencional y la solvotermal cuando el solvente es agua, que es entonces llamada hidrotermal.

2.12.1 Síntesis convencional

La síntesis convencional, es un método designado de síntesis para sistemas que no requieran de condiciones fuertes de temperatura o presión, como lo son las síntesis hidrotermales, que en este caso se necesitan para favorecer la flexibilidad del material. Esta síntesis se lleva a cabo en balones adaptados a un condensador conectado a un sistema a reflujo, el sistema se deja reaccionando por horas o días a temperatura y presión controladas.

2.12.2 Síntesis hidrotermal

El termino hidrotermal aplica al uso de agua como solvente, sin embargo, la técnica ha tenido grandes avances y se han utilizado con frecuencia otros medios líquidos como disolventes orgánicos; por lo que un término más general entre los químicos para este tipo de síntesis es *síntesis solvotermal* que agrupa a las reacciones químicas en presencia de solventes no acuosos.[16]

El objetivo de este método de síntesis es lograr una mejor disolución de los componentes del sistema de reacción que bajo condiciones habituales no logran hacerlo completamente y con esto tal vez mejorar los rendimientos de la reacción.

2.13 Caracterización y métodos de análisis

Para conocer las características de los productos obtenidos, se hace uso de diferentes técnicas instrumentales destructivos y no destructivos. A continuación, se numeran y se explica brevemente el fundamento de las técnicas y para qué se usan en este caso específico.

2.13.1 Microscopía óptica

En los productos cristalinos se realiza un análisis preliminar con la ayuda de un microscopio óptico para identificar la morfología y grado de cristalinidad del producto obtenido. Utilizando un microscopio con luz polarizada, se pueden

seleccionar y separar cristales adecuados para realizar otros análisis instrumentales.

Por medio de esta técnica también es posible distinguir la presencia de diferentes fases cristalinas, en caso de estar presentes en el producto final.

2.13.2 Difracción de rayos X de polvos

Esta técnica determina la distancia interplanar por medio de la detección de la difracción de rayos X de los átomos en una muestra cristalina.

Esta técnica se usa para visualizar de forma directa la cristalinidad, por medio de la calidad y cantidad de picos en el difractograma, también se puede observar la porosidad de la estructura y los tamaños aproximados de los poros.

2.13.3 Difracción de rayos X de monocristal

Con esta técnica se obtiene la información estructural completa de un compuesto, se pueden obtener además las constantes de celda, grupo espacial, sistema cristalino y la conectividad entre los átomos de la molécula, lo que implica conocer las geometrías de cada átomo y su orientación en el espacio.

Además, se puede resolver la estructura del cristal y con base en esto, se pueden predecir algunas propiedades físicas y químicas que tenga el material como la capacidad de adsorción de gases, la facilidad para la catálisis u otras aplicaciones útiles de la red.

2.13.4 Análisis termogravimétrico

Cuando ya se han realizado los demás análisis no destructivos, se procede con el análisis térmico destructivo como lo es el análisis termogravimétrico del compuesto. Este análisis se realiza para observar la estabilidad del cristal obtenido elevando la temperatura controladamente para observar las pérdidas de masa y con esto diferenciar las moléculas de agua presentes en la estructura, que pueden ser de cristalización o de hidratación.

Esta técnica también permite diferenciar en qué momento o a qué temperatura hay un cambio de fase o degradación y descomposición de la estructura o red cristalina, es decir, su estabilidad térmica.

2.13.5 Espectroscopía Infrarroja

Esta técnica espectroscópica, que detecta las frecuencias vibracionales, se utiliza con el fin de identificar grupos funcionales, y en este caso, la ausencia o presencia del ligando orgánico dentro de la estructura de la sustancia.

2.13.6 Espectroscopía UV

La espectroscopía ultravioleta (UV/VIS) se utiliza como método para detectar grupos funcionales que posean la capacidad de absorber energía en cierta región del espectro y luego emitirla. Dichos grupos funcionales son, en este caso las aminas aromáticas o el ligando ácido que pueden estar enlazados al centro metálico.

3. HIPÓTESIS

La dimensionalidad de las redes metal orgánicas se puede modificar a través de la estructura del ligando básico.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Sintetizar redes metal-orgánicas de metales lantánidos y de transición, usando ácido oxálico como ligando y diversas bases aromáticas como directores estructurales, para evaluar la dimensionalidad de las redes obtenidas.

4.2 Específicos

- ❖ Determinar las condiciones ideales de reacción en los sistemas de redes de coordinación metal-orgánicas de elementos lantánidos y metales de transición con ácido oxálico y diferentes directores estructurales.
- ❖ Analizar las sustancias obtenidas por medio del microscopio óptico y con luz polarizada para aislar los mejores cristales.
- ❖ Determinar la presencia de los ligandos orgánicos en la estructura. por espectroscopía infrarrojo.
- ❖ Caracterizar las fases cristalinas de los productos obtenidos por medio de difracción de rayos X de polvos en los sistemas más estables.
- ❖ Elucidar la estructura cristalina de las muestras por medio de DRX de monocristal, en los sistemas que produzcan buenos monocristales.
- ❖ Determinar la estabilidad estructural y la posible presencia de aguas zeolíticas por medio de análisis termogravimétrico.
- ❖ Evaluar el efecto del cambio del director estructural sobre la dimensionalidad de las redes obtenidas.

5. METODOLOGÍA

5.1 Materiales

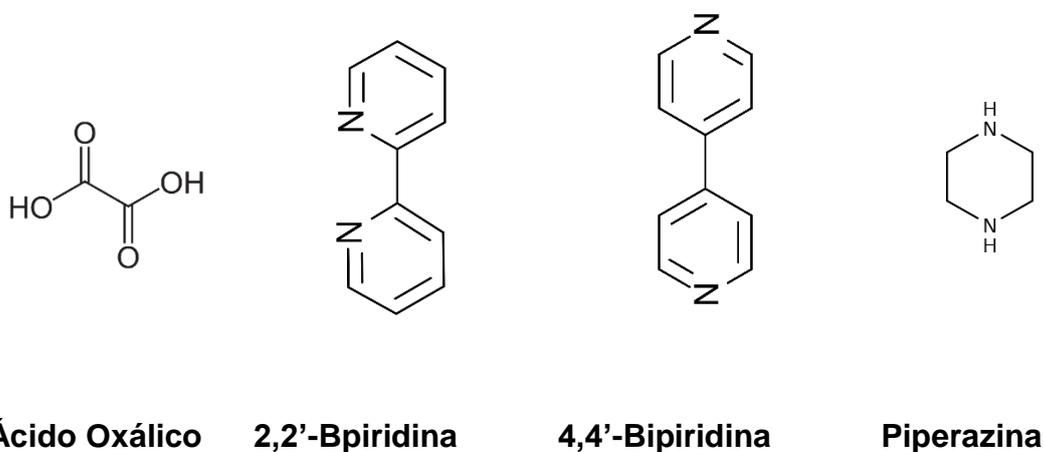
Todos los reactivos utilizados para la realización de este trabajo fueron de grado analítico. Se utilizaron los óxidos de los lantánidos (Holmio, Neodimio y Gadolinio), así como los óxidos de Cobre, Zinc y Níquel, con el grado de pureza especificado en la etiqueta.

Tabla 2. *Compuestos utilizados.*

Compuesto/Elemento	Fuente
Neodimio	Nd ₂ O ₃
Gadolinio	Gd ₂ O ₃
Holmio	Ho ₂ O ₃
Cobre	CuO
Zinc	ZnO
Níquel	NiO
Ácido	Ácido Oxálico C ₂ H ₂ O ₄ (AO)
Base	2,2'-Bipiridina (2,2'-BP)
Base	4,4'-Bipiridina (4,4'-BP)
Base	Piperazina (PIP)

Para ayudar a mejorar la solubilidad de los ligandos orgánicos en agua se utilizó etanol absoluto, con una relación agua-etanol de aproximadamente (25:1).

Tabla 3. *Nombres y estructuras de los ligandos orgánicos.*



5.2 Diseño experimental

A continuación, se muestra la tabla de las principales variables que se tuvieron en cuenta durante esta investigación. Entre ellas, las más importantes son los metales y el ligando básico junto con los tiempos de reacción.

Tabla 4. *Diseño de experimentos*

Metal		Ligando ácido	Ligando básico	Tiempo de reacción (h)		
Transición	Cu	Ácido oxálico	2,2'-Bipiridina	24		
	Ni					
	Zn					
Lantánidos	Ho			Ácido oxálico	4,4'-Bipiridina	48
	Gd					
	Nd					
Transición	Cu	Ácido oxálico	4,4'-Bipiridina			24
	Ni					
	Zn					
Lantánidos	Ho			Ácido oxálico	Piperazina	48
	Gd					
	Nd					
Transición	Cu	Ácido oxálico	Piperazina			24
	Ni					
	Zn					
Lantánidos	Ho			Ácido oxálico	Piperazina	48
	Gd					
	Nd					

Para todas las síntesis en este trabajo se utilizaron sistemas a reflujo, conocido también como síntesis convencional, con balones de fondo redondo, condensadores de bolas grandes y un baño de arena fina.

El tiempo de reacción fue optimizado durante los primeros ensayos para verificar, en un sistema piloto, cuál fue el tiempo mínimo de reacción necesario para estos (aunque aparecen 24h puede que la reacción ocurriera en las primeras 12 horas, y esto se determinó experimentalmente).

Con esto, se tendría un aproximado de 144 experimentos como máximo por realizar para alcanzar los objetivos propuestos para esta investigación. Sin embargo, durante las etapas de optimización este número disminuyó al eliminar sistemas que no dieron indicio de reacción o cristalización durante las etapas preliminares.

5.3 Determinación de las condiciones ideales de reacción

Se realizaron síntesis exploratorias con el fin de encontrar el mejor sistema metal-ligando-base. Para este fin se dispuso de un óxido del metal (de transición o lantánido) en un balón de fondo redondo, se adicionó una cantidad de agua para generar el respectivo hidróxido; luego se adicionó el ácido oxálico y posteriormente se agregó la base correspondiente y se completa el volumen con agua. El sistema se dejó en reflujo por un tiempo determinado. Pasado ese tiempo se filtró en caliente y se dejó secar el sólido remanente en una estufa. La solución se puso a concentrar hasta un volumen específico (aproximadamente el 45-50% del volumen inicial), se envasó y se dispuso en un desecador para buscar la cristalización.

Del sólido remanente se tomó su peso y se determinó de manera aproximada la cantidad de reactivos que reaccionaron, para calcular el rendimiento de la reacción.

Se variaron las relaciones metal-ligando-base, buscando la combinación que presentara menor tiempo de cristalización y menor cantidad de sólidos remanentes. En la siguiente tabla se muestra el resumen a partir de 80 reacciones con las condiciones de síntesis:

Sistemas con 2,2'-Bipiridina							
Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. Ste. (mL)	Tiempo de reacción (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
21	Cu	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo
26	Cu	1	6	1	100	48	Síntesis a reflujo
33	Cu	1	1	1	50	72	Síntesis a reflujo
35B	Ni	1	1	1	50	48	Síntesis a reflujo
44B	Co	1	1	1	50	48	Síntesis a reflujo

Sistemas con 4,4'-Bipiridina							
Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. Ste. (mL)	Tiempo de reacción (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
52	Ho	0.5	1	1	50	48	Síntesis a reflujo
55	Nd	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo
57	Gd	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo
Sistemas con Piperazina							
Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. Ste. (mL)	Tiempo de reacción (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
59	Cu	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo
69	Cu	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo
71	Zn	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo

Tabla 5. Resumen de los sistemas explorados con resultados satisfactorios.

5.4 Métodos de análisis

5.4.1 Microscopía óptica

Transcurrido el tiempo de cristalización, que pueden ser días, semanas o meses, se procedió a observar las muestras cristalizadas con el microscopio con luz polarizada para diferenciar entre las fases cristalinas y las amorfas.

5.4.2 Análisis por FT-IR de los grupos funcionales

Esta técnica espectroscópica, puede detectar las frecuencias vibracionales, es usada para identificar los grupos funcionales y, en este caso específico, la ausencia o presencia del ligando orgánico dentro de la sustancia sintetizada; también, puede identificar el cambio de algún grupo funcional dado el caso y, por lo tanto, permite un acercamiento al estado final de los ligandos.

5.4.3 Análisis de DRX de polvos

Esta técnica se usa para visualizar la cristalinidad, por medio de la calidad, cantidad e intensidad de los picos en el difractograma. También se utiliza para conocer las características de porosidad por medio de los tamaños calculados de los espacios interplanares. Además, en esta modalidad, la difracción de rayos X, determina la distancia entre planos de una muestra cristalina lo que da una idea del sistema cristalino.

5.4.4 Elucidación de la estructura cristalina de las muestras, por medio de DRX de monocristal.

Los mejores monocristales, seleccionados previamente se enviaron para realizarles el análisis de difracción de rayos X de monocristal, con el fin de determinar la estructura cristalina, grupo espacial y conectividad de todos los átomos de la estructura.

5.4.5 Determinación de la estabilidad estructural de las redes obtenidas por TGA.

Una vez obtenida la red y definida su estructura cristalina, se determinará la estabilidad estructural de los productos obtenidos por medio del análisis termogravimétrico. Mediante este análisis se pretende establecer las propiedades mecánicas de la red y determinar la temperatura de descomposición, así como el rango de temperaturas en que son estables las redes.

Con esta técnica se pueden cuantificar las pérdidas de masa sufridas por una muestra en función de su temperatura, y a partir de estas, determinar de manera precisa el contenido de aguas en el compuesto, sean de hidratación, ocluidas en la estructura (zeolíticas) o de coordinación.

6. RESULTADOS

A continuación, se muestran las tablas de los sistemas que han mostrado resultados favorables. Del total de experimentos ideados en el diseño de experimentos, se realizó un número menor de los previstos debido a la optimización de sistemas favorables y a la supresión de sistemas que no fueron viables.

A continuación, se presenta la información relacionada con el proceso de síntesis y cristalización con las respectivas caracterizaciones de las sustancias sintetizadas. Los sistemas por considerar están separados según la base orgánica utilizada.

6.1 Sistemas con 2,2'-Bipiridina

Para este sistema se realizó un total de 60 síntesis con las combinaciones posibles de relaciones molares y metales, tanto de transición como lantánidos. En este caso, los experimentos con lantánidos y la base orgánica no han presentado cristalización hasta la fecha.

Tabla 6. *Sistemas con 2,2'-Bipiridina*

Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. ste. (mL)	Tiempo de rxn (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
COC21	Cu	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo
COC26	Cu	1	6	1	100	48	Síntesis a reflujo
COC33	Cu	1	1	1	50	72	Síntesis a reflujo
COC35B	Ni	1	1	1	50	48	Síntesis a reflujo
COC44B	Co	1	1	1	50	48	Síntesis a reflujo

A continuación, se realizan los análisis respectivos para todos los sistemas mostrados en la tabla, a excepción del sistema COC 33 del que se hablará más adelante en este trabajo.

6.1.1 Análisis para el sistema COC 21

- Microscopía óptica

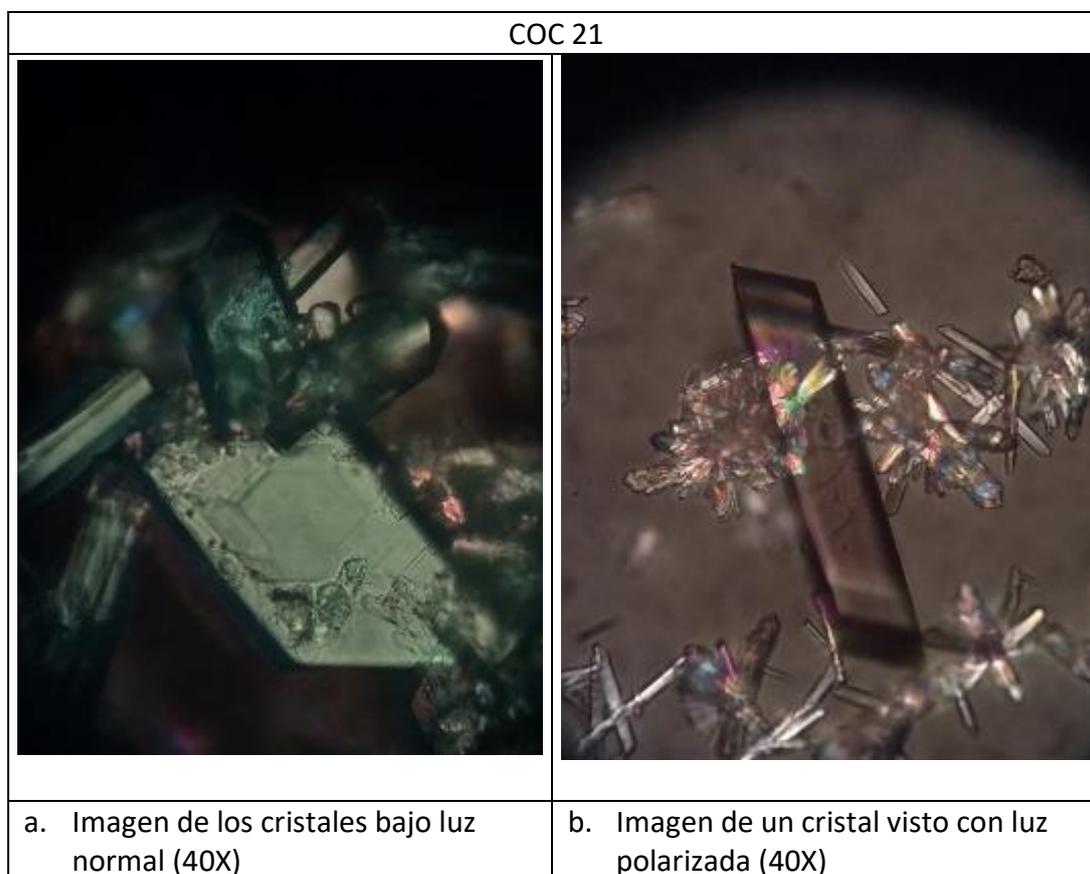


Figura 7. Imágenes sistema COC 21

En la figura 7, imagen (a) se observan los cristales bajo el microscopio con luz normal. Con este tipo de luz se puede observar aspectos tales como: el hábito cristalino del producto, si la cristalización se dio de manera lenta o rápida, se evidencia el tamaño y forma del cristal, también se pudo ver y deducir la geometría del cristal, que en este caso parece ser monoclinico.

Por otro lado, en la imagen con luz polarizada figura 7 (b) se puede ver que los cristales son homogéneos, es decir, que al ser girados bajo la luz polarizada todo el cristal cambia de color o extingue la luz polarizada en forma completa. También se puede observar que se presenta en menor medida la cristalización de los ligandos orgánicos, que puede ser el ácido o la base.

- Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

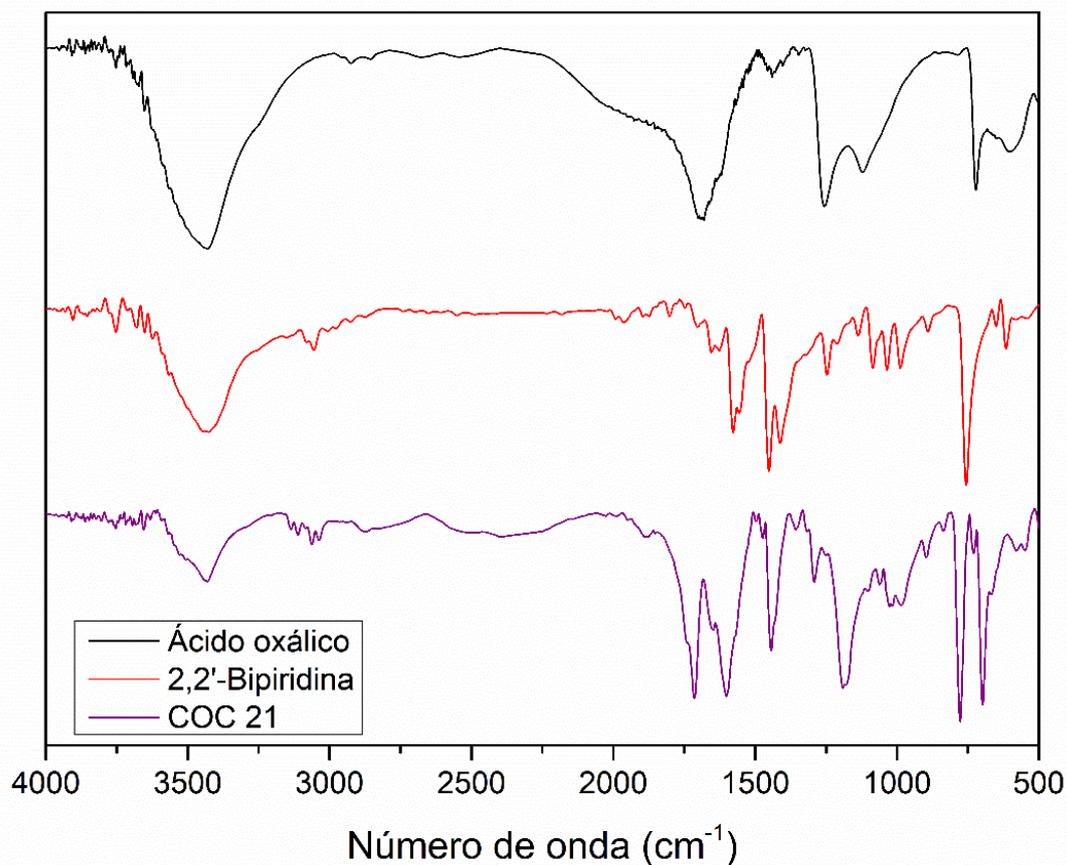


Figura 8. Espectros de infrarrojo para el ácido, la base y el sistema COC 21

En la comparación de los espectros de los ligandos con el producto cristalino, figura 8, podemos observar el estrechamiento de algunas bandas características como por ejemplo la banda del grupo OH del ácido carboxílico (3400 cm⁻¹), lo que indica la desprotonación de este y subsiguiente enlazamiento al ion metálico. Del mismo modo, se observa la presencia de nuevas bandas en la región de la huella dactilar (1100-550 cm⁻¹). Así mismo, se observa la presencia de bandas de la amina aromática (1450 cm⁻¹) y los sobretonos del mismo anillo (1800-2000 cm⁻¹). La aparición de estas y de nuevas bandas indican la síntesis satisfactoria de un nuevo compuesto a partir de los precursores.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

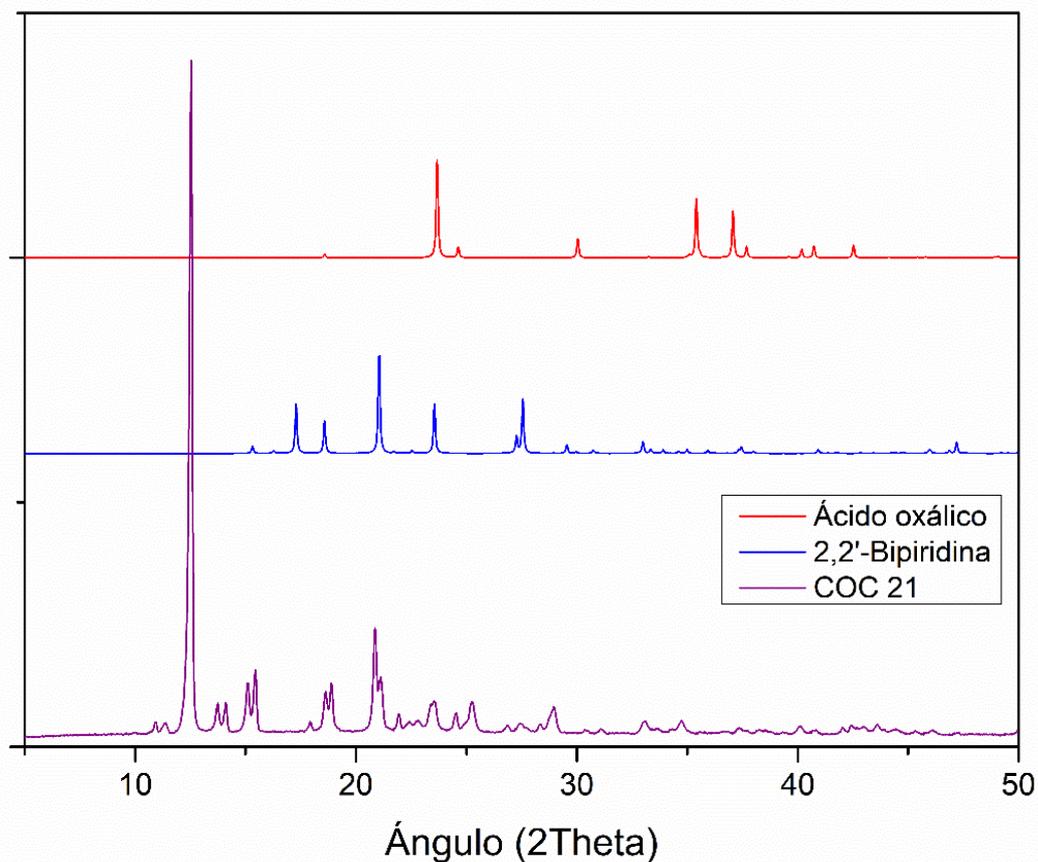


Figura 9. Difractogramas del ácido, la base y el sistema COC 21

Se realiza la comparación entre los ligandos orgánicos y la muestra COC 21 con Cobre como ion metálico, presentado en la figura 9. Se advierte que la muestra presenta buena cristalinidad pues se evidencian señales bien intensas, definidas y resueltas en el difractograma. La aparición de nuevos picos en otros ángulos, respecto a los picos que presentan los ligandos orgánicos, comprueba el enlazamiento de estos al metal en cuestión. También se observa un pico a un ángulo de difracción pequeño (menor que 12°) que se puede interpretar como una mayor distancia entre planos y por tanto un posible microporo en la estructura.

