

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLÍMEROS DE
COORDINACIÓN BASADOS EN COBRE Y LIGANDOS
ORGANOAZUFRADOS CON PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES.**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**Memoria presentada por Almudena Gallego González para optar al
grado de Doctor en Química por la Universidad Autónoma de Madrid.**

DIRECTORES DE TESIS

Félix Zamora Abanades

Salomé Delgado Gil

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2012

RESUMEN

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

En la presente memoria se recoge el trabajo de investigación realizado para sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades de nuevos polímeros de coordinación basados en los bloques de construcción seleccionados con el fin de obtener materiales con propiedades eléctricas, magnéticas y/o luminiscentes. Con esta finalidad, los bloques de construcción seleccionados han sido los ligandos organoazufrados, 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2) y 2-mercaptopirimidina (pymSH), y distintas sales de cobre, ya que presentan algunas de las características adecuadas para la formación de polímeros con las propiedades deseadas.

Esta memoria se divide en cinco capítulos: introducción, objetivos, discusión de resultados, conclusiones y sección experimental. En el primero y segundo se expone el encuadre y relevancia de esta investigación y se comentan las características y propiedades principales de los polímeros de coordinación. El tercero, discusión de resultados, se divide en cinco subcapítulos, donde los cuatro primeros describen los resultados obtenidos con los ligandos mencionados y las sales de cobre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuBr_2 , CuI y CuY_2 ($\text{Y}=\text{BF}_4$, ClO_4); y en el último se inicia un nuevo frente de investigación extendiendo la síntesis haciendo uso de sales de níquel. En el capítulo cuatro se resumen las conclusiones de este trabajo, y en el cinco se describe la síntesis y caracterización estructural de los compuestos obtenidos.

PUBLICACIONES

Electrical conductive and Luminescent Coordination Polymers. Versatility of the Solvothermal Reactions between Copper and Sulfur-Pyrimidine Ligands.

Almudena Gallego, Oscar Castillo, Carlos Gómez-García, Félix Zamora y Salomé Delgado.

Inorganic Chemistry, 51, 718-727 (2012)

Unexpected multiple bond cleavage and rearrangement of organosulfide ligands in the presence of Cu(II) assisted by solvothermal and solvothermal-microwave conditions.

Salomé Delgado, Almudena Gallego, Oscar Castillo y Félix Zamora.

Dalton Trans., 40, 847-852 (2011)

Solvent-induced Delamination of a Multifunctional Two Dimensional Coordination Polymer

Almudena Gallego, Cristina Hermosa, Oscar Castillo, Isadora Berlanga, Carlos Gómez-García, Eva Mateo, Jose I. Martínez, Fernando Flores, Cristina Gómez-Navarro, Julio Gómez-Herrero, Salomé Delgado y Félix Zamora.

Enviado a Nano Letters

Effects of Solvent in diffusion synthesis of Coordination Polymers based on Copper and 2,2'-dipyrimidine disulfide Ligand.

Almudena Gallego, Oscar Castillo, Carlos Gómez-García, Félix Zamora y Salomé Delgado.

En preparación.

Two new isoestructural Coordination Polymers with Electrical conductive and Luminescence properties.

Almudena Gallego, Oscar Castillo, Carlos Gómez, Félix Zamora y Salomé Delgado.

En preparación.

Magnetic properties of six new Coordination Compounds based on Niquel and Organosulfur ligands.

Almudena Gallego, Oscar Castillo, Félix Zamora y Salomé Delgado.

En preparación.

OTRAS PUBLICACIONES (COLABORACIONES)

MMX Chains and Molecular Species Containing $Rh_{2^{n+}}$ ($n = 4, 5$ and 6). Units: Electrical Conductivity in Crystal Phase of MMX Polymers.

Pilar Amo-Ochoa, Reyes Jiménez-Aparicio, M. Rosario Torres, Francisco A. Urbanos, Almudena Gallego, Carlos J. Gómez-García.

Eur. J. Inorg. Chem, 4924-4932 (2010)

Structure and Properties of One-dimensional Heterobimetallic Polymers Containing Dicyanoaurate and Dirhodium(II) Fragments,

Pilar Amo-Ochoa, Salomé Delgado, Almudena Gallego, Carlos J. Gómez-García, Reyes Jiménez-Aparicio, Gonzalo Martínez, Josefina Perles y M. Rosario Torres.

Inorganic Chemistry (aceptado)

Electrical Behavior of Heterobimetallic MM'X-Chain Polymers $PtM(EtCS_2)_4I$ ($M=Ni, Pd$)

Gonzalo Givaja, Oscar Castillo, Eva Mateo, Almudena Gallego, Carlos J. Gómez-García, Arrigo Calzolari, Rosa di Felice y Félix Zamora.

Eur. J. Inorg. Chem, (enviado)

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Química Supramolecular.....	11
1.2. Polímeros de coordinación.....	12
1.2.1. Definición y características.....	13
1.2.2. Ingeniería cristalina.....	13
1.2.3. Métodos de síntesis.....	20
1.2.4. Propiedades y aplicaciones.....	28
1.2.4.1. Propiedades magnéticas.....	30
1.2.4.2. Porosidad.....	33
1.2.4.3. Propiedades ópticas.....	38
1.2.4.4. Ferroelectricidad.....	41
1.2.4.5. Propiedades eléctricas.....	44
1.2.4.6. Nanomateriales.....	52
2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS.	
2.1. Selección de los bloques de construcción.....	57
1.2.5.1. Ligandos organoazufrados como BC.....	57
1.2.5.2. Selección del bloque metálico.....	60
2.2. OBJETIVOS.....	63
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	
3.1. Reacciones entre CuCl_2 y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.....	65
3.1.1. Difusión	
3.1.1.1. Introducción.....	65
3.1.1.2. Síntesis y reactividad.....	66

3.1.1.3. Estudio de las propiedades porosas.....	74
3.1.1.4. Propiedades físicas.....	81
3.1.1.4.1. Propiedades eléctricas.....	81
3.1.1.4.2. Propiedades ópticas.....	86
3.1.1.4.3. Propiedades magnéticas.....	88
3.1.1.4.4. Estudios de preparación de nanomateriales.....	91
3.1.2. Técnicas solvotermales.....	93
3.1.2.1. Introducción.....	93
3.1.2.2. Síntesis y reactividad.....	94
3.1.2.3. Propiedades físicas.....	108
3.1.2.3.1. Propiedades eléctricas.....	108
3.1.2.3.2. Propiedades ópticas.....	109
3.1.2.3.3. Propiedades magnéticas.....	111
3.2. Reacciones entre CuBr_2 y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'- dipirimidindisulfuro.....	115
3.2.1. Introducción.....	115
3.2.2. Síntesis y reactividad.....	116
3.2.3. Propiedades físicas.....	130
3.2.3.1. Propiedades eléctricas.....	130
3.2.3.2. Propiedades ópticas.....	133
3.2.3.3. Propiedades magnéticas.....	137
3.2.3.4. Estudio del comportamiento ferroeléctrico.....	141
3.3. Reacciones entre CuI y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'- dipirimidindisulfuro.....	145
3.3.1. Introducción.....	145

3.3.2. Síntesis y reactividad.....	146
3.3.3. Propiedades físicas.....	158
3.3.3.1. Propiedades eléctricas.....	158
3.3.3.2. Propiedades ópticas.....	160
3.4. Reacciones entre sales voluminosas de cobre y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.....	163
3.4.1. Introducción.....	163
3.4.2. Síntesis y reactividad.....	164
3.4.3. Propiedades físicas.....	168
3.4.3.1. Propiedades ópticas.....	168
3.4.3.2. Propiedades eléctricas.....	169
3.4.3.3. Estabilidad térmica.....	171
3.5. Reacciones entre NiX ₂ (X = Cl, Br) y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.....	173
3.5.1. Introducción.....	173
3.5.2. Síntesis y reactividad.....	174
3.5.3. Propiedades físicas. Magnetismo.....	182
4. CONCLUSIONES.....	189
5. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	193
5.1. Materiales.....	193
5.2. Síntesis.....	193
5.3. Difracción de rayos-X.....	206
5.4. Métodos utilizados.....	24
BIBLIOGRAFÍA.....	247

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química supramolecular

La química supramolecular tiene su origen en el autoensamblaje espontáneo de moléculas que se reconocen unas a otras mediante distintos tipos de interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas..., y que puede dar lugar a estructuras de mayor complejidad con propiedades no existentes en los componentes individuales. Fue definida por el Prof. J.M. Lehn como “la química más allá de las moléculas”^[1]. Juega un papel esencial en el campo de la Biología. Así, mediante el uso adecuado de unos pocos bloques de construcción, las cadenas de ácidos nucleicos pueden almacenar gran cantidad de información que puede ser leída, copiada y almacenada. Por otra parte, una gran variedad de moléculas pueden ser reconocidas por proteínas mediante reconocimiento supramolecular.

Las características generales son:

(i) El reconocimiento molecular y el autoensamblaje de los bloques de construcción, que consiste en la unión selectiva de los mismos.

(ii) La autoorganización, que es un proceso de atracción y repulsión en el que la organización interna de un sistema, normalmente un sistema abierto, aumenta en complejidad sin necesidad de ser dirigido por ninguna fuerza externa.

(iii) La reversibilidad y la formación de estructuras dinámicas^[2-3], debido a la labilidad y reversibilidad de las interacciones no covalentes que conectan sus componentes moleculares o bloques de construcción.

Un nuevo aspecto de la química supramolecular es la química combinatoria dinámica^[4] que consiste en generar una librería dinámica, *in situ*, resultante de todas las combinaciones posibles de los fragmentos de los constituyentes. Los receptores favorecen la expresión de los constituyentes que se unen a ellos de la forma más estable (selección termodinámica) o de la forma más rápida (selección cinética)^[3].

La principal diferencia entre la química combinatoria dinámica y la tradicional es que la interacción que une los bloques de construcción en la química combinatoria dinámica es reversible. Hay un continuo intercambio de

bloques de construcción entre los diferentes miembros de la librería combinatoria dinámica y así la composición de dicha librería se rige por aspectos termodinámicos más que cinéticos^[5]. Una librería de compuestos, por tanto, es capaz de responder a estímulos externos. Específicamente, el proceso selectivo de reconocimiento molecular para un miembro de la librería lo estabilizará, induciendo con ello un desplazamiento del equilibrio hacia la formación de esta especie (figura 1.1).

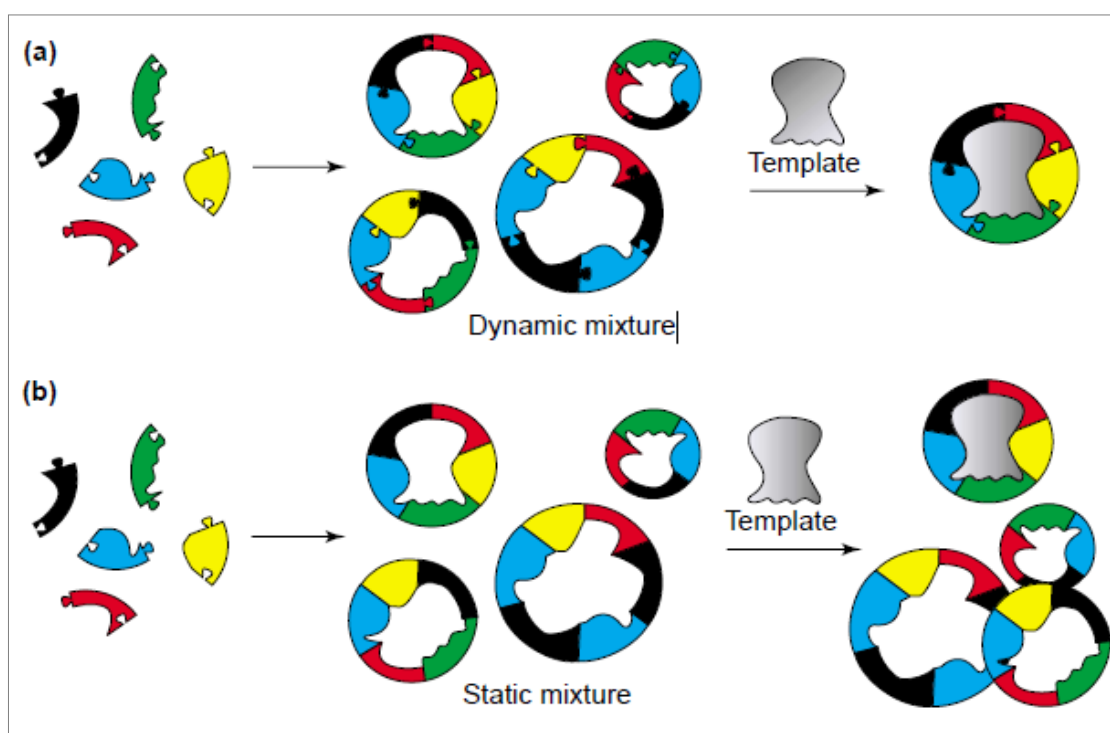


Figura 1.1. Esquema representativo de (a) la química combinatoria dinámica frente a (b) la química combinatoria tradicional. Imagen extraída de ref. ^[5].

1.2. Polímeros de coordinación.

Los polímeros de coordinación son supramoléculas cuyos bloques de construcción se conectan a través de enlaces de coordinación. Representan una nueva y activa área de la química de coordinación debido a sus características y potenciales aplicaciones.

1.2.1. Definición y características.

Los polímeros de coordinación son sistemas infinitos formados por la unión de dos bloques: las entidades metálicas (iones o fragmentos metálicos) y los ligandos puente, que se encuentran unidos a través de enlaces de coordinación. Estas entidades elementales se denominan bloques de construcción.

En la literatura se encuentran diferentes definiciones para los polímeros de coordinación (PC), siendo la más amplia aquella que considera que un PC se forma conectando los bloques de construcción metálicos por ligandos puente, ya sean estos orgánicos o inorgánicos^[6]. Sin embargo, algunos autores limitan este término sólo a aquellos sistemas cuyas entidades metálicas están unidas entre sí a través de ligandos orgánicos y consideran materiales híbridos orgánicos-inorgánicos a aquellos polímeros formados por centros metálicos con ligandos orgánicos conectados entre sí a través de ligandos inorgánicos^[7]. Esta diferenciación viene justificada de alguna manera sobre la base de las propiedades encontradas entre ambos tipos de polímeros. Sin embargo también podemos encontrar propiedades muy dispares en polímeros de un mismo tipo. Por tanto, a lo largo de este trabajo, se utilizará el término polímero de coordinación dentro de la definición más amplia del mismo^[8].

El enlace de coordinación consiste en la donación de un par de electrones libres del ligando (base de Lewis) a un catión metálico (ácido de Lewis) y atracciones electrostáticas entre la carga positiva del ion metálico y la carga o polarización negativa del átomo dador del ligando^[9]. La energía de estas interacciones suele ser mayor que la energía de otras interacciones débiles, como enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, pero menor que un enlace covalente, lo que da lugar a la formación de estructuras robustas y dinámicas formadas por el autoreconocimiento y autoensamblaje de sus bloques de construcción. El análisis de estas estructuras y el diseño racional de las mismas se conoce como **ingeniería cristalina**.

1.2.2. Ingeniería cristalina.

Es un área multidisciplinar que se ocupa de la obtención de estructuras cristalinas de especies orgánicas y metalo-orgánicas, usando principios de diseño que derivan del entendimiento de las interacciones intermoleculares que prevalecen en los sólidos moleculares^[10].

De forma ideal, un cristal debería ser diseñado para una función específica ya sea centrada en la reactividad química, en propiedades ópticas, magnéticas o electrónicas, o incluso en la capacidad de absorber moléculas pequeñas. La ingeniería cristalina trata de entender y controlar las fuerzas que dirigen el autoensamblaje de los bloques de construcción y, por lo tanto, la estructura cristalina de los compuestos formados. Este control sobre el proceso de autoensamblaje para obtener una estructura supramolecular predeterminada, es un factor clave para poder explotarlos como materiales funcionales, y si bien no se puede decir que este objetivo haya sido totalmente logrado, ya que generalmente el proceso de autoensamblaje tiene lugar de manera espontánea, empiezan a aparecer ejemplos donde se han obtenido compuestos con una estructura predeterminada^[11].

En 1989, Desiraju ya definió la ingeniería cristalina como “el conocimiento de las interacciones moleculares en el contexto del empaquetamiento del cristal y la utilización de dicho conocimiento en el diseño de nuevos sólidos con las propiedades físicas y químicas deseadas”^[12]. Actualmente, continua definiéndose dentro de los mismos parámetros^[13]. Podría resumirse como el diseño racional de sólidos funcionales y podría dividirse en tres actividades principales:

- El estudio de las interacciones intermoleculares.
- El estudio del empaquetamiento en el contexto de dichas interacciones con el objetivo de diseñar una estrategia para la construcción del cristal.
- La medida de las propiedades del cristal.

Estos estudios hacen posible el diseño de los polímeros de coordinación en base a la arquitectura y/o a las propiedades deseadas para los mismos, a través de la correcta elección de los bloques de construcción. Su arquitectura se define por la capacidad de coordinación de los centros metálicos y los ligandos, dependiendo principalmente del modo de coordinación del ligando y del índice y la geometría de coordinación del metal.

Sin embargo, estas capacidades también están influenciadas por ciertas propiedades como el tamaño, la dureza y la configuración electrónica de los iones metálicos, así como por la naturaleza del enlace, la capacidad dadora-aceptora, geometría, tamaño y rigidez de los ligandos. Todas estas variables han conducido, a través de la correcta selección de los bloques de construcción, a la síntesis de una amplia variedad de arquitecturas mono-, bi- y tridimensionales.

Basándose en una concepción modular de las estructuras cristalinas, donde los centros metálicos son los *nodos* de la red, que presentan una geometría preferente, y los ligandos puente son los *conectores* que unen dichos *nodos*, el diseño de los sólidos se simplifica enormemente. Así, por ejemplo, podemos obtener polímeros de coordinación monodimensionales partiendo de un ligando bidentado plano formando un ángulo de 180° entre los átomos dadores (por ejemplo la piracina) y de un metal con índice de coordinación dos y geometría lineal (como Ag^+)^[14] (figura 1.2).

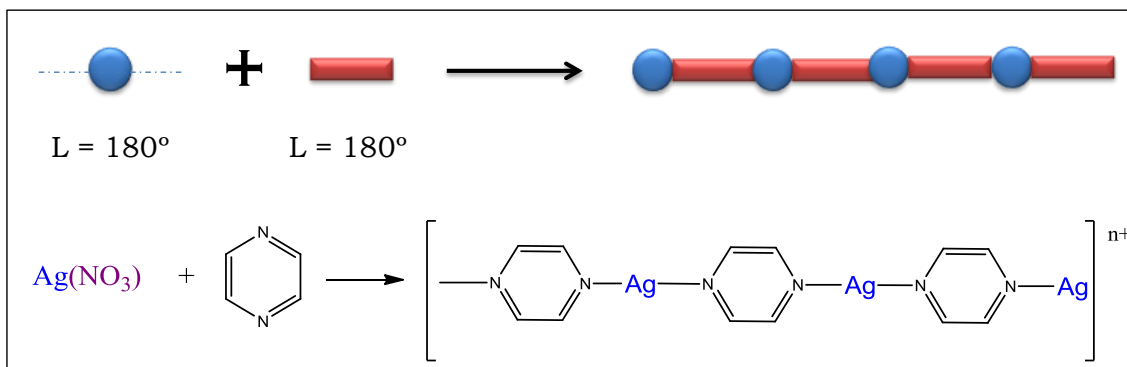


Figura 1.2. Esquema y ejemplo^[14] de la formación de un polímero de coordinación 1D a partir de los bloques de construcción seleccionados (ángulos de coordinación de 180°).

Sin embargo, partiendo de un ligando tridentado plano cuyos átomos dadores se encuentran a 120° (ej: 1,3,5-tricianobenceno) y de un metal con índice de coordinación tres y geometría trigonal plana (ej: Ag^+), obtendremos un polímero bidimensional con estructura tipo panel (figura 1.3).

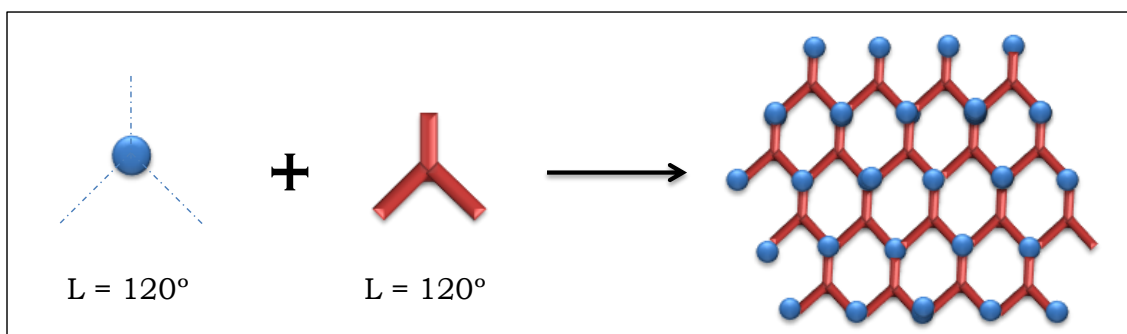


Figura 1.3. Esquema de la formación de un polímero de coordinación 2D con estructura en panel.

Por último, una buena estrategia para obtener un polímero de coordinación 3D sería partir de un ligando bidentado plano formando un ángulo de 180° (ej: 4,4'-bipiridina) entre los átomos dadores y de un metal con geometría octaédrica (Ni, Co)^[15] (figura 1.4).

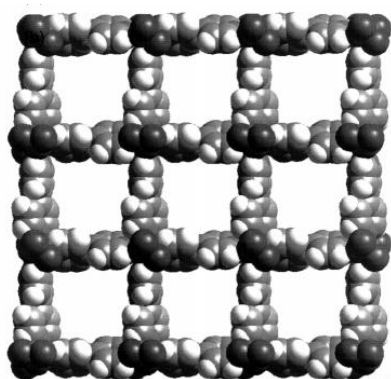


Figura 1.4. Red cuadrada 3D del compuesto $[\text{Ni}(\text{4,4}'\text{-bipy})_2(\text{NO}_3)_2]_n$

La estructura 3D cristalina de estos compuestos pueden generar cavidades dando lugar a materiales porosos, cristalinos y robustos, que pueden capturar moléculas en su interior, a los cuales se les suele denominar MOFs (“Metal-Organic Frameworks”) o PCPs (“Porous Coordination Polymers”).

La aplicación de esta estrategia, aparentemente tan sencilla, implica conocer las geometrías de coordinación más habituales de los diferentes iones metálicos (figura 1.5) y los modos de coordinación preferentes de los ligandos.

Nº de coordinación 2		$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}$
Nº de coordinación 3		$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}$
Nº de coordinación 4		$\text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$
Nº de coordinación 5	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <i>BPT</i> </div> <div style="text-align: center;"> <i>PC</i> </div> </div>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Rh}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{V}^{4+},$
Nº de coordinación 6	 <i>Oh</i>	$\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Ni}^{3+}, \text{Pd}^{4+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Rh}^+, \text{Rh}^{3+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Ir}^{4+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ru}^{2+}, \text{Ru}^{3+}, \text{Ru}^{4+}, \text{Os}^{2+}, \text{Os}^{3+}, \text{Os}^{4+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Re}^{2+}, \text{Re}^{3+}, \text{Re}^{4+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{2+}, \text{V}^{3+}, \text{V}^{4+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{4+},$

Figura 1.5. Esquema de las distintas geometrías de coordinación más habituales de los diferentes iones metálicos de transición.

Sin embargo, la arquitectura de los polímeros de coordinación depende, no solo de un criterio geométrico, sino también está influenciada por criterios químicos, más difíciles de predecir, en los que intervienen los distintos modos de coordinación del ligando, y de la estabilidad cinética y termodinámica del compuesto final. Por ejemplo, el ligando bis(piridinurea) puede presentar conformación lineal o trigonal, dando lugar a muy distintas estructuras en función de la sal metálica utilizada. Así, la reacción con $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, CdCl_2 , CdSO_4 o CuSO_4 da lugar, bajo las mismas condiciones de reacción, a una estructura 1D en zigzag, una red 2D ondulada, una red 2D por interpenetración de cadenas o una estructura tipo diamante interpenetrada, respectivamente^[16] (figura 1.6).

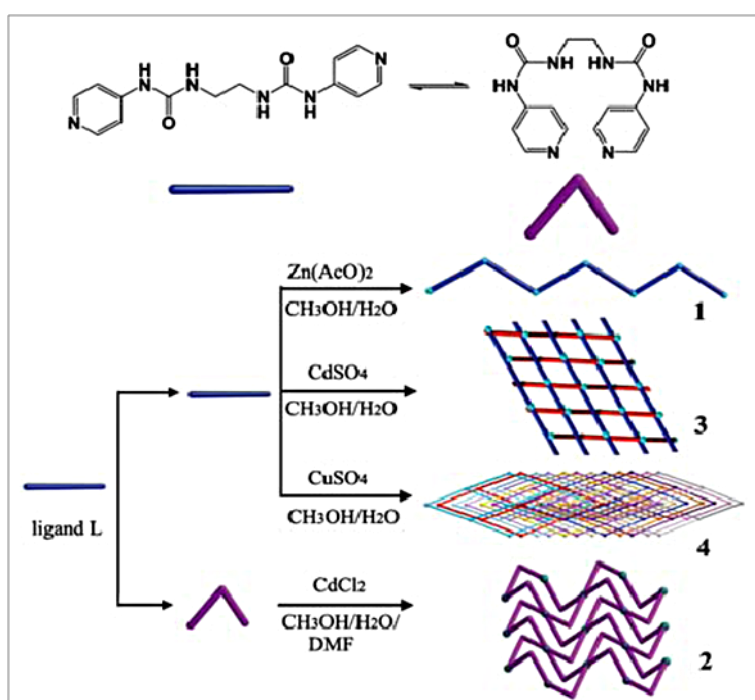


Figura 1.6. Ilustración de los distintos compuestos que se obtienen en función de la conformación del ligando bis(piridinurea) y de la sal metálica seleccionada. Imagen extraída de ref. [16]

Además existen otros factores que pueden influir en la arquitectura final del compuesto, como son el método de síntesis, los contraiones o el disolvente utilizado, lo que dificulta aún más el control sobre el diseño de los polímeros. Se ha estudiado extensamente la influencia que sobre la estructura final tiene el empleo de diferentes sales metálicas. Por ejemplo, la reacción entre la etilendiaminatetrapropionitrilo y las sales AgNO_3 , $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ o AgClO_4 conduce a la formación de una cadena monodimensional, una red bidimensional o una estructura tipo caja, respectivamente^[17] (figura 1.7).

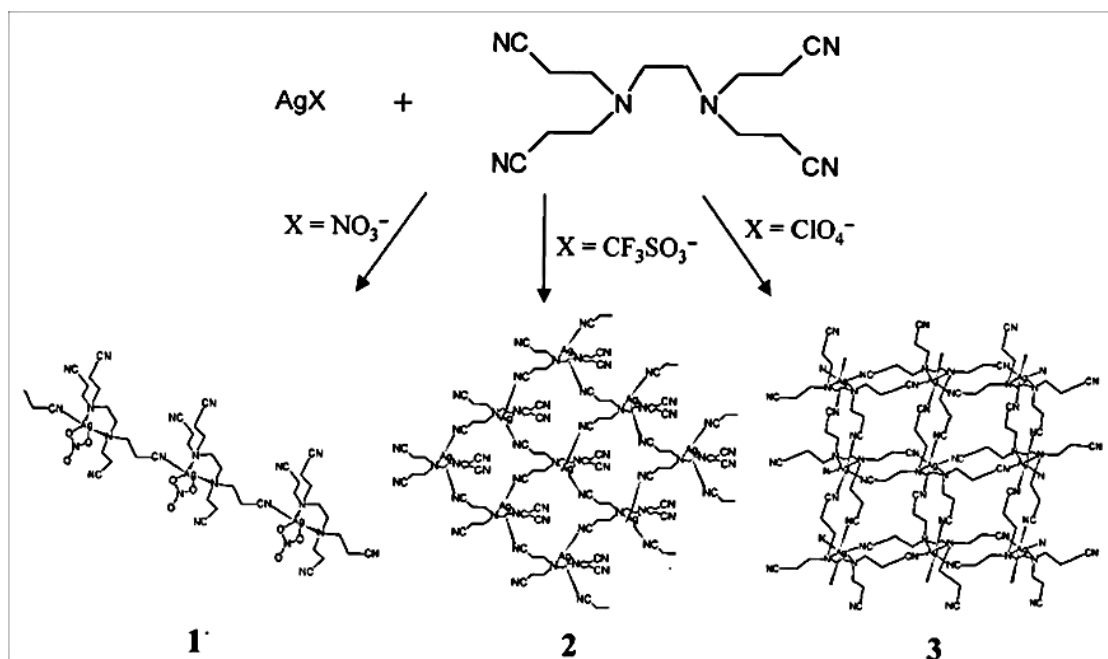


Figura 1.7. Ilustración de los distintos compuestos mono-(1), bi-(2) y tridimensionales (3) que se obtienen en función del contraión utilizado al tratar el ligando etilendiaminatetrapropionitrilo y distintas sales de plata(I). Imagen extraída de ref. ^[17]

Los disolventes presentes en la síntesis de polímeros de coordinación pueden co-cristalizar con el compuesto, aumentar el número de posibles interacciones débiles en el empaquetamiento, coordinarse a la estructura^[18] y/o alojarse en los huecos, modificando las propiedades de los enlaces, el tamaño de los poros y la arquitectura final del compuesto^[19].

En muchos casos, el papel de los disolventes como agentes directores en los sistemas supramoleculares de coordinación, se puede atribuir a una razón específica y podría explicarse como una sinergia de muchos factores que en conjunto pueden afectar a los procesos de ensamblaje.

Por ejemplo, Wang *et al.*^[20] prepararon tres polímeros de coordinación con la fórmula general $\{[Co(bpg)(N_3)_2] \cdot D_x\}_n$ [D=molécula de disolvente: ninguna en el primer compuesto, DMSO en el segundo ($X=1$) y DMF en el tercero ($X=4/3$)], haciendo reaccionar Co(II), azida y el ligando meso-a,b-bi(4-piridil)glicol (bpg) en las mezclas de disolventes MeOH-H₂O, DMSO-H₂O y DMF-H₂O, respectivamente. Todas las estructuras presentan láminas de $[Co(N_3)_2]_n$ con distinta arquitectura (figura 1.8), provocado por el efecto del disolvente.

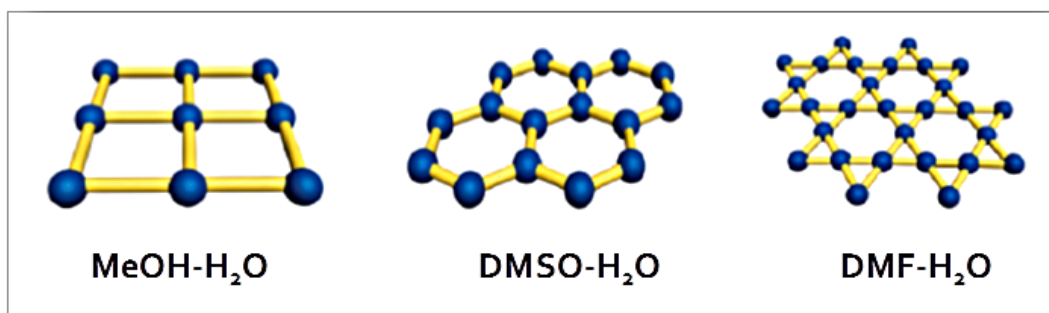


Figura 1.8. Ilustración esquemática mostrando los diferentes patrones de las capas $[\text{Co}(\text{N}_3)_2]_n$ en el compuesto $\{[\text{Co}(\text{bpg})(\text{N}_3)_2]\text{D}_x\}_n$ sintetizado en distintas mezclas de disolventes. Imagen extraída de ref. [20].

Además del diseño de la arquitectura, podemos tratar de incorporar propiedades funcionales a los polímeros de coordinación seleccionando como bloques de construcción determinados centros metálicos y ligandos, que puedan presentar las propiedades deseadas^[7]. En la figura 1.9 se muestran algunos ejemplos de ligandos encontrados frecuentemente en estudios de polímeros de coordinación, y las propiedades que presentan.

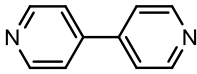

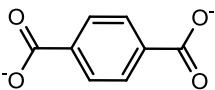
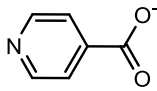
<u>Compuesto</u>	<u>Propiedades</u>
 4,4'-bipiridina	Catálisis, quiralidad, conductividad, luminiscencia, magnetismo, óptica no lineal, porosidad.
 Piracina	Conductividad, magnetismo, porosidad.
 Tereftalato	Quiralidad, luminiscencia, magnetismo, porosidad.
 Isonicotinato	Luminiscencia, óptica no lineal, porosidad.

Figura 1.9. Ligandos de uso común y algunas de las propiedades que pueden conferir al polímero de coordinación.

1.2.3. Métodos de síntesis.

Uno de los retos de este campo de investigación es la obtención de monocristales adecuados, dado que estos materiales permiten realizar un análisis cristalográfico detallado y, por lo tanto determinar la estructura del compuesto formado. A diferencia de las especies moleculares, la mayoría de los polímeros de coordinación son insolubles una vez sintetizados y, por lo tanto, la recristalización no es típicamente una opción^[21]. Generalmente, los cristales se deben obtener directamente en el proceso de síntesis dada la baja solubilidad de los polímeros de coordinación. En la literatura podemos encontrar desde métodos convencionales a temperatura ambiente, como la difusión, o calentando, como la síntesis solvotermal, a métodos utilizados más recientemente en la obtención de este tipo de compuestos como la síntesis solvotermal asistida por microondas, métodos electroquímicos, mecanoquímicos y ultrasonidos^[22] (figura 1.10).



Figura 1.10. Resumen de algunos métodos de síntesis de polímeros de coordinación. Imagen extraída de ref. ^[22]

A partir de la misma mezcla de reacción, estos métodos pueden conducir a la obtención de productos distintos o a los mismos productos pero afectando a parámetros tales como el tiempo de reacción, el rendimiento y/o el tamaño y morfología de los cristales.

1) Métodos de saturación o síntesis directa.

Consisten en la formación de los productos a partir de una mezcla de los distintos reactivos, debido al reconocimiento molecular. Para la obtención de cristales son necesarias ciertas condiciones, como por ejemplo soluciones saturadas que se obtengan por la evaporación lenta del disolvente o el enfriamiento lento de la disolución.

2) Métodos de difusión.

Son los métodos ideales para la obtención de monocristales adecuados para el análisis por difracción de rayos-X, especialmente cuando los productos son muy poco solubles^[23].

Hay muchas técnicas de síntesis por difusión; todas ellas están basadas en la difusión lenta de las especies a través de una interfase (figura 1.11). La síntesis clásica por difusión se basa en preparar dos disoluciones de los reactivos y ponerlas en contacto muy lentamente evitando que se mezclen rápidamente las especies. Al cabo de un tiempo, por difusión lenta de las mismas y muchas veces por concentración lenta del disolvente, se obtienen cristales.

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

Estas técnicas de síntesis son útiles cuando los reactivos son muy solubles. En caso contrario es necesario utilizar distintas modificaciones, como difusión en tubo en forma de H ^[24] o en forma de U , difusión en gel^[25-26] o añadir muy lentamente el disolvente sobre un recipiente donde los reactivos están colocados en dos posiciones extremas del mismo. Li *et al.*^[23] utilizaron esta técnica obteniendo cristales de cinco polímeros de coordinación de Cu(I), los cuales son difíciles de conseguir por otros métodos de síntesis, debido a la rápida velocidad de precipitación que suelen presentar este tipo de compuestos.

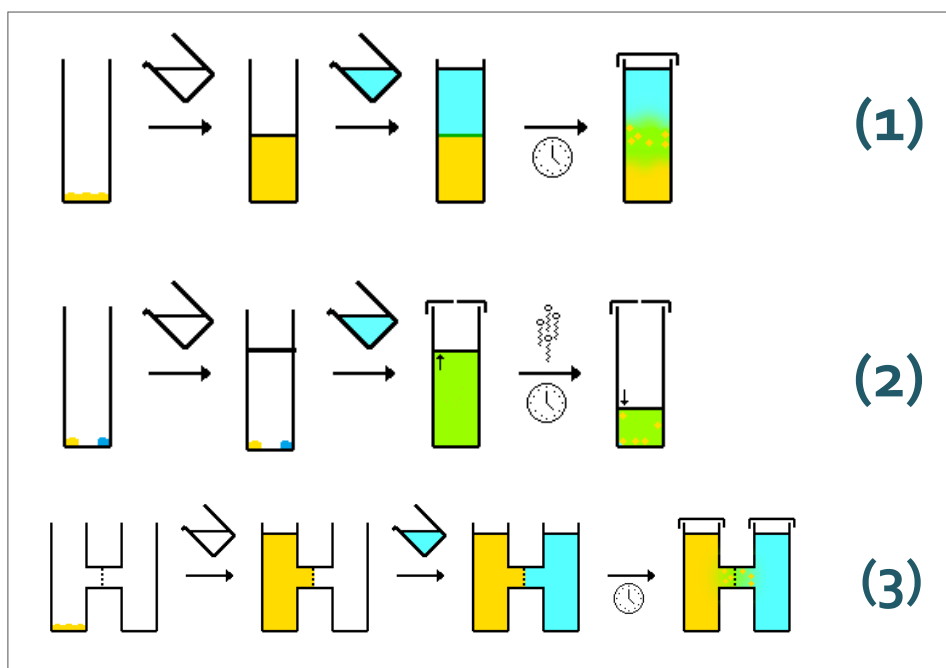


Figura 1.11. Ilustración esquemática de distintos tipos de síntesis por difusión: (1) difusión clásica, (2) difusión de reactivos no o muy poco solubles y concentración lenta y (3) difusión en tubo en forma de H.

3) Métodos hidro(solvo)termales.

Originalmente se utilizaron para la síntesis de zeolitas^[27]. La reacción se lleva a cabo en reactores cerrados, normalmente bajo la presión autógena del disolvente, por encima de la temperatura de ebullición del mismo^[28] (figura 1.12). Las condiciones utilizadas en este tipo de síntesis suelen ser altas temperaturas (> 90°C) y tiempos largos de reacción (24 horas-días).

Bajo estas condiciones, la solubilidad de los reactivos y productos aumenta y se favorece la difusión y el crecimiento de los cristales a partir de la disolución. Esto último también puede estar muy influenciado por la velocidad de enfriamiento del sistema al final de la reacción. Con este método se pueden obtener compuestos que no conseguiríamos utilizando técnicas convencionales como saturación, difusión, reacciones de reflujo...^[29-30]

Además, en las condiciones hidro-(solvo-)termales, es posible que tengan lugar procesos *in situ* tales como reacciones de oxidación, deshidratación, hidroxilación, hidrólisis, sustitución y polimerización que en ocasiones pueden dar lugar a la formación de nuevos ligandos capaces de coordinarse a iones metálicos originando nuevos compuestos de coordinación no accesibles por otros métodos^[31].

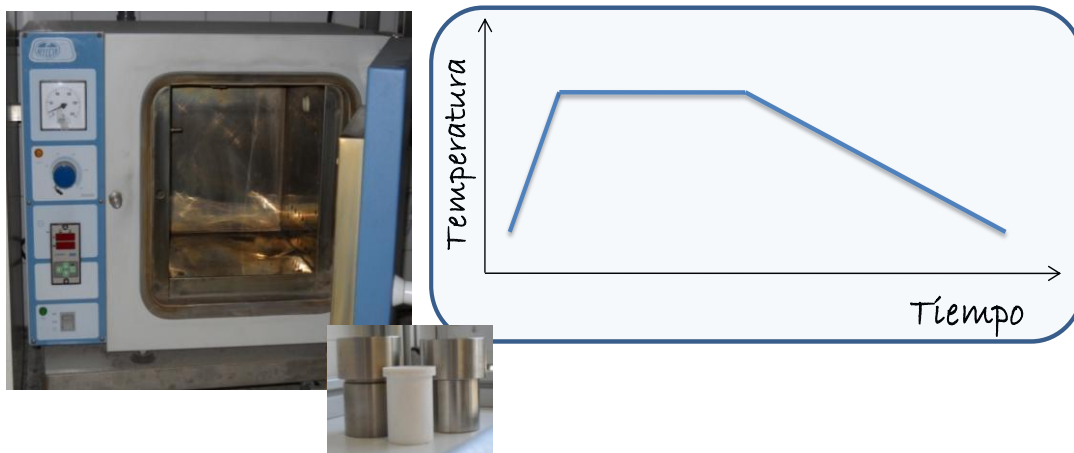


Figura 1.12. A la izquierda, una fotografía del sistema y los reactores utilizados para llevar a cabo las síntesis solvotermales. A la derecha un esquema de una posible rampa de temperaturas para la síntesis solvotermal.

Esta posibilidad de formación de nuevos ligandos a través de reacciones *in situ* tiene gran interés tanto en química orgánica como en química de coordinación ya que permite descubrir reacciones orgánicas, preparar nuevos compuestos cristalinos, y en muchos casos entender el mecanismo de formación [32].

Esta nueva aproximación en ingeniería cristalina^[33], fue propuesta por primera vez por Champness y Schröder en 1997, cuando observaron inesperadamente la ciclación *in situ* del ligando 1,2-*trans*-(4-piridil)etano para dar el nuevo ligando 1,2,3,4-tetrakis(4-piridil)ciclobutano^[34].

4) Métodos hidro(solvo)termales asistidos por microondas.

Se utilizan normalmente para acelerar la velocidad de las reacciones químicas^[35-36]. Este aumento se cree que es debido a las altas temperaturas que pueden alcanzar rápidamente los disolventes absorbentes de microondas. La primera vez que se sintetizó un compuesto metalo-orgánico por irradiación de microondas fue en 2006 por Ni y Masel^[37]. Posteriormente, esta técnica se ha utilizado en otras muchas síntesis de compuestos metalo-orgánicos^[38-40] aunque sigue siendo menos utilizada que los anteriores para la formación de polímeros de coordinación [41].

La energía es generada directamente a través del material en lugar de por conducción desde la superficie externa (figura 1.13). La calefacción es casi

instantánea, se lleva a cabo sin calentar el aire o el contenedor, y permite el uso de temperaturas por encima del punto de ebullición del disolvente dentro de los reactores presurizados^[42].

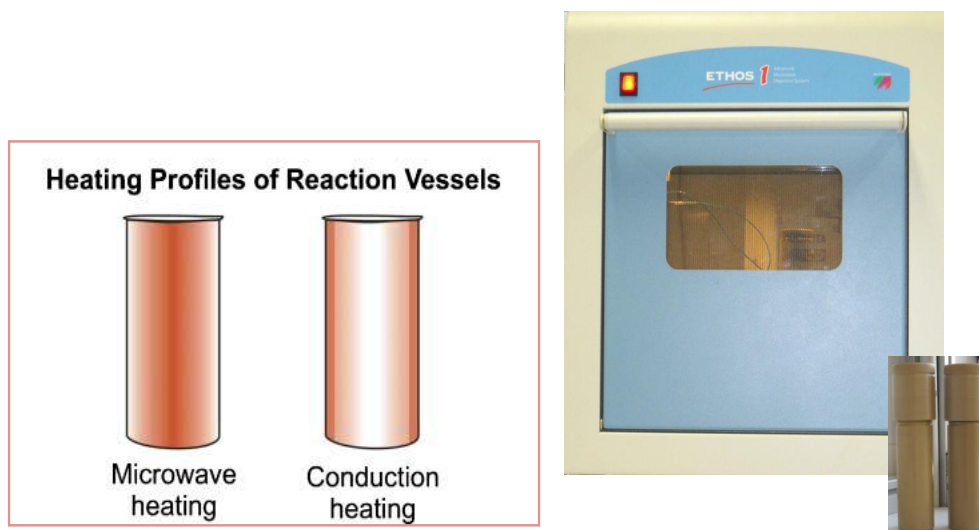


Figura 1.13. A la izquierda, comparación de los perfiles de calefacción dentro de los reactores para calefacción estándar y para calefacción por microondas (imagen extraída de ref. ^[41]); y a la derecha, fotografía del sistema de síntesis solvotermal asistido por microondas y de los reactores.

El uso de esta técnica con respecto a otros métodos de síntesis, puede variar la velocidad, el rendimiento, la pureza y/o los productos de reacción^[30, 43]. Un ejemplo lo encontramos en el trabajo de Wang *et al.*^[44] que prepararon el compuesto $[\text{Cu}_2(\text{oba})_2(\text{DMF})_2] \cdot 5.25(\text{DMF})$ (MOF-23; H_2oba = ácido 4,4'-oxodibenzoico) vía solvotermal (160°C, 72 h) y vía solvotermal asistida por microondas (160°C, 150 min) obteniendo, por el segundo método, el compuesto con mayor pureza, cristalinidad y en menor tiempo. Por otro lado, Zamora *et al.*^[38] aislaron cristales del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{pyz})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ sintetizándolo por microondas (180°C, 0.3–6 h) obteniendo el producto con un aumento considerable del rendimiento frente a técnicas convencionales (37.7% frente a 12.0%). Un ejemplo reciente de las ventajas de éste método de síntesis es el trabajo de Jiménez-Aparicio *et al.*^[45], los cuáles sintetizan una serie de complejos dinucleares de rutenio con el ligando diariltriazenido bajo irradiación de microondas, de forma rápida, limpia, sencilla y con buen rendimiento, en contraste con los métodos de síntesis reportados anteriormente. Las principales ventajas de la síntesis por microondas son la disminución del tiempo y de la cantidad de disolventes y la eficiencia energética, lo que resulta muy interesante para su uso industrial y la llamada "química verde".

5) Métodos sonoquímicos o reacciones de ultrasonidos.

Los métodos sonoquímicos de síntesis tienen lugar aplicando energía de ultrasonidos a la mezcla de reacción. Pueden conducir a la nucleación homogénea y a una reducción sustancial del tiempo de cristalización en comparación con la calefacción en horno convencional^[46-47].

Los métodos sonoquímicos han sido ampliamente utilizados en química orgánica^[48] y en síntesis de nanomateriales^[49]. En 2008 empezó a utilizarse también en la investigación de estructuras metalo-orgánicas^[50].



Figura 1.14. Fotografía de un sistema de síntesis sonoquímica.

El ultrasonido produce cambios químicos o físicos durante la cavitación, un fenómeno que implica la formación, el crecimiento y un instantáneo colapso implosivo de burbujas en el líquido, el cual puede generar puntos locales calientes con temperaturas extremadamente altas, así como una extraordinaria velocidad de calefacción y refrigeración (tiempo de vida de pocos microsegundos).

El uso de esta técnica con respecto a otras más convencionales puede variar la velocidad de reacción, el rendimiento, la pureza, el tamaño de los cristales y/o los productos de reacción.

Un ejemplo llamativo es el trabajo de Jung *et al.*^[51] quienes sintetizaron el compuesto MOF-177 utilizando tres técnicas distintas: síntesis solvotermal convencional, síntesis solvotermal asistida por microondas y sonicación de la mezcla de reacción. Esta última fue la que obtuvo mejores resultados: al cabo de solo 30 minutos, el material se aisló con mayor rendimiento y cristalinidad y mostrando una mayor capacidad de absorción de CO₂ que los obtenidos por las otras técnicas.

Encontramos otro ejemplo ilustrativo del potencial de este procedimiento en el trabajo de Son *et al.*^[50], donde sintetizaron el compuesto MOF-5 utilizando técnicas sonoquímicas. Comparando este producto con el obtenido por síntesis solvotermal se observa la formación de cristales de menor tamaño y mayor pureza (figura 1.15). Además se reduce considerablemente el tiempo de reacción (de 24 h a 30 min).

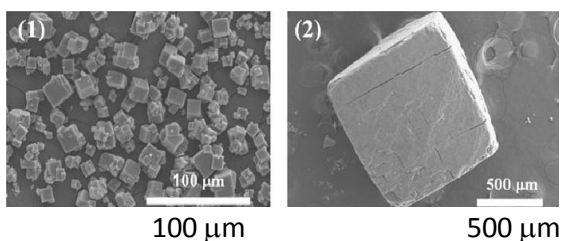


Figura 1.15. Imágenes de SEM de cristales del MOF-5 sintetizado por métodos 1) sonoquímicos y 2) solvotermales, donde se observa la diferencia de tamaño de los cristales en función de la vía de síntesis utilizada. Imagen extraída de ref. [50]

6) Métodos electroquímicos: Electrocrystalización.

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

El uso de una fuente de corriente estable y constante permite controlar la velocidad de cristalización (figura 1.16). Los otros parámetros (concentración, disolventes y temperatura) controlan la solubilidad de la fase cristalina. La apropiada combinación de estos factores determina el éxito de la síntesis.

A partir de esta técnica, se han sintetizado polímeros^[52-53] y compuestos de coordinación, algunos de los cuales presentan interesantes propiedades físicas como alta conductividad eléctrica^[54].

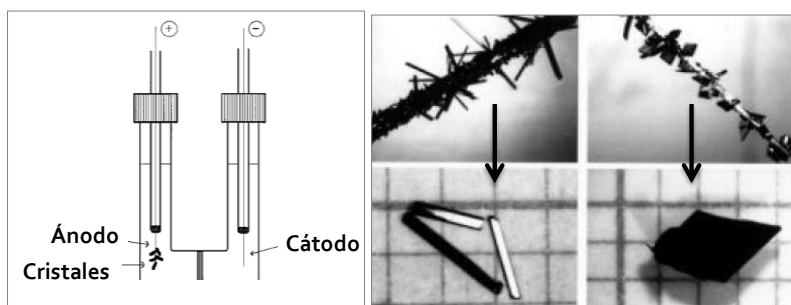


Figura 1.16. A la izquierda, ilustración de una celda de electrocrystalización y a la derecha, fotografías de cristales obtenidos por electrocrystalización.

La síntesis electroquímica de compuestos metalo-orgánicos fue utilizada industrialmente por primera vez en 2005 por investigadores de la BASF (patente US 7968739). Una ventaja de la utilización de este método con fines industriales es la posibilidad de ejecutar un proceso continuo y la posibilidad de obtener un mayor contenido de producto sólido en comparación con otras reacciones convencionales.

7) Métodos mecanoquímicos o reacciones en estado sólido.

En la síntesis mecanoquímica tiene lugar la rotura mecánica de los enlaces intramoleculares seguida por la transformación química. No suele requerir el uso de disolventes, lo que está atrayendo gran interés a consecuencia de los problemas ambientales y de sostenibilidad^[55].

Además de la ventaja de la ausencia de disolventes, este tipo de reacciones a menudo conducen a la obtención de productos muy puros y reducen la formación de especies solvatadas. Las reacciones son activadas por trituración o molienda. Una forma de preparar compuestos a través de esta técnica es utilizar sistemas llamados “molinos de bolas” (“milling balls”) (figura 1.17).



Figura 1.17. Imagen de reactores tipo “molino de bolas”, los cuales pueden generar productos microcristalinos en pocos minutos.

Hasta la fecha, los procesos mecanoquímicos, y más generalmente las reacciones en estado sólido, han sido poco exploradas en investigación, mientras que son comúnmente utilizados en la industria, principalmente con sólidos y materiales inorgánicos^[56-57].

A través de estas reacciones se han conseguido aislar materiales que serían inaccesibles a través de disoluciones^[58], como interconversiones^[58-60], catálisis supramolecular^[61], adición^[62] e intercambio de ligandos^[63] o cambios en las propiedades asistidos por molienda como la luminiscencia^[64] (figura 1.18).

Esta técnica se ha utilizado para sintetizar polímeros de coordinación a partir de los reactivos sólidos sin o con muy poca cantidad de disolventes^[65-67]. Por ejemplo, ha resultado una ruta rápida, simple y eficiente de síntesis de polímeros de coordinación heterometálicos. Así se ha obtenido la serie de compuestos $\text{KCo}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$, $\text{KNi}[\text{Au}(\text{CN})_2]_3$, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, y $\text{Zn}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ a través de la molienda de cantidades estequiométricas de $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ y cloruros de metales de transición(II)^[68].

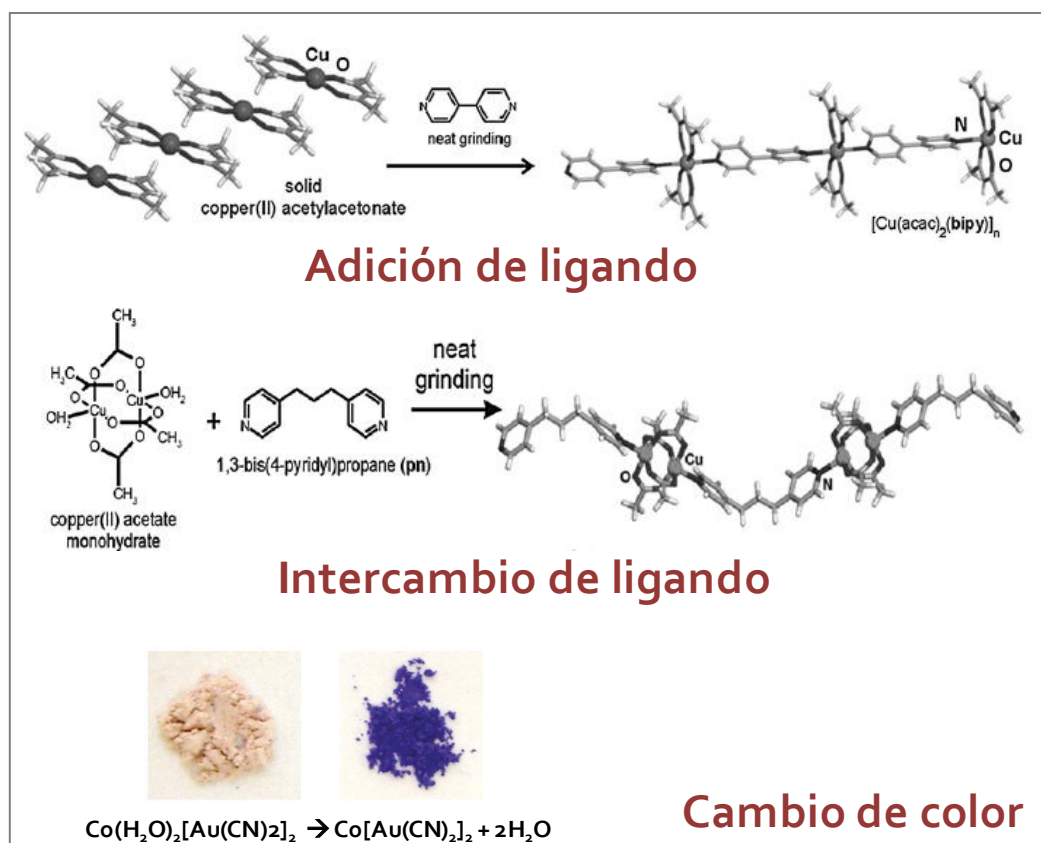


Figura 1.18. Ejemplos de reacciones mecanoquímicas donde se produce a) adición, b) intercambio de un ligando y c) cambio de color. Imágenes extraídas de ref. [68].

1.2.4 Propiedades y aplicaciones

En los últimos años, el número de publicaciones entorno a los polímeros de coordinación ha crecido de manera exponencial ya que se ha puesto de manifiesto que estos compuestos presentan distintas propiedades (figura 1.19), algunas de las cuales han sido ampliamente estudiadas como las propiedades ópticas^[69], magnéticas^[70], adsorción de gases y porosidad^[71]...; y otras se encuentran en una fase más incipiente, como la conductividad eléctrica^[8], el almacenamiento de luz^[72] y la ferroelectricidad^[73].

Algunas de estas propiedades se pueden presentar de manera simultánea en un mismo polímero, resultando así un material multifuncional. Si a esto se le suma la posibilidad del diseño estructural, sus aplicaciones en distintos campos resultan muy prometedoras^[74].

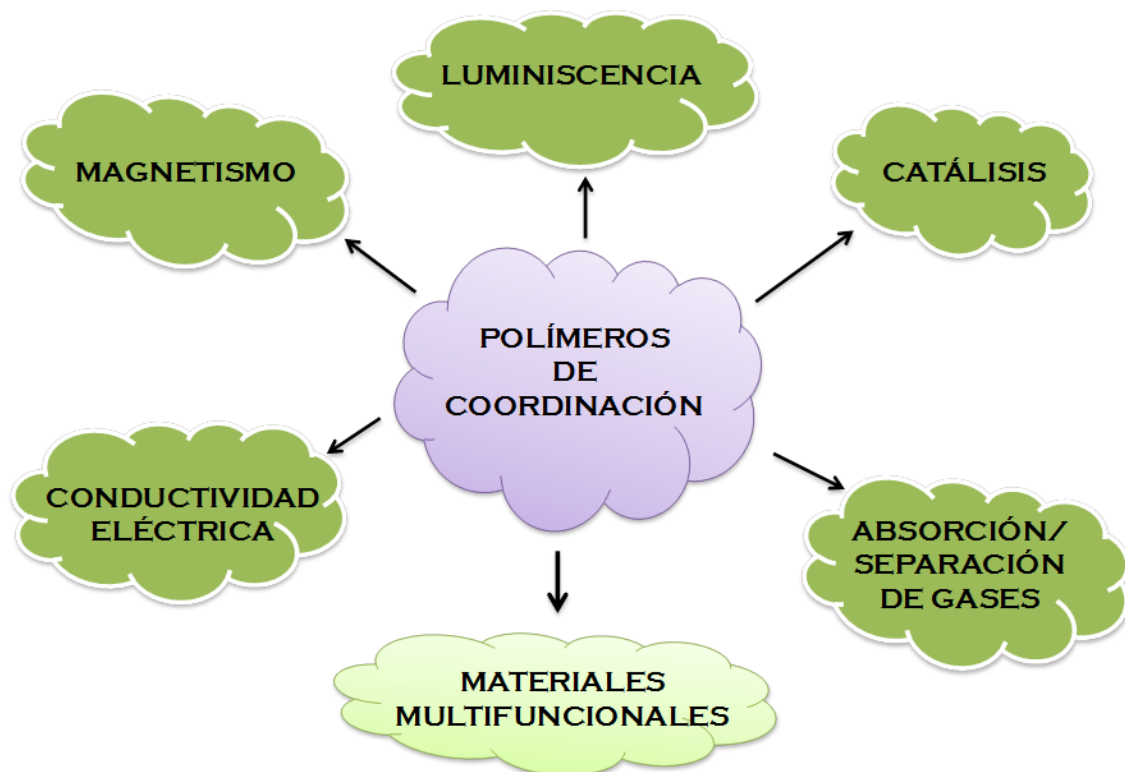


Figura 1.19. Algunas de las propiedades de los polímeros de coordinación.

De hecho, ya se están comercializando como materiales porosos un tipo de estructuras metalo-orgánicas denominadas basolitas, producidas algunas de ellas por la compañía BASF. En la tabla 1.1 se muestra el área superficial y la producción industrial (Kilogramo de MOF por m³ de mezcla de reacción y por día) en comparación con la zeolita.

Materiales		Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Producción (Kg·m ⁻³ ·día ⁻¹)
Basolita A100 (Al-MOF)	Al-terftalato	110-1500	160
Basolita C300 (Cu-BTC-MOF)	Cu-benceno-1,3,5-tricarboxilato	150-2100	225
Basolita Z1200 (Zn-EZIF)	Zn-2-metilimidazol	1300-1800	100
Zeolita		300-800	50-150

Tabla 1.1. Área superficial y productividad de zeolita y de algunos MOF industriales.

Aunque todavía no tienen un gran impacto a escala industrial, los polímeros de coordinación podrían tener un futuro prometedor como materiales funcionales debido a las propiedades antes mencionadas. Veamos con más detalle algunas de estas propiedades.

1.2.4.1 Propiedades magnéticas.

Para que un compuesto presente propiedades magnéticas es necesario que exista una íntima interacción entre los centros portadores de espín (normalmente los centros metálicos) dentro de la ordenación infinita^[75]. Las propiedades magnéticas como ferromagnetismo ($\uparrow\uparrow\uparrow$), antiferromagnetismo ($\uparrow\downarrow\downarrow$) y ferrimagnetismo ($\uparrow\downarrow\uparrow$) de sistemas polimetálicos son fenómenos cooperativos que requieren una interacción (acoplamiento) entre los espines de los centros paramagnéticos a través de las entidades puente diamagnéticas. Por lo tanto, el comportamiento magnético depende de la naturaleza intrínseca tanto del metal como del ligando orgánico y del nivel de organización creado en las interacciones metal-ligando.

Esta interacción conduce a un ordenamiento de los espines por debajo de una temperatura crítica (T_c) característica (figura 1.20). El objetivo es conseguir un material molecular con una magnetización residual permanente a campo nulo para una T_c lo más elevada posible.

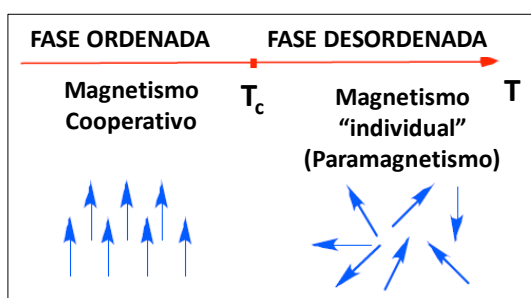


Figura 1.20. Ilustración esquemática del ordenamiento de espín por debajo de la temperatura crítica (T_c) en materiales ferromagnéticos.

El estudio de esta propiedad se realiza midiendo la magnetización del material al aplicar un campo magnético externo, a temperatura variable. En la figura 1.21 se muestra el comportamiento de los distintos materiales en función de la temperatura.

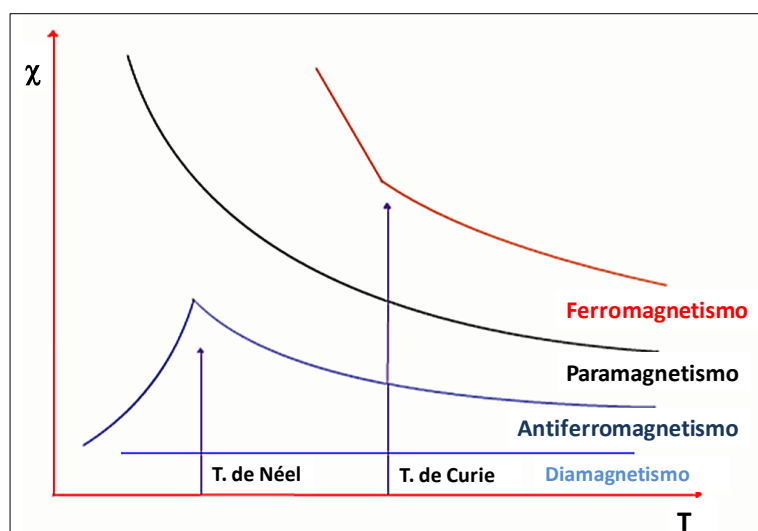


Figura 1.21. Representación de la magnetización de distintos tipos de materiales (ferromagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos y diamagnéticos) en función de la temperatura.

En los materiales ferromagnéticos, un campo magnético externo produce una alineación de los momentos dipolares magnéticos, que puede persistir aunque no haya campo magnético externo. La causa es debida a la fuerte interacción entre momentos dipolares magnéticos de átomos vecinos, llegando a crear grandes regiones de tamaño microscópico llamados dominios magnéticos.

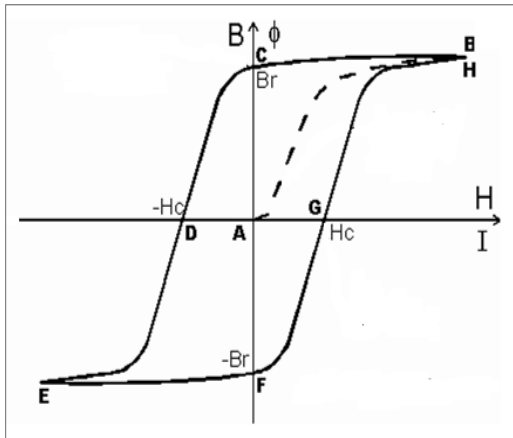


Figura 1.22. Ciclo de histéresis para un material ferromagnético.

Estos dominios magnéticos pueden crecer cuando el campo magnético externo aumenta, persistiendo aun cuando éste desaparezca. A la temperatura de Curie la agitación térmica destruye la alineación de los dipolos y los materiales ferromagnéticos se transforman en paramagnéticos. El ciclo completo de magnetización de un material ferromagnético se denomina ciclo de histéresis (figura 1.22).

En ausencia de campo magnético externo (A), los dominios están distribuidos al azar, direccionados de forma que el momento magnético total es nulo. Al aparecer un campo externo creciente, los momentos dipolares magnéticos intentan orientarse en la dirección del campo. Llegados a cierto valor del campo magnético (B), por mucho que se eleve, no conseguimos incrementar la magnetización inducida y alcanzamos el valor de saturación (todos los dominios adquieren la misma orientación). Si disminuimos la intensidad del campo hasta anularlo (C) el material retiene gran parte de la magnetización inducida, comportándose como un imán permanente. El valor remanente (B_r) es menor que el de saturación debido a que algunos dominios se desalinean como consecuencia del desorden térmico, que se opone al efecto de orientación unidireccional. La disminución continuada del campo magnético (D), produce en un determinado valor la anulación del momento magnético total. Los dominios tornan su orientación de tal forma que la contribución de cada uno anula el momento magnético del material en su conjunto. El aumento continuado del campo (E) nos llevaría de nuevo a la saturación.

Basándonos principalmente en observaciones experimentales, la fuerza de la interacción entre los portadores de espín, en estructuras metalo-orgánicas, disminuye con el número de átomos enlazados que intervienen en la señal magnética (longitud del ligando puente). Así, la tendencia general para metales de la primera serie de transición es que la temperatura crítica para

óxidos (un átomo puente) es menor de 900K, mientras que para compuesto con ligandos puente de dos átomos (ej. CN) no supera los 350K. Al aumentar el número de átomos del ligando a tres (ej. ión N_3^-) la temperatura de transición disminuye de nuevo siendo normalmente menor de 50K; y si aumentamos a cuatro átomos, el ordenamiento magnético no suele observarse por encima de los 2K. Además, la temperatura de transición disminuye en el orden $3D > 2D > 1D$.

Algunas veces, las propiedades magnéticas no solo dependen de los ligandos puente sino también pueden estar fuertemente influenciadas por interacciones intermoleculares^[37, 76-77]. La naturaleza del enlace de hidrógeno que conecta dos centros metálicos puede influir en el acoplamiento magnético de los mismos^[78-79]. Del mismo modo, las interacciones π - π pueden jugar un papel importante en las interacciones magnéticas, dependiendo del ángulo de apilamiento y de las densidades de espín de las capas apiladas^[80]. Como ejemplo encontramos el compuesto $\{[Cu(bpy)_2(\mu_2-ClO_4)]ClO_4\}_n$ (bpy = 2,2'-bipiridina)^[81], el cual presenta interacciones π - π y muestra un comportamiento paramagnético a muy bajas temperaturas y un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente (figura 1.23). Esta transición suele ocurrir a la inversa, observándose la transición ferro-para a medida que aumentamos la temperatura. El comportamiento no usual de este compuesto se debe a dichas fuerzas intermoleculares. Así, las propiedades ferroeléctricas del compuesto polimérico se debe al acoplamiento de dos centros metálicos de Cu(II) a través de interacciones π - π de dos anillos de piridina. La estructura cristalina del compuesto muestra cómo, a muy bajas temperaturas, la repulsión de dos átomos de hidrógeno próximos desplaza los dos ligandos 2,2'-bipiridina coordinados al metal, desplazándolos de la posición ideal, disminuyendo la efectividad del acoplamiento magnético. Al aumentar la temperatura, el impedimento estérico es menor^[82] y el acoplamiento π - π de los anillos de piridina es mucho mejor, obteniéndose así un material ferromagnético a temperatura ambiente.

En los polímeros de coordinación se puede controlar la posición de los centros portadores de espín, y además, se pueden modificar los sistemas con el fin de mejorar sus propiedades magnéticas o incorporar otras propiedades adicionales que puedan ser de utilidad, obteniéndose así materiales multifuncionales^[7]. El uso de la versatilidad estructural de los compuestos de coordinación para la obtención de materiales magnéticos ya ha sido demostrado^[83]. Por ejemplo, You *et al.*^[84] sintetizaron una familia de compuestos de Co(II) con grupos imidazol mostrando una gran variedad de estructuras con distintos comportamientos magnéticos.