En esta comparación entre las partes orgánicas y el producto cristalino se realiza para comprobar que en este último no se presentan residuos de los precursores

- Análisis termogravimétrico (TGA)

En la figura 10 se muestra el análisis termogravimétrico en atmósfera de Nitrógeno, hasta una temperatura de 900°C, para explorar la estabilidad térmica y la descomposición de la muestra.

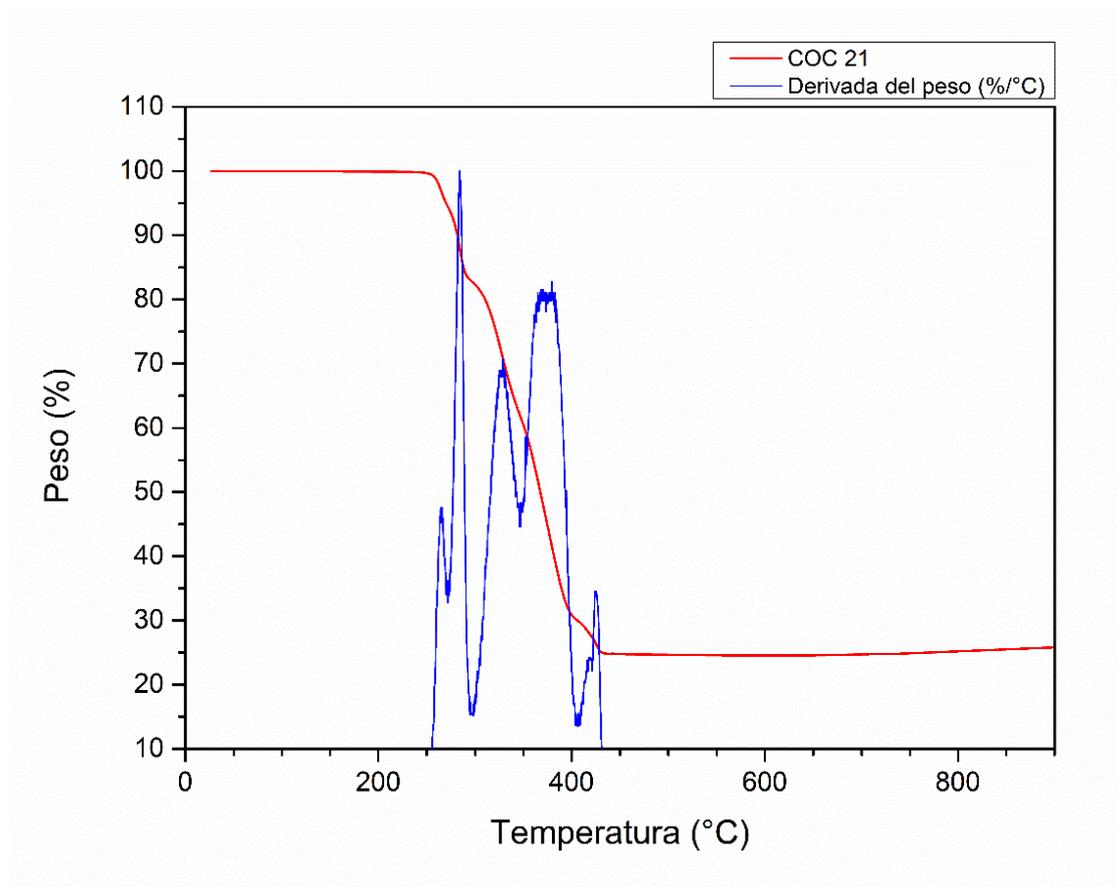


Figura 10. Análisis termogravimétrico del sistema COC 21

En la figura anterior, se observa el comportamiento respecto a la temperatura de la muestra; se percibe una primera pérdida en el peso después de los 200°C y puede deberse a las partes orgánicas volátiles contenidas en la estructura, en este caso la amina aromática sería la primera en dejar la red. Luego de esto, se observa una pequeña estabilidad del material para posteriormente, descomponerse completamente y dejar como residuo el óxido de cobre.

En esta muestra no se observa la presencia de moléculas de agua, ya que no hay pérdidas de peso por debajo de los 200°C.

6.1.2 Análisis para el sistema COC 26

- Microscopía óptica

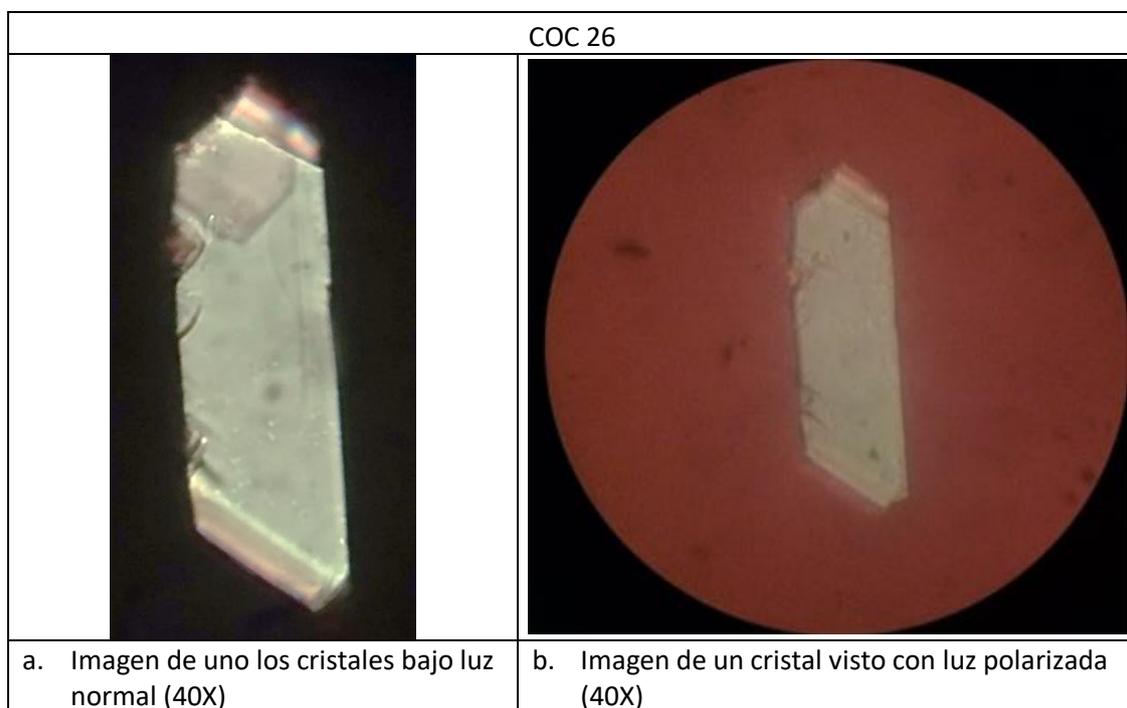


Figura 11. Imágenes del sistema COC 26 bajo el microscopio óptico

En la figura 11 (a), se observa para este sistema, bajo la luz normal, un cristal de color verde claro y se ve el buen hábito cristalino. No se observan otras fases ni cristalización de las partes orgánicas. Se observa, además, que es un cristal de geometría monoclinica por la relación de tamaños de las aristas y los ángulos entre estas. En la figura 11 (b), bajo la luz polarizada se observa que es un cristal homogéneo ya que no se observan opacidades a lo largo de éste y que extingue la luz polarizada en su totalidad.

- Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

En el espectro ilustrado en la figura 12, se observa el ensanchamiento de algunas bandas características como lo son las del ácido ($1650-1750\text{ cm}^{-1}$), en este caso en la forma de carboxilato, también se observa el engrosamiento de la región de los sobretonos del anillo aromático ($1800-2000\text{ cm}^{-1}$), indicando una síntesis satisfactoria del compuesto, pues posee dentro de su estructura los dos

ligandos, el ácido y el básico. Además, se nota la presencia de agua en el compuesto debido a la aparición de la banda ancha y poco intensa en la región de 3400 cm^{-1} .

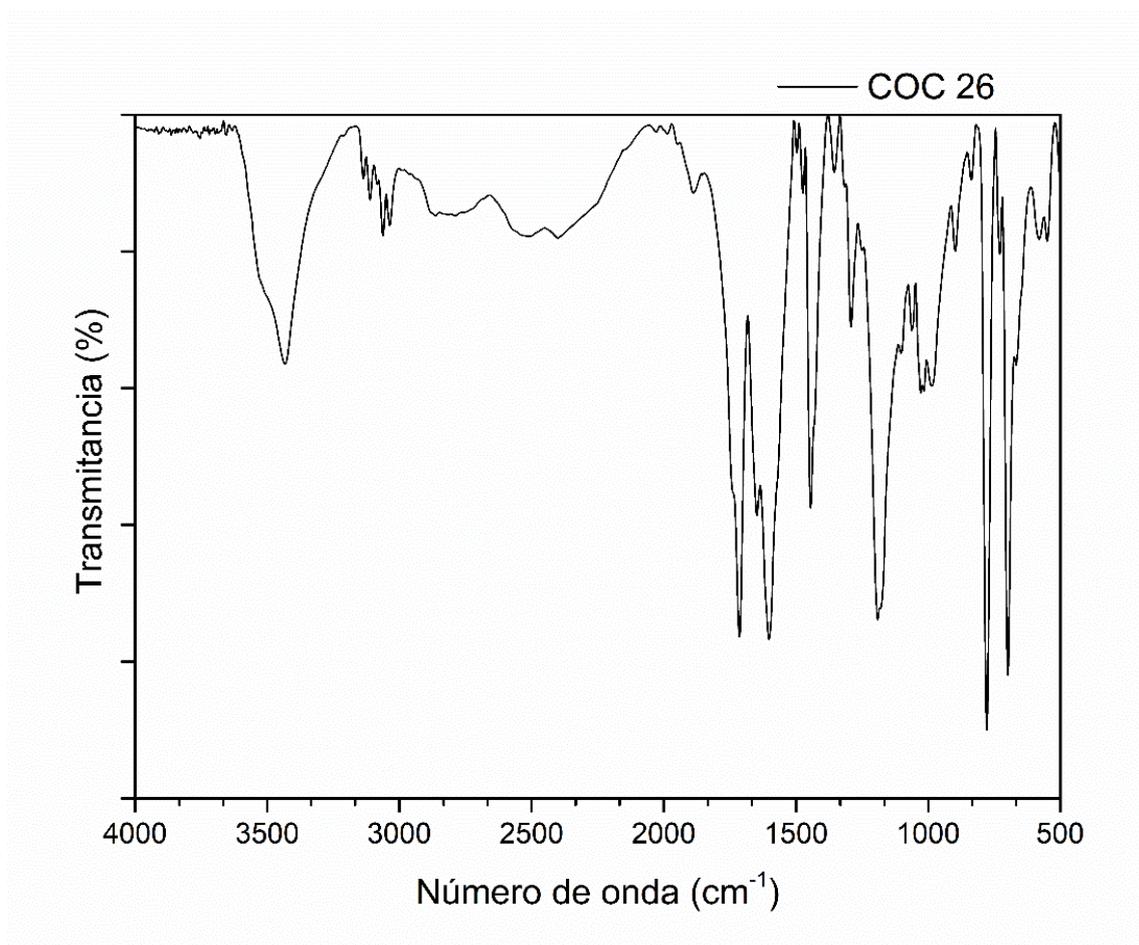


Figura 12. Espectro infrarrojo del sistema COC 26

- Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)

En el difractograma mostrado en la figura 13, podemos apreciar la cristalinidad del producto, pues presenta picos bien definidos e intensos. Además de esto, presenta unos picos poco intensos, pero bien definidos por debajo de 12° (2θ) lo que nos puede dar indicios de la presencia de un microporo dentro de la estructura, donde pueden estar alojadas las moléculas de agua vistas en el espectro infrarrojo.

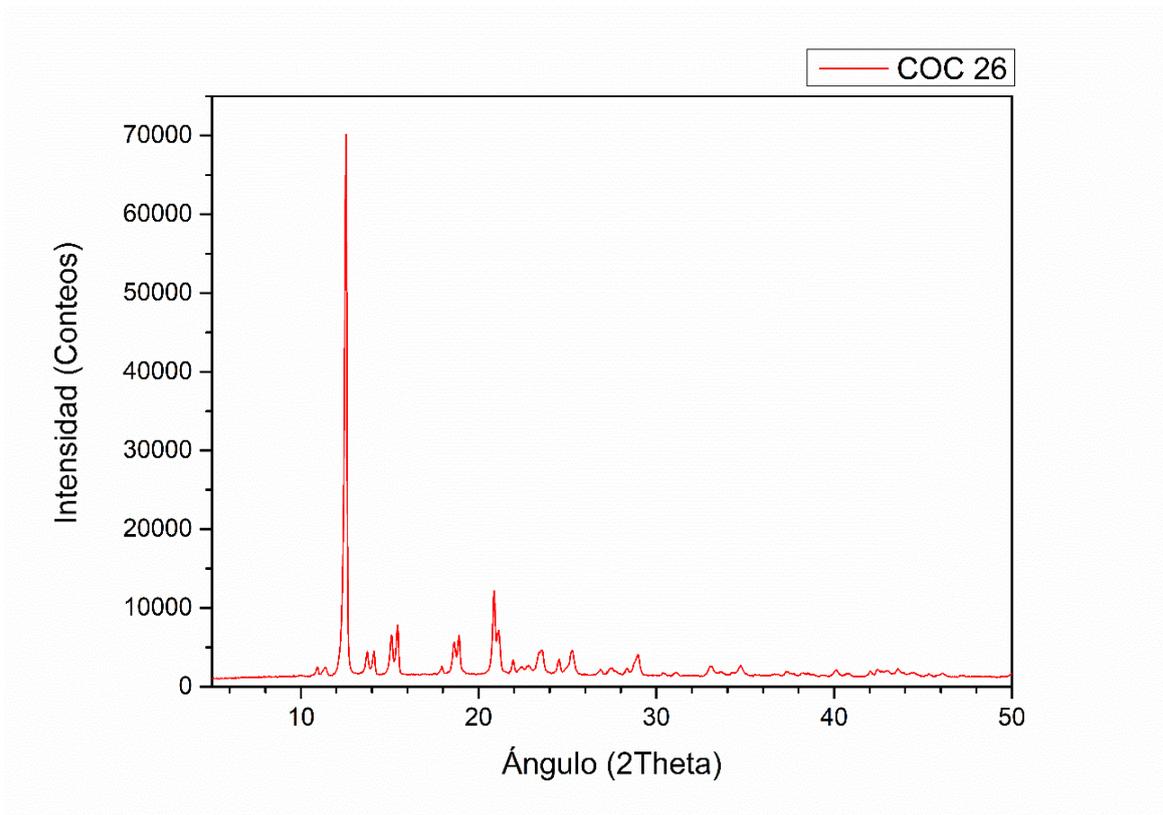


Figura 13. *Difractograma de los cristales de la muestra COC 26*

En la figura 14 se presenta la comparación de los difractogramas de los experimentos COC 21 y COC 26; se puede concluir de esta comparación que los compuestos son isoestructurales, pues poseen un patrón de difracción igual.

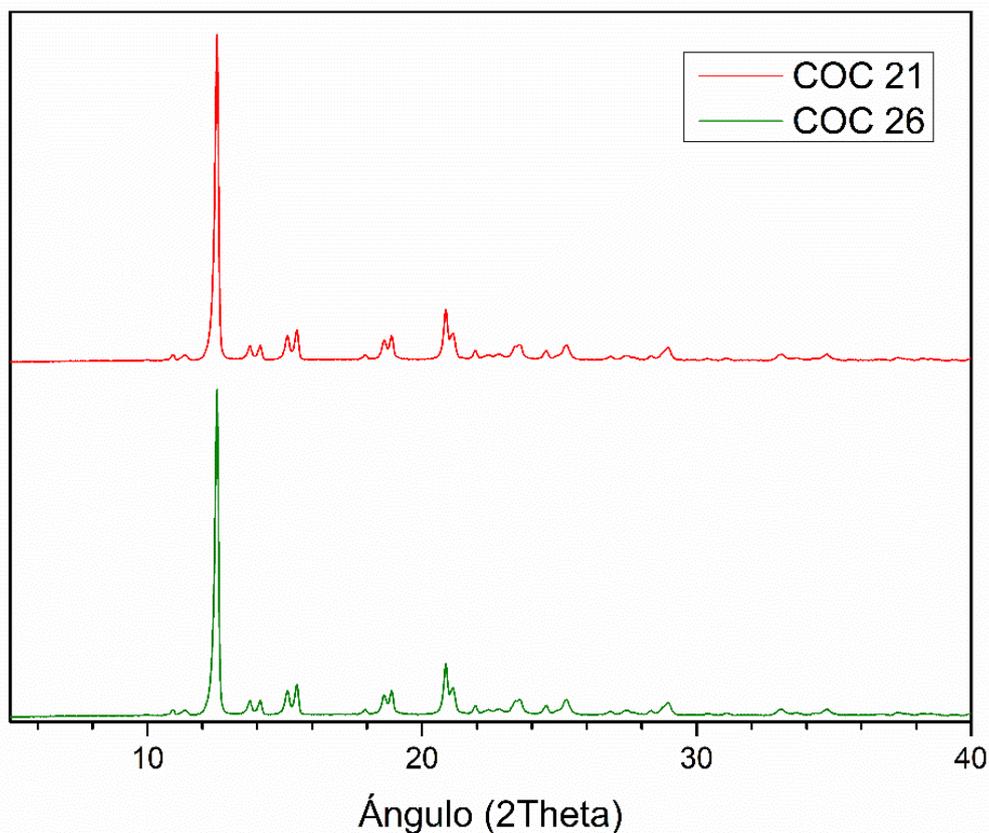


Figura 14. Comparación de los difractogramas de los sistemas COC 21 y COC 26

De esto podemos concluir que la cantidad de solvente no afecta la estructura del compuesto, pues lo que interesa aquí es las relaciones molares que se manejaron (iguales en cada caso). Además, al haber estado en reacción tiempos iguales, se pudo haber favorecido la formación de estas dos estructuras iguales, lo que indica que ambas muestras corresponden a la misma sustancia.

6.1.3 Análisis del sistema COC 35B

- Microscopía óptica



Figura 15. Imágenes de microscopía del sistema COC 35B

En la figura 15 (a), se aprecia un solo cristal de color magenta, se observa, además, que el cristal es subédrico, es decir que presenta imperfecciones en sus caras lo que se ve reflejado en la opacidad de la imagen bajo la luz polarizada (figura 15, b). Por otro lado, se aprecia que no hay cristalización de otras fases ni de componentes orgánicos. De las imágenes no se puede deducir bien qué geometría tiene el cristal.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

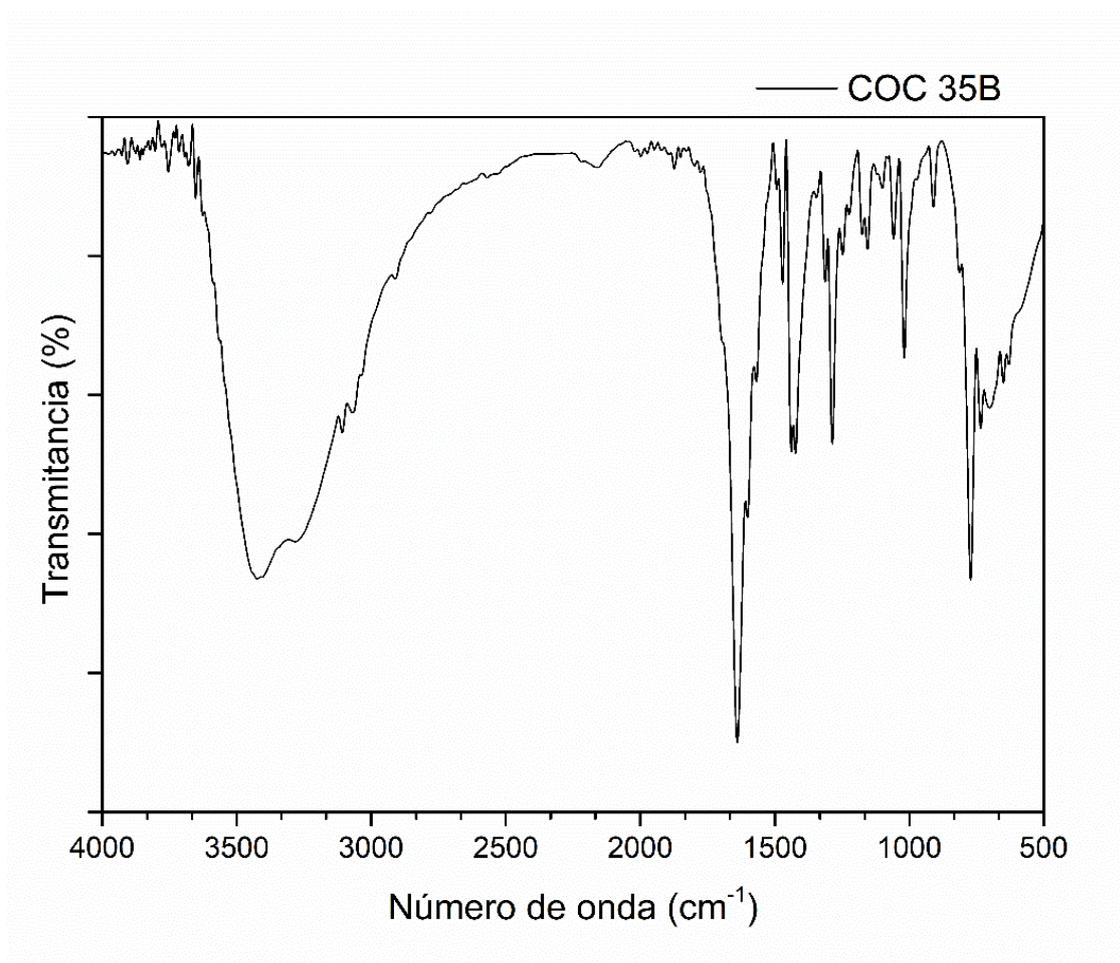


Figura 16. Espectro infrarrojo del sistema COC 35B

Para este sistema en particular, mostrado en la figura 16, se observan levemente los sobretonos del ligando orgánico, también se evidencia la presencia de carbonos sp^2 en la región característica. Además, se observa un pico intenso en la región de los carbonilos indicando la presencia del ligando ácido enlazado al metal correspondiente, que en este caso es níquel. Se nota también que hay gran cantidad de agua en el espectro y puede ser agua estructural o de hidratación. Por medio de este espectro, se puede deducir que hubo una síntesis satisfactoria, ya que no se presentan componentes orgánicos solamente en el espectro infrarrojo

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

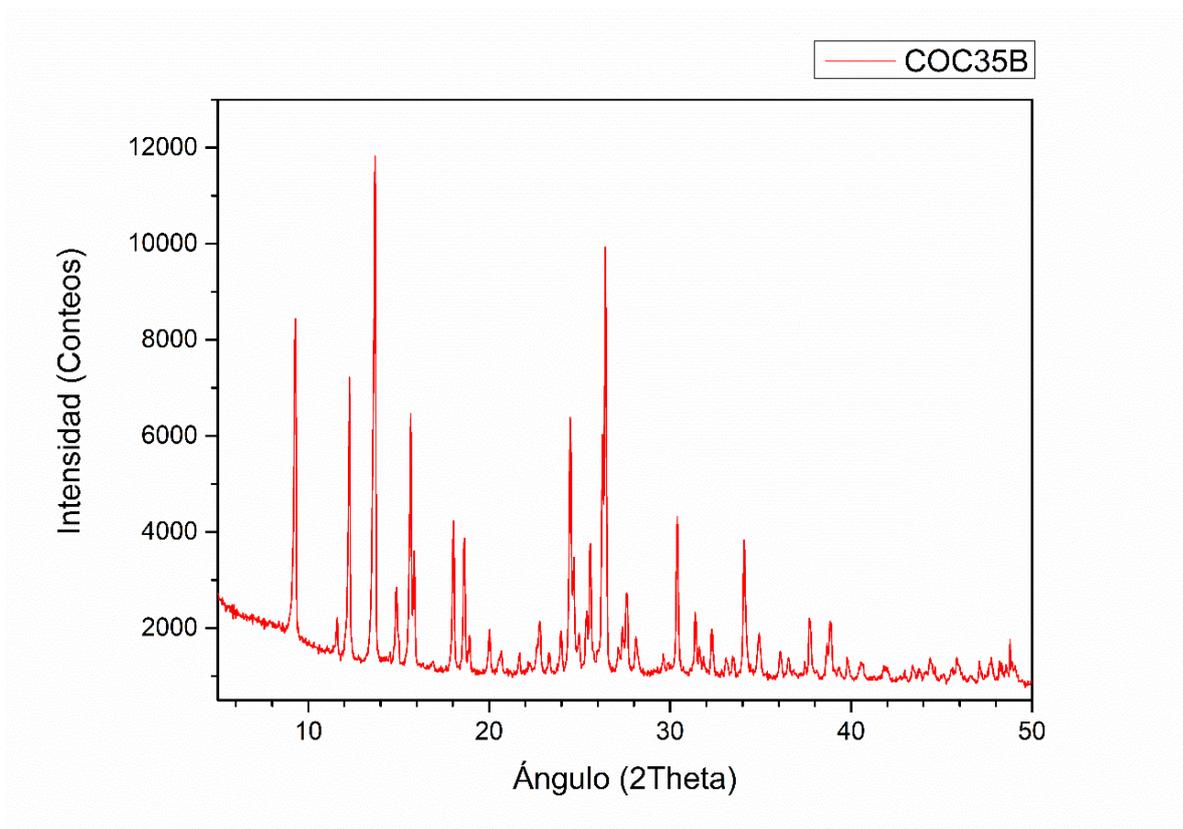


Figura 17. Difractograma de la muestra COC 35B

En esta muestra (figura 17) se observa un poco de fluorescencia en la muestra, que se ve representado por un alza en la línea base del difractograma. Aparte de esto, se observa una muy buena cristalinidad de la muestra, sin señales de otras fases o fases densas. El pico que se ubica en un ángulo menor que 10° da indicios de microporosidad en la red obtenida y nos brinda información sobre el espacio interplanar de la celda unitaria del compuesto.

En la figura 18, se observa un acercamiento al pico característico que se encuentra antes de los 10°.

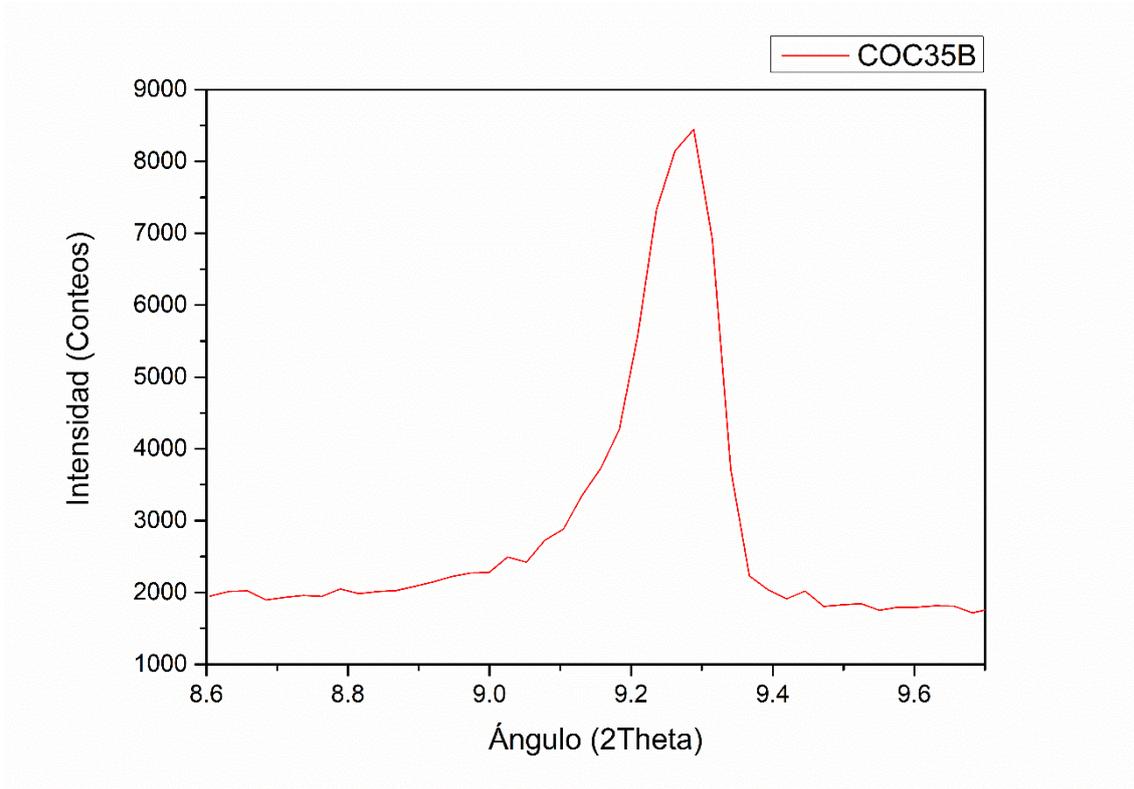


Figura 18. Acercamiento al pico en ángulos menores de 10° de la muestra COC 35B

El pico en cuestión se encuentra a $9,2882^\circ$ (2θ), es decir, a 4.6441° (θ) y, al realizar el cálculo para encontrar la distancia d con la ley de Bragg, se encuentra que la distancia más grande que hay entre los planos de la celda unitaria del compuesto es $11,0478 \text{ \AA}$ ($1,104\text{nm}$).

Este es un resultado interesante, pues además de ser la distancia más grande entre dos planos, también nos dice que ese puede ser el tamaño del poro que exista en la red.

6.1.4 Análisis para el sistema COC 44B

- Microscopía óptica

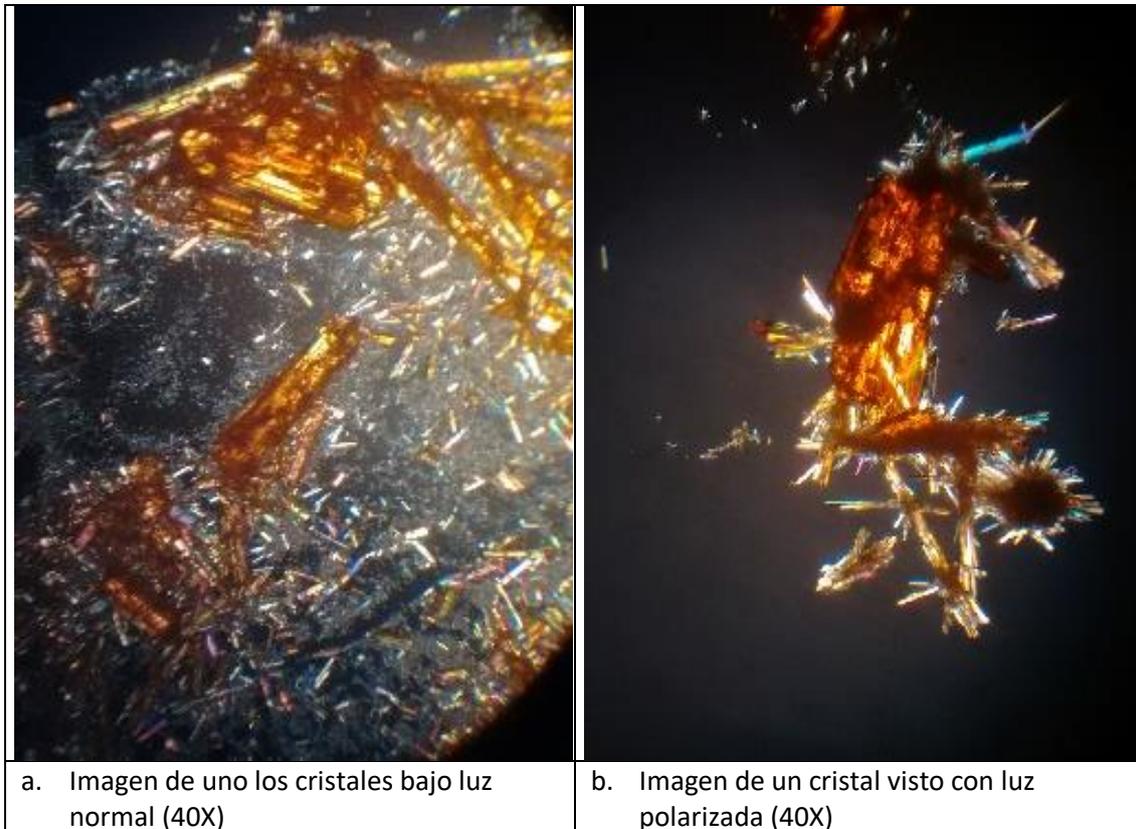


Figura 19. Imágenes de la muestra COC 44B bajo el microscopio

En estas imágenes, mostradas en la figura 19, se observa que hubo un crecimiento y cristalización rápidos tanto del sistema como de los compuestos orgánicos presentes también en solución. Se nota, además, que los cristales no son muy grandes y tienen formas de agujas gruesas, que presentan muchas imperfecciones en sus caras denotando así un crecimiento rápido, como se observa en las fotos. Este tipo de crecimiento, por el tamaño de los cristales, se denomina microcristalización.

Al observarlos bajo luz polarizada (figura 19 (b)) se pueden ver algunos colores además del naranja del cobalto y es debido a las partes orgánicas cristalizadas que presentan iridiscencia.

- Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

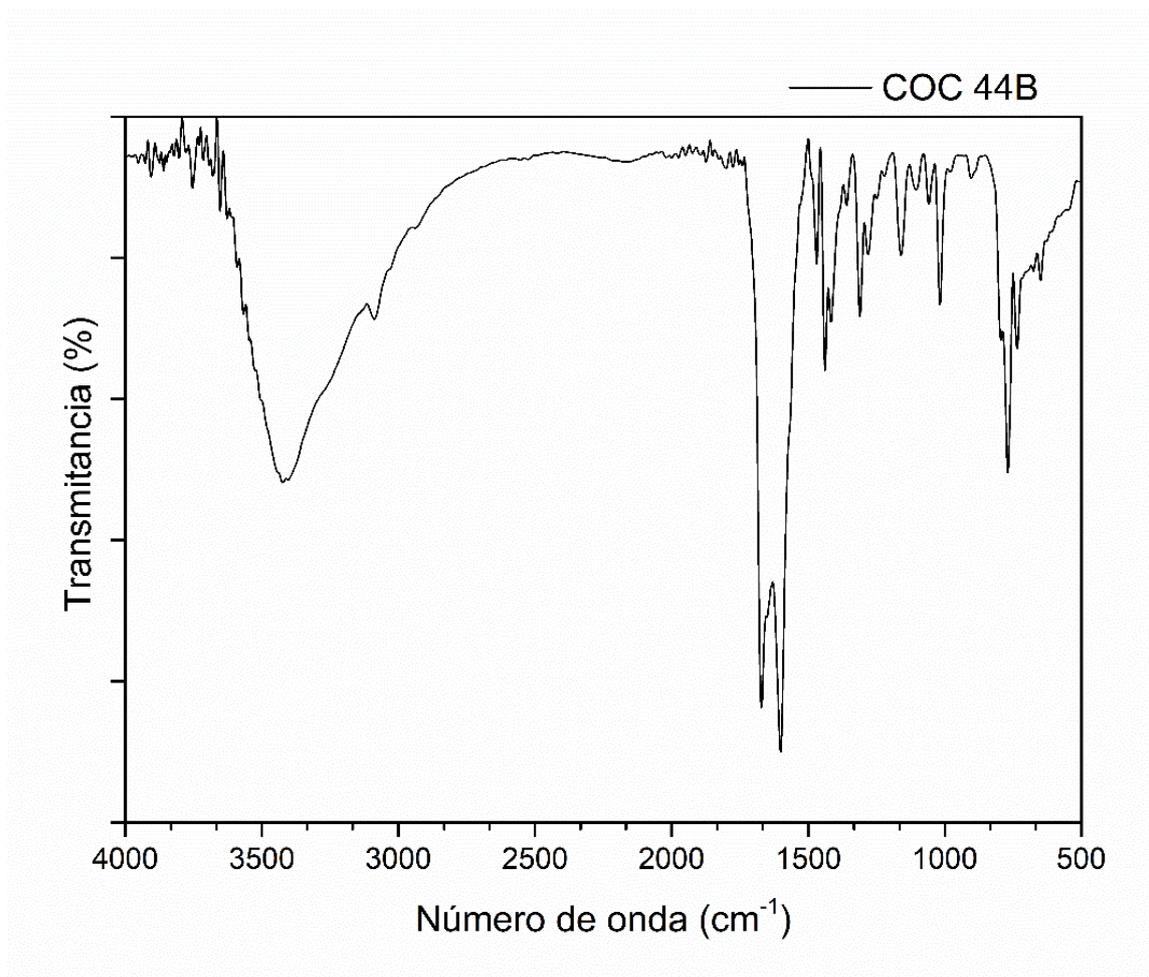


Figura 20. Espectro infrarrojo de COC 44B

En este sistema, se pueden apreciar un poco más disminuidas las bandas correspondientes a los carbonos sp^2 ($3050-2850\text{ cm}^{-1}$), y, por otro lado, se observan las 2 bandas características del grupo carboxilato del ácido oxálico ($1650-1750\text{ cm}^{-1}$), lo que puede indicar que el ácido está unido al átomo de cobalto en forma bidentada. También se evidencian los sobretonos del ligando aromático ($1800-2000\text{ cm}^{-1}$) y las bandas distintivas en la región de la huella dactilar del compuesto.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

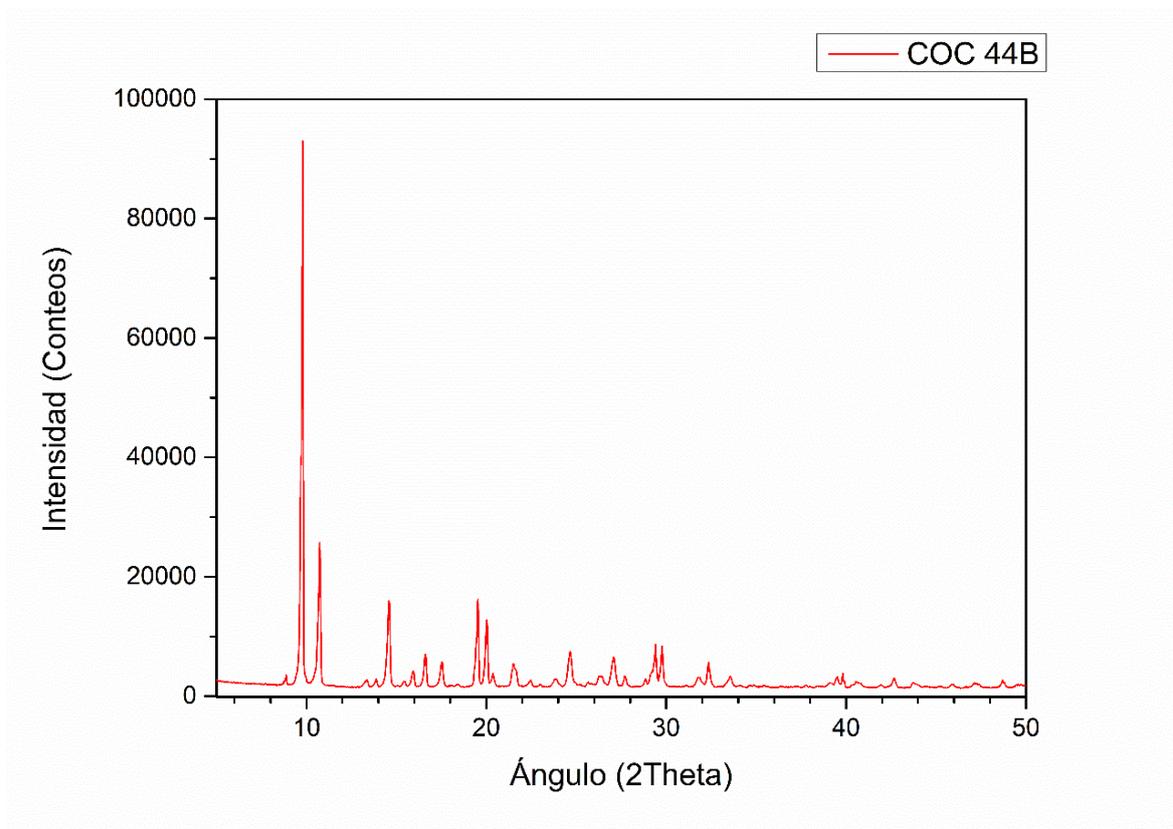


Figura 21. *Difractograma de la muestra COC 44B*

Para esta muestra que corresponde a un sistema de cobalto, se observan picos bien definidos a ángulos bajos, lo que puede indicar la presencia de microporos en la estructura cristalina del compuesto, ya que el valor del ángulo es inversamente proporcional a la distancia d interplanar (tamaño de celda o de poro). Además, se puede concluir que a pesar de que se presentó cristalización rápida se observa una buena cristalinidad del producto obtenido, reflejado en la intensidad y resolución de los picos.

6.2 Sistemas con 4,4'-Bipiridina

Del total de las síntesis realizadas para estos sistemas se muestran 3 de ellas, que han tenido resultados satisfactorios y que hasta el momento sólo han mostrado formación de cristales las reacciones realizadas con elementos lantánidos.

Tabla 7. Sistemas con 4,4'-Bipiridina

Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. ste. (mL)	Tiempo de rxn (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
COC52	Ho	0.5	1	1	50	48	Síntesis a reflujo
COC55	Nd	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo
COC57	Gd	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo

Más adelante, se harán los análisis correspondientes a cada una de las muestras, junto con las observaciones según sea el caso.

6.2.1 Análisis para el sistema COC 52

- Microscopía óptica

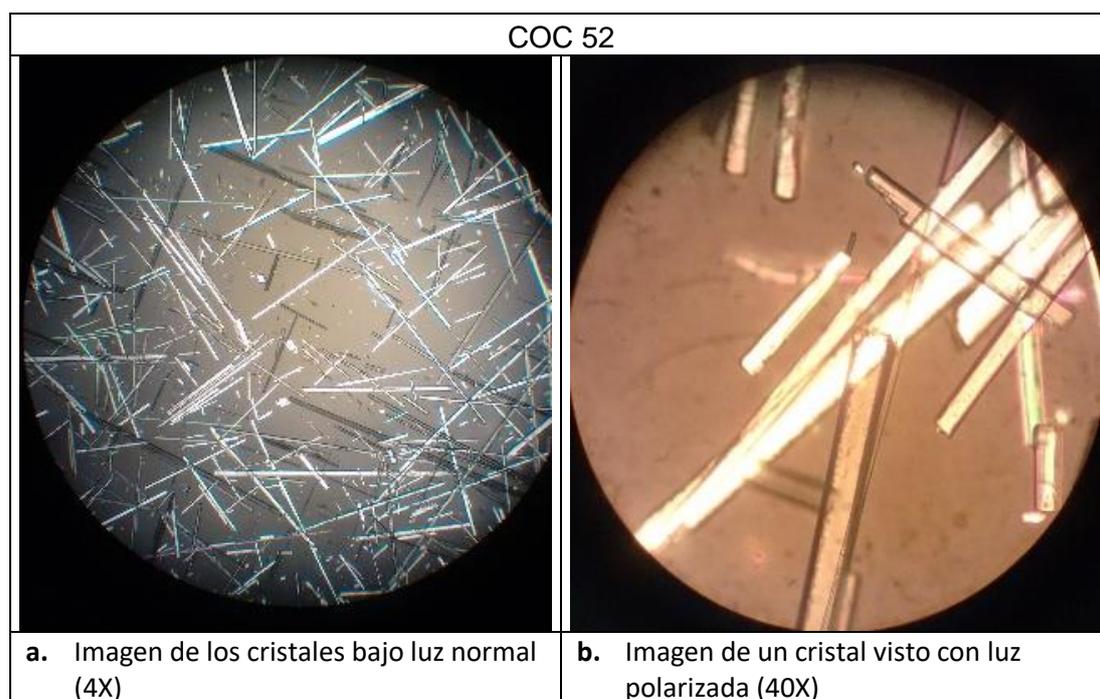


Figura 22. Cristales del sistema CCO 52 mirado bajo el microscopio

En las imágenes (figura 22) se observan agujas de tamaño pequeño, de color transparente bajo la luz normal de microscopio, que no presenta iridiscencia cuando se ponen bajo la luz polarizada (figura 22 (b)) y que tienen caras bien definidas y pulidas, lo que indica una cristalización sin limitaciones por otros cristales.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

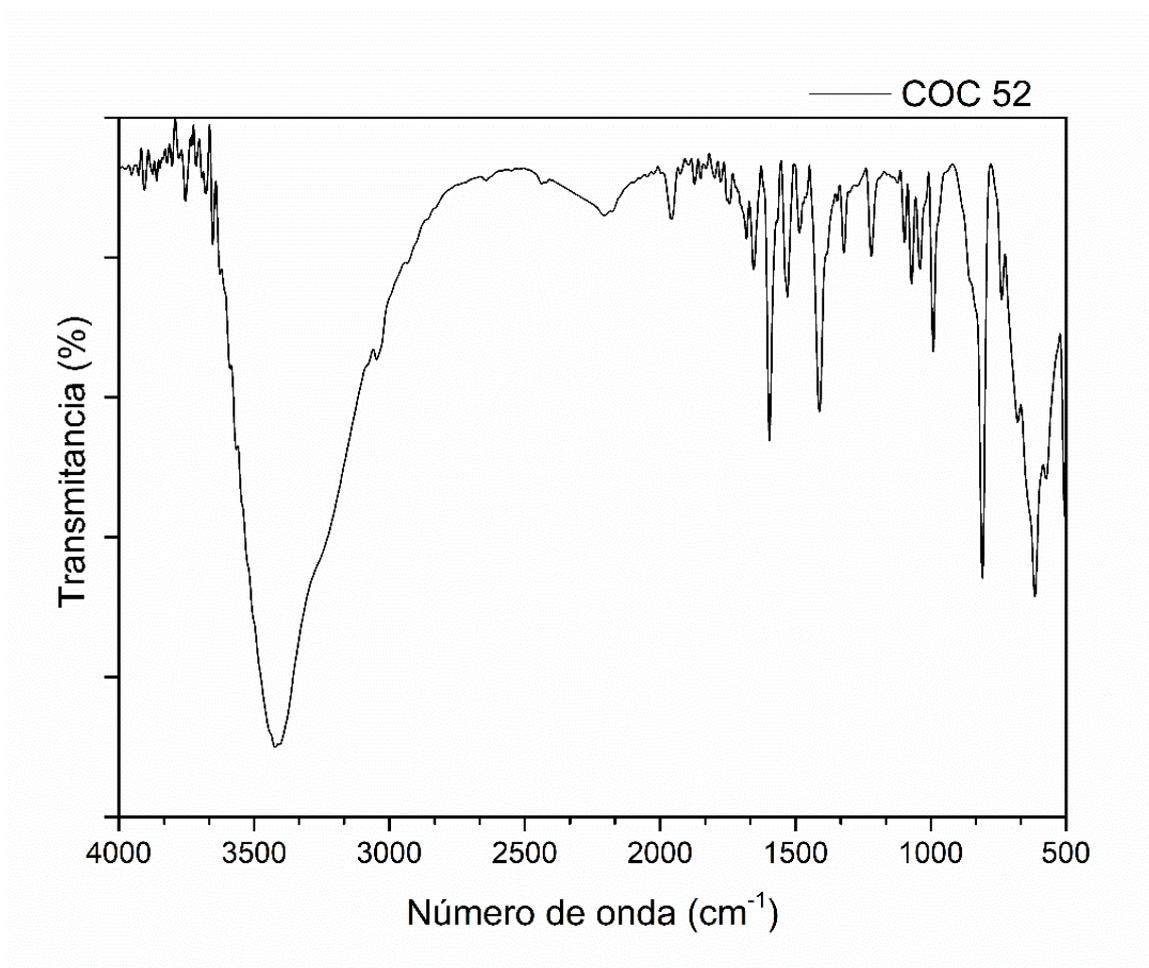


Figura 23. Espectro infrarrojo de la muestra COC 52

Al observar este espectro, ilustrado en la figura 23, se puede ver una sola banda poco intensa para el ácido (aprox. 1700 cm⁻¹), lo que indica que está desprotonado y enlazado con la amina correspondiente, formando en este caso un carboxilato de 4,4'-bipiridina. Se puede deducir entonces que lo que se cristalizó de la solución fue un aducto ácido-base, pero que no se observaba bien con el microscopio, pues no presentaba iridiscencia que indicara la presencia de los componentes orgánicos cristalizados por sí solos. (Ver anexo 6 donde se ilustra un ejemplo de un aducto ácido-base)