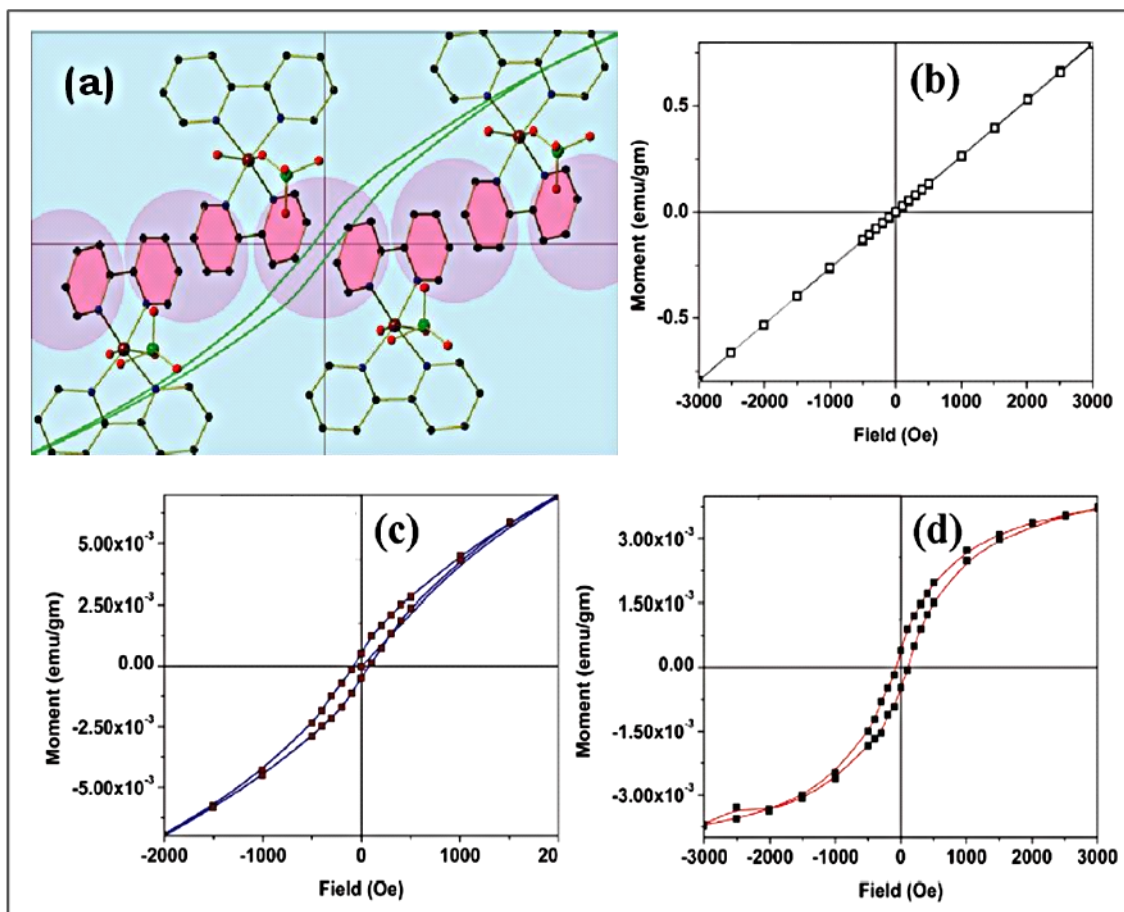


Figura 1.23. (a) Representación de la interacción π - π a través de los anillos de piridina en el compuesto $\{[Cu(bpy)_2(\mu_2-ClO_4)]ClO_4\}_n$ ($bpy = 2,2'$ -bipiridina); ciclos de histéresis para el compuesto a 2K(b), 200K(c) y 300K(d). Imágenes extraídas de ref. ^[81].

1.2.4.2 Porosidad

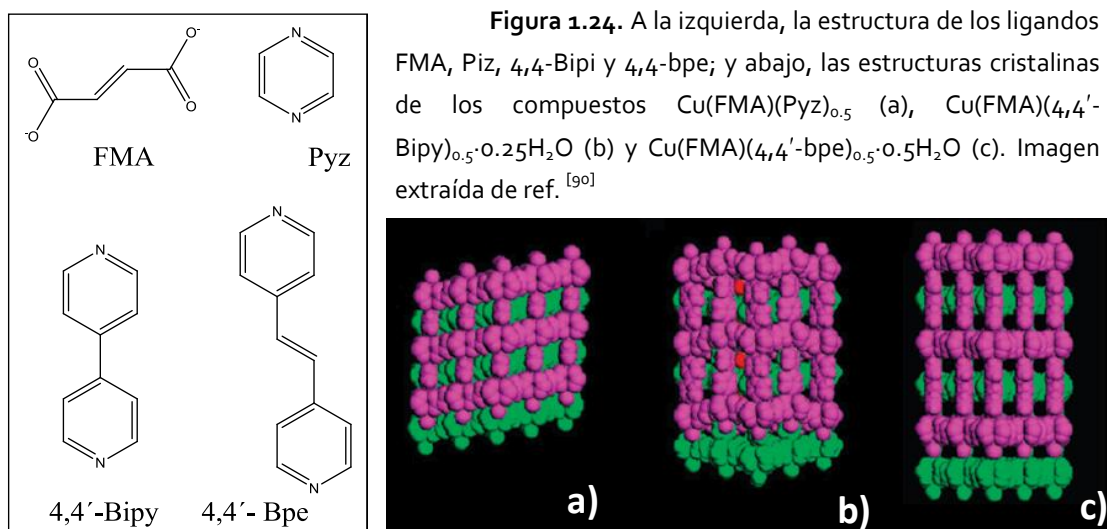
El control de la porosidad en materiales es un tema muy estudiado en Ciencia de Materiales. Como estructuras abiertas con micro- y nanocavidades, estos compuestos se pueden emplear para la separación de fluidos, almacenamiento de gases, sensores, reconocimiento molecular, intercambio iónico, catálisis...

Estos materiales porosos pueden permitir el paso reversible de moléculas “huésped” al interior de las cavidades. Tradicionalmente, los materiales porosos han sido orgánicos (ej: carbón activado) o inorgánicos (ej: zeolitas).

Actualmente, uno de los materiales porosos más usados son las zeolitas. Tienen utilidad en refinamiento de petróleo, catálisis, intercambio iónico y adsorción molecular, aunque las aplicaciones para almacenar moléculas más pequeñas son limitadas. Presentan además limitado diseño, funcionalidad y composición atómica.

Las principales ventajas de introducir metales de transición y moléculas orgánicas en las estructuras es el control sobre el diseño del material^[85], la elección de la arquitectura, la modificación en el tamaño de los poros, la funcionalidad de los mismos y el aumento de la selectividad.

La modificación del tamaño y la funcionalidad de los poros se puede realizar bien por síntesis directa, a través de la elección de los bloques de construcción^[86-87], o a través de la modificación post-sintética^[88-89]. Un ejemplo se muestra en la figura 1.24, donde el autoensamblaje de los clústeres $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ con el ligando fumarato (FMA) conduce a la formación de redes 2D cuadradas, las cuales crecen apilándose a través de los ligandos orgánicos piraciza (Piz), 4,4-bipiridina (4,4-Bipi) y trans-bis(4-piridil)-etileno (4,4-bpe) para formar las estructuras 3D interpenetradas $\text{Cu}(\text{FMA})(\text{Piz})_{0.5}$, $\text{Cu}(\text{FMA})(4,4'\text{-Bipi})_{0.5}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Cu}(\text{FMA})(4,4'\text{-bpe})_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente^[90]. De esta forma se modifica el tamaño del poro, partiendo de una estructura condensada (a), a una apertura de $1.4 \times 1.8 \text{ \AA}^2$ (b) o a una apertura de $2.0 \times 3.2 \text{ \AA}^2$ (c), simplemente incrementando la longitud del ligando.



También es posible modificar el tamaño del poro y sus características a través de métodos post-sintéticos (MPS), introduciendo o intercambiando grupos funcionales en los poros de los polímeros de coordinación, a través de procesos post-sintéticos covalentes, dativos o de desprotección (figura 1.25), variando así sus propiedades^[88].

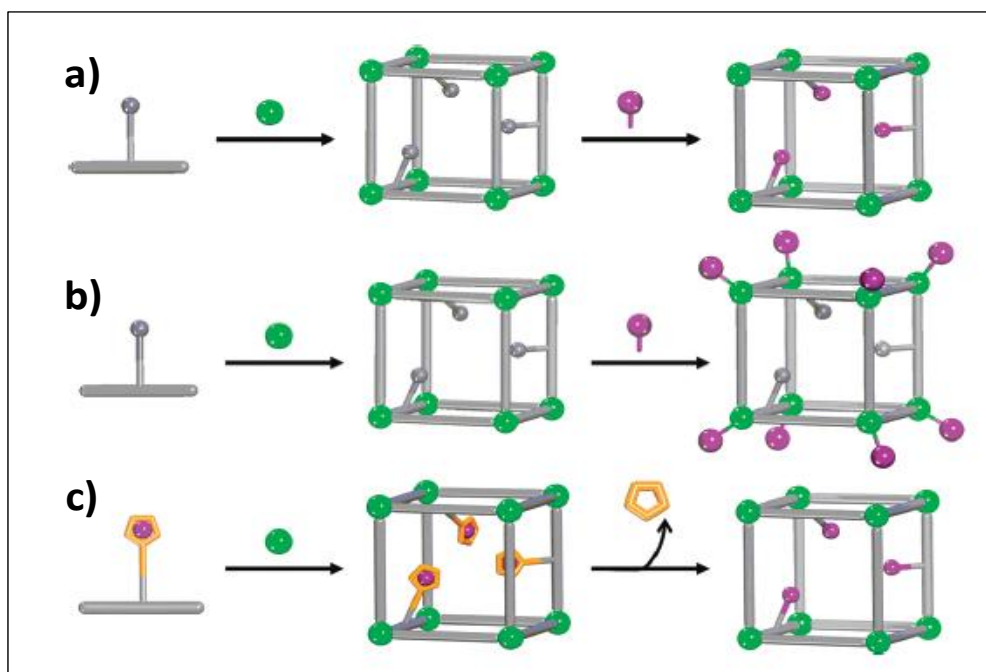


Figura 1.25. Representación esquemática de la modificación post-sintética covalente(a), dativa (b) y de desprotección (c) de los poros en MOFs. . Imagen extraída de ref. ^[88]

En la figura 1.26 se muestran ejemplos de modificación de poros en estructuras metalo-orgánicas a través de métodos post-sintéticos covalentes, dativos y de desprotección. Todos ellos han dado lugar a variaciones en las propiedades porosas de estas estructuras, variando la capacidad de absorción de N_2 . Por ejemplo, con el método covalente se consigue bromar un doble enlace en el compuesto IRMOF-3-AMCrot provocando una disminución de la capacidad absorbente^[91].

Esta disminución también se observa con el método post-sintético dativo, debido a que, al añadir el ligando etilendiamina al compuesto ML-101(Cr), el tamaño del poro decrece y también la capacidad de absorción^[92]. El caso contrario se observa en el último ejemplo, donde la desprotección del grupo alcohol en el compuesto UMCM-1-(BnNO₂)₂ aumenta la absorción de N_2 ^[93].

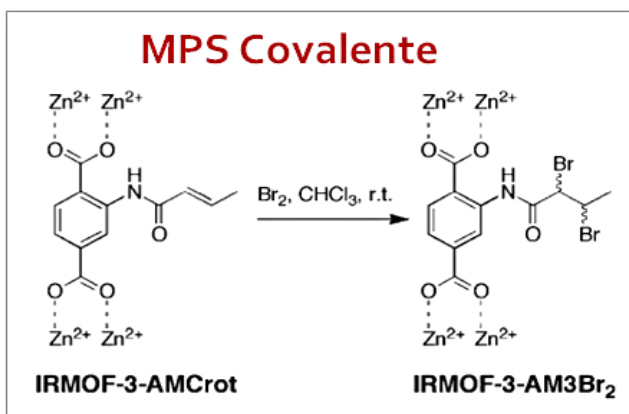
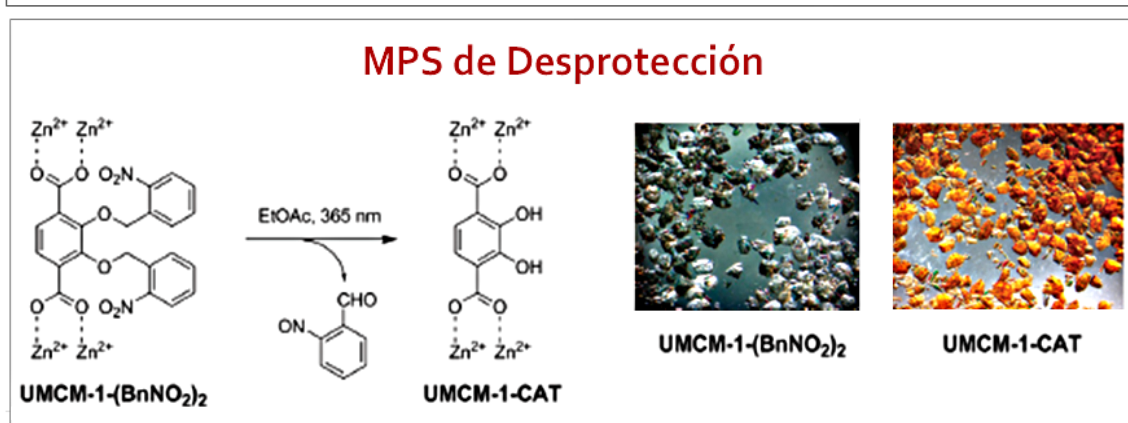
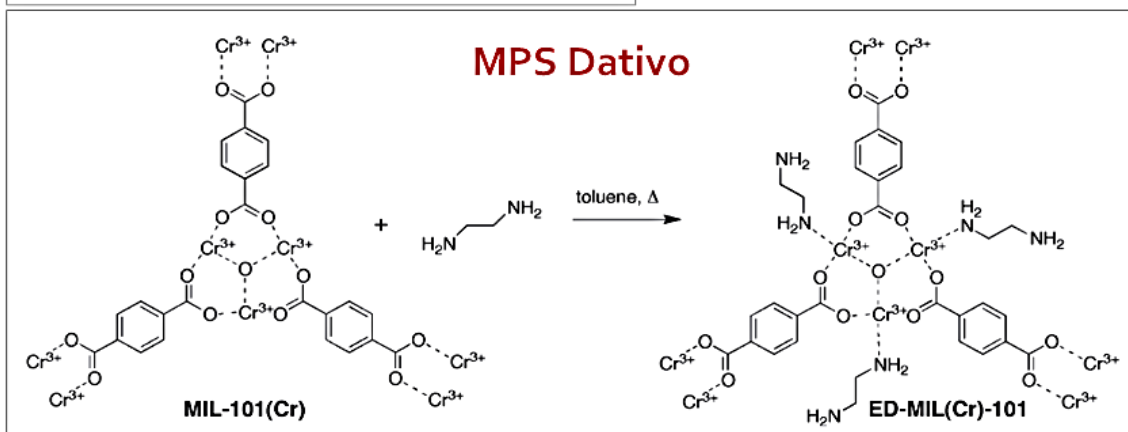


Figura 1.26. Ejemplos de métodos post-sintéticos covalente, dativo y de desprotección. Imágenes extraídas de ref. [94] [92-93].



Los polímeros de coordinación porosos presentan una serie de características debidas al enlace de coordinación:

- i) Gran diversidad estructural con diferentes metales y grupos orgánicos funcionales.
- ii) Alta área superficial con largos poros y cavidades.
- iii) Flexibilidad y robustez, que permite un comportamiento dinámico^[95] (figura 1.27) y facilita modificaciones estructurales (intercambio de moléculas o reacciones químicas en los poros) muchas veces sin perder la integridad estructural^[96].

- iv) Estructuras altamente cristalinas y, en ocasiones térmicamente estables.
- v) Síntesis sencilla y generalmente con alto rendimiento y pureza.

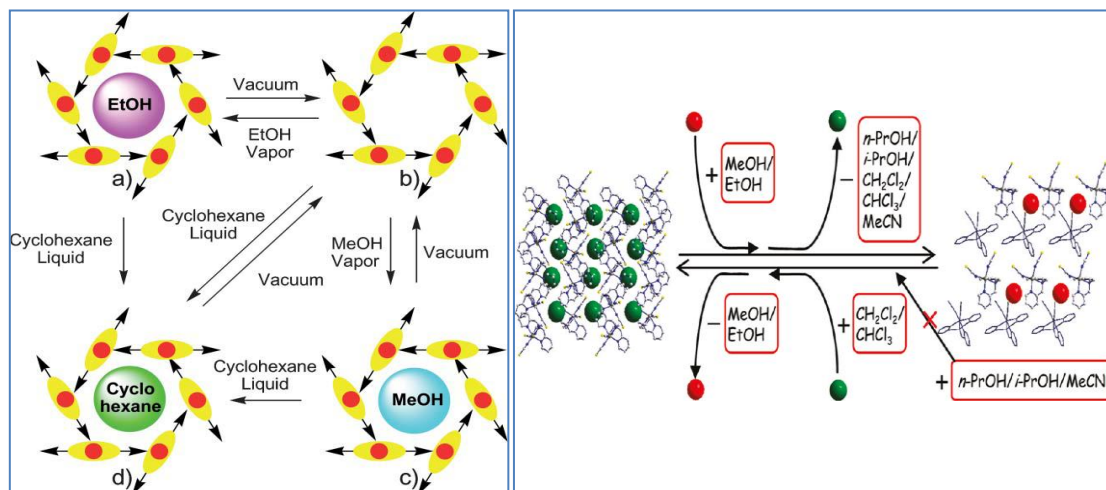


Figura 1.27. Ejemplos de a) un sistema metalo-orgánico dinámico donde tiene lugar el intercambio de moléculas absorbidas manteniendo la integridad estructural del compuesto^[96] y b) sistema dinámico donde se produce la transformación estructural del compuesto a través del intercambio específico de moléculas de disolvente conservando la cristalinidad^[95]. Imágenes extraídas de ref. ^[95-96]

Sin embargo, cuando la estructura genera cavidades de un tamaño determinado su estabilización requiere de la incorporación de moléculas que ocupen esos huecos o de otros fenómenos tales como interpenetración de redes. En el caso de que el disolvente quede atrapado la posterior eliminación de esas moléculas ocluidas en las cavidades puede originar problemas de estabilidad estructural. De cara a potenciales aplicaciones, hay mucho interés en buscar estructuras metalo-orgánicas con cristalinidad permanente incluso cuando se eliminen o se intercambien las moléculas huésped.

Actualmente, este campo está siendo ampliamente estudiado debido a posibles aplicaciones industriales como materiales porosos^[97-98], pudiendo actuar como materiales contenedores de gases como hidrocarburos y alcoholes^[99], CO₂^[100], hidrógeno^[101]..., en separación de gases^[102], catálisis^[103], suministro de fármacos^[104], sensores^[105]...

1.2.4.3 Propiedades ópticas.

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

Las propiedades luminiscentes se pueden caracterizar por los siguientes parámetros: (1) los espectros de luminiscencia, definidos como intensidad de fluorescencia por longitud de onda, (2) el rendimiento cuántico, que ofrece la eficiencia del proceso de fluorescencia y se define como la relación entre el número de fotones emitidos en el proceso de fluorescencia y el número de fotones absorbidos, y (3) el tiempo de vida media, que se refiere al tiempo promedio en el que la molécula permanece en su estado excitado antes de emitir un fotón.

Hay una gran variedad de estructuras metalo-orgánicas descritas en la bibliografía que presenten propiedades luminiscentes^[106]. La luminiscencia puede surgir de la excitación directa de los ligandos orgánicos (particularmente de aquellos altamente conjugados), de emisiones centradas en los metales (ampliamente observado en compuestos de lantánidos a través del llamado “efecto antena”^[107-108]), y de transferencias de carga ligando-metal (TCLM) o metal-ligando (TCML). Además, las moléculas huésped también pueden dar lugar a procesos luminiscentes en MOFs.

En el diseño de nuevos polímeros de coordinación es muy común utilizar moléculas orgánicas π -conjugadas debido a que la mayoría de ellas son rígidas y pueden funcionalizarse. La luminiscencia de los polímeros debida a la presencia de estos ligandos suele ser similar a la del ligando libre pero no igual. Estas variaciones (máximo de emisión, tiempo de vida media...) se deben a las estructuras de los compuestos formados, que producen una disminución de las interacciones entre los ligandos y los orienta de forma diferente. Por ejemplo, los compuestos $Zn_3(BTC)_2(DMF)_3(H_2O) \cdot (DMF)(H_2O)$ y $Cd_4(BTC)_3(DMF)_2(H_2O)_2 \cdot 6H_2O$ (BTC = 1,3,5-bencenotricarboxilato) presentan la máxima emisión a 410 y 405 nm respectivamente, mientras que en el ligando libre se observa a 370 nm^[109].

El “efecto antena” es un mecanismo que se compone de tres pasos: la luz es absorbida por los ligandos orgánicos, la energía se transfiere a los iones metálicos y, por último, estos emiten la luminiscencia. Este efecto se suele presentar en estructuras metalo-orgánicas de lantánidos^[110-111]. Sin embargo, las transferencias más comunes a las que suele ser debida la luminiscencia de estructuras metalo-orgánicas, son las de transferencia de carga metal-ligando (TCML) y ligando-metal (TCLM)^[112-114]. Esta última implica la transición electrónica desde orbitales centrados en el ligando orgánico a orbitales de los centros metálicos, mientras que las transiciones TCML se corresponden con la transición electrónica desde un orbital del centro metálico a un orbital del ligando orgánico. Estos tipos de transferencia de carga son frecuentes en compuestos de coordinación basados en iones metálicos con configuración electrónica d^{10} .

Por último, los compuestos metalo-orgánicos pueden presentar poros o canales en su estructura, siendo capaces de absorber distintas moléculas huésped en su interior. Esto puede dar lugar a variaciones en las propiedades luminiscentes de los compuestos en función de la molécula absorbida. Este fenómeno se conoce como **vapocromismo**^[115-116].

Las arquitecturas supramoleculares luminiscentes han provocado recientemente un gran interés debido a sus potenciales aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, sensores fluorescentes y en imagen biomédica. Un posible ejemplo de estructura metalo-orgánica capaz de tener aplicación como sensor fluorescente es el compuesto $Zn_2(1,4\text{-BDC})_2(\text{dpNDI})$ (1,4-BDC = 1,4-bencenodicarboxilato; dpNDI = N,N'-di(4-piridil)-1,4,5,8-naftalenodiimida)^[117], cuya luminiscencia varía en función de la molécula aromática absorbida (figura 1.28 (1)).

Este tipo de compuestos son excelentes candidatos para dispositivos emisores de luz (LEDs) debido a su diversidad estructural y a la posibilidad de variar las propiedades luminiscentes a través del diseño. Así, ya se están investigando una gran variedad de estructuras metalo-orgánicas luminiscentes para esta aplicación. Por ejemplo, Lui *et al.*^[118] prepararon una serie de MOFs basados en el compuesto $Tb(1,3,5\text{-BTC})(H_2O)_3 \cdot 3H_2O:Eu^{3+}$ (1,3,5-BTC = 1,3,5-bencenotricarboxilato) dopado con iones Eu^{3+} . La luminiscencia de este compuesto puede ser así modificada variando la concentración de Eu^{3+} desde verde a amarillo, naranja y rojo (figura 1.28 (2)).

Recientemente, se ha enfocado el uso de este tipo de materiales hacia posibles aplicaciones en biomedicina, sobre todo los MOFs basados en iones lantánidos, debido a la combinación del comportamiento químico o biofuncional y las propiedades luminiscentes. Además, los compuestos de

coordinación de iones lantánidos pueden poseer propiedades paramagnéticas, que ayudan a aumentar la tasa de relajación de los protones del agua en los tejidos a explorar, lo que los hace útiles como agentes de contraste en resonancia magnética nuclear (RMN). Un posible ejemplo sería el trabajo de Jung *et al.*^[119] que incorporaron la proteína fluorescente verde (EGFP) dentro de una serie de MOFs: 1D-MOF $(Et_2NH_2)(In(pda)_2)$ (H_2pda = ácido 1,4-fenilendiácetico), 2D-MOF $Zn(bpydc)(H_2O)(H_2O)$ ($bpydc$ = 2,2'-bipiridin-5,5'-dicarboxilato), y 3D-MOF IRMOF-3. Bajo el microscopio láser confocal de barrido, los MOFs-EGFP emiten fluorescencia de color verde uniforme, y las emisiones más verdes se observan desde la superficie de los cristales, lo que indica que la proteína EGFP anclada es todavía funcional (Figura 1.28 (3)).

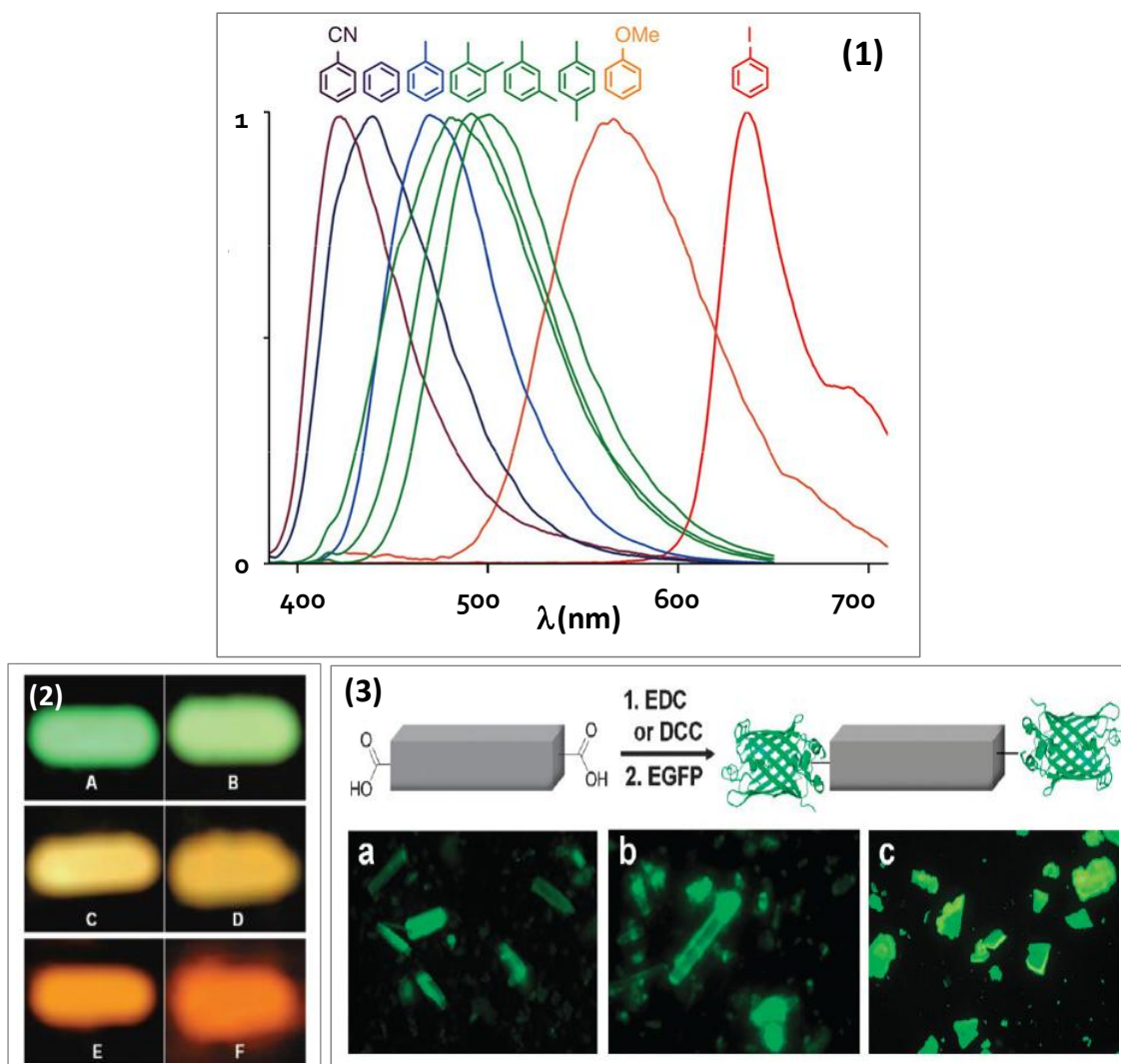


Figura 1.28. Ejemplos de aplicaciones de MOFs luminiscentes: (1) Sensor de moléculas orgánicas volátiles, (2) diodo emisor de luz e (3) imagen biomédica. Imágenes extraídas de ref. ^[117-119]

1.2.4.4. Ferroelectricidad.

Los compuestos ferroeléctricos son un tipo especial de dieléctricos. Fueron descubiertos por Valasek en 1920 durante el estudio de la sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)^[120]. Desde entonces, muchos compuestos inorgánicos, cristales líquidos y polímeros se han explorado y se han encontrado una variedad de aplicaciones técnicas en condensadores y dispositivos piezoeléctricos, piroeléctricos y ópticos, tales como memorias RAM ferroeléctricas (FeRAM), transistores de efecto campo ferroeléctricos, detectores de infrarrojo y sensores piezoeléctricos^[120].

Los materiales ferroeléctricos^[121] se pueden definir como aquellos que muestran una polarización eléctrica espontánea por debajo de cierta temperatura (temperatura de Curie, T_c) y cuya dirección de polarización puede ser revertida por la aplicación de un campo eléctrico.

De acuerdo con la definición, deben poseer un momento dipolar permanente y este, debe ser reversible en presencia de un voltaje aplicado. Requiere la adopción de un grupo espacial asociado con uno de los diez grupos puntuales polares de simetría ($C_1, C_s, C_2, C_{2v}, C_3, C_{3v}, C_4, C_{4v}, C_6, C_{6v}$). Esto quiere decir que sólo los compuestos cristalinos pueden presentar ferroelectricidad.

Las propiedades de estos compuestos están directamente vinculadas con la aparición o desplazamiento de la polarización eléctrica en las estructuras. Este cambio se corresponde con una transición paramagnética-ferromagnética y suele ir acompañada de cambios en la estructura cristalina^[121] (figura 1.29).

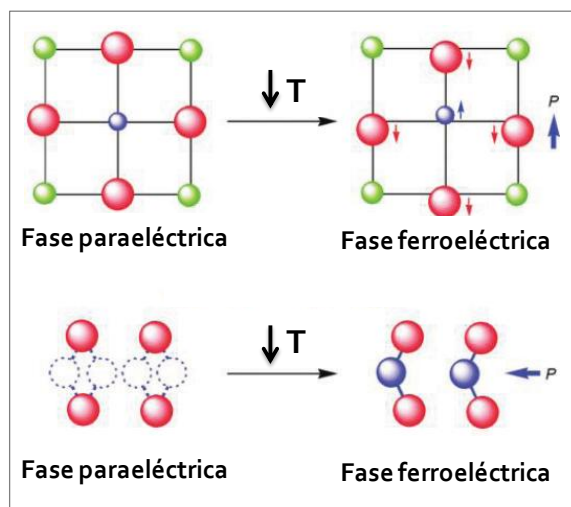


Figura 1.29. Ilustración de posibles cambios estructurales que dan lugar a una fase ferroeléctrica con momento dipolar constante desde una fase apolar paramagnética, al disminuir la temperatura. Imagen extraída de ref. ^[122]

La temperatura a la que se produce esta transición se llama temperatura de Curie (T_c). Experimentalmente, esta propiedad se suele caracterizar registrando el ciclo de histéresis (figura 1.30).

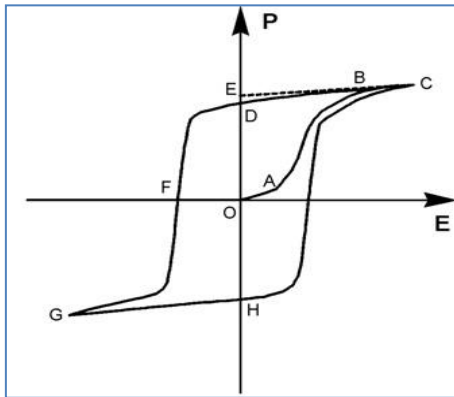


Figura 1.30. Ilustración de un ciclo de histéresis ferroeléctrico.

En ocasiones, el ciclo que observamos en la caracterización experimental de algunas muestras no es concluyente para asegurar que el material sea ferroeléctrico ya que no se observa la saturación. Puede ser debido al tipo de material y/o a la preparación de la muestra (si la muestra es policristalina y se mide en pastilla, pueden existir dominios y/o huecos que afecten al buen desarrollo de la caracterización ferroeléctrica).

Sin embargo, existen otros métodos para caracterizar los materiales ferroeléctricos basándonos en la ley de Curie-Weiss:

- Realizando medidas de polarización en función de la temperatura (figura 1.31), donde se observará, en materiales ferroeléctricos, que la polarización espontánea desaparece a partir de una temperatura crítica (T_c).

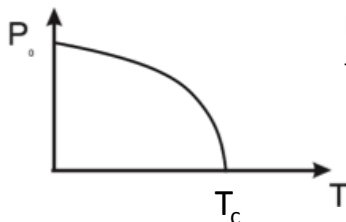


Figura 1.31. Gráfica de polarización vs. temperatura para un compuesto ferroeléctrico.

- Registrando los distintos ciclos a temperatura variable, donde observaremos, en materiales ferroeléctricos, que a partir de la temperatura de Curie la abertura del ciclo desaparecerá, demostrando que se produce la transición ferro-paraeléctrico.

Una correcta caracterización es muy importante para una adecuada identificación ferroeléctrica debido a que existen otro tipo de materiales que también pueden dar lugar a la abertura del ciclo sin que se observe saturación, como los materiales dieléctricos lineales con pérdidas^[121] (figura 1.32).

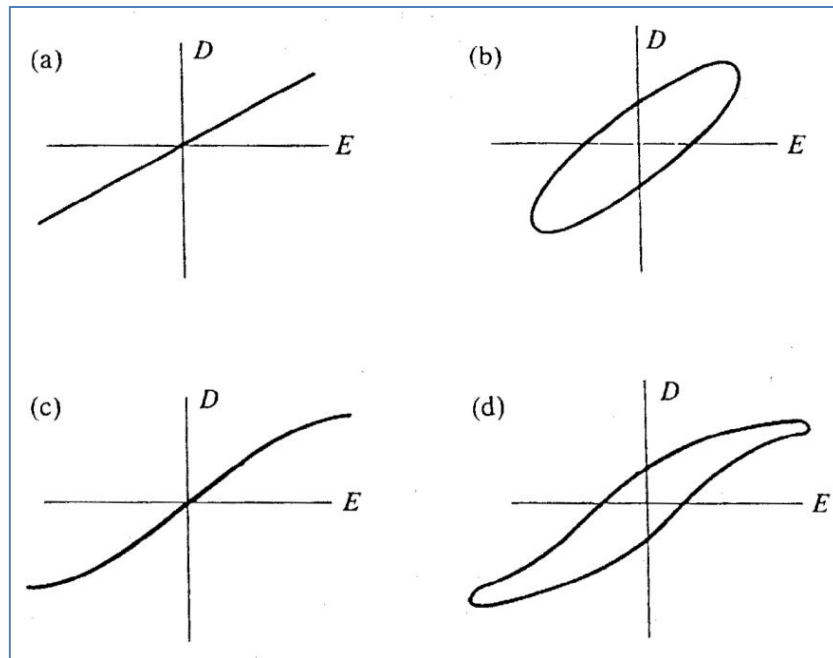


Figura 1.32. Representación D-E para (a) un dieléctrico lineal sin pérdidas, (b) dieléctrico lineal con pérdidas, (c) un dieléctrico no lineal sin pérdidas y (d) un dieléctrico no lineal con pérdidas. Imagen extraída de ref. ^[121]

En la bibliografía existen estudios muy limitados de ferroelectricidad en estructuras metalo-orgánicas^[122-123] y aún menos en polímeros de coordinación^[124-126]. Además, los comportamientos ferroeléctricos de los polímeros de coordinación son todavía muy débiles o “potenciales”, lo que puede ser debido a la rigidez estructural de estos compuestos que dificultan la movilidad o a las mediciones inadecuadas. De hecho, se pueden encontrar bastantes artículos donde solo se aporta la abertura del ciclo como prueba del comportamiento ferroeléctrico del material, en los cuales muchas veces no se observa saturación^[127] (figura 1.33), y por tanto no se demuestra inequívocamente la existencia de propiedades ferroeléctricas^[128-129].

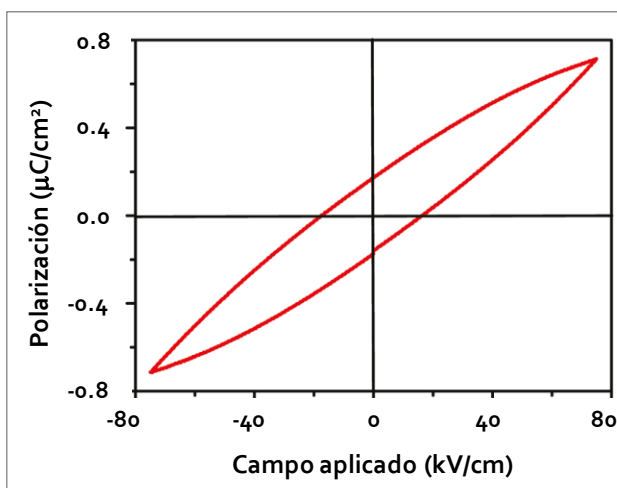


Figura 1.33. Ciclo de polarización vs. campo eléctrico aplicado medido para un polímero de coordinación donde no se observa saturación. Imagen extraída de ref. ^[127]

El uso de los polímeros de coordinación en la búsqueda de nuevos materiales ferroeléctricos se basa en la posibilidad del diseño estructural, con la correcta elección de los bloques de construcción y la posible combinación de distintas propiedades. Por ejemplo, la coexistencia de ferromagnetismo y ferroelectricidad para dar lugar a un tipo de nuevos materiales multiferroicos^[130-131], que presentan la posibilidad de revertir la magnetización aplicando un campo eléctrico y viceversa. Esto originaría nuevos materiales con posibles aplicaciones en dispositivos nanoeléctronicos como en almacenamiento de datos con rapidez y rentabilidad.

1.2.4.5 Propiedades eléctricas

La conductividad eléctrica en distintos compuestos sigue siendo una de las principales áreas de investigación en la Ciencia de Materiales. Los polímeros de coordinación que presentan esta propiedad no son todavía muy numerosos^[8] aunque, basándonos en resultados recientes, esta situación parece que está cambiando. Posiblemente sea debido al potencial de los polímeros de coordinación como nanomateriales^[132-133]. A pesar de ello, el estudio de esta propiedad física en este tipo de compuestos todavía no se realiza de forma sistemática. En cambio, el campo de los conductores moleculares orgánicos ha sido muy estudiado en los últimos años, centrándose principalmente en los complejos de transferencia de carga basados en tetratrafalvaleno (TTF)^[134]. Los compuestos con este tipo de contactos intermoleculares S...S han mostrado conductividad y, en algunos casos, incluso superconductividad^[135]. Estos resultados han animado a los investigadores a seleccionar ligandos con características estructurales similares para formar polímeros de coordinación que presentan conductividad eléctrica a temperatura ambiente^[40, 136-137].

La conductividad eléctrica de un material es la medida de su habilidad para conducir corriente eléctrica bajo ciertas condiciones (como temperatura, presión, corriente aplicada...)^[8]. Partiendo de la sencilla Ley de Ohm [$V = I * R$], donde V es el voltaje, I la corriente y R la resistencia), es fácil obtener la medida de la resistencia mediante la aplicación de una corriente (I) y midiendo el potencial (V). Puesto que R depende de parámetros geométricos y, por lo tanto de la muestra, esta magnitud suele venir expresada como resistividad (ρ), que se define como: $\rho = R * (A/l)$, donde A es la sección transversal del material a medir y l es la distancia entre los puntos de medida del voltaje (vease figura 1.34). La resistividad se mide en $\Omega * \text{cm}$.

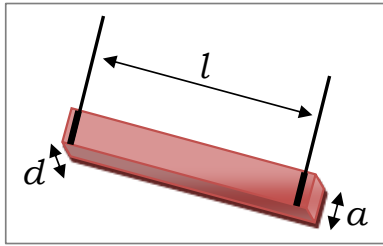


Figura 1.34. Esquema de las dimensiones que hay que tener en cuenta para medir la conductividad eléctrica de un cristal (tomada de ref. [8]).

Además de la resistividad, la otra magnitud que normalmente se proporciona es la inversa, llamada conductividad, $\sigma = 1/\rho$, que se mide en S/cm ($\Omega^{-1} = S = \text{Siemens}$).

$$\begin{aligned}
 V &= I \cdot R \quad ; \quad R = V/I \\
 \rho &= R \cdot (A/l) \quad [\Omega \cdot \text{cm}] \quad ; \quad A = a \cdot d \quad [\text{cm}^2] \\
 \sigma &= 1/\rho \quad [\text{S/cm}]
 \end{aligned}$$

Hay que tener en cuenta que no todos los conductores obedecen la ley de Ohm. Los semiconductores y muchos de los conductores de baja dimensionalidad se desvían de la ley de Ohm, excepto en el rango de corrientes muy pequeñas. Además, incluso los metales solo siguen la ley de Ohm en un rango limitado de corriente o voltaje; por lo tanto, cuando se da un valor de conductividad, también es necesario indicar el rango de corriente o voltaje en el que se ha obtenido.

La medida de la resistencia, y por tanto de la resistividad, requiere la aplicación de una corriente (I) y la medida del voltaje (V) a través de una muestra. Desafortunadamente, estas medidas no son fáciles en muchos casos, y existen muchas dificultades que deben ser resueltas. Los valores de resistividad en las muestras pueden distanciarse en varios órdenes de magnitud (de hecho, la resistividad eléctrica es la magnitud física que muestra el mayor rango de valores, con una diferencia de 24 órdenes de magnitud entre la plata y el cuarzo). Incluso, para una muestra dada, la variación térmica puede inducir grandes cambios en la resistividad. Un segundo problema asociado con la conductividad eléctrica se basa en los efectos de los contactos con la muestra. Si la resistividad de ésta es muy baja, el sistema medirá principalmente la resistencia de contacto entre la muestra y los hilos. Por el contrario, si la resistividad es alta, la resistencia de contacto será insignificante (como se observa en muchos polímeros de coordinación).

Otros problemas adicionales que afectan a las medidas de conductividad son la homogeneidad y la anisotropía, que pueden ser

inherentes o debidos a la forma de la muestra (cristales, pastillas prensadas...). Por ello, existen diferentes métodos de medida dependiendo de la naturaleza y geometría de la muestra y de la magnitud de su conductividad. De hecho cuando la resistividad es muy baja, el mejor método para medirla es utilizar cuatro contactos (figura 1.35), de manera que evitamos el efecto de la resistencia de contacto.

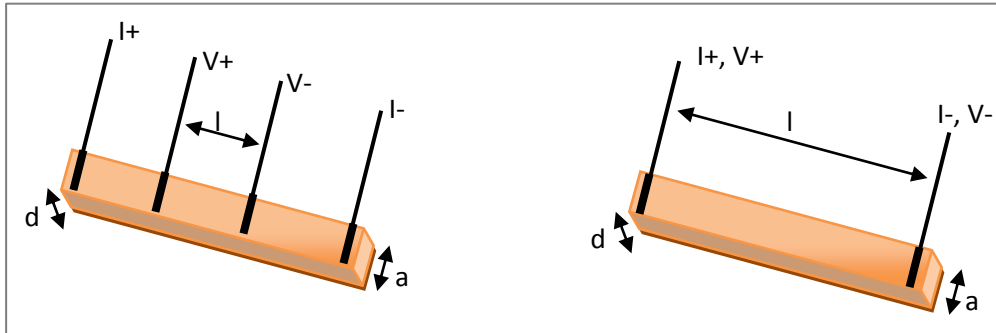


Figura 1.35. Métodos de cuatro (izq.) y dos (dcha.) contactos para medir conductividad eléctrica (tomada de ref. [8]).

Este método implica la conexión a la muestra de cuatro contactos paralelos. Los dos contactos externos se usan para aplicar la corriente (I+ y I-) y los dos internos para medir la diferencia de voltaje a través de la muestra (V+ y V-). La conexión entre los hilos metálicos (normalmente de Cu, Ag, Au o Pt con diámetros entre 25-100 μ m) y la muestra se puede conseguir con una emulsión de un polvo metálico fino en un disolvente orgánico.

Cuando la resistividad es alta no es necesario utilizar el método de cuatro contactos y se mide sólo con dos hilos conectados a los extremos de la muestra, por donde se aplica la corriente y se mide la diferencia de voltaje.

Normalmente, las medidas de resistividad se realizan en función de la temperatura (desde temperatura ambiente hasta pocos grados Kelvin) ya que la variación térmica de la conductividad proporciona información adicional.

En una primera aproximación, podemos distinguir los comportamientos eléctricos observando dicho valor a temperatura ambiente (tabla 1.2), aunque estos límites no están claros.

	σ (S/cm)
Metal	$\sigma > 10^1$
Semiconductor	$10^{-10} < \sigma < 10^1$
Aislante	$\sigma < 10^{-10}$

Tabla 1.2. Clasificación de los materiales en función del valor de conductividad.

Esta incertidumbre se puede resolver midiendo la variación térmica de la conductividad, lo que nos da una idea clara del comportamiento eléctrico. De este modo, los metales muestran un incremento de la conductividad al disminuir la temperatura, mientras que los semiconductores (y los aislantes) muestran el comportamiento opuesto. Aunque todos los semiconductores muestran una conductividad activada térmicamente (la conductividad aumenta al aumentar la temperatura), esta dependencia no es siempre igual en todos los casos ya que existen diferentes mecanismos de conducción. Generalmente, los semiconductores activados térmicamente presentan una diferencia de energía pequeña entre la banda de valencia y la banda de conducción.

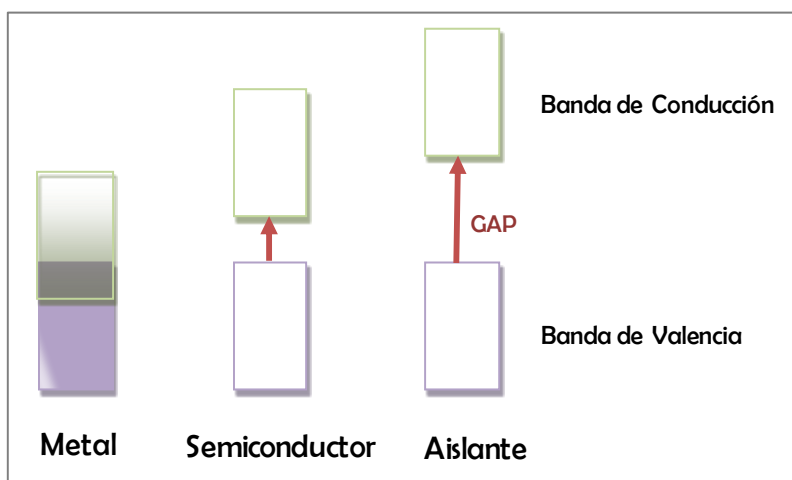


Figura 1.36. Esquema de las bandas de valencia y de conducción para los distintos tipos de materiales.

Cuando esta diferencia es muy pequeña, en una primera aproximación podemos asumir que la conductividad mostrará una dependencia exponencial con la temperatura ($\sigma \propto T^a$). Este es el caso de algunos polímeros conductores. En semiconductores clásicos, la dependencia de la conductividad con la temperatura sigue la Ley de Arrhenius:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_a/kT)$$

donde, en el caso de semiconductores clásicos, E_a representa la energía de activación (que se corresponde con la mitad de la diferencia de energía; $E_a = E_g/2$).

Los semiconductores clásicos son muy comunes entre los semiconductores cristalinos, pero cuando se trata de materiales amorfos, polímeros conductores o polímeros de coordinación, el mecanismo de conducción puede cambiar de un modelo de bandas a uno localizado. En este modelo localizado las cargas se mueven a través de un mecanismo llamado "hopping", que es el término utilizado para describir el "salto" de las cargas a

través de un mecanismo cuántico tipo túnel asistido por fonones. El modelo “hopping” describe la conductividad con una ley exponencial modificada: $[\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-(T_0/T)^a]]$, donde el exponente a se relaciona con la dimensión electrónica de la muestra, $a = 1/(1 + d)$, siendo d la dimensionalidad. Por lo tanto, para los sistemas de uno, dos y tres dimensiones, el valor de a es 1/2, 1/3 y 1/4, respectivamente. En esta expresión, σ_0 y T_0 están relacionados con la densidad de estados en el Nivel de Fermi ($N(F)$), con la llamada longitud de localización y con la frecuencia de los fonones. Este modelo de salto de rango variable (VRH, “variable range hopping”) ha sido utilizado para explicar los valores de conductividad de muchos polímeros conductores, así como polímeros de coordinación (el término “variable” surge del hecho de que el rango de saltos varía con la temperatura, ya que la energía térmica de los electrones y la frecuencia de los fonones varía con la temperatura). Además el mecanismo “hopping”, en el caso de los polímeros conductores dopados y sistemas π -conjugados, existen dos mecanismos adicionales para explicar la conductividad: polarones/bipolarones y solitones. En el caso de CPs monodimensionales, existen otros factores que pueden determinar y explicar la conductividad, como son los efectos localizados. Estos efectos son muy importantes cuando se trata de muestras muy pequeñas (en algunos casos hilos moleculares) y se atribuyen a la presencia de defectos inevitables en la red^[138-139]. En estos casos, el nivel de impurezas determina la localización de los electrones y, si el nivel de impurezas es suficientemente alto, los electrones sólo pueden presentar un mecanismo tipo “hopping” entre estados localizados. Esta localización explica la tendencia hacia un estado aislante en polímeros conductores monodimensionales cuando la temperatura tiende a cero.

Encontramos gran variedad estructural de polímeros de coordinación con propiedades metálicas o semiconductoras. Inicialmente podrían dividirse en función de la dimensionalidad (1D, 2D y 3D), y a su vez, podrían clasificarse en función de los ligandos puente que conforman dichas estructuras. Así encontramos polímeros enlazados a través de moléculas inorgánicas sencillas (halógenos, CN, SCN...) o enlazados a través de ligandos orgánicos de muy distintos tipos, como nucleobases, organoazufrados, carboxilatos...

Dentro de los polímeros monodimensionales coordinados a través de ligandos inorgánicos, se encuentran aquellos que presentan estructuras MX o MMX, donde M es el catión metálico, normalmente Ni, Pd o Pt y X es un halógeno que actúa como puente entre los centros metálicos separados secuencialmente. Este tipo de compuestos se ha estudiado no solo por sus potenciales aplicaciones de transporte electrónico sino también por otras propiedades físicas como luminiscencia.

Dentro de la familia de polímeros MX podemos señalar como ejemplo, los compuestos $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{X}_2](\text{ClO}_4)_4$ (en = etilendiamina; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[140] y como representativo de polímeros de coordinación MMX el compuesto $[\text{Pt}_2(\text{n-pentilCS}_2)_4\text{I}]_n$ ^[141] (figura 1.37).

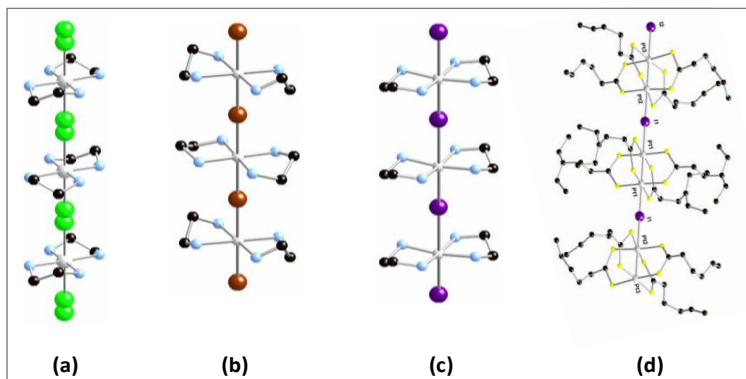


Figura 1.37. Estructuras cristalinas de los compuestos: (a) $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_4$ (mostrando el desorden de los iones cloruro puente), (b) $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{Br}_2](\text{ClO}_4)_4$, (c) $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{Pt}(\text{en})_2\text{I}_2](\text{ClO}_4)_4$ y (d) $[\text{Pt}_2(\text{n-pentilCS}_2)_4\text{I}]_n$. Imagen extraída de ref. ^[8]

Los valores de conductividad mostrados para estos compuestos son muy bajos para los polímeros tipo MX (10^{-8} - 10^{-12} S/cm) y de 0.3-1.4 S/cm para el compuesto tipo MMX.

También se puede encontrar en la bibliografía polímeros monodimensionales que contienen ligandos organoazufrados y cuyas propiedades eléctricas se han estudiado. Así, el compuesto $[\text{Cu}_9(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_8(\text{SH})_8]_n^{n+}$, formado por unidades Cu_9 enlazadas a través del átomo de azufre del ligando piridin-2-tiona, presenta un comportamiento semiconductor^[40] con una conductividad a temperatura ambiente de 1.6×10^{-3} S $\cdot\text{cm}^{-1}$, que es una de las más altas descritas para este tipo de compuestos (figura 1.38).

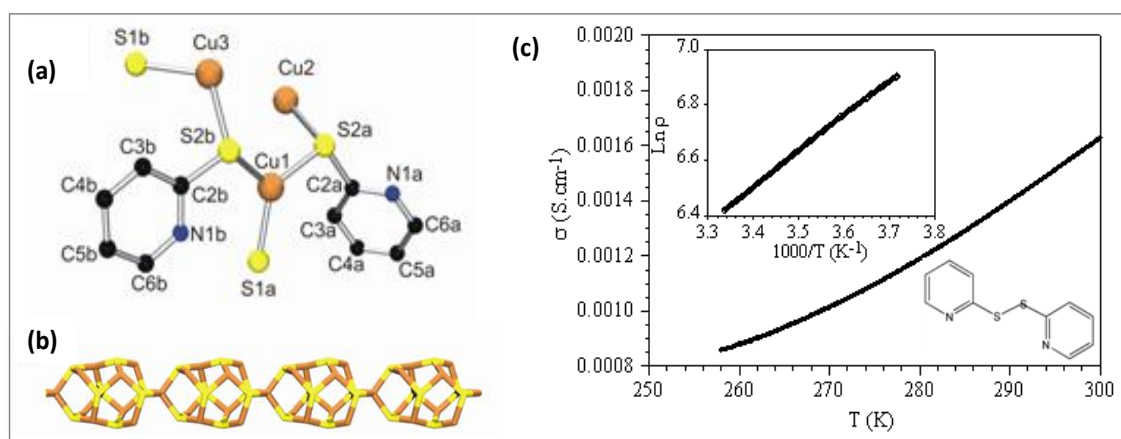
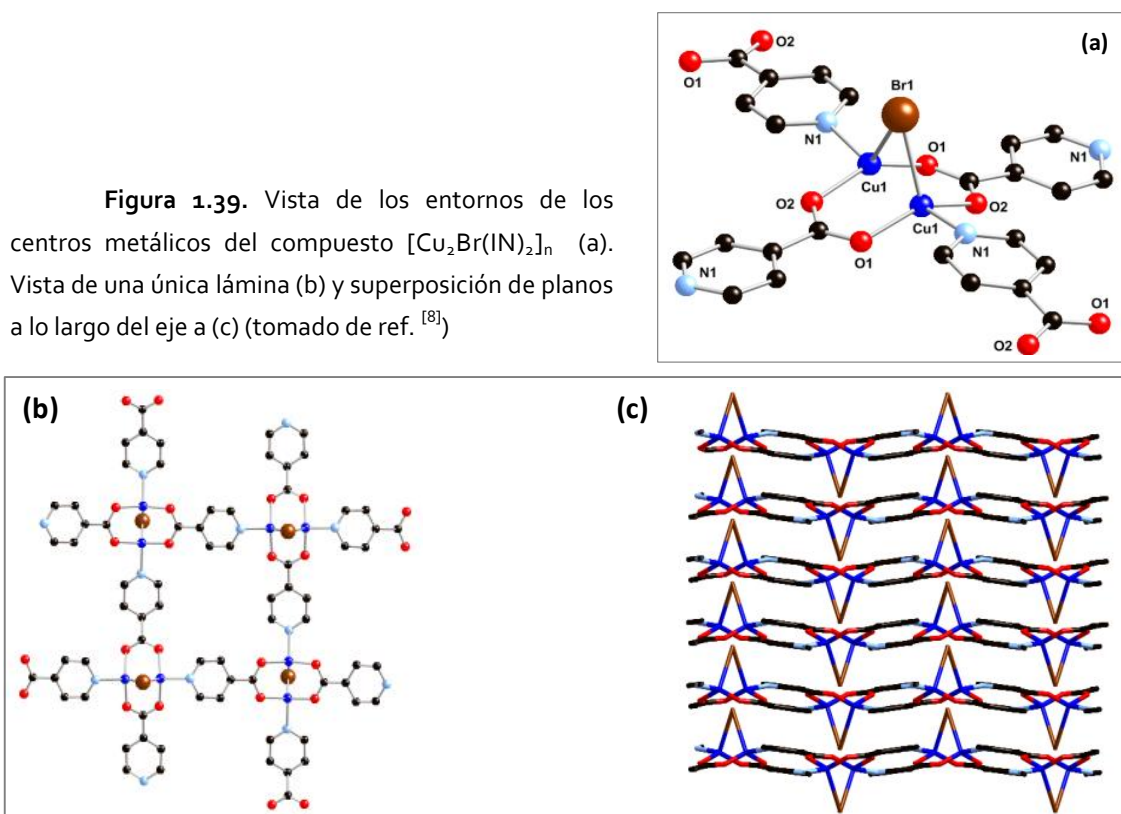


Figura 1.38. Detalles de la estructura (a y b) y la variación térmica de la conductividad eléctrica del compuesto $[\text{Cu}_9(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_8(\text{SH})_8]_n^{n+}$ con el esquema del ligando 2,2'-dipiridildisulfuro de partida (c). Imagen extraída de ref. ^[8]

Aunque el estudio de las propiedades eléctricas se ha centrado más en polímeros de coordinación monodimensionales, también se pueden encontrar en la bibliografía ejemplos de polímeros bi- y tridimensionales. Así, P. Amo-Ochoa y colaboradores^[142] sintetizaron el polímero 2D de valencia mixta Cu(I/II) multifuncional $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})_2]_n$ (IN = isonicotinato), que presenta propiedades conductoras, magnéticas y luminiscentes. Su estructura consiste en unidades dimetálicas Cu(I,II) puenteadas por dos ligandos isonicotinato y un ión bromuro. La cuarta posición de coordinación del ión metálico está ocupada por un átomo de nitrógeno de un ligando IN de otra unidad vecina. La geometría de esta entidad da lugar a unidades de cuatro brazos que se propagan a lo largo del plano *bc* en una estructura bidimensional (figura 1.39). La caracterización eléctrica de los cristales mostró un comportamiento semiconductor con un valor de conductividad de $1.2 \cdot 10^{-5}$ S/cm a temperatura ambiente.



Otros ejemplos de sistemas bidimensionales son los polímeros $[\text{Ni}_2(\text{pymSH})_4]_n$, (pymSH = pirimidin-2-tiona), el cual presenta interacciones ferromagnéticas entre los centros de Ni(II) y una conductividad eléctrica a temperatura ambiente de $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm^[143] y el CuHT (HT=4-hidroxitiofenol), con un extraordinario valor de conductividad eléctrica a temperatura ambiente de 120 S/cm^[144].

Por último, dentro de los polímeros de coordinación tridimensionales caracterizados eléctricamente podemos destacar el compuesto $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2\text{I}]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{acam} = \text{CH}_3\text{CONH}_2$), cuya estructura tipo diamante contiene moléculas de agua ocupando los huecos intersticiales, y donde éstas moléculas juegan un papel importante en las propiedades eléctricas, presentando un valor de conductividad de $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ cuando está hidratado y decreciendo hasta $7 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$ cuando está deshidratado^[145] (figura 1.40).

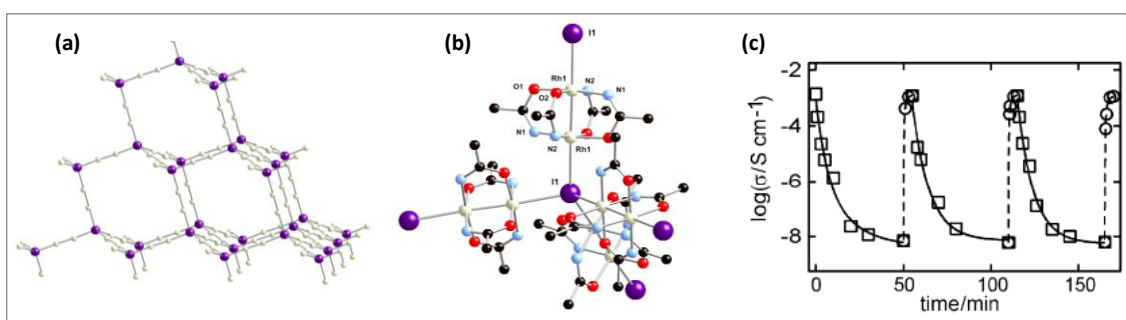


Figura 1.40. (a) Estructura tipo diamante del polímero $[\{\text{Rh}_2(\text{acam})_4\}_2\text{I}]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{acam} = \text{CH}_3\text{CONH}_2$)^[145], solo están representados los átomos de Rh y I para mayor claridad, (b) vista de una parte de la estructura mostrando la disposición de las moléculas de agua y (c) oscilación de la conductividad eléctrica observada durante los ciclos de deshidratación y rehidratación. Imágenes extraídas de ref.^[8]

De la revisión bibliográfica llevada a cabo, se puede concluir que existe una gran dispersión en los valores de conductividad observados. Además, estos valores muchas veces no son comparables entre sí debido al modo de realizar las medidas de conductividad. Sin embargo, se pueden extraer algunas conclusiones. Así, la presencia de iones metálicos con estados de oxidación mixtos parece favorecer la conductividad eléctrica. Probablemente unos de los ejemplos más representativos sean los polímeros de coordinación 1D MMX^[141]. Las interacciones directas metal-metal, aunque importantes, no parece que sean estrictamente necesarias para la conductividad eléctrica^[8]. También se puede apuntar que la combinación de iones metálicos como platino, níquel, plata y cobre, con ligandos organoazufrados puede ser una buena estrategia^[40].

1.2.4.6 Nanomateriales

La miniaturización de materiales hasta alcanzar la escala nanométrica es una estrategia prolífica para la obtención de nanomateriales con nuevas, y a menudo mejoradas propiedades comparadas con los materiales macroscópicos. Este hecho podría abrir nuevas aplicaciones tecnológicas, e incluso biomédicas. Hasta la fecha, la mayoría de materiales nanométricos preparados son puramente inorgánicos. Sin embargo, la preparación de estructuras basadas en el ensamblaje de componentes orgánicos e inorgánicos está creciendo rápidamente como un tipo de materiales nanométricos alternativos muy interesantes donde el diseño estructural y funcional es un factor determinante^[146-147]. La preparación de materiales a escala nanométrica se puede lograr mediante dos aproximaciones que son las denominadas “de arriba a abajo” (o “top-down”) y “de abajo a arriba” (o “botton-up”)^[148-149] (figura 1.42). La primera se basa principalmente en el uso de técnicas litográficas, y sus límites se encuentran en la escala de las decenas de nanómetros. Un ejemplo de esta técnica, consiste en la fabricación de patrones estructurales sobre el propio sustrato, como es el caso de la escritura con fuente de electrones, y la litografía empleando radiación ultravioleta extrema. Es el procedimiento típico empleado en la fabricación de los micro/nano-procesadores informáticos basádos en la tecnología del silicio. Por otro lado, la técnica “de abajo a arriba” se basa en la organización de nanoestructuras que se obtiene a partir del ensamblaje de átomos y moléculas, para alcanzar dimensiones de varios nanómetros.

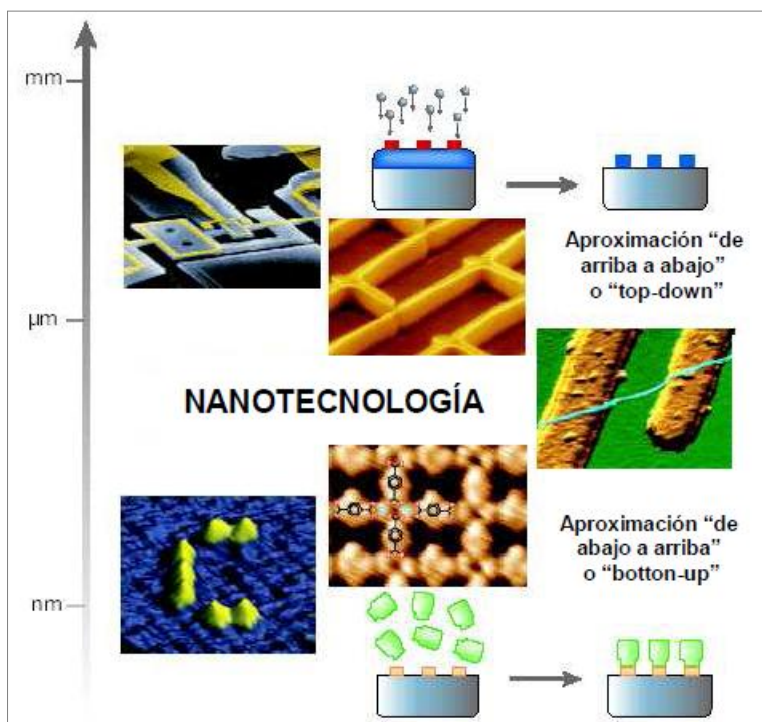


Figura 1.41. Aproximaciones para controlar la materia a escala nanométrica.

Una de las formas más sencillas y convenientes de clasificar los nanomateriales es en base a su dimensionalidad. A pesar de los escasos ejemplos, ya se han reportado nanomateriales basados en polímeros de coordinación con diferentes dimensionalidades y potenciales aplicaciones. Veamos algunos ejemplos clasificándolos en base a su dimensionalidad.

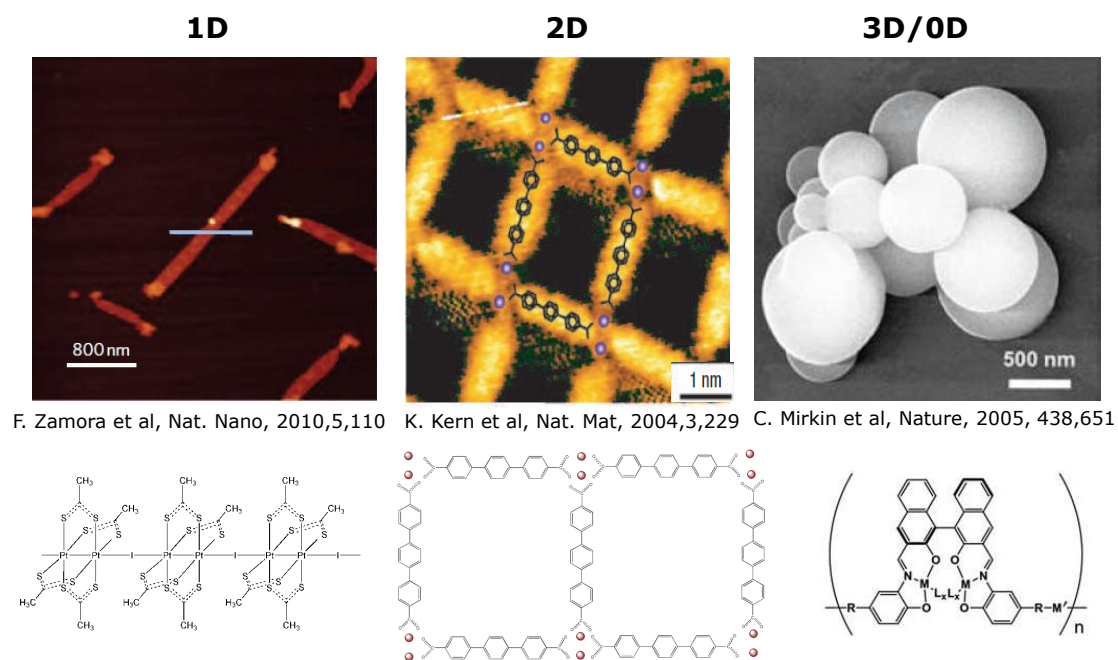


Figura 1.42. Ejemplos de nanomateriales basados en el uso de polímeros de coordinación.

Así podemos encontrar polímeros de coordinación en la nanoescala que se clasifican como sistemas *cero dimensionales*: nanopartículas y puntos cuánticos^[147]. En este sentido, resultan particularmente interesantes los trabajos encaminados a la obtención de nanopartículas basadas en el uso de polímeros de coordinación monodimensionales que se enrollan para formar partículas en las que ya se ha conseguido ajustar los parámetros de síntesis para alcanzar tamaños homogéneos y sistemas capaces de encapsular diversos materiales desde moléculas con propiedades ópticas, a materiales magnéticos o incluso fármacos con la idea de obtener transportadores de medicamentos y poder realizar la liberación controlada del mismo^[150]. En esta línea otro notable ejemplo es el trabajo de Kimizuka *et al.* donde reportaron la fabricación de nanoestructuras 0D basadas en polímeros de coordinación capaces de encapsular nanopartículas luminiscentes, metales y proteínas^[151].

Existen diversos tipos de morfologías *monodimensionales* (fibras, tubos, barras, etc) que se han logrado preparar con polímeros de coordinación en la escala nanométrica. Quizás las fibras conductoras producidas a partir de polímeros 1D pueden ser uno de los sistemas más interesantes de cara a sus potenciales aplicaciones en electrónica molecular/nanoelectrónica^[152]. En este sentido uno de los ejemplos más llamativos es sin duda el estudio llevado a cabo por nuestro grupo de investigación en el compuesto tipo MMX $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_n$ (dta= ditioacetato) donde tras aislar nanocintas de este polímero en mica se midieron valores de conductividad eléctrica superiores en varios ordenes de magnitud a los reportados para diversas moléculas orgánicas y metalo-orgánicas^[133] (figura 1.43 abajo).

Sin embargo, llama la atención los escasos ejemplos reportados hasta la fecha en nanomateriales *bidimensionales* basados en polímeros de coordinación (láminas, membranas, etc ^[153]). Las potenciales aplicaciones de estos materiales son muy numerosas, así por ejemplo podrían utilizarse en el suministro controlado de fármacos^[154], como catalizadores eficientes^[155], para la absorción de gases^[156], como sensores ópticos^[157], en nanoelectrónica^[158], en magnetismo molecular^[159]... El uso de fuerzas mecánicas, y en particular de ultrasonidos, es la estrategia más utilizada para delaminar materiales y generar láminas tanto en disolventes/suspensiones como posteriormente depositadas en superficies. El primer ejemplo de exfoliación de un polímero de coordinación precisamente se consiguió mediante la sonicación del polímero $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})]_n$ (figura 1.39 y 1.43 arriba) en agua. De esta forma mediante la deposición de la suspensión resultante en HOPG, se pudieron aislar y caracterizar láminas de espesor monomolecular en dicha superficie^[142]. Posteriormente, siguiendo un procedimiento análogo en otros trabajos han conseguido aislar láminas de diversos espesores de otros polímeros de coordinación^[160-161]. Por último, la formación de láminas de espesor monomolecular de polímeros de coordinación se ha logrado mediante una estrategia *bottom-up* basada en la formación de un polímero de coordinación 2D en la interfase agua/aire de un *film* tipo Langmuir-Blodgett^[162].

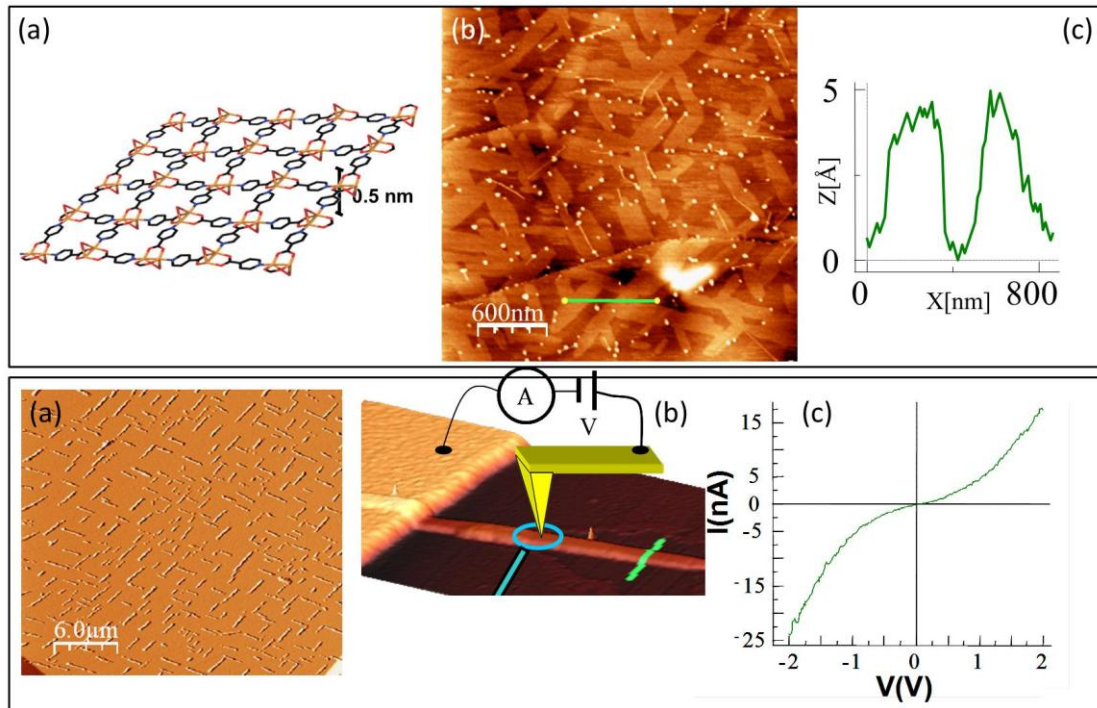


Figura 1.43. Arriba: Imagen topográfica de AFM de las láminas de espesor monomolecular del polímero $[\text{Cu}_2\text{Br}(\text{IN})]_n$ (a) aisladas en HOGP (b) junto con su perfil de altura (c). Abajo: (a) Imagen topográfica de AFM de las cintas aisladas en mica del polímero $[\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}]_n$ (a), imagen 3D de AFM del contacto entre el macroelectrodo de oro y la nanocinta, y representación del circuito utilizado para las medidas I/V con la punta de oro de AFM (b); (c) curvas I/V obtenidas a un distancia entre electrodos de 200nm.

Por lo tanto, la producción y el estudio de nuevos nanomateriales derivados de polímeros de coordinación es un campo que se encuentra en continua expansión y del que sin duda derivarán materiales con interesantes aplicaciones.

2. PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

2.1. Selección de los Bloques de Construcción

Como ya se ha comentado, la elección de los bloques de construcción permite, en principio, enfocar la obtención de polímeros de coordinación hacia arquitecturas con propiedades funcionales concretas. Así, podemos encontrar en la bibliografía polímeros de coordinación formados por una amplia variedad de metales de transición y lantánidos y por distintos tipos de ligandos, como halógenos, moléculas inorgánicas sencillas (ej. CN), nucleobases, hidrocarburos aromáticos, ligandos organoazufrados, carboxilatos, moléculas orgánicas nitrogenadas...

En este trabajo se han seleccionado como bloques de construcción el cobre, en estado de oxidación I y II; y los ligandos organoazufrados 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂).

2.1.1. Ligandos Organoazufrados como Bloques de Construcción

Los ligandos heterocíclicos organoazufrados son moléculas orgánicas aromáticas que contienen átomos de azufre. Debido a los enlaces covalentes relativamente débiles C-S (276 KJ/mol) y S-S (317 KJ/mol) que poseen y a la diversidad de sus comportamientos redox, pueden dar lugar, bajo condiciones solvotermales, a reacciones *in situ* formándose nuevos ligandos, lo que ha generado una variedad de nuevos polímeros^[163-165]. Recientemente, Zhu y colaboradores prepararon tres nuevos polímeros de coordinación a través de síntesis solvotermal donde se produce la ruptura del ligando 4,4'-dipiridildisulfuro generándose los nuevos ligandos 4,4'-dipiridilsulfuro y 4-piridintiol^[166] (figura 1.44).

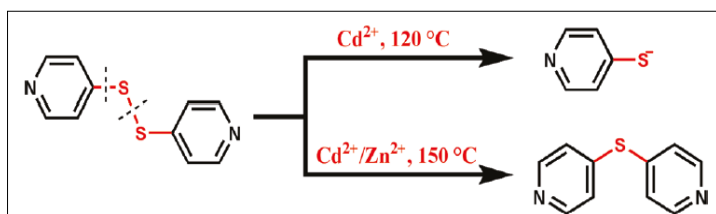


Figura 1.44. Representación de las reacciones *in situ* solvotermales de 4,4'-dipiridildisulfuro para dar lugar a los ligandos 4-piridintiol y 4,4'-dipiridilsulfuro. Imagen extraída de ref. ^[166]

Dentro de los ligandos organoazufrados, éstos pueden contener otros heteroátomos como el nitrógeno. Este tipo de ligandos (S,N), pueden presentar varios modos de coordinación dando lugar a distintas arquitecturas.

En las figuras 1.45 y 1.46 se muestran los distintos modos de coordinación de los ligandos seleccionados en este proyecto: 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂):

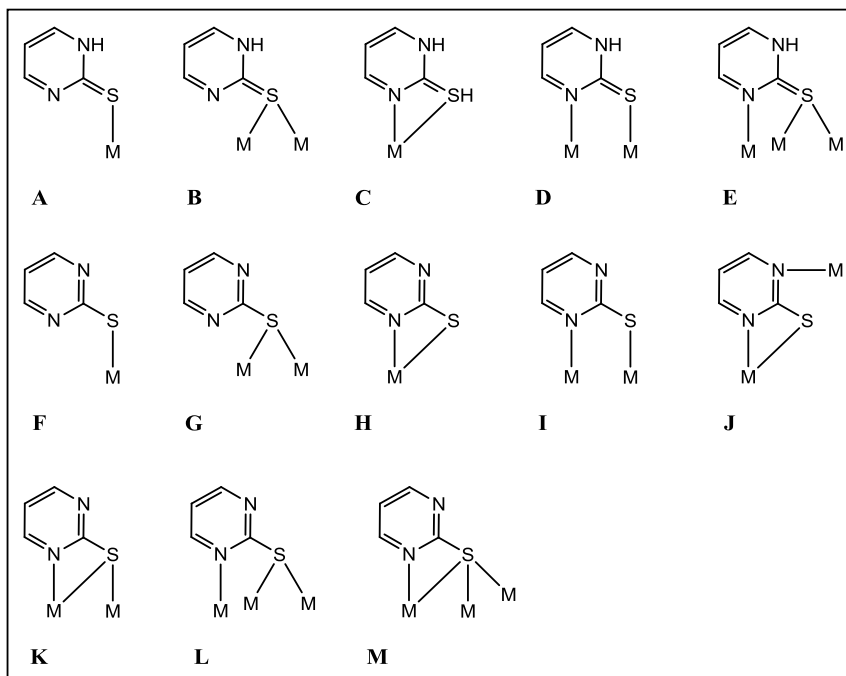


Figura 1.45. Modos de coordinación del ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH).

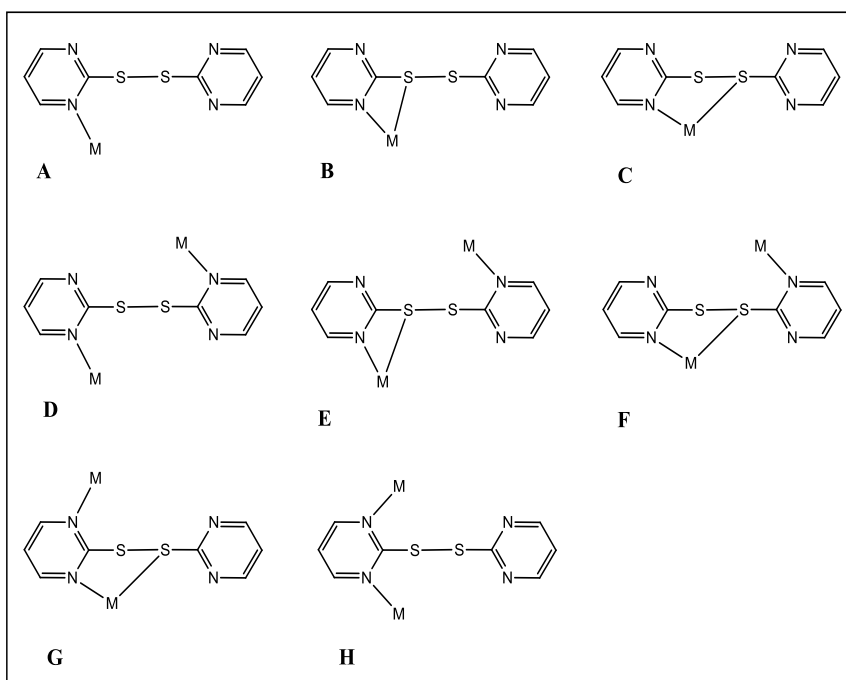


Figura 1.46. Modos de coordinación del ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂).

El uso de tiones heterocíclicas ha atraído interés debido a que pueden comportarse como ligando ambidentado y como ligando dador multifuncional, enlazándose al centro metálico vía azufre exocíclico o vía nitrógeno heterocíclico.

La versatilidad en los modos de coordinación del ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH) y su correspondiente forma tiolato (pymS⁻ o pymt) permite la formación de una gran variedad de compuestos de coordinación con nuevas e interesantes estructuras. Sin embargo, existen pocos estudios de polímeros de coordinación con este ligando pymSH^[143, 167-168], probablemente debido a las dificultades que existen para obtener monocristales para su caracterización por difracción de rayos-X.

La incorporación del tiolato-S actuando como ligando puente entre centros metálicos de transición adyacentes es muy deseable en polímeros de coordinación en términos de propiedades magnéticas, ópticas y de conductividad eléctrica. Esto es debido a que las energías de los orbitales *d* de los centros metálicos se enlazan mejor con el azufre, lo que conduce a una mayor deslocalización de la densidad de espín a través de los átomos puente^[169]. De hecho, ya se ha obtenido un polímero de coordinación 1D altamente semiconductor basado en Cu(I) y el ligando 2,2'-dipiridindisulfuro (py₂S₂)^[40] (figura 1.38); y Zhao *et al.* sintetizaron el polímero laminar [Ni₂(pymt)₄]_n (pymt = 2-pirimidintiolato), cuya conductividad a temperatura ambiente y medido en cristales es de 5·10⁻³ S/cm^[143] (figura 1.47 (b)).

Las propiedades luminiscentes en este tipo compuestos ya se han puesto de manifiesto por Li *et al.*; sintetizaron los compuestos [Cu(pymH)Cl]_n, [Cu(pymH)Br]_n y [Cu(pymH)I]₂, y sus propiedades fotoluminiscentes presentan entre 350-800 nm máximos que son asignados a transiciones debidas al ligando y a transiciones de transferencia de carga ligando-metal^[23] (figura 1.47 (a)).

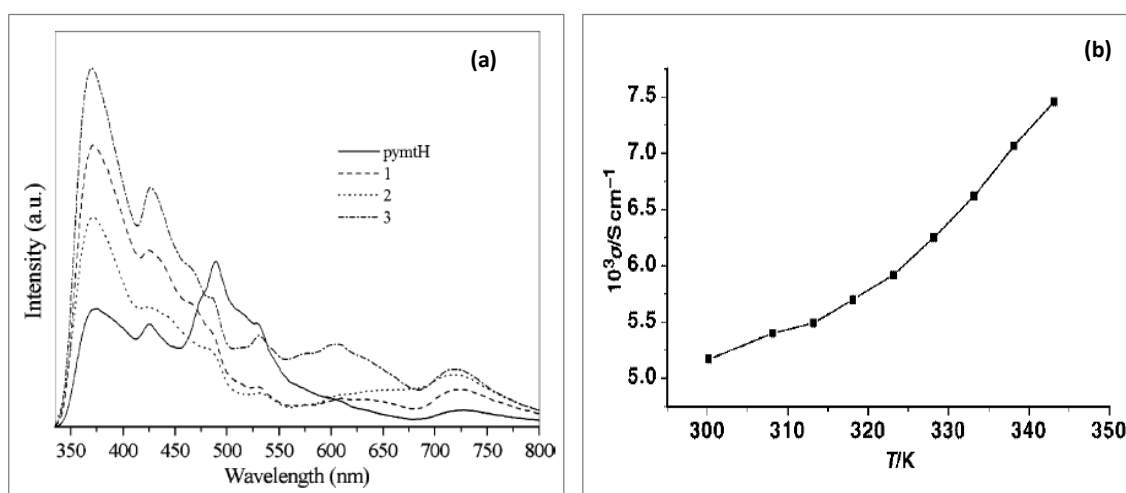


Figura 1.47. (a) Espectro de emisión de los compuestos [Cu(pymSH)Cl]_n (1), [Cu(pymSH)Br]_n (2), y [Cu(pymSH)I]₂ (3), y del ligando libre 2-mercaptopirimidina (pymSH) (λ_{exc} =320 nm). (b) Variación térmica de la conductividad eléctrica para el compuesto [Ni₂(pymt)₄]_n (pymt = pirimidintiol). Imágenes extraídas de ref. ^[23, 143]

2.2.2. Selección del Bloque Metálico.

El cobre es un metal de la primera serie de transición muy utilizado en la síntesis de polímeros de coordinación. Puede adoptar distintos índices de coordinación (IC) siendo los más comunes tres y cuatro para Cu(I), y cinco y seis para Cu(II). Las geometrías resultantes son trigonal para IC 3; tetraédrica o planocuadrada para IC 4, siendo más habitual la tetraédrica; bipirámide trigonal o pirámide de base cuadrada para IC 5 y octaédrica para IC 6 (figura 1.48). En este último caso, el octaedro suele estar distorsionado debido al efecto Jahn-Teller^[9].

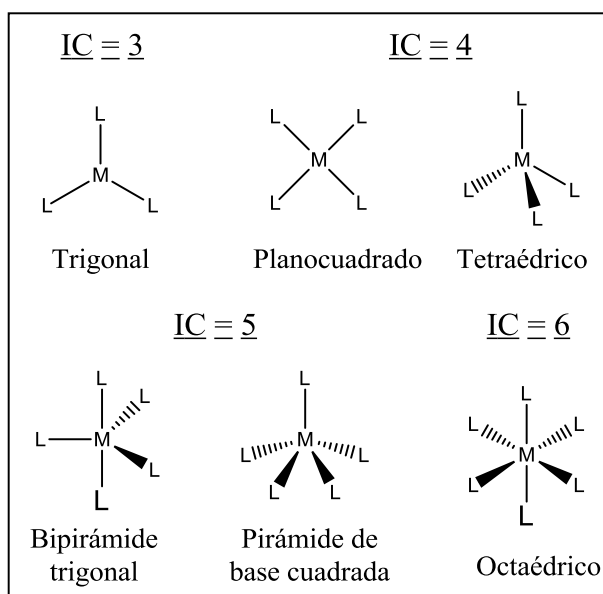


Figura 1.48. Geometrías frecuentes que presentan el cobre con índice de coordinación 3, 4, 5 y 6.

Existen muchos ejemplos de polímeros de coordinación de cobre con distintas arquitecturas y geometrías, siendo las más comunes la tetraédrica para compuestos de Cu(I)^[170] y la octaédrica para compuestos de Cu(II)^[171]. También podemos encontrar polímeros conteniendo cobre en estado de oxidación mixto donde coexisten Cu(I) y Cu(II).

En cuanto a propiedades físicas se refiere, se ha observado que es frecuente que los polímeros que contienen Cu(I) puedan presentar propiedades luminiscentes^[172], y magnetismo^[173] en aquellos en los que encontramos Cu(II). Por último en ciertos casos se han reportado polímeros con conductividad eléctrica conteniendo Cu(I), Cu(II) o mixtos^[174].

Recientemente, Braga *et al.*, sintetizaron cuatro polímeros de coordinación de Cu(I) y yodo a través de reacciones en estado sólido^[175]. A temperatura ambiente todos ellos exhiben una intensa emisión en estado sólido con un tiempo de vida media inusualmente largo (53-125 μ s), el cual aumenta aún más a 77K (420-609 μ s).

Ohkoshi *et al.* sintetizaron el compuesto magnético $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pym})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (pym = pirimidina), el cual puede absorber y desorber moléculas de n-propanol. El estudio de sus propiedades reveló variaciones reversibles en su estructura cristalina y en sus propiedades magnéticas debido al cambio geométrico que sufre el átomo de cobre al pasar de índice de coordinación 6 al 5 cuando absorbe las moléculas de propanol^[176] (figura 1.49 a/b).

Por último, cabe destacar un estudio muy interesante de las medidas de conductividad en polímeros de cobre publicado por Szczepura *et al.*, los cuáles prepararon polímeros de coordinación haciendo reaccionar el ligando C_4S_6^- con sales de cobre y níquel. No pudieron obtener cristales de estos compuestos para su caracterización por difracción de rayos-X; sin embargo los autores propusieron la fórmula empírica $[\text{M}_2\text{C}_4\text{S}_6]$ (M= Cu, Ni) con una estructura polimérica monodimensional, como se muestra en la figura 1.49 (abajo). Ambos compuestos tienen un comportamiento semiconductor con una elevada conductividad, a temperatura ambiente y medido en pastilla, de 0.1 y 0.9 S/cm, respectivamente^[174].

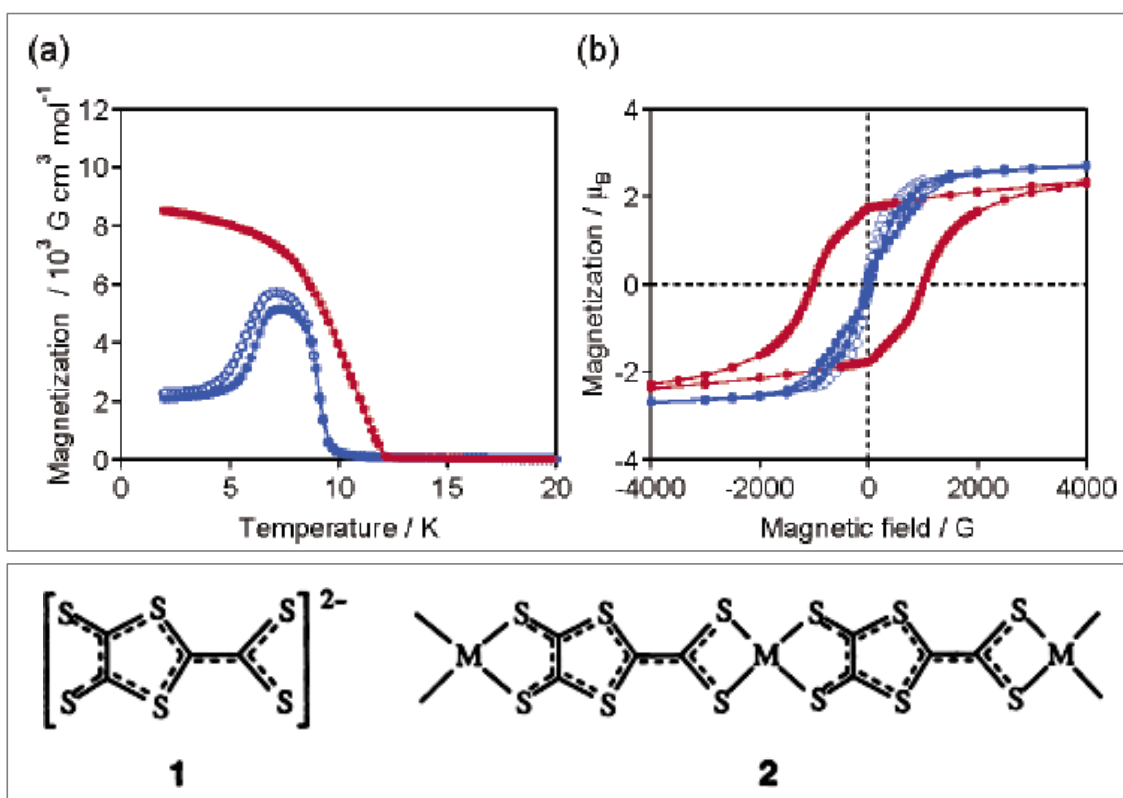


Figura 1.49. Arriba: propiedades magnéticas (a) y curva de histéresis (b) para el compuesto $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_2(\text{pirimidina})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (azul) y para el compuesto con moléculas de propanol absorbidas (rojo). Abajo: representación esquemática del ligando $\text{C}_4\text{S}_6^{2-}$ (1) y de la estructura propuesta para los compuestos $[\text{M}_2\text{C}_4\text{S}_6]$ (M = Cu, Ni) (2). Imágenes extraídas de ref. ^[174, 176]

2.2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es la síntesis y caracterización de polímeros de coordinación de baja dimensionalidad (1D y 2D) que combinen diferentes propiedades físicas: conductividad eléctrica, magnetismo y luminiscencia. Para ello surge la necesidad inicial de:

- (i) Diseñar, sintetizar y caracterizar nuevos compuestos.
- (ii) Estudiar sus propiedades.

Teniendo en cuenta lo expuesto, en este trabajo se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1.** Seleccionar adecuadamente los bloques de construcción que permitan dirigir la síntesis hacia las dimensionalidades 1D y 2D con las propiedades funcionales en la que estamos interesados.
- 2.** Estudiar diversas condiciones de síntesis con el fin de evaluar la influencia de las mismas sobre los compuestos formados.
- 3.** Utilizar distintas sales metálicas para tratar de sistematizar la influencia del contraión sobre la estructura final de los compuestos.

En base a nuestra experiencia previa, y a los resultados descritos en la bibliografía, como metales se ensayará inicialmente con cobre y níquel por ser los mejores candidatos para los fines que se persiguen, y como ligandos orgánicos nos centraremos fundamentalmente en el empleo de ligandos organoazufrados, dado que, como ya hemos señalado en el apartado anterior, son especialmente apropiados para favorecer las propiedades conductoras en los compuestos sintetizados. Dentro de ellos nos centraremos en el uso de ligandos heterocíclicos tipo S,N, ya que la combinación de átomos de azufre y de nitrógeno en el heterociclo refuerza además las propiedades luminiscentes cuando se unen a iones metálicos con configuración electrónica d^{10} . En esta memoria se han empleado los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂).

Nuestro objetivo se enmarca dentro de un proyecto más amplio en el cual se pretende adquirir un mayor control de los métodos de síntesis, realizar una buena caracterización estructural de los materiales (PCs) y de las propiedades químicas y físicas de los mismos con la intención de generar sistemas nanométricos y/o moleculares con potenciales aplicaciones en nanotecnología.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Reacciones entre CuCl_2 y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.

3.1.1. Difusión.

3.1.1.1 Introducción

Como primera aproximación a la química supramolecular de coordinación del cobre con ligandos organoazufrados estudiamos las reacciones entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2).

El uso de sales halogenadas permite la posibilidad de formación de polímeros de coordinación en los que los iones halogenuro actúen como ligando puente. En la bibliografía encontramos una extensa variedad de polímeros de este tipo con distintas propiedades como magnetismo^[172, 177], luminiscencia^[178-180] o conductividad^[181-183], encontrando, incluso, algunos con propiedades multifuncionales^[40, 184-185].

Por otro lado, las técnicas convencionales de síntesis de polímeros de coordinación muchas veces no son adecuadas para la obtención de monocristales, debido a la gran insolubilidad y rápida precipitación que suelen presentar los productos de reacción, dificultando su caracterización por difracción de rayos-X. Una nueva estrategia para intentar solucionar este problema es hacer uso de disoluciones muy diluidas de los reactivos que permitan condiciones de difusión lenta. Siguiendo este procedimiento, se han podido aislar monocristales de los polímeros de coordinación $[\text{Cu}(\text{pymSH})\text{X}]_n$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$)^[23].

Por tanto, en esta sección se recogen los resultados obtenidos en las reacciones de difusión entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2) utilizando distintas mezclas de disolventes.

3.1.1.2. Síntesis y reactividad

El tratamiento de disoluciones diluidas (14 mL, 10 mM) de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH) en una mezcla de disolventes de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) o $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) en condiciones de difusión y evaporación lenta conduce, al cabo de dos semanas, a la formación de un sólido policristalino rojo que se corresponde con el polímero $[\text{Cu}(\text{pymSH})\text{Cl}]_n$ (**P1**) (figura 3.1.1)^[23], previamente descrito a partir de CuCl y pymSH bajo condiciones de difusión y en la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (4:3). En este proceso se detectan cristales ortorrómbicos de color amarillo pálido correspondientes a azufre S_8 .

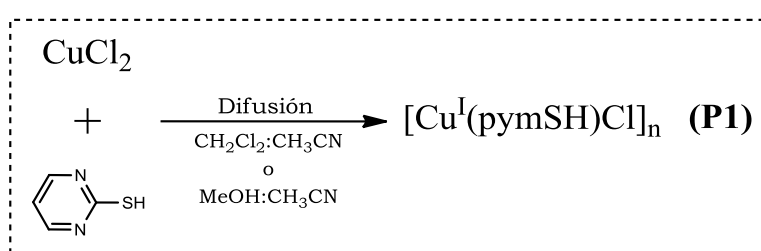


Figura 3.1.1. Esquema de las reacciones entre CuCl_2 y pymSH bajo condiciones de difusión y las mezclas de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) o $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4).

Si llevamos a cabo la reacción de difusión, bajo condiciones similares, con el ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2) en la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), se obtienen cristales verdes que se corresponden con el polímero monodimensional $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n$ (**1**). Al variar los disolventes a $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) y concentrar la mezcla rápidamente, se sintetiza de nuevo el compuesto **1**. Sin embargo, la misma disolución bajo evaporación lenta de los disolventes, conduce a la formación de cristales rojos del polímero 2D $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**) (figura 3.1.2). Este compuesto se obtiene también bajo agitación del compuesto **1** en metanol (figura 3.1.2).

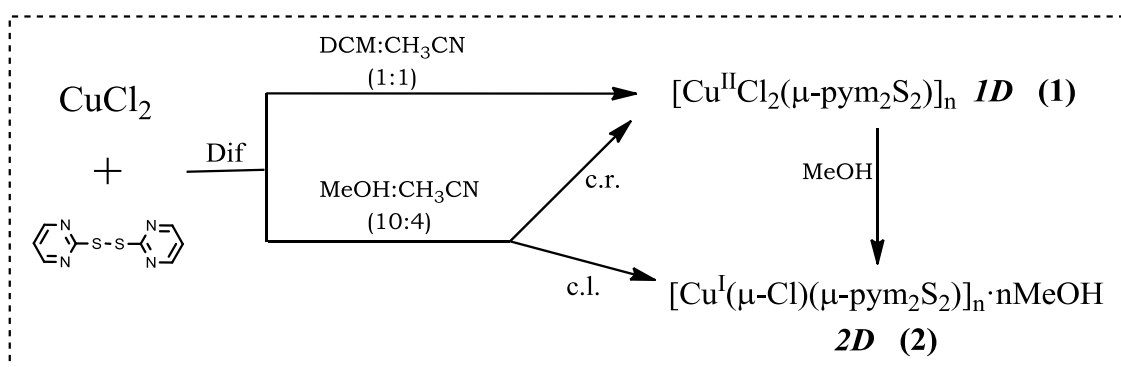


Figura 3.1.2. Esquema de las reacciones entre CuCl_2 y pym_2S_2 bajo condiciones de difusión y las mezclas $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) y $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4). Abreviaturas: c.r./c.l. = concentración rápida/lenta.

La exposición al aire (humedad relativa 50-70%) de cristales del compuesto **2** genera el intercambio de las moléculas de metanol por moléculas de agua dando lugar al compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**), cuya estructura cristalina fue descrita por Seff *et al.*^[186]. Este intercambio de disolvente tiene lugar en un periodo de tiempo de 2-5 h, manteniéndose la cristalinidad. Sin embargo, la inmersión del compuesto **2** en agua conduce, a la formación de una suspensión de polvo policristalino del compuesto **3**. Este proceso es reversible, produciéndose así, si se introducen cristales del compuesto **3** en metanol (*ca.* 2 días). Este último proceso permite la transformación de monocristales del compuesto **3** en monocristales del compuesto **2**. Por último, si los compuestos **2** y **3** se sumergen en etanol se obtienen cristales de $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{EtOH}$ (**4**) (*ca.* 2 días).

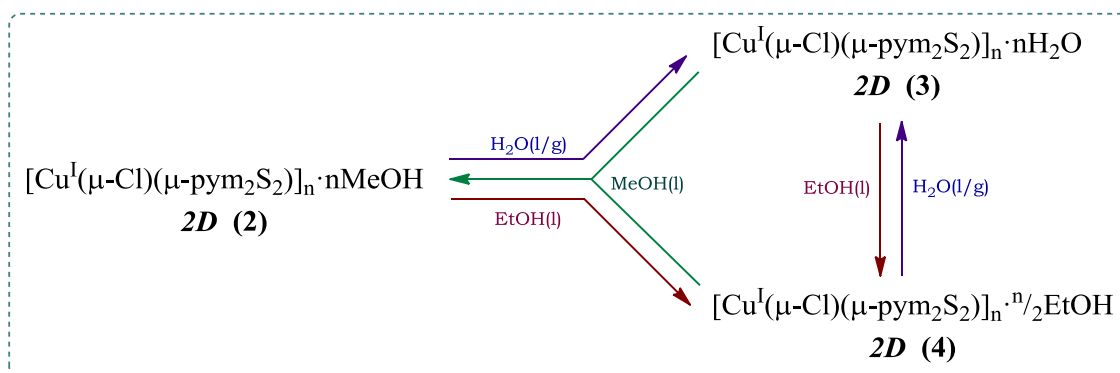


Figura 3.1.3. Esquema de las transformaciones reversibles entre los compuestos **2**, **3** y **4**.

El compuesto **1** consiste en cadenas infinitas de fórmula $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n$ donde se distingue un único centro metálico cristalográficamente independiente que está puentado por una molécula de pym_2S_2 coordinada a través de dos átomos de nitrógeno N1 y N3 (figura 3.1.4). Existe una semicoordinación entre el metal y el átomo de azufre S2 con una distancia de 2.381 Å, que junto con la coordinación de dos ligandos cloruro terminales completan el entorno de coordinación 6 (4+2) dando lugar a una geometría de octaedro elongado. Los aniones cloruro están coordinados al átomo de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace ligeramente distintas: 2.234(7) y 2.259(7) Å. Las distancias de enlace Cu-N son: Cu-N1 2.062(2) y Cu-N3 2.069(2) Å. El ligando presenta una conformación no planar con un ángulo de torsión de 106.344°.

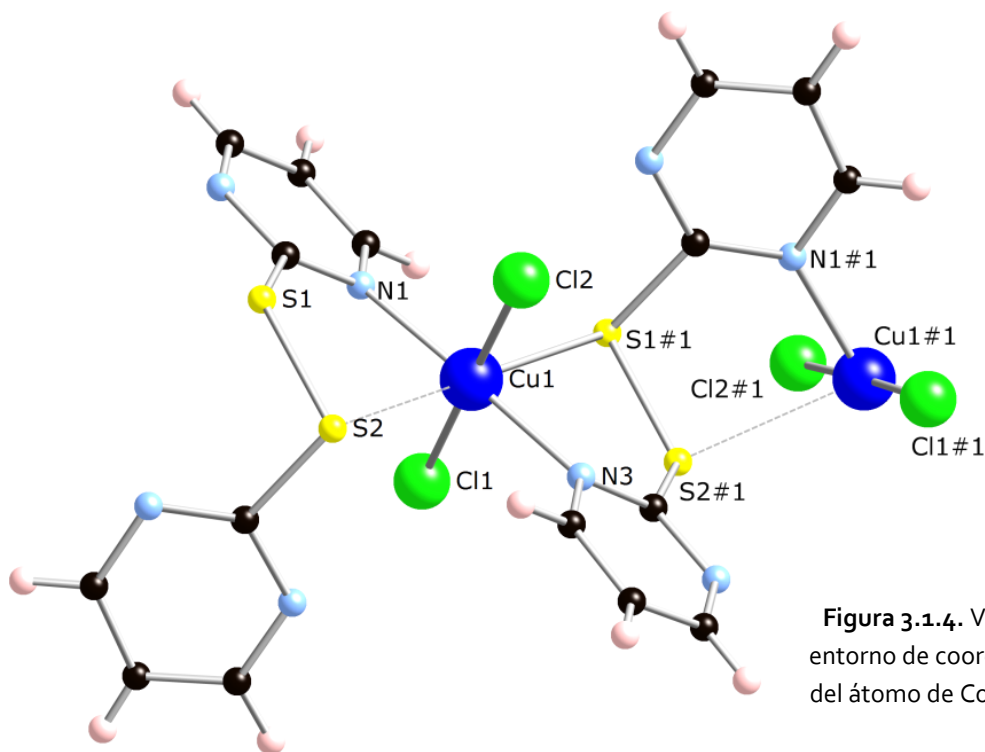


Figura 3.1.4. Vista del entorno de coordinación del átomo de Cobre en **1**

Esta unidad metálica se repite a través de los enlaces N-Cu de unidades adyacentes, dando lugar a una cadena polimérica monodimensional infinita que se extiende a lo largo del eje cristalográfico *c* (figura 3.1.5), formando cadenas. La estructura cristalina supramolecular se basa en interacciones débiles de enlaces de hidrógeno C-H...Cl.

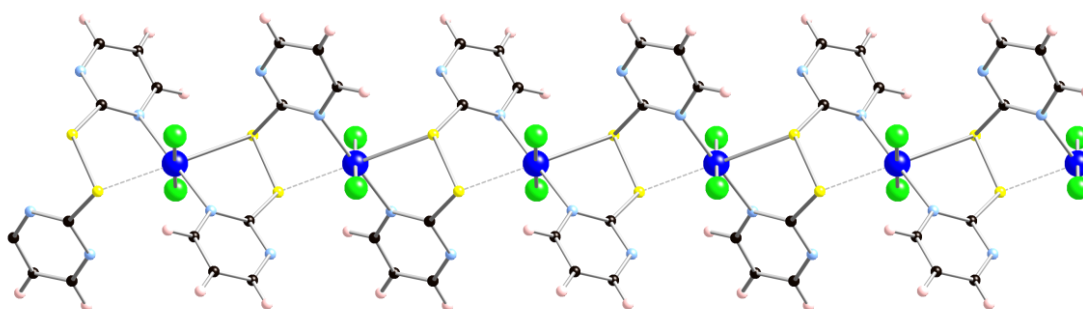


Figura 3.1.5. Vista lateral de la cadena monodimensional del compuesto **1**.

La estructura cristalina de los compuestos **2-4** se puede describir como una estructura laminar consistente en subunidades cerradas de $[\text{Cu}_6\text{Cl}_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$, unidas como la fusión de hexágonos planos distorsionados. La extensión de estos hexágonos, en los cuales los vértices de Cu1 están compartidos por unidades adyacentes, da lugar a una lámina 2D extendida a lo largo del plano *ab* (figura 3.1.6).

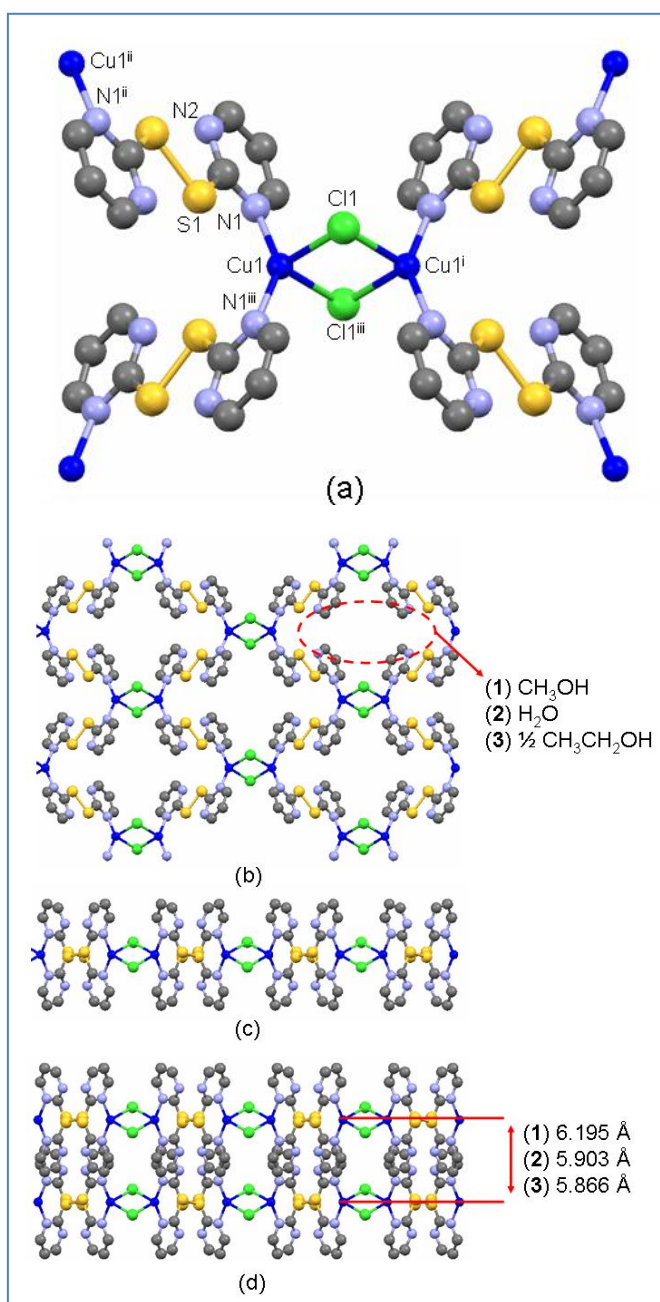


Figura 3.1.6. Vista de un fragmento de la estructura cristalina de los compuestos **2-4** mostrando el entorno de coordinación del cobre (a). Vista perpendicular (b) y lateral (c) y apilamiento de las láminas (d). Los hidrógenos se han omitido para mayor claridad.

Los dos lados cortos opuestos del hexágono se forman por el doble puente de iones cloruro con una distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 3.329 Å; los otros cuatro lados están formados por cuatro ligandos pym_2S_2 bidentados puente que dan lugar a una mayor distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 8.007 Å. Todos los centros metálicos se encuentran dentro del plano del hexágono. El átomo de Cu1 está rodeado por dos átomos de cloro (2.450(1)-2.466(1) Å) y dos átomos de nitrógeno de dos ligandos pym_2S_2 (1.959(2)-1.966(3) Å) formando un pseudotetraedro con ángulos de enlace aproximados de 95-142°. Además, existen evidencias de interacciones débiles con los átomos de azufre de los ligandos pym_2S_2 (2.963-2.978 Å). Éstos adoptan una conformación plana *anti* con los anillos de pirimidina y las subunidades CuCl_2Cu inclinadas con respecto al plano principal del hexágono, con ángulos de 75.8° y 31.6°, respectivamente.

Esta disposición conduce al apilamiento de láminas adyacentes creando huecos que están ocupados por las moléculas de disolvente (metanol en **2**, agua en **3** y etanol en **4**), las cuales establecen interacciones débiles de enlace

de hidrógeno con los átomos de cloruro puente ($d_{O\cdots Cl} = 3.14, 3.367$ y 3.372 Å respectivamente). Las láminas establecen contactos aromáticos paralelos entre los anillos de pirimidina (distancia interplanar de 3.28 Å y un desplazamiento lateral de 1.59 Å) pero la diferencia en el tamaño y la cantidad de moléculas de disolvente posicionadas entre las capas modulan la separación interlaminar, con distancias de $5.866, 5.903$ y 6.195 Å para los compuestos **2-4**, respectivamente. La molécula de pym_2S_2 está plana, aunque cuando se presenta libre, los dos anillos aromáticos parecen inclinarse $81.3-82.2^\circ$ ^[186-188], lo que es indicativo de un aumento de la deslocalización π de los anillos aromáticos hacia el grupo disulfuro. Otro cambio significativo es el alargamiento de la distancia de enlace S-S desde aproximadamente 2.02 Å para el ligando no coordinado hasta $2.111(1)$ Å para los compuestos **2-4**. La estructura cristalina de estos compuestos tiene una gran similitud a la publicada para el compuesto $[CuBr(dpds)]_n$, siendo $dpds$ el ligando 2,2'-dipiridindisulfuro^[189].

Con el fin de profundizar en el efecto del disolvente sobre la estabilidad de los productos, llevamos a cabo reacciones similares pero utilizando alcoholes más voluminosos y con menor capacidad reductora, como el etanol y el 2-propanol. Así, al tratar el $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ con el ligando pym_2S_2 en una mezcla de etanol:acetonitrilo (10:4), se obtienen cristales amarillos correspondientes al compuesto tipo clúster $[Cu^I_4(\mu_3-Cl)_4(pym_2S_2)_4]$ (**5**) y cristales de color marrón-rojizo que se corresponden con el polímero bidimensional $[Cu^{I,II}_2(\mu-Cl)_2(\mu-pym_2S_2)_2]_n$ (**6**). Se llega a los mismos resultados utilizando la mezcla de disolventes 2-propanol:acetonitrilo (10:4) (figura 3.1.7).

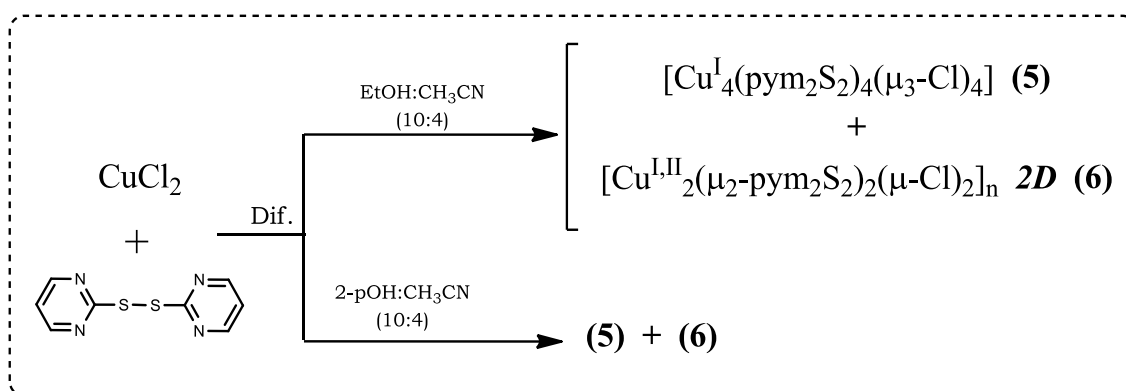


Figura 3.1.7. Representación esquemática de las reacciones entre $CuCl_2$ y el ligando pym_2S_2 utilizando la técnica de difusión y las mezclas de disolventes EtOH:CH₃CN (10:4) y 2-propanol:CH₃CN (10:4).

La estructura molecular del compuesto **5** consiste en entidades discretas $N_4Cu_4Cl_4$ tipo cubano distorsionado, con vértices alternativamente ocupados por átomos de cobre(I) y cloro (figura 3.1.8). Los átomos de nitrógeno coordinados de los ligandos pym_2S_2 terminales se proyectan radialmente hacia el exterior de los átomos de cobre. Los átomos dadores coordinados definen una geometría tetraédrica distorsionada con distancias Cu-Cl y Cu-N de 2.191(1)-2.707(1) y 1.950(2) Å, respectivamente. Los ángulos de enlace de coordinación varían de 88 a 151°. La principal razón para la distorsión estructural parece ser, de nuevo, la presencia de interacciones débiles $Cu\cdots S$ de 3.041(1) Å. Las distancias $Cu\cdots Cu$ en el tetrámero están en el rango 2.744(1)-3.272(1) Å, las cuales son comparables con otras estructuras encontradas de complejos $N_4Cu_4Cl_4$ tipo cubano^[190-193].

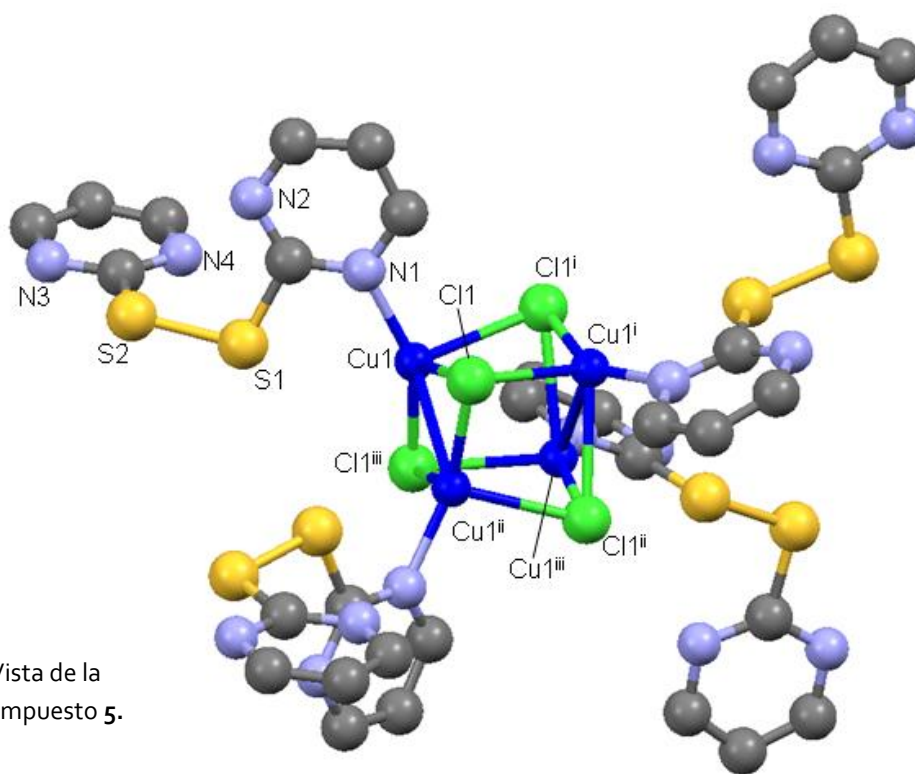


Figura 3.1.8. Vista de la estructura del compuesto **5**.

Los ligandos terminales pym_2S_2 , los cuales no son planos y exhiben una conformación *gauche*, se disponen hacia fuera de la unidad tetramérica y establecen simultáneamente interacciones π - π paralelas y de enlace de hidrógeno $C-H\cdots N$ con unidades adyacentes para generar la estructura 3D final del compuesto (figura 3.1.9).

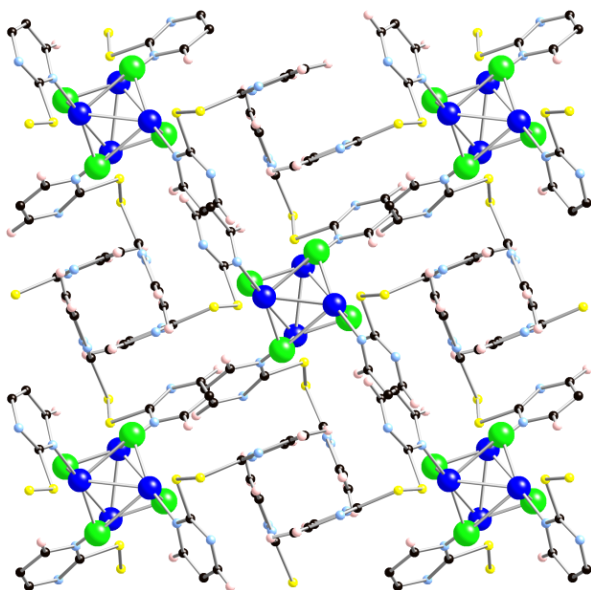


Figura 3.1.9. Vista del empaquetamiento del compuesto 5.

El análisis de Rayos X de monocristal del compuesto **6** muestra que la estructura está compuesta por capas infinitas de fórmula $[\text{Cu}_2^{\text{I,II}}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ donde existen dos tipos de centros metálicos cristalográficamente independientes puenteados por dobles iones cloruro y el ligando pym_2S_2 (figura 3.1.10).

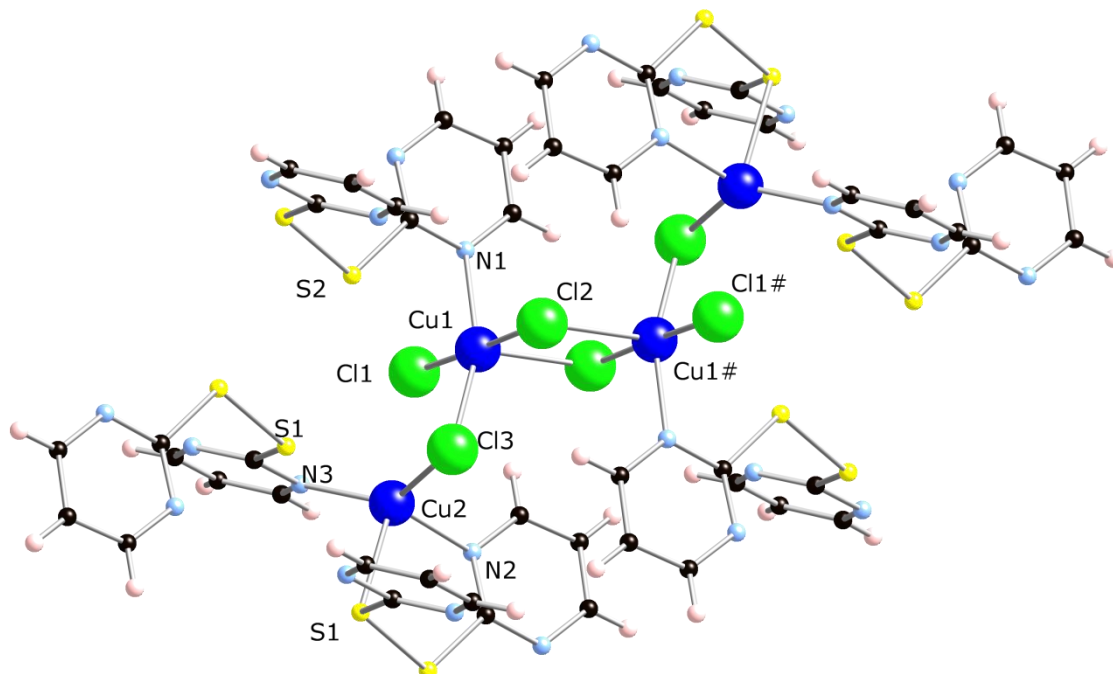


Figura 3.1.10. Vista de los centros metálicos cristalográficamente independientes en el compuesto 6.

El átomo de Cu1 corresponde a un átomo de cobre(II) coordinado a tres átomos de cloro puente Cl2 y Cl3, a un ión cloruro terminal Cl1 y a un átomo de nitrógeno N1 de un ligando pym_2S_2 , completando el entorno de coordinación CuCl_4N que presenta una geometría de bipirámide trigonal distorsionada. Los aniones cloruro están coordinados al átomo de cobre con longitudes de enlace Cu1-Cl1 2.2664(9), Cu1-Cl2 2.2941(9) y Cu1-Cl3 2.2462(9) Å. La distancia de enlace del cobre al átomo de nitrógeno, Cu1-N1, es de 2.044(3) Å, completando el metal el índice de coordinación cinco. El otro centro metálico cristalográficamente independiente, el Cu2, se corresponde con un átomo de Cu(I) coordinado a un anión cloruro puente Cl3, dos átomos de nitrógeno N2 y N3 de dos ligandos pym_2S_2 distintos y a un átomo de azufre S1. Así se completa el entorno de coordinación CuClN_2S para el metal con índice de coordinación cuatro y geometría tetraédrica. Las distancias de enlace son: Cu2-N2 2.026(3), Cu2-N3 1.992(3), Cu2-Cl2 2.3601(9) y Cu2-S2 2.5461(10) Å.

En ambos casos existen interacciones entre el metal y los átomos de azufre adyacentes siendo las distancias $\text{Cu1}\cdots\text{S2}$ y $\text{Cu2}\cdots\text{S1}$ de 3.045 y 3.04 Å, respectivamente. Las distancias entre los átomos metálicos son: $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}$ 3.619, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ 3.659 y $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}\#1$ 4.174 Å. Dentro de la capa existen entidades tetrámeras lineales $[\text{Cu}_4\text{Cl}_6]$ que al unirse a través del ligando pym_2S_2 generan la estructura laminar del compuesto. En la estructura, el ligando pym_2S_2 adopta un sólo modo de coordinación, uniéndose a los dos átomos de cobre a través de un átomo de nitrógeno y uno de azufre al Cu2 y a través de un átomo de nitrógeno al Cu1, en modo *syn*, como se muestra en la figura 3.1.11.

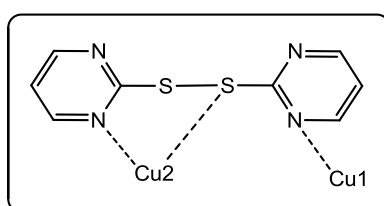


Figura 3.1.11. Modo de coordinación del ligando pym_2S_2 en la estructura del compuesto **6**.

En la figura 3.1.10 se puede ver la unidad básica que se repite a lo largo de la estructura del compuesto **6** para generar un sistema bidimensional infinito vía enlaces Cu-Cl de unidades adyacentes (figura 3.1.12). Las supramoléculas se ensamblan entre sí por medio de interacciones paralelas entre los anillos de pirimidina: distancia interplanar de 4.363 y desplazamiento lateral de 2.1331 Å, lo que da lugar a la estructura 3D del cristal. Además existen contactos $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ con una distancia de 3.266 Å.

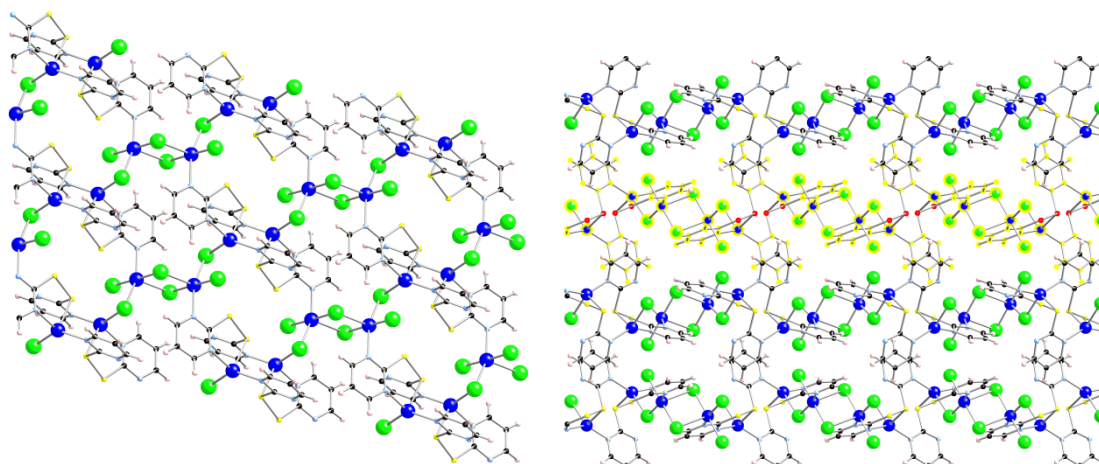


Figura 3.1.12. Vista de la estructura polimérica 2D del compuesto **6** (izquierda) y su empaquetamiento (derecha) en el cristal donde se resalta uno de los planos.

Observamos como al variar el tamaño y capacidad reductora del alcohol empleado como disolvente, utilizando etanol y 2-propanol en lugar de metanol, obtenemos una mezcla de un compuesto molecular de Cu(I) (**5**) y un polímero de coordinación mixto de Cu(I/II) (**6**), produciéndose únicamente la reducción parcial de Cu(II) a Cu(I).

Sorprendentemente, en la reacción entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2) en la mezcla de etanol:acetonitrilo (10:4), no se detecta la formación del compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{EtOH}$ (**4**). Del mismo modo, la reacción análoga llevada a cabo en $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) no produce la formación del compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Estos resultados indican, de nuevo, que el metanol tiene un papel fundamental durante la formación del compuesto laminar. A pesar de la facilidad de intercambio de moléculas de disolvente entre las láminas del polímero, las moléculas de etanol y agua no son capaces de estabilizar la estructura bidimensional de los compuestos **3** y **4** durante su formación, siendo dicho intercambio su única vía de síntesis.

3.1.1.3. Estudio de las propiedades porosas.

La absorción de moléculas huésped dentro de una superficie sólida está gobernada no solo por la interacción de dichas moléculas con la estructura del compuesto sino también por el tamaño del poro.

Con el fin de profundizar más en las propiedades porosas de los compuestos **2-4**, llevamos a cabo experimentos de intercambio de las moléculas de disolvente por otras de distinta naturaleza (diclorometano, acetonitrilo, tolueno), sin resultados positivos. Esto parece indicar que la capacidad del disolvente a formar enlaces de hidrógeno Cl...O-H-R (R = Me, H, Et, respectivamente) es necesaria para que se lleve a cabo el intercambio de las mismas.

Por otro lado, conocer la estabilidad estructural de los polímeros de coordinación es un factor importante en el estudio de sus funciones microporosas. Existen dos tipos de estabilidades a estudiar: *a*) La estabilidad térmica, la cual es posible estudiarla mediante termogravimetría diferencial de barrido y *b*) si se mantiene o no la estructura del polímero una vez eliminadas las moléculas huésped.

La termogravimetría diferencial de barrido realizada para los compuestos **2-4** (figuras 3.1.13-15) muestra la casi completa pérdida del disolvente (metanol, agua y etanol, respectivamente) absorbido en los huecos a 173, 112 y 194 °C, respectivamente. Sufren pérdidas del 8.8% (31.07 g/mol) para el compuesto **2**, de 5.14% (17.05 g/mol) para el compuesto **3** y 12.99% (23.2 g/mol) para el compuesto **4**.

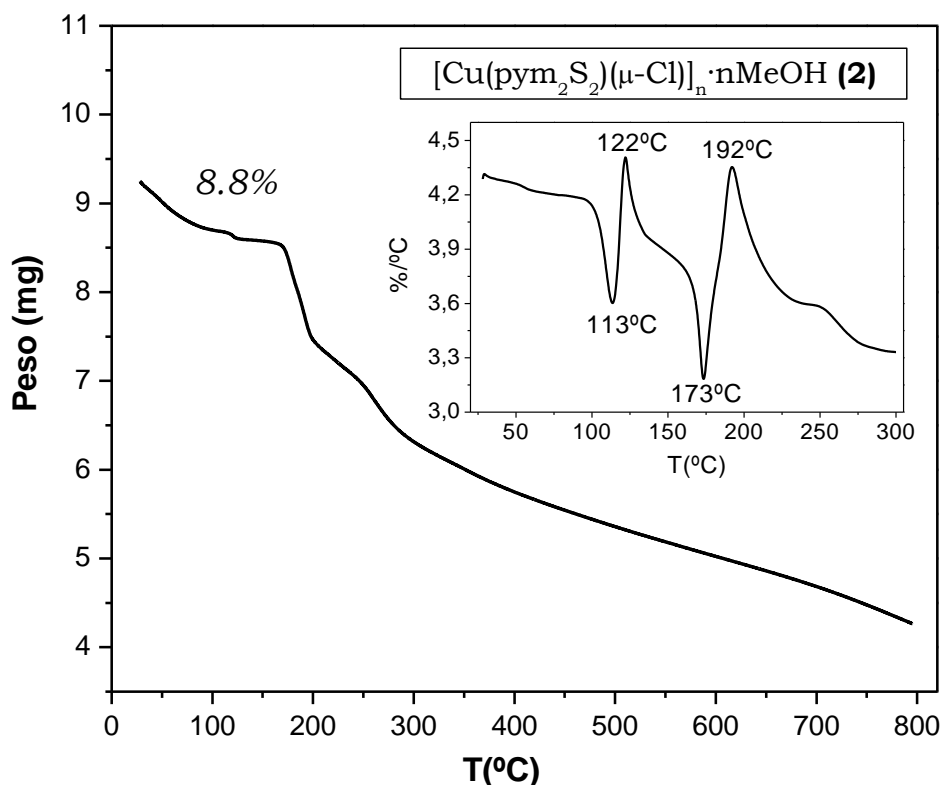


Figura 3.1.13. Termogravimetría del compuesto **2**.

La figura insertada muestra la derivada vs. temperatura entre 50-300°C.

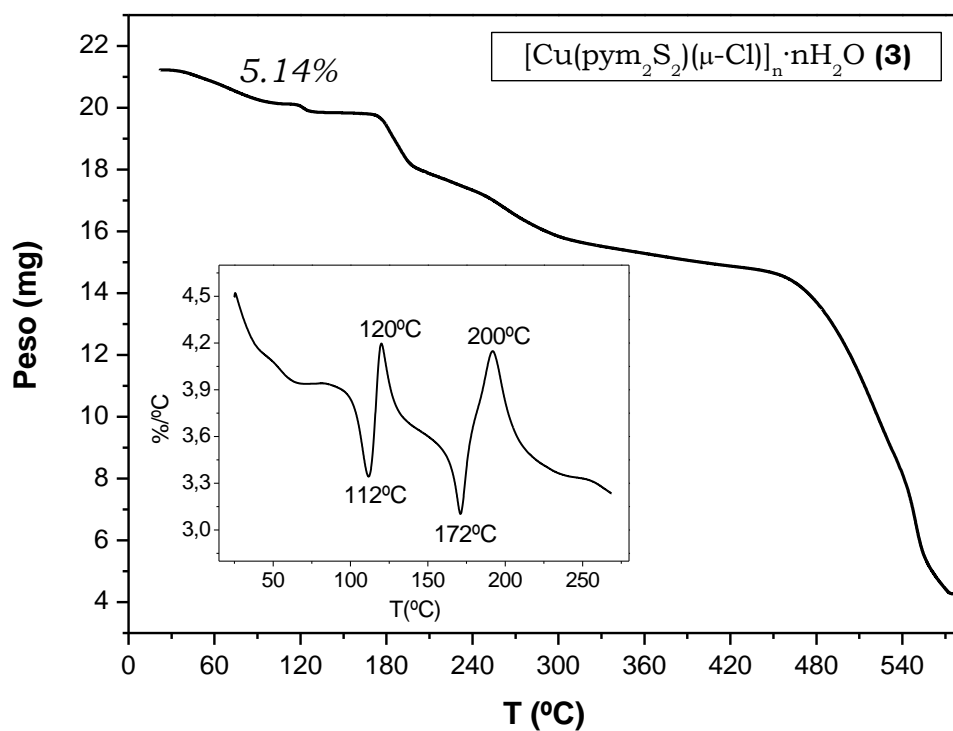


Figura 3.1.14. Termogravimetría del compuesto 3.