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

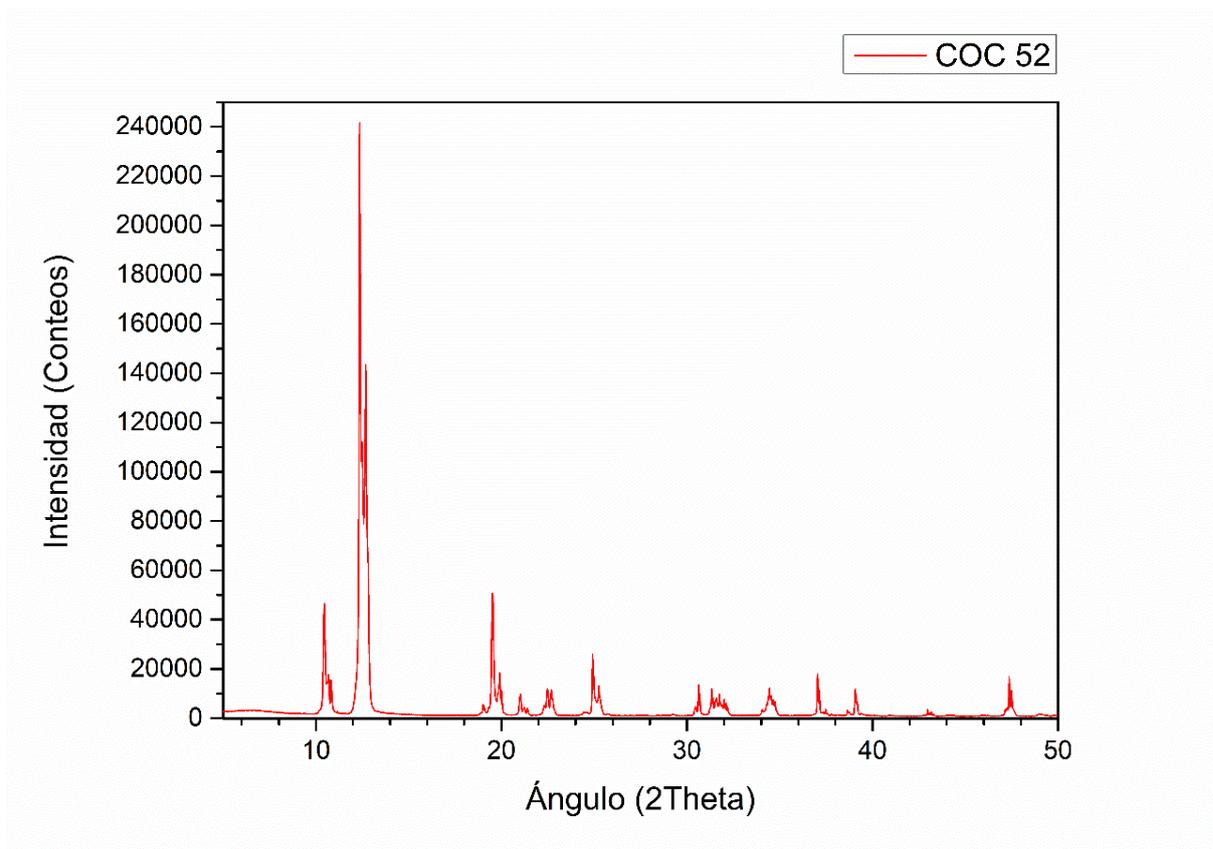


Figura 24. *Diffractograma del sistema COC 52*

En este difractograma podemos percibir que los picos no son tan bien definidos como los de otros compuestos, pero que poseen una buena intensidad, esto puede deberse a que el aducto es muy cristalino. Sin embargo, no es lo que se buscaba.

- **Análisis termogravimétrico**

Esta hipótesis se comprueba al examinar el gráfico siguiente: se observa que las pérdidas de peso fueron muy rápidas y drásticas, además porque el residuo fue de 0%, es decir todo fue calcinado a CO₂ y agua.

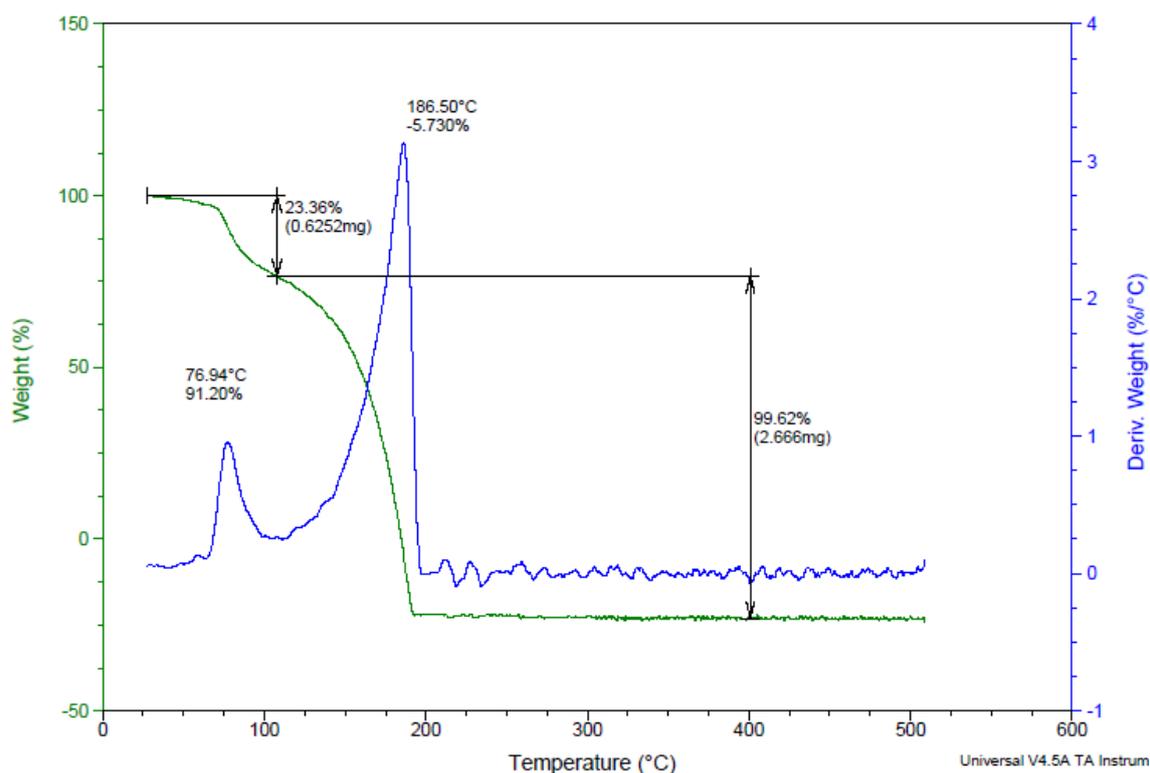


Figura 25. Análisis termogravimétrico de la muestra COC 52

El haber obtenido este aducto en vez de un compuesto con Holmio en su estructura puede deberse, entre otros factores, a la relación molar que se utilizó para realizar esta síntesis, ya que había poca cantidad de metal disponible para enlazarse con los ligandos orgánicos presentes.

Otro de los factores que puede jugar un papel importante a la hora de obtener este resultado, son las condiciones de síntesis. Bajo las condiciones trabajadas, no se alcanzó la energía de activación necesaria para formar un complejo de coordinación con el elemento lantánido, pero sí para formar el aducto entre el ácido oxálico y la 4,4'-Bipiridina.

6.2.2 Análisis para el sistema COC 55

- Microscopía óptica

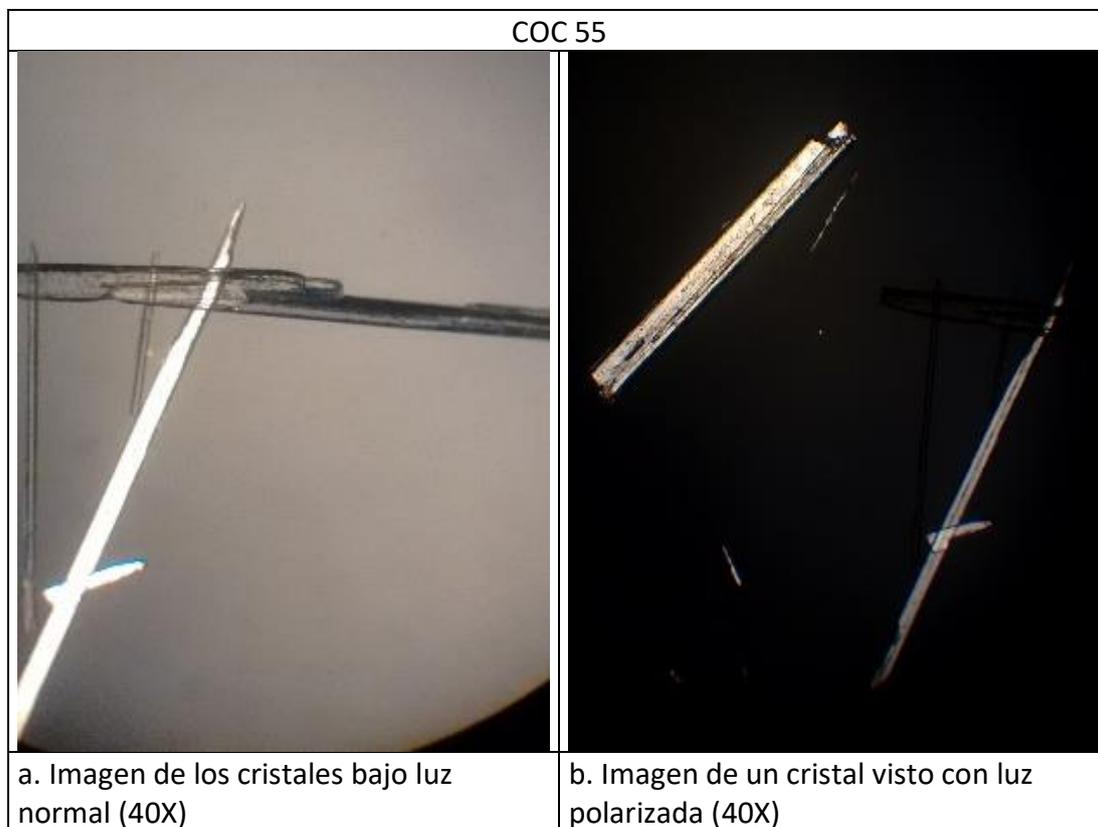


Figura 26. Muestra COC 55 vista bajo el microscopio

Para el sistema presentado (figura 26), que es de Neodimio, se observan pequeños cristales transparentes, de crecimiento acicular, lo que es característico para los sistemas que contienen elementos lantánidos con una base lineal como lo es la 4,4'-Bipiridina. No se observan otras fases cristalinas lo que indica un buen hábito cristalino.

En la imagen bajo luz polarizada se observa que éstos son transparentes a este tipo de luz lo que indica que son homogéneos y que no se presenta co-cristalización con los ligandos orgánicos.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

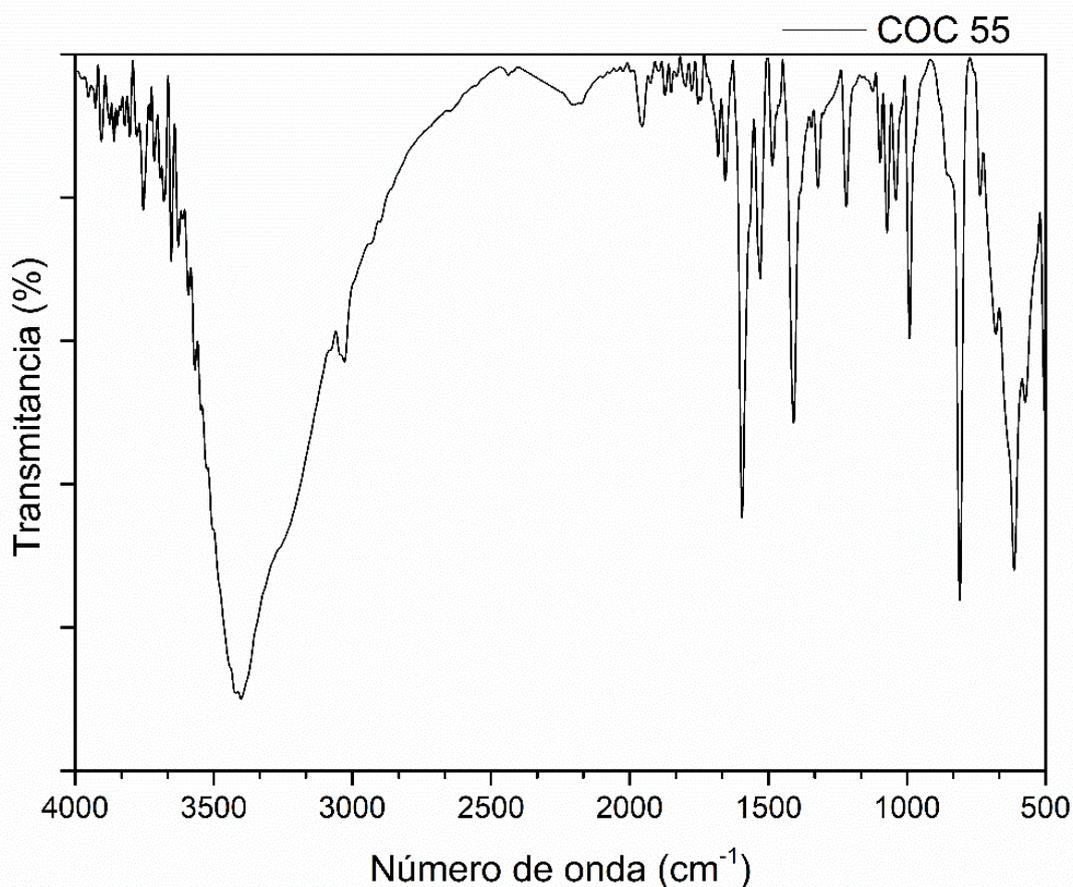


Figura 27. Espectro infrarrojo de COC 55

En el espectro que se muestra en la figura 27, se observa una gran presencia de agua en el compuesto cristalizado, que podría ser de hidratación o de cristalización, también se observa el pico correspondiente al ácido, pero de menor intensidad lo que podría indicar que está enlazado al metal, reduciendo la potencia de la vibración. Se notan también, las bandas vibracionales de los sobretonos del anillo aromático (1800-2000 cm⁻¹), así como la banda característica en la región de la huella dactilar del compuesto, mostrando la presencia de estos dos ligandos enlazados al ion metálico.

6.2.3 Análisis para el sistema COC 57

- Microscopía óptica

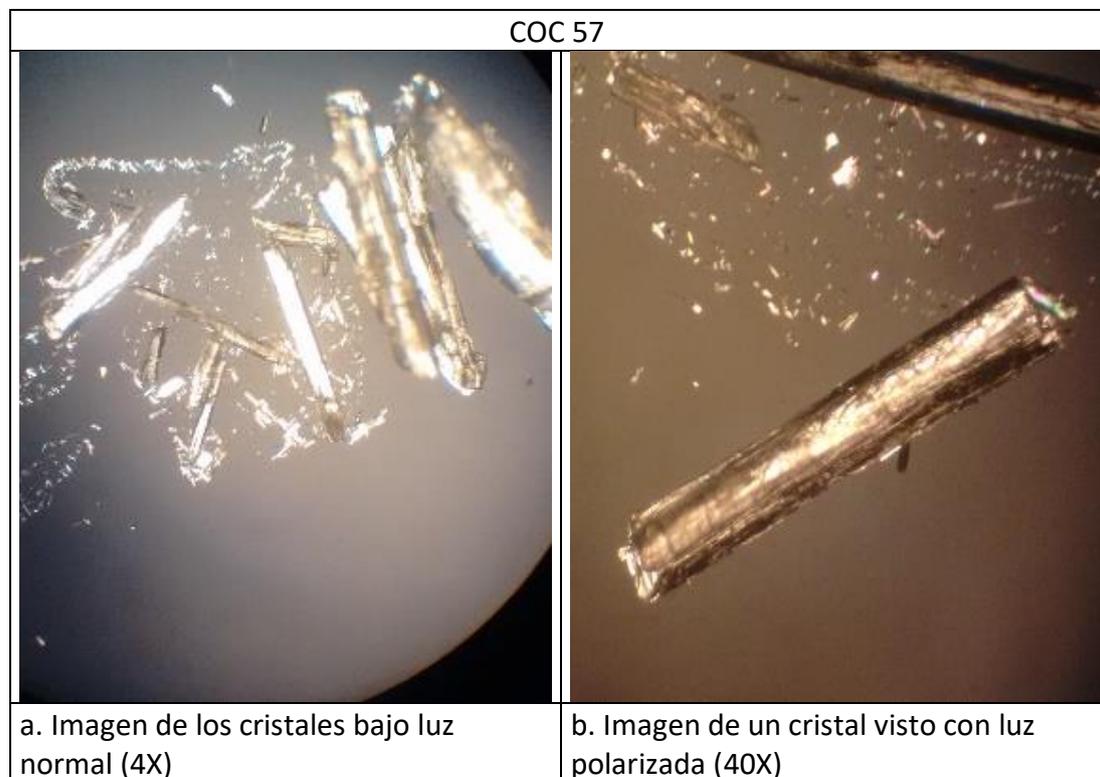


Figura 28. Muestra COC 57 vista en el microscopio

En la anterior figura (figura 28), se muestra el sistema con Gadolinio, se perciben cristales transparentes y se nota además que hay cristalización de otra fase que puede ser ligandos orgánicos o cristales más pequeños del producto. En la imagen con luz polarizada y con más aumento se observa que son homogéneos, pues se observan que el cristal extingue completamente este tipo de luz.

- Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Seguidamente se muestra la figura 29, el termograma para el sistema COC 57. Para este compuesto también se observa gran cantidad de agua en la estructura del cristal. Se perciben también los picos del carboxilato y de la amina, por la presencia del pico antes de los 1500cm^{-1} , que es donde se observa la extensión de las vibraciones C-N aromático además de la región de la huella dactilar. Estas

bandas se observan en menor intensidad y puede deberse a que estos grupos se encuentran enlazados al metal, que en este caso es gadolinio.

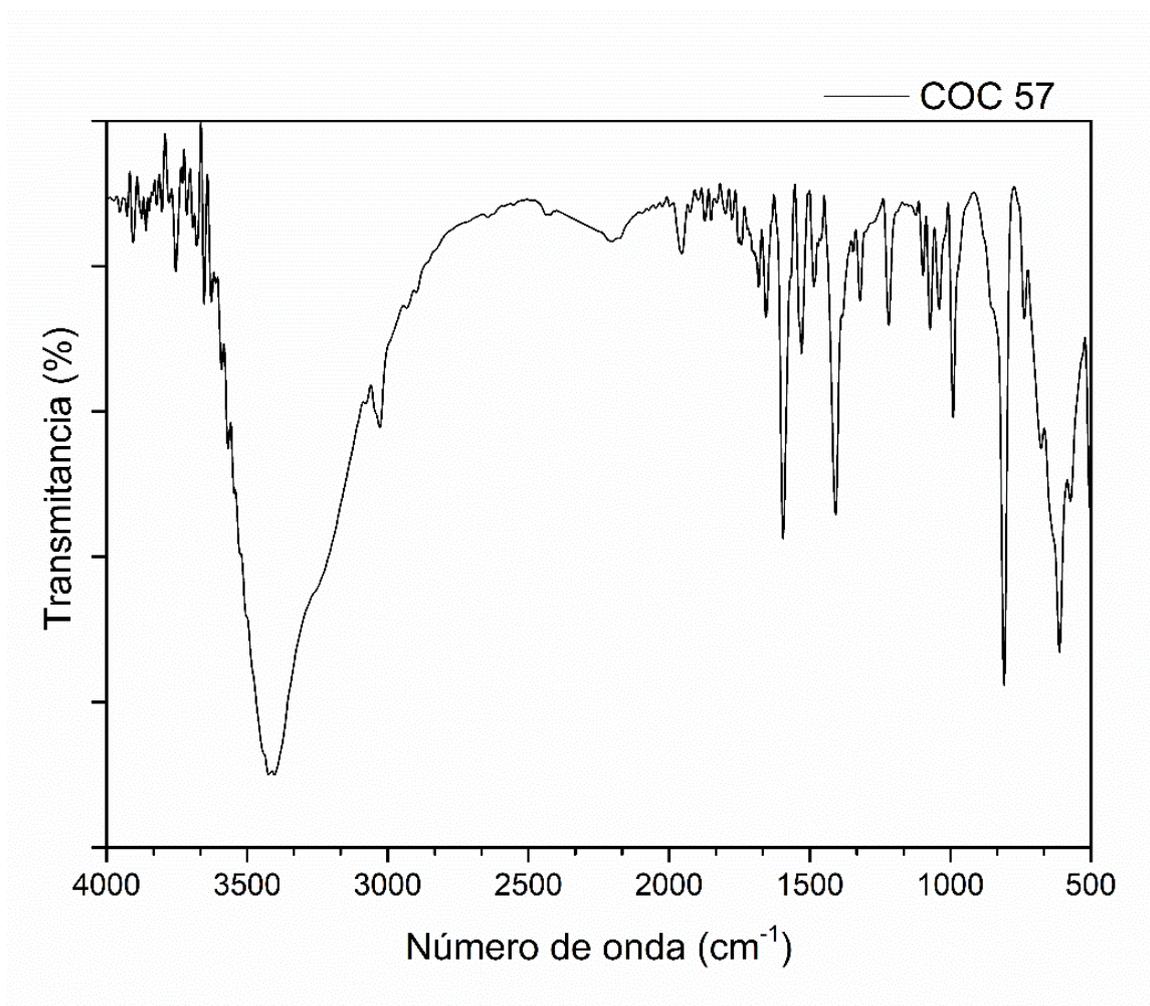


Figura 29. Espectro infrarrojo del sistema COC 57

- **Análisis termogravimétrico**

Para ese sistema, contrario a lo que se había pensado y observado en el espectro infrarrojo; vemos que este sistema también es un aducto ácido-base que cristalizó del medio dejando el metal aparte. El haber obtenido este producto y no lo que se buscaba puede deberse a la relación molar con que se trabajó, pues puede que la cantidad de elemento lantánido no sea suficiente para enlazarse efectivamente a los ligandos orgánicos.

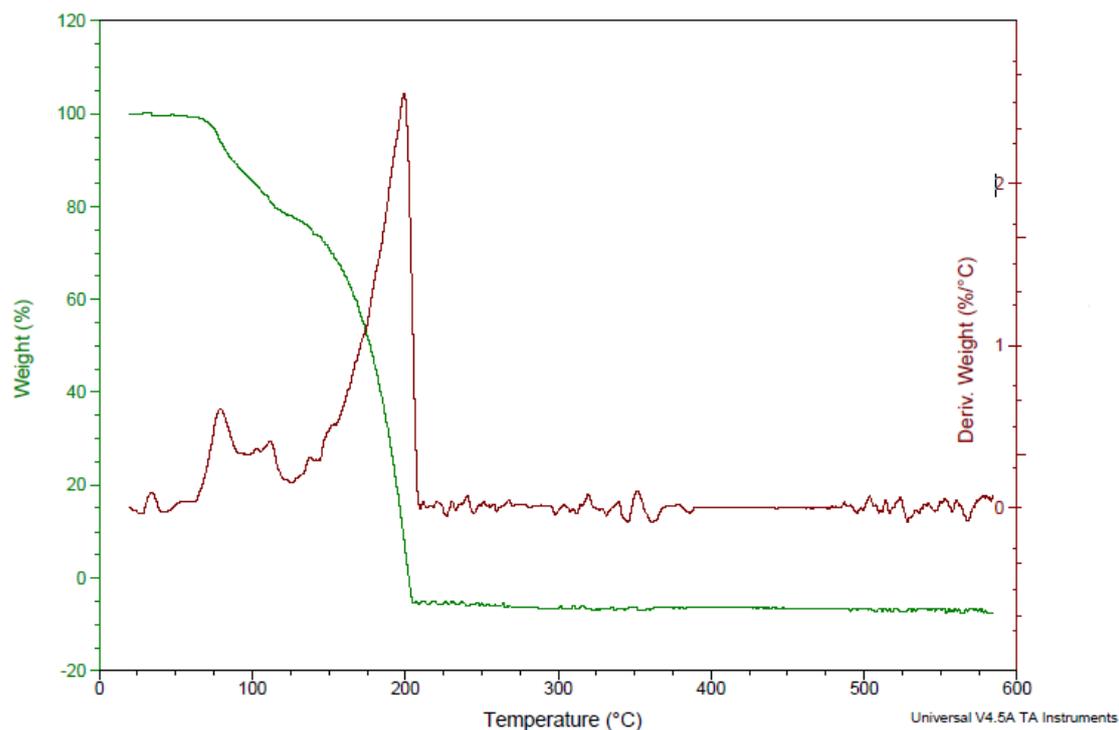


Figura 30. Análisis termogravimétrico del sistema COC 57

6.3 Sistemas con Piperazina

Para estos sistemas, sólo se ha presentado cristalización en compuestos que contienen metales de transición, es decir, los sistemas ensayados con elementos lantánidos no han presentado resultados favorables hasta la fecha.

Tabla 8. Sistemas con Piperazina

Ensayo	Metal	Relación molar			Cant. Ste. (mL)	Tiempo de rxn (h)	Sistema de reacción
		Metal	Acido	Base			
COC59	Cu	1	1	1	50	24	Síntesis a reflujo
COC69	Cu	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo
COC71	Zn	1	6	1	50	48	Síntesis a reflujo

A continuación, se muestran los análisis respectivos para las 3 muestras tabuladas anteriormente y observaciones de cada uno de los estudios realizados a estas muestras.

6.3.1 Análisis para el sistema COC 59

- Microscopía óptica

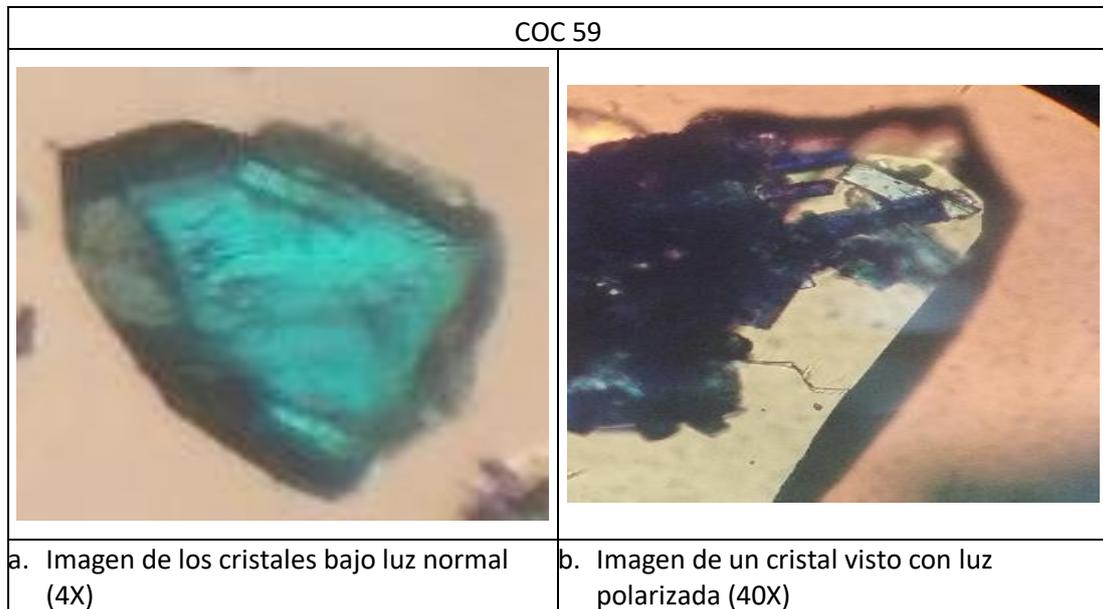


Figura 31. Cristales del sistema COC 59 bajo el microscopio

Este sistema con cobre presenta 2 fases cristalinas, una de color turquesa (figura 31) y una fase más densa y de color azul oscuro que es mucho más pequeña en tamaño y que parecer ser parásita o que cristalizó sobre la fase más clara (figura 31 (b)). Esto se observa mejor en la imagen tomada con luz polarizada (imagen b) y en un aumento de 40X.

Por otro lado, se nota que el cristal de color turquesa posee una geometría pinacoide, al poseer una punta gruesa en uno de sus extremos que asemeja una pirámide alargada. Y también se observa que los cristales más oscuros tienen una geometría más rectangular, asemejando una geometría monoclinica.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

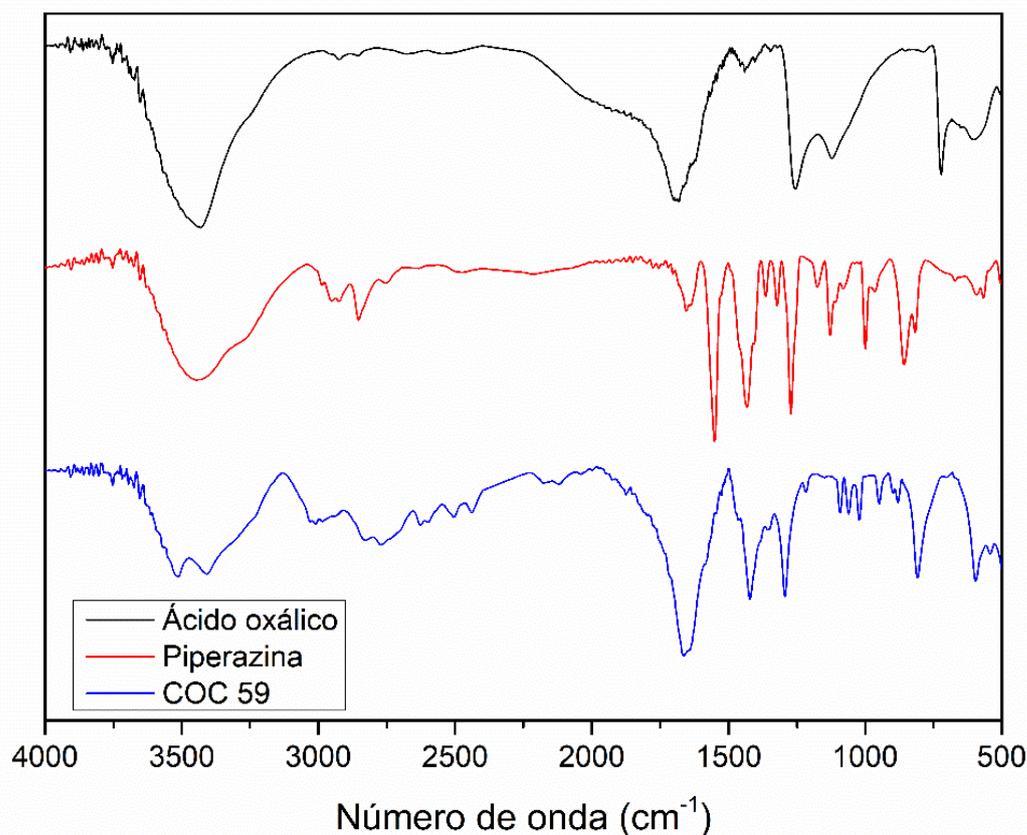


Figura 32. Comparación de los espectros infrarrojo del ácido, la base y el sistema COC 59

En estos espectros de los ligandos orgánicos y del compuesto de cobre, se puede percibir que bandas como la de la extensión del grupo carbonilo del ácido oxálico (165-1750 cm⁻¹), bandas de sobretonos aromáticos de la base (1800-2000 cm⁻¹), se encuentran presentes en la estructura cristalina del compuesto en cuestión, dando así pruebas de la presencia de estos dos ligandos enlazados al metal cobre.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

Se le realizó el análisis de difracción de rayos X de polvos a la fase color turquesa de la fracción cristalizada. Se muestra en la figura 33.

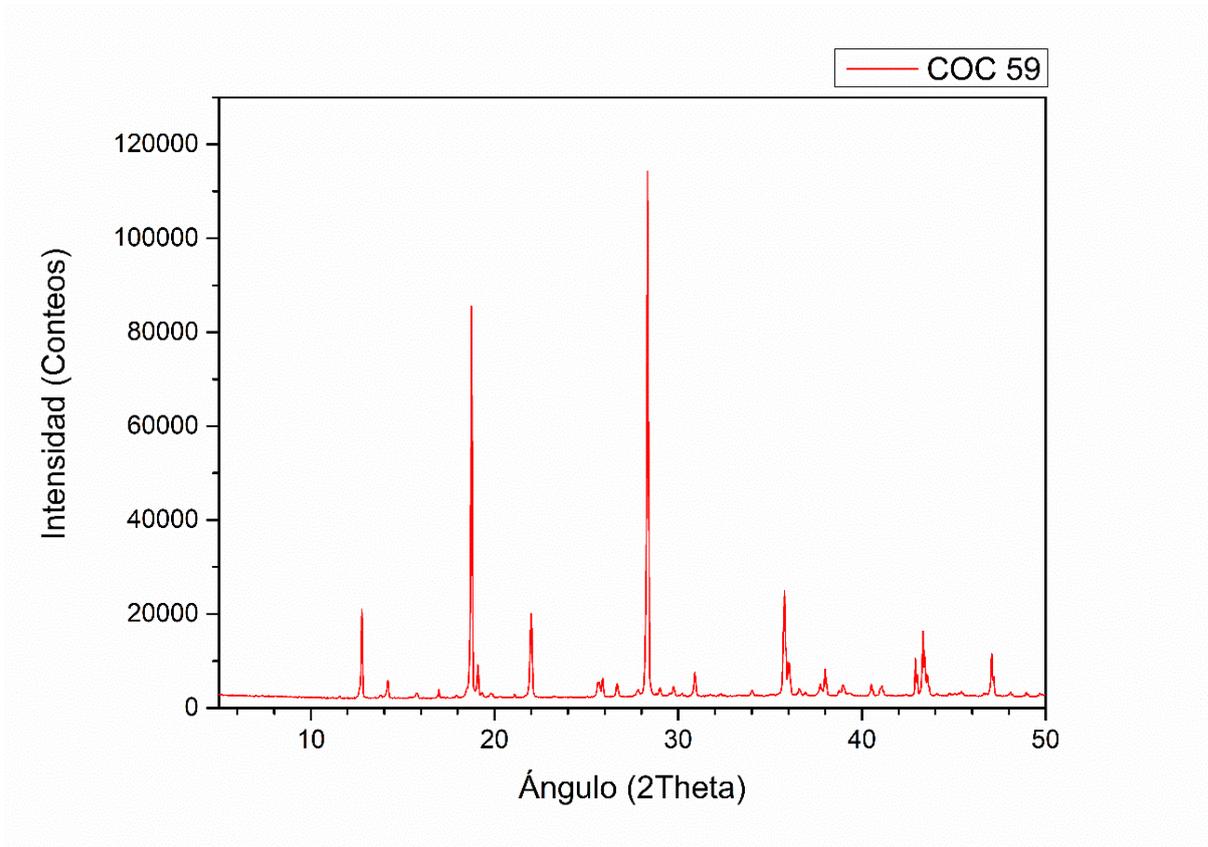


Figura 33. *Difractograma del sistema COC 59*

De esta muestra, podemos decir que es muy cristalina y que presenta picos bien definidos e intensos. Pero no presenta picos por debajo de los 12° (2θ) por lo que no se puede inferir si hay presencia o no de microporos en la estructura. Aparte de esto, es una muestra que presenta picos muy finos y bien resueltos, lo que indica una buena cristalinidad.

- **Análisis termogravimétrico**

Para este sistema, el análisis termogravimétrico ilustrado en la figura 34, nos muestra y comprueba la presencia de metal en la estructura del compuesto, pues se observa un residuo que es probablemente el óxido del metal, que es en este caso Cobre.

También se percibe que el compuesto sufre una pérdida importante de peso a aproximadamente 100°C , lo que nos puede dar indicio de que su estructura cristalina posea aguas ocluidas, es decir de tipo zeolíticas y por esto se evidencie

esta salida a esta temperatura. Además, se observa que tiene un periodo de estabilidad considerablemente largo para estos materiales, para luego darse la descomposición completa del compuesto.

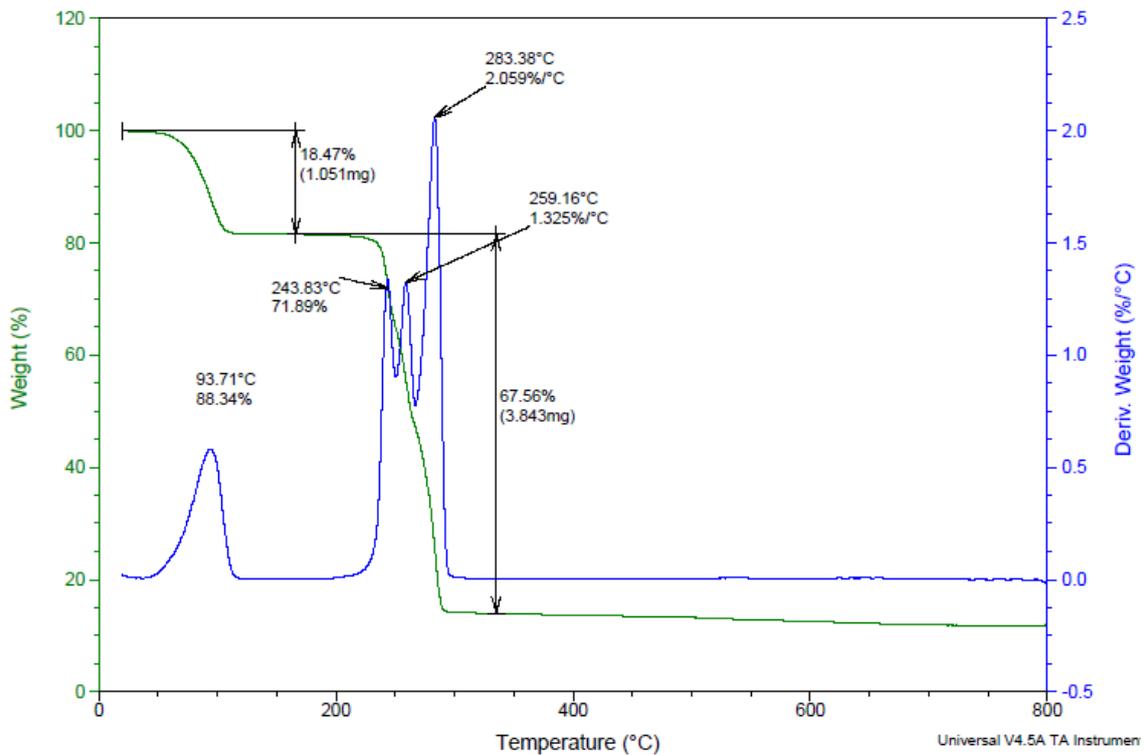


Figura 34. Análisis termogravimétrico del sistema COC 59

6.3.2 Análisis para el sistema COC 69

- Microscopía óptica

COC 69

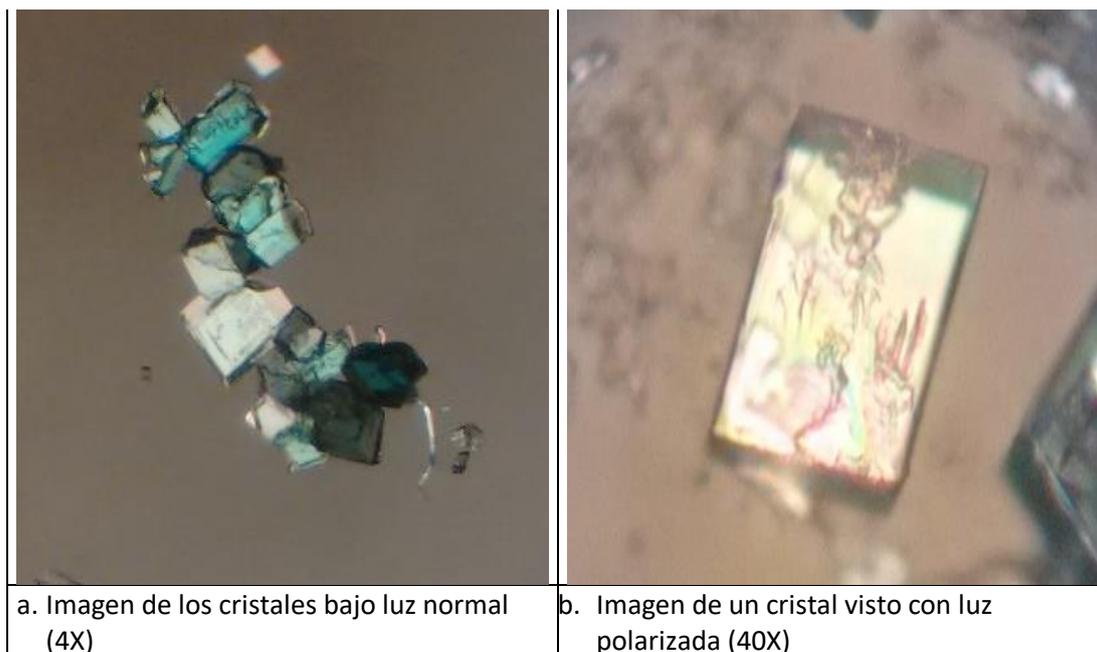


Figura 35. Imágenes del sistema COC 69

Se puede apreciar en este sistema de cobre con piperazina que los cristales son azules, lo que es característico del cobre, se advierte, además, que no hay presencia de otras fases cristalinas lo que indica un buen hábito del sistema. Se percibe también, que los cristales podrían tener geometría monoclinica y que muestra caras parejas sin signos de imperfecciones o de crecimiento rápido que pudiera generar defectos en las caras que se observaran en el cristal. Con la luz polarizada se observa que los cristales son verdes, pero que no hay opacidades ni zonas oscuras en éste, denotando la homogeneidad del cristal en cuestión.

Al comparar este sistema con el anterior (figura 31) , se puede evidenciar qué tipos de cambios se dan al cambiar la relación molar de los ligandos y metal en el sistema. Siendo así, unas disparidades como la coloración, forma y hábito de los cristales unas de las diferencias más notorias.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

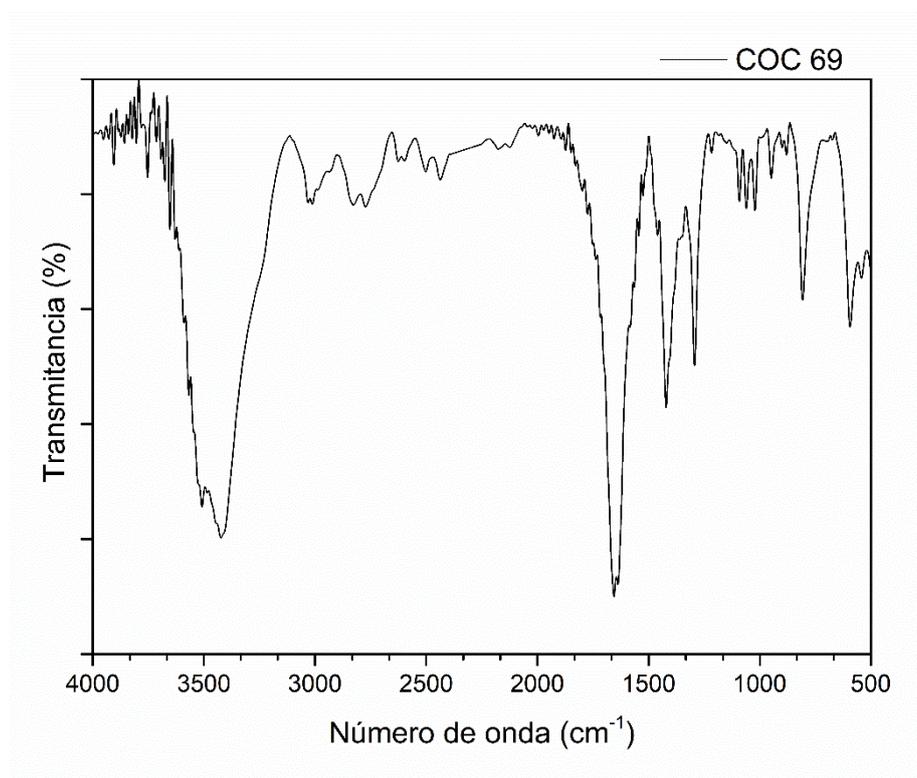


Figura 36. Espectro infrarrojo de los cristales del sistema COC 69

Se puede evidenciar en este espectro (figura 36), que al compararlo con el anterior (figura 32), se notan ciertas similitudes entre ellos siendo la diferencia fundamental la relación molar utilizada para sintetizar los compuestos. Además de esto, se observan las bandas tanto del ligando orgánico ácido (aprox. 1700 cm⁻¹) como del ligando básico (1450 cm⁻¹), denotando que ambos ligando se encuentran presentes en la estructura.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

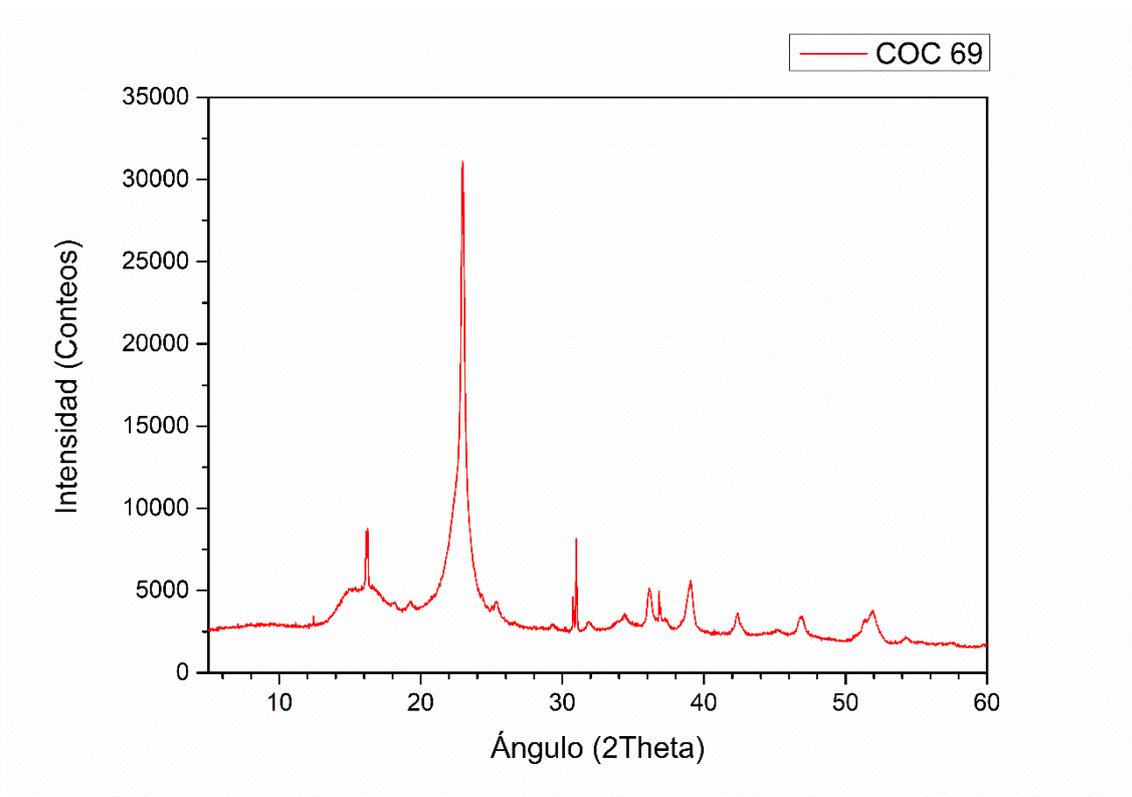


Figura 37. Difractograma de los cristales de COC 69

En este difractograma se puede apreciar la fluorescencia del producto cristalino, lo que se ve reflejado en el elevamiento de la línea base. Aparte de esto, se observan picos no tan bien definidos pero intensos indicando una buena cristalinidad de la muestra. En este no se observan picos por debajo de los $12^\circ(2\theta)$ lo que significa que el compuesto no posee microporos en su estructura.