La figura insertada muestra la derivada vs. temperatura entre 25-270°C

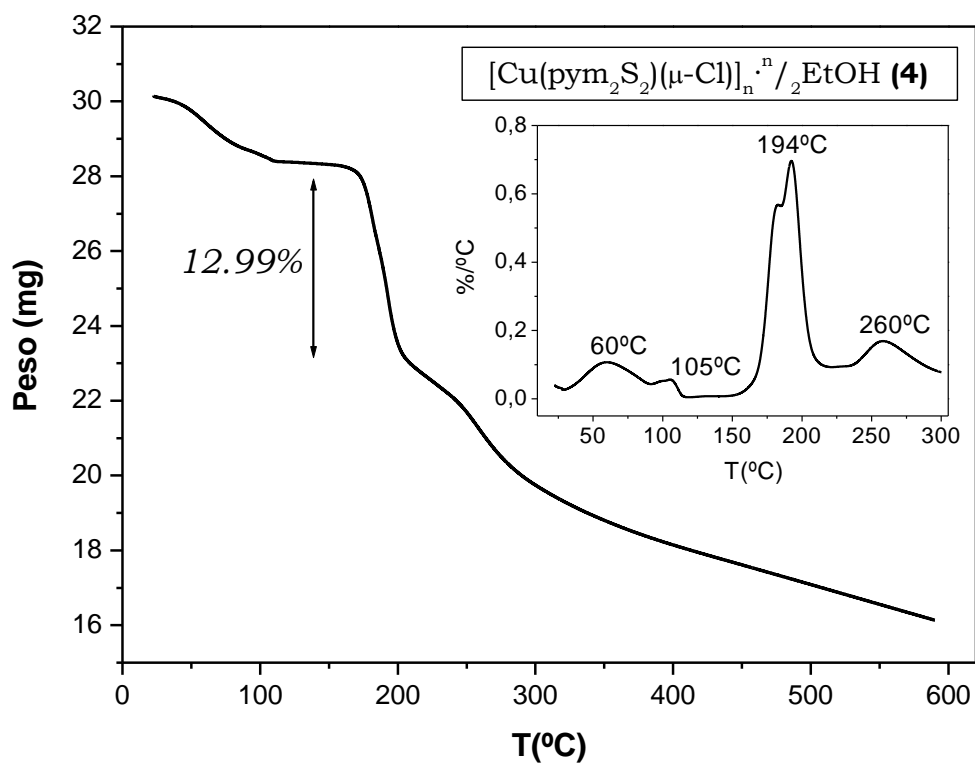


Figura 3.1.15. Termogravimetría del compuesto 4.

La figura insertada muestra la derivada vs. temperatura entre 25-300°C.

En los tres compuestos se detecta la pérdida de las moléculas de disolvente, seguida de la degradación de los mismos. En los termovogramas se puede observar que la estructura laminar parece estable térmicamente hasta aproximadamente 150°C. Para comprobar si se mantiene o no dicha estructura una vez eliminadas las moléculas huésped, hacemos uso de la técnica TG-DRX, registrando los espectros de difracción de rayos-X a distintas temperaturas.

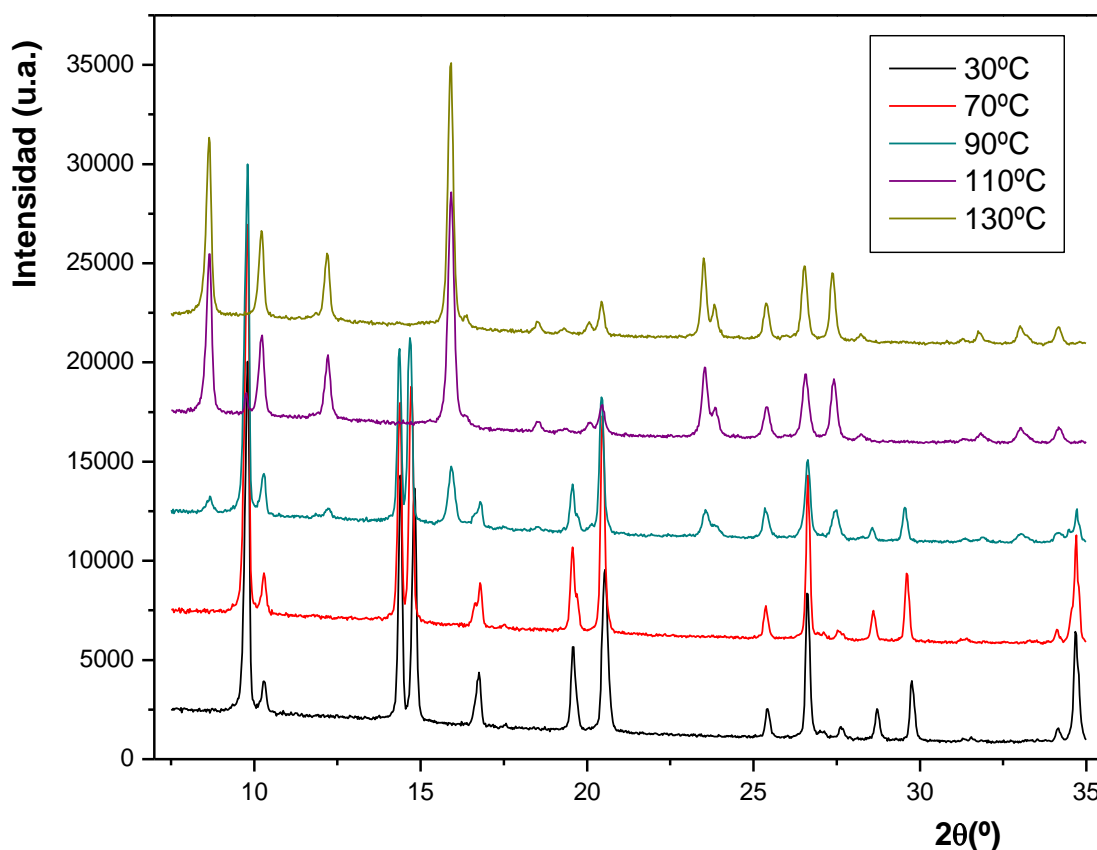


Figura 3.1.16. Termodifractograma del compuesto 2.

El termodifractograma del compuesto **2** (figura 3.1.16) muestra que al eliminar las moléculas de disolvente, no se mantiene la estructura sino que se transforma en otro compuesto cristalino distinto, cuyo espectro de difracción se corresponde con el del compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$ (**5**). Esta transformación tiene lugar a 100°C. Se obtienen los mismos resultados con los compuestos **3** y **4** a temperaturas próximas (130 y 110°C, respectivamente). Este proceso es reversible en metanol y agua. Así al suspender bajo agitación el compuesto **5** en metanol y en agua (figura 3.1.17) se generan los correspondientes compuestos **2** y **3**. Análogo tratamiento del compuesto **5** con etanol no conduce a la formación del esperado compuesto **4**.

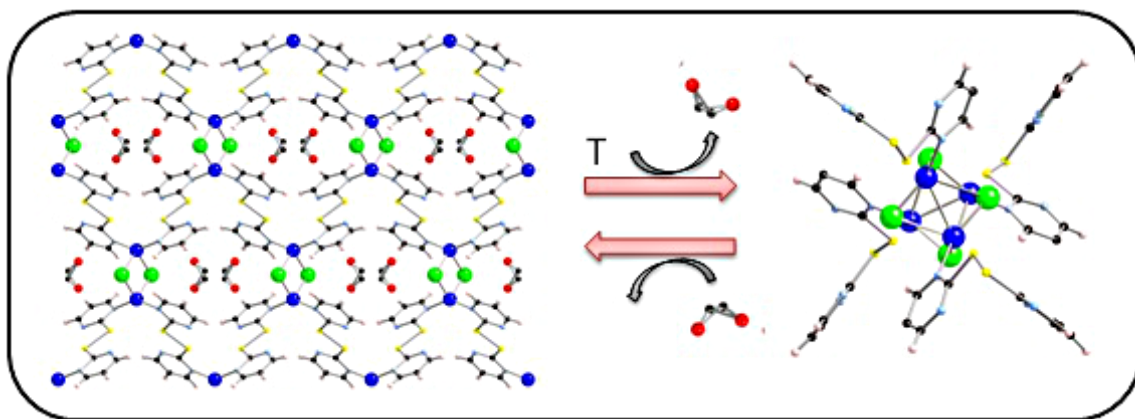


Figura 3.1.17. Esquema ilustrado de la transformación reversible entre los compuestos **2** y **5**.

Se ha descrito un proceso de reorganización similar pero irreversible para el compuesto dímico $[\text{CuBr}(\text{dpds})]_2$ ($\text{dpds} = 2,2'$ -dipiridindisulfuro), el cual después de calentar se transforma en la estructura laminar $[\text{CuBr}(\text{dpds})]_n$, similar a la descrita aquí para los compuestos **2-4**^[189]. Lo autores sugieren que la labilidad de los enlaces S-S es el motor de esta transformación. En nuestro caso, podría ser un factor clave para el cambio estructural observado hacia la formación del compuesto **5**, pero también debe implicar la ruptura de al menos la mitad de los enlaces Cu-N. En cualquier caso, parece cierto que el uso de ligandos que contienen enlaces S-S proporciona un conjunto de arquitecturas energéticamente adecuadas para el sistema.

Se puede concluir que, mediante el estudio de las reacciones entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2) en diferentes mezclas de disolventes, hemos obtenido un sistema de seis compuestos (cinco polímeros de coordinación y un compuesto molecular) donde hemos observado y analizado varios procesos reversibles. En la figura 3.1.18 se muestra un resumen esquemático.

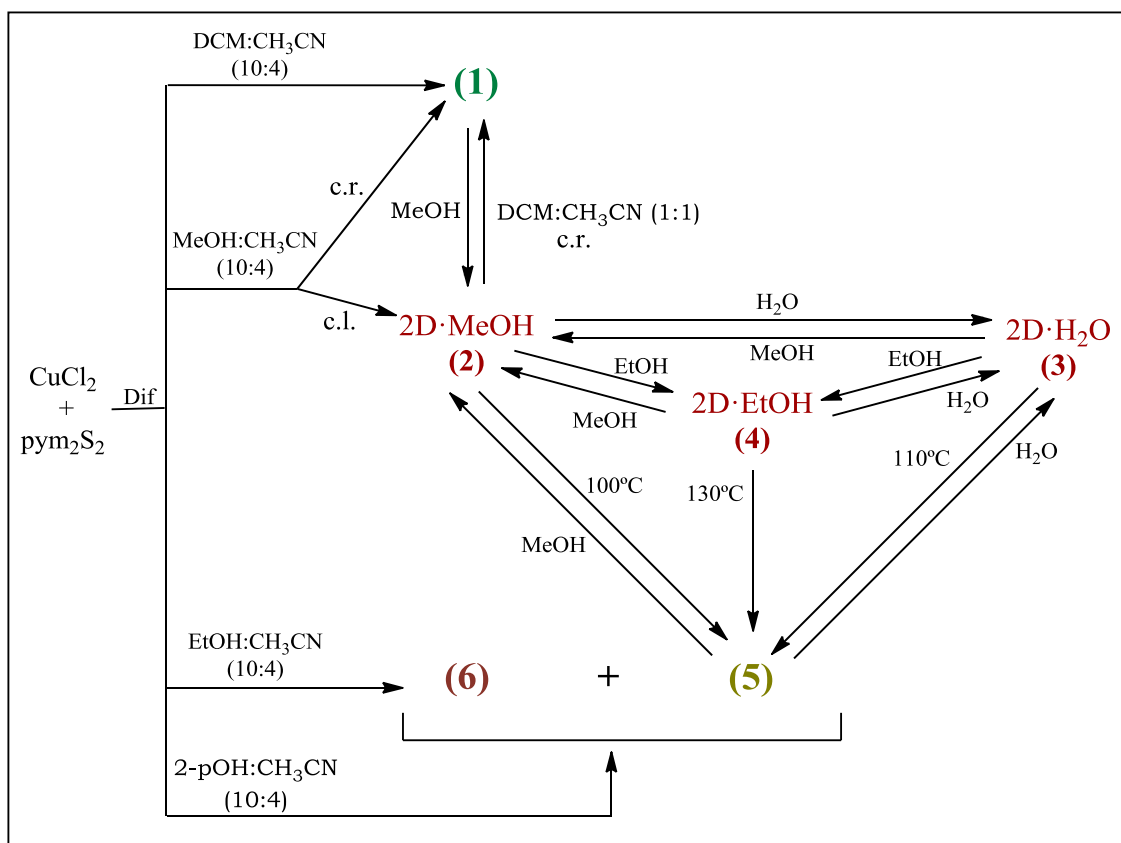


Figura 3.1.18. Reacciones entre CuCl_2 y el ligando pym_2S_2 utilizando la técnica de difusión y distintas mezclas de disolventes ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4), $\text{EtOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) y 2-propanol: CH_3CN (10:4)) y los procesos reversibles que tienen lugar entre los distintos compuestos. Compuestos: (1): $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n$, **2D·MeOH**(2): $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{MeOH}$, **2D·H₂O**(3): $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, **2D·EtOH**(4): $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{EtOH}$, (5): $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$, (6): $[\text{Cu}^{\text{I}}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)_2]$. Abreviaturas: c.r.=concentración rápida y c.l.=concentración lenta.

Con la idea de tratar de abundar sobre los procesos de transformaciones reversibles observados entre los compuestos **2-5**, hemos llevado a cabo, en el marco de una colaboración con el grupo del Prof. Fernando Flores, un estudio teórico haciendo uso de la teoría del funcional de densidad (DFT).

La figura 3.1.19 muestra la estabilidad intrínseca ($T = 0 \text{ K}$) para los compuestos **2-5**, referidos al compuesto laminar $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ (compuesto **A**), análogo a los compuestos **2-4** pero desolvatado. Hay que señalar que los compuestos **2-4** resultan más estables que su estructura correspondiente sin disolvente (compuesto **A**) en valores que oscilan entre 3,6 y 0,2 eV.

La estructura más estable corresponde al compuesto **3**, donde el agua juega un papel clave en la estabilización intrínseca. Por el contrario, en el compuesto **4** no parece mejorar sustancialmente la estabilidad con respecto al compuesto **A**. La principal interacción de las moléculas del disolvente con las láminas es debido a la debilidad de las interacciones de enlace de hidrógeno con el puente de cloruro como aceptor. La molécula de agua es un dador de hidrógeno mejor que los alcoholes y como consecuencia, la estructura cristalina laminar en el compuesto **3** es la más estable. La relativa estabilidad de los compuestos $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**) y $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot \frac{n}{2}\text{EtOH}$ (**4**), depende de la cantidad de alcoholes por fórmula. Por otro lado, el compuesto **5** muestra mayor energía (alrededor de 1,4 eV por celda unidad) que el compuesto **A**.

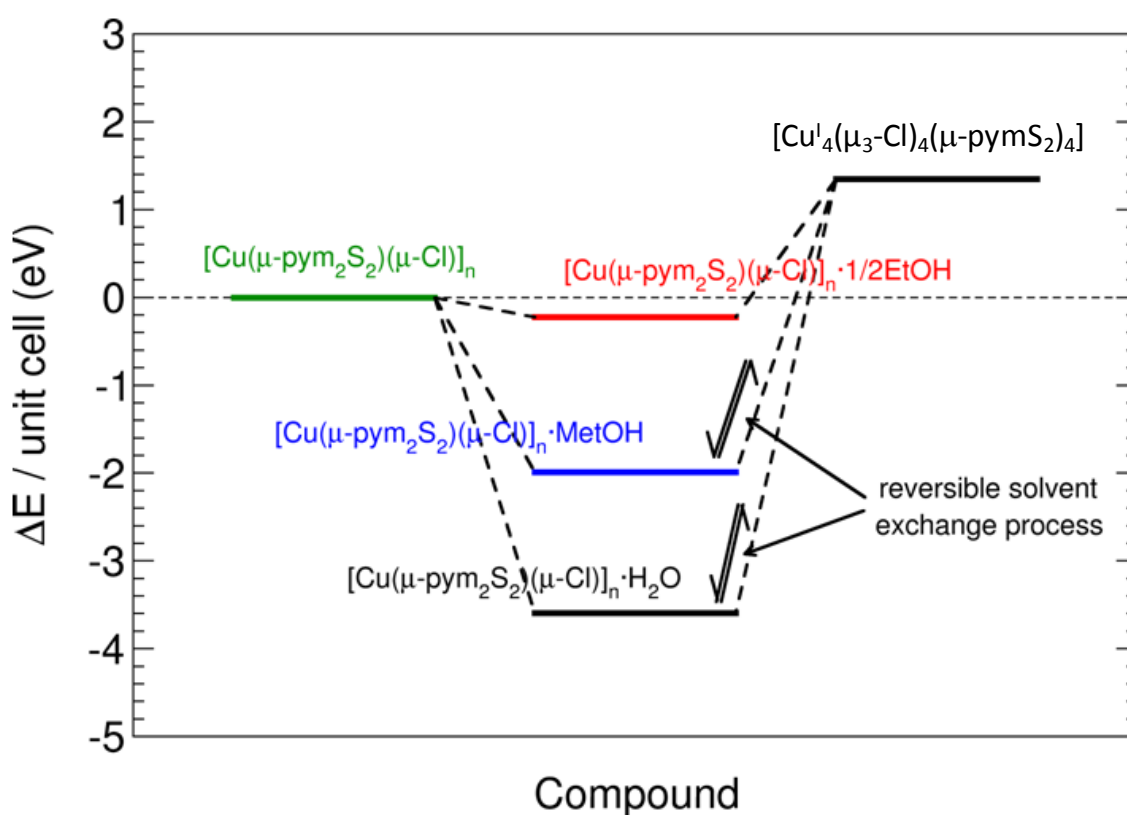


Figura 3.1.19. Diagrama de niveles energéticos por celda unidad (en eV) referidos a la energía total para los compuestos 2-5: $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n$ (sin disolvente en las cavidades, compuesto **A**), $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**), $[\text{Cu}(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot \frac{n}{2}\text{EtOH}$ (**4**) y $[\text{Cu}^I_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\mu\text{-pymS}_2)_4]$ (**5**).

Estos resultados coinciden con lo observado experimentalmente. La proximidad de los valores energéticos de los compuestos **2-4** permite que tengan lugar fácilmente las transformaciones reversibles entre ellos a través de un proceso “cristal-to-crystal” bajo exposición del polímero a gran cantidad del disolvente correspondiente (metanol, agua o etanol). La mayor velocidad de intercambio de los compuestos **2** y **4** para dar el compuesto **3**, viene ligada a la mayor estabilidad de éste último. El proceso de transformación de los compuestos laminares en el compuesto molecular **5** bajo aplicación de energía térmica se explica por las pequeñas diferencias energéticas que existen entre los compuestos **2-5**, así como la reversibilidad del compuesto molecular en metanol para dar el compuesto **2**.

Estos resultados no justifican que los compuestos **3** y **4** no obtengan por síntesis directa. En cualquier caso, tenemos que tener en cuenta que a temperatura ambiente (el cálculo se realiza a 0 °K), el efecto de la entropía puede jugar e importante efecto y que, probablemente, las diferencias de energía de Gibbs- puede ser más estrecha o incluso invertir, como se observa durante las reacciones de interconversión. De manera análoga estos factores deben también jugar un papel relevante, dado que no resulta posible racionalizar a través del cálculo la imposibilidad de aislar el polímero bidimensional en ausencia de disolvente, derivando en todos lo casos a la formación del compuesto **5**.

2.1.4.5. Propiedades físicas.

2.1.1.5.1 Propiedades eléctricas.

Se ha medido la conductividad eléctrica de los polímeros de coordinación **1**, **2**, **3**, **4** y **6**, utilizando dos sistemas distintos. El primero de ellos se basa en el método de dos contactos y se realiza contactando un monocristal entre dos puntas de wolframio y aplicando una rampa de voltaje entre -10V y +10V a temperatura ambiente. Simultáneamente, se recoge el valor de la corriente eléctrica que pasa a través del cristal, como consecuencia de la diferencia de potencial.

Se obtiene una curva I-V (intensidad *vs.* voltaje), que junto con los parámetros geométricos del cristal y la ley de Ohm, permite determinar el valor de conductividad eléctrica de los compuestos. Las medidas se han realizado repetidamente con distintos cristales. Así, los compuestos **1** y **4** son aislantes mientras que los polímeros **2**, **3** y **6** podrían ser semiconductores con unos valores de conductividad aproximados de 10^{-7} , 10^{-6} y 10^{-6} S/cm, respectivamente (figura 3.1.20).

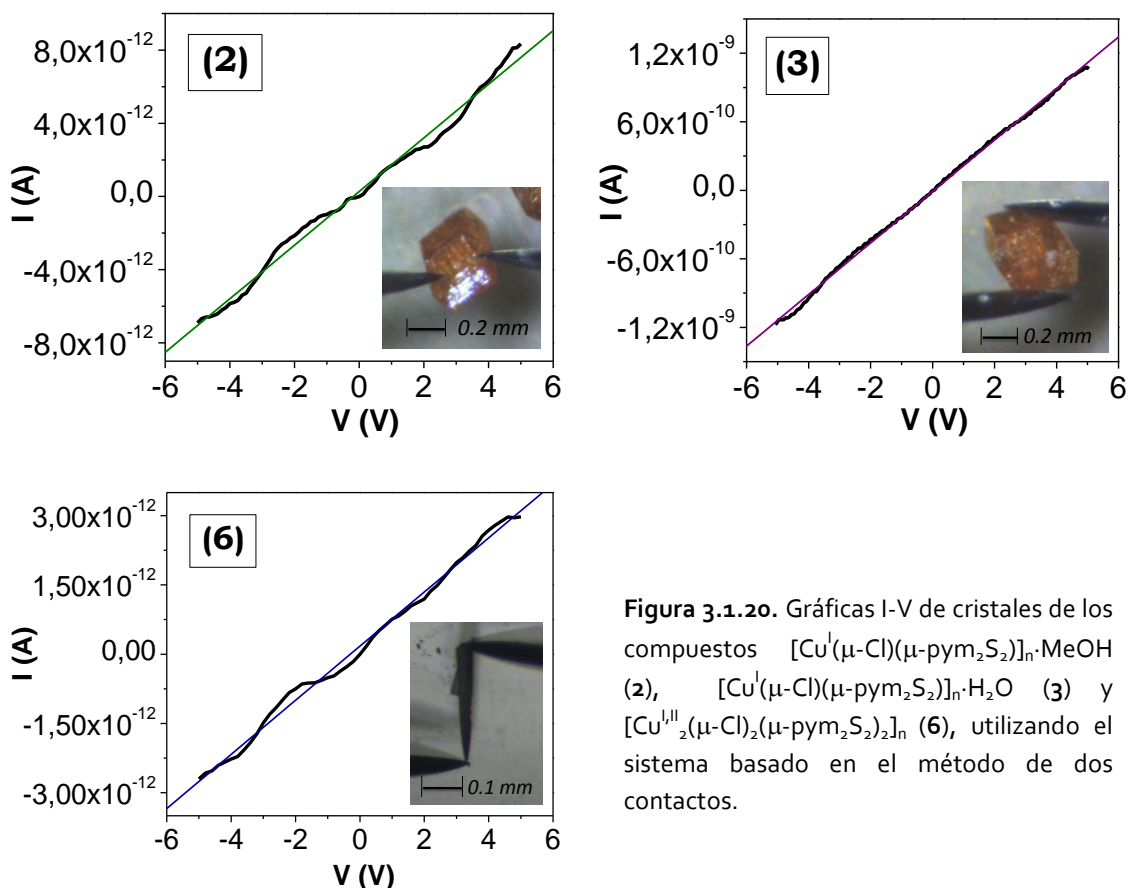


Figura 3.1.20. Gráficas I-V de cristales de los compuestos $[Cu^I(\mu-Cl)(\mu-pym_2S_2)]_n \cdot MeOH$ (2), $[Cu^I(\mu-Cl)(\mu-pym_2S_2)]_n \cdot H_2O$ (3) y $[Cu^{II}_2(\mu-Cl)_2(\mu-pym_2S_2)_2]_n$ (6), utilizando el sistema basado en el método de dos contactos.

Para confirmarlo recurrimos al segundo sistema basado en el método de cuatro contactos, el cual es capaz de medir la variación térmica de la conductividad eléctrica. La preparación de la muestra se realiza pegando cuatro hilos de platino de forma equidistante a un monocristal del compuesto, utilizando una emulsión de grafito en un disolvente orgánico. Los dos contactos más externos se usan para aplicar corriente a la muestra y los más internos miden la diferencia de potencial que pasa a través del cristal. Esta segunda caracterización de las propiedades eléctricas confirmó el carácter aislante de los compuestos **1** y **4**.

El comportamiento aislante del compuesto **4** se debe a la presencia de microfracturas (figura 3.1.20), las cuáles se producen, muy posiblemente durante el intercambio de moléculas de disolvente (metanol por etanol), aumentando la distancia laminar de 5.866 Å para el compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot \text{MeOH}$ (**2**) a 6.195 Å para el compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot \frac{1}{2}\text{EtOH}$ (**4**).



Figura 3.1.21. Fotografía de cristales del compuesto **4**, donde se pueden observar grietas en su superficie.

El compuesto **2** muestra un valor de conductividad a temperatura ambiente de $4 \cdot 10^{-7}$ S/cm, que decrece con la temperatura de manera irregular (figura 3.1.22). En el rango de temperatura de 280-275 K, la resistividad aumenta por encima del límite de detección del equipo (ca. $3 \cdot 10^9$ S/cm en este cristal) aunque, sorprendentemente, por debajo de ca. 275 K la resistividad disminuye de nuevo por debajo de dicho límite. Durante el calentamiento, la resistividad es medible únicamente en el rango de 245-260 K y por encima de ca. 285K. Este comportamiento anómalo es observado en otros monocristales de mismo compuesto aunque a distintas temperaturas.

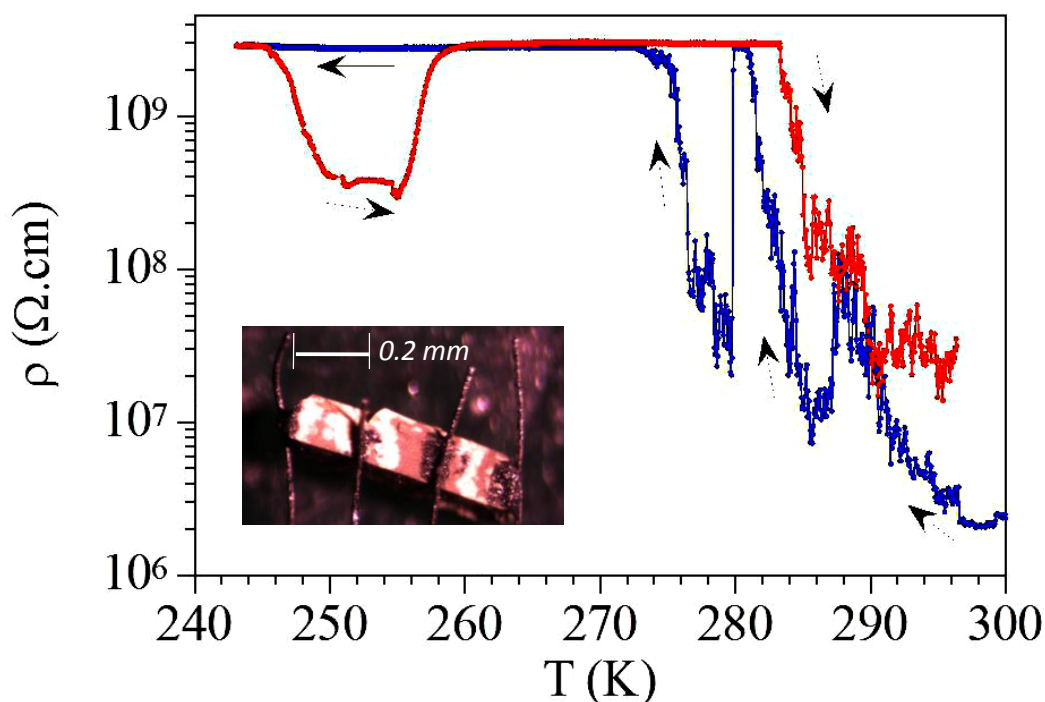


Figura 3.1.22. Representación de ρ vs. T para el compuesto **2** donde se muestran las distintas rampas de temperatura. Insertada, una imagen tomada del cristal contactado por los cuatro hilos de platino.

La oscilación y el ruido observado en la resistividad del compuesto **2** pueden atribuirse a transformaciones morfológicas en el cristal como consecuencia del intercambio parcial del disolvente (metanol por agua) durante las medidas al manipularse al aire. En cambio, el compuesto **3** presenta un valor de conductividad a temperatura ambiente de $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm y un comportamiento más regular y típicamente semiconductor: cuando disminuye la temperatura la resistividad decrece (figura 3.1.23). La gráfica $\ln \rho$ vs. $1/T$ muestra una línea recta a partir de la cual se obtiene un valor de la energía de activación de 17 meV. Dado que la conductividad eléctrica es una propiedad fuertemente influenciada por los defectos del cristal, una posible explicación del distinto comportamiento podría ser debida a la manipulación de los cristales para su medida y a la rápida velocidad de intercambio de moléculas de metanol por moléculas de agua, en contacto con la atmósfera. La preparación de los cristales para su medida implica añadir una emulsión de grafito para conseguir una buena cohesión contacto-muestra, añadiendo rigidez en ciertas partes del cristal, por lo que, muy pequeñas variaciones en la estructura cristalina, como consecuencia del intercambio de moléculas de metanol por agua, podría dar lugar a la formación de microfisuras en los cristales del compuesto **2**. Sin embargo, el compuesto **3** no sufriría ningún proceso de intercambio ya que estaría en la fase final del mismo.

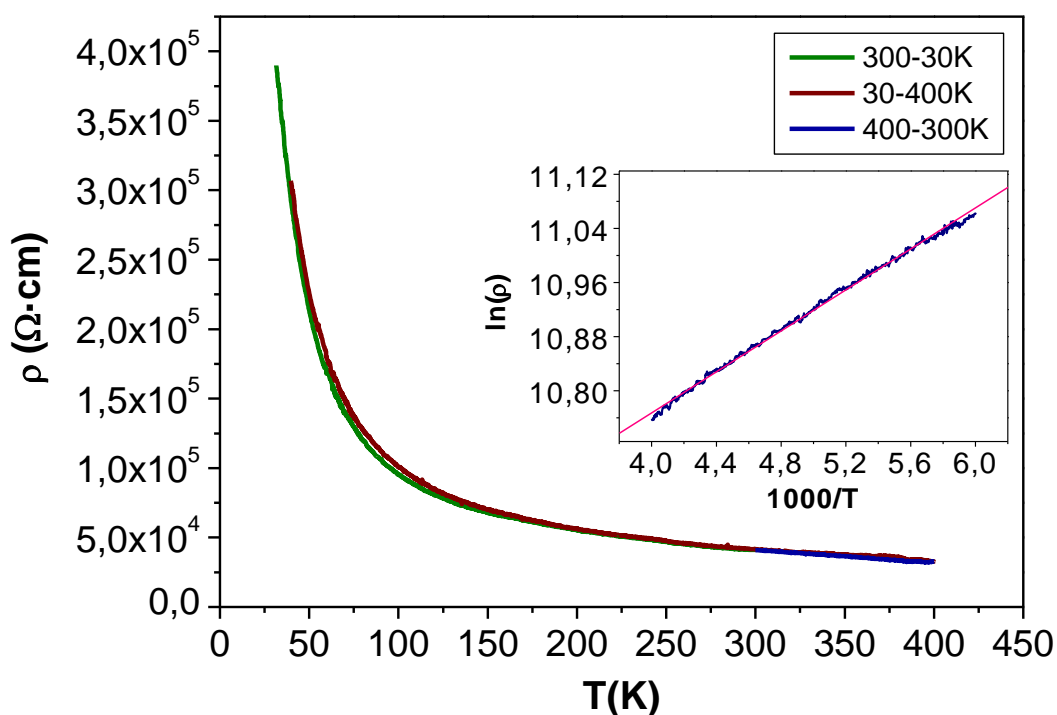


Figura 3.1.23. Representación de ρ vs. T para el compuesto **3** donde se muestran las distintas rampas de temperatura. Insertada, representación de $\ln \rho$ vs. $1000/T$ y su ajuste lineal.

Por último, la variación térmica de la resistividad del compuesto **6** se ha medido con dos contactos debido a la limitación del tamaño de los cristales (figura 3.1.21). Muestra un comportamiento semiconductor con un valor de conductividad a temperatura ambiente de $\sigma_{300K} = 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm y una energía de activación para el rango de temperaturas entre 200-300K de 41.4 meV.

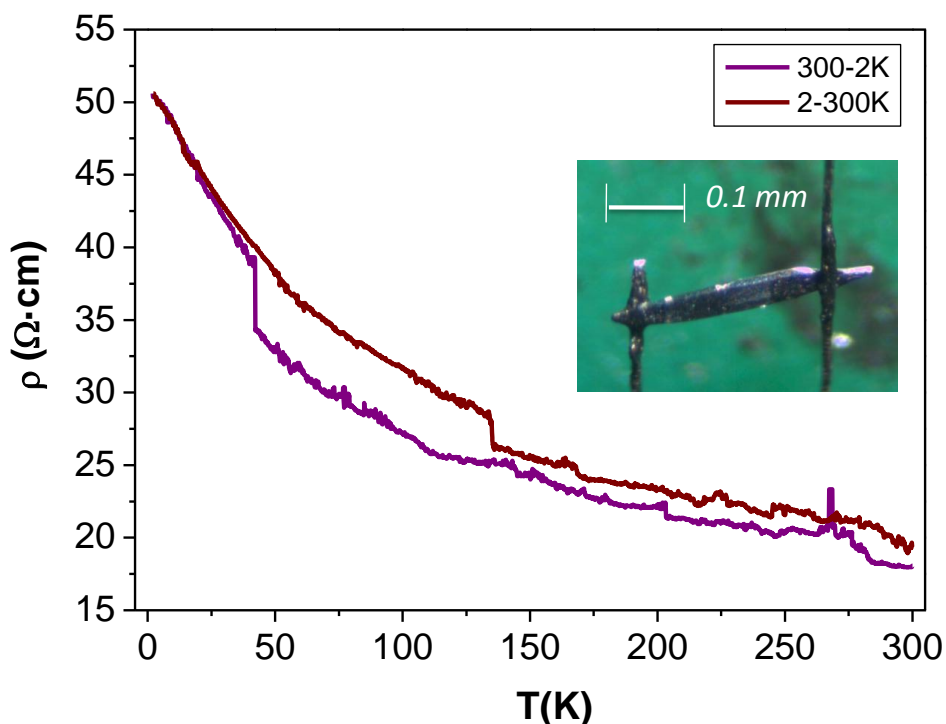


Figura 3.1.24. Representación de ρ vs. T para el compuesto **6** donde se muestran las distintas rampas de temperatura. Insertada, una imagen tomada del cristal contactado por los dos hilos de platino.

Las propiedades conductoras que presentan estos compuestos son unos de los limitados ejemplos que existen en la bibliografía para polímeros de coordinación, siendo este dato aún más limitado para polímeros bidimensionales. Los valores de conductividad de los compuestos **2** y **3** se encuentran dentro del rango descrito para polímeros de coordinación con propiedades eléctricas. Sin embargo, cabe destacar el alto valor de conductividad del compuesto **6**, un polímero mixto de Cu(I,II), $[\text{Cu}^{\text{I,II}}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)_2]_n$, siendo, según los datos de los que disponemos, uno de los polímeros bidimensionales descritos con mayor valor de conductividad^[8]. Pensamos que la conductividad real de estos cristales está subestimada dado que las medidas experimentales se han tenido que realizar en dos contactos por el pequeño tamaño de los cristales. Este polímero de coordinación está formado por cobre y ligandos organoazufrados como bloques de construcción y presenta un estado de oxidación mixto de Cu(I,II), cumpliendo los requisitos señalados por ciertos autores para la obtención de PC conductores de la electricidad^[8].

2.1.1.5.2 Propiedades ópticas

Debido a que los polímeros de coordinación y clústeres con ligandos aromáticos y centros metálicos d^{10} son excelentes candidatos para exhibir fluorescencia/luminiscencia, se han investigado las propiedades ópticas de los compuestos **2-6**. Las medidas se han realizado en estado sólido y a temperatura ambiente excitando las muestras con una longitud de onda de 395 nm. Así, la excitación de los compuestos **2-6** produce una intensa emisión roja (figura 3.1.25) cuyos máximos están recogidos en la tabla 3.1.1 junto con los que presenta el ligando libre.

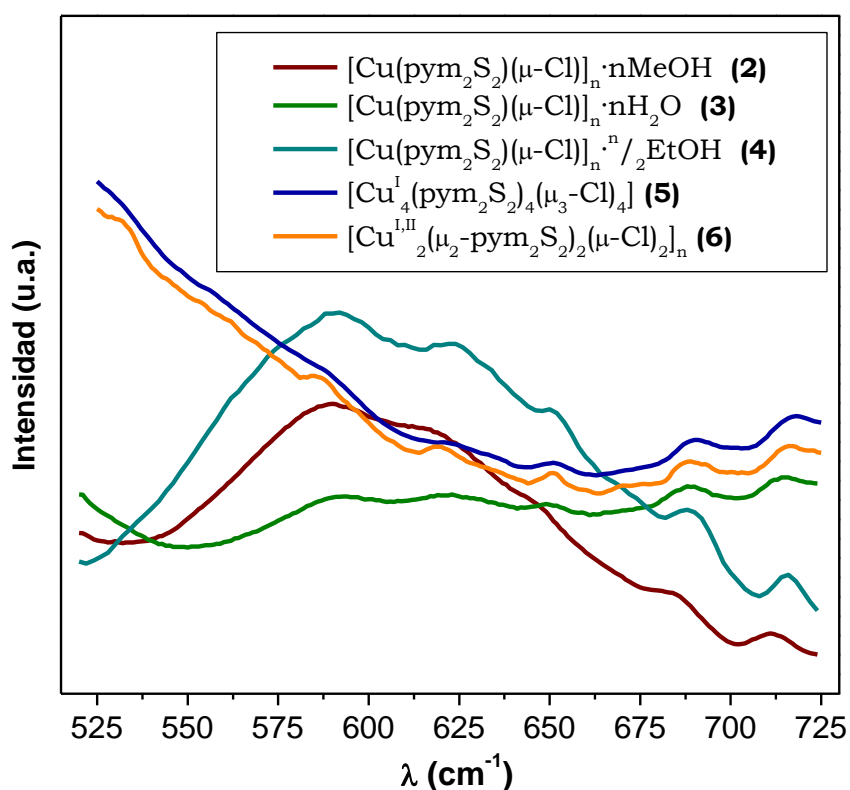


Figura 3.1.25. Espectros de emisión de los compuestos **2-6** excitando con $\lambda = 395$ nm.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{emi}}(\text{nm})$	pym_2S_2	2	3	4	5	6
λ_1	470	590	593	592	585	585
λ_2	485	618	621	622	620	619
λ_3	494	646	649	650	651	651
λ_4	535	685	689	688	691	689
λ_5		711	715	716	718	717

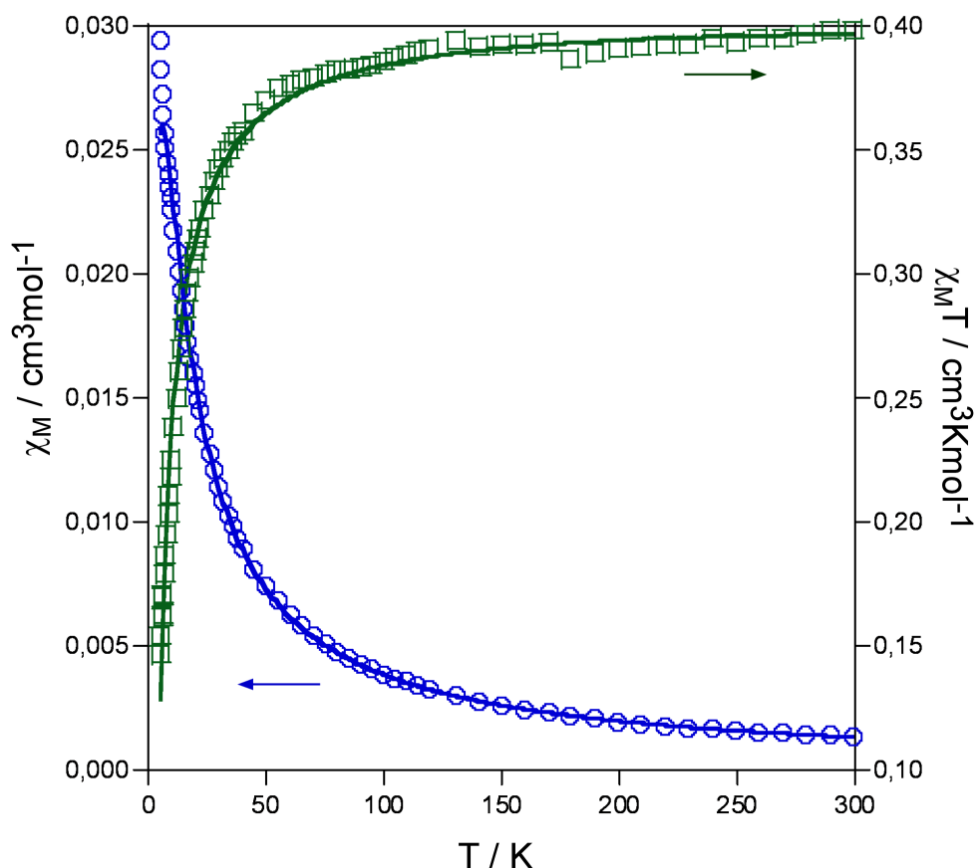
Tabla 3.1.1. Valores de los máximos de emisión del ligando pym_2S_2 y los compuestos **2, 3, 4, 5 y 6**.

Tanto los polímeros bidimensionales de Cu(I) **2-4** o Cu(I,II) **6**, como el cluster molecular **5**, muestran unos picos de emisión muy similares y no se observa vapocromismo entre los compuestos **2-4**. Esta observación sugiere que las transiciones están localizadas en las unidades $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{N}_2)_n$ ($n=1,2$) y son esencialmente independientes de la estructura. Generalmente, los estados excitados responsables de la emisión en complejos de Cu(I) se pueden asignar a transiciones electrónicas centradas en el ligando (TCL, $\pi \rightarrow \pi^*$), transiciones de transferencia de carga ligando-ligando (TCLL), ligando-metal (TCLM) o metal-ligando (TCML) o transiciones centradas en el metal (TCM, $d^{10} \rightarrow d^9s^1$)^[194]. En este caso se descartan emisiones debidas a transiciones centradas en el ligando ya que éste emite en otra región del espectro (tabla 3.1.1). Comparando con otros compuestos orgánicos luminiscentes, estas bandas probablemente vienen dadas por la fluorescencia de los estados excitados ($\pi \rightarrow \pi^*$)^[195]. Además, los orbitales π^* de los ligandos tiolato tienen muy alta energía para justificar la asignación TCL para los estados excitados de menor energía^[196]. De acuerdo con las propiedades luminiscentes descritas para algunos clústeres tipo Cu(I)/haluro/tiolato, las bandas de emisión de baja energía observadas en los compuestos **2-6** podrían ser debidas al estado excitado triplete centrado en el clúster y, por tanto, asignadas a una combinación de transiciones de transferencia de carga cloruro-metal (TCCM), transferencia de carga metal-cloruro (TCMC), transferencia de carga metal-ligando (TCML) ($S \rightarrow \text{Cu}$) y/o transiciones centradas en el clúster metálico (TCC) ($d\text{Cu} \rightarrow (s,p)\text{Cu}$)^[167, 196-199]. La existencia de contribuciones TCC se basa en las interacciones Cu-Cu. Las distancias cortas encontradas en los compuestos **2-4** son *ca.* 3.3 Å y la del compuesto **6** es *ca.* 3.6 Å, mayores del doble del radio de Van der Waals de Cu(I) (2.8 Å), mientras que en el compuesto **5** es de 2.744 Å. Aunque inicialmente no se esperaban emisiones en compuestos de Cu(I) con distancias $\text{Cu}^I\text{-Cu}^I$ mayores de 2.8 Å^[199], hay evidencias que apoyan estas interacciones $\text{Cu}^I\text{-Cu}^I$ con distancias metal-metal en el rango aproximado de 2.6 a 3.5 Å^[200-201]. Estas interacciones son más débiles que los enlaces iónicos y covalentes, pero más fuertes que otros enlaces de Van der Waals y de fortaleza comparable a la de los enlaces de hidrógeno. Esto significa que las interacciones cuprofilicas juegan un papel importante en la fotoluminiscencia de los complejos de Cu(I).

Finalmente, cabe destacar que la emisión de baja energía observada en estos compuestos (zona del rojo) es inusual y muy diferente de las emisiones azules que generalmente se observan en polímeros de coordinación de cobre^[7], por lo que los compuestos **2-6**, son posibles candidatos para aplicaciones prácticas en dispositivos ópticos.

2.1.1.5.3 Propiedades magnéticas.

Se han medido las propiedades magnéticas de los compuestos **1** y **6**. La variación térmica del producto $\chi_M T$ para el compuesto **1** se muestra en la gráfica 3.1.1.



Gráfica 3.1.1. Variación térmica de las curvas χ_M y $\chi_M T$ para el compuesto **1**. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos experimentales.

A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ es $0,398 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ y al enfriarse la muestra, se mantiene constante hasta aproximadamente 50 K. Por debajo de esta temperatura disminuye hasta alcanzar un valor aproximado de $0,147 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 5 K, sin que se llegue a apreciar la presencia de un máximo en la curva de la susceptibilidad. Este comportamiento indica la presencia de muy débiles interacciones antiferromagnéticas. Teniendo en cuenta la estructura de este compuesto, los datos magnéticos se han ajustado a un modelo de cadena regular antiferromagnética de Heisenberg de espines $S = \frac{1}{2}$ (Ecuación 1), derivada del Hamiltoniano $H = -J \sum S_i S_{i+1}$.

$$\chi_M = \frac{Ng^2 \beta^2}{kT} \left[\frac{a_0 + a_1 x + a_2 x^2}{1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3} \right]^{2/3} \quad \text{Ecuación 1}$$

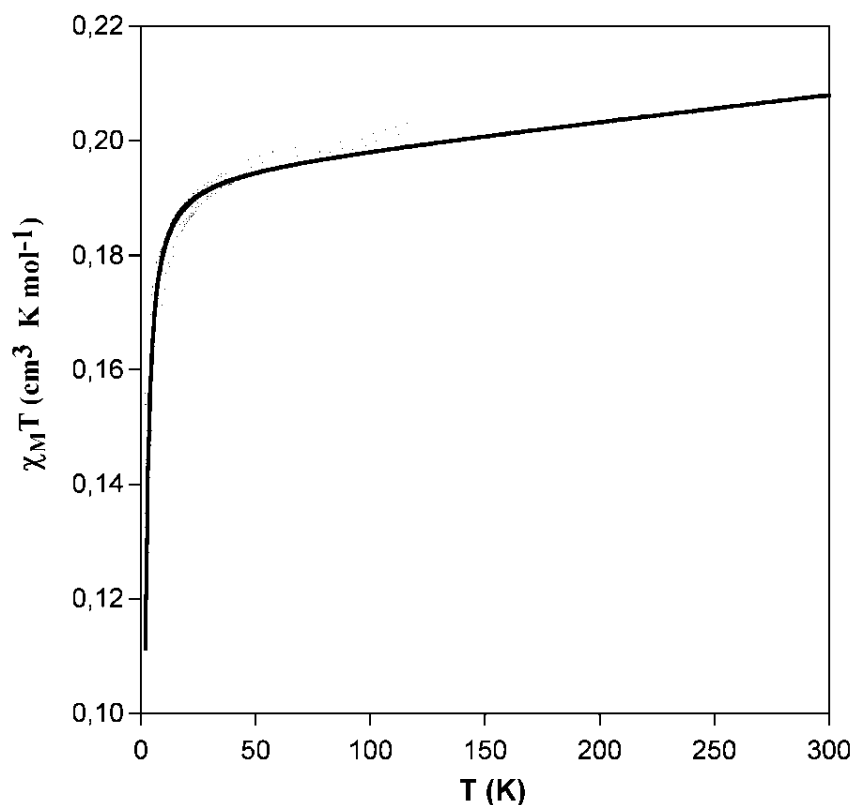
$a_0: 0.2500; a_1: 0.074975; a_2: 0.075235.$

$b_1: 0.9931; b_2: 0.172135; b_3: 0.757825.$

$$x = |J|/kT$$

Este ajuste da unos valores de $J = -6.4 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.09$. Este pequeño valor de la constante de acoplamiento magnético (J) está en concordancia con el largo camino de canje existente entre los dos centros paramagnéticos dentro de la cadena polimérica: Cu-N-C-S-Cu con una distancia de 5.871 \AA entre los dos centros metálicos. No hemos encontrado ningún otro ejemplo en la bibliografía de átomos de cobre(II) con el camino de canje mediado a través de ligandos pirimidintiolato.

La variación térmica del producto $\chi_M T$ para el compuesto **6** se muestra en la gráfica 3.1.2. A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ es $0,206 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ que es el esperable para un compuesto donde coexisten átomos de Cu(I) diamagnético y Cu(II) paramagnético en proporción 1:1. Al enfriar la muestra, el producto $\chi_M T$ disminuye ligeramente hasta aproximadamente 30 K, a partir del cual se produce un descenso muy acusado hasta alcanzar un valor aproximado de $0,1224 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K. Asimismo en la curva de χ_M no se aprecia ningún máximo, lo cual junto con el comportamiento de la curva $\chi_M T$ es indicativo de la presencia de muy débiles interacciones antiferromagnéticas.



Gráfica 3.1.2
Representación gráfica de la dependencia térmica de $\chi_M T$ vs. T para el compuesto **6**. La línea sólida corresponde al mejor ajuste teórico para los datos experimentales.

La estructura de este compuesto se basa en capas infinitas de composición $[\text{Cu}_2^{\text{I,II}}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ donde se alternan centros metálicos de Cu(I) y Cu(II), pero atendiendo únicamente a la disposición de los átomos de Cu(II), los datos magnéticos se pueden ajustar a un dímero de Cu(II) antiferromagnético con puentes $\mu\text{-Cl}$ asimétricos (2.266 vs. 2.680 Å, un ángulo Cu-Cl-Cu de 93.04° y una distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ de 3.634 Å), a través de la expresión de Bleaney-Bowers para una especie dinuclear de espines $S = \frac{1}{2}$ (Ecuación 2).

El mejor ajuste se obtiene con los valores de $J = -1.9 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.04$.

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{2e^{\frac{J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}}} \quad \text{Ecuación 2}$$

La asimetría del cloruro imposibilita la presencia de fuertes interacciones magnéticas a través del mismo. Esto se debe a que el orbital magnético del átomo de Cu(II), en un entorno de pirámide de base cuadrada 4+1, es el dx^2-y^2 , de tal manera que el cloruro puente interacciona con uno de los lóbulos del orbital magnético de uno de los dos centros metálicos, pero con el otro lo hace únicamente a través de la posición axial donde la posibilidad de encontrar al electrón desapareado se reduce drásticamente^[202]. Por lo tanto, la interacción magnética será muy débil, tal y como se observa experimentalmente. En la tabla 3.1.5 se recogen algunos ejemplos de compuestos con puentes bis(cloruro) asimétricos que también presentan débiles interacciones antiferromagnéticas.

Compuesto	$d_{\text{Cu-Cl}}$ (Å)		$d_{\text{Cu-Cu}}$ (Å)	Ángulo Cu-Cl-Cu (°)	J (cm^{-1})	Ref.
	>	<				
$[\text{CuCl}_2(\text{py})_2]_n$	3.03	2.28	3.85	91.5	-9.2/-9.15	[202-205]
$[\text{CuCl}_2(4\text{-Vipy})_2]_n$	3.10	2.38	3.91	90	-9.2/-7.8	[202, 204, 206]
$[\text{CuCl}_2(4\text{-Etpy})_2]_n$	3.21	2.28	4.00	91.8	-6.8/-6.7	[202, 204, 206]
$[\text{CuCl}_2(4\text{-Mepy})_2]_n$	3.19	2.35	3.93	89.1	-7.3	[204, 207]
$[\text{CuCl}_2(\text{thz})_2]_n$	3.00	2.32	3.85	91.9	-3.8	[208]
$[\text{CuCl}_2(\text{Haza})_2]$	3.14	2.29	3.89	90.1	-2.6	[209]

Tabla 2.1.5. Datos magnéticos y estructurales para compuestos bis(μ -cloro)polinucleares. Abreviaturas: py= piridina, 4-Vipy= vinilpiridina, 4-Etpy= 4-etilpiridina, 4-Mepy= 4-metilpiridina, thz=tiadiazol.

2.1.1.5. Estudios de preparación de nanomateriales.

El estudio de intercambio de disolvente de forma reversible entre los compuestos **2-4** y las transformaciones entre estos y **5**, nos hizo plantearnos dos posibles escenarios de cara al potencial uso de estos compuestos para la obtención de nanomateriales.

Así por un lado nos planteamos el posible uso de los sistemas laminares para la obtención de láminas de espesor monomolecular. Es decir, su potencial para generar materiales alternativos al grafeno. Este planteamiento surge como consecuencia del hecho de que los sistemas laminares **2-4** muestran en su estructura débiles interacciones interlaminares, por lo que la exfoliación podría estar facilitada. Adicionalmente, la facilidad de los compuestos **2** y **4** para desplazar sus moléculas de disolvente por agua, y que tiene lugar tan sólo al mantenerlos al aire, nos sugería que posiblemente la exposición a cantidades mayores de agua podría conllevar la adsorción masiva de este disolvente y, por lo tanto, facilitar la exfoliación del polímero laminar. Así dada la mayor estabilidad del compuesto **3** con respecto a **2** y **4**, se propuso llevar a cabo la delaminación únicamente sumergiendo el compuesto **2** en agua, sin aplicación de energía extra. Este proceso de delaminación se ha estudiado utilizando microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.1.26 se puede observar como al aumentar el tiempo de exposición de cristales del compuesto **2** a agua se van formando microfracturas y eliminando compuesto hasta obtener una textura esponjosa.

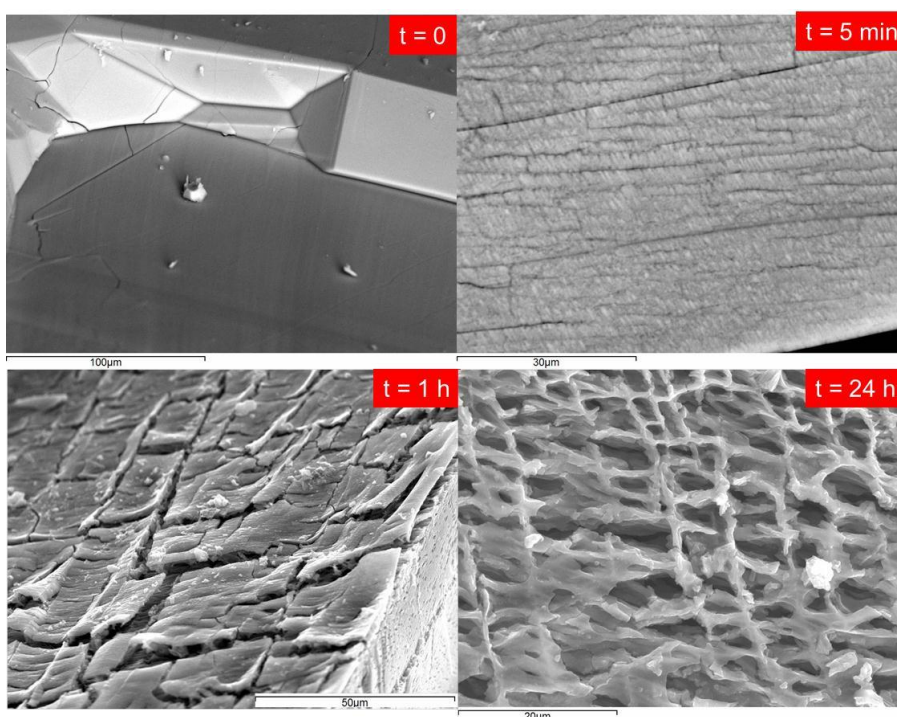


Figura 3.1.26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en el tiempo de cristales del compuesto **2** sumergido en agua.

Derivado del hecho observado que el compuesto **5** puede generar en presencia de metanol o agua los compuestos **2** ó **3**, respectivamente, y de que la estructura estudiada del compuesto **5** muestra que se trata de un clúster metálico que además posee cierta estabilidad térmica, nos hemos planteado realizar un segundo abordaje consistente en la formación en superficies de láminas de estructura análoga a la de los compuestos **2** ó **3** mediante una estrategia “bottom-up”. La idea consiste en tratar de generar mediante sublimación del compuesto **5** sobre una superficie metálica una estructura ordenada semejante a la encontrada en el cristal de este compuesto y posteriormente estudiar su transformación en presencia de los disolventes señalados con la intención de generar láminas de una sola capa. Este trabajo se está realizando haciendo uso de microscopía de efecto Túnel (STM) en condiciones de ultraalto vacío, en colaboración con el grupo del Prof. José A. Martín Gago. Los primeros resultados realizados sublimando el compuesto **5** sobre una superficie de Cu(111) muestran que las moléculas se ordenan formando una sola capa de grandes dimensiones laterales (figura 3.1.27).

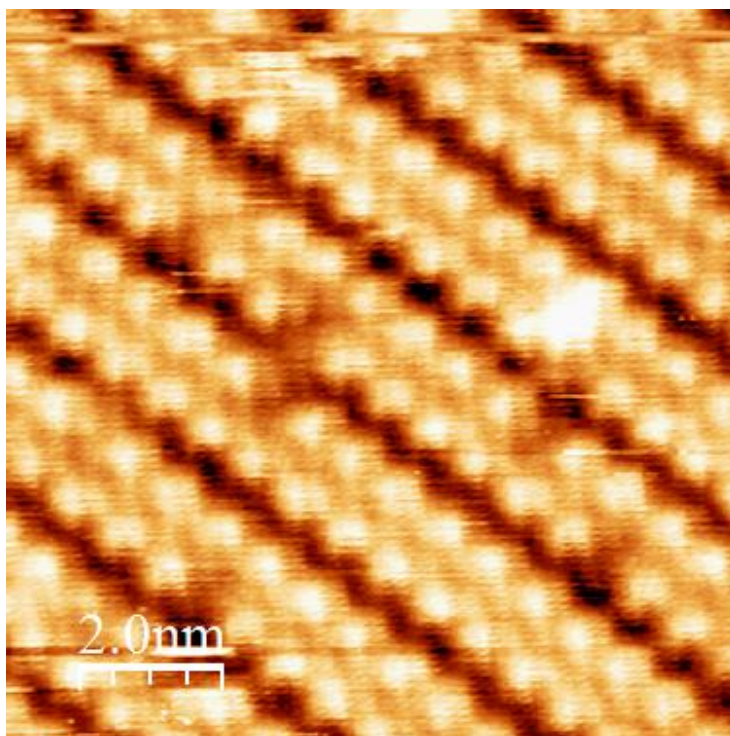


Figura 3.1.27. Imágenes de microscopía de efecto túnel (STM) del compuesto **5** sublimado sobre Cu(111).

3.1.2. Técnicas solvotermales.

3.1.2.1. Introducción

En la sección anterior hemos utilizado como procedimiento sintético la difusión para favorecer la obtención de cristales. Otras técnicas muy adecuadas para tal fin son las técnicas solvotermales, ya que mejoran la solubilidad de los reactivos y facilitan la obtención de cristales por precipitación lenta de los productos.

Se han descrito una gran variedad de estructuras de compuestos de coordinación que han sido preparados bajo condiciones hidro/solvotermales mediante reacciones *in situ* metal-ligando. En algunos casos, durante el proceso de reacción, ocurren inesperados cambios químicos, estructurales y/o de composición en ligandos orgánicos, que no tienen lugar bajo otras condiciones de reacción^[31-32, 210]. Además, la síntesis solvotermal y solvotermal asistida por microondas puede reducir drásticamente el tiempo de reacción. Este proceso simple y energéticamente eficiente se ha convertido rápidamente en un nuevo método de desarrollos sintéticos, todavía escasamente utilizado en la síntesis de polímeros de coordinación^[29, 38, 40, 44].

En esta sección, vamos a describir las reacciones llevadas a cabo entre la sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) trabajando principalmente bajo condiciones solvotermales y solvotermales asistidas por microondas.

3.1.2.2. Síntesis y reactividad

Con fines comparativos, llevamos a cabo las reacciones solvotermales utilizando los mismos disolventes que habíamos empleado para la síntesis por difusión. Así, la reacción entre $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH) en condiciones solvotermales ($90^\circ\text{C}/20\text{h}$) y solvotermales asistida por microondas ($90^\circ\text{C}/9\text{h}$) en $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$, conduce, como en las condiciones de difusión, a la formación del polímero de coordinación $[\text{Cu}(\text{pymSH})\text{Cl}]_n$ (**P1**)^[23]. Si estas reacciones se llevan a cabo en la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$, se obtiene del reactor el mismo compuesto **P1** y a partir de la disolución refrigerada a 4°C durante 7 días, se aísla un sólido cristalino verde caracterizado como $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})\text{L}]_2$ ($\text{L} = 2\text{-}(\text{pirimidin-2-ilamino})\text{-1,3-tiazol-4-carbaldehído}$)(**7**) (figura 3.1.28).

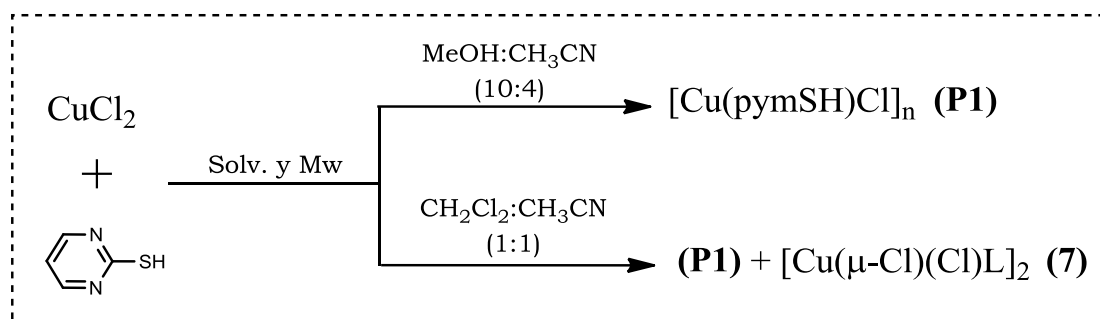


Figura 3.1.28. Esquema del procedimiento sintético entre CuCl_2 y pymSH utilizando las vías solvotermales y las mezclas de disolventes $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1).

Por otro lado, el tratamiento de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el ligando pym_2S_2 en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) en condiciones solvotermales (90°C , 20 h) conduce a la obtención del compuesto **7** como único producto, donde se ha formado el nuevo ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído. La misma reacción llevada a cabo en condiciones solvotermales asistida por microondas (90°C , 1 h) da lugar al compuesto **7**, junto con el compuesto dímico $[9 \cdot [\text{Cu}(\text{pym}_2\text{S}_3)(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})]_2 \cdot [\text{Cu}(\text{pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})]_2]$ (**8**) (figura 3.1.28). Se obtienen resultados similares si las condiciones solvotermales asistidas por microondas son más suaves (60°C , 1h) o más enérgicas (90°C , 3h).

Este nuevo ligando formado L ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}$, **9**), se ha podido aislar tratando una disolución del compuesto **7** en CH_3CN , con la resina Chelex durante 2 horas. Tras recristalización en metanol, se obtuvieron cristales cuya estructura se pudo determinar mediante difracción de rayos-X.

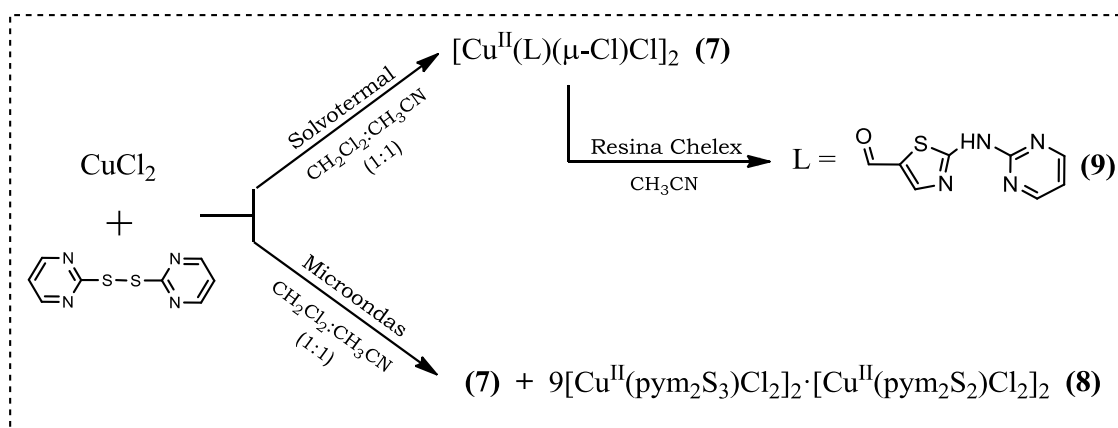


Figura 3.1.29. Esquema del procedimiento sintético entre CuCl_2 y pym_2S_2 utilizando las vías solvotermales y la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1).

La estructura cristalina del compuesto **7** consiste en unidades díméricas centrosimétricas de cobre(II) puenteadas por dos ligandos cloruro. La molécula 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído formada *in situ* está coordinada al centro metálico a través de los átomos N1 y N2, lo que da lugar a la formación de un anillo quelato de seis miembros con un ángulo de $86.67(7)^\circ$. Dos ligandos cloruro, puente y terminal, se coordinan también al centro metálico, completando así su entorno de coordinación CuCl_3N_2 . Los aniones cloruro puente están coordinados a los dos átomos de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace significativamente diferentes: 2.2751(6) y 2.5754(6) Å, causado por la participación activa de la distorsión Jahn-Teller del ión de cobre (II). En la figura 3.1.30 se observa la estructura dímérica del compuesto.

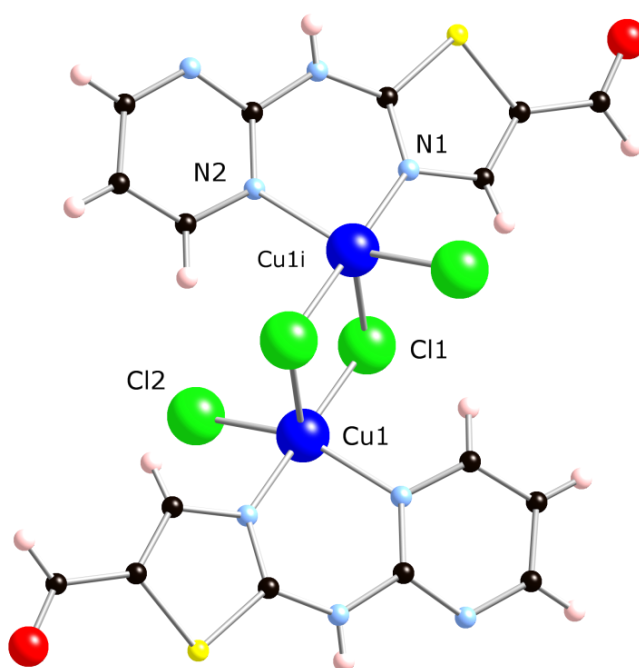


Figura 3.1.30. Estructura del compuesto **7**.

El número de coordinación cinco para el Cu(II) es muy común y generalmente presenta geometrías de pirámide de base cuadrada o bipirámide trigonal (o cualquiera de las geometrías distorsionadas intermedias). La geometría CuCl_3N_2 puede ser cuantitativamente caracterizada mediante el parámetro τ , tal como se define por Addison *et al.*^[211]. El valor calculado de $\tau=0,46$ (en relación con el valor de 1 para una bipirámide trigonal regular y cero para una pirámide de base cuadrada), indica claramente que la geometría de coordinación alrededor del centro metálico es intermedia entre los dos poliedros ideales, aunque algo más próxima a una pirámide tetragonal alargada con los aniones cloruro colocados alternativamente en posición ecuatorial y apical. Como resultado, la geometría del complejo consiste en dos pirámides de base cuadrada compartiendo una arista, con planos basales paralelos^[212-214].

Los átomos de cobre están desplazados 0.287 Å del plano medio ecuatorial hacia los correspondientes átomos axiales de los cloruro puente. Dentro del núcleo $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, la distancia Cu-Cu es de 3.4387(5) Å, cercana al valor promedio encontrado en la DSC para dímeros de cobre (II) puenteados por cloruros (3.476 Å). El núcleo Cu_2Cl_2 se corresponde con un cuadrado casi perfecto reflejado en los ángulos de enlace Cl-Cu-Cl y Cu-Cl-Cu, 89.92 y 90.08°, respectivamente. Por otra parte, y tal y como veremos más adelante, el pequeño ángulo Cu-Cl-Cu juega un papel importante en la naturaleza y magnitud del acoplamiento magnético en el dímero.

Las entidades diméricas se unen entre sí por medio de enlaces de hidrógeno N-H...Cl, para dar lugar a cadenas 1D supramoleculares que están a su vez conectadas a través de débiles enlaces de hidrógeno C-H...N/O, para dar lugar a la estructura 3D del cristal (figura 3.1.31). No hay evidencias de interacciones Cl...Cl.