6.3.3 Análisis para el sistema COC 71

- Microscopía óptica

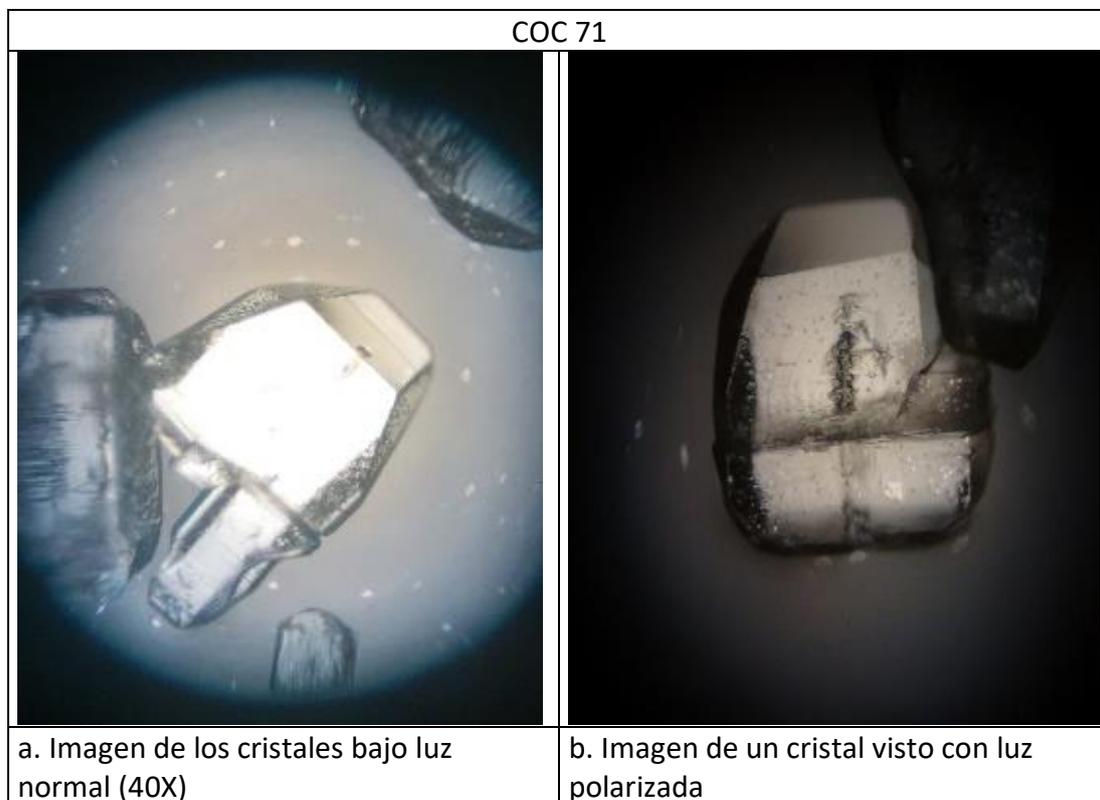


Figura 38. Imágenes de un cristal de COC 71 bajo el microscopio óptico

En este sistema, el único de zinc cristalizado hasta la fecha, se advierte una geometría un poco diferente a las demás vistas anteriormente. Por lo demás, se observa un buen hábito cristalino. Los cristales son de tamaño considerable, pero no lo suficiente para sospechar que sean los ligandos orgánicos cristalizados por sí solos o en forma de aducto ácido-base.

En la figura 38 (b) al mirar un monocristal con la luz polarizada se puede ver lo homogéneo que es el cristal, además de evidenciar bien su particular geometría.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja (FT-IR)**

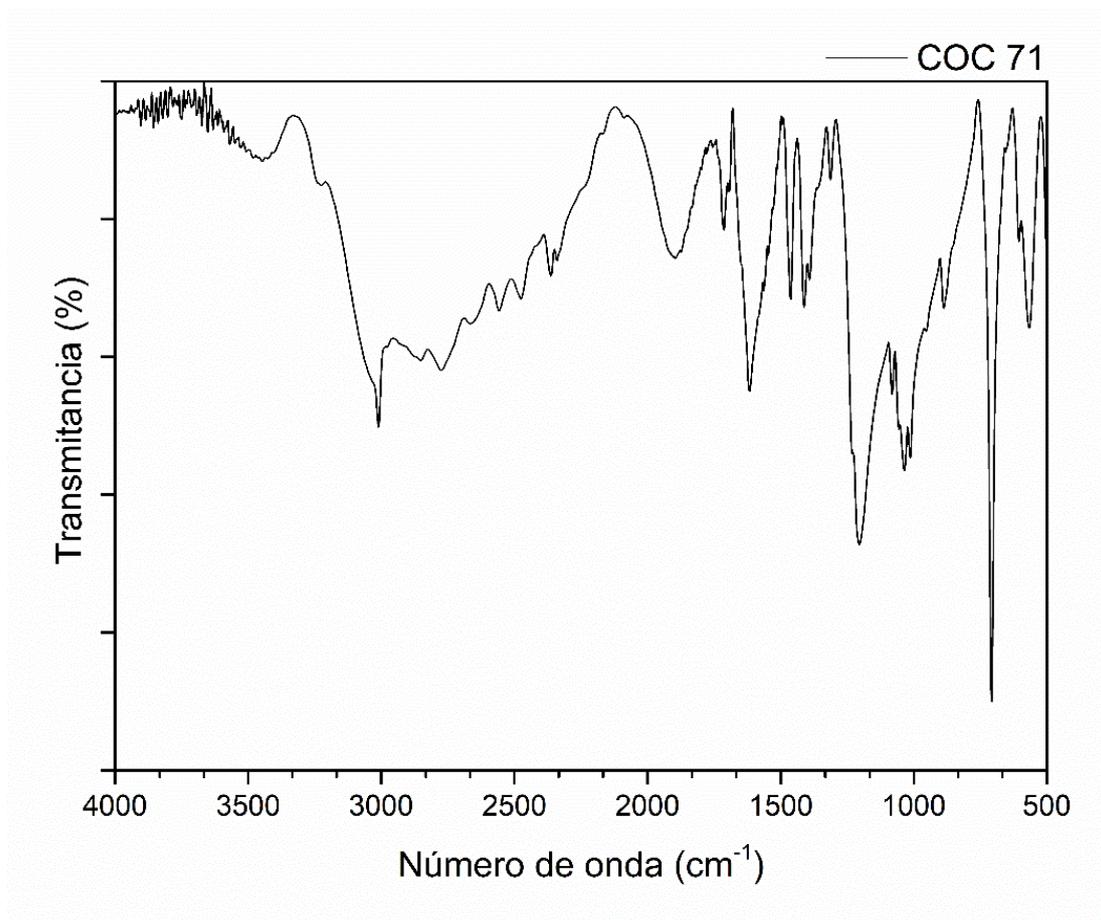


Figura 39. Espectro infrarrojo del sistema COC 71

En el espectro para este sistema se observa la ausencia de la banda correspondiente al grupo OH del ácido (3400 cm⁻¹), indicando la desprotonación y posterior coordinación con el metal, de igual forma se observa una baja intensidad en la señal del carbonilo (aprox. 1712 cm⁻¹) indicando una posible coordinación bidentada de ambos oxígenos del grupo carboxilato hacia el ion de Zinc.

Por otro lado, se observa disminuida y desplazada hacia la izquierda la banda correspondiente a los enlaces C-N de la base (1450 cm⁻¹), demostrando que la base se encuentra presente en la estructura.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos (DRX)**

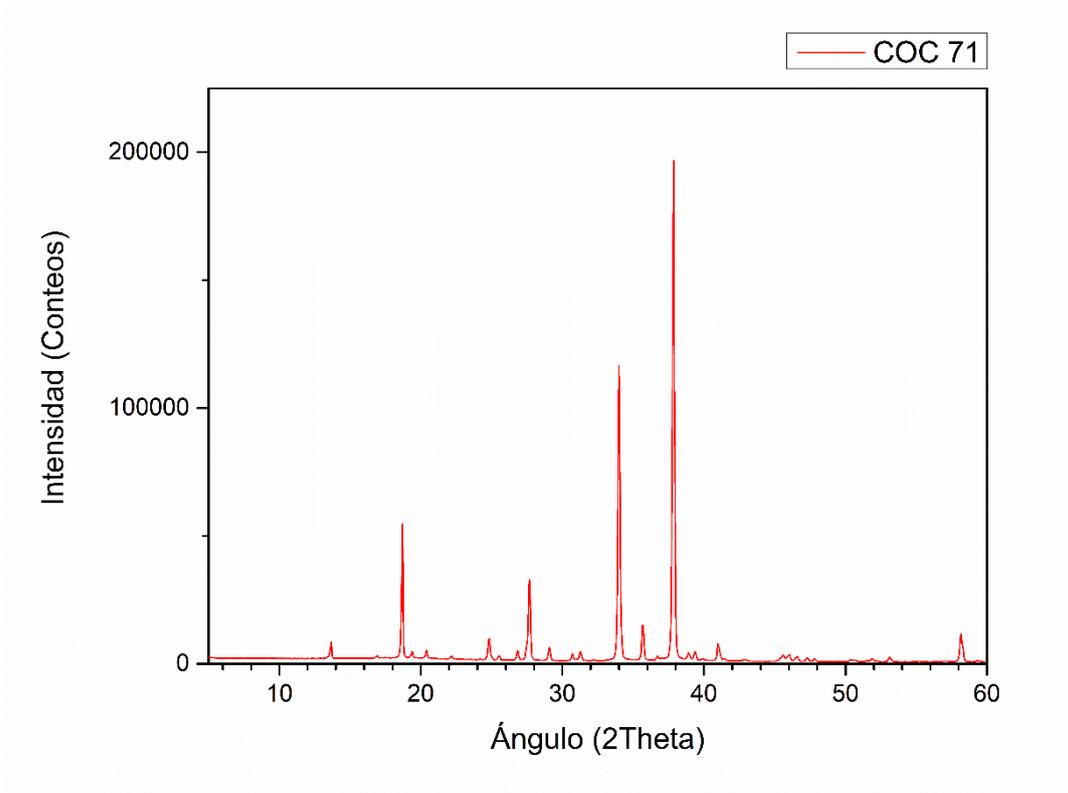


Figura 40. *Difractograma del sistema COC 71*

En la figura 40, se muestra el análisis de DRX de polvos para el sistema Zn-AO-PIP, en relación molar 1Zn : 6 AO : 1 PIP, donde se observa que para ángulos 2θ bajos no hay presencia de picos y, por lo tanto, no hay presencia de porosidad en esta estructura como lo indica la ley de Bragg. Sugiere, además, que la cristalinidad entre los picos (buena resolución y línea base) de una fase un poco densa según lo observado en el difractograma.

- **Análisis termogravimétrico**

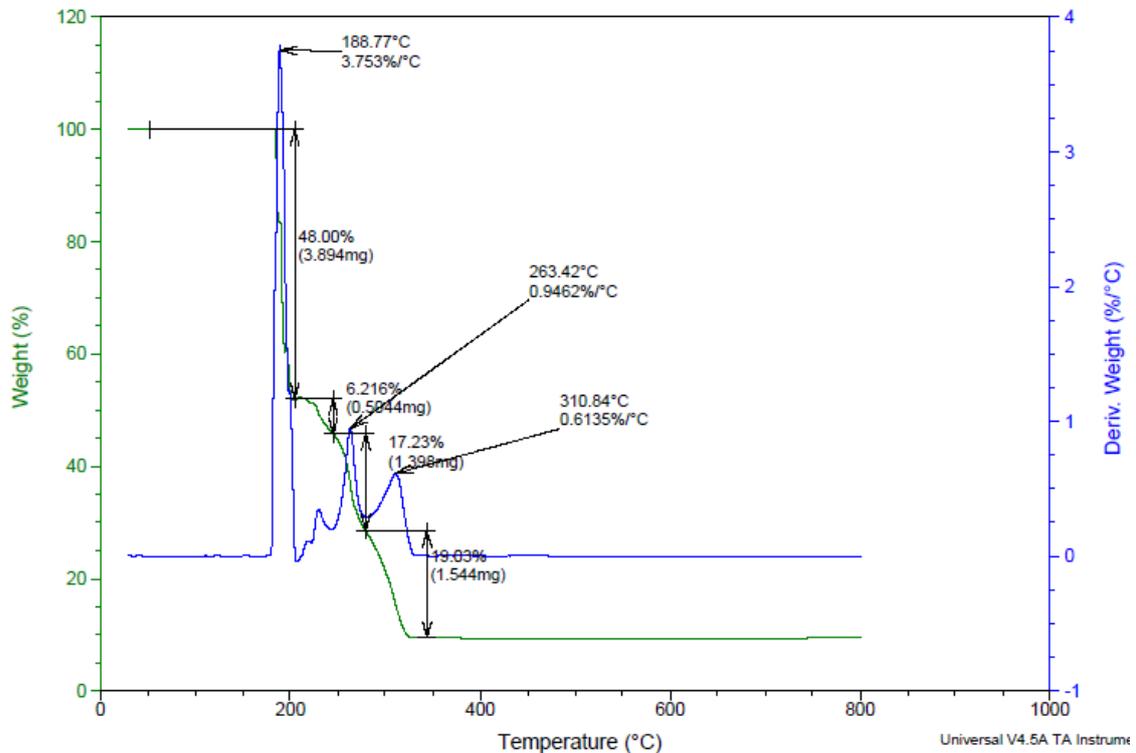


Figura 41. Análisis termogravimétrico del sistema COC 71

En la figura 41, se observa el comportamiento respecto a la temperatura de la muestra; se percibe una gran pérdida en el peso antes de los 200°C y puede deberse a los componentes orgánicos volátiles que hacen parte o están contenidas en la estructura, en este caso la base sería la primera en dejar la red. Luego de esto, se observan unas pequeñas pérdidas, que pueden deberse a la descomposición y pérdida de estabilidad de la res, a para posteriormente, descomponerse completamente y dejar como residuo el óxido del metal que en este caso es Zinc.

6.4 Análisis completo de uno de los mejores sistemas de Cobre cristalizados: COC 33

El sistema en cuestión es uno perteneciente al primer bloque, es decir, que la base utilizada en este caso fue 2,2'-Bipiridina.

Por lo tanto, se procede a realizar un análisis más profundo de este sistema:

- Microscopía óptica

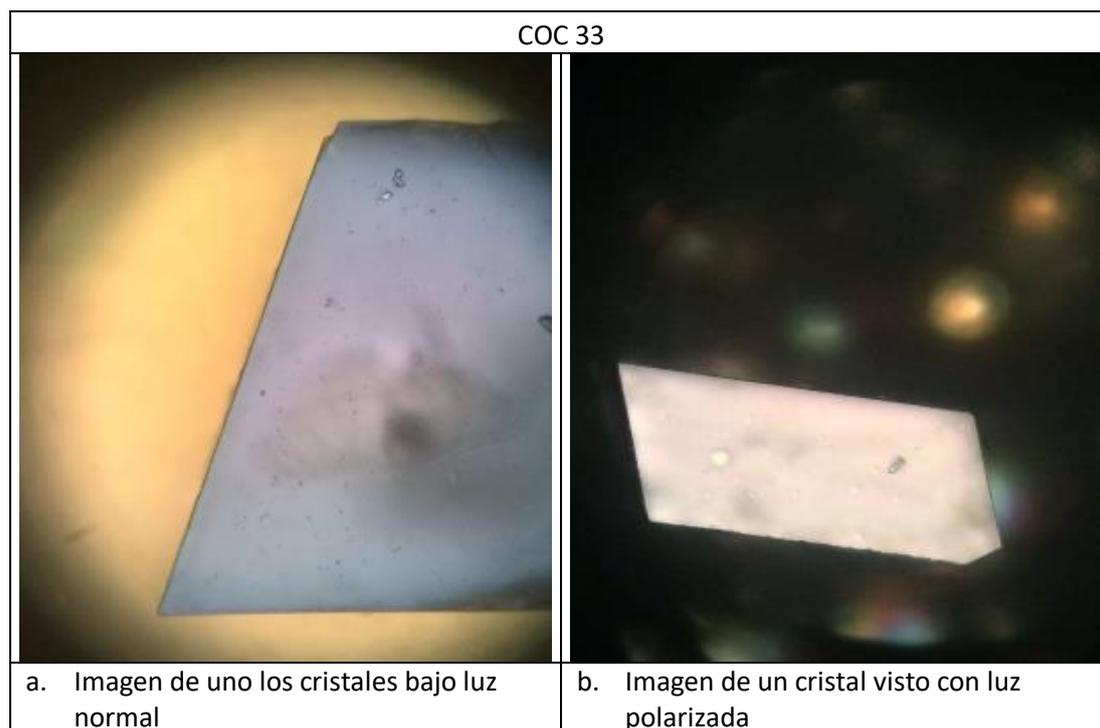


Figura 42. Imágenes del cristal de COC 33

En las anteriores imágenes, con aumento de 40X, se observa un cristal aislado y se puede ver que este es completamente homogéneo y que no se presenta cristalización de otros productos no deseados; también se puede notar la geometría del cristal, en la cual se puede medir que al menos uno de los ángulos del cristal mide 110° . Además, se puede percibir que las caras del cristal están bien desarrolladas y puede deberse al crecimiento no masificado, dando así la formación de un cristal euédrico. Con la luz polarizada (figura 42b) se puede apreciar que el cristal es completamente homogéneo, o sea que es un cristal único, que corresponde a una única fase cristalina y que no presenta residuos de los componentes orgánicos iniciales.

- **Análisis de espectroscopía infrarroja FT-IR**

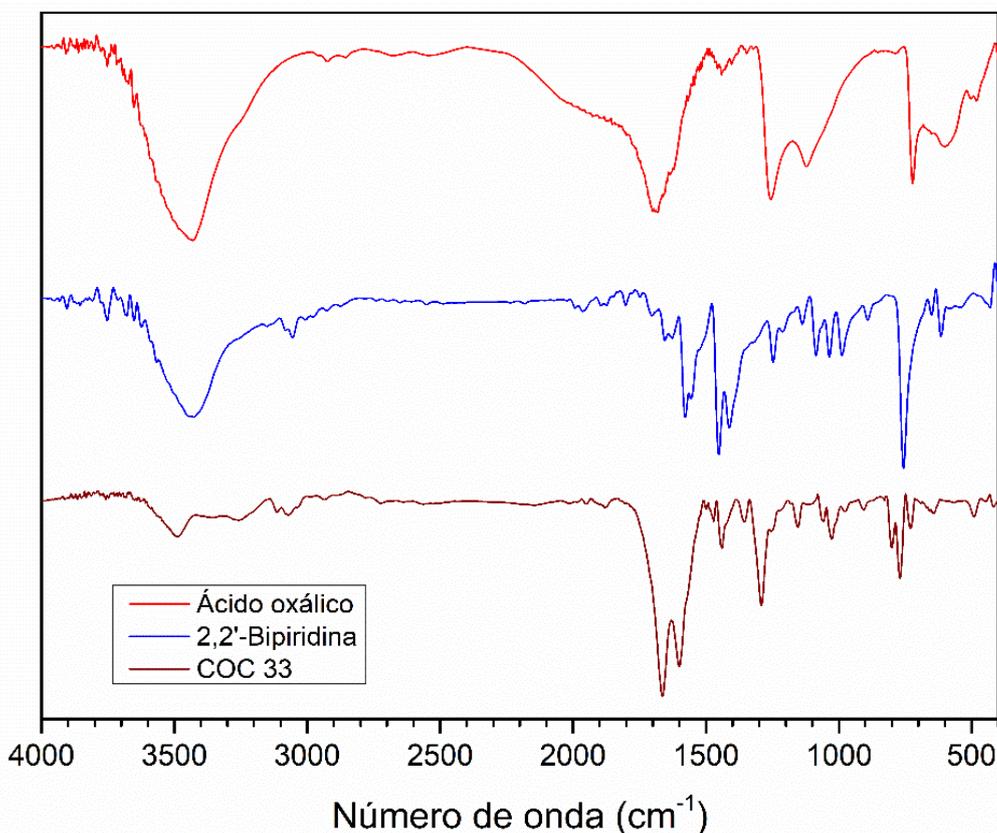


Figura 43. Comparación de los espectros infrarrojo del ácido, la base en cuestión y el sistema COC 33

En la figura 43 se muestran los espectros para los ligandos orgánicos (ácido oxálico, 2,2'-bipiridina) y para el sistema sintetizado. Se puede observar que los ligandos orgánicos puros y el sistema cristalizado muestran picos en regiones similares. Sin embargo, se pueden entrever algunas variaciones significativas ilustradas en el espectro del compuesto y de los ligandos orgánicos. Las frecuencias de extensión en la región IR del ligando carboxílico (ácido oxálico) varían entre 2922-2954 y 1687-1692 cm⁻¹ y se les atribuyen a las extensiones C-H y C=O respectivamente. Mientras que el ligando aromático (2,2'-Bipiridina en este caso) presenta picos entre 3054-3069 cm⁻¹ correspondientes a la extensión C-H sp² y entre 1421-1466 cm⁻¹ que pertenecen a las extensiones C=N(aromático) y C=C(aromático).

Para el sistema sintetizado, se observan ensanchamiento en algunas bandas características de los ligandos aromáticos, así como también se observa el decrecimiento de la banda O-H del ácido carboxílico dando indicios de que el grupo carboxilo está enlazado al metal, que en este caso es Cobre. Se nota, además, que hay presencia del ligando aromático porque se evidencian los sobretonos del anillo, así como la presencia del pico intenso en la región de la huella dactilar. Por lo tanto, se puede deducir que en el compuesto hay presencia de ambos ligandos.