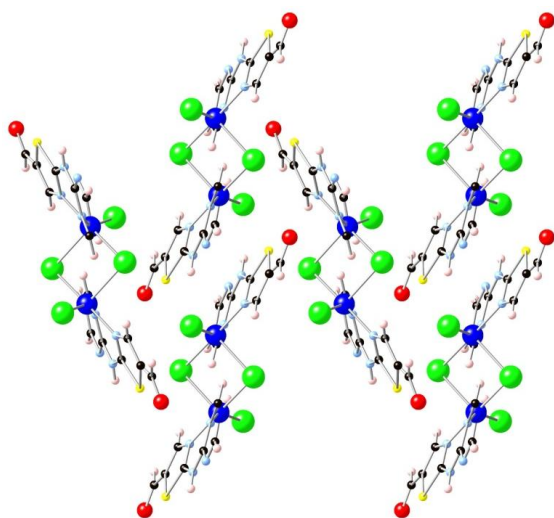


Figura 3.1.31. Estructura 3D del compuesto 7.

La estructura cristalina del compuesto **8** está estrechamente relacionada con la del compuesto **7**. Consiste en unidades diméricas centro simétricas de cobre(II) puenteadas por dos ligandos cloruro, pero con el ligando Pym_2S_3 generado *in situ* como ligando terminal. La similitud a la hora de coordinarse de los ligandos di- y trisulfuro permiten la sustitución aleatoria y parcial del ligando pym_2S_3 por la molécula inicial pym_2S_2 , con una ocupación del 90 y 10%, respectivamente (figura 3.1.32).

La geometría del entorno del cobre $\text{CuCl}_3\text{N}_2\text{S}$ muestra la típica elongación tetragonal del octaedro, con dos distancias axiales de enlace en posición trans [Cu-Cl1: 2.7545(10) Å y Cu-S2/S2A: 2.6616(11)/2.689(10) Å] sustancialmente más largas que las ecuatoriales (2.27 Å para los átomos de cloro y 2.05-2.12 Å para los átomos de nitrógeno, respectivamente). El ligando pym_2S_3 se coordina al centro metálico a través de tres átomos dadores: N1, N3 y S2, adoptando una configuración facial. Aunque este modo de coordinación genera dos equivalentes y robustos anillos quelatos de cinco miembros para el pym_2S_3 , en el caso de pym_2S_2 se forma un tenso anillo quelato de 4 miembros. Esto podría explicar que las distancias de enlace Cu-N sean mayores con el ligando pym_2S_2 (2.12 Å) que con el ligando pym_2S_3 (alrededor de 2.06 Å). Los aniones cloruro puente se coordinan de una manera asimétrica: 2.2760(9) *vs.* 2.7545(10) Å. Dentro del núcleo $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, la distancia Cu-Cu es 3.7040(9) Å, y los ángulos de enlace Cl-Cu-Cl y Cu-Cl-Cu son 85.65(3)° y 94.35(3)°, respectivamente.

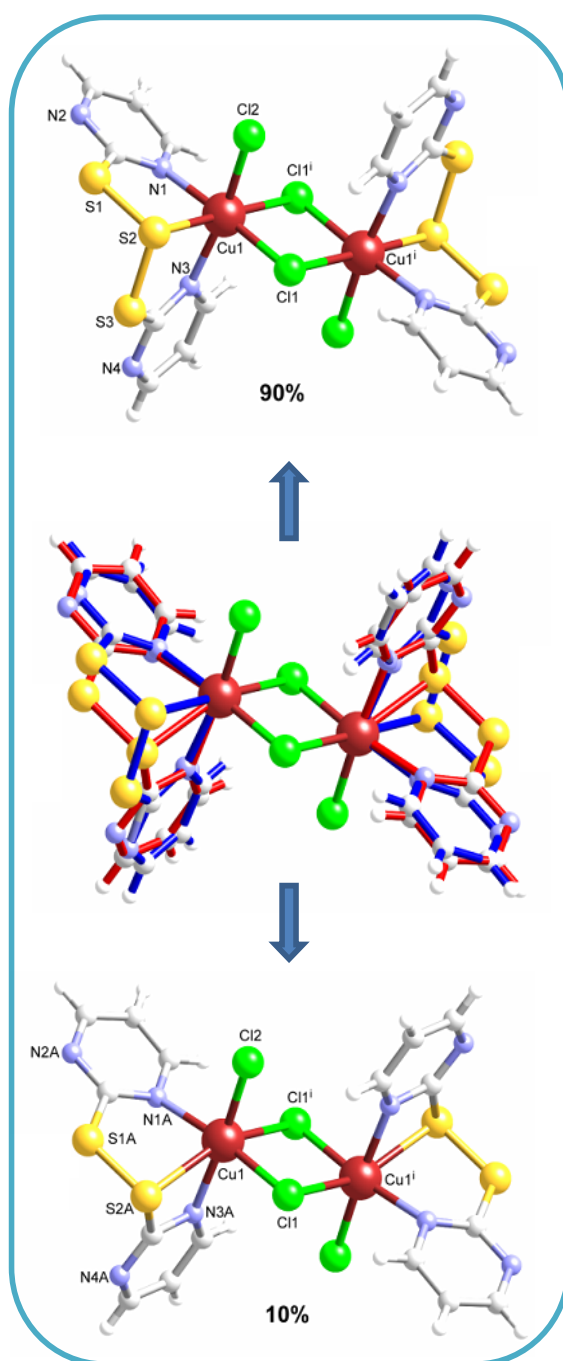


Figura 3.1.32. Vista de la unidad dimérica en el compuesto **8** mostrando el desorden del ligando.

El ligando libre pym_2S_3 se ha descrito por Genesty *et al.*^[215], obtenido mediante síntesis electroquímica partiendo de 2-cloropiridina y una disolución de S_4^{2-} en acetonitrilo.

Con respecto a la estructura del compuesto **9**, todas las distancias y ángulos de enlace están dentro de sus valores habituales. La ausencia de impedimento estérico entre los anillos de tiazol y pirimidina permite una conformación planar de la molécula (figura 3.1.33). Vale la pena señalar que la molécula libre presenta una conformación *syn* del anillo de tiazol con respecto al grupo central amino, a diferencia de lo que ocurre en el compuesto **7**, donde la quelación al centro metálico estabiliza la conformación *anti* de la molécula 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído.

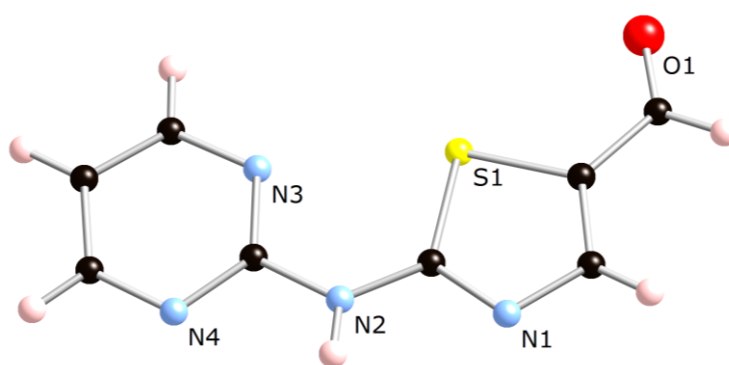


Figura 3.1.33. Estructura del compuesto **9**.

En estas reacciones solvotermales se produce una impredecible ruptura múltiple *in situ* de los enlaces S-S, S-C(sp²) y N-C(sp²) del ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2). Aunque se ha observado recientemente que en condiciones solvotermales se produce la ruptura *in situ* del enlace S-S o de ambos enlaces S-S y S-C(sp²) en ligandos ditiopiridina, en presencia de iones Co^{2+} o Cu^{2+} ^[163, 216-218], la ruptura de los tres tipos de enlaces (S-S, S-C(sp²) y N-C(sp²)), por lo que sabemos, todavía no se ha descrito en la bibliografía.

En base a los datos experimentales de que disponemos, un posible mecanismo de reacción que explique la formación del ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído sería el que se plantea en la figura 3.1.34: en una primera etapa (1), se produciría la ruptura homolítica de los enlaces S-S y S-C(sp²) del ligando pym_2S_2 , y la posterior formación de los radicales libres intermedios: $[\text{2-pymS-S}]^\bullet$, $[\text{2-pymS}]^\bullet$ y $[\text{2-Pym}]^\bullet$, seguido por la autorecombinación. Bajo este supuesto, todas las disoluciones se analizaron por medio de la espectrometría de masas ESI-MS, detectándose picos a m/z 223,01 y 159,07, asignables a los cationes monoprotónados de los ligandos

pym₂S₂ y 2,2'-bipirimidina, respectivamente, y tres picos a m/z 252,96, 284,93 y 317,08 asignables a los cationes radicales [Cu(pym₂S)]^{•+}, [Cu(pym₂S₂)]^{•+} y [Cu(pym₂S₃)]^{•+}, respectivamente.

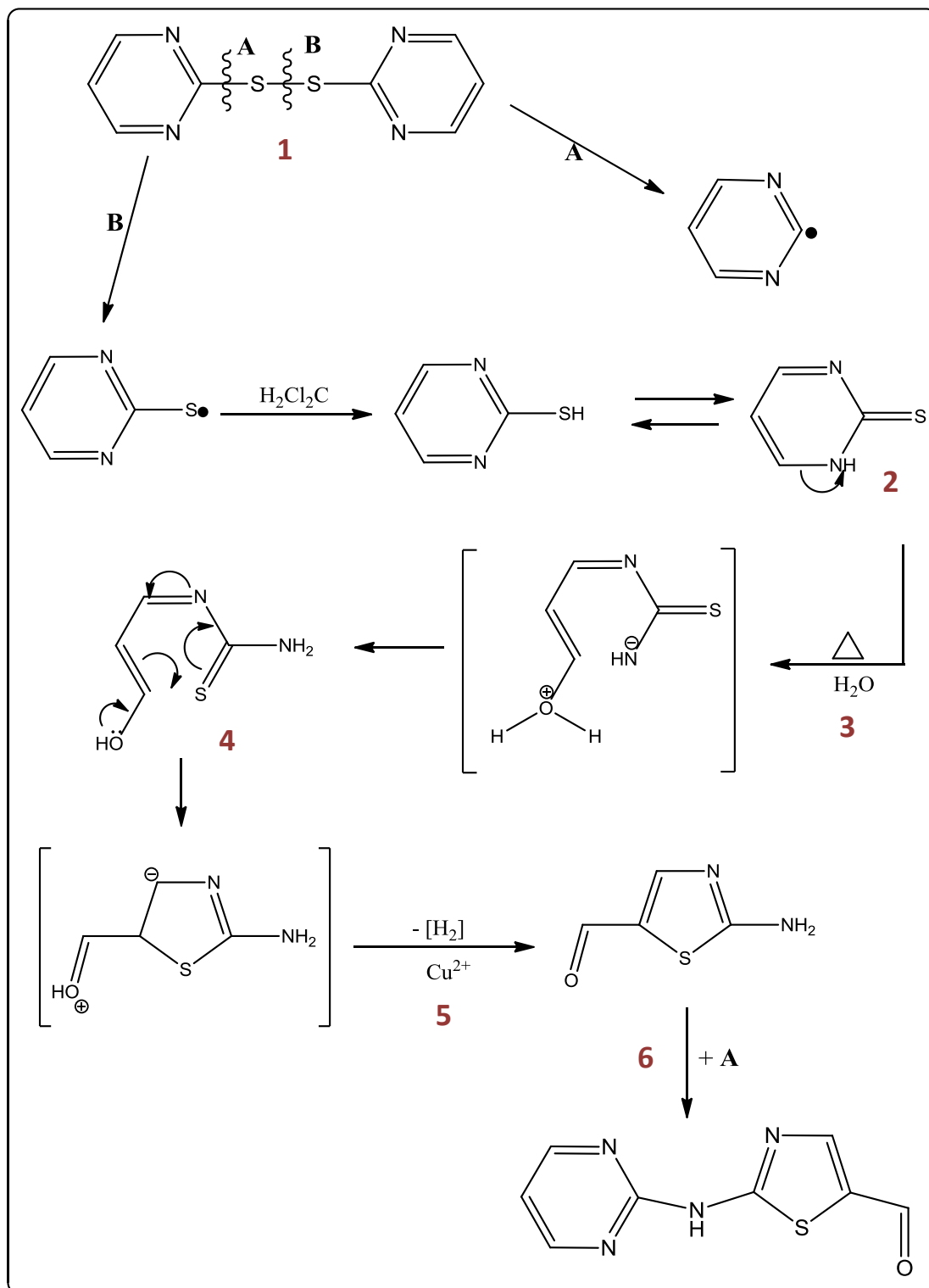


Figura 3.1.34. Esquema del mecanismo de reacción propuesto para la formación del ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-3-tiazol-4-carbaldehído).

Como también se observan trazas de cristales de azufre, parece probable que resulten de la recombinación de los radicales S•, generados como consecuencia de la ruptura de los enlaces S-S y S-C(sp²) (*etapa 1*). También hay que destacar que la solución residual que obtenemos una vez abierto el reactor al aire, de color amarillo verdoso, tiene el mal olor característico que sugiere la presencia de H₂S en la mezcla de los productos. Este podría haberse formado por la desulfurización del pym₂S₂ seguida de la lenta oxidación parcial a SO₄²⁻. La presencia de estos aniones se detecta en las disoluciones. Esta oxidación se observa por primera vez en la química de las ditiopirimidinas, aunque ya se han publicado procesos similares de desulfurización para el ligando 4-mercaptopirimidina^[219] y en ditiopiridinas^[40].

Junto a ello, debe llevarse a cabo la ruptura del enlace N-C (sp²) del ligando generado *in situ* 2-mercaptopirimidina (*etapa 2*). Un ataque nucleofílico del H₂O (3) y la posterior ciclación *in situ* (4) generaría un intermedio hidroxilo, que podría sufrir una oxidación deshidrogenativa (5) (probablemente catalizada por el Cu²⁺^[220-223]) para dar el 2-amino tiazolcarbaldehído, que por recombinación con el radical Pym• (6) daría lugar a la formación del ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**), que se coordina al CuCl₂ dando lugar al compuesto **7**.

Esta propuesta de mecanismo se soporta sobre una serie de pruebas experimentales llevadas a cabo.

La necesidad de la presencia del ligando 2-mercaptopirimidina para la formación del ligando **9** (*etapa 2*), se confirma llevando a cabo la misma reacción con este ligando, obteniéndose el compuesto **7** (figura 3.1.26) como uno de los productos, lo que confirma su papel como intermedio de reacción.

El ataque nucleofílico del agua (*etapa 3*) se confirmó llevando a cabo la reacción solvotermal bajo diferentes condiciones experimentales, (figura 3.1.28). Bajo condiciones *Schlenk* y *a*) utilizando como reactivo CuCl₂ anhidro, previamente preparado calentando CuCl₂·2H₂O a 60°C a vacío durante una semana, y con los disolventes CH₂Cl₂ y CH₃CN anhidros y desoxigenados, añadiendo a la mezcla de los mismos un mL de metanol, *b*) con los disolventes CH₂Cl₂ y CH₃CN sólo desoxigenados y *c*) con los disolventes secos y el CuCl₂ anhidro. El compuesto **7** sólo se obtuvo en el segundo caso, lo que parece confirmar la necesidad del agua y el ataque nucleofílico del mismo sobre el carbocatión generado al producirse la abertura del ciclo (*etapa 3*). Si se llevara a cabo por moléculas de metanol, bloquearía dicha posición, imposibilitando que tuviera lugar el siguiente paso del mecanismo y, por lo tanto, la obtención del compuesto **7**. Además, los experimentos *a*) y *c*) corroboran que el agente

oxidante que da lugar al grupo aldehído es el agua, y no el oxígeno como también podría intuirse.

Con el fin de comprobar si es necesaria la presencia de cobre para que se produzca la reacción, se realizaron los ensayos siguientes: *a)* utilizando sólo el ligando en ausencia de la sal de cobre y *b)* utilizando como reactivo $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en lugar de la sal de cobre. En el primer caso no se produce ninguna reacción, aislándose de nuevo el ligando de partida y en el segundo, se forma un nuevo compuesto de coordinación, $[\text{Ni}_2\text{Cl}_4(\text{pymS})(\text{pym}_2\text{S}_3)]$ (**27**), del que se tratará más extensamente en el *capítulo* 5. Estos resultados confirman la presencia de cobre como condición necesaria para que tenga lugar la reacción.

Por último, la reacción llevada a cabo entre $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el ligando pym_2S_2 en una mezcla de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) en condiciones de reflujo (90°C , 20h) da lugar a la obtención de dos polímeros de coordinación: $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pym}_2\text{S}_2)\text{Cl}]_n$ (**1**) y $[\text{Cu}_2^{\text{I,II}}(\text{pym}_2\text{S}_2)_2\text{Cl}_3]_n$ (**10**) (figura 3.1.35), los cuales presentan en su estructura el ligando de partida. Así queda demostrado que son necesarias las condiciones solvotermales para obtener el ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**), y por tanto, el compuesto **7**; mientras que la reacción con la 2-mercaptopirimidina, pymSH , da lugar al mismo resultado que en condiciones solvotermales (figura 3.1.35).

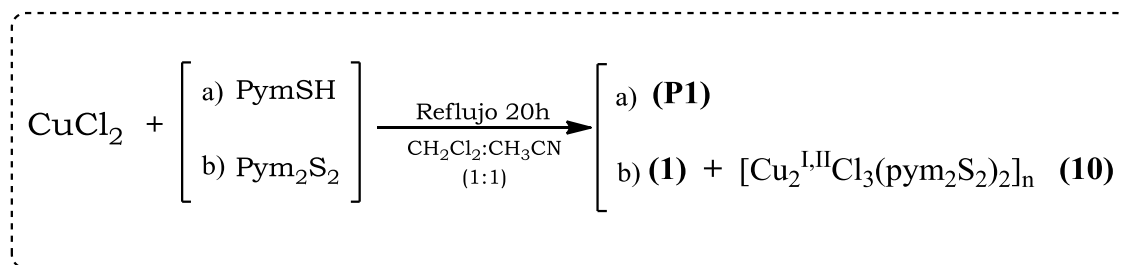


Figura 3.1.35. Esquema del procedimiento sintético entre CuCl_2 y los ligandos pymSH y pym_2S_2 utilizando condiciones de reflujo y la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1).

El análisis por difracción de rayos-X de monocristal del compuesto **10** revela una estructura basada en cadenas tipo escalera de fórmula $[\text{Cu}_2^{\text{I,II}}\text{Cl}_3(\text{pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ donde existen dos tipos de centros metálicos y dos ligandos pym_2S_2 cristalográficamente independientes, estando los centros metálicos puenteados por estas moléculas de pym_2S_2 y por dobles puentes cloruro (figuras 3.1.36 y 3.1.38).

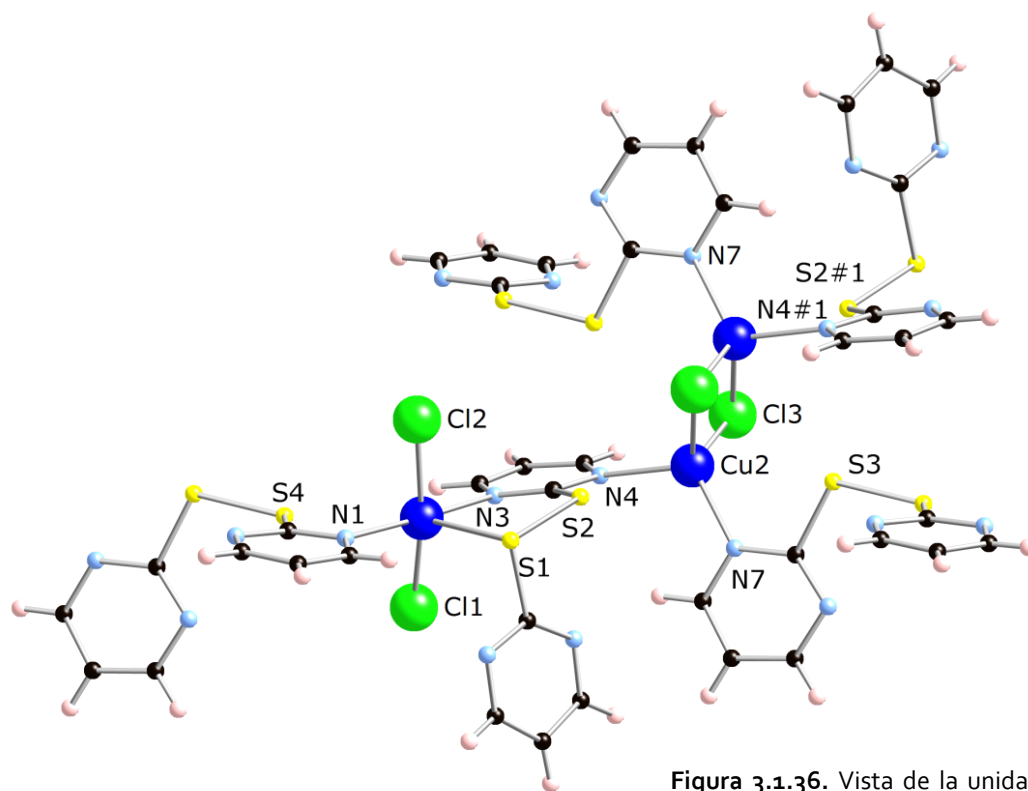


Figura 3.1.36. Vista de la unidad que se repite en la estructura del compuesto **10**.

El átomo numerado como Cu1 corresponde a un átomo de cobre(II) coordinado a dos átomos de cloro terminales Cl1 y Cl2, a un nitrógeno N1 de un ligando pym_2S_2 y a un azufre S1 y un nitrógeno N3 de un segundo ligando pym_2S_2 . Todos estos átomos dadores conforman un entorno de coordinación $\text{CuCl}_2\text{N}_2\text{S}$ que presenta una geometría de bipirámide trigonal. Los aniones cloruro están coordinados al átomo de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace Cu1-Cl1 2.2357(6) y Cu1-Cl2 2.2488(6) Å. Las distancias de enlace a los átomos dadores de los ligandos son Cu1-N1 2.0198(17), Cu1-N3 2.0179(17) y Cu1-S1 2.6811(6), completando el índice de coordinación cinco del metal. Además existe un débil contacto $\text{Cu1}\cdots\text{S4}$ con una distancia de 3.179 Å.

El otro centro metálico cristalográficamente independiente se corresponde con un átomo de Cu(I) coordinado a los aniones cloruro puente Cl3 y dos átomos de nitrógeno N4 y N7 de dos ligandos pym_2S_2 distintos. Así se genera un entorno de coordinación tetraédrico CuCl_2N_2 . Los aniones cloruro puente están coordinados al átomo de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace ligeramente distintas: 2.3202(6) y 2.4137(6) Å. Las distancias de enlace a los nitrógenos son: Cu2-N4 2.0983(18) y Cu2-N7 2.0103(17) Å.

De nuevo existen débiles contactos entre el átomo de cobre y los átomos de azufre adyacentes, con distancias Cu2-S2 y Cu-S3 de 3.133 y 3.102 Å, respectivamente. El ligando pym₂S₂ presenta dos modos de coordinación distintos: N,N y N-S,N (figura 3.1.37).

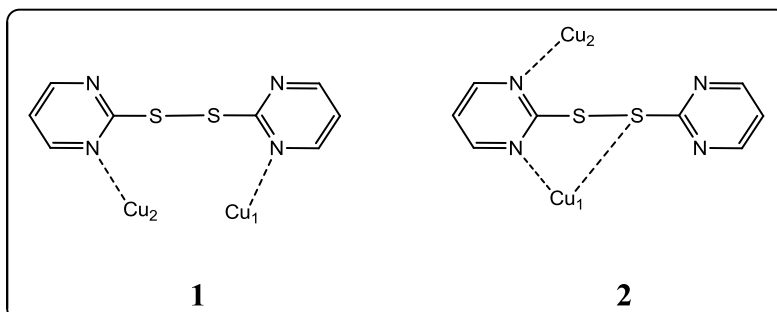


Figura 3.1.37. Modos de coordinación del ligando pym₂S₂ en la estructura del compuesto **10**.

Las distancias más cortas Cu...Cu son de 2.908 Å (Cu2...Cu2#) para centros metálicos unidos a través de los cloruros puente y las más largas de 6.034 Å (Cu1...Cu2) se corresponden a aquellos unidos por el ligando pym₂S₂ con modo de coordinación N-S,N.

En la figura 3.1.35 se puede ver la unidad básica que se repite a lo largo de la estructura del compuesto **10**. Esta repetición se extiende en una cadena polimérica monodimensional infinita vía enlaces C-N de unidades adyacentes, en forma de una doble cadena unida por los ligandos cloruro puente (figura 3.1.38). La estructura cristalina supramolecular se basa en una intrincada red de interacciones débiles de enlaces de hidrógeno C-H...Cl e interacciones paralelas débiles tipo “face-to-face” entre los anillos de pirimidina (distancia interplanar de 3.405 Å y un desplazamiento lateral de 0.961 Å).

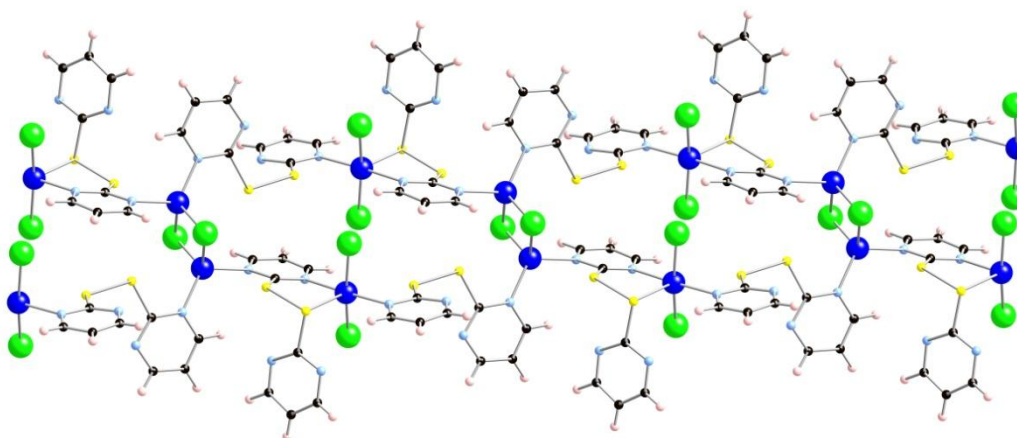


Figura 3.1.38. Vista de la cadena monodimensional del compuesto **10**.

Se puede concluir que es necesaria la presencia tanto de cobre(II) como de moléculas de agua, para que se lleve a cabo la reacción, además de las condiciones solvotermales señaladas. Este mecanismo explicaría también la formación del ligando pym_2S_3 , presente en el compuesto **8**, mediante la recombinación de dos radicales $\text{pymS}\cdot$ y un radical $\text{S}\cdot$, generados *in situ* a través las rupturas de los enlaces S-S y S-C(sp²) (*etapa 1*). Sin embargo, la detección de éste compuesto únicamente mediante técnicas solvotermales asistida por microondas implica que las condiciones de síntesis juegan un papel fundamental en la formación de los ligandos y por tanto en la de los compuestos **7** y **8**.

Continuando el estudio de la reactividad en función del disolvente utilizado, llevamos a cabo la reacción del $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el ligando pym_2S_2 en una mezcla de metanol: CH_3CN (10:4) en condiciones solvotermales (90°C, 20h) y solvotermales asistidas por microondas (90°C, 9h), obteniéndose en ambos casos el polímero bidimensional $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n\cdot n\text{MeOH}$ (**2**) como único producto de reacción. Si llevamos a cabo la misma reacción solvothermal en la mezcla de disolventes etanol: CH_3CN (10:4) o 2-propanol: CH_3CN (10:4), obtenemos los compuestos $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$ (**5**) y $[\text{Cu}^{\text{I,II}}_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ (**6**). En todos estos casos se obtienen los mismos resultados que los obtenidos a través de la síntesis por difusión. Sin embargo, se observan diferencias en la reacción solvothermal asistida por microondas cuando se lleva a cabo en etanol: CH_3CN (10:4), (90°C, 1h), que conduce a la formación de un sólido amorfo no identificable y en 2-propanol: CH_3CN (10:4), donde se obtiene el polímero monodimensional $[\text{Cu}^{\text{I,II}}_4(\text{MeCN})_2(\text{Cl})_6(\text{pym}_2\text{S}_3)_2]_n\cdot 2n\text{MeCN}$ (**11**) (figura 3.1.39).

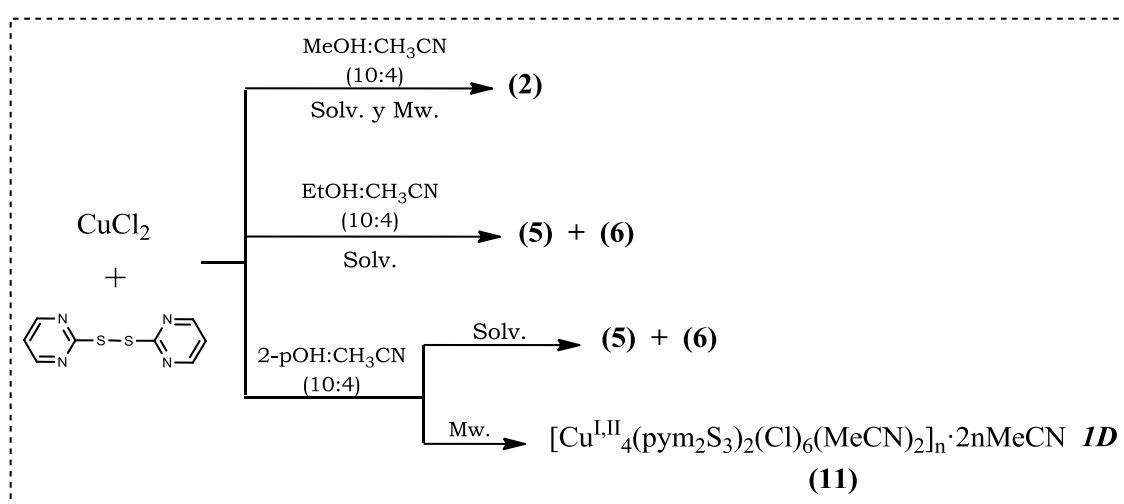


Figura 3.1.39. Esquema de las reacciones entre CuCl_2 y el ligando pym_2S_2 , utilizando técnicas solvotermales y las mezclas de disolventes metanol/etanol/2-propanol: CH_3CN (10:4).

La estructura cristalina del compuesto **11**, constituida por cadenas infinitas $[\text{Cu}_4^{\text{I,II}}(\text{MeCN})_2(\text{Cl})_6(\text{pym}_2\text{S}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$, se puede describir como dos subunidades Cu_2Cl_2 cristalográficamente independientes unidas a través de ligandos puente pym_2S_3 (figura 3.1.40).

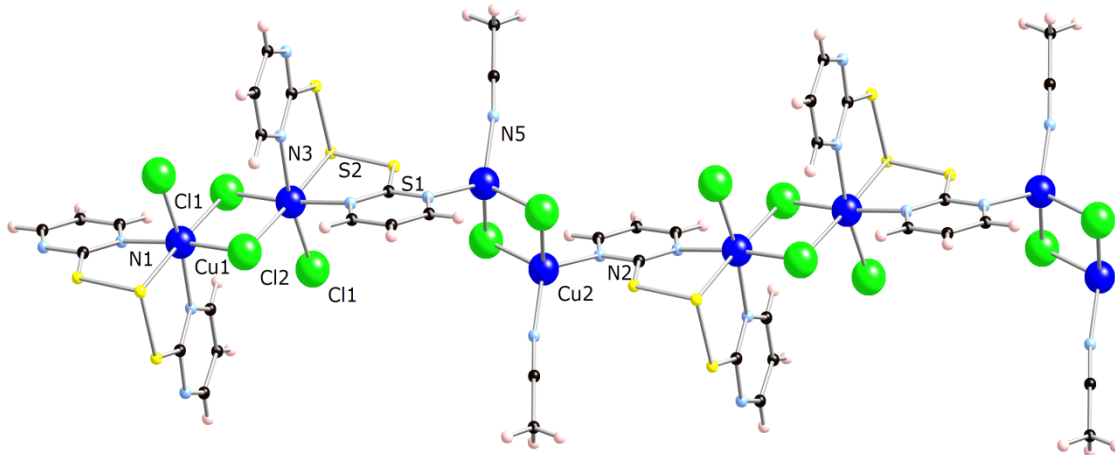


Figura 3.1.40. Vista de la unidad que se repite en el compuesto **11**, mostrando los 2 tipos de centros metálicos cristalográficamente independientes.

Una de estas subunidades Cu_2Cl_2 presenta un entorno de coordinación similar al descrito para el compuesto **8**, (figura 3.1.30). Consiste en unidades diméricas centrosimétricas de cobre(II) puenteadas por dos ligandos cloruro, otros dos aniones cloruro como ligandos terminales y el ligando pym_2S_3 coordinándose a esta entidad a través de los átomos N3, S2 y N1. Este ligando pym_2S_3 , generado *in situ*, es el que posteriormente, al coordinarse a la segunda subunidad de Cu_2Cl_2 a través de su átomo de nitrógeno N1, permite la obtención del polímero monodimensional mixto de Cu(I)/Cu(II) **11**. De nuevo, la geometría del entorno del átomo de cobre(II) $\text{CuCl}_3\text{N}_2\text{S}$ muestra la típica elongación tetragonal del octaedro, con las dos distancias axiales de enlace [Cu-Cl1: 2,644(8) y Cu-S2: 2,6075(8) Å] sustancialmente más largas que las ecuatoriales (2,2807 Å para los átomos de cloro y 2,067-2,086(3) Å para los átomos de nitrógeno, respectivamente). El ligando pym_2S_3 se coordina al centro metálico a través de tres átomos dadores: N1, N3 y S2, adoptando una configuración facial. Los aniones cloruro puente se coordinan de una manera asimétrica: 2,3176(8) y 2,6440(8) Å. Dentro del núcleo $\text{Cu}(\mu\text{-Cl})_2\text{Cu}$, la distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ es 3,566(8) Å.

La segunda subunidad consiste en una entidad dimérica de cobre(I) puentado por dos iones cloruro Cl3. El entorno tetraédrico CuCl_2N_2 que presentan estos átomos de Cu(I) se alcanza por la coordinación de un átomo de nitrógeno N2 del ligando pym_2S_3 y de una molécula de acetonitrilo a través

de su nitrógeno N5. Las distancias de enlace de los iones cloruro puente a los centros metálicos son ligeramente asimétricas: Cu2-Cl3 2.333(8) y 2.389(8) Å. Las distancias a los átomos dadores son: Cu-N2 2.051(8) y Cu-N5 1.944(8) Å y entre los átomos de cobre Cu2...Cu2 3.566(8) Å. Igual que en muchos compuestos descritos previamente, se aprecia la presencia de un contacto Cu2...S1 con una distancia de 3.006 Å.

La estructura cristalina supramolecular se basa en una intrincada red de interacciones débiles de enlaces de hidrógeno C-H...Cl, C-H...N e interacciones perpendiculares C-H... π entre los anillos de pirimidina: distancia al plano de 2.861 Å y ángulo diedro entre los anillos de 56.548°. Este empaquetamiento de las cadenas genera huecos en los cuales están alojadas moléculas de acetonitrilo (figura 3.1.41).

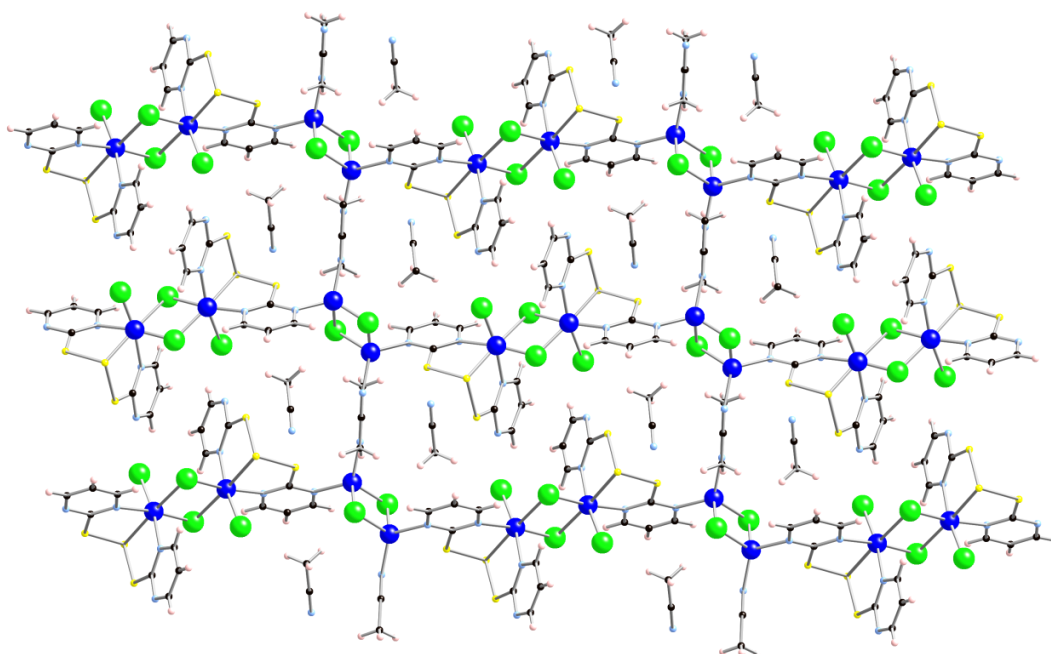


Figura 3.1.41. Vista de la estructura polimérica 1D del compuesto **11** y su empaquetamiento en el cristal donde se observan las moléculas de acetonitrilo absorbidas en los huecos.

De nuevo detectamos la formación *in situ* de ligando pym₂S₃ mediante técnicas solvotermales. Tal y como postulamos al inicio del mecanismo propuesto, en el medio de reacción coexisten distintas especies, las cuales podrían combinarse de diversas formas, dando lugar a productos distintos, entrando en juego la llamada química combinatoria dinámica supramolecular. En este caso, las ligeras diferencias que existen entre las condiciones de síntesis solvotermal y solvotermal asistida por microondas parecen tener un papel fundamental en dicha recombinación, de modo que sólo detectamos la formación del ligando pym₂S₃ a través de esta última vía de síntesis (compuestos **8** y **11**).

De los resultados obtenidos para el sistema CuCl_2 y 2,2'-dipiridindisulfuro bajo diferentes condiciones de reacción, difusión (sección 3.1.1) o solvotermales y solvotermales asistidas por microondas (sección 3.1.2), hemos podido observar que las características que presentan los bloques de construcción seleccionados: por un lado, la diversidad en los modos de coordinación del ligando 2,2'-dipiridindisulfuro y la química redox que puede presentar asociado a la activación de enlaces S-S y C-S y por otro lado la posibilidad por parte del centro metálico cobre de adoptar estados de oxidación (I), (II) o mixtos (I,II), nos ha permitido acceder, de manera controlada, a un conjunto de compuestos que muestran una gran diversidad estructural.

Así, bajo condiciones de difusión, se mantiene siempre la entidad del ligando pym_2S_2 , pero en función de la mezcla de disolventes empleados hemos obtenido diferentes polímeros de coordinación. En la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), el producto de reacción es un polímero monodimensional de Cu(II) poner la fórmula en todos (**1**) mientras que si se utiliza la mezcla de disolventes $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4), se obtiene un polímero bidimensional de Cu(I) (**2**), no detectándose la presencia de Cu(II) al término de la reacción, lo que podría atribuirse a la capacidad reductora del metanol. Este último cuando se sumerge en H_2O o EtOH sufre transformaciones reversibles “de cristal a cristal” dando lugar a los polímeros isoestructurales **3** y **4**, pero que contienen moléculas de agua o de etanol en las cavidades. En los tres casos las moléculas de disolvente (metanol, agua y etanol) interaccionan mediante enlaces de hidrógeno con los cloruros puente. Aunque en la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de transformaciones unidireccionales “de cristal a cristal” en polímeros de coordinación^[224] y se han descrito procesos de intercambio que dan lugar a una variación de la dimensionalidad de los polímeros^[225-226] o a cambios estructurales producidos por reacciones de oxidación/reducción de los centros metálicos^[225], así como se ha descrito algún ejemplo de transformación dirigida por aspectos cinéticos y termodinámicos^[225] que estos procesos dinámicos sean reversibles es menos frecuente^[227]. Según los datos de los que disponemos, este es uno de los limitados ejemplos que existen de transformación reversible entre polímeros de coordinación “de cristal a cristal” por acción de las moléculas de disolvente.

Si las reacciones se llevan a cabo en la mezcla de disolventes EtOH: CH_3CN o propanol: CH_3CN (10:4), se obtienen un cluster molecular **5** y un polímero bidimensional mixto de Cu(I,II), **6**, produciéndose transformaciones reversibles en el sistema (2-3) \leftrightarrow 5.

Si la reacción tiene lugar bajo condiciones solvotermales o solvotermales asistidas por microondas, en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), se produce por primera vez la activación de los enlaces S-S, S-C(sp²) y N-C(sp²) en el ligando pirimidindisulfuro, generándose in situ un nuevo ligando nombrarlo **9** y un compuesto dinuclear **7**. Sin embargo, en $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ o $\text{EtOH}:\text{CH}_3\text{CN}$ (10:4) se llegan a los mismos resultados que bajo condiciones de difusión, obteniéndose los ya señalados **2**, **5** y **6**, donde el ligando no se ha visto alterado. Señalar la diferencia observada entre condiciones solvotermales y solvotermales asistidas por microondas cuando la reacción ocurre en propanol: CH_3CN (10:4); bajo condiciones solvotermales se reproducen los resultados obtenidos por difusión mientras que bajo radiación microondas se genera in situ el ligando pirimidintrisulfuro formando el polímero monodimensional mixto **11**. Estos resultados constituyen un interesante ejemplo, dentro de la química combinatoria supramolecular de coordinación, del potencial sintético que tienen las reacciones llevadas a cabo bajo condiciones solvotermales y solvotermales asistidas por microondas, ya que se produce la activación de enlaces dando lugar a la formación de compuestos no accesibles a través de otras vías de síntesis.

3.1.2.3. Propiedades Físicas.

En esta sección se han obtenido dos compuestos moleculares (**7** y **8**) y dos polímeros de coordinación (**10** y **11**) de los cuáles se han estudiado sus propiedades físicas.

3.1.2.3.1. Propiedades eléctricas.

Se ha medido la conductividad eléctrica de los polímeros de coordinación **10** y **11**. Las medidas se realizan repetidamente con distintos cristales, utilizando el sistema basado en el método de dos contactos. Los valores de conductividad obtenidos fueron menores de 10^{-10} S/cm, por lo que, ambos compuestos (**10** y **11**) se consideran aislantes.

3.1.2.3.2. Propiedades ópticas

Se han medido las propiedades luminiscentes de los compuestos mixtos de Cu(I/II) (**10** y **11**). Las medidas se realizaron en estado sólido y a temperatura ambiente, excitando las muestras con dos longitudes de onda distintas: 380 y 425 nm en el rango del espectro de 450-750 nm. En la figura 3.1.42 se muestran los espectros para el compuesto **10**.

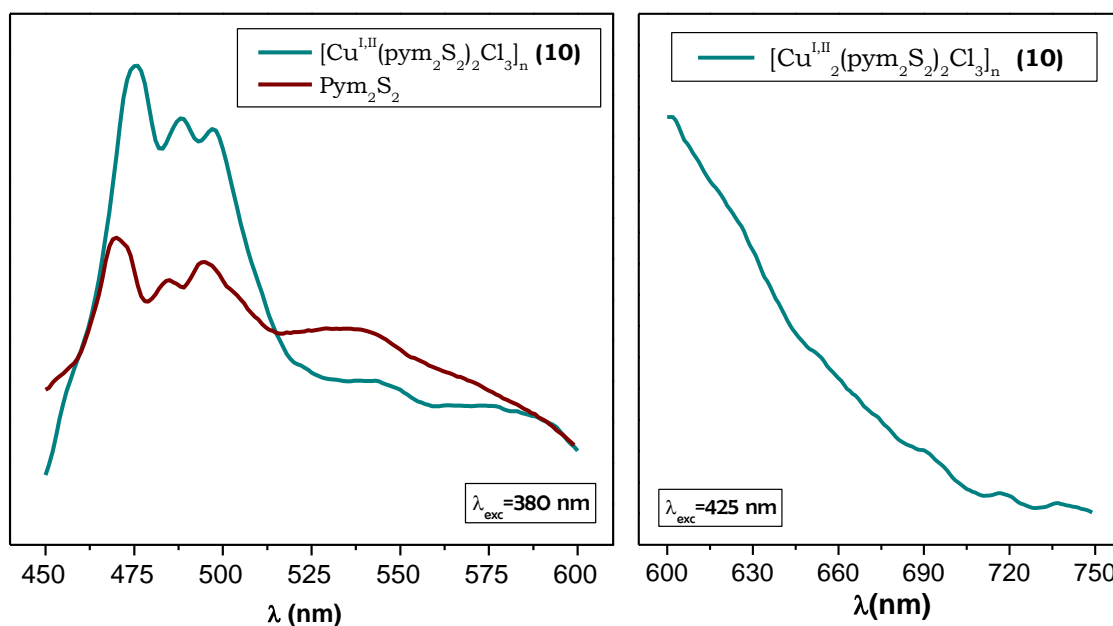


Figura 3.1.42. Propiedades luminiscentes del compuesto **10** a) en el rango de 450-600 nm, excitando la muestra con una λ_{exc} de 380 nm, superpuesto con el espectro del ligando pym_2S_2 . b) en el rango de 600-750 nm, excitando la muestra con una λ_{exc} de 425 nm.

En el rango del espectro entre 400-600 nm se observan cuatro máximos de emisión, los cuales se pueden asignar a transiciones centradas en los ligandos, ya que tanto éste como el compuesto **10** presentan valores de $\lambda_{\text{máx}}$ muy próximos (tabla 3.1.3). Comparando con otras moléculas orgánicas luminiscentes, estas bandas probablemente vendrán dadas por la fluorescencia ($\pi-\pi^*$) de los estados excitados^[195].

En cambio, al medir la luminiscencia del compuesto entre 600-750 nm, donde el ligando no presenta propiedades luminiscentes, se observa un decaimiento de la emisión y tres débiles máximos de emisión (tabla 3.1.3). Son muy posiblemente debidos a transiciones de transferencia de carga metal-ligando (M-L) y/o ligando-metal (L-M).

	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ pym_2S_2	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 10	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 11
λ_1	470	470	588
λ_2	485	485	619
λ_3	494	495	649
λ_4	535	535	688
λ_5		690	715
λ_6		718	
λ_7		737	

Tabla 3.1.3. Valores de los máximos de emisión del ligando pym_2S_2 y de los compuestos **10** y **11**.

Por otro lado, las medidas de luminiscencia del compuesto **11**, revelan que este compuesto sólo emite en el rango de 600-750 nm, por lo que queda descartado que se deba a transiciones centradas en los ligandos.

En la figura 3.1.43 se muestran la superposición de los espectros de emisión de los compuestos **10** y **11** en dicho rango, donde se observa que comparten algunos máximos de emisión, posiblemente debido a las similitudes estructurales entre dichos compuestos.

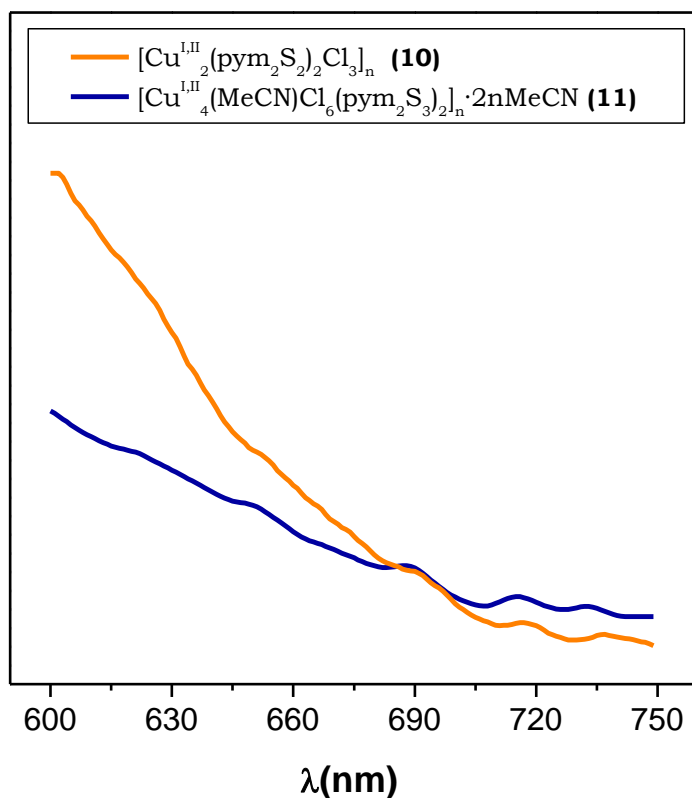
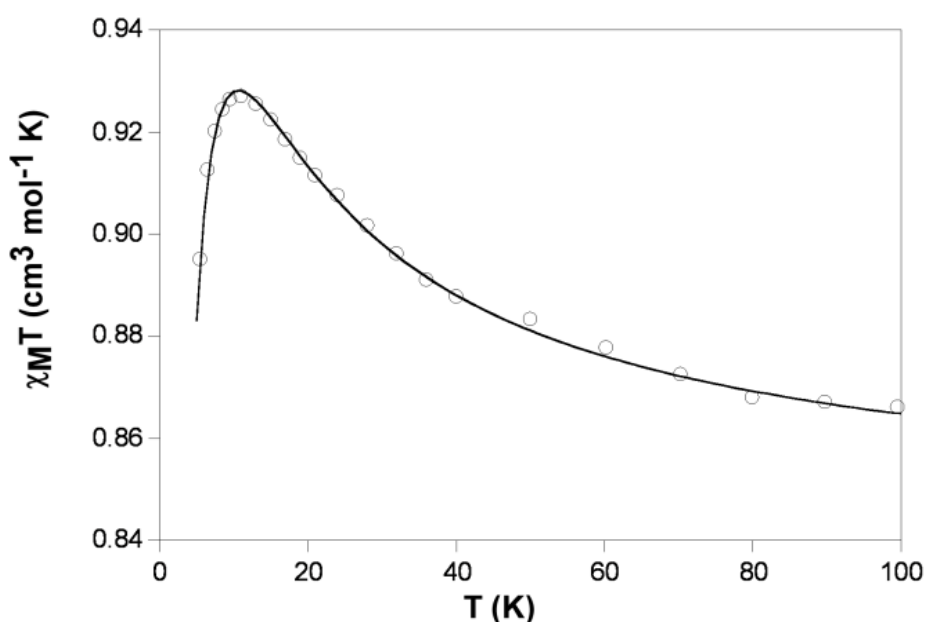


Figura 3.1.43. Propiedades luminiscentes del compuesto **11** en el rango de 600-750nm, excitando la muestra con una λ_{exc} de 425 nm, superpuesto con el espectro de emisión del compuesto **10** en las mismas condiciones.

3.1.2.3.3. Propiedades magnéticas.

Se ha medido también la variación térmica de la susceptibilidad magnética de los compuestos **7**, **10** y **11**. No ha sido posible realizar estas medidas en el compuesto **8** debido al bajo rendimiento de la reacción.

La variación térmica de la susceptibilidad magnética molar ($\chi_M T$) para el compuesto **7** se muestra en la gráfica 3.1.3. A temperatura ambiente, el valor de $\chi_M T$ es $0,85 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$, que es ligeramente superior a la esperada para dos átomos de cobre(II) que no interactúan $S = 1/2$ ($0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para $g = 2,0$).



Gráfica 3.1.3. Representación gráfica de la dependencia térmica de $\chi_M T$ vs. T para el compuesto **7**. La línea sólida corresponde al mejor ajuste teórico para los datos experimentales

Al enfriarse la muestra, el valor $\chi_M T$ obtenido se mantiene constante hasta 150 K y por debajo de esta temperatura continúa incrementando hasta alcanzar un máximo de $0.93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 11 K. Por debajo de 11 K, $\chi_M T$ disminuye hasta alcanzar un valor aproximado de $0.88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 5 K. Este comportamiento indica que el compuesto **7** presenta predominantes interacciones ferromagnéticas, como sugiere el aumento de $\chi_M T$ observado al bajar la temperatura. La disminución observada a bajas temperaturas se puede atribuir a la presencia de interacciones antiferromagnéticas $S=1$ entre los dímeros y/o a la división del campo cero (zero field splitting ZFS) del estado fundamental de espín $S=1$.

Teniendo en cuenta la estructura cristalina del compuesto **7**, hemos preparado los datos de susceptibilidad magnética para una muestra dimérica ferromagnética^[75] $S=1/2$. La constante de Weiss (Θ) se introdujo en el rango de temperatura para tener en cuenta tanto los efectos intermoleculares como la división de campo cero. Este modelo reproduce satisfactoriamente los datos magnéticos de un complejo en el rango de temperatura con el siguiente conjunto de parámetros: $g = 2.128$ (2), $J = 9.9$ (2) cm^{-1} , y $\Theta = -1.28$ (1) K (línea continua en la gráfica 2.1.1). Como era de esperar, el acoplamiento magnético intradimérico es ferromagnético y el interdimérico es mucho más débil y antiferromagnético.

A lo largo del tiempo, ha habido varios intentos por establecer correlaciones magneto-estructurales en compuestos dinucleares de Cu(II) unidos por puentes cloruro, desde el trabajo pionero de Willett *et. al.*^[228] y Hatfield *et. al.*^[229] que relaciona los acoplamientos magnéticos con el ángulo (α) Cu-Cl-Cu y con la relación α/R , respectivamente (donde R es la distancia del puente de Cu-Cl), hasta los trabajos más recientes de Rodríguez *et al.*^[230], Mrozinski *et. al.*^[231] y Julve *et. al.*^[232]. Todas estas correlaciones indican que la constante de acoplamiento depende del valor del ángulo de enlace Cu-Cl-Cu, así como de la mayor longitud axial del enlace Cu-Cl. En el compuesto **7** se midió un valor de α/R de $35.0^\circ \text{ \AA}^{-1}$, para el cual la correlación empírica^[228] predice una interacción antiferromagnética con un valor de J aproximado de -9 cm^{-1} . Este valor se contradice con el experimental ($J = +9.9 \text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, estos parámetros no son los únicos factores que juegan un papel importante en la determinación del acoplamiento magnético. Los diferentes tipos de disposición de los dos poliedros de cobre (II) tienen una gran influencia en el comportamiento magnético de los complejos de este tipo. El acuerdo global de las dos pirámides cuadradas da lugar a tres tipos de geometrías: (a) pirámides cuadradas que comparten una arista de la base pero con planos basales paralelos (tipo-I), (b) pirámides cuadradas que comparten una arista de la base con las dos bases casi perpendiculares entre sí (tipo-II) y (c) pirámides cuadradas que comparten una arista basal con planos basales coplanares (tipo-III). El compuesto **7** pertenece al tipo I y en este caso la magnitud de este acoplamiento magnético se decide por las pequeñas desviaciones estructurales del núcleo cuadrado ideal Cu_2Cl_2 . Recientemente, Mrozinski *et. al.*^[231] establecieron una correlación teórica entre el acoplamiento magnético y los parámetros (α y R) mostrando que, para valores pequeños de α y distancias cortas Cu-Cl, el acoplamiento magnético es ferromagnético. Estos parámetros estructurales en el compuesto **7** ($90,1^\circ$ y $2,58 \text{ \AA}$), que predicen un acoplamiento ferromagnético moderadamente fuerte, son muy similares a los publicados para el compuesto $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{Mebta})_6](\text{ClO}_4)_2$, que presenta un valor similar de $J 10.4 \text{ cm}^{-1}$ ($92,9^\circ$ y $2,55 \text{ \AA}$)^[231].

En el compuesto **10**, la variación de la curva $\chi_M T$ presenta un valor prácticamente constante de $0,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ hasta los 10 K, valor a partir del cual se observa una ligera disminución (figura 3.1.43).

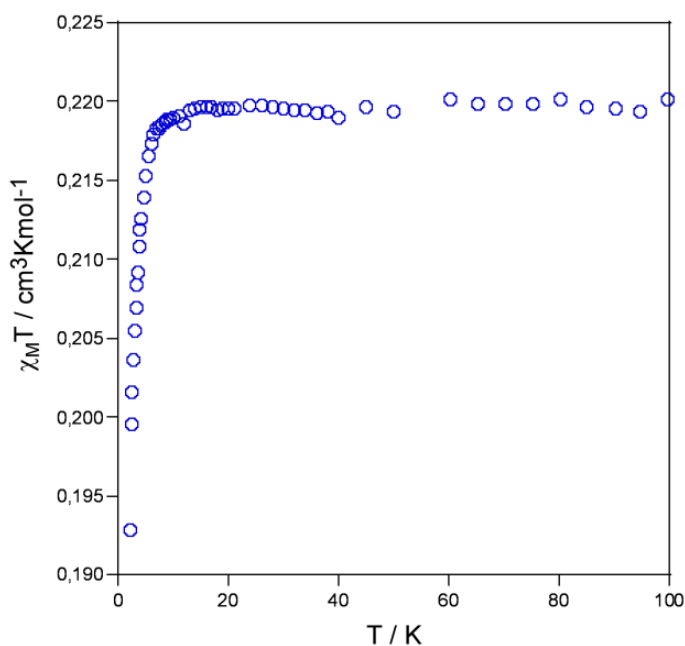
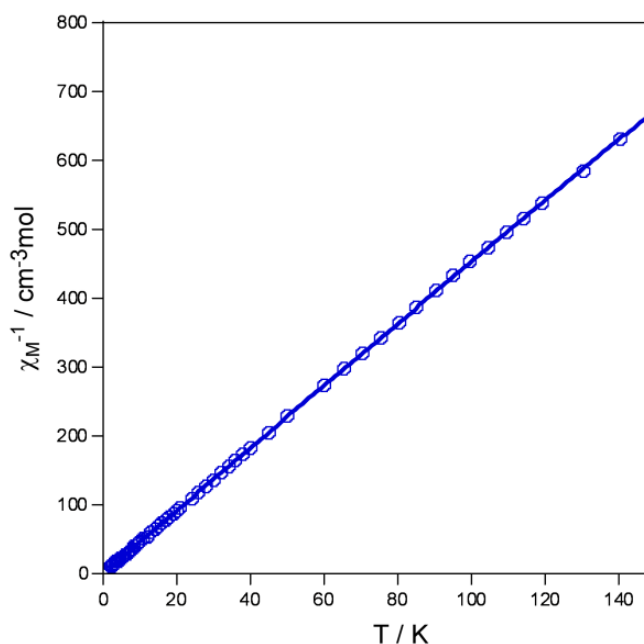


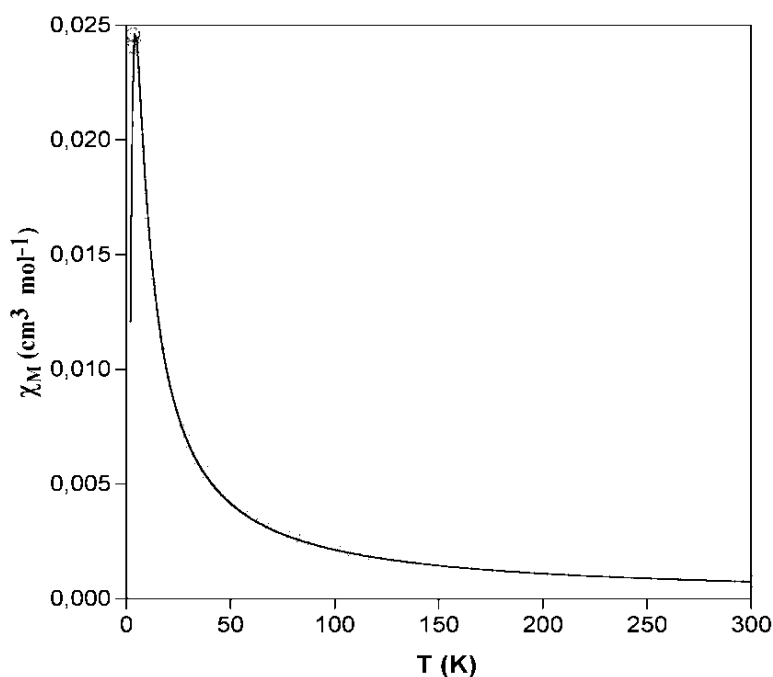
Figura 3.1.43. A la izquierda, representación de la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar vs. T y abajo, representación gráfica de χ_M^{-1} vs. T para el compuesto **10**. La línea sólida corresponde al mejor ajuste teórico para los datos experimentales.



Este valor de 0,22 concuerda con el valor esperado teniendo en cuenta que se trata de un compuesto mixto $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$. Por otro lado, la curva de χ_M^{-1} se ajusta perfectamente a la ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperatura con unos valores de $C = 0.218 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y de $\theta = -0.02 \text{ K}$. Esto indica que el compuesto **10** se comporta como un paramagneto en prácticamente todo el intervalo de temperatura, es decir como si fueran iones

Cu(II) aislados. Sólo a muy bajas temperaturas se aprecia indicios de una muy débil interacción antiferromagnética (probablemente mediada a través de enlaces de hidrógeno C-H...Cl^[228]). Estos resultados concuerdan con los datos estructurales donde se aprecia que los átomos de Cu^{II} se encuentran aislados magnéticamente entre ellos al estar separados por centros diamagnéticos de Cu^I.

En el compuesto **11** vuelven a coexistir dos átomos de Cu(I) y Cu(II) en proporción 1:1 en una estructura monodimensional infinita. Pero magnéticamente hablando, se trataría nuevamente de dímeros de cobre(II) donde los átomos de cobre(II) están unidos por dobles puentes μ -Cl asimétricos (2.318 vs. 2.644 Å, un ángulo Cu-Cl-Cu de 91.65° y una distancia Cu...Cu de 3.566 Å). Por lo tanto, es esperable encontrar un comportamiento magnético similar al observado para el compuesto **7**. Tanto la variación de la susceptibilidad magnética (χ_M) en función de la temperatura, con la presencia de un máximo entorno a 3.5 K, como el valor prácticamente constante del producto $\chi_M T$ al bajar la temperatura hasta 50 K, para a continuación sufrir un acusado descenso por debajo de esta temperatura, son indicativos de la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los centros de Cu(II) en el compuesto **11** (gráfica 3.1.4).



Gráfica 3.1.4. Representación de la susceptibilidad magnética molar vs. T para el compuesto **11**.

Tal y como hemos comentado anteriormente los datos magnéticos se han ajustado a la expresión de Bleaney-Bowers para una especie dinuclear de espines $S = \frac{1}{2}$ (Ecuación 2). El ajuste a la ecuación da un valor de $J = -4.8$ cm⁻¹ y $g = 2.13$.

3.2. Reacciones entre CuBr₂ y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.

3.2.1 Introducción

Continuando con el mismo planteamiento que en secciones anteriores, en esta sección nos centramos en las reacciones de síntesis entre CuBr₂ y los ligandos seleccionados 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂).

Partimos de CuBr₂ donde el anión presenta un tamaño mayor al del cloruro previamente estudiado. El objetivo es evaluar la influencia del halógeno sobre los compuestos formados y sobre las propiedades funcionales de los mismos, dado que el efecto del anión sobre la coordinación es uno de los factores que pueden influir en los compuestos resultantes. Este hecho se ha estudiado ampliamente en compuestos de coordinación; como ejemplo podemos mencionar los compuestos [CdX₂(2-ampy)] (X = Cl, Br; 2-ampy = 2-aminometilpiridina), donde el entorno de coordinación del centro metálico de cadmio cambia con el incremento del tamaño del haluro puente, pasando de una geometría octaédrica a una geometría de pirámide de base cuadrada^[233]. También se ha observado que el cambio de anión puede afectar a las propiedades de los compuestos tales como magnetismo^[234], luminiscencia^[23] o conductividad^[182].

Por tanto, en este capítulo se estudiarán las reacciones entre los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) con CuBr₂ bajo distintas condiciones de síntesis (difusión, solvotermal y solvotermal asistida por microondas).

3.2.2 Síntesis y reactividad

La reacción llevada a cabo entre CuBr_2 y el ligando pym_2S_2 en una mezcla de disolventes de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), en condiciones solvotermales (90°C , 20h), conduce a la formación de un sólido policristalino marrón que se corresponde con el compuesto $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_3(\text{pymSH})(\text{pymSH}_2)]$ (**12**) y a una disolución marrón de la cual, al cabo de dos semanas a 4°C , se aíslan cristales marrones del dímero $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})(\text{Br})\text{L}]_2$ ($\text{L}=\text{2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído}$) (**13**). Este dímero es isoestructural al compuesto **7** descrito en el capítulo anterior a partir de la reacción análoga con CuCl_2 (figura 3.2.1).

Si llevamos a cabo la misma reacción pero con el ligando, pymSH se obtiene únicamente el dímero **13**. Se aísla el mismo compuesto si la reacción se lleva a cabo bajo condiciones solvotermales asistida por microondas (90°C , 20h) entre el CuBr_2 y los ligandos pymSH y pym_2S_2 (figura 3.2.1).

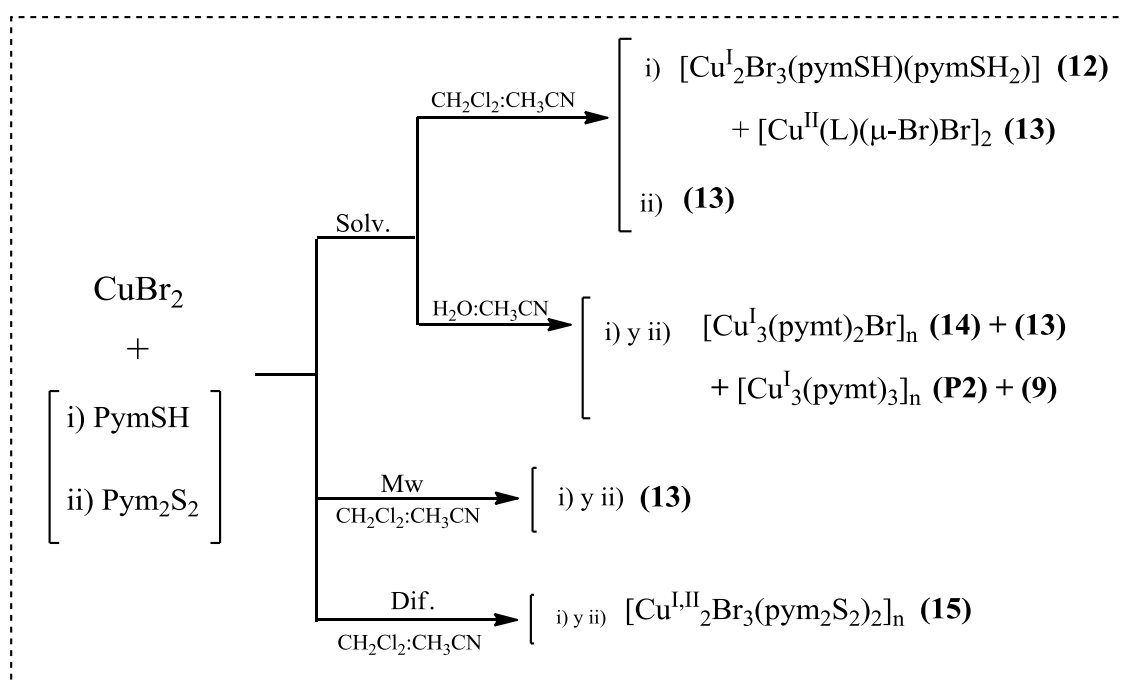


Figura 3.2.1. Esquema del procedimiento sintético entre CuBr_2 y los ligandos pymSH y pym_2S_2 utilizando las vías de síntesis de difusión, solvotermal y solvotermal asistida por microondas; $\text{pymt} = \text{pirimidin-2-tiol}$.

La estructura del compuesto **12**, $[\text{Cu}_2\text{Br}_3(\text{PymSH})(\text{PymSH}_2)]$, presenta desorden en la posición de uno de los átomos de cobre(I) y del ligando PymSH_2 . Este desorden parece sugerir cierta movilidad de los átomos de $\text{Cu}(\text{I})$. En la estructura existen dos centros metálicos cristalográficamente

independientes así como dos ligandos 2-mercaptopirimidina, uno de ellos en su forma protonada pymSH_2^+ (figura 3.2.2).

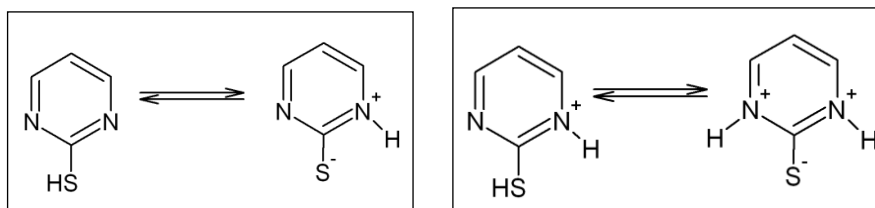


Figura 3.2.2 . Tautomería de los ligandos pymSH (izquierda) y pymSH_2^+ (derecha).

Los dos centros metálicos de Cu(I) tienen un entorno de coordinación tetraédrico. Uno de ellos, el nombrado como Cu1 , no está desordenado y su entorno de coordinación es Br_3N . El segundo, Cu2 , se mueve entre tres posiciones, siendo la primera y la tercera equivalentes pero no iguales, dado que implica un desplazamiento del átomo de Cu(I) de 2.5 \AA a lo largo del eje b . Durante el mismo, tiene lugar un pequeño desplazamiento del ligando pymSH_2^+ , aunque mucho menor que el del Cu2 . El entorno de coordinación de este átomo de cobre varía de la siguiente forma: $\text{BrNS}_2 \leftrightarrow \text{Br}_2\text{NS} \leftrightarrow \text{BrNS}_2$. La figura 3.2.3 muestra una representación del desplazamiento que sufre el átomo de cobre.

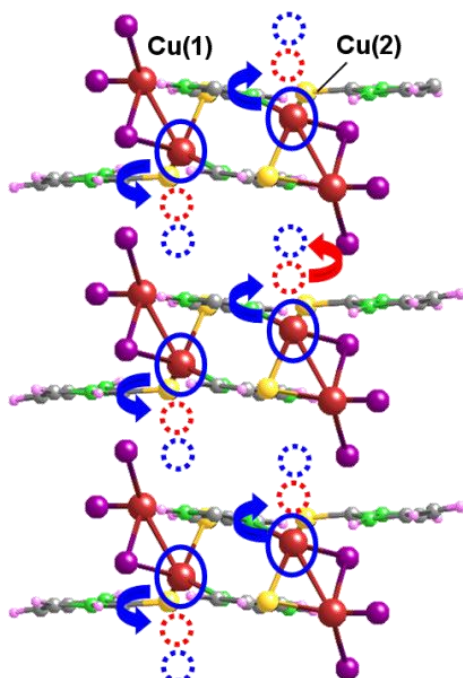


Figura 3.2.3. Vista del desplazamiento del centro metálico Cu2 en la estructura del compuesto **12**.

Este desplazamiento implica que partimos de una estructura 1D infinita pasando por una bidimensional en el plano bc para volver a otra 1D infinita análoga a la inicial (figura 3.2.4).

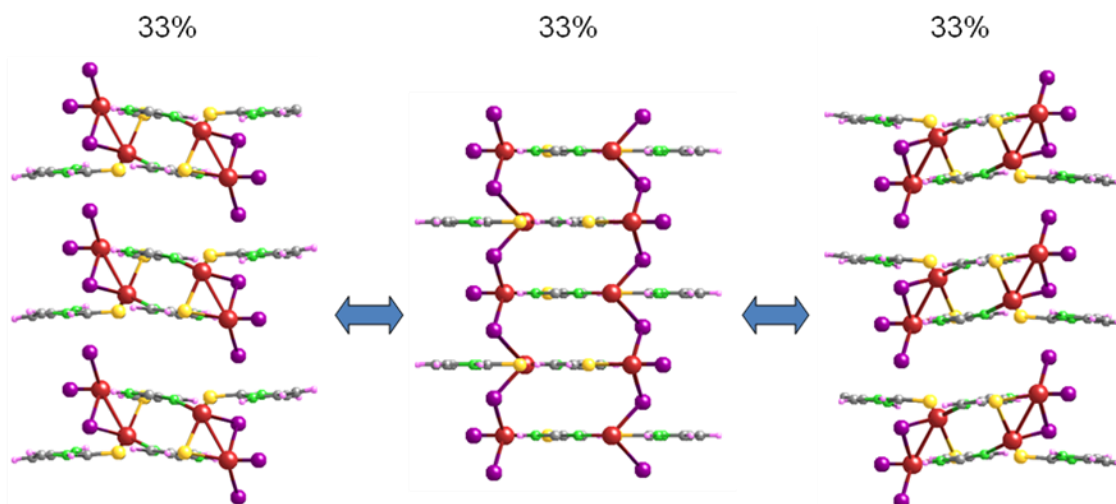


Figura 3.2.4. Estructura cristalina del compuesto **12** mostrando el desorden.

Dejando a un lado el desorden inherente a este compuesto, estas cadenas se unen entre sí a lo largo de la dirección *bc* por medio de débiles interacciones π - π entre anillos de pymSH_2^+ adyacentes y por enlaces de hidrógeno C-H \cdots Br con una distancia aproximada de 3.12 Å (figura 3.2.5).

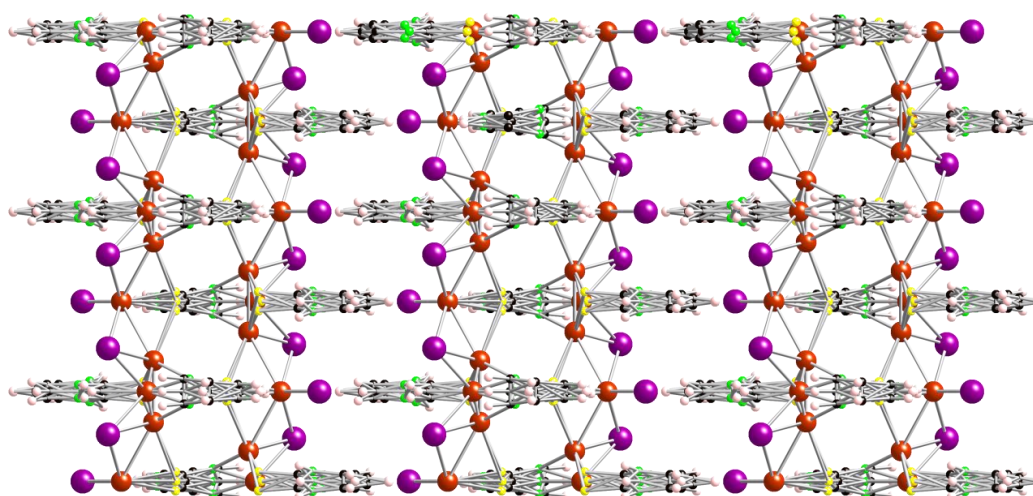


Figura 3.2.5. Empaquetamiento de la estructura cristalina del compuesto **12**, donde se muestra el desorden en los átomos de cobre y en los ligandos pymSH_2^+ .

Este compuesto es interesante a nivel estructural ya que, según los datos de los que disponemos, es la primera vez que se obtiene un compuesto de coordinación con el ligando mercaptopirimidina en su forma protonada. Además, el desplazamiento del átomo de Cu2, muy posiblemente dinámico a temperatura ambiente, podría dar lugar a propiedades inusuales en este tipo de materiales, como se comentará más adelante.

El compuesto **13** es isoestructural al análogo de cloro previamente descrito en el capítulo 1 (compuesto **7**). Su estructura cristalina consiste en entidades diméricas centrosimétricas de cobre(II) puenteadas doblemente con ligandos bromuro y la molécula 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído, generada *in situ*, que se coordina al centro metálico a través de los átomos de nitrógeno N1 y N2 formando un anillo quelato de seis miembros (figura 3.2.6). El valor del ángulo de torsión es 86.8(2)°. El entorno de coordinación del metal se completa con dos aniones bromuro puente y uno terminal: $CuBr_3N_2$. La coordinación de los aniones bromuro puente al metal se produce de forma asimétrica con longitudes de enlace significativamente diferentes: 2.3874(11) y 2.6788(12) Å, provocado por la distorsión Jahn-Teller del átomo de cobre(II). Las distancias de enlace y los ángulos seleccionados se muestran en la tabla 2.1.

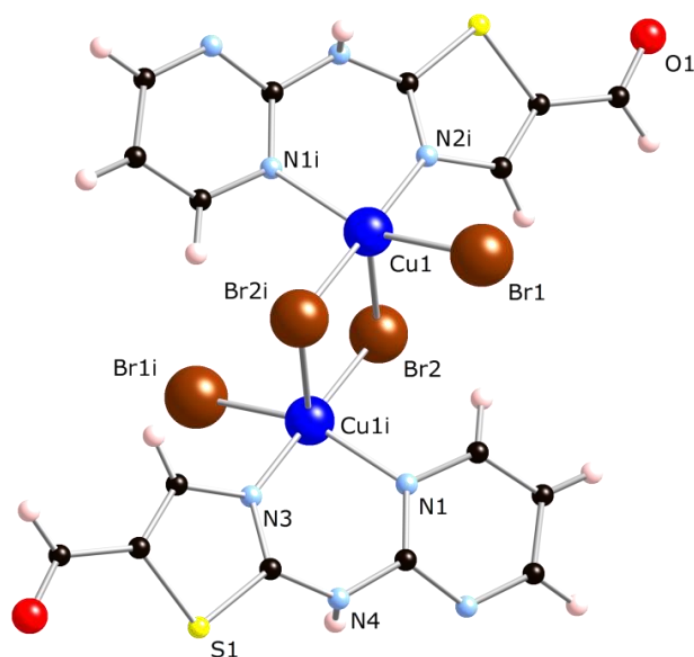


Figura 3.2.6. Estructura del compuesto **13**.

El valor calculado para $\tau = 0.42^{[211]}$ (relativo a 1 para una bipirámide trigonal regular y 0 para una pirámide de base cuadrada) indica que la geometría de coordinación alrededor del centro metálico, aunque intermedia entre los dos poliedros ideales, está más cercana a una pirámide tetragonal elongada con los aniones bromuro dispuestos alternativamente en posiciones ecuatoriales o apicales. Como resultado, la geometría del compuesto consiste en dos pirámides de base cuadrada deformadas compartiendo una arista de la base, con planos basales paralelos^[212-214]. El átomo de cobre está desplazado del plano ecuatorial a través del correspondiente eje axial de los iones bromuro puente por 0.311 Å.

Dentro del núcleo $\text{Cu}(\mu\text{-Br})_2\text{Cu}$, la distancia $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ es de 3.523(2) Å. El núcleo Cu_2Br_2 se corresponde con un cuadrado ideal como se refleja en los ángulos de enlace Br-Cu-Br y Cu-Br-Cu de 88.14(4) y 91.86(4)°, respectivamente.

Cu1-N1	1.978(5)	N1-Cu1-Br1 ⁱ	176.26(15)
Cu1-N2	2.081(5)	N2-Cu1-Br1	104.52(14)
Cu1-Br1	2.6788(12)	N2-Cu1-Br2	151.28(15)
Cu1-Br2	2.4449(11)	N2-Cu1-Br1 ⁱ	93.44(15)
Cu1-Br1 ⁱ	2.3874(11)	Br1-Cu1-Br2	104.02(4)
Cu1 \cdots Cu1 ⁱ	3.5299(17)	Br1-Cu1-Br1 ⁱ	91.86(4)
N1-Cu1-N2	86.8(2)	Br1 ⁱ -Cu1-Br2	88.80(4)
N1-Cu1-Br1	91.69(15)	Cu1-Br1-Cu1 ⁱ	88.14(4)
N1-Cu1-Br2	89.19(15)		

Código de simetría: (i) $-x+1, -y, -z$.

Tabla 2.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **15**.

Las entidades diméricas se ensamblan unas con otras por medio de enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{Br}$ para dar lugar a cadenas 1D supramoleculares, las cuales se conectan a través de enlaces de hidrógeno débiles $\text{C-H}\cdots\text{N/O}$ para dar la cohesión de la estructura 3D cristalina. No hay evidencia de contactos $\text{Br}\cdots\text{Br}$.

La formación de los compuestos isoestructurales $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-X})(\text{Cl})\text{L}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**7**), Br (**13**)) bajo las mismas condiciones de síntesis, variando únicamente la sal de CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), indica que la generación *in situ* del ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído no está determinada por el halógeno utilizado, sino por el método de síntesis empleado.

Por otro lado, con el fin de evaluar la posible influencia del disolvente sobre la formación de los productos, llevamos a cabo la reacción solvotermal entre el CuBr_2 y los ligandos pymSH y pym_2S_2 en la mezcla de disolventes $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (3:10). Obtenemos, en ambos casos, una mezcla de dos compuestos en el reactor: los polímeros monodimensionales $[\text{Cu}_3(\text{pymSH})_3]_n$ (**P2**)^[167] y $[\text{Cu}_3(\text{pymSH})_2\text{Br}]_n$ (**14**). De la disolución se aísla por cristalización el compuesto **13** y el ligando ($\text{L} = 2\text{-}(\text{pirimidin-2-ilamino})\text{-1,3-tiazol-4-carbaldehído}$) (**9**) (figura 3.2.1).

El compuesto **14** presenta una fórmula molecular $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{pymt})_2]_n$ ($\text{pymt} = \text{pirimidin-2-tiol} = \text{pymS}^-$) y en su estructura cristalina se distinguen tres centros metálicos de $\text{Cu}(\text{I})$, dos ligandos pirimidin-2-tiol y un anión

bromuro cristalográficamente independientes. El modo de coordinación $\mu_4-1kN:2,3kS:4kN'$ del ligando *pymt* genera cadenas helicoidales $[Cu_3(pymt)_2]_n^{n+}$ que están conectadas por medio de los aniones bromuro puente generando una red supramolecular 3D. El átomo Cu2 está coordinado a dos átomos de azufre y uno de nitrógeno del ligando *pymt* en una disposición trigonal plana. Se observa también una interacción de semicoordinación con átomos de nitrógeno de un cuarto ligando *pymt* (Cu1...N4: 2.495(5) Å). Los átomos Cu1 y Cu3 muestran un entorno de coordinación similar, cada uno coordinado a un anión bromuro, un átomo de nitrógeno y otro de azufre (figura 3.2.7). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se muestran en la tabla 2.2.

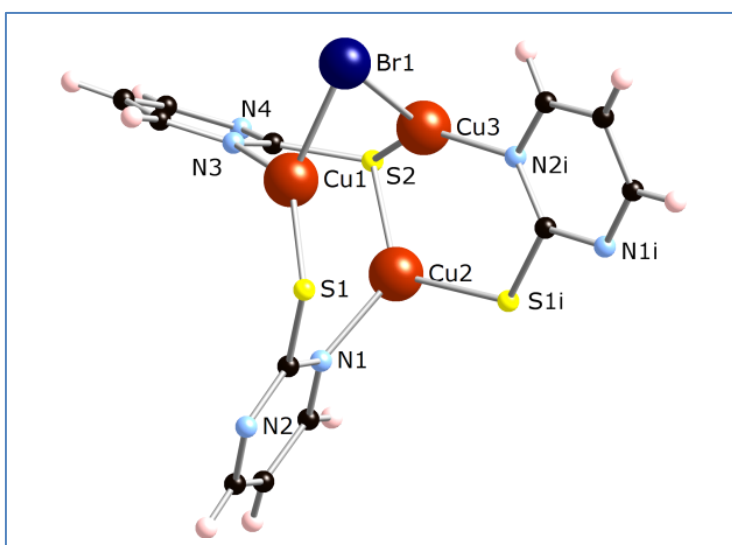
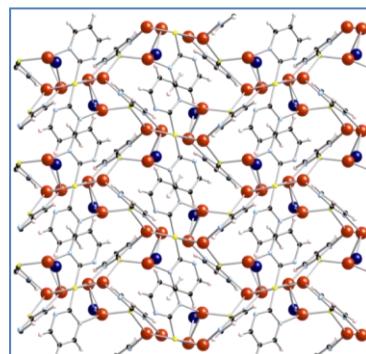
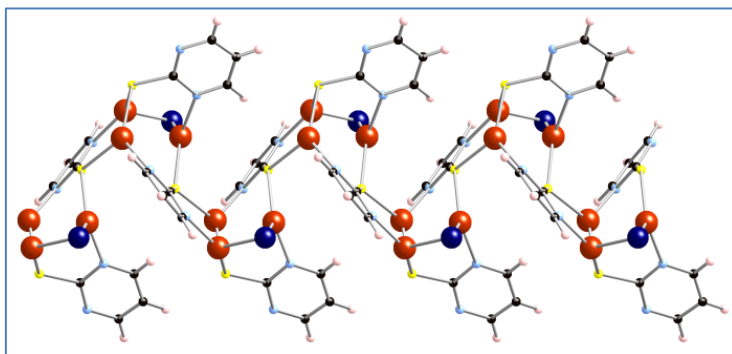


Figura 3.2.7. Entorno de coordinación de los centros metálicos (izquierda), cadena helicoidal (abajo a la izquierda) y estructura 3D (abajo a la derecha) del compuesto **14**.



Dentro de la cadena helicoidal de $[Cu_3(pymt)_2]_n^{n+}$ los iones Cu(I) se encuentran agrupados en trómeros Cu_3 con distancias cortas $Cu \cdots Cu$ (2.592-2.990 Å) mientras que se observa una distancia $Cu \cdots Cu$ significativamente más larga (3.665 Å) a través del átomo de azufre que conecta estos trómeros (véase tabla 2.2).

Cu1-N3	1.989(4)	N3-Cu1-S1	135.72(12)
Cu1-S1	2.1841(14)	N3-Cu1-Br1	105.47(12)
Cu1-Br1	2.4541(8)	S1-Cu1-Br1	118.39(4)
Cu2-N1	2.033(4)	N1-Cu2-S1 ⁱ	106.71(12)
Cu2-S1 ⁱ	2.2855(14)	N1-Cu2-S2	128.88(12)
Cu2-S2	2.2506(14)	S1 ⁱ -Cu2-S2	123.41(5)
Cu3-N2 ⁱ	2.006(4)	N2 ⁱ -Cu3-S2	137.87(13)
Cu3-S2	2.2060(14)	N2 ⁱ -Cu3-Br1	97.60(13)
Cu3-Br1	2.5484(8)	S2-Cu3-Br1	122.16(4)
Cu1...Cu2	2.9897(9)	Cu1...Cu2...Cu3	53.53(2)
Cu1...Cu3	2.5923(10)	Cu2...Cu1...Cu3	58.44(2)
Cu2...Cu3	2.7468(9)	Cu1...Cu3...Cu2	68.04(3)

Código de simetría: (i) -x+1, y+1/2, -z+3/2.

Tabla 2.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **14**.

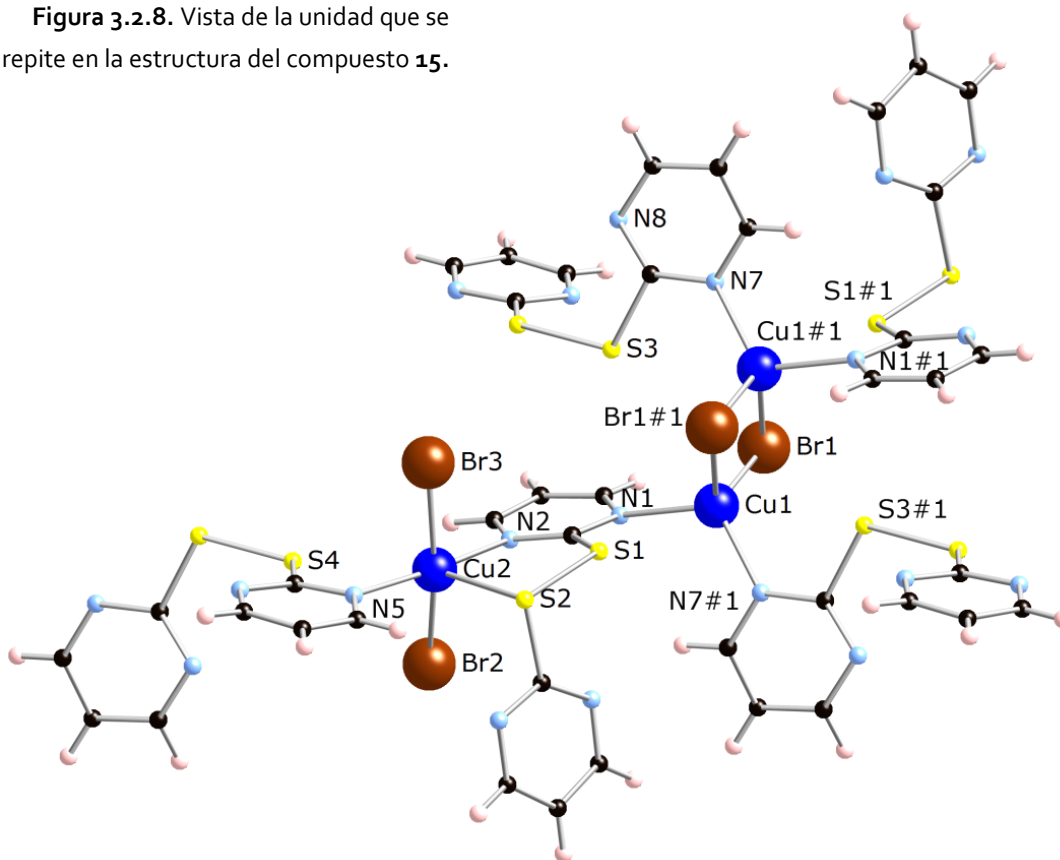
Por otro lado, los aniones bromuro actúan como ligandos puente entre dos centros metálicos pertenecientes a cadenas helicoidales $[\text{Cu}_3(\text{pymt})_2]_n^{n+}$ adyacentes completando de esta manera el entramado 3D neutro del compuesto **14**. Además dentro de la estructura cristalina se observan débiles contactos Cu...N (Cu2...N4: 2.495 Å), Cu...Br (Cu3...Br1: 3.085 Å) y S...S (S2...S2: 3.491 Å) que refuerzan todavía más la estructura 3D final en la cual las cadenas helicoidales adyacentes son paralelas y heteroquirales.

Se observa como variando solamente la mezcla de disolventes en las que se llevan a cabo las reacciones solvotermales ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ o $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{CN}$ (3:10)), se obtienen dos compuestos de Cu(I) con estructuras muy diferentes, **12** y **14** respectivamente. Junto a ellos, se detectan de nuevo las rupturas y recombinaciones de enlaces S-S, S-C(sp²) y N-C(sp²) de los ligandos pymSH y pym₂S₂ generándose *in situ* el ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**) y formándose el dímero $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})(\text{Br})\text{L}]_2$ (**13**), siendo L el ligando **9**.

Para evaluar la posible influencia del procedimiento de síntesis sobre la reactividad, llevamos a cabo las reacciones entre el CuBr₂ y los ligandos pymSH y pym₂S₂ bajo condiciones de difusión, utilizando la misma mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) que habíamos empleado en las reacciones con el CuCl₂. Se obtiene en ambos casos el polímero monodimensional mixto $[\text{Cu}^{\text{I,II}}\text{Br}_3(\text{pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ (**15**) como único producto (figura 3.2.1).

El compuesto **15** es isoestructural con el compuesto **10** (capítulo 1, figura 3.1.34) que se obtuvo por reacción del $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con el ligando pym_2S_2 en la misma mezcla de disolventes ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1)) pero en condiciones más enérgicas (reflujo durante 20 horas). Su estructura está basada en cadenas tipo escalera de fórmula $[\text{Cu}_2^{\text{I,II}}\text{Br}_3(\text{pym}_2\text{S}_2)_2]_n$, donde existen dos tipos de centros metálicos y dos ligandos pym_2S_2 cristalográficamente independientes, estando los centros metálicos puenteados por estas moléculas de pym_2S_2 y por dobles puentes bromuro (figura 3.2.8).

Figura 3.2.8. Vista de la unidad que se repite en la estructura del compuesto **15**.



Uno de ellos corresponde a un átomo de cobre(II), el átomo numerado como Cu2, coordinado a dos átomos de bromo terminales Br2 y Br3, a un nitrógeno N5 de un ligando pym_2S_2 y a un azufre S2 y un nitrógeno N2 de un segundo ligando pym_2S_2 . Se completa así el entorno de coordinación del centro metálico, $\text{CuBr}_2\text{N}_2\text{S}$, con una geometría de bipirámide trigonal. Los aniones bromuro están coordinados al átomo de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace Cu2-Br2 2.3976(4) y Cu2-Br3 2.4154(4) Å. Las distancias de enlace a los átomos dadores de los ligandos son Cu2-N2 2.001(2), Cu2-N5 2.0007(2) y Cu2-S2 2.6580(7), completando el índice de coordinación cinco del metal. Además existe una interacción $\text{Cu2} \cdots \text{S4}$ con una distancia de 3.187 Å.

El otro centro metálico cristalográficamente independiente, se corresponde con un átomo de Cu(I) coordinado a los aniones bromuro puente Br1 y a dos átomos de nitrógeno N1 y N7 de dos ligandos pym_2S_2 distintos. Así se completa el entorno de coordinación CuBr_2N_2 para el metal con índice de coordinación cuatro y geometría tetraédrica. Los aniones bromuro puente están coordinados al átomo de cobre de forma asimétrica con longitudes de enlace ligeramente distintas: 2.4523(4) y 2.5286(5) Å. Las distancias de enlace a los nitrógenos son: Cu1-N1 2.113(2) y Cu1-N7 2.027(2) Å. De nuevo existe interacción entre el átomo de cobre y los átomos de azufre adyacentes, con distancias Cu1-S1 y Cu1-S3 de 3.166 y 3.145 Å, respectivamente.

En la estructura, el ligando pym_2S_2 adopta dos modos de coordinación distintos; en uno de ellos se coordina a dos átomos de cobre a través de dos átomos de nitrógeno de cada uno de los anillos de pirimidina (1) y en el otro se coordina a un átomo de cobre a través de un átomo de nitrógeno y uno de azufre y al otro átomo de cobre a través de un átomo de nitrógeno de ese mismo anillo de pirimidina (2) (figura 3.2.9).

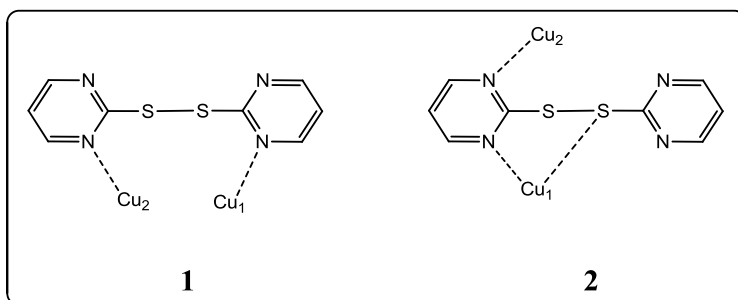


Figura 3.2.9. Modos de coordinación del ligando pym_2S_2 en el compuesto **15**.

Las distancias más cortas $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ son de 2.962 Å y las más largas de 6.044 Å. En la figura 3.2.8 se puede ver la unidad básica que se repite a lo largo de la estructura del compuesto **15**. Esta repetición se extiende en una cadena polimérica monodimensional infinita vía enlaces C-N de unidades adyacentes, en forma de una doble cadena unida por los ligandos bromuro puente (figura 3.2.10).

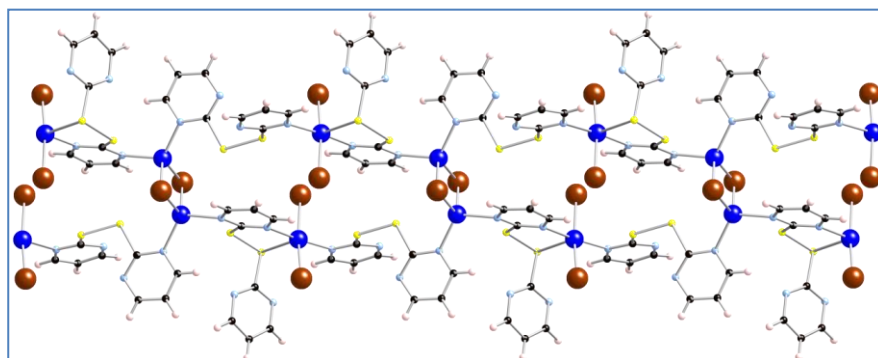


Figura 3.2.10. Vista de la cadena monodimensional del compuesto **15**.

La síntesis del compuesto **15** a partir de condiciones más suaves (difusión) indica que su formación requiere menos energía que para obtener su análogo con iones cloruro (**10**), obtenido únicamente bajo aplicación de energía térmica. Aunque comúnmente los compuestos halogenados isoestructurales se suelen obtener a través de vías de síntesis energéticamente similares^[23, 178, 235-236], es posible encontrar en la bibliografía algún ejemplo comparable con el aquí descrito, como en los compuestos $[\text{MnX}_2\text{U}_2]$ (U= urea; X= Cl, Br) que se obtienen a partir de una disolución de urea y MnX_2 (X= Cl, Br) bajo condiciones de reflujo y concentración lenta de los disolventes, respectivamente^[237].

Continuando con el estudio comparativo de la reactividad de los haluros de cobre CuX_2 (X= Cl, Br) y teniendo en cuenta cómo bajo condiciones de difusión y variando la mezcla de disolventes, en $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$, obtuvimos el polímero bidimensional de Cu(I) $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**), cuyas interesantes propiedades se han comentado en el capítulo anterior (3.1.1), llevamos a cabo la reacción análoga, por difusión y concentración lenta entre el CuBr_2 y el ligando pym_2S_2 en metanol: CH_3CN (10:4).

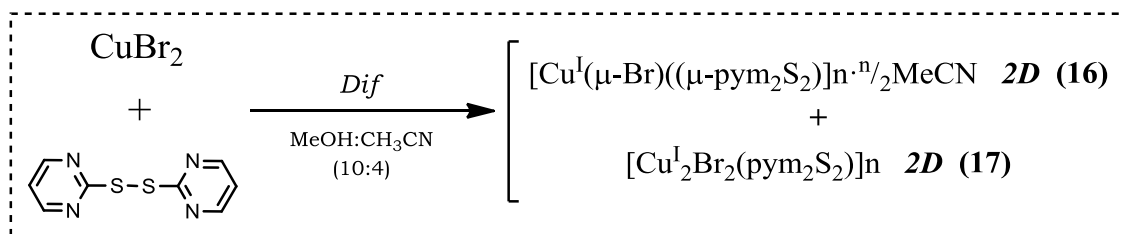


Figura 3.2.11. Esquema del procedimiento sintético entre CuBr_2 y el ligando pym_2S_2 utilizando la vía de difusión en la mezcla de disolventes metanol: CH_3CN (10:4).

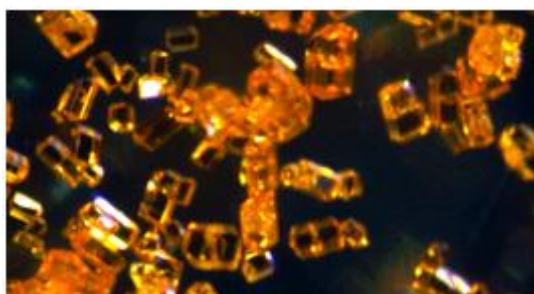


Figura 3.2.12. Fotografía de cristales del compuesto **16**.

Así, obtenemos cristales naranjas correspondientes al polímero 2D $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{MeCN}$ (**16**), estructuralmente análogo a los compuestos **2-4** junto con cristales amarillos caracterizados como el polímero 2D $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_2(\text{pym}_2\text{S}_2)]_n$ (**17**) (figura 3.2.11).

El compuesto **16** es prácticamente isoestructural con los compuestos **2-4**, presentando muy ligeras variaciones. Se basa en subunidades cerradas de $[\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$, unidas como la fusión de hexágonos planos distorsionados (figura 3.2.13). Todos los metales están situados sobre el propio plano del hexágono. La repetición de éstos da lugar a una lámina 2D extendida a lo largo del plano *ab* (figura 3.2.14).

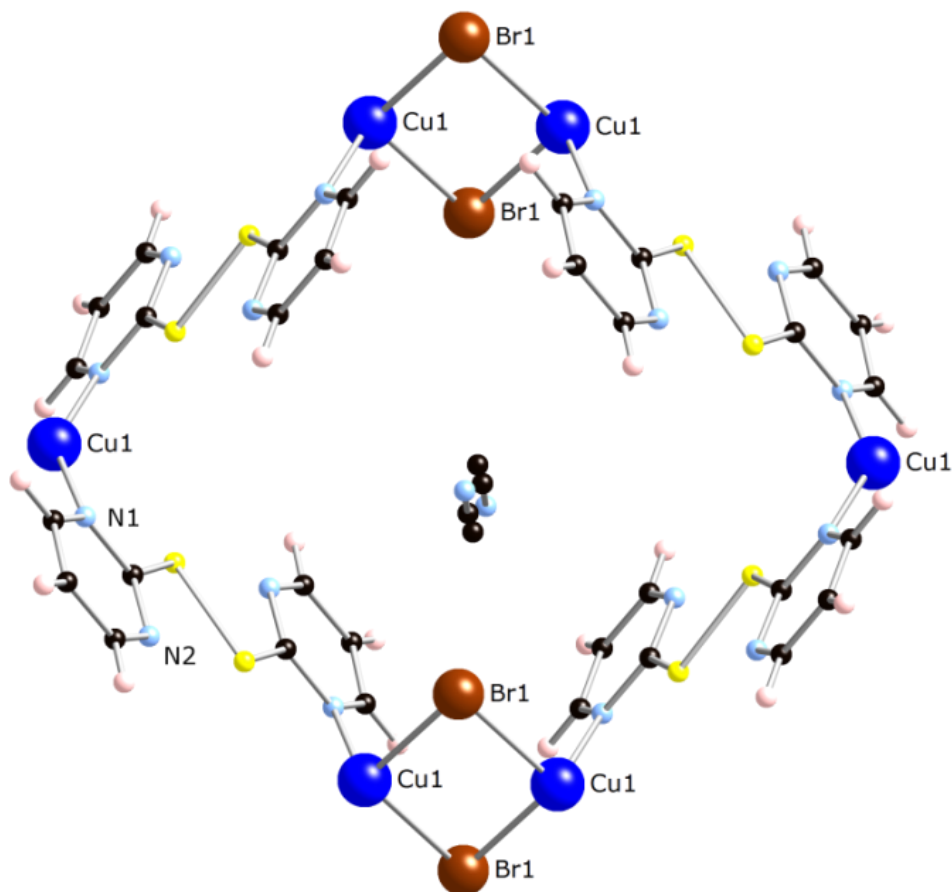


Figura 3.2.13. Vista de la subunidad polimérica $[\text{Cu}_6\text{Br}_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$ para el compuesto **16**.

Las láminas se apilan a través de interacciones de interacciones débiles que se establecen por apilamiento parcial “cara a cara” de los anillos de pirimidina del ligando pym_2S_2 (distancia de 3.304 Å, desplazamiento lateral de 1,469 Å). Las láminas del polímero de coordinación bidimensional se apilan con una distancia interlamina de 6.146 Å, originando canales a lo largo de eje cristalográfico *c*. Estos canales se encuentran ocupados por las moléculas de acetonitrilo que interactúan débilmente con los iones bromuro, a través de una interacción entre el halogenuro y la nube π del tripe enlace C-N ($d_{\text{C-Br}}$: 3.456 Å).

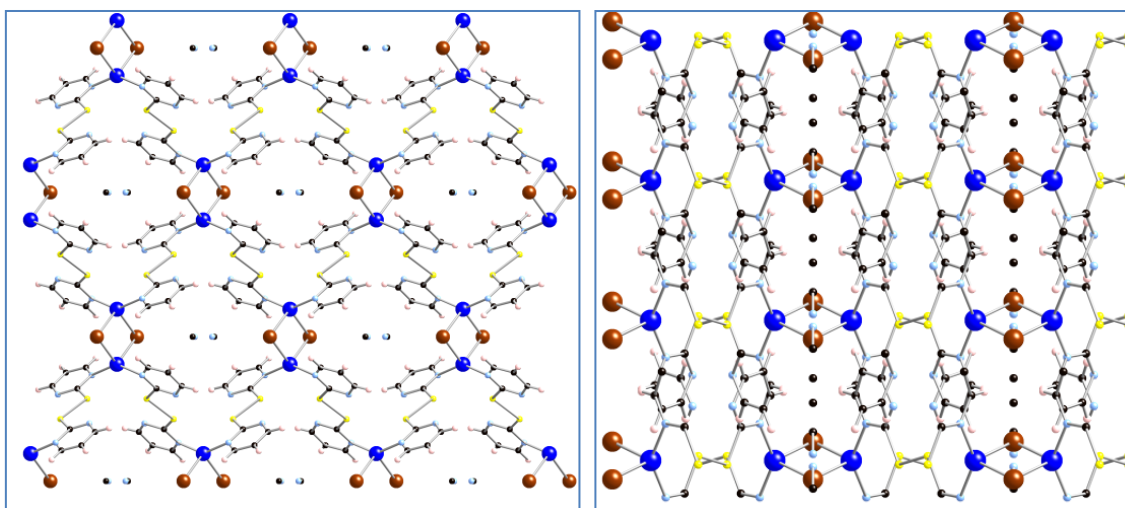


Figura 3.2.14. Estructura en estado sólido del compuesto **16** en la que se muestra el plano 2D del compuesto (izquierda) y el empaquetamiento (derecha) junto con la localización en la red de las moléculas de acetonitrilo de cristalización.

Por otro lado, el análisis de Rayos X de monocristal del compuesto **17** muestra la presencia de una cadena infinita $[\text{Cu}_2\text{Br}_2]_n$ que se une entre sí a través del ligando puente pym_2S_2 para generar un polímero bidimensional. La estructura solo presenta un centro metálico cristalográficamente independiente consistente en un átomo de Cu(I) coordinado a tres iones bromuro puente y a un átomo de nitrógeno del ligando pym_2S_2 (figura 3.2.15). Así se completa el entorno de coordinación CuBr_3N con una geometría tetraédrica. Además existe una interacción $\text{Cu}\cdots\text{S}$ con una distancia de 3.116 Å.

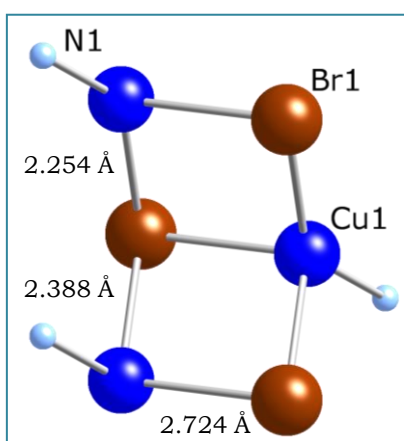


Figura 3.2.15. Vista de la subunidad $\text{Cu}_3\text{Br}_3\text{N}_3$ en la estructura del compuesto **17**, mostrando las distancias Cu-Br.

Cada ión bromuro se coordina a tres átomos de cobre con distintas distancias de enlace: 2.388, 2.524 y 2.724 Å (figura 3.2.15). Esta asimetría da lugar a que aparezcan dos subestructuras Cu_2Br_2 romboédricas distintas que se enlazan secuencialmente dando lugar a una estructura en escalera (figura 3.2.16). Del mismo modo, existen dos distancias Cu-Cu distintas: 3.459 y 3.213 Å.

La asimetría viene generada por la geometría tetraédrica de los centros metálicos.

Estas estructuras en escalera se enlazan entre sí a través del ligando pym_2S_2 , que adopta una coordinación $\mu\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{N}'$ a través de dos átomos de nitrógeno de anillos de pirimidina distintos en disposición *syn*, dando lugar a una lámina que crece a lo largo del plano *bc* (figura 3.2.16).

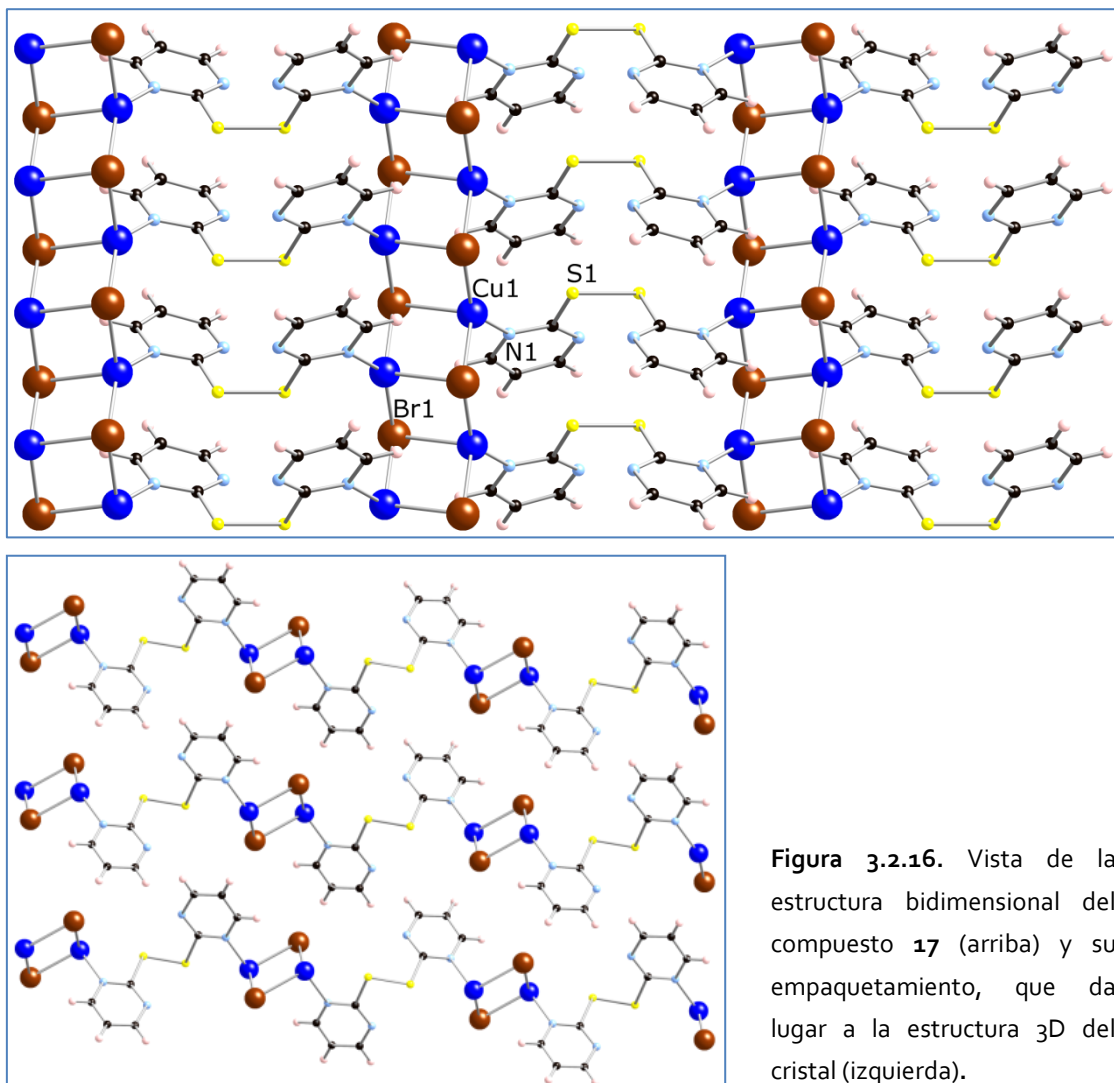


Figura 3.2.16. Vista de la estructura bidimensional del compuesto **17** (arriba) y su empaquetamiento, que da lugar a la estructura 3D del cristal (izquierda).

Estas láminas se ensamblan entre sí por medio de débiles enlaces de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{N}$ entre distintos anillos de pirimidina, con distancias entre 2.495 y 3.795 Å, e interacciones $\text{C-H}\cdots\text{Br}$ con distancias comprendidas en el intervalo 2.857 – 3.261 Å, dando lugar a la estructura 3D del cristal.

Comparando los resultados obtenidos con el CuBr_2 en relación a los obtenidos con el CuCl_2 , bajo condiciones de difusión y en $\text{MeOH}:\text{CH}_3\text{CN}$, se observa que la reacción llevada a cabo con el CuCl_2 conduce a la formación de un único producto estable, el polímero 2D $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**) mientras que al utilizar CuBr_2 se obtienen dos polímeros 2D: uno

estructuralmente análogo al **2** pero solvatado con moléculas de acetonitrilo (compuesto **16**) y el compuesto **17**.

Además, es interesante destacar la distinta afinidad en la captura de moléculas de disolvente de los compuestos isoestructurales, ya que, partiendo de la misma mezcla de disolventes, metanol:CH₃CN (10:4), el compuesto clorado (**2**) absorbe únicamente moléculas de metanol que interaccionan con los iones cloruro puente a través de enlaces de hidrógeno, y, el análogo bromado (**16**) absorbe en sus cavidades únicamente moléculas de acetonitrilo.

Se han realizado estudios preliminares de intercambio de moléculas de disolvente absorbidas en la estructura del compuesto **16**, utilizando etanol, agua y propionitrilo, sin resultados positivos, lo que indica la gran estabilidad del compuesto y la poca labilidad de las moléculas de acetonitrilo de su interior.

La termogravimetría diferencial de barrido para el compuesto **16** (figura 3.2.17) muestra la casi completa pérdida del acetonitrilo (Pm=41 g/mol) absorbido en los huecos a 173°C, ya que sufre una pérdida del 5.28 % de la masa, lo que se corresponde con 40.75 g/mol.

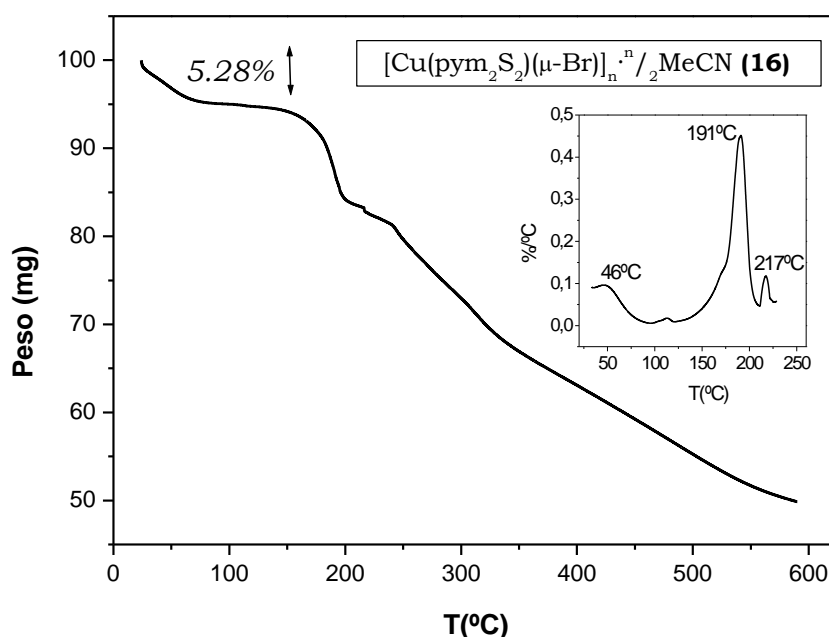


Figura 3.2.17.
Termovograma del
compuesto $[\text{Cu}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot \frac{n}{2} \text{MeCN}$ (**16**).

El análisis de difracción de rayos-X del polvo amarillo residual obtenido al calentar el compuesto **16** a 105°C muestra un patrón de difracción análogo al del compuesto **5** (figura 3.2.18) por lo que, a pesar de que no se han conseguido monocristales para su caracterización por rayos-X de monocristal, se ha identificado como $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-Br})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$, isoestructural con **5**.

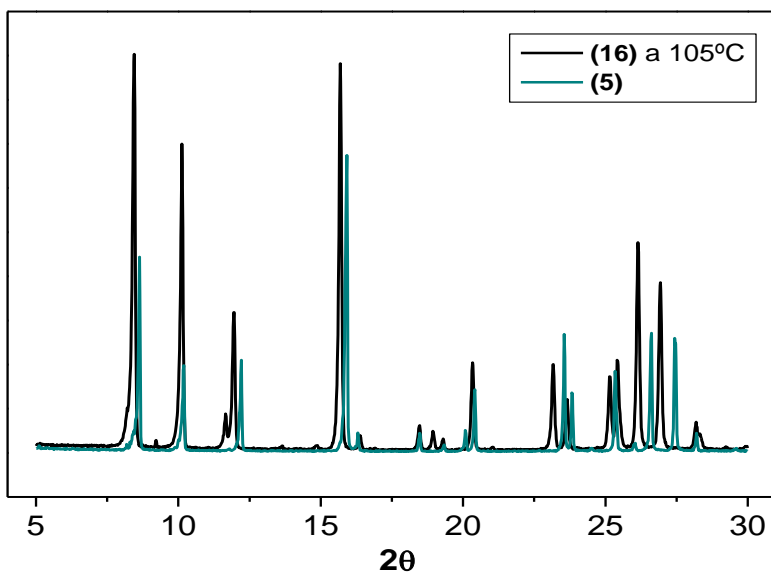


Figura 3.2.18. Superposición del patrón de difracción del residuo amarillo obtenido al calentar el compuesto **16** a 105°C con el espectro de difracción del compuesto **5**.

Este residuo tratado con acetonitrilo da lugar de nuevo al polímero bidimensional $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{MeCN}$ (**16**), confirmando así que se produce la transformación reversible análoga a la de los compuestos **2** y **5**.

Así, de forma comparativa se puede concluir que la escasa labilidad del acetonitrilo en el compuesto **16** no permite el intercambio de moléculas huésped observado en el compuesto **2**. Sin embargo, en ambos casos, la pérdida de éstas por calentamiento da lugar a la formación del compuesto tipo clúster $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-X})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$ (X=Cl (**2**), Br (**16**)), siendo este proceso reversible al tratar el residuo con el disolvente adecuado (acetonitrilo y metanol, respectivamente).

3.2.3 Propiedades físicas

En esta sección, hemos obtenido dos polímeros de coordinación 1D: $[\text{Cu}^{\text{I}}_3(\text{pymSH})_2\text{Br}]_n$ **14** y $[\text{Cu}^{\text{I,II}}_2\text{Br}_3(\text{pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ **15**, y dos polímeros 2D: $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{MeCN}$ **16** y $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_2(\text{pym}_2\text{S}_2)]_n$ **17** además del dímero $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})(\text{Br})\text{L}]_2$ (L=2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído) **13** y de la estructura dinámica desordenada $[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_3(\text{pymSH})(\text{pymSH}_2)]$ **12**, de los cuales se ha estudiado sus propiedades físicas.

3.2.3.1 Propiedades eléctricas

Se han medido las propiedades eléctricas de los compuestos **12**, **14-17**, utilizando, inicialmente, el sistema basado en dos contactos obteniéndose las correspondientes gráficas I-V (intensidad-voltaje).

El compuesto **12** es un material no conductor. Los valores de conductividad obtenidos a partir de las gráficas I-V (figura 3.2.19) y de las dimensiones de los cristales, son del orden de 10^{-7} S/cm para los compuestos **14** y **15** y de 10^{-10} S/cm para los compuestos **16** y **17**.

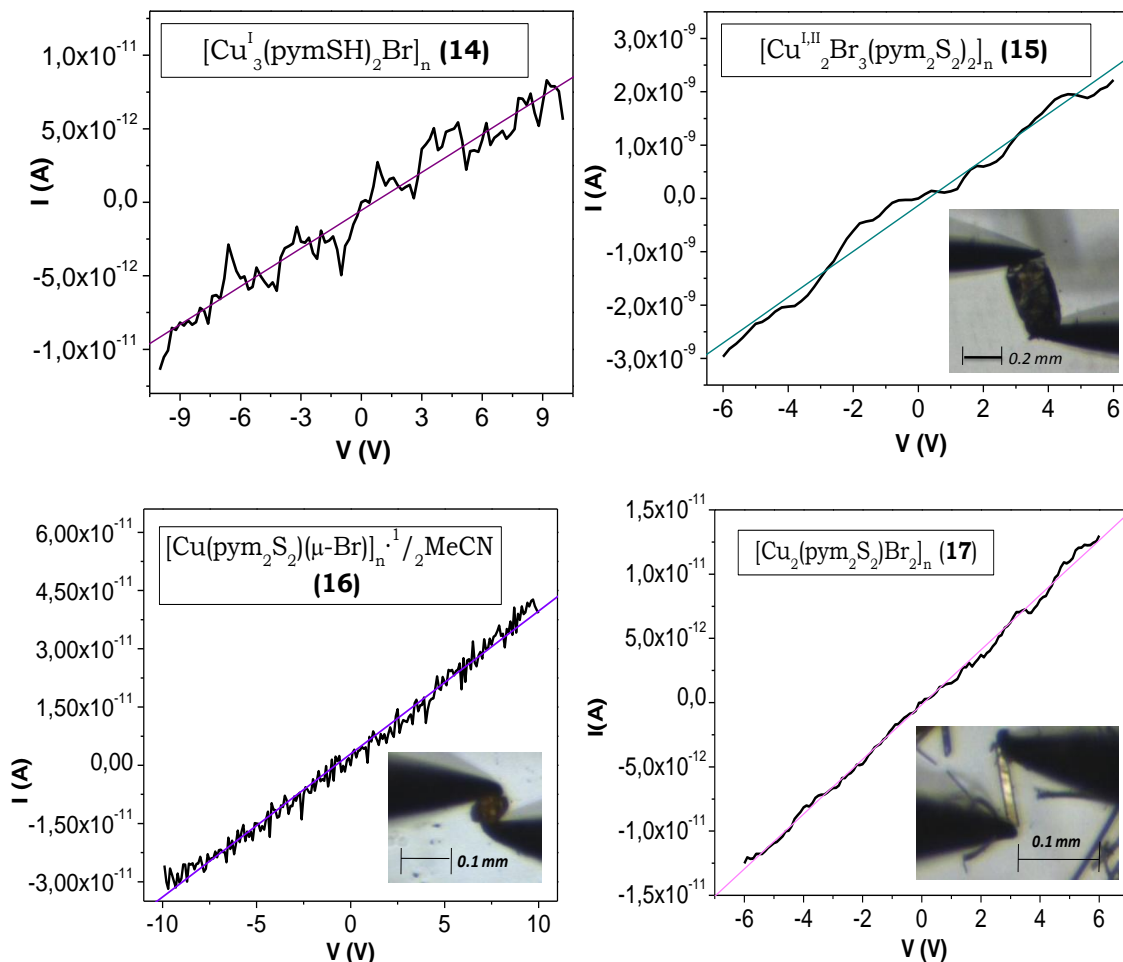


Figura 3.2.19. Gráficas I-V de cristales de los compuestos **14-17**, utilizando el sistema basado en el método de dos contactos.

Las medidas de conductividad de los compuestos **16** y **17** utilizando el sistema PPMS no fueron posibles debido a que el valor de la resistencia de los mismos supera el límite del equipo ($5 \cdot 10^8 \Omega$). Se les considera polímeros aislantes.

Resulta llamativo que dada las semejanzas estructurales que presentan los compuestos **16** y **3** $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pym}_2\text{S}_2)(\mu\text{-Cl})]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, haya diferencias tan notables en el comportamiento eléctrico, presentando el compuesto **3** un comportamiento de semiconductor y un valor de conductividad a temperatura ambiente de $\sigma_{300\text{K}} = 2.4 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Esto podría ser debido a la influencia que puede ejercer el cambio de ligando (Br vs. Cl) o a la diferente interacción de las moléculas de disolvente con la red.

En la figura 3.2.20 se muestra las medidas de conductividad eléctrica a temperatura variable para los compuestos **14** y **15**. Se observa un decaimiento de la conductividad a medida que disminuimos la temperatura, indicativo de un comportamiento semiconductor en ambos casos, siendo el valor de conductividad a temperatura ambiente de $6 \cdot 10^{-8}$ y $4.1 \cdot 10^{-4}$ S/cm respectivamente. Los valores de energía de activación para ambos compuestos, obtenidos a partir de las gráficas $1000/T$ vs. $\ln(\rho)$ son 400 y 10 meV, respectivamente.

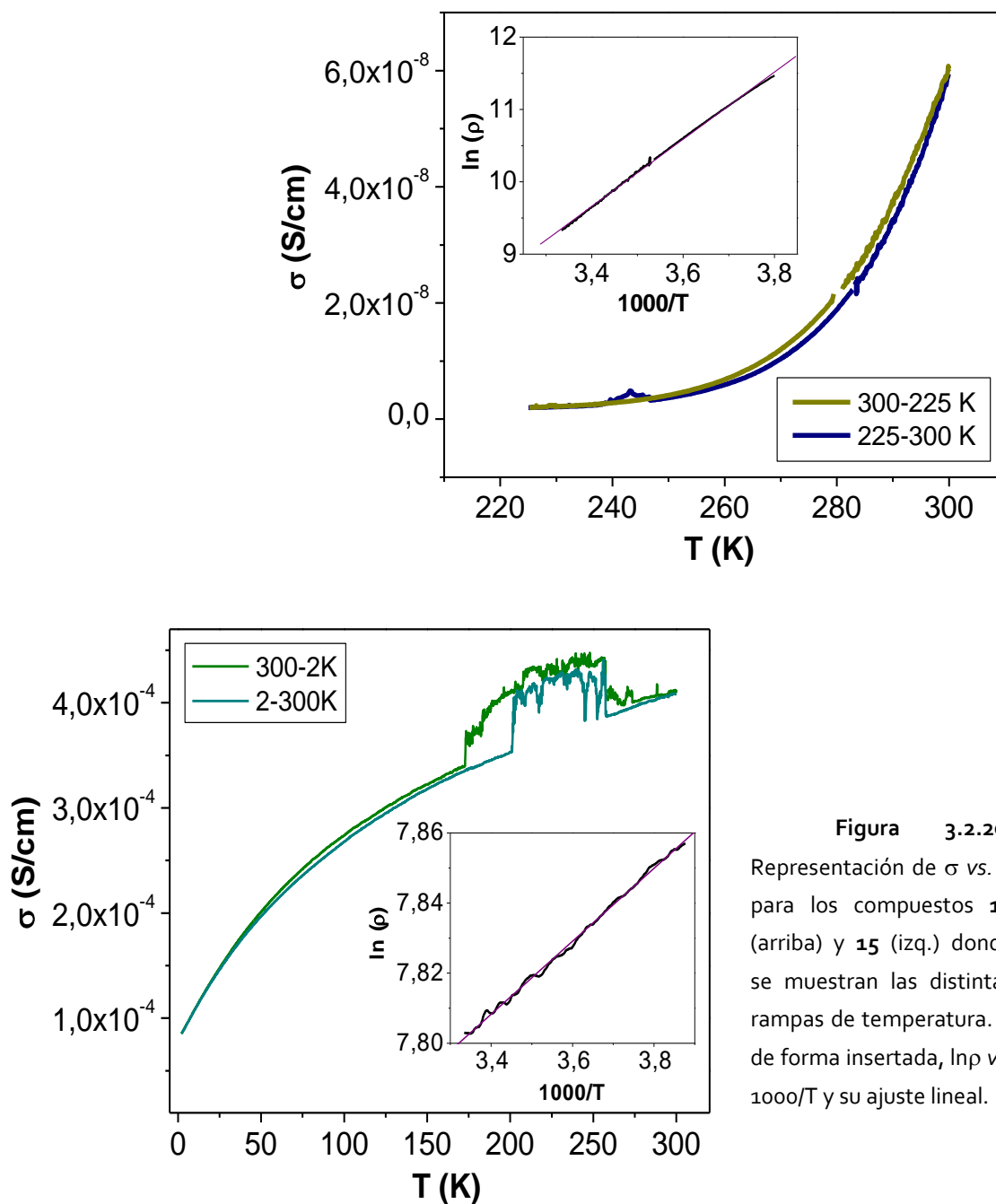


Figura 3.2.20. Representación de σ vs. T para los compuestos **14** (arriba) y **15** (izq.) donde se muestran las distintas rampas de temperatura. Y de forma insertada, $\ln \rho$ vs. $1000/T$ y su ajuste lineal.

En la gráfica del compuesto **15** se observa, tanto al disminuir la temperatura como al aumentarla, un salto en los valores de conductividad entre aproximadamente 200-250 K, lo que podría indicar que, en este rango de temperaturas se produce un cambio de fase, posiblemente debido a algún tipo de cambio estructural. Este fenómeno se está estudiando actualmente a través de distintas técnicas como DSC y difracción de rayos-X de monocristal a distintas temperaturas.

Los valores de conductividad de los compuestos **14** y **15** se encuentran dentro del rango descrito para compuestos de coordinación similares con propiedades eléctricas^[8].

3.2.3.2 Propiedades ópticas

Se han llevado a cabo medidas de la luminiscencia de los compuestos **12**, **14-17** en estado sólido, excitando a dos longitudes de onda distintas, $\lambda = 380$ y 425 nm, para poder obtener los espectros de emisión en todo el rango del espectro desde 450 a 850 nm.

Los compuestos **12**, **14** y **15** sólo presentan luminiscencia en la parte alta del espectro (figura 3.2.21), mostrando varios máximos de emisión entre 600 - 800 nm que se recogen en la tabla 3.4. Estos máximos de atribuyen de manera intuitiva a transiciones de transferencia de carga metal-ligando (TCML) y/o ligando-metal (TCLM).

	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 12	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 14	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 15
λ_1	629	652	622
λ_2	655	670	649
λ_3	670	689	687
λ_4	691	716	715
λ_5	718	737	732
λ_6	738	769	750
λ_7	769	804	769
λ_8	805		805

Tabla 3.4. Valores de los máximos de emisión de los compuestos **12**, **14** y **15**.

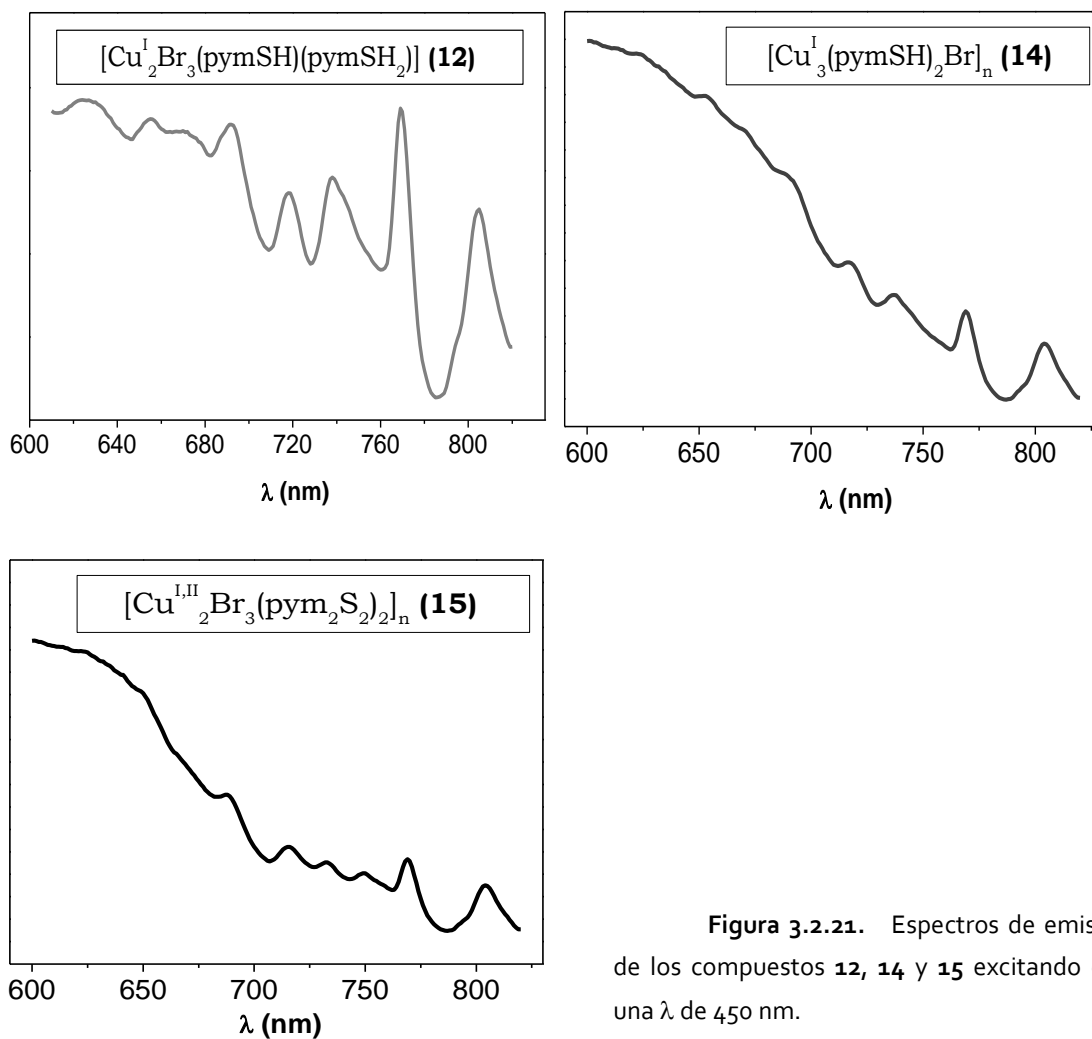


Figura 3.2.21. Espectros de emisión de los compuestos **12**, **14** y **15** excitando con una λ de 450 nm.

Al contrario que en los casos anteriores, los compuestos **16** y **17** presentan luminiscencia en la parte baja del espectro (450-650 nm) (figura 3.2.22).

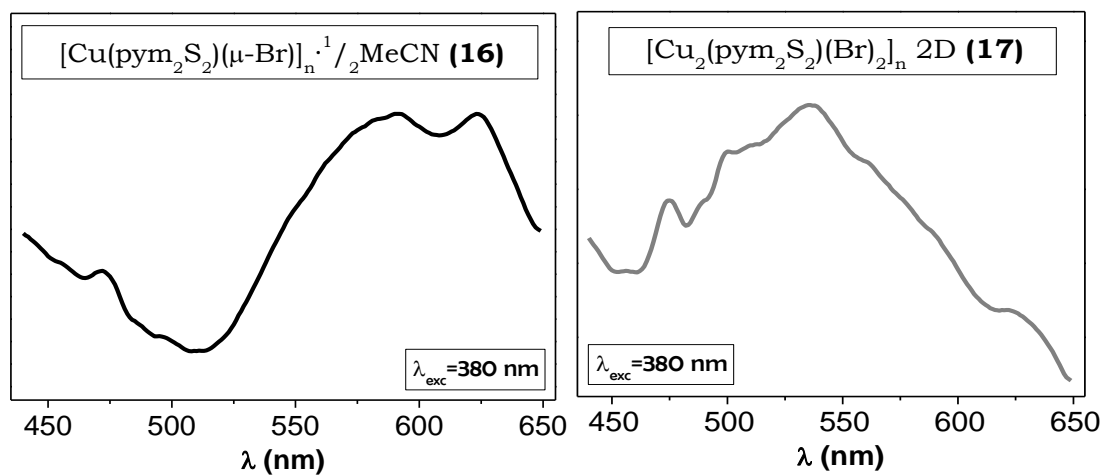


Figura 3.2.22. Espectros de emisión de los compuestos **16** y **17** excitando con $\lambda = 380$ nm y midiendo en el rango de 450-650 nm.

Los máximos no parecen consecuencia de transiciones propias del ligando (transferencia electrónica $\pi-\pi$ intraligando), ya que no coinciden con los del ligando libre (tabla 3.1.1). Existen notables diferencias entre los espectros de emisión de los dos compuestos en dicha región del espectro. Sin embargo, en la zona de 650-850 nm (figura 3.2.23), los máximos de emisión de los compuestos **16** y **17** son prácticamente iguales (tabla 2.5), por lo que estas bandas se asignan a transiciones de transferencia de carga metal-ligando y/o ligando-metal.