- **Análisis de difracción de rayos X de polvos**

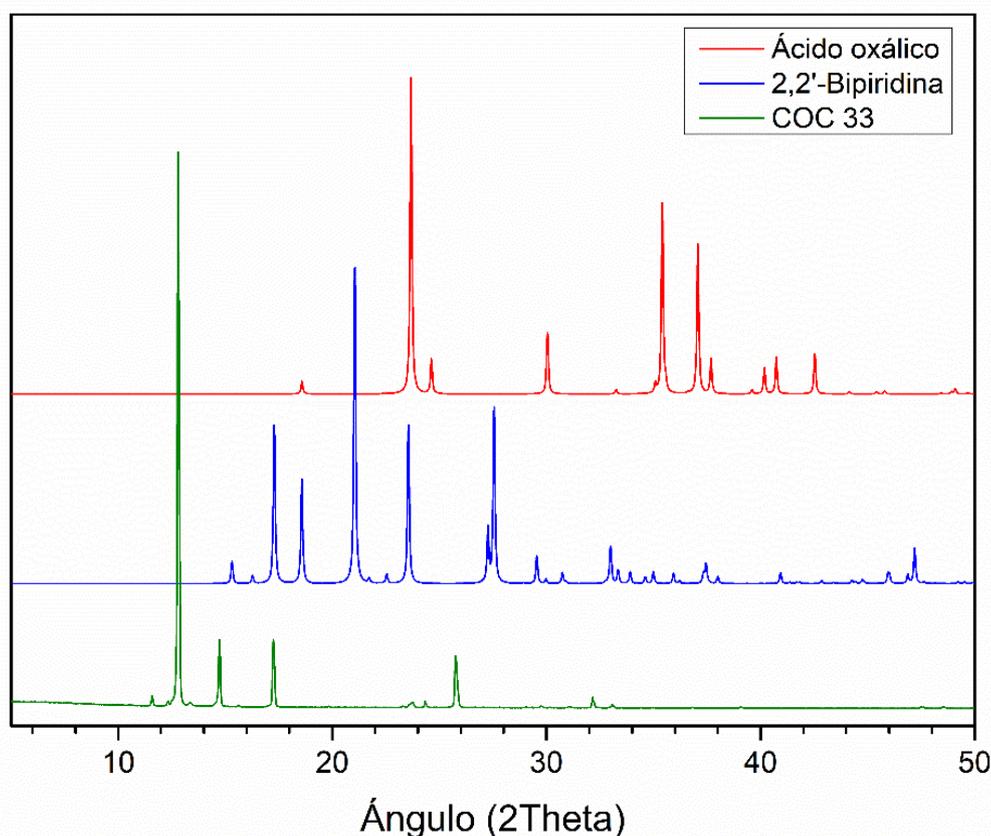


Figura 44. Comparación de los difractogramas del ácido, la base y el sistema COC 33

La comparación entre los picos de los ligandos (ácido oxálico y 2,2'-bipiridina) y el producto cristalino, que en este caso es un sistema de cobre, indican una síntesis satisfactoria y la presencia de nuevos picos y picos más intensos

confirman la inserción de los ligandos en el complejo metálico para formar una estructura polimérica (que podría ser 1-D, 2-D o 3-D).

De esto se puede concluir que el material analizado no presenta residuos de los materiales de partida o mezclas de estos, sino que se sintetizó un nuevo compuesto que contiene partes del ácido carboxílico y la amina coordinados al metal en la estructura.

- **Análisis termogravimétrico**

En la figura 45, se muestra el análisis termogravimétrico realizado a la muestra bajo atmósfera inerte de Nitrógeno y en un rango de temperatura desde ambiente hasta 900°C, para investigar la estabilidad y modo de descomposición de la muestra. En este caso, la pérdida de humedad se realiza en el primer evento térmico antes de los 100°C (53°C), seguido por una ventana de estabilidad hasta los 180°C, es decir, la estabilidad del material sin descomposición, ni salida de aguas de cristalización, ni salida de material volátil. Después de los 180°C, sucede el segundo evento térmico, representando el colapso estructural y la descomposición del material orgánico. Luego, en el termograma no se aprecian eventos térmicos adicionales y sólo queda remanente las cenizas correspondientes al óxido del metal.

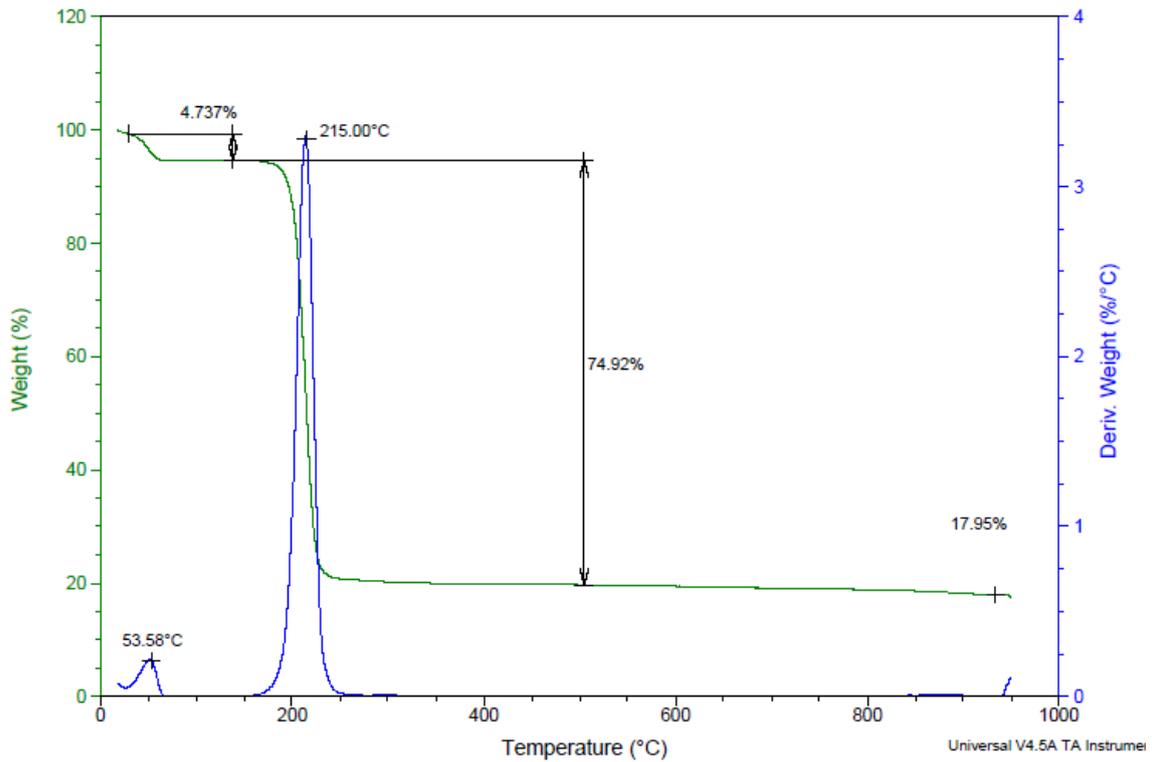


Figura 45. Análisis termogravimétrico del sistema COC 33

- **Análisis de difracción de rayos X de monocristal (XRD)**

Esta técnica permite determinar de forma completa e inequívoca la estructura, enlaces, coordinaciones, geometría y celda unitaria de una sustancia cristalina. El análisis por XRD de monocristal está reservado para sustancias con un tamaño específico de monocristal que posibilita conocer las difracciones en todos los planos que da información de la estructura completa y la disposición espacial de los átomos en la red cristalina. Permite además determinar el tamaño de los poros y la cantidad de moléculas de agua u otra sustancia adsorbidas en los mismos.

Para este análisis se escogió un cristal y se determinó que su tamaño era lo suficientemente grande para realizar la medida (en forma ideal, los tamaños de un cristal deben estar entre 0,1 y 0,4 mm para que sea cubierto por el haz de rayos X). Después de un análisis exhaustivo de la densidad electrónica medida, se obtienen los parámetros de celda, el sistema cristalino las posiciones

atómicas fraccionarias de todos los átomos presentes en esta muestra; con estos datos se determina la fórmula estructural de la sustancia analizada.

Tabla 9. Datos cristalográficos con Cobre, relación molar 1:1:1

Nombre de la estructura	COC 33
Fórmula empírica	$C_{24}H_{24}N_4O_{12}Cu_2$
Peso molecular	687.55 g/mol
Temperatura de medición	24°C
Longitud de onda (Mo)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1
Parámetros de la celda unitaria (Å)	a= 8,9336(9), b= 9,0907(10), c= 9,6576(10) $\alpha=110,3333^\circ$, $\beta=97,5086^\circ$, $\gamma=105,7711^\circ$
Volumen de la celda unitaria (Å ³)	685.38(12)
Z	1
Densidad calculada	1.666 g/cm ³

El complejo de cobre con oxalato cristaliza en un sistema triclínico, con características de celda $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. El número de coordinación para el átomo metálico es de 6 y la esfera de coordinación está formada por dos átomos de nitrógeno de una molécula de 2,2'-Bipiridina y por 4 átomos de oxígeno de 2 moléculas del ácido oxálico (figura 46). En el anexo 2 se presenta la tabla completa de las posiciones atómicas fraccionarias y la numeración completa de los átomos. La imagen inicialmente mostrada (figura 46) presenta los elipsoides de probabilidad de todos los átomos. Los átomos de Hidrógeno se muestran como esferas sin agitación térmica. También se puede observar los enlaces de Hidrógeno que presentan las moléculas de agua que existe en la sustancia.

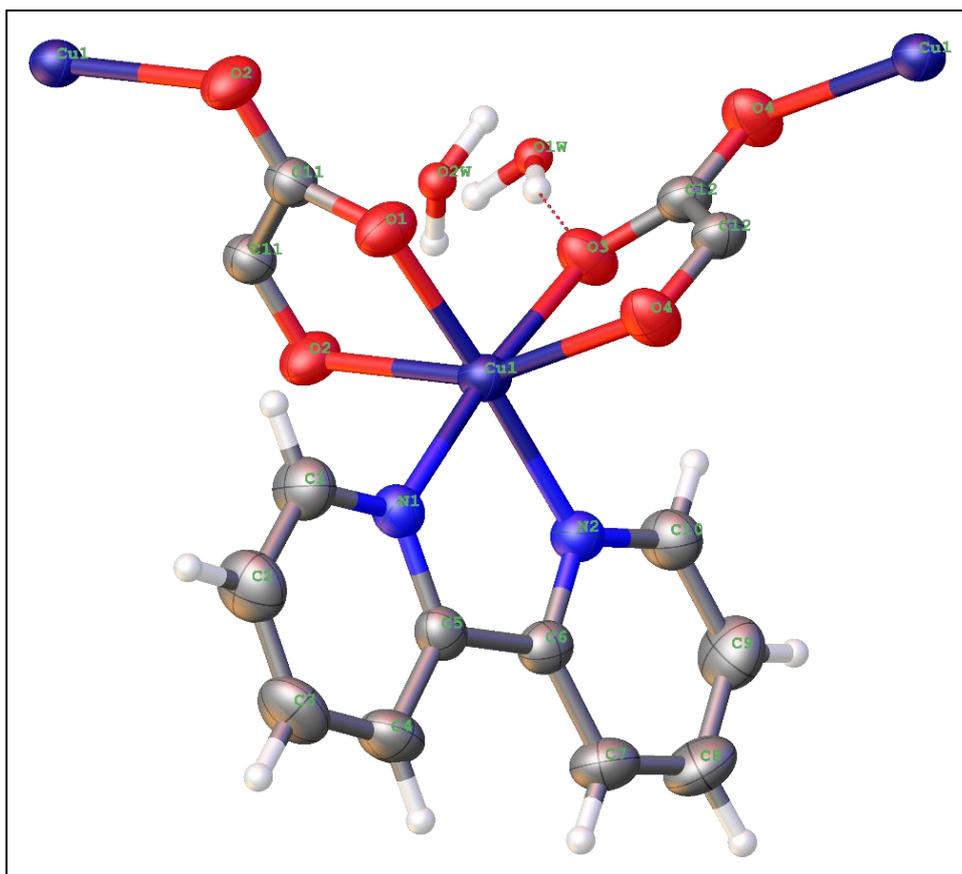
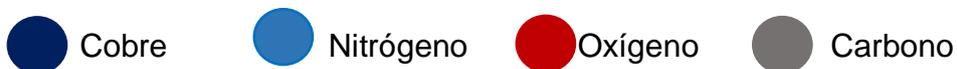


Figura 46. Distribución espacial de los principales átomos en el compuesto de coordinación.



Los ácidos carboxílicos son ligandos bidentados, que coordinan al centro metálico por ambos oxígenos de su grupo funcional. Como se había observado anteriormente en el espectro infrarrojo de la sustancia, la coordinación de este grupo es bidentada. Por otro lado, se conoce la gran afinidad que presenta el Cobre por los átomos de Nitrógeno y por esto no es extraño que la coordinación se presente por ambos átomos presentes en la amina. Adicional a esto, la sustancia presenta dos moléculas de agua en su estructura: ambas, (O1W) y (O2W) enlazadas a los oxígenos ligando carboxilato por medio de enlaces de Hidrógeno.

A continuación, se presenta la esfera de coordinación del centro metálico y la geometría de su poliedro de coordinación.

En la figura 47 se ilustra el poliedro de coordinación para el centro metálico, que se observa como un octaedro distorsionado debido a la torsión de los grupos oxalato alrededor del átomo de cobre y a la rigidez de la base aromática (2,2'-Bipiridina). Además, debido a la forma en que se distribuyen los átomos en el espacio, los ángulos y longitudes de enlace son desviados de los valores que se esperan teóricamente.

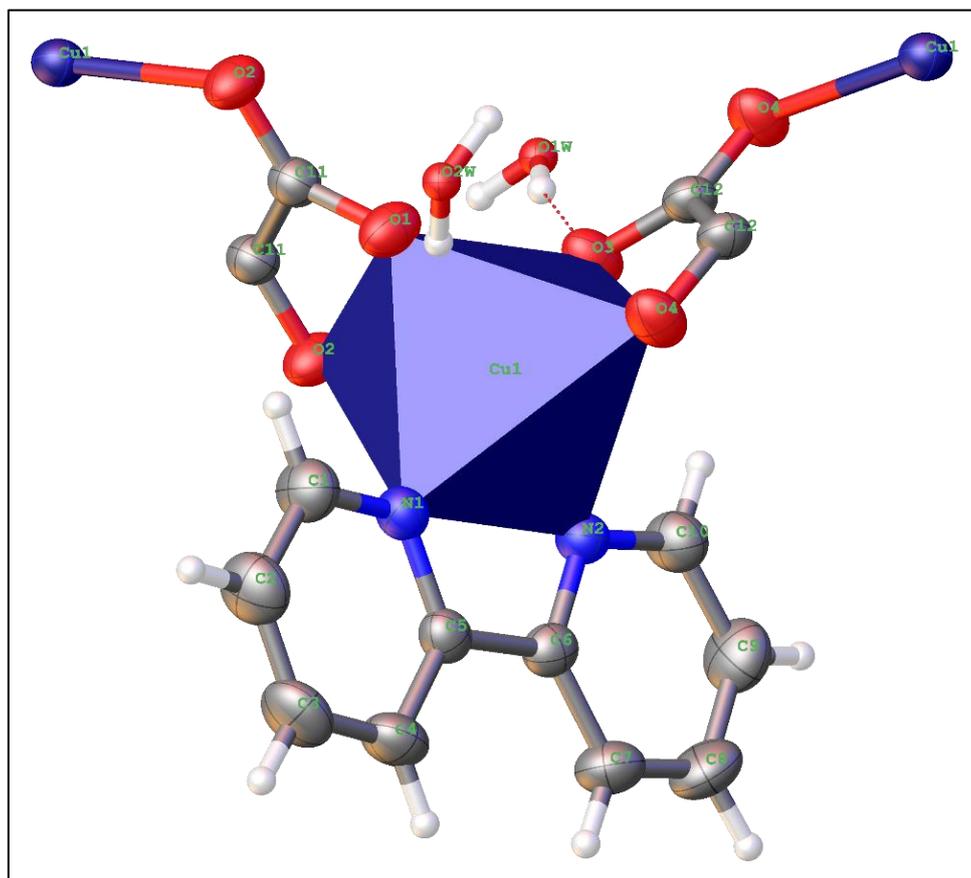


Figura 47. Poliedro de coordinación para el centro metálico.

En esta imagen no se alcanza a observar completamente el grupo carboxilato, ya que los otros átomos hacen parte de otra celda unitaria como se verá más adelante.

Como puede observarse en la tabla 10, los valores de ángulo alrededor del átomo de cobre presentan desviaciones de los ángulos ideales, como se había descrito anteriormente, por la tensión del grupo amina y por la torsión del grupo carboxilato; estos ángulos deberían ser idealmente de 90° , esta distorsión es del tipo geométrico. Para entender mejor esta tabla, referirse a las figuras 46 y 47.

Tabla 10. Ángulos de enlace entre los átomos que conforman el octaedro de coordinación.

Átomo	Ángulo
O ₃ - Cu ₁ - O ₁	90.13°
O ₃ - Cu ₁ - N ₁	173.81°
O ₁ - Cu ₁ - N ₁	94.95°
O ₃ - Cu ₁ - N ₂	94.20°
O ₁ - Cu ₁ - N ₂	175.61°
N ₁ - Cu ₁ - N ₂	80.68°
O ₃ - Cu ₁ - O ₄ ¹	77.82°
O ₁ - Cu ₁ - O ₄ ¹	85.77°
N ₁ - Cu ₁ - O ₄ ¹	99.00°
N ₂ - Cu ₁ - O ₄ ¹	94.43°
O ₃ - Cu ₁ - O ₂ ²	90.07°
O ₁ - Cu ₁ - O ₂ ²	77.50°
N ₁ - Cu ₁ - O ₂ ²	94.47°
N ₂ - Cu ₁ - O ₂ ²	103.18°
O ₄ ¹ - Cu ₁ - O ₂ ²	159.35°

En la figura 48 se observa la celda unitaria para el sistema de cobre en relación 1:1:1 (muestra COC 33) con todos los átomos que contiene. En la celda unitaria se encuentra un centro metálico y porciones del ácido y la base. También se observan dos moléculas de agua atrapadas en la celda unitaria que explican el evento térmico que se presenta antes de 100°C en el TGA (figura 45).

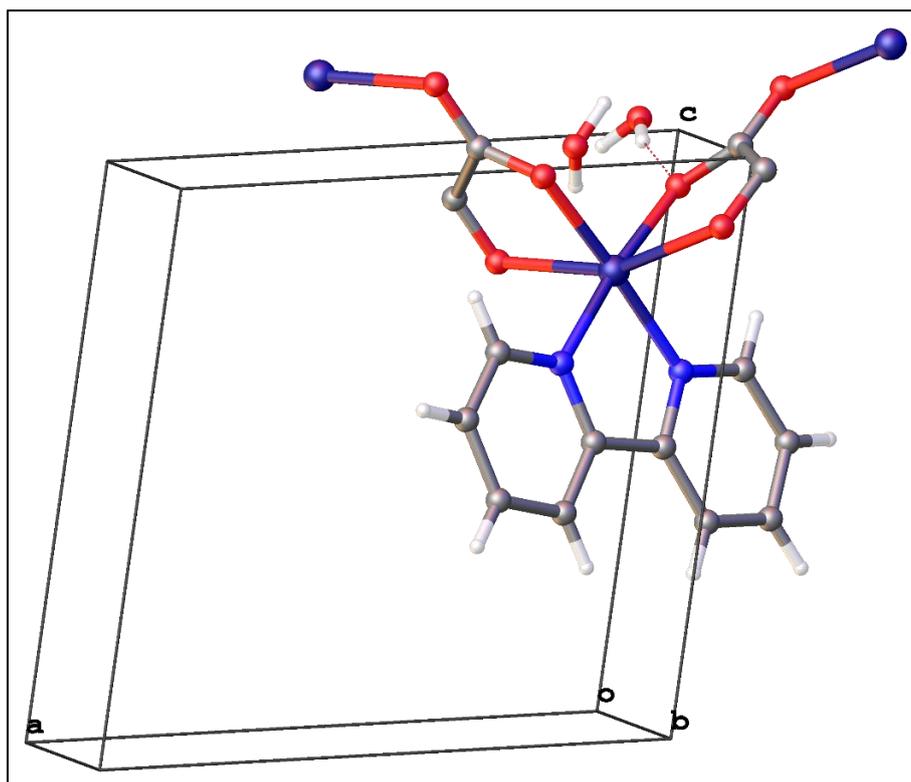


Figura 48. Visión clinográfica de la celda unitaria del complejo de coordinación.

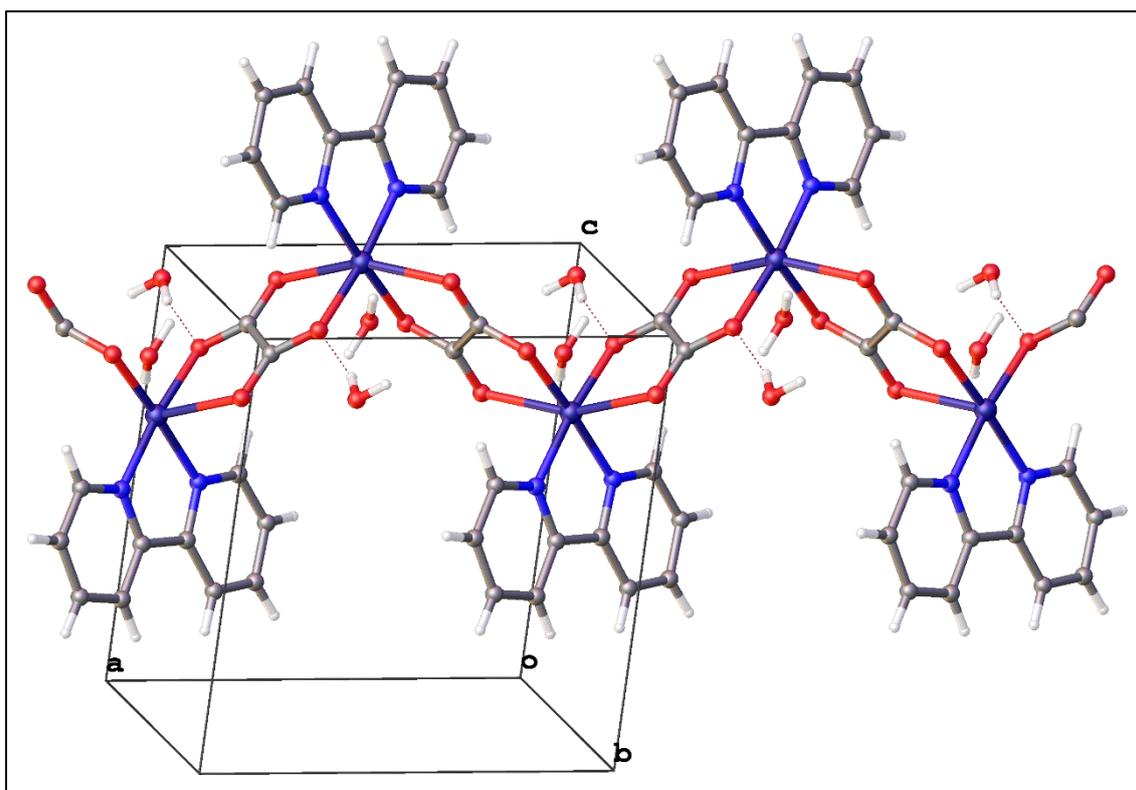


Figura 49. Visión clinográfica de la conexión de los centros metálicos mediante el ligando ácido, que dan lugar a una red en 1D que se extiende a lo largo del eje a.

La conexión entre dos centros metálicos se da a través del ligando ácido, es decir, el carboxilato que al enlazarse forma una red metal-orgánica en 1-D (figura 49), organizada en un sistema cristalino triclinico. La presencia de interacciones supramoleculares, por enlaces de Hidrógeno y apilamiento π entre los anillos aromáticos, confieren estabilidad a esta red.

La distribución espacial de los anillos aromáticos de la 2,2'-Bipiridina en zigzag, debido a la repulsión electrónica de los anillos, generan un centro de inversión a lo largo de la red metal-orgánica, haciendo que la distribución de los átomos de cobre se reparta de igual manera arriba y abajo.