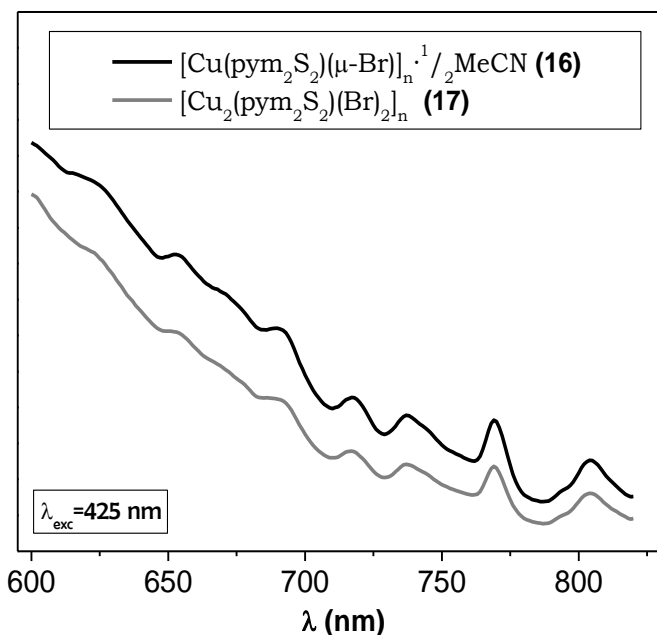


Figura 3.2.23. Espectros de emisión de los compuestos **16** y **17** excitando con $\lambda = 425$ nm y midiendo en el rango de 600-850 nm.

Los resultados obtenidos para los compuestos **16** y **17** son difíciles de explicar, ya que las estructuras de los mismos presentan pocas similitudes.

	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 16	$\lambda_{\text{max}}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 17
λ_1	472	473
λ_2	496	500
λ_3	590	538
λ_4	623	625
λ_5	653	650
λ_6	670	669
λ_7	689	689
λ_8	717	717
λ_9	737	737
λ_{10}	769	769
λ_{11}	804	804

Tabla 2.5. Valores de los máximos de emisión de los compuestos **16** y **17**.

Además, a pesar de las semejanzas estructurales y tal como ocurría con las propiedades eléctricas, encontramos, grandes diferencias en el comportamiento óptico del compuesto **16** con respecto al compuesto **3** $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ya que éste último no presentaba luminiscencia en la parte baja del espectro. Sin embargo, si se producen las analogías esperadas en la parte alta del espectro, como se muestra en la figura 3.2.24 donde se superponen los espectros de emisión en el rango de 525-725 nm de los compuestos **2**, **3**, **4** y **16**, observándose prácticamente los mismos máximos de emisión en todos ellos.

A la vista de los resultados obtenidos, para poder poder establecer una correlación entre las propiedades ópticas y las estructuras, será necesario llevar a cabo estudios teóricos que nos permitan conocer las energías relativas de los orbitales involucrados en los procesos de emisión para cada uno de los compuestos.

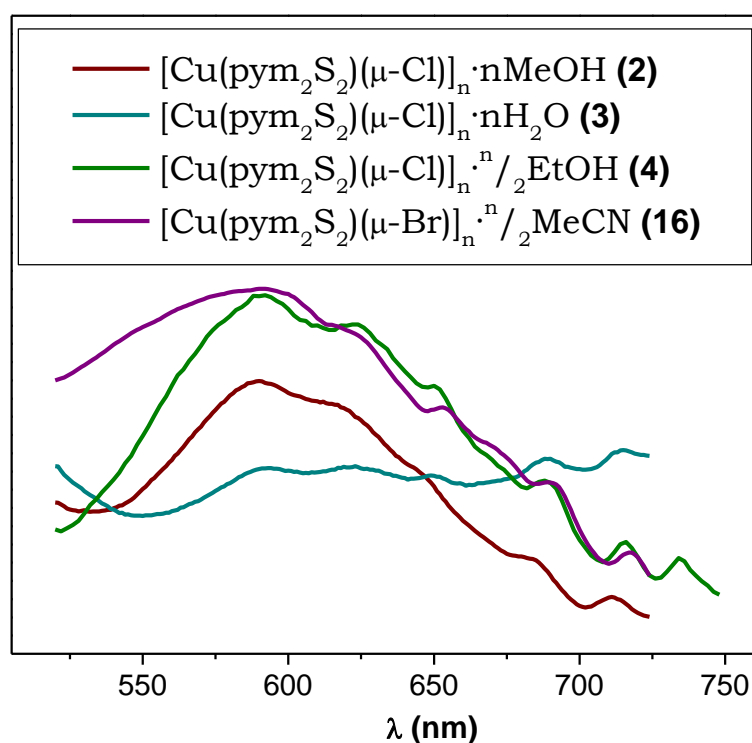


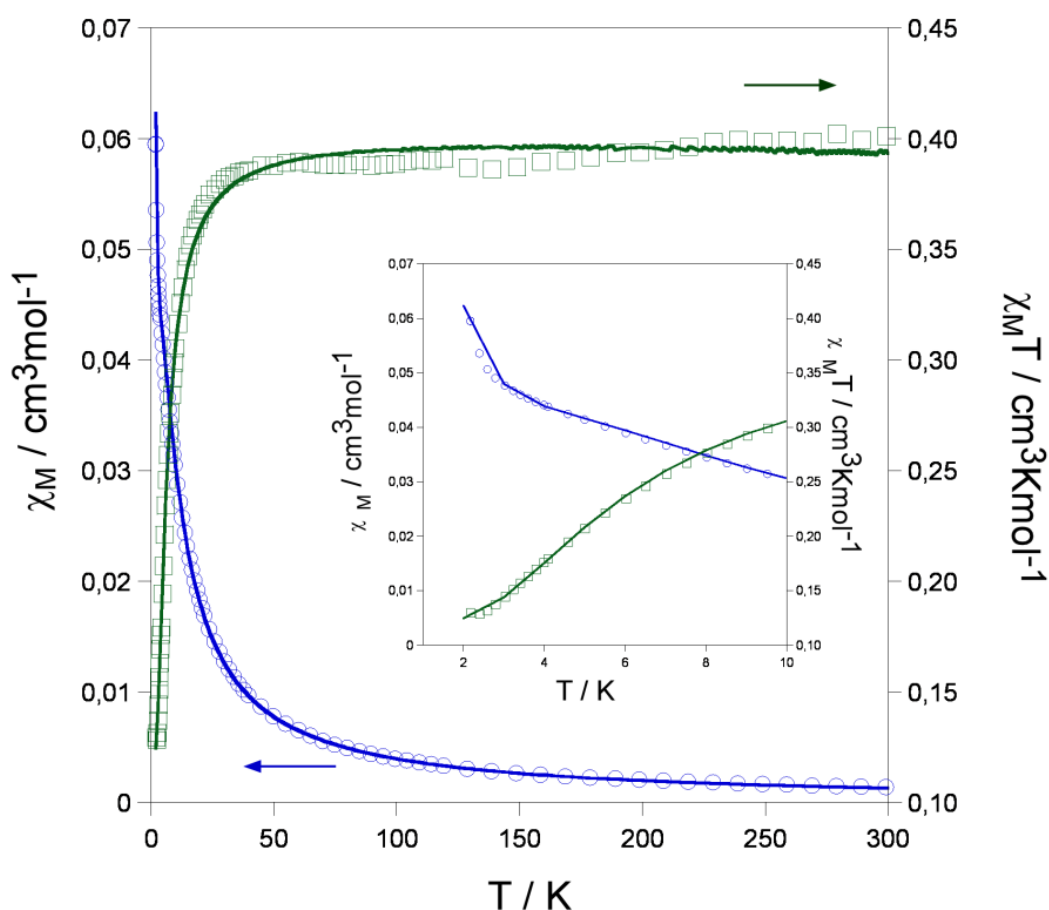
Figura 3.2.24.
Superposición de los espectros de emisión de los compuestos **2**, **3**, **4** y **16**.

Por último, cabe destacar que en todos los polímeros caracterizados encontramos máximos de luminiscencia de baja energía, por encima de 750 nm, zona del infrarrojo próximo. Este comportamiento óptico es inusual en compuestos de Cu(I), que suelen presentar emisión en la zona del azul^[7] lo que representa, según la información de que disponemos, unas de las emisiones de menor energía en complejos luminiscentes de metales de transición con configuración d¹⁰.

3.2.3.3 Propiedades magnéticas

Se han estudiado propiedades magnéticas de los compuestos **13** y **15**.

La curva del producto $\chi_M T$ para el compuesto **13**, se mantiene prácticamente constante desde su valor a 300 K de $0.401 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ hasta unos 50 K. Al seguir enfriando se produce un pronunciado descenso del producto $\chi_M T$ hasta alcanzar un valor de $0,257 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a los 2.5 K; por debajo de esa temperatura el valor se mantiene constante. Este comportamiento indica que además de la presencia de interacciones antiferromagnéticas dentro de los dímeros, la muestra se encuentra contaminada con una importante cantidad de impurezas paramagnéticas (probablemente inherentes al método de síntesis). La presencia de estas impurezas también se hace notoria en la curva de la susceptibilidad magnética donde se aprecia un abrupto incremento de la pendiente al enfriar la muestra por debajo de 5 K (gráfica 3.2.1).



Gráfica 3.2.1. Variación térmica de las curvas χ_M y $\chi_M T$ para el compuesto **13**. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos experimentales.

Los datos magnéticos se ajustan a la ecuación de Bleaney-Bowers para entidades diméricas de Cu(II) que ha sido modificada introduciendo un parámetro ρ para que tenga en cuenta la fracción de impurezas paramagnéticas presentes en la muestra (ecuación 3). Por sencillez, se ha supuesto que el peso molecular y el valor de g de estas impurezas concuerdan con el correspondiente al compuesto puro. El mejor ajuste se obtiene para los valores de $J = -8.0 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.08$ y $\rho = 0.30$.

$$\chi_M = \frac{Ng^2\beta^2}{kT} \frac{2e^{\frac{J}{kT}}}{1+3e^{\frac{J}{kT}}} \times (1-\rho) + \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} \times \rho \quad \text{Ecuación 3}$$

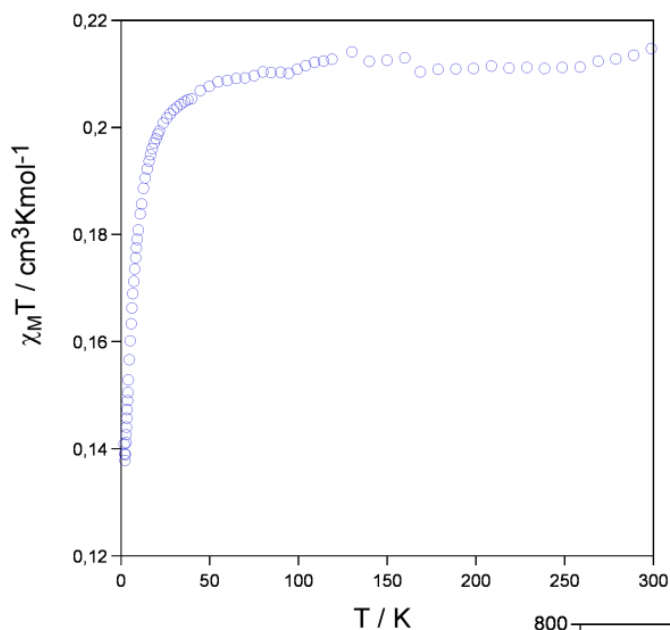
El diferente comportamiento magnético que presenta este compuesto con respecto a su análogo con puentes $\mu\text{-Cl}$, **7**, se debe probablemente al mayor solapamiento del puente $\mu\text{-Br}$ con los orbitales magnéticos dx^2-y^2 . En el caso de los compuestos de Cu(II) con dobles puente $\mu\text{-Cl}$, Hatfield, Hodgson *et al.*^[229] encontraron una fuerte correlación entre la constante de acoplamiento y el parámetro estructural u/R (donde u es el ángulo Cu-Cl-Cu y R es el enlace más largo en la unidad $\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2$). Sin embargo, en el caso de los análogos de bromo, Landee y Greeney^[238] vieron que el factor que ejerce mayor control sobre el acoplamiento magnético no está reaccionado con el ángulo Cu-Br-Cu sino con la distorsión del plano basal del átomo de Cu(II). En un estudio posterior, Romero *et al.*^[239], mostraron por el contrario que la disposición de los ligandos bromuro puente juegan un papel crucial en la interacción magnética. En la tabla 3.6, se proporciona una serie de compuestos donde se puede apreciar cómo no existe una correlación con el parámetro u/R , pero sí que se observa que el valor absoluto del antiferromagnetismo aumenta cuanto menor es la diferencia entre las distancias Cu-Br del puente. De hecho las interacciones antiferromagnéticas más fuertes ($-15 > J > -34 \text{ cm}^{-1}$) se obtienen cuando tenemos una disposición ecuatorial-ecuatorial (EE) del bromuro puente, con distancias muy parecidas. Mientras que en el caso de una disposición ecuatorial-axial (EA), como es nuestro caso, los valores de J son menores ($-2 > J > -5 \text{ cm}^{-1}$) dado que las distancias ecuatorial-axial suelen ser más diferentes. En nuestro caso el valor del antiferromagnetismo ($J = -8.0 \text{ cm}^{-1}$) es superior al intervalo dado probablemente debido a que es el que presenta la diferencia en las distancias del bromuro puente 0.291 \AA .

Comp.	α , deg	β , deg	τ	ΔR , Å	$2J$, cm ⁻¹	G	TE	Ref
[Cu(2-pic) ₂ Br ₂] ₂	176.2	176.2	0	1.446(8)	-5	TP	AE	[240]
[Cu(DMG)Br ₂] ₂	166.0	167.5	0.025	0.496	-3	TP	AE	[241]
[Cu(4-metz) ₂ Br ₂] ₂	171.9	169.2	0.045	0.541(2)	-2.48	TP	AE	[242]
[Cu(dmen)Br ₂] ₂	166.2	172.9	0.11	0.405(4)	-2	TP	AE	[243]
[Cu(tmen) ₂ Br ₂] ₂	173.2	158.3	0.25	0.78	-4	TP	AE	[244]
[Cu(4-meox) ₂ Br ₂] ₂	157.2	172.7	0.26	0.154(2)	-15.2	TP	EE	[245]
[Cu(DPM)Br ₂] ₂	176.5	154.8	0.36	0.316(2)	+2.6	TP	AE	[246]
[Cu(TMSO) ₂ Br ₂] ₂	139.6	169.9	0.505	0.520	-33.8	TBP	EE	[238]
[Cu(MAEP)Br ₂] ₂	172.8	141.6	0.52	0.334(6)	-4.2	TBP	AE	[247]
[Cu(dmtp) ₂ Br ₂] ₂ ·H ₂ O	141.7	179.0	0.62	0.118(4)	-21.1	TBP	EE	[239]

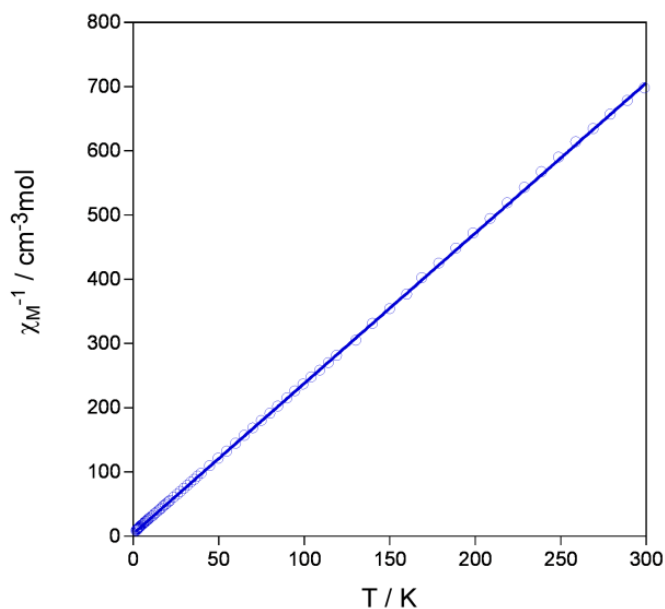
Tabla 3.6. Índices estructurales para dímeros bis(μ -bromo) puente de Cu(II). Abreviaturas: G= geometría; TE= Tipo estructural; 2-pic= 2-metilpiridina; DMG=dimetilglioxima; 4-metz= 4-metiltiazol; dmen=N,N-dimetiletildiamina; tmen= N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; 4-meox= 4-metoxiloxazol; DPM=2-piridinmetano; TMSO= tetrametilen sulfóxido; MAEP= 2-(2-(metilamino)etil)piridina; dmtp= 5,7 dimetil- 1,2,4-tiazol[1,5 α]pirimidina. Indexado trigonal definido como $\tau = |\beta - \alpha|/60$ ($\tau=0$) para una pirámide tetragonal TP y $\tau=1$ para bipirámides trigonales TBP. α y β son los mayores ángulos X-Cu-X.

En el compuesto **15** coexisten átomos de Cu(I) y Cu(II) en proporción 1:1 dentro de una estructura monodimensional infinita. Sin embargo la disposición de los centros de Cu(II) a lo largo de dicha cadena, sin ligandos puente que los conecten directamente, hace que este compuesto se comporte como un material magnéticamente diluido. La curva $\chi_M T$ presenta un valor prácticamente constante de 0,213 cm³·mol⁻¹·K hasta los 25 K, valor a partir del cual se observa una disminución hasta un valor de 0,137 cm³·mol⁻¹·K (gráfica 3.2.2).

La curva de la susceptibilidad magnética no muestra ningún máximo. Ambos comportamientos son indicativos de una muy débil interacción antiferromagnética entre los centros de Cu(II), probablemente debido al largo camino de canje dentro de la cadena o mediada a través de interacciones supramoleculares. La curva de χ_M^{-1} se ajusta a la ley de Curie-Weiss con un valores de $C = 0,214 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\theta = -1.60 \text{ K}$.



Gráfica 3.2.2. A la izquierda, representación de la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar vs. T y abajo, representación gráfica de χ_M^{-1} vs. T para el compuesto **15**. La línea sólida corresponde al mejor ajuste teórico para los datos experimentales.



Este comportamiento es similar al observado en el compuesto isoestructural con iones cloruro $[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Br}_3(\text{pym}_2\text{S}_2)_2]_n$ **10**.

3.2.3.4 Estudio del comportamiento ferroeléctrico

A pesar de que el compuesto $[\text{Cu}_2\text{Br}_3(\text{pymSH})(\text{pymSH}_2)]$ (**12**), cuya estructura se ha resuelto a 100K, cristaliza en el grupo espacial no polar $P2_1/m$, podría presentar ferroelectricidad debido a que, como ya se ha comentado en su descripción estructural, el átomo de Cu2 está desordenado en tres posiciones manteniendo un entorno de coordinación tetraédrico cambiando únicamente el átomo dador, y cuyo desplazamiento entre las dos posiciones extremas es muy alto (2.5 Å). Si a temperatura ambiente este desorden fuera dinámico, podría existir una polarización espontánea capaz de revertir mediante la aplicación de un campo eléctrico.

Atendiendo a estos indicios, hemos medido las propiedades de ferroelectricidad del compuesto **12**. Se han realizado en el departamento de Física de Materiales por la Profesora Carmen Aragón. La muestra ha sido preparada recubriendo las caras de una pastilla prensada del sólido con tintura de plata, a la que se le aplica un campo eléctrico alterno con una frecuencia de 1 Hz. La medida de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura muestra un máximo a 9°C, el cual coincide con el máximo de las pérdidas eléctricas del compuesto (figura 3.2.25). Este resultado es una condición necesaria pero no suficiente para que un compuesto sea ferroeléctrico, ya que este máximo indica únicamente que existe un cambio de fase a dicha temperatura, el cual podría ser debido a una transición ferro-paraeléctrica o a una variación en la estructura del mismo.

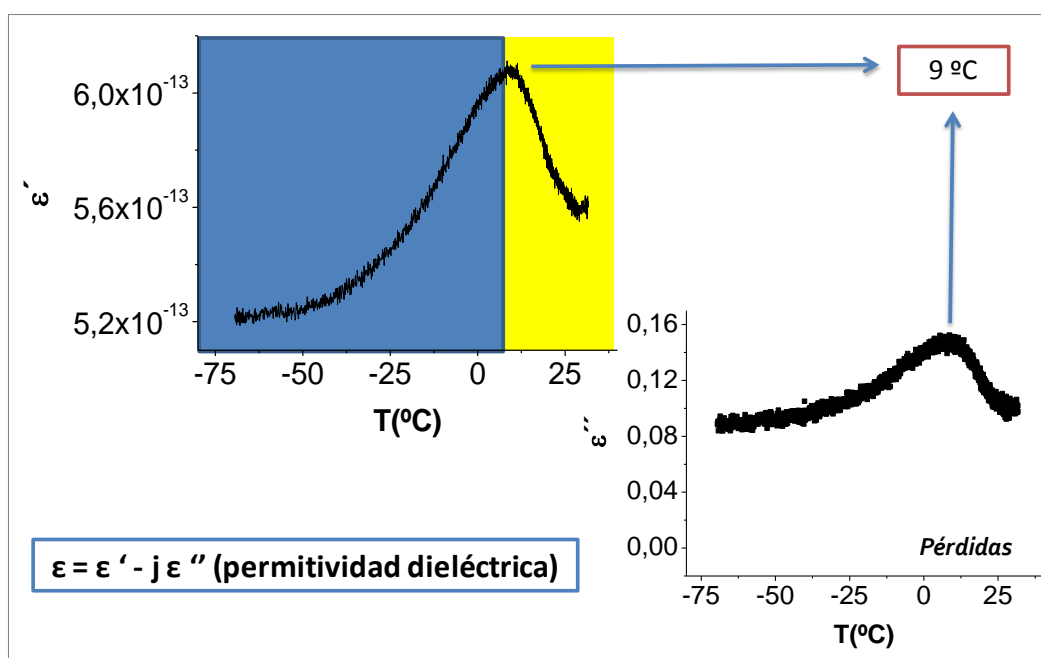


Figura 3.2.25. Representación de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica en función de la temperatura, para el compuesto **12**.

También se ha medido la polarización del compuesto **12** en función de un campo eléctrico externo aplicado a -20°C observándose la abertura de un ciclo (figura 3.2.26). A esta temperatura, menor de 9°C , es donde se detectaría el comportamiento ferroeléctrico del compuesto. Sin embargo, no se detecta saturación, la cuál es característica de este tipo de materiales. A modo de confirmación, hemos llevado a cabo la misma medida a temperatura ambiente, obteniendo el mismo ciclo que a -20°C (figura 3.2.6). Dado que, siguiendo la Ley de Curie-Weiss, la abertura del ciclo debería desaparecer por encima de la temperatura crítica debido a la transición ferro-paraeléctrica, se puede concluir que el compuesto, a pesar de los indicios, no es ferroeléctrico sino que es un material dieléctrico con pérdidas.

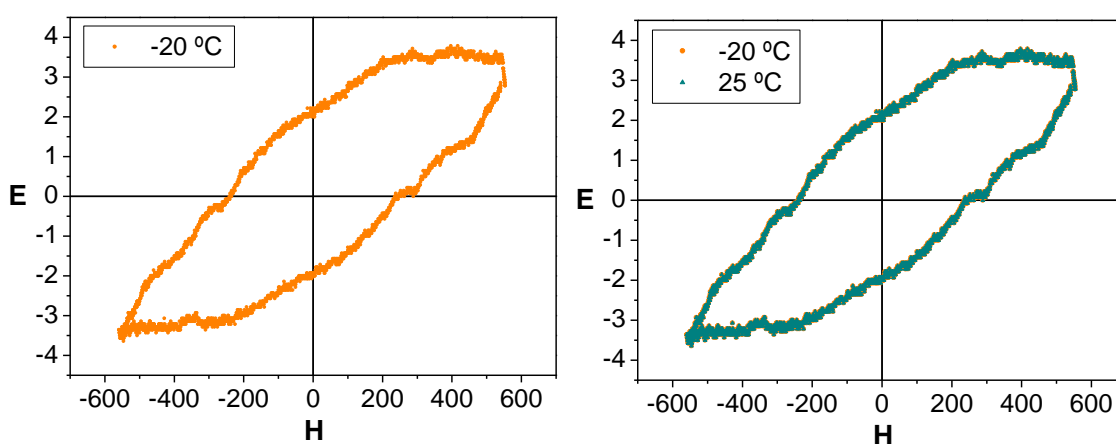


Figura 3.2.26. Representación de la polarización del compuesto **12** en función de un campo eléctrico aplicado a -20°C (izquierda) y superpuesto con el medido a 25°C (derecha).

Con vistas a obtener más información del proceso observado, se prevé estudiar el posible cambio de transición de fase, a través de la caracterización estructural del compuesto a temperatura ambiente por difracción de rayos-X de monocristal.

En la bibliografía podemos encontrar muchos trabajos relacionados con medidas de ferroelectricidad de compuestos^[124, 126, 248-253] y polímeros^[125, 254-262] de coordinación, donde exclusivamente se estudia el ciclo de polarización en función del campo eléctrico externo. Lo que hemos demostrado con este estudio de este compuesto es que la medida del ciclo de polarización no es condición suficiente para confirmar la ferroelectricidad de un compuesto. Si bien esto está bien establecido para el estudio de otro tipo de compuestos, según los datos de los que disponemos en la bibliografía^[122], no existe ningún polímero de coordinación cuya ferroelectricidad haya sido bien definida.

Se puede resumir que los resultados observados, bajo las mismas condiciones de reacción, al sustituir la sal CuCl_2 por la análoga bromada CuBr_2 afecta a las propiedades químicas y físicas de los compuestos isoestructurales obtenidos. Así, el polímero bidimensional bromado $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_{\text{n}} \cdot \text{n}/_2\text{MeCN}$ (**16**) presenta afinidad por el acetonitrilo frente al metanol, mientras que su análogo clorado $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_{\text{n}} \cdot \text{nMeOH}$ (**2**) muestra una selectividad contraria. Otra diferencia la encontramos en la facilidad con la que el polímero clorado (**2**) intercambia reversiblemente las moléculas de metanol por las de agua o etanol para dar lugar a los compuestos $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_{\text{n}} \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (**3**) y $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_{\text{n}} \cdot \text{n}/_2\text{EtOH}$ (**4**) respectivamente, frente a la inercia de las moléculas de acetonitrilo presentes en el compuesto **16**. A pesar de estas discrepancias, ambos polímeros sufren una transformación reversible bajo la aplicación de energía térmica hacia la formación de los compuestos tipo clúster $[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-X})_4(\text{pym}_2\text{S}_2)_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**5**), Br , respectivamente).

3.3. Reacciones entre CuI y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.

3.3.1. Introducción

En la misma línea a la ya comentada, en esta sección nos vamos a centrar en el estudio de las reacciones llevadas a cabo entre CuI y los ligandos pymSH y pym₂S₂. En este caso, hemos seleccionado una sal de Cu(I) y un halógeno más voluminoso como es el yoduro. Además, el CuI tiene mucha tendencia a formar estructuras tipo clúster^[263-264] con propiedades luminiscentes^[265], por lo que esperamos ampliar la variedad estructural y las propiedades de los productos de reacción.

Está bien establecido que ligandos organoazufrados como pymSH y pym₂S₂ son especies muy adecuadas para la coordinación a ácidos de Lewis blandos tales como Cu(I). Sin embargo, los compuestos de Cu(I) son, por lo general, muy insolubles, lo que supone un reto a la hora de conseguir cristales para poder caracterizarlos por difracción de rayos-X. Además, la velocidad de reacción entre Cu(I) y pymSH es tan rápida que generalmente se produce la precipitación inmediata de los productos, lo que también, dificulta mucho su caracterización^[266-274]. Como posibles estrategias para resolver este problema hemos utilizado de nuevo las vías de síntesis solvotermales y de difusión con disoluciones muy diluidas.

Por tanto, en este capítulo se describirán las diferentes reacciones llevadas a cabo entre CuI y los ligandos pymSH y pym₂S₂ utilizando los métodos de síntesis señalados.

3.3.2 Síntesis y reactividad

Las reacciones entre CuI y los ligandos pymSH y pym₂S₂ llevadas a cabo mediante las técnicas de difusión y solvothermal asistida por microondas en CH₂Cl₂:CH₃CN(1:1), dan lugar a la formación de los compuestos de coordinación diméricos: [Cu^I(pymSH)]₂ (**P3**)^[23] y [Cu^I₂I₂(pym₂S₂)₂]₂ (**P4**)^[275], previamente descritos (figura 3.3.1).

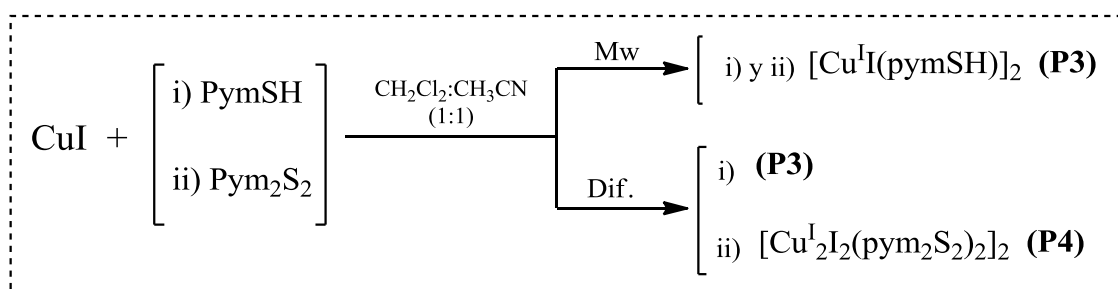


Figura 3.3.1. Esquema de las reacciones entre CuI y los ligandos pymSH y pym₂S₂ vía difusión y solvothermal asistida por microondas en CH₂Cl₂:CH₃CN(1:1).

Además, hemos llevamos a cabo la reacción del ligando pym₂S₂ con CuI en MeOH:CH₃CN (10:4) bajo condiciones de difusión, con la idea de obtener un polímero 2D análogo a los compuestos **2-4** y **16** pero con iones ioduro como halógeno puente. Sin embargo en este caso se aísla el dímero [Cu^I₂I₂(pym₂S₂)₂]₂ (**P4**)^[275] (figura 3.3.2), mostrando nuevamente, la gran influencia del halógeno empleado sobre la estabilidad y, por tanto, sobre la estructura final de los compuestos.

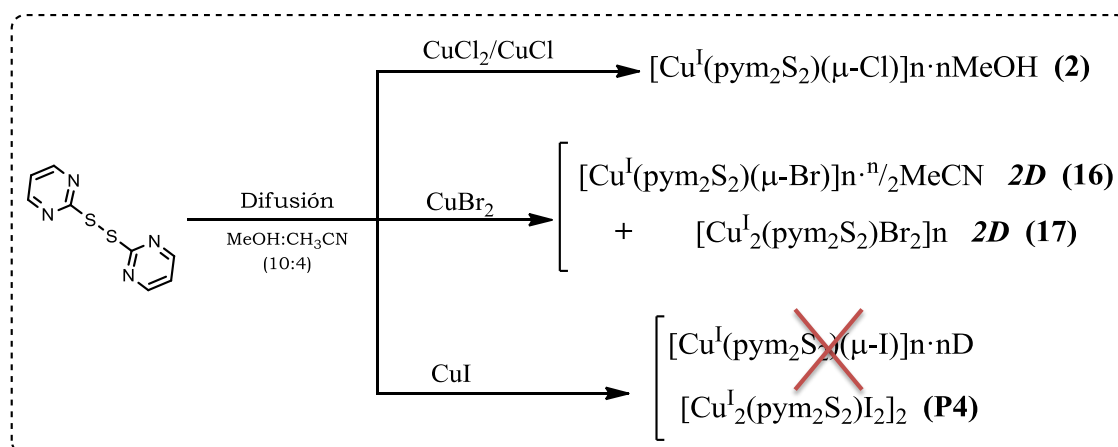


Figura 3.3.2. Esquema de las reacciones por difusión entre el ligando pym₂S₂ y distintas sales halogenadas de Cobre en metanol:acetonitrilo (10:4).

Mediante las vías de síntesis de difusión y solvotermal asistida por microondas obtenemos únicamente estructuras discretas ya publicadas. Sin embargo, la reacción solvotermal (90°C/20 h) llevada a cabo entre CuI y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) en CH₂Cl₂:CH₃CN(1:1) conduce a la formación del polímero de coordinación [Cu₁₁I₇(pymSH)₄]_n (**18**), en alto rendimiento. Como es bien conocido que la formación de productos bajo condiciones hidro(solvo)termales puede estar influenciada por varios parámetros como el disolvente, la temperatura, el pH..., para examinar el papel del disolvente en este proceso, llevamos a cabo la reacción análoga en la mezcla de disolventes H₂O:CH₃CN (3:10), dando lugar, a la formación, en el reactor, de cristales rojos del polímero de coordinación: [Cu₃I(pymSH)₂]_n (**19**) y de la disolución se obtiene el compuesto molecular **9** (figura 3.3.3).

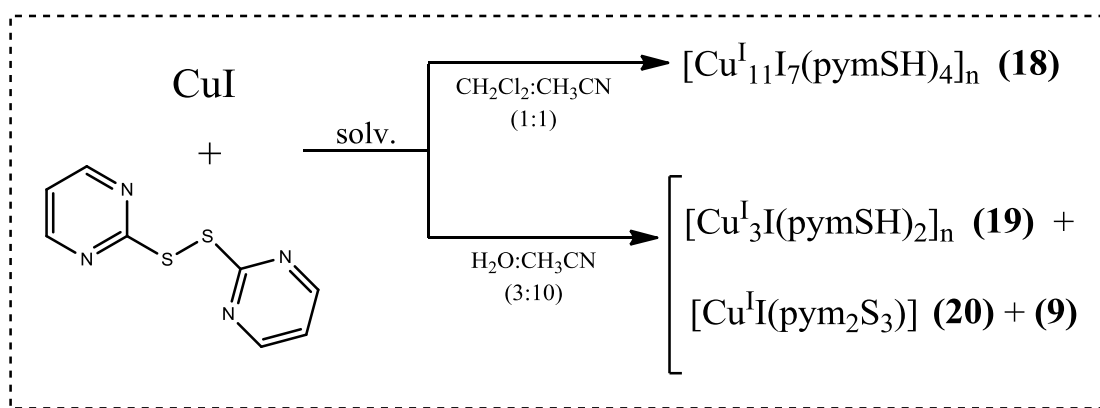


Figura 3.3.3. Esquema de reacción entre CuI y el ligando pym₂S₂ vía solvotermal con distintas mezclas de disolventes.

El compuesto **18** presenta una compleja estructura 2D con diez centros metálicos cristalográficamente independientes. El átomo de Cu1 está coordinado a dos átomos de azufre y a dos átomos de iodo con geometría tetraédrica, muy similar a los entornos de coordinación de los átomos Cu2 y Cu6 con geometría tetraédrica S₂I₂. El átomo Cu3 adopta la misma geometría, coordinándose a un átomo de nitrógeno, uno de azufre y a dos átomos de iodo.

El átomo Cu4 muestra una geometría de coordinación entre un triángulo y una forma en T, coordinándose a dos átomos de nitrógeno de los ligandos pirimidina y a un yoduro. El átomo Cu5 muestra geometría lineal, coordinándose a dos átomos de N equivalentes de dos grupos pymt diferentes. La posición Cu7 está ocupada a la mitad, con una geometría tetragonal coordinada por un átomo de nitrógeno de un ligando pirimidina, a un azufre de un ligando pymt y a un átomo de yodo. La posición Cu7' está también ocupada a la mitad, coordinada linealmente por los átomos N4 y S1 de dos grupos pymt. La posición semiocupada Cu8 muestra una geometría tetraédrica, coordinada por un átomo de azufre y tres átomos de yodo. La posición Cu8' está también ocupada a la mitad, coordinada tetraédricamente a cuatro átomos de yodo.

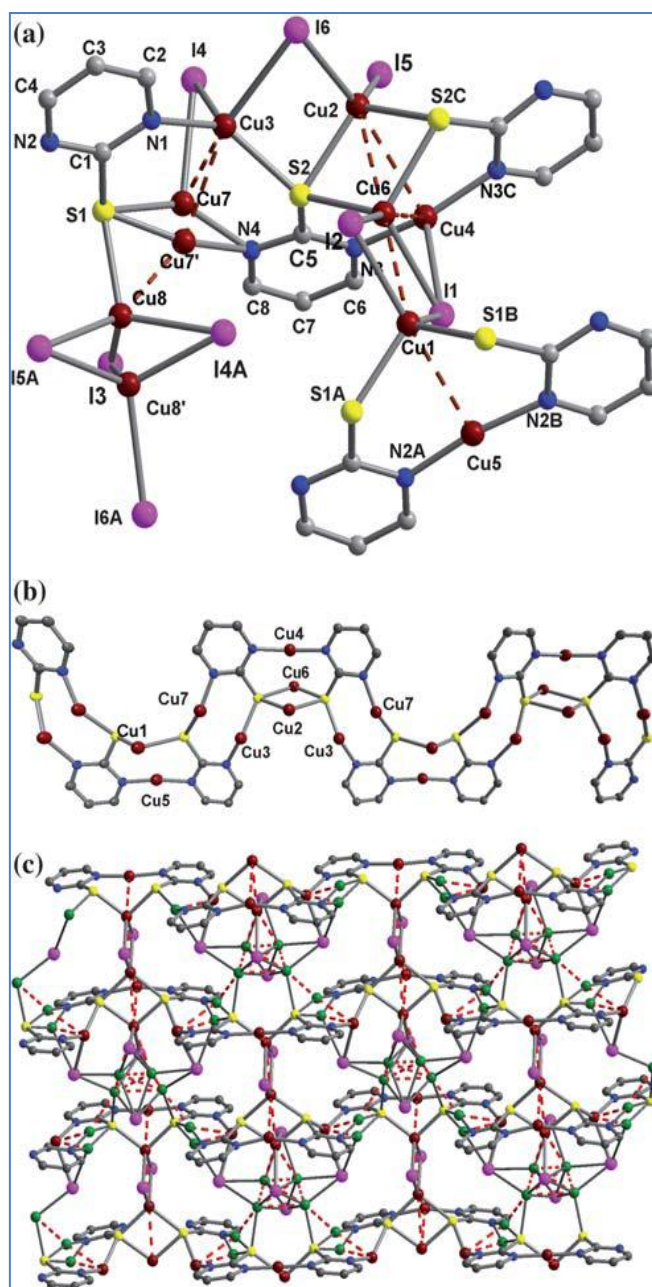


Figura 3.3.4. Vista de los entornos de coordinación de los centros metálicos (a), la cinta $[Cu_2(pymt)]_n$ (b) y la estructura laminar (c) del compuesto **18**.

Por tanto, la estructura presenta un átomo de cobre desordenado distribuido entre dos posiciones Cu7 y Cu7', ocurriendo una situación similar con las posiciones Cu8 y Cu8'. Nótese que las geometrías alrededor de las posiciones Cu7 y Cu7' y las posiciones Cu8 y Cu8' son diferentes, lo que no es común en compuestos con desorden en su estructura. Las distancias de enlace y ángulos seleccionados se muestran en la tabla 3.3.1.

Cu(1)-I(1)	2.606(3)	Cu(2)-S(2c)	2.358(3)
Cu(2)-I(5)	2.593(3)	Cu(2)-I(6)	2.715(3)
Cu(3)-N(1)	2.038(9)	Cu(3)-I(6)	2.912(2)
Cu(3)-S(2)	2.300(4)	Cu(3)-I(4)	2.655(2)
Cu(4)-N(3c)	1.953(10)	Cu(4)-N(3)	1.953(10)
Cu(4)-I(1)	2.958(3)	Cu(5)-N(2b)	1.931(10)
Cu(5)-N(2a)	1.931(10)	Cu(6)-S(2c)	2.417(4)
Cu(6)-S(2)	2.417(4)	Cu(6)-I(1)	2.630(3)
Cu(6)-I(2)	2.632(3)	Cu(7)-I(4)	2.789(5)
Cu(7)-N(4)	1.973(12)	Cu(7)-S(1)	2.203(5)
Cu(8)-I(5a)	2.685(4)	Cu(8)-I(4a)	2.617(4)
Cu(8)-S(1)	2.406(6)	Cu(8)-I(3)	2.632(4)
Cu(7')-N(4)	1.953(13)	Cu(7')-S(1)	2.075(6)
Cu(8')-I(3)	2.632(6)	Cu(8')-I(4a)	2.606(5)
Cu(8')-I(5a)	2.735(5)	Cu(8')-I(6a)	2.824(6)
Cu(1)-S(1a)	2.347(4)	Cu(1)-S(1b)	2.347(4)
Cu(1)-I(2)	2.617(3)	Cu(2)-S(2)	2.358(3)
S(1b)-Cu(1)-I(1)	114.14(10)	S(1a)-Cu(1)-I(1)	114.14(10)
S(1b)-Cu(1)-I(2)	109.64(11)	S(1a)-Cu(1)-I(2)	109.64(11)
S(2c)-Cu(2)-I(5)	116.79(10)	S(2)-Cu(2)-I(5)	116.79(10)
S(2c)-Cu(2)-I(6)	96.70(10)	S(2)-Cu(2)-I(6)	96.70(10)
S(2)-Cu(3)-I(4)	113.36(11)	S(2)-Cu(6)-I(1)	113.73(11)
S(2)-Cu(3)-I(6)	92.77(10)	S(2)-Cu(6)-I(2)	110.19(11)
S(2c)-Cu(6)-I(1)	113.73(11)	S(1)-Cu(7)-I(4)	107.81(18)
S(2c)-Cu(6)-I(2)	110.19(11)	S(1)-Cu(8)-I(3)	94.91(16)
S(1)-Cu(8)-I(4a)	113.86(16)	S(1)-Cu(8)-I(5a)	109.55(16)

Código de simetría: (a) $-x+1, -y+2, -z+2$; (b) $x, y+1, z$; (c) $-x+1, -y+3, -z+2$.

Tabla 3.3.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **18**.

Existen distancias cortas Cu...Cu de 2.482, 2.574, 2.694, 2.701, 2.729, 2.827, 2.845 and 2.847 Å, indicando varias interacciones Cu...Cu.

Se puede concluir que el compuesto **18** presenta una estructura 2D compleja que contiene cintas de $[\text{Cu}_2(\text{pymt})]_n$. La complejidad parece consecuencia de la combinación de la riqueza coordinativa del cobre y del desorden existente en las posiciones Cu7 y Cu8.

El compuesto **19** es isoestructural al compuesto **14** (capítulo 2) y presenta una estructura polimérica monodimensional helicoidal con tres centros metálicos cristalográficamente independientes. Cada uno de estos átomos de cobre muestra geometría trigonal plana (figura 3.3.5).

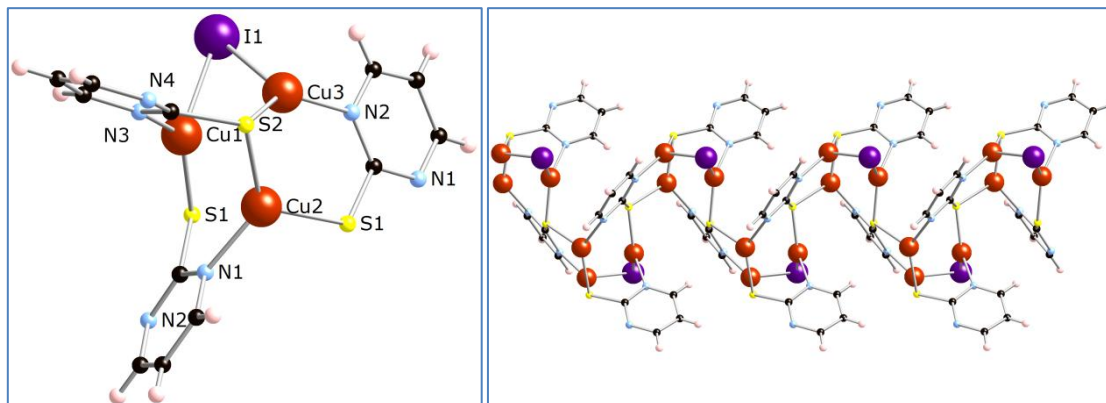


Figura 3.3.5. Vista del entorno de coordinación de los centros metálicos (izquierda) y de la cadena monodimensional (derecha) en el compuesto **19**.

Los átomos Cu1 y Cu3 presentan entorno de coordinación similar, cada uno de ellos coordinándose a un átomo de yodo y a un átomo de nitrógeno y uno de azufre de dos ligandos 2-pirimidintiolatos (pymt) diferentes. El átomo Cu2 está coordinado a dos átomos de azufre y a un nitrógeno de tres grupos pymt distintos. Las distancias de enlace y ángulos seleccionados se muestran en la tabla 3.3.2.

Cu(1)-I(1)	2.6139(12)	N(1)-Cu(1)-I(1)	104.79(17)
Cu(1)-S(2)	2.203(2)	S(2)-Cu(1)-I(1)	118.50(6)
Cu(2)-N(3)	2.025(6)	N(3)-Cu(2)-S(1)	129.16(17)
Cu(2)-S(2) _i	2.290(2)	S(1)-Cu(2)-S(2) _i	121.58(8)
Cu(1)-N(1)	1.987(6)	N(4) _i -Cu(3)-S(1)	135.85(19)
Cu(2)-S(1)	2.248(2)	N(4) _i -Cu(3)-I(1)	98.91(18)
Cu(3)-I(1)	2.7066(12)	S(1)-Cu(3)-I(1)	121.89(6)
Cu(3)-N(4) _i	2.016(6)	N(1)-Cu(1)-I(1)	104.79(17)
Cu(3)-S(1)	2.2363(19)		

Código de simetría: (i) $-x+1, -y+2, -z+2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+3, -z+2$.

Tabla 3.3.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **19**.

Los ligandos pymt adoptan los modos de coordinación $\mu_3\text{-}1\kappa\text{N}:2,3\kappa\text{S}$ y $\mu_4\text{-}1\kappa\text{N}:2,3\kappa\text{S}:4\kappa\text{N}_i$ (figura 3.3.6), los cuales son muy poco habituales en compuestos de coordinación con ligandos 2-mercaptopirimidina.

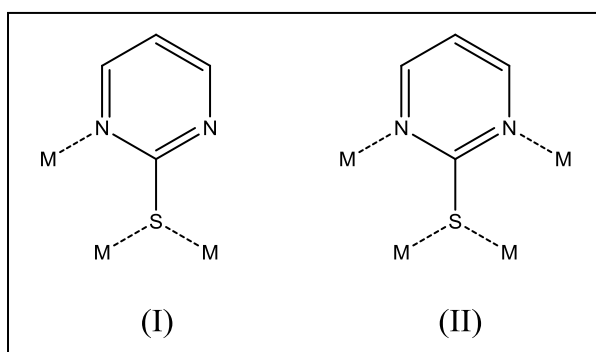


Figura 3.3.6. Esquema de los modos de coordinación del ligando pymt (pirimidin-2-tiolato) en el compuesto **19**.

Los iones Cu(I) están puenteados alternativamente por grupos pymt para formar la cadena helicoidal. Dentro de la estructura trímica Cu₃ las distancias Cu...Cu son 2.657, 2.775 y 2.894 Å.

Las cadenas están empaquetadas vía interacciones débiles Cu...I y S...S para dar lugar a la estructura 3D del cristal, donde dos cadenas helicoidales adyacentes están posicionadas de forma heteroquiral y paralelamente (figura 3.3.7).

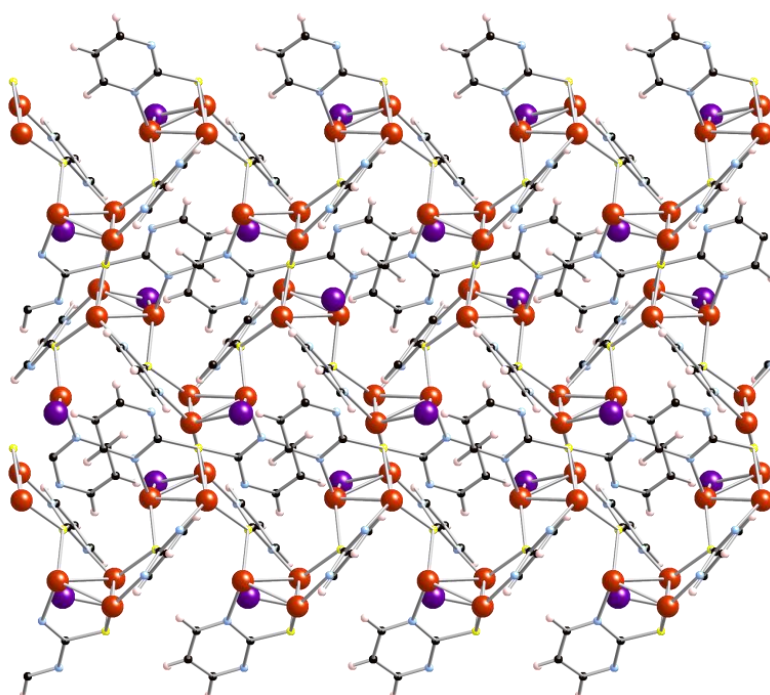


Figura 3.3.7. Vista de la estructura 3D del compuesto **19**.

Durante el transcurso de esta investigación, se ha publicado la formación de los compuestos **18** y **19** a partir de la reacción entre CuSO₄·5H₂O, pirimidin-2-tiona (pymSH), KI y NH₄SCN en proporción 2:1:2:2 y en condiciones solvotermales más energéticas (140°, 96h), obteniendo ambos productos en la mezcla de reacción^[168]. En las condiciones ensayadas por

nosotros, hemos conseguido aislar cada compuesto de forma directa, además de aumentar el rendimiento de los mismos (52 % para el compuesto **18** y 68% para el compuesto **19** frente a 23% y 45% respectivamente, según el procedimiento previamente descrito). El descubrimiento de este método de síntesis alternativo, obteniendo los polímeros de forma aislada y en alto rendimiento, ha permitido llevar a cabo un estudio completo de las propiedades físicas de estos compuestos, como se comentará más adelante en este capítulo.

Además, por enfriamiento de la disolución a 4°C, al cabo de dos semanas, se han obtenido monocristales del monómero [CuI(pym₂S₃)] (**20**) y el ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (compuesto **9**) (figura 3.3.3) cuando la reacción entre CuI y pym₂S₂ se lleva a cabo en la mezcla de disolventes H₂O:CH₃CN (3:10).

El compuesto **20** es una molécula neutra [Cu(pym₂S₃)I], en la que el centro metálico de cobre(I) adopta una geometría de tetraedro distorsionado, coordinándose a dos átomos de nitrógeno y al átomo de azufre central del ligando pirimidintrisulfuro pym₂S₃ y a un anión ioduro (figura 3.3.8). Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la tabla 3.3.3.

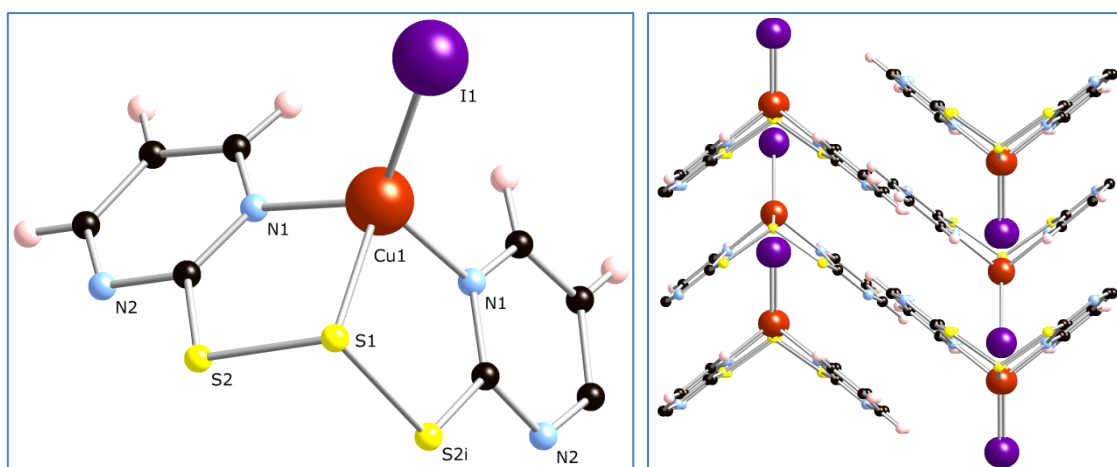


Figura 3.3.8. Entidad monómera del compuesto **20** (izquierda) y su empaquetamiento (derecha).

Cu1-N1	2.053(2)	N1-Cu1-S1	91.54(8)
Cu1-N1 ⁱ	2.053(2)	N1-Cu1-I1	124.25(6)
Cu1-S1	2.3490(11)	N1 ⁱ -Cu1-S1	91.54(8)
Cu1-I1	2.4967(7)	N1 ⁱ -Cu1-I1	124.25(6)
N1-Cu1-N1 ⁱ	101.25(13)	S1-Cu1-I1	115.05(3)

Código de simetría: (i) x, -y+1/2, z.

Tabla 3.3.3. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **20**.

Mediante diferentes interacciones supramoleculares entre las unidades monoméricas, como enlaces de hidrógeno (C3...N2: 3.541(4) Å, C3-H...N2: 176°) entre el ligando pym₂S₃, contactos S...S (3.193(1)Å entre los átomos de azufre coordinado y no coordinado e interacciones por enlaces de hidrógeno poco usuales C-H...I (C4...I1: 3.976(3) Å, C4-H...I1: 151°), se mantiene la cohesión de la estructura cristalina 3D.

La formación del compuesto **20** muestra la transformación *in situ* del ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) en el ligando trisulfuro mediante técnicas solvotermales de forma semejante a lo descrito en las reacciones de formación de los compuestos **8** y **11** estudiadas anteriormente.

La obtención del ligando L=2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**) mediante técnicas solvotermales ya lo habíamos detectado en reacciones entre CuX₂ (X= Cl, Br) y el ligando 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) llevadas a cabo en CH₂Cl₂:CH₃CN(1:1), dando lugar a la formación de los dímeros [Cu^{II}(μ-X)(X)L]₂ (X= Cl, Br) (compuestos **7** y **13**, respectivamente). Sin embargo, al utilizar la sal iodada se obtiene únicamente en la mezcla de disolventes H₂O:CH₃CN (3:10) y como ligando libre. Es muy posible que esto sea consecuencia del mayor tamaño y menor tendencia a coordinarse como ligando terminal al cobre que tiene el yoduro en relación al cloruro o bromuro.

Finalmente, las reacciones solvotermales entre CuI y el ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH) en CH₂Cl₂:CH₃CN(1:1) en diferentes estequiometrías, 1:1 ó 2:1, conducen a la formación de dos polímeros de coordinación de Cu(I): [Cu₂I₂(pymSH)₂]_n (**21**) y [Cu₂I₂(pymSH)]_n (**22**), respectivamente. Al variar la mezcla de disolventes de reacción y utilizar H₂O:CH₃CN (3:10) obtenemos de nuevo el dímero [Cu^I(pymSH)]₂ (**P3**)^[23] (figura 3.3.9).

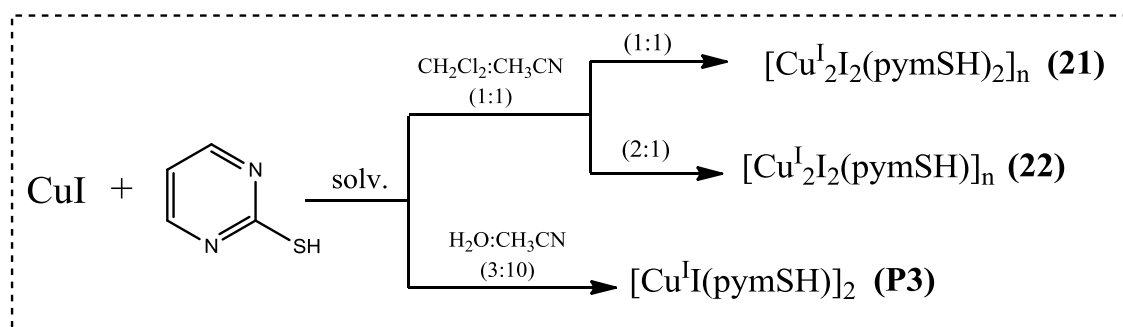


Figura 3.3.9. Esquema de reacción entre CuI y el ligando pymSH vía solvotermal con distintas mezclas de disolventes.

Para conseguir aislar los compuestos **21** y **22** como únicos productos de reacción, es necesario ajustar adecuadamente las proporciones de los reactivos. Hemos observado que otras concentraciones distintas a las utilizadas (véase sección experimental) dan lugar a mezclas de ambos compuestos.

Las estructuras cristalinas de los compuestos **21** y **22** están condicionadas por la no desprotonación del ligando pymSH, lo que limita su capacidad coordinativa. El ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH) está en su forma tautomérica donde el protón ácido se posiciona en uno de los átomos de nitrógeno (figura 3.3.10) y presenta el modo de coordinación *D* (figura 1.45, *Introducción*), siendo éste modo poco frecuente. Por ello, se convierte en un ligando bidentado con la capacidad coordinativa reducida al átomo de azufre y a través de uno de los átomos de nitrógeno^[23].

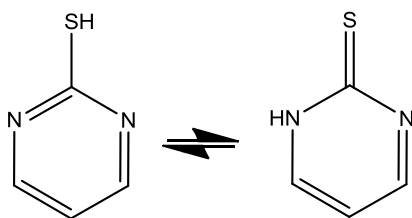


Figura 3.3.10. Esquema de la tautomería del ligando pymSH.

Ambas estructuras cristalinas consisten en cadenas lineales poliméricas en las cuales coexisten puentes pymSH y puentes yoduro.

En el compuesto **21**, las cadenas se pueden describir como clústeres $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{pymSH})]$ conectados por un segundo ligando pymSH (figura 3.3.11). Por lo tanto, encontramos dos distancias $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ intermoleculares: 2.5949(8) Å dentro del clúster y 5.5639(9) Å entre clústeres adyacentes. Los aniones yoduro actúan como ligandos puente entre dos centros metálicos y los dos ligandos pymSH cristalográficamente independientes comparten el modo de coordinación $\mu_2\text{-}\kappa\text{N}:\kappa\text{S}$.

La cohesión de las cadenas se refuerza además, por la presencia de contactos $\text{S}\cdots\text{S}$ entre cadenas ($\text{S1}\cdots\text{S2}$: 3.3507(15) Å) y por fuertes interacciones de enlace de hidrógeno entre el átomo de nitrógeno protonado y uno de los ligandos yoduro puente ($\text{N4}\cdots\text{I1}$: 3.610(4) Å, $\text{N4-H}\cdots\text{I1}$: 143(6)°). Los dos iones de Cu(I) presentan un entorno de coordinación tetraédrico con una esfera de coordinación formada por los átomos dadores I_2NS . Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la tabla 3.3.4.

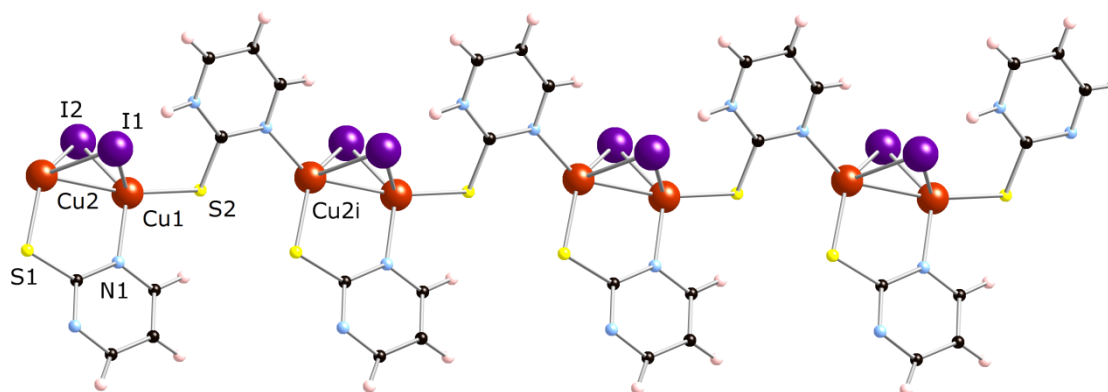


Figura 3.3.11. Cadena lineal del compuesto **21**.

Cu1-N1	2.062(4)	N1-Cu1-I2	125.00(11)
Cu1-S2	2.2780(12)	S2-Cu1-I1	114.83(4)
Cu1-I1	2.6369(7)	S2-Cu1-I2	103.78(4)
Cu1-I2	2.7249(6)	I1-Cu1-I2	102.39(2)
Cu2-N3	2.040(4)	N3-Cu2-S1	122.69(11)
Cu2-S1	2.2330(12)	N3-Cu2-I1	95.87(11)
Cu2-I1	2.9040(7)	N3-Cu2-I2	103.05(11)
Cu2-I2	2.6576(7)	S1-Cu2-I1	109.01(4)
Cu1...Cu2	2.5949(8)	S1-Cu2-I2	122.78(4)
Cu1...Cu2 ⁱ	5.5639(9)	I1-Cu2-I2	102.39(2)
N1-Cu1-S2	102.67(11)	Cu2...Cu1...Cu2 ⁱ	163.22(3)
N1-Cu1-I1	108.68(11)	Cu1...Cu2...Cu1 ⁱⁱ	163.22(3)

Código de simetría: (i) $x-1, y+1, z$, (ii) $x+1, y-1, z$.

Tabla 3.3.4. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **21**.

El empaquetamiento de las cadenas se debe principalmente a enlaces de hidrógeno N-H...I (N2...I1: 3.479(4) Å, N2-H...I1: 139(5)°) y a interacciones π - π entre anillos aromáticos de los ligandos pymSH (aproximaciones interatómicas más cortas: 3.29-3.40 Å), existiendo también evidencias de interacciones de enlace de hidrógeno poco usuales como C-H...I (C2...I2: 3.698(5) Å, C2-H...I2: 121(4)°; C6...I2: 3.875(5) Å, C6-H...I2: 154(5)°) (figura 3.3.12).

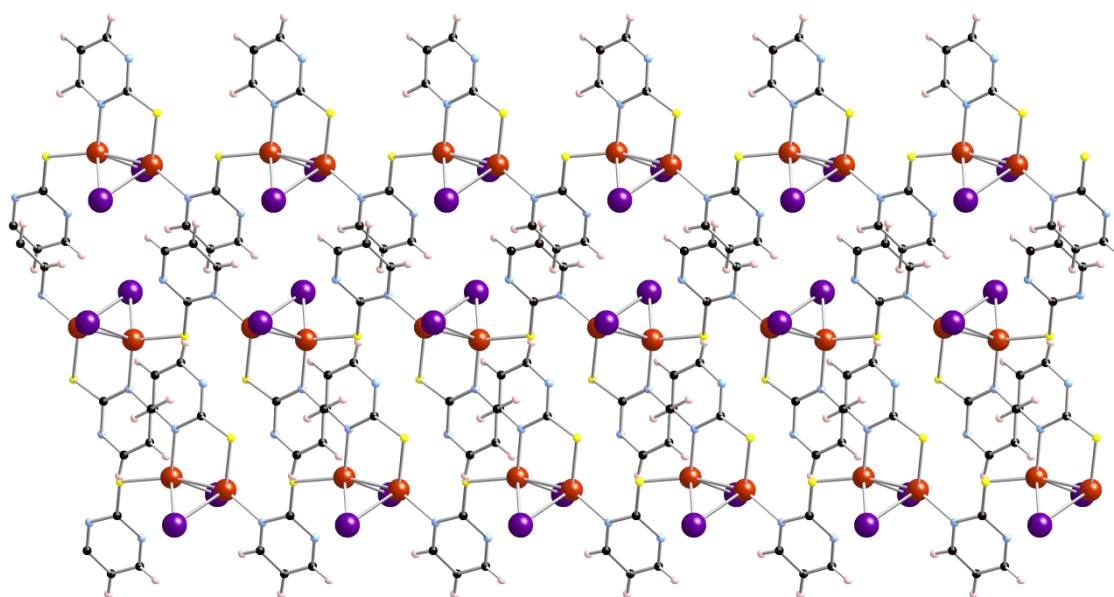


Figura 3.3.12. Estructura 3D del compuesto **21**.

La cadena polimérica del compuesto **22** está compuesta por clústeres más compactos $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ que están unidos a través de puentes pymSH (figura 3.3.13). La menor relación pymSH/Cu, respecto al compuesto **21**, conduce a un aumento de centros metálicos coordinados tanto a los ligandos yoduro como al propio pymSH. De esta manera, algunos de los aniones yoduro adoptan el modo de coordinación μ_3 y el del ligando PymSH se convierte en μ_3 - $1\kappa\text{N}:2,3\kappa\text{S}$ (modo de coordinación *D*, figura 1.45, *Introducción*). Los dos iones Cu(I) cristalográficamente independientes presentan entorno de coordinación tetraédrico pero con distintos átomos dadores: I_3N para Cu1 y I_2S_2 para Cu2. Las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la tabla 3.3.5.

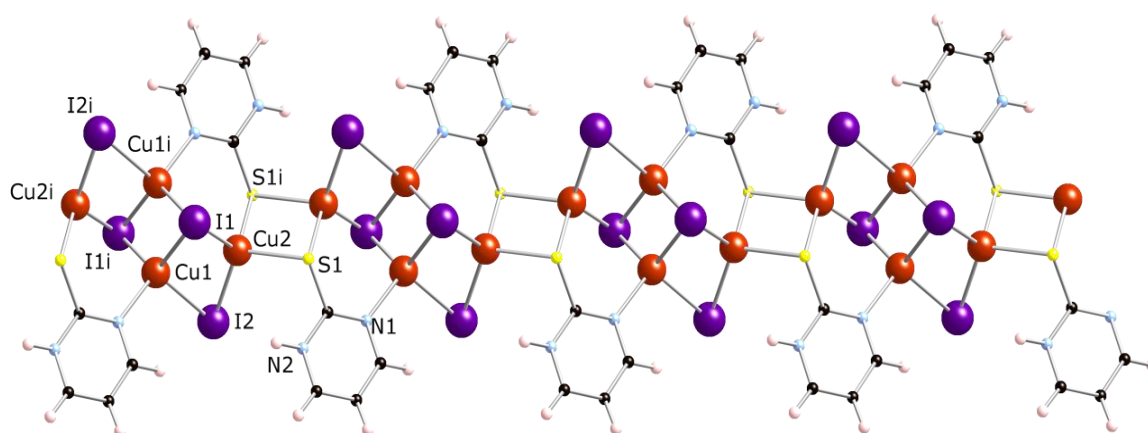


Figura 3.3.13. Cadena lineal del compuesto **22**.

Cu1-N1	2.054(5)	N1-Cu1-I2	102.82(14)
Cu1-I1	2.6571(8)	I1-Cu1-I1 ⁱ	120.40(3)
Cu1-I1 ⁱ	2.6681(8)	I1-Cu1-I2	109.69(3)
Cu1-I2	2.7435(9)	I1 ⁱ -Cu1-I2	97.02(3)
Cu2-S1 ⁱ	2.3308(16)	S1 ⁱ -Cu2-S1 ⁱⁱ	93.55(5)
Cu2-S1 ⁱⁱ	2.3707(15)	S1 ⁱ -Cu2-I1	115.01(5)
Cu2-I1	2.5829(8)	S1 ⁱ -Cu2-I2	107.80(5)
Cu2-I2	2.5525(8)	S1 ⁱⁱ -Cu2-I1	109.64(5)
Cu1...Cu1 ⁱ	2.6464(14)	S1 ⁱⁱ -Cu2-I2	109.31(5)
Cu1...Cu2	2.7032(10)	I1-Cu2-I2	118.60(3)
Cu2...Cu2 ⁱⁱⁱ	3.2200(15)	Cu1 ⁱ ...Cu1...Cu2	74.63(3)
N1-Cu1-I1	113.17(13)	Cu1...Cu2...Cu2 ⁱⁱⁱ	161.77(4)
N1-Cu1-I1 ⁱ	111.01(13)	Cu1...Cu2...Cu2 ⁱⁱⁱ	161.77(4)

Código de simetría: (i) $-x+1, -y+2, -z+2$; (ii) $x, y+1, z$; (iii) $-x+1, -y+3, -z+2$.

Tabla 3.3.5. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **22**.