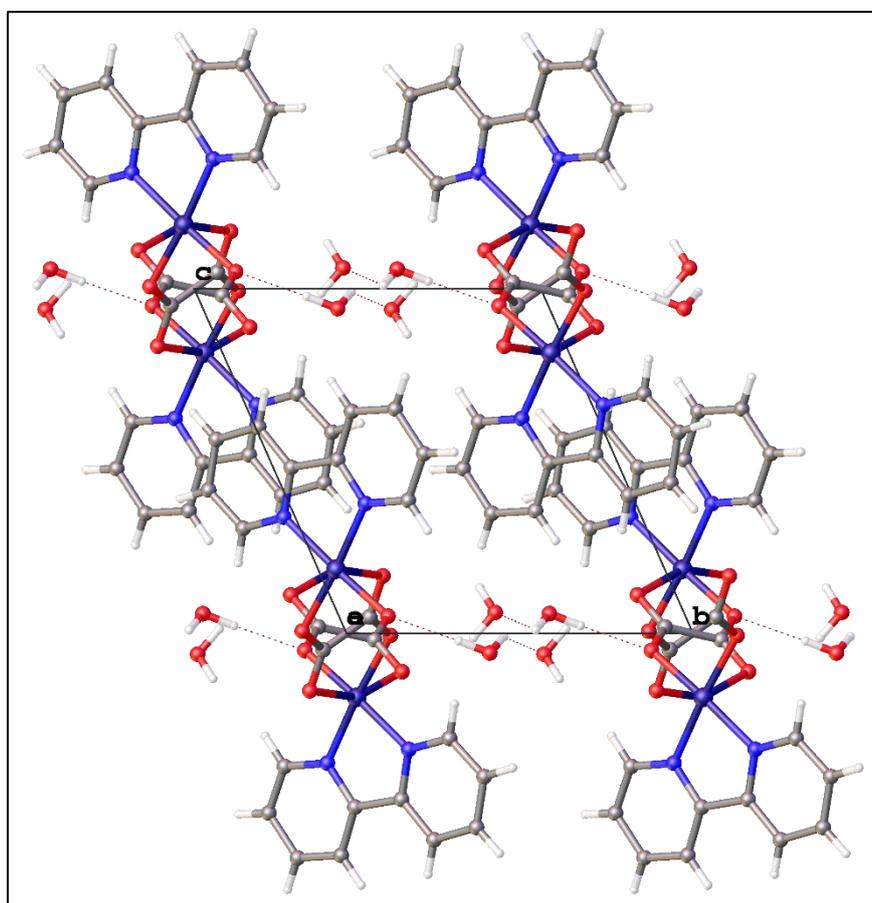


Figura 50. Visión del plano 100 del complejo de coordinación.

En las figuras 50 y 51 se ilustra la formación del pseudo-poro o pseudo-canal supramolecular de la red metal-orgánica. Al extender la proyección en perspectiva de lo que se observa en la figura 50. Este poro, al ser supramolecular, no se evidencia en el análisis de difracción de rayos X de polvos,

pues no existe como tal un enlace covalente que haga que este canal se cierre. Sin embargo, se observan alojadas las aguas zeolíticas formando enlaces de Hidrógeno con los grupos carboxilato enlazados al ion metálico y que salen en la región de temperatura que se espera para este tipo de moléculas según el análisis termogravimétrico, corroborando así la existencia de este pseudo-canal, como puede apreciarse en la figura 51.

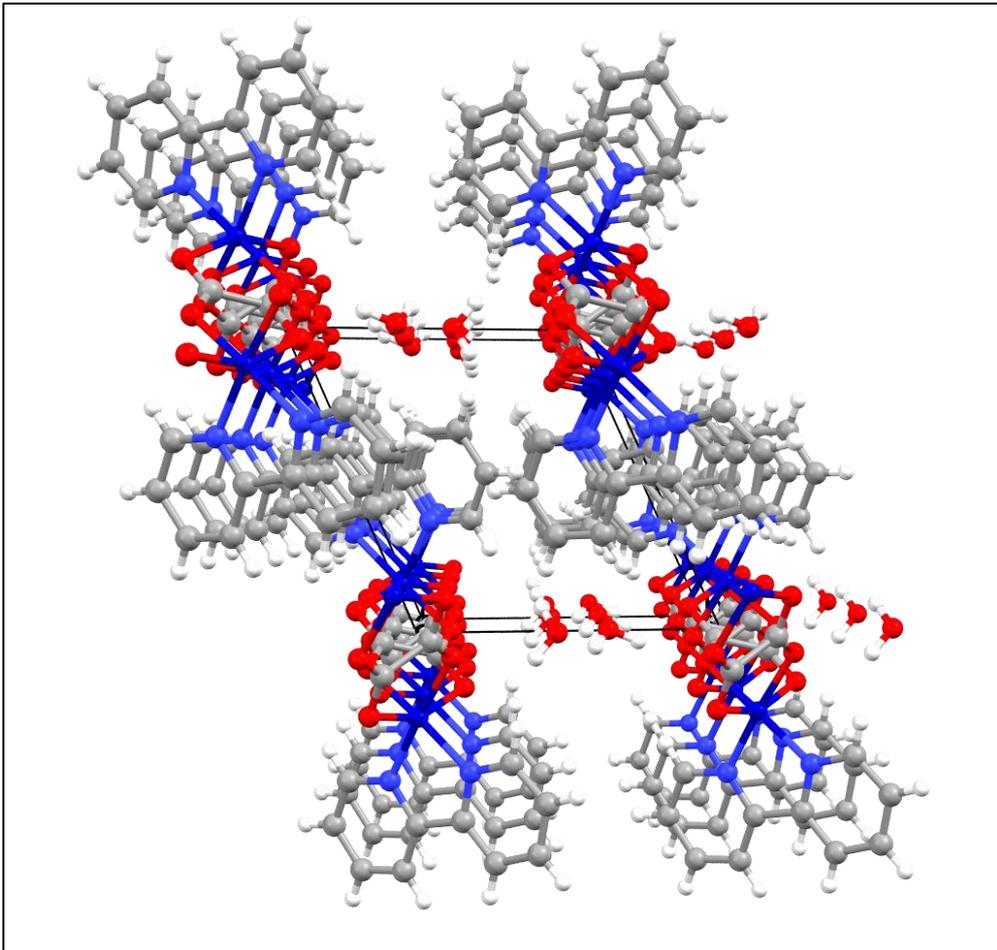


Figura 51. *Visión en perspectiva del pseudo-canal presente en la estructura donde se encuentran ocluidas las aguas zeolíticas.*

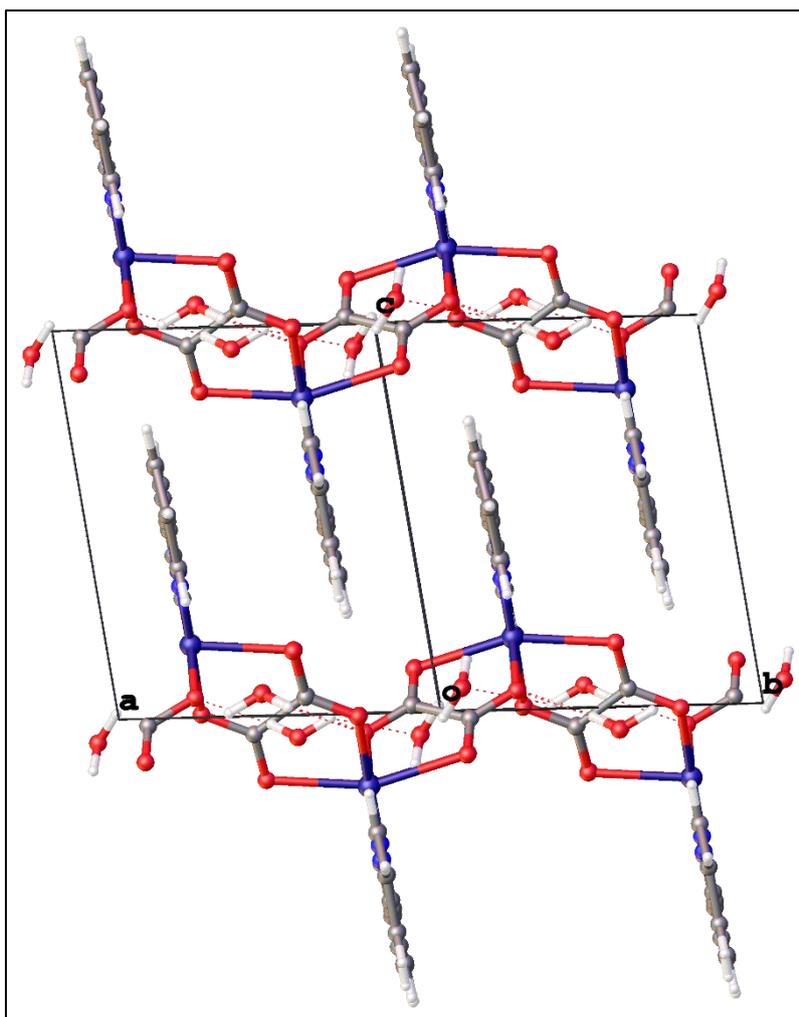


Figura 52. Proyección en el plano 110 del complejo de coordinación.

Como se mencionó anteriormente, esta red se extiende gracias a las interacciones supramoleculares del tipo enlace de Hidrógeno y apilamiento π , como se puede ver claramente en la proyección que se muestra en la figura 52. Este apilamiento π , por ser interacciones de anillos aromáticos, estabilizan la red al unir dos cadenas poliméricas unidimensionales adyacentes. Y, además, el carácter hidrofóbico de estos anillos aromáticos produce que las moléculas de agua se organicen en forma precisa dentro del pseudo-canal lo cual lo convierte en un canal hidrofílico.

7. CONCLUSIONES

- ❖ Se logró sintetizar satisfactoriamente una red metal-orgánica de un metal de transición utilizando ácido oxálico como ligando ácido y 2,2'-Bipiridina como director estructural, obteniéndose así una red en 1-D con presencia de interacciones estabilizantes del tipo enlace de Hidrógeno e interacciones supramoleculares π - π .
- ❖ Se determinaron las mejores condiciones de reacción para los sistemas, con diferentes directores estructurales.
- ❖ Se determinó la presencia y coordinación al metal de los ligandos orgánicos por medio de la espectroscopía infrarroja.
- ❖ Se elucidó la estructura cristalina exacta para el sistema Cu:AO:2,2'-BP en relación molar 1:1:1 (sistema COC 33), encontrándose un sistema cristalino triclinico con parámetros de celda, $a=8,9336$, $b=9,0907$, $c=9,6576$; $\alpha=110,3333^\circ$, $\beta=97,5086^\circ$, $\gamma=105,7711^\circ$, y una geometría octaédrica para el átomo de cobre, conformada por dos átomos de nitrógeno de la base aromática y 4 átomos de oxígeno correspondientes a dos moléculas de oxalato.
- ❖ Se examinó la estabilidad estructural de varios sistemas mediante TGA, se determinaron los rangos de estabilidad y se calcularon las pérdidas de aguas de humedad, zeolíticas y de cristalización de las redes obtenidas.
- ❖ Se logró identificar el efecto en la dimensionalidad debido al cambio de directores estructurales del tipo amina, por medio del análisis de difracción de rayos X de polvos y las diferencias que se observan en estos. Sin embargo, este efecto sólo pudo ser comprobado para un tipo de base por medio del uso de rayos X de monocristal.

8. PERSPECTIVAS

- ❖ Con el desarrollo de este trabajo se logró sintetizar al menos una sustancia nueva, la cual fue caracterizada completamente mediante diversas técnicas y que permiten establecer un precedente para la síntesis de nuevas redes metal-orgánicas. Además, se abre la posibilidad de continuar con la investigación luego de realizar una optimización de síntesis de los nuevos materiales.
- ❖ La medición de la estructura exacta, por medio de difracción de Rayos X de Monocristal, puede complementar la caracterización de los materiales sintetizados. Es este un punto crítico para analizar aspectos de alto interés a nivel cristalográfico, topológico y de diseño molecular para completar un aporte importante al campo de la síntesis supramolecular en condiciones sintéticas convencionales.
- ❖ Debido a las propiedades que puedan tener estos nuevos materiales, se busca a futuro, realizar ensayos de adsorción selectiva de gases de moléculas pequeñas como Hidrógeno y su posterior actividad catalítica. Así como también la medición y exploración de las propiedades magnéticas o luminiscentes que puedan presentar.

9. REFERENCIAS

- [1] T. Wai-Kee, Li; Zhou, Gong-Du; Chungwai Mak, *Advanced Structural Inorganic Chemistry*. 2008.
- [2] B. J. Holliday And C. A. Mirkin, "Strategies For The Construction Of Supramolecular Compounds Through Coordination Chemistry," *Angew. Chemie Int. Ed.*, Vol. 40, No. 11, Pp. 2022–2043, 2001.
- [3] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, And R. K. Feller, "Structural Diversity And Chemical Trends In Hybrid Inorganic–Organic Framework Materials," *Chem. Commun.*, No. 46, Pp. 4780–4795, 2006.
- [4] J. C. G. Bünzli, "Lanthanide Luminescence For Biomedical Analyses And Imaging," *Chem. Rev.*, Vol. 110, No. 5, Pp. 2729–2755, 2010.
- [5] X.-J. Zhang, Y.-H. Xing, Z. Sun, Ji. Han, And Y.-H. Zhang, "A Series Of Two-Dimensional Metal-Organic Framework Based On The Assembly Of Rigid An Flexive Carboxylate-Containing Mixed Ligands With Lanthanide Metal Salts," *Cryst. Growth Des.*, Vol. 10, No. 7, Pp. 2041–2046, 2007.
- [6] B. Yilmaz, N. Trukhan, And U. Müller, "Industrial Outlook On Zeolites And Metal Organic Frameworks," *Chinese J. Catal.*, Vol. 33, No. 1, Pp. 3–10, 2012.
- [7] A. U. Czaja, N. Trukhan, And U. Müller, "Industrial Applications Of Metal–Organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 38, No. 5, P. 1284, 2009.
- [8] S. L. James, "Metal-Organic Frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 32, No. 5, P. 276, 2003.
- [9] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, D. Van Richard P., And J. T. Hupp, "2-40 Metal-Organic Framework Materials As Chemical Sensors.," *Chem. Rev. (Washington, Dc, United States)*, Vol. 112, Pp. 1105–1125, 2012.
- [10] J. Jacob Morris, "Systematic Study Of Ortho-Substituted Alkali Metal Aryloxides Aggregates Highlighted By Their Use In High- Connectivity Networks And Adventitious Water Encapsulation," University Of Notre Dame, 2008.
- [11] Chen, B., Jiang, F., Han, L., Wu, B., Yuan, D., Wu, M., & Hong, M. (2006). A Novel Chiral Framework Constructed Through Three-Fold Interpenetration Of (4,4) Nets Of Ni(II)-Muconate-4,4'-Bipyridine. *Inorganic Chemistry Communications*, 9(4), 371–374. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2006.01.0>
- [12] J. C. M. Acevedo, "Síntesis Y Caracterización De Mallas Moleculares Basadas En Redes De Lantánidos Con Ácidos Carboxílicos Y Aminas

Aromáticas,” 2008.

[13] Wang, Z., Bai, F. Y., Xing, Y. H., Xie, Y., Zeng, X. Q., Ge, M. F., & Niu, S. Y. (2010). Rigid And Flexible Lanthanide Complexes With An Infinite Ln-O-Ln Framework: Synthesis, Structure And Properties. *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*, 20(2), 242–249. <https://doi.org/10.1007/S10904-010-9333-1>

[14] F. T. Espinosa, “Complejos Quirales Derivados De Sales De Lantánidos (Iii) Como Catalizadores Enantioselectivos De La Condensación Nitroaldólica Y Análogas. Tesis Doctoral,” 2008.

[15] E. Franco Colorado, “Exploración En Síntesis De Redes De Coordinación Heteronuclares Con Metales De Transición Y Lantánidos Usando Ácido Itaconico Y 2,2' Bpiridina Por:,” Universidad De Antioquia, 2013.

[16] J. Valencia, “Síntesis Y Caracterización De Cristales De Oxidloruro De Bismuto Por Metodos Hidrotermal Y Solvotermal En Presencia De Diferentes Agentes Estabilizantes,” Pp. 1–113, 2013.

10. ANEXO 1

Tabla 11. Datos cristalográficos para el sistema Cu:AO:2,2'-BP en relación molar 1:1:1.

Identification code	COC 33
Empirical formula	C ₂₄ H ₂₄ N ₄ O ₁₂ Cu ₂
Formula weight	687.55
Temperature/K	297(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.9336(9)
b/Å	9.0907(10)
c/Å	9.6576(10)
α/°	110.3333(15)
β/°	97.5086(15)
γ/°	105.7711(16)
Volume/Å ³	685.38(12)
Z	1
ρ _{calc} g/cm ³	1.666
μ/mm ⁻¹	1.622
F(000)	350.0
Crystal size/mm ³	0.520 × 0.280 × 0.140
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.644 to 55.578
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	5728
Independent reflections	2945 [R _{int} = 0.0146, R _{sigma} = 0.0217]
Data/restraints/parameters	2945/0/197
Goodness-of-fit on F ²	0.941
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.1062
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0390, wR ₂ = 0.1102
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.02/-0.36

11. ANEXO 2

Tabla 12. Coordenadas atómicas fraccionarias para la red metal-orgánica del sistema Cu:AO:2,2'-BP en relación molar 1:1:1.

Átomo	x	y	z	U(eq)
Cu1	2090.4(3)	9480.9(3)	8140.7(2)	31.73(13)
O1	3811(2)	11243(2)	9936.2(18)	38.7(4)
O2	6011.0(18)	11783.1(18)	11665.5(17)	39.3(3)
O3	1044(2)	8582(2)	9502.7(18)	38.4(3)
O4	-519.6(19)	8885(2)	11113.0(18)	40.1(4)
N1	2907(2)	10319(2)	6629(2)	33.1(4)
N2	422(2)	7795(2)	6232(2)	32.9(4)
C1	4230(3)	11637(3)	6951(3)	46.2(5)
C2	4692(3)	12149(3)	5843(3)	54.9(6)
C3	3806(3)	11281(3)	4368(3)	54.1(6)
C4	2432(3)	9897(3)	4007(3)	45.6(5)
C5	2023(2)	9472(3)	5182(2)	33.1(4)
C6	582(2)	8033(3)	4957(2)	34.0(4)
C7	-508(3)	7021(3)	3559(3)	45.1(5)
C8	-1794(3)	5729(3)	3485(3)	52.9(6)
C9	-1943(3)	5470(3)	4782(3)	54.8(6)
C10	-840(3)	6518(3)	6139(3)	44.0(5)
C11	4967(2)	10878(2)	10478(2)	31.4(4)
C12	139(2)	9271(2)	10186(2)	31.5(4)
O2W	3775(5)	14560(4)	10606(8)	190(3)
O1W	1555(4)	6110(4)	10571(3)	87.4(7)

12. ANEXO 3

Tabla 13. Longitudes de enlace para la muestra COC 33

Átomo	Átomo	Longitud/Å		Átomo	Átomo	Longitud/Å
Cu1	O3	1.9808(15)		N2	C6	1.341(3)
Cu1	O1	1.9926(16)		N2	C10	1.348(3)
Cu1	N1	1.9987(17)		C1	C2	1.375(4)
Cu1	N2	2.0111(18)		C2	C3	1.365(4)
Cu1	O4 ¹	2.3127(15)		C3	C4	1.398(4)
Cu1	O2 ²	2.3149(15)		C4	C5	1.381(3)
O1	C11	1.271(3)		C5	C6	1.493(3)
O2	C11	1.229(3)		C6	C7	1.387(3)
O2	Cu1 ²	2.3148(15)		C7	C8	1.375(4)
O3	C12	1.269(2)		C8	C9	1.369(4)
O4	C12	1.231(2)		C9	C10	1.371(4)
O4	Cu1 ¹	2.3127(15)		C11	C11 ²	1.564(4)
N1	C5	1.342(3)		C12	C12 ¹	1.560(4)
N1	C1	1.343(3)				

¹-X,2-Y,2-Z; ²1-X,2-Y,2-Z

13. ANEXO 4

Tabla 14. Ángulos de enlace para la muestra COC 33.

Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°		Átomo	Átomo	Átomo	Ángulo/°
O3	Cu1	O1	90.13(7)		C6	N2	Cu1	115.24(14)
O3	Cu1	N1	173.81(6)		C10	N2	Cu1	126.31(15)
O1	Cu1	N1	94.95(8)		N1	C1	C2	121.8(2)
O3	Cu1	N2	94.20(7)		C3	C2	C1	119.4(2)
O1	Cu1	N2	175.61(6)		C2	C3	C4	119.7(2)
N1	Cu1	N2	80.68(7)		C5	C4	C3	117.8(2)
O3	Cu1	O4 ¹	77.82(6)		N1	C5	C4	122.3(2)
O1	Cu1	O4 ¹	85.77(6)		N1	C5	C6	114.39(17)
N1	Cu1	O4 ¹	99.00(6)		C4	C5	C6	123.3(2)
N2	Cu1	O4 ¹	94.43(7)		N2	C6	C7	122.3(2)
O3	Cu1	O2 ²	90.07(6)		N2	C6	C5	114.14(18)
O1	Cu1	O2 ²	77.50(6)		C7	C6	C5	123.6(2)
N1	Cu1	O2 ²	94.47(6)		C8	C7	C6	118.5(2)
N2	Cu1	O2 ²	103.18(6)		C9	C8	C7	119.2(2)
O4 ¹	Cu1	O2 ²	159.35(6)		C8	C9	C10	120.0(2)
C11	O1	Cu1	118.82(14)		N2	C10	C9	121.6(2)
C11	O2	Cu1 ²	108.25(12)		O2	C11	O1	125.51(19)
C12	O3	Cu1	118.83(13)		O2	C11	C11 ²	118.6(2)
C12	O4	Cu1 ¹	108.40(12)		O1	C11	C11 ²	115.8(2)
C5	N1	C1	118.98(18)		O4	C12	O3	125.23(18)
C5	N1	Cu1	115.48(13)		O4	C12	C12 ¹	118.2(2)
C1	N1	Cu1	125.53(16)		O3	C12	C12 ¹	116.6(2)
C6	N2	C10	118.41(19)					

¹-X,2-Y,2-Z; ²1-X,2-Y,2-Z

14. ANEXO 5

Tabla 15. Coordenadas de los átomos de Hidrógeno en la muestra COC 33

Átomo	x	y	z	U(eq)
H1	4850	12218	7950	55
H2	5601	13080	6096	66
H3	4114	11608	3607	65
H4	1814	9283	3009	55
H7	-373	7212	2690	54
H8	-2552	5041	2566	63
H9	-2791	4583	4743	66
H10	-967	6344	7017	53
H2WA	3356	14431	11316	286
H2WB	3546	13616	9875	286
H1WA	1547	6848	10222	131
H1WB	2056	5505	10100	131

15. ANEXO 6

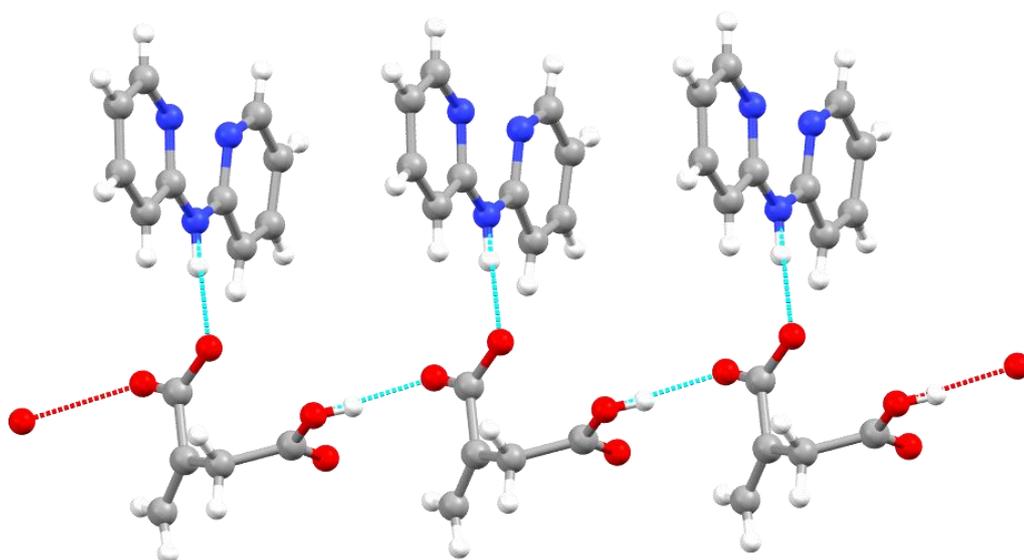


Figura 53. Ilustración de un aducto ácido-base del ácido itacónico y biperidilamina.