El grupo N-H del ligando PymSH actúa como dador para formar un enlace de hidrógeno bifurcado con dos iones yoduro (N2...I1: 3.594(5) Å, N2-H...I1: 132.2°; N2...I2: 3.538(5) Å, N2-H...I2: 121.3°). Uno de ellos pertenece a la misma cadena polimérica reforzando así la cohesión intracatenar. El segundo involucra a una cadena adyacente que, junto con interacciones π - π (menores contactos interplanares: 3.31-3.55 Å) y algunas interacciones débiles de enlace de hidrógeno C-H...I (C1...I2: 3.842(6) Å, C1-H...I2: 138.1°), es la responsable de la estructura 3D del cristal (figura 3.3.14).

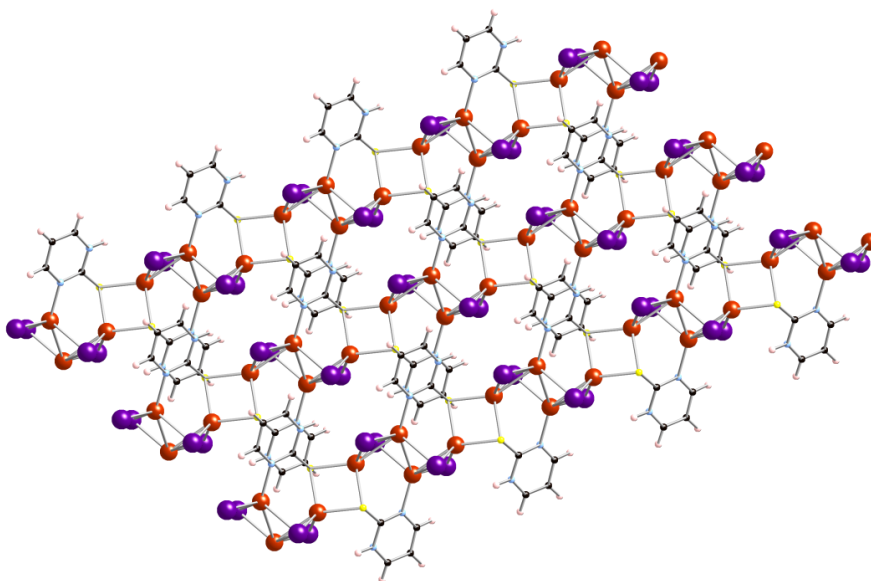


Figura 3.3.14. Cadena lineal del compuesto **22**.

3.3.3. Propiedades físicas.

A través de reacciones solvotermales entre CuI y los ligandos pymSH y pym₂S₂ se han obtenido cinco estructuras nuevas, cuatro de las cuales son polímeros de coordinación. Como ya se ha comentado, este tipo de supraestructuras pueden presentar una gran variedad de propiedades físicas. Particularmente, aquellos que contienen Cu(I) y ligandos organoazufrados pueden exhibir interesantes propiedades ópticas y/o eléctricas.

3.3.3.1 Propiedades eléctricas.

Hemos estudiado las propiedades eléctricas de los compuestos **18**, **19**, **21** y **22**:

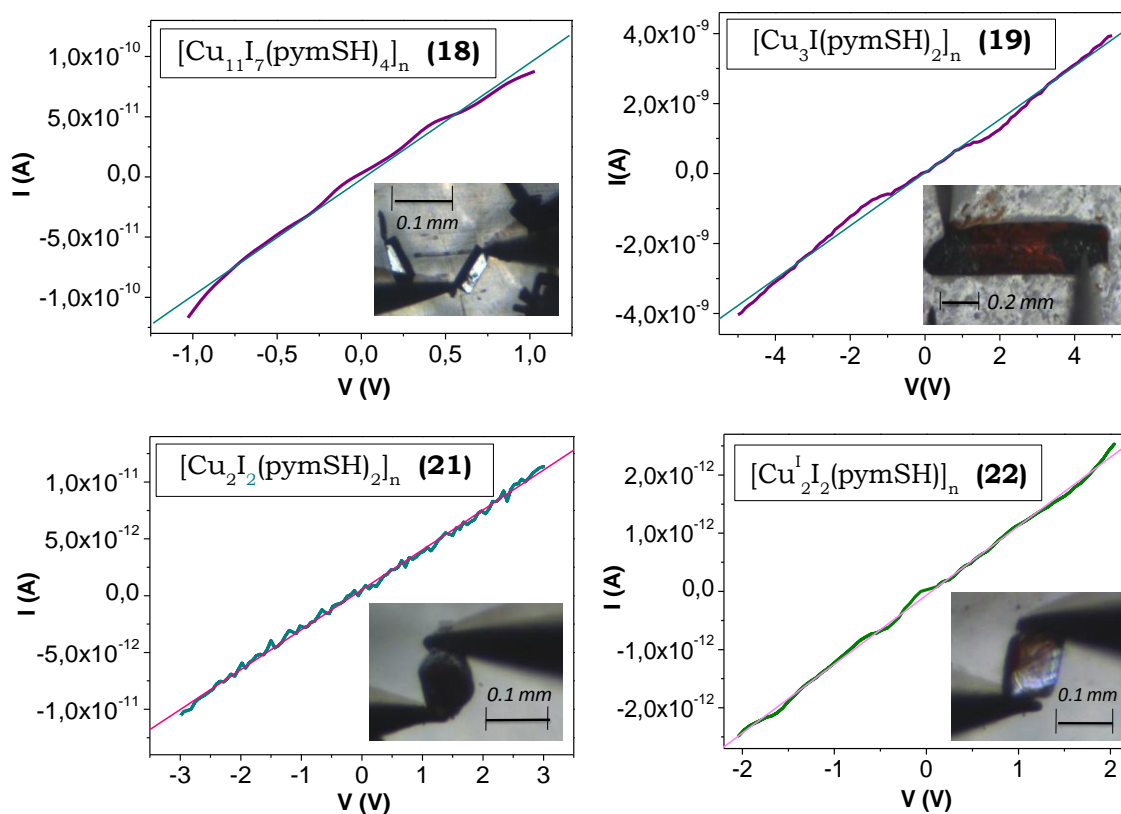


Figura 3.3.15. Gráficas I-V de los compuestos **18**, **19**, **20** y **21** medidas con el método de dos contactos.

De nuevo, como primera aproximación utilizamos un sistema basado en el método de dos contactos, obteniendo las gráficas I-V que se muestran en la figura 3.3.15 y valores de conductividad menores de $10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para los compuestos **18**, **21** y **22**. Dado que los valores son demasiado pequeños, consideramos estos compuestos como aislantes.

Sin embargo, el compuesto **19** exhibe un valor de conductividad aproximado de $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este valor sugiere un comportamiento semiconductor. Para obtener mayor información, llevamos a cabo las medidas de conductividad eléctrica con el método de cuatro contactos y a temperatura variable. Así, observamos que al disminuir la temperatura la conductividad disminuye (figura 3.3.16), confirmando el comportamiento semiconductor [$\sigma = \sigma^0 \exp(E_a/kT)$]. El valor de conductividad eléctrica encontrado para el compuesto **19** a temperatura ambiente es aproximadamente $7 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

El aumento del valor de conductividad obtenido por el método de cuatro contactos se debe probablemente a la mejor calidad de los cristales y/o a la mejor adhesión contacto-muestra (tintura de grafito frente al contacto con puntas metálicas), ya que ambos métodos dan resultados similares cuando la resistencia de la muestra es muy alta, como en el compuesto **19**.

Por otro lado, la energía de activación (E_a) estimada utilizando la ecuación anterior, da un valor de 13 meV en el rango de 200-300K.

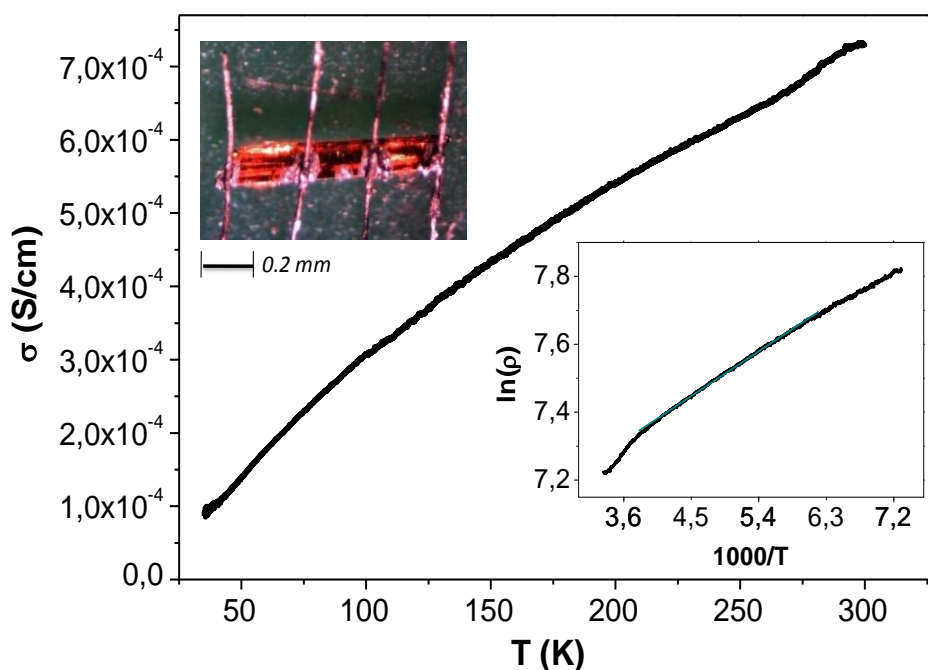


Figura 3.3.16. Dependencia térmica de la conductividad eléctrica del compuesto **19**. De forma insertada se muestra la gráfica $1000/T$ vs. $\ln(\rho)$ en el rango de 200-300K y una fotografía de un cristal del compuesto **19** medido por el método de cuatro contactos.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos para el compuesto análogo con iones bromuro (compuesto **14**), observamos una diferencia de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud en los valores de conductividad ($7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el compuesto **19** frente a $6 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para el compuesto **14**) y de un orden de magnitud en los valores de E_a (13 meV para **19** y 400 meV para **14**). Ambos compuestos son isoestructurales cuya única diferencia se encuentra en el halogenuro puente, por lo que podemos concluir que estas diferencias son una consecuencia lógica de un solapamiento más efectivo de los orbitales de los iodo puente con el centro metálico en comparación con los iones bromuro.

Una variación similar (aumento de la conductividad y disminución de la energía de activación) se ha observado en otros polímeros de coordinación isoestructurales cuando los puentes bromuro se reemplazan por iones iodo^[8].

3.3.3.2 Propiedades luminiscentes.

Es conocido que compuestos basados en haluros de Cu(I) han mostrado interesantes propiedades luminiscentes, incluso a temperatura ambiente, presentando emisiones que son estrechamente dependientes de la estructura y del entorno del metal, estando favorecidas por la presencia de interacciones cuprofilicas cobre(I)-cobre(I)^[276].

Las propiedades ópticas de los compuestos **18**, **19**, **21** y **22** se han investigado en estado sólido debido a la insolubilidad de los mismos (el compuesto **20** se obtiene en muy bajo rendimiento por lo que no ha sido posible estudiar sus propiedades luminiscentes). A temperatura ambiente y excitando las muestras con una $\lambda=420 \text{ nm}$, se produce una intensa emisión roja con varios picos (figura 3.3.17). En la tabla 3.3.6 se muestran los valores de los máximos de emisión.

La asignación de los máximos a transiciones centradas en el ligando se puede excluir debido a que los espectros de emisión de los ligandos libres pymSH y pym₂S₂, a temperatura ambiente, muestran una banda de alta energía alrededor de 350-550 y 460-550 nm, respectivamente.

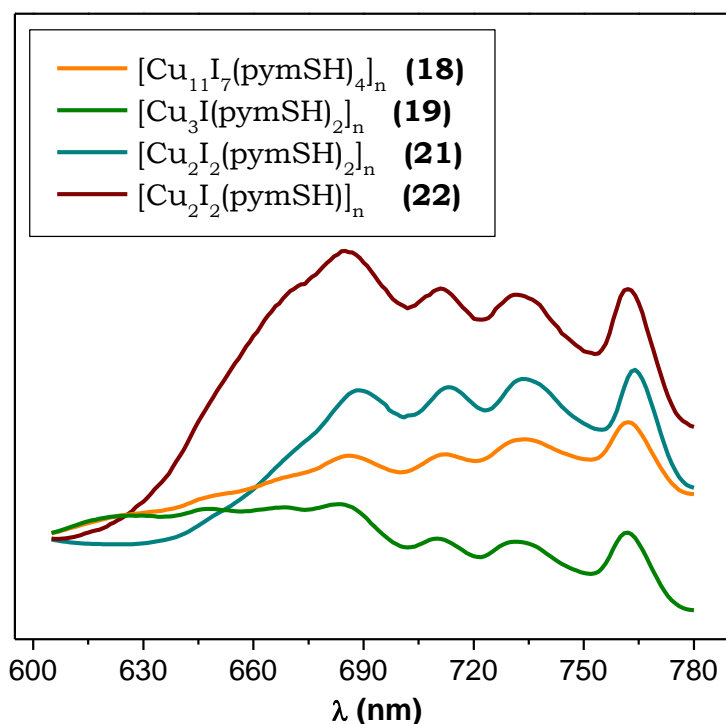


Figura 3.3.17. Espectros de luminiscencia normalizados de los compuestos **18**, **19**, **21** y **22**, a temperatura ambiente y excitando con una $\lambda=420$ nm.

De acuerdo con las propiedades fotoluminiscentes de otros compuestos tipo clúster Cu(I)/halógeno/tiolato, estas emisiones de baja energía en los compuestos **18**, **19**, **21** y **22** podrían asignarse a una combinación de transiciones de transferencia de carga ioduro-metal y/o metal-ioduro y a transiciones centradas en los clústeres metálicos [MCC, dCu \rightarrow (s,p)Cu]^[167, 194, 196-199].

La existencia de estas últimas contribuciones se podría sustentar en base a las cortas distancias Cu-Cu, que presentan los compuestos, la mayoría de ellas menores del doble del radio de Van der Waals del átomo de cobre (menores de 2.8 Å), en concordancia con otros resultados previamente publicados para clústeres tipo Cu_xI_x ^[277-278]. La importancia de las interacciones cuprofilicas en las propiedades luminiscentes, se ha puesto de manifiesto en compuestos como $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Et}_4\text{en})_2]$ (Et₄en= tetraetilendiamina), donde la distancia Cu-Cu es sustancialmente mayor que 2.8 Å y no presenta luminiscencia^[199]. Esto indica que las distancias entre los centros metálicos juegan un papel importante en la fotoluminiscencia de complejos de Cu(I).

Los compuestos **18**, **19**, **21** y **22** muestran un espectro de emisión muy similar, sugiriendo que las transiciones están localizadas en los clúster Cu_nI_m y son esencialmente independientes del ligando.

	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 18	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 19	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 21	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 22
λ_1	626	624	689	672
λ_2	652	648	713	685
λ_3	670	668	734	711
λ_4	686	683	764	732
λ_5	712	710		762
λ_6	734	731		
λ_7	762	762		

Tabla 3.3.6. Valores de los máximos de emisión de los compuestos **18**, **19**, **21** y **22**.

Todos presentan emisiones de baja energía aproximadamente a 760 nm, poco frecuente en este tipo de compuestos ya que suelen emitir en la zona del azul l^[7], como ya se ha comentado. Esto representaría una de las emisiones de menor energía en complejos luminiscentes de metales de transición con configuración d¹⁰, aunque recientemente se han descrito algunos ejemplos de compuestos polinucleares de Cu(I) y ligandos organoazufrados mostrando luminiscencia cercana al infrarrojo próximo^[167, 279].

Los resultados obtenidos muestran que, aunque la formación de sólidos cristalinos a partir del CuI está muy limitada dada la cinética rápida con la que se forman y la insolubilidad que presentan y siendo limitado el número de polímeros de coordinación descritos en la bibliografía, haciendo uso de métodos de síntesis solvotermales hemos conseguido preparar una variedad de polímeros de coordinación con diferentes estructuras y propiedades conductoras y luminiscentes. Merece destacarse las propiedades del compuesto **19**, que presenta un valor alto de conductividad eléctrica y una fuerte emisión luminiscente roja

3.4. Reacciones entre sales voluminosas de cobre y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.

3.4.1. Introducción

Como ya hemos mencionado, la obtención de polímeros de coordinación con distancias cortas Cu...Cu puede favorecer las propiedades ópticas y eléctricas de los compuestos.

Una posible estrategia para la síntesis de nuevos polímeros de coordinación con estas características, podría ser utilizar sales voluminosas con aniones que tengan poca tendencia a coordinarse a los centros metálicos. La ausencia de halógenos (ligandos pequeños y fácilmente coordinantes) suele facilitar la formación de estructuras tipo ...M-L-M-L-M-L... donde el transporte electrónico tenderá a producirse a través del metal y del ligando y cuyas características seleccionadas le pueden conferir interesantes propiedades electrónicas.

En la bibliografía encontramos algunos ejemplos donde, partiendo de sales voluminosas de metales de transición y ligandos organoazufrados, se obtienen polímeros de coordinación con un comportamiento semiconductor^[8]. Es el caso del polímero 2D $[Ag(C_5H_4NS)]_n$, sintetizado por Su *et al.*^[136] a partir de la sal $AgBF_4$ y el ligando 2-mercaptopirimidina (pySH) en DMF y donde el valor de la conductividad eléctrica, medido en pastilla y a temperatura ambiente es de $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Otro ejemplo a destacar es el polímero $[Ni_2(pymSH)_4]_n$, formado a partir de $Ni(OAc)_2$ y 2-mercaptopirimidina en DMF bajo condiciones solvotermales y cuyo valor de conductividad, medido en pastillas y a temperatura ambiente, es de $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm^[143].

Por tanto, siguiendo esta estrategia, llevamos a cabo distintas reacciones utilizando los ligandos seleccionados (pymSH y pym₂S₂) con distintas sales voluminosas de cobre utilizando las vías de síntesis de difusión y solvotermales.

3.4.2 Síntesis y reactividad

Al hacer combinar las sales de CuY_2 ($\text{Y}=\text{NO}_3$, OAc , BF_4 , ClO_4) con el ligando pym_2S_2 , observamos, en diversas condiciones (difusión, solvotermal y solvotermal asistida por microondas) y utilizando distintos disolventes (CH_3CN , $\text{DMF}:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1)), que no se produce reacción, obteniéndose en todos los casos los productos de partida. Una explicación podría ser que dada la poca tendencia coordinante de los aniones empleados y que el ligando organoazufrado es demasiado voluminoso, el átomo de cobre no puede alcanzar un entorno de coordinación adecuado para su estabilidad.

Es interesante señalar la influencia del contraión sobre la reactividad, ya que no se produce, como en casos anteriores, rupturas de los enlaces S-S y $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-S}$ en el ligando incluso bajo condiciones solvotermales enérgicas ($90^\circ\text{C}/20\text{h}$). Sin embargo, estos resultados no son extrapolables a todos los sistemas ya que podemos encontrar en la bibliografía la reacción solvotermal asistida por microondas llevada a cabo con $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ y un ligando relacionable como el 2,2'-dipiridildisulfuro donde sí se produce la ruptura de enlaces C-S y S-S dando lugar a la obtención del compuesto $[\text{Cu}_9(\text{C}_5\text{H}_5\text{NS})_8(\text{SH})_8]_n(\text{BF}_4)^{[40]}$. Aquí se muestra la gran dificultad a la hora de intentar generalizar procesos para así facilitar un diseño controlado.

Aunque las reacciones llevadas a cabo con el ligando pym_2S_2 no han conducido a la formación de ningún compuesto, cuando empleamos el ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH), menos voluminoso que el pym_2S_2 , obtenemos distintos polímeros de coordinación. Así, al hacer reaccionar el ligando pymSH con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ utilizando la misma variedad de disolventes (CH_3CN , $\text{DMF}:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) y $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1)) y condiciones (difusión, solvotermal y solvotermal-microondas), obtenemos en todos los casos el polímero $[\text{Cu}_3(\text{pymt}_3)]_n$ (**P2**)^[167] (figura 3.4.1).

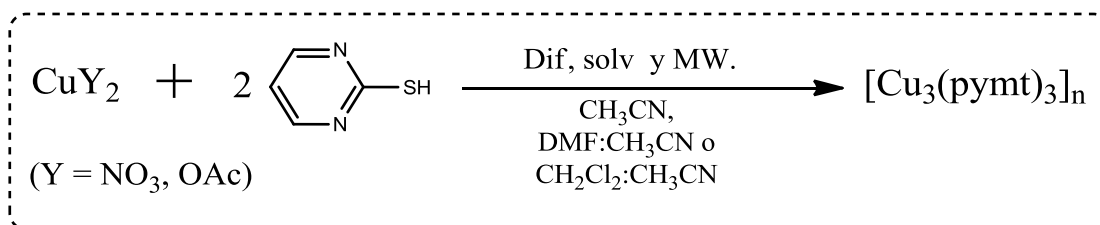


Figura 3.4.1. Representación esquemática de las reacciones entre CuY_2 ($\text{Y}=\text{NO}_3$, OAc) y pymSH .

Se llega a los mismos resultados si se parte de las sales $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ y $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ en la mezcla de disolventes $\text{DMF}:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1).

Sin embargo, si las reacciones (difusión, solvotermal y solvotermal-microondas) se llevan a cabo en la mezcla de disolventes $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1), se obtienen sólidos cristalinos naranjas que se corresponden con los polímeros 1D de fórmulas $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu_2\text{-pymSH})(\text{pymSH})_2]_n(\text{BF}_4)$ (**23**) y $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu_2\text{-pymSH})(\text{pymSH})_2]_n(\text{ClO}_4)$ (**24**), respectivamente. De nuevo se pone de manifiesto el efecto del disolvente sobre la formación de los productos de reacción (figura 3.4.2).

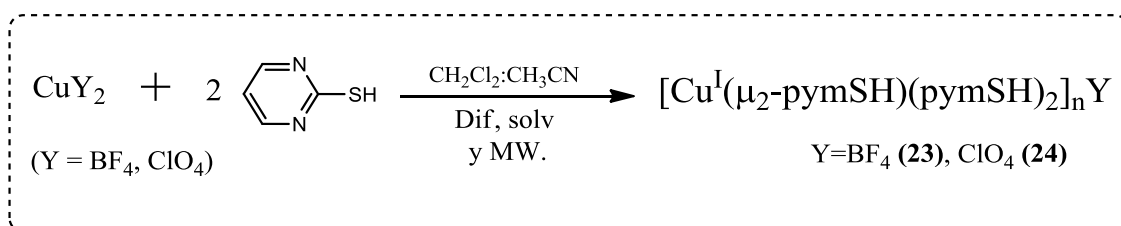


Figura 3.4.2. Síntesis de los compuestos **23** y **24**.

Si se comparan las vías de síntesis empleadas sobre los resultados obtenidos, observamos que aunque los productos formados son los mismos en los tres casos, la síntesis solvotermal asistida por microondas representa una clara ventaja sobre la síntesis solvotermal convencional, ya que reduce el volumen de disolvente utilizado y los tiempos de reacción, además de aumentar el rendimiento de los productos (tabla 3.4.1).

Métodos	Volumen de disolventes (mL)	Condiciones de síntesis	Rendimiento de los compuestos (%)	
			23	24
Solvotermal	20	90°C/20h	33	40
Solvotermal asistido por microondas	14	90°C/9h	40	45

Tabla 3.4.1. Estudio comparativo entre los métodos de síntesis solvotermal y solvotermal asistido por microondas. Incluir difusión.

El análisis estructural por difracción de rayos-X sobre monocristal de los compuestos **23** y **24**, con fórmula $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-pymSH})(\text{pymSH})_2]_n\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , respectivamente), ha revelado que son isoestructurales. Ambos consisten en cadenas monodimensionales de Cu(I) en zig-zag cargadas positivamente, que se compensan con la presencia de los contraiones BF_4^- (**23**) y ClO_4^- (**24**).

Existe un solo centro metálico cristalográficamente independiente coordinado a cuatro diferentes ligandos neutros de pymSH, dos de ellos actuando como doble puente y los otros dos como terminales. El entorno de coordinación es CuS_4 y la geometría tetraédrica (figura 3.4.3). Según una revisión realizada en la base de datos de CSD, estos modos de coordinación del ligando pymSH son los más frecuentes.

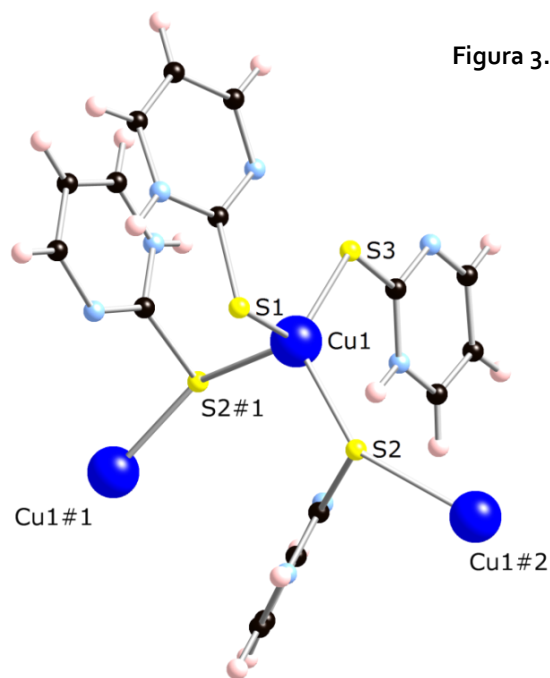


Figura 3.4.3. Entorno de coordinación del centro metálico en la estructura de los compuestos **23** y **24**.

En la tabla 3.4.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados.

	23	24
Cu(1)-S(3)	2.2735(8)	2.2786(11)
Cu(1)-S(1)	2.2998(9)	2.2949(12)
Cu(1)-S(2)#1	2.3208(8)	2.3235(11)
Cu(1)-S(2)	2.4963(8)	2.5004(12)
S(3)-Cu(1)-S(1)	117.16(3)	117.29(5)
S(3)-Cu(1)-S(2)#1	122.52(3)	122.54(5)
S(3)-Cu(1)-S(2)	100.78(3)	100.73(4)
S(1)-Cu(1)-S(2)	107.25(3)	107.55(4)

Tabla 3.4.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **23** y **24**.

Código de simetría: #1 $-x,y+1/2,-z+1/2$ #2 $-x,y-1/2,-z+1/2$

La repetición de esta unidad metálica (figura 3.4.3) se extiende, vía enlaces Cu-S-Cu de unidades adyacentes, en una cadena en zig-zag, a lo largo del eje cristalográfico *b* (figura 3.4.4) y cristaliza en el grupo espacial *Pbca* del sistema cristalino ortorrómbico.

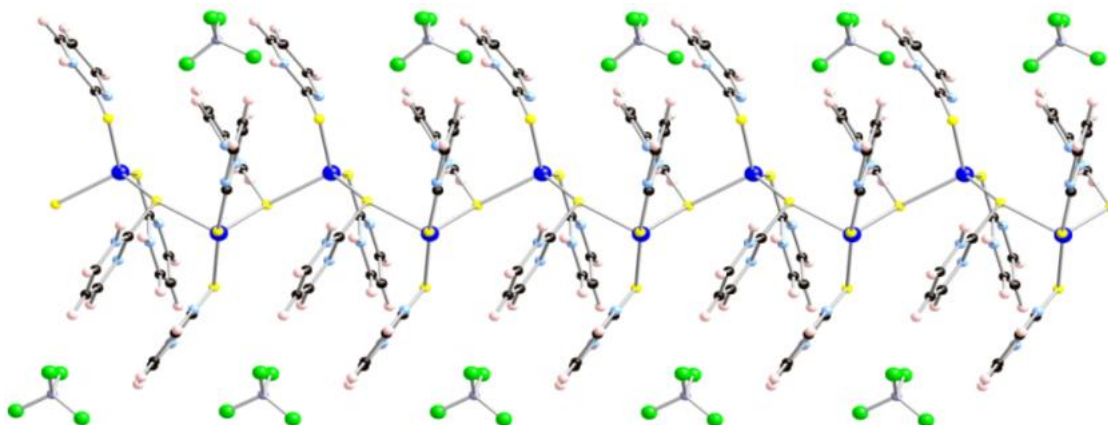


Figura 3.4.4. Cadena 1D de los compuestos **23** y **24**.

Existen débiles interacciones paralelas π - π entre anillos de pirimidina de cadenas adyacentes, con una distancia interplanar de 3.572 Å y un desplazamiento lateral de 1.106 Å, lo que da lugar a capas a lo largo del eje cristalográfico *a* por apilamiento de las cadenas. Entre estas capas se sitúan los aniones BF₄⁻ (**23**) o ClO₄⁻ (**24**), que interactúan con los anillos de pirimidina a través de enlaces de hidrógeno C-H...F dando lugar a la estructura 3D del cristal (figura 3.4.5).

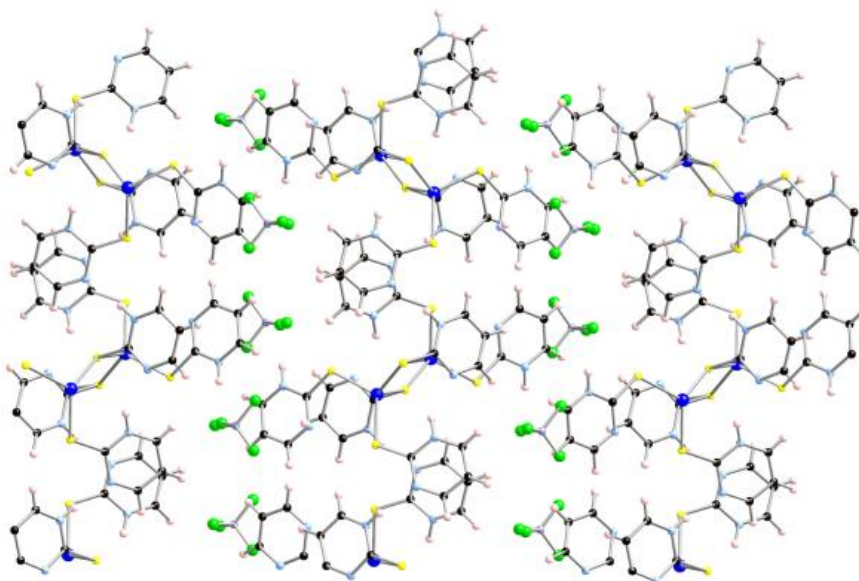


Figura 3.4.5. Estructura 3D de los cristales de los compuestos **23** y **24**.

3.4.3. Propiedades físicas.

En base a las estructuras que adoptan estos polímeros, podemos sugerir que estos compuestos podrían presentar propiedades ópticas y eléctricas, ya que están formados por una cadena monodimensional que crece a través de enlaces de coordinación Cu-S-Cu que, como ya se ha mencionado, parecen favorecen dichas propiedades.

3.4.3.1. Propiedades ópticas.

Las propiedades luminiscentes de los compuestos **23** y **24** se han investigado en estado sólido y a temperatura ambiente. La excitación de las muestras a $\lambda=400$ nm produce una intensa emisión desde 450 a 700 nm (figura 3.4.6), con siete máximos de emisión que se recogen en la tabla 3.4.3.

De acuerdo con las propiedades luminiscentes del ligando libre pymSH ($\lambda_{\text{max}}=488$ nm) y de otros compuestos de CuI-tiolato^[194, 196], estas emisiones se asignan, de forma tentativa, como originada desde estados tripletes de transferencia de carga ligando-metal y/o transferencia de carga metal-ligando. No existe interacción Cu-Cu, por lo que las transiciones centradas en el metal quedan descartadas.

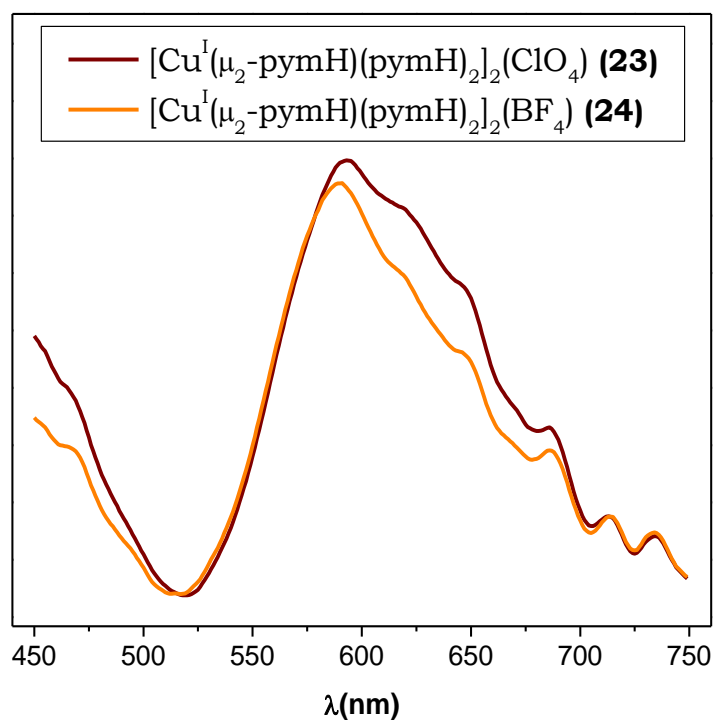


Figura 3.4.6. Espectros de luminiscencia de los compuestos **23** y **24**.

La superposición de los espectros de emisión de los compuestos **23** y **24** (figura 3.4.6) muestra las similitudes en las propiedades ópticas de los mismos, lo que se corresponde con los datos estructurales.

	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 23	$\lambda_{\max}^{\text{emi}}(\text{nm})$ 24
λ_1	467	467
λ_2	590	593
λ_3	617	619
λ_4	647	648
λ_5	687	686
λ_6	714	713
λ_7	733	734

Tabla 3.4.3. Valores de los máximos de emisión de los compuestos **23** y **24**

3.4.3.2. Propiedades eléctricas.

La analogía observada en las propiedades ópticas no se ha podido confirmar en el comportamiento de sus propiedades eléctricas a través del estudio de la conductividad (σ) ya que la gran fragilidad de los cristales en el compuesto **24** ha impedido su evaluación.

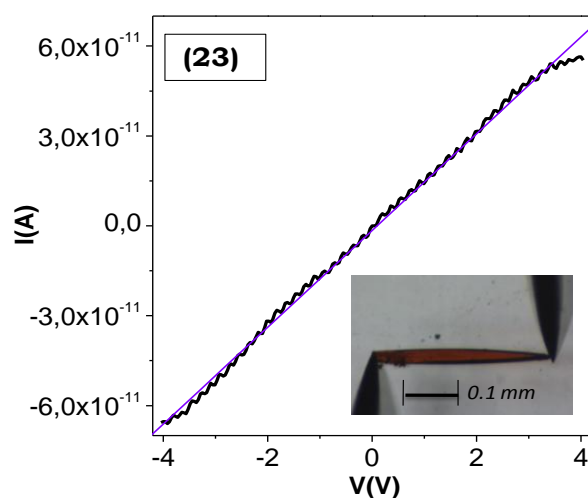


Figura 3.4.7. Gráfica I-V del compuesto **23**.

Se ha medido la conductividad del compuesto **23**, inicialmente a temperatura ambiente y utilizando dos contactos con puntas metálicas obteniéndose la gráfica I-V de la figura 3.4.7 y un valor de conductividad en el rango de 10^{-5} - 10^{-6} S/cm y, posteriormente a temperatura variable utilizando el sistema PPMS con dos contactos con tintura de grafito.

En ambos casos se ha empleado el método de dos contactos debido a las pequeñas dimensiones de los cristales. Con el estudio a temperatura variable, obtenemos un valor de conductividad a temperatura ambiente de $3.6 \cdot 10^{-4}$ S/cm, que disminuye al disminuir la temperatura lo que se corresponde con el comportamiento de un semiconductor (figura 3.4.8). El valor de la energía de activación que se obtiene en el rango de 200-300K es de 28.2 meV.

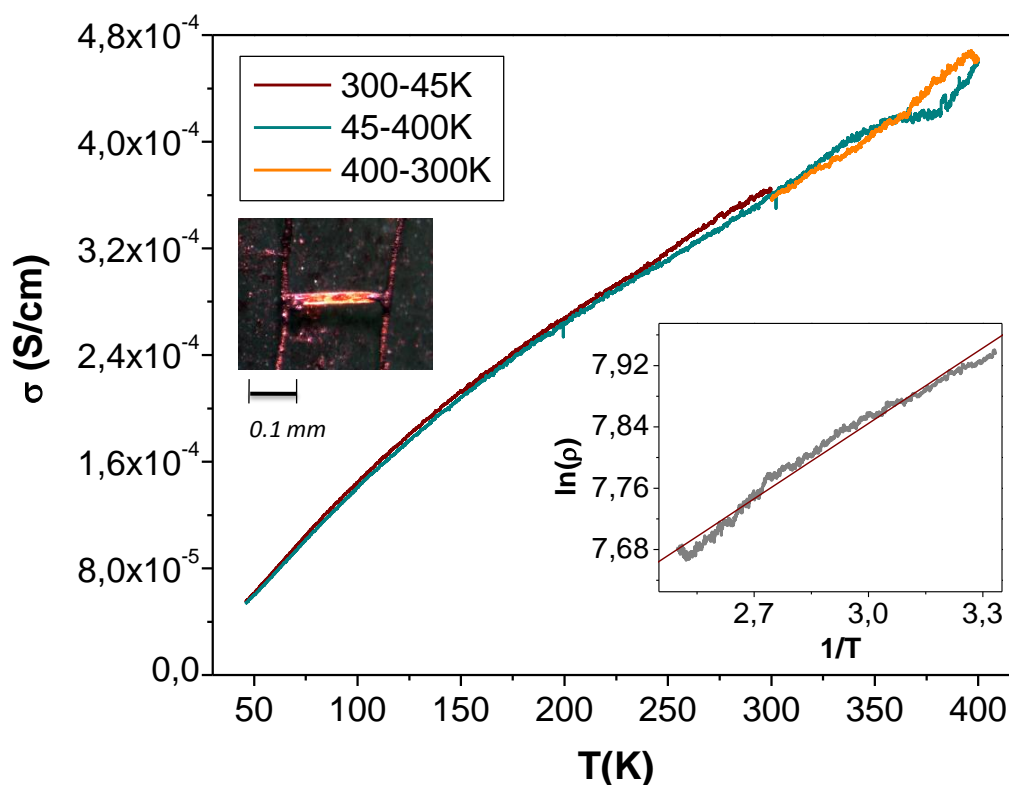


Figura 3.4.8. Dependencia térmica de la conductividad eléctrica del compuesto **23**. De forma insertada, se muestra la gráfica $1000/T$ vs. $\ln(\rho)$ en el rango de 200-300K y una fotografía de un cristal del compuesto **23** contactado con grafito a dos hilos de platino.

El valor de conductividad del compuesto **23** se encuentran dentro del rango descrito para compuestos de coordinación similares con propiedades eléctricas^[8].

3.4.3.3. Estabilidad térmica.

Como hemos visto, los compuestos **23** y **24** presentan interesantes propiedades físicas, lo que podría dar lugar a posibles aplicaciones en dispositivos ópticos y/o electrónicos. Para ello, un aspecto importante es conocer su estabilidad térmica.

En la figura 3.4.9 se muestran las gráficas obtenidas por termogravimetría de dichos compuestos; se observa como ambos son estables hasta una temperatura aproximada de 150°C, a partir de la cual, las muestras comienzan a degradarse.

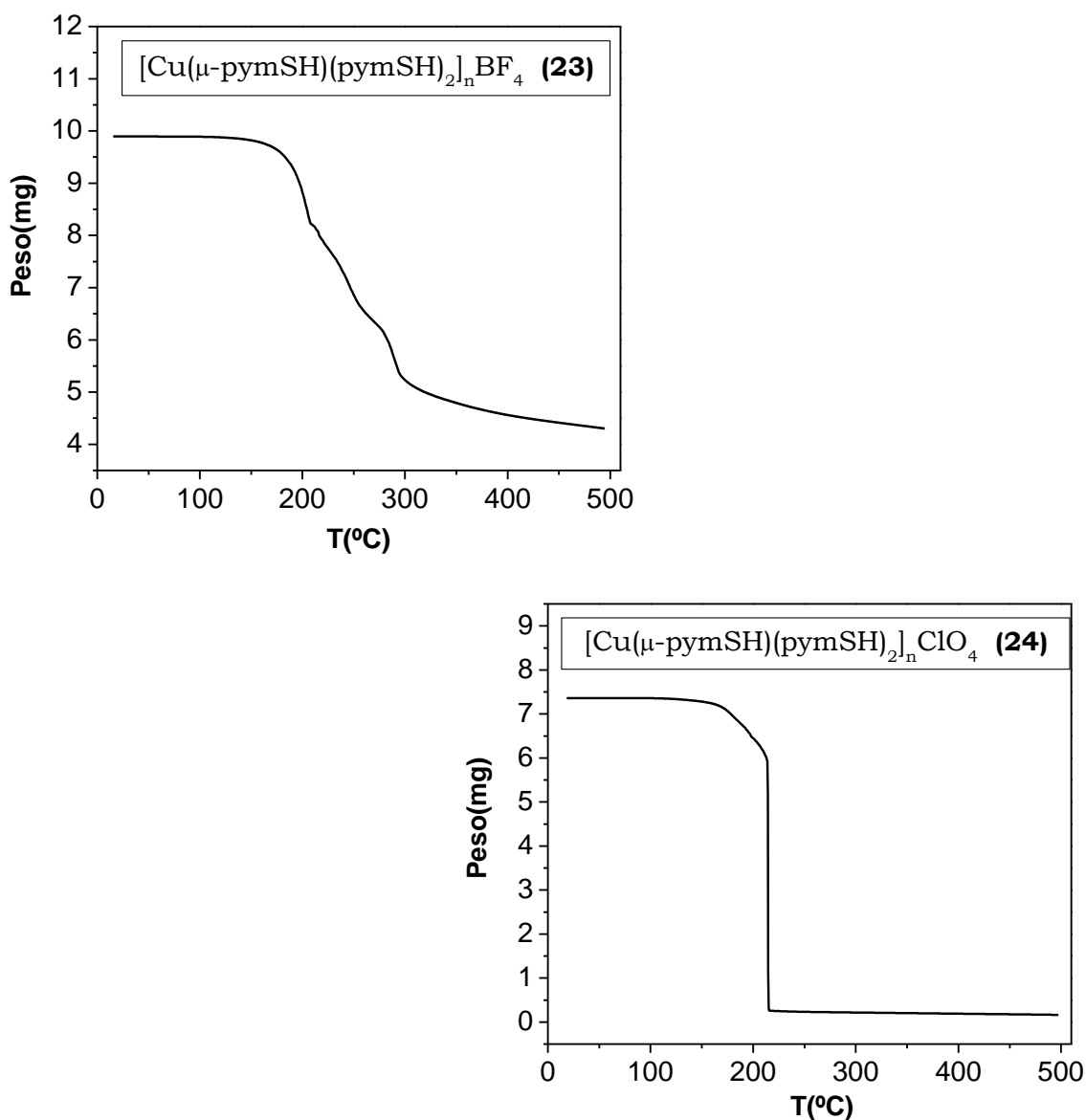


Figura 3.4.9. Termogravimetría de los compuestos **23** y **24**.

Se puede concluir como haciendo uso de sales de cobre con aniones voluminosos y con poca tendencia a coordinarse y bajo diferentes condiciones de reacción (difusión, técnicas solvotermales y solvotermales asistidas por microondas, disolventes distintos), se obtienen en todos los casos dos polímeros de coordinación isoestructurales, **23** y **24**, en cuya estructura los átomos metálicos están puenteados solamente través de los átomos de azufre del ligando 2-mercaptopirimidina pymSH, y que presentan interesantes propiedades ópticas y eléctricas.

Además hemos puesto de manifiesto las ventajas de utilizar el método solvotermal asistido por microondas frente a la síntesis solvotermal clásica, lo que resulta muy interesante desde el punto de vista de lo que se conoce como “química verde.”

3.5. Reacciones entre NiX₂ (X = Cl, Br) y los ligandos 2-mercaptopirimidina y 2,2'-dipirimidindisulfuro.

3.5.1. Introducción

En las secciones anteriores hemos realizado un estudio comparativo de la reactividad de los ligandos organoazufrados pymSH y pym₂S₂ con distintas sales de cobre (CuCl₂, CuBr₂, CuI, Cu(BF₄)₂ y Cu(ClO₄)₂) y utilizando distintas vías de síntesis (difusión, térmicas, solvotermal y solvotermal asistida por microondas) con el objetivo de obtener nuevos polímeros de coordinación con buenas propiedades eléctricas, ópticas y/o magnéticas y evaluar la influencia de las condiciones de síntesis sobre los productos de reacción. Los resultados obtenidos nos han permitido preparar una gran variedad estructural de polímeros de coordinación, con diferentes dimensionalidades y propiedades multifuncionales, destacando los buenos valores de conductividad, poco frecuente para este tipo de compuestos, y propiedades luminiscentes con emisiones, en muchos casos, cercana al infrarrojo próximo, poco reportadas en la bibliografía para compuestos de metales de transición con configuración d¹⁰. Prosiguiendo con esta búsqueda, comenzamos una breve introducción a la química de coordinación supramolecular del níquel. La elección de este metal está basada en su limitado campo de estudio y en la tendencia que también tiene a formar, con ligandos organoazufrados, cadenas puenteadas por los átomos de azufre. Ésto facilitaría, como ya hemos comentado, el transporte de electrones y por tanto la conductividad eléctrica.

Como polímeros de coordinación de níquel con propiedades eléctricas, son destacables el polímero 1D [Ni₂(C₄N₂H₃S)₄], obtenido a partir de Ni(OAc)₂ y el ligando pymSH, mediante síntesis solvotermal, con un valor de conductividad, a temperatura ambiente y medido en pastillas, de 5·10⁻³ S/cm^[143], los polímeros también 1D [Ni(chxn)₂][Ni(chxn)₂X₂]Y₄ (X = Cl, Br y (Cl/Br); Y = Cl⁻, Br⁻, (Cl/Br), NO₃⁻, BF₄⁻ y ClO₄⁻; chxn = 1R,2R-diaminociclohexano) con unos valores de conductividad, medidos por el método de cuatro contactos, entre 10⁻⁴ y 10⁻⁶ S/cm^[183] o el más reciente [Ni(S,S-bn)₂Br]Br₂ (S,S-bn= 2S,3S-diaminobutano) con un valor de conductividad a temperatura ambiente, medido también por el método de cuatro contactos, de 10⁻¹ S/cm^[280].

Además, dado que el níquel(II), en sus modos de coordinación cuatro (geometría tetraédrica) y seis (geometría octaédrica), presenta propiedades

magnéticas, permitirá preparar polímeros de coordinación que aúnen propiedades funcionales eléctricas y magnéticas, lo que los hace de gran interés en el campo de la electrónica molecular.

Con esta perspectivas, hemos iniciado un estudio de reactividad entre las sales $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NiBr_2 con los ligandos pymSH y pym_2S_2 , utilizando las técnicas de difusión y síntesis solvotermal.

3.5.2. Síntesis y reactividad

Al hacer reaccionar el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con los ligandos 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym_2S_2), en condiciones de difusión y $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) como mezcla de disolventes, se obtiene, en ambos casos, un sólido amarillo que se identifica como el monómero $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{pymSH})_2]$ (**25**). Si se llevan a cabo las mismas reacciones con la sal de NiBr_2 obtenemos, con ambos ligandos, un sólido amarillo que se corresponde con el compuesto $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{pymSH})_2]$ (**26**) (figura 3.5.1).

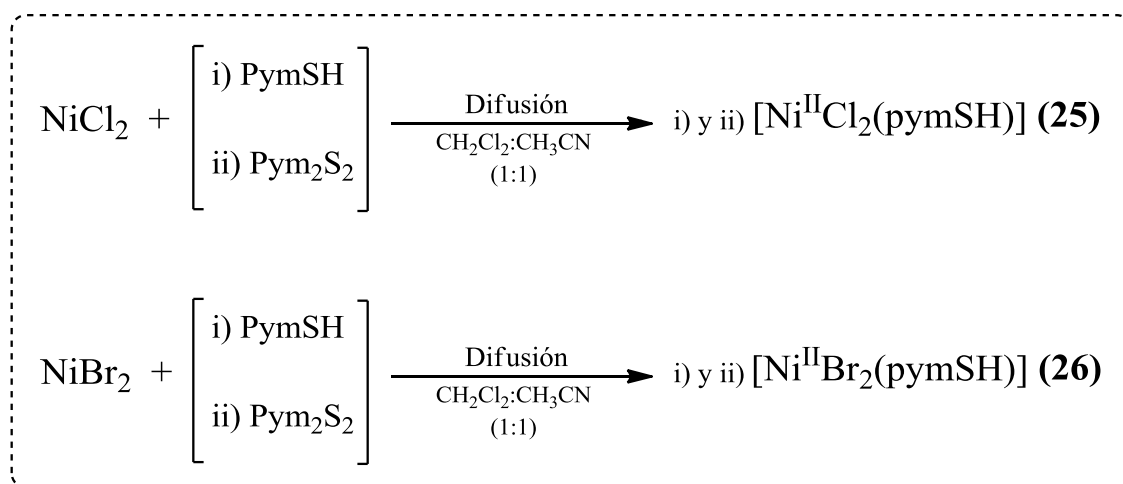


Figura 3.5.1. Síntesis de los compuestos **25** y **26**.

Los compuestos **25** y **26** son isoestructurales. Consisten en complejos neutros $[\text{Ni}(\text{pymSH})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , respectivamente), en los cuales el centro metálico $\text{Ni}(\text{II})$ está coordinado a dos ligandos pymSH a través de uno de los átomos de nitrógeno y del átomo de azufre y a dos iones halogenuros terminales en disposición *cis* (figura 3.5.2). De este modo se completa el índice de coordinación seis, adquiriendo una geometría octaédrica distorsionada, posiblemente causada por la tensión del anillo de cuatro miembros que se forma entre el metal y el ligando pymSH .

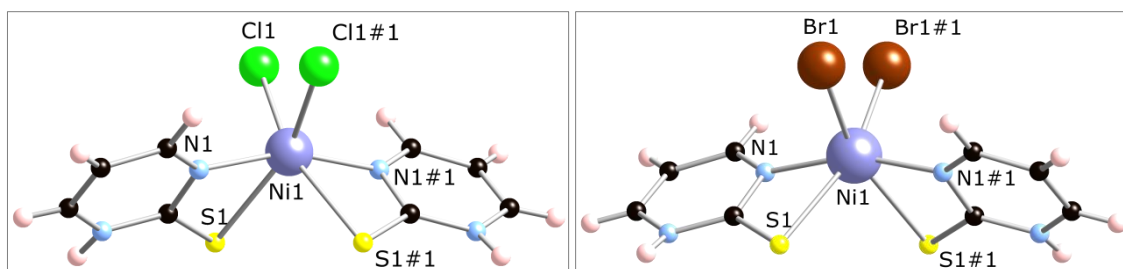


Figura 3.5.2. Estructura monómera de los compuestos **25**(izquierda) y **26**(derecha).

En la tabla 3.5.1 se muestran las distancias y ángulos de enlace seleccionados:

25		26	
Ni(1)-N(1)	2.023(2)	Ni(1)-N(1)	2.031(3)
Ni(1)-Cl(1)	2.4005(6)	Br(1)-Ni(1)	2.5536(7)
Ni(1)-S(1)	2.6005(6)	Ni(1)-S(1)	2.5891(11)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)#1	91.86(6)	N(1)-Ni(1)-Br(1)#1	91.19(9)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	101.88(5)	N(1)-Ni(1)-Br(1)	101.91(9)
N(1)-Ni(1)-S(1)	66.71(6)	N(1)-Ni(1)-S(1)	67.04(9)
Cl(1)-Ni(1)-S(1)	91.383(17)	Br(1)-Ni(1)-S(1)	91.68(2)

Tabla 3.5.1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **25** y **26**.

Las estructuras 3D de los cristales están gobernadas por la presencia de enlaces de hidrógeno N-H \cdots X (X= Cl, Br) y por interacciones π - π entre anillos de pirimidina de moléculas adyacentes (distancia interplanar *ca.* 3.193 Å y desplazamiento lateral *ca.* 1.99 Å) (figura 3.5.3).

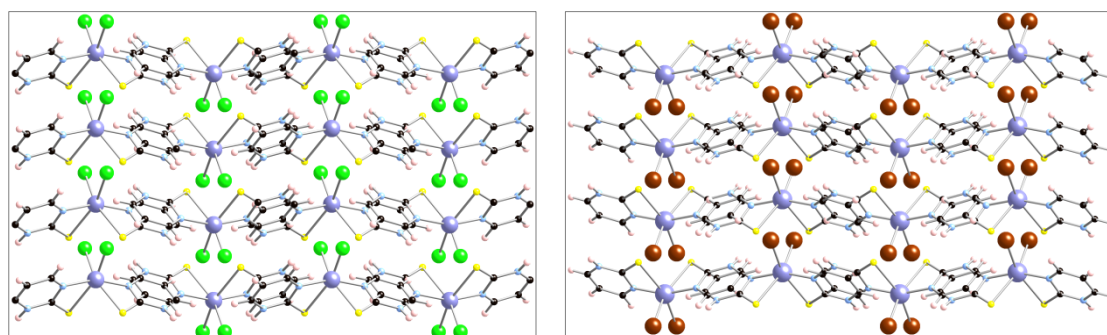


Figura 3.5.3. Estructura en estado sólido de los compuestos **25**(izquierda) y **26**(derecha) en la que se muestra el empaquetamiento.

La obtención de los compuestos **25** y **26** a partir del ligando 2,2-dipirimidindisulfuro implica la ruptura de los enlaces S-S. Es la primera vez que nosotros detectamos ruptura de enlaces de ligandos organoazufrados bajo condiciones suaves de síntesis. Sin embargo es posible encontrar ejemplos en la bibliografía, como el trabajo de Carballo *et al.* dónde sintetizan cinco polímeros de coordinación de cobre utilizando condiciones suaves de síntesis y el ligando 4,4'-dipiridildisulfuro y donde detectan la ruptura del enlace S-S del ligando y su posterior oxidación para formar el ión 4-piridilsulfonato^[281].

Para su posible comparación llevamos a cabo las mismas reacciones bajo condiciones solvotermales (90°C/20h). Así, al hacer reaccionar el NiCl₂·6H₂O con el ligando 2-mercaptopirimidina (pymSH), en condiciones solvotermales y CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1) como disolvente, se obtiene en el reactor el compuesto **25** y de la disolución, al cabo de dos semanas refrigerada a 4°C, se obtienen cristales azules del monómero [Ni^{II}(H₂O)₃Cl(pym₂S)]Cl (**27**), cuya estructura presenta el nuevo ligando, generado *in situ*, pirimidinsulfuro (pym₂S) (figura 3.5.2).

La reacción análoga con el NiBr₂, también conduce en el reactor a la formación del compuesto **26**. Sin embargo, en este caso no se detecta de la disolución un compuesto isoestructural al **27** pero con iones bromuro, lo que supone una nueva manifestación de la influencia del haluro en la formación de los productos (figura 3.5.4).

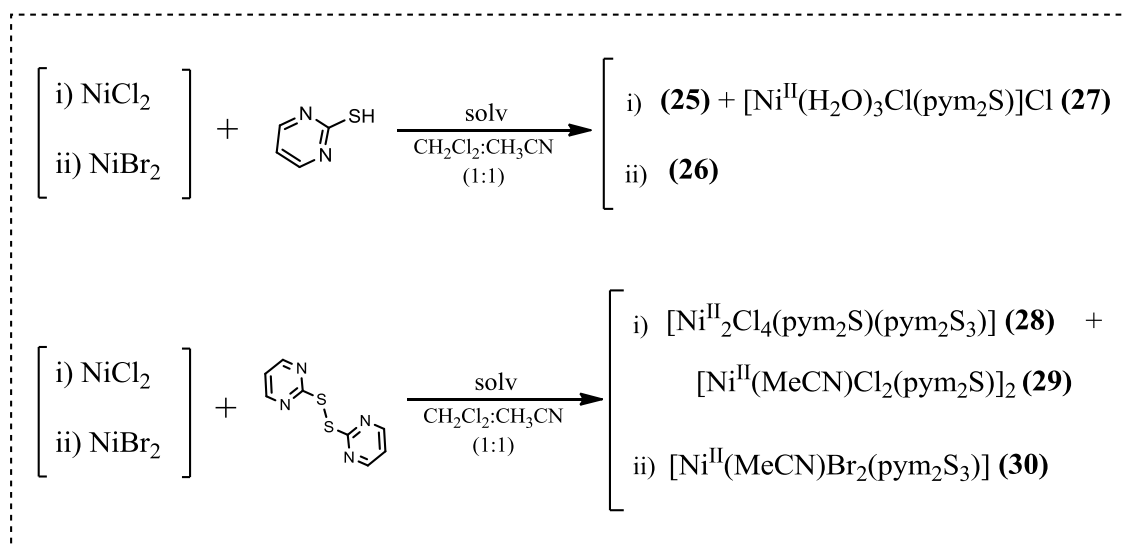


Figura 3.5.4. Esquema de las reacciones de síntesis solvotermales de los compuestos 25-30.

La estructura del compuesto **27** consiste en un complejo catiónico $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pym}_2\text{S})(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^+$ que cristaliza junto a iones cloruro intercalados entre ellos (figura 3.5.5). El centro metálico está coordinado a tres moléculas de agua a través del oxígeno, a dos átomos de nitrógeno del ligando dipirimidinsulfuro (pym_2S) y a un anión cloruro, completándose el entorno de coordinación $\text{NiN}_2\text{O}_3\text{Cl}$. La geometría resultante es octaédrica. Las distancias de enlace al centro metálico son: Ni-O1 2.04(6), Ni-O2 2.069(6), Ni-O3 2.054(5), Ni-N1 2.076(7), Ni-N3 2.081(7) y Ni-Cl1 2.399(2) Å. El ligando pym_2S tiene una conformación no planar con un ángulo de desviación respecto al plano de 36.792° y adopta el modo de coordinación $\mu_2\text{-N,N'}$.

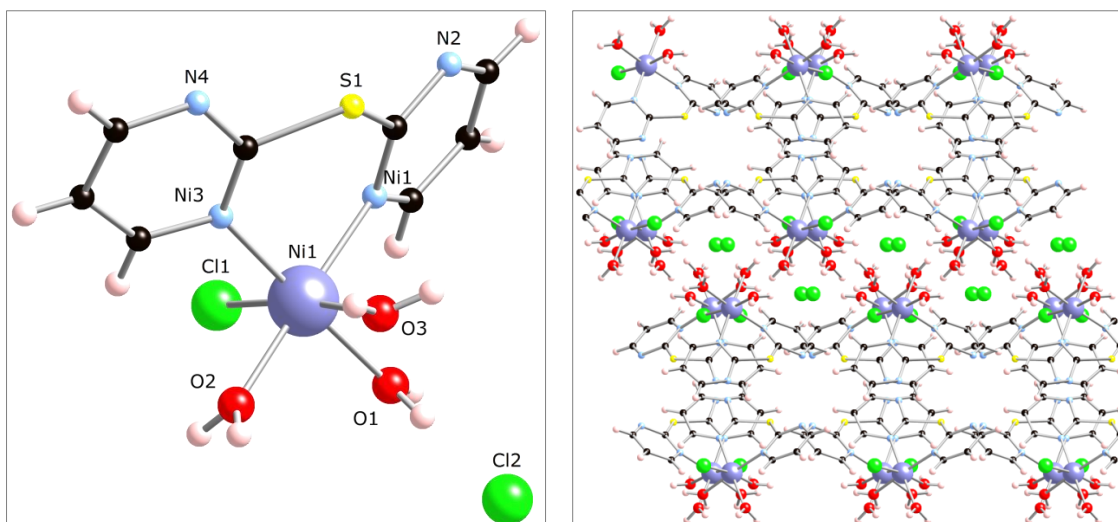


Figura 3.5.5. Estructura del compuesto **27** (izquierda) y su empaquetamiento (derecha).

La disposición 3D de la estructura cristalina está gobernada por débiles interacciones $\pi\text{-}\pi$ entre anillos de pirimidina de moléculas adyacentes y enlaces de hidrógeno $\text{O-H}\cdots\text{Cl}$ entre las moléculas de agua y los iones cloruro, tanto al coordinado como al ión libre, con unas distancias de enlace aproximadas de 3.587 y 3.290 Å, respectivamente (figura 3.5.5).

Es la primera vez que, partiendo del ligando pymSH , obtenemos un compuesto con el ligando 2,2-pirimidinsulfuro (pym_2S) generado *in situ*. Sin embargo no es excepcional ya que, en reacciones anteriores, hemos comprobado cómo, partiendo de estos reactivos orgánicos y mediante técnicas solvotermiales, generamos nuevos ligandos como el 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**) (presente en los compuestos **7** y **13**) y el 2,2'-pirimidintrisulfuro (pym_2S_3 , presente en los compuestos **8**, **11** y **20**), por recombinación de especies intermedias que se forman por rupturas y formación de enlaces.

El compuesto **27** es uno de los primeros compuestos de coordinación formados por el ligando 2,2'-pirimidinsulfuro (pym₂S) y el primero que presenta este modo de coordinación. Según los datos recogidos de la bibliografía, los únicos compuestos de coordinación que presentan dicho ligando son cinco polímeros de coordinación, recientemente publicados^[282], basados en plata y el ligando 2,2'-pirimidinsulfuro previamente sintetizado, cuya conformación es no planar, orientación ortogonal y modo de coordinación tridentado tipo $\mu_3\text{-N,N',N''}$. En la síntesis del compuesto **27**, el ligando se genera *in situ* y presenta una conformación y un modo de coordinación distinto. Si bien no conocemos con precisión como influyen las condiciones de reacción sobre los productos finales, parece que los iones halogenuro pueden tener un papel importante. Se han descrito en la bibliografía ejemplos de reactividad similar donde, mediante reacciones catalizadas por cobre, un reactivo aromático halogenado (Ar-X) en presencia de un grupo azufrado (S-) da lugar al compuesto monosulfurado Ar-S-Ar^[283].

Por otro lado y continuando con el estudio, al hacer reaccionar NiCl₂·6H₂O con pym₂S₂, en condiciones solvotermales (de forma análoga a las reacciones llevadas a cabo con pymSH) se obtienen cristales verdes que se caracterizan como el dímero [Ni^{II}₂Cl₄(pym₂S)(pym₂S₃)] (**28**), y de la disolución, al cabo de dos semanas a 4°C, se obtienen cristales verdes-azulados del dímero [Ni^{II}(MeCN)Cl₂(pym₂S)]₂ (**29**) (figura 3.5.4).

El análisis estructural del compuesto **28** muestra una estructura formada por entidades diméricas asimétricas [(pym₂S)ClNi(μ-Cl)₃Ni(pym₂S₃)] donde existen dos centros metálicos cristalográficamente independientes (figura 3.5.6). El primero de ellos está coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligando pym₂S generado *in situ*, a tres iones cloruro puente y a un átomo de cloro terminal, completando el entorno de coordinación NiN₂Cl₄ conformando la geometría octaédrica del metal. De forma similar al compuesto **27**, el ligando pym₂S tiene una conformación no planar con un ángulo de desviación respecto al plano de 35.517° y adopta el mismo modo de coordinación $\mu_2\text{-N,N'}$.

El segundo centro metálico consiste en un átomo de Ni(II) coordinado a dos átomos de nitrógeno y uno de azufre del ligando pirimidintrisulfuro (pym₂S₃) generado *in situ* y a tres iones cloruro puente. De esta manera, se genera un entorno de coordinación NiN₂SCl₃ con una geometría octaédrica. El ligando pym₂S₃ adopta una conformación no planar con un ángulo diedro de 87.368° y un modo de coordinación multidentado $\mu_3\text{-N,S,N''}$.

Entre las entidades diméricas existen interacciones débiles C-H...Cl entre los anillos de pirimidina de los ligandos y los aniones cloruro puente y terminales además de débiles interacciones paralelas entre anillos con una distancia interplanar de 1.726 Å y un desplazamiento lateral de 1.657 Å (figura 3.5.6).

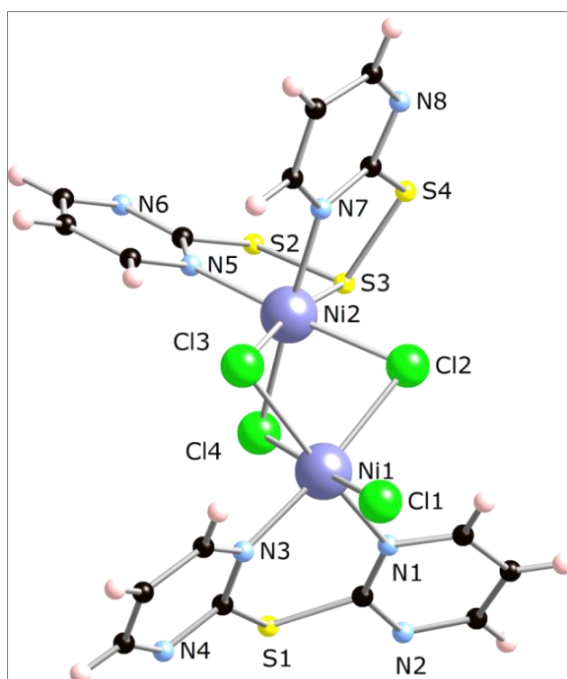
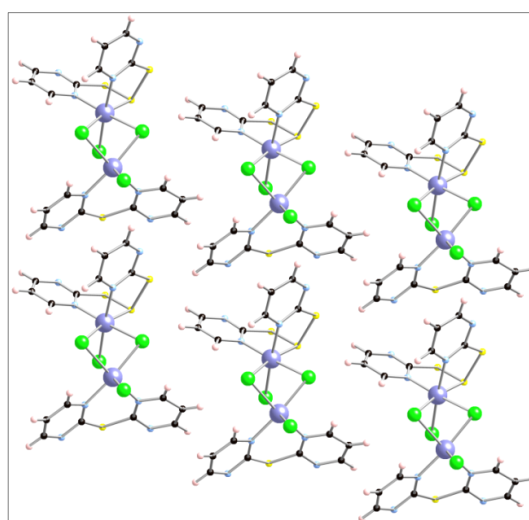


Figura 3.5.6. Estructura monómera del compuesto **28** (izquierda) y su empaquetamiento (debajo).



Las distancias y los ángulos de enlace seleccionados se recogen en la tabla 3.5.2.

28			
Ni(1)-N(3)	2.044(2)	N(3)-Ni(1)-N(1)	91.47(8)
Ni(1)-N(1)	2.059(2)	N(3)-Ni(1)-Cl(1)	90.60(6)
Ni(1)-Cl(1)	2.3214(7)	Cl(1)-Ni(1)-Cl(2)	93.93(2)
Ni(1)-Cl(2)	2.4421(7)	N(3)-Ni(1)-Cl(4)	89.81(6)
Ni(1)-Cl(4)	2.4568(7)	Cl(1)-Ni(1)-Cl(4)	176.32(2)
Ni(1)-Cl(3)	2.5591(7)	Cl(2)-Ni(1)-Cl(4)	85.36(2)
Ni(2)-N(5)	2.067(2)	N(5)-Ni(2)-N(7)	93.56(6)
Ni(2)-N(7)	2.077(2)	N(5)-Ni(2)-Cl(3)	98.58(6)
Ni(2)-Cl(3)	2.3525(6)	N(5)-Ni(2)-S(3)	87.57(6)
Ni(2)-S(3)	2.3854(7)	N(5)-Ni(2)-Cl(2)	174.53(6)
Ni(2)-Cl(2)	2.3871(6)	Cl(3)-Ni(2)-Cl(2)	86.88(2)
Ni(2)-Cl(4)	2.3937(7)	Cl(3)-Ni(2)-Cl(4)	86.70(2)

Tabla 3.5.2. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **28**.

El compuesto **29** consiste en complejo dímico neutro $[\text{Ni}(\text{pym}_2\text{S})(\text{MeCN})(\mu\text{-Cl})(\text{Cl})_2]$ donde el centro metálico está coordinado a dos átomos de nitrógeno del ligando pym_2S , a un átomo de nitrógeno de la molécula de acetonitrilo y a tres iones cloruro, dos de ellos puente y uno terminal. Así se completa el entorno de coordinación NiN_3Cl_3 adquiriendo una geometría octaédrica casi perfecta con ángulos muy próximos a 90° ($86.278\text{-}93.408^\circ$) (figura 3.5.7).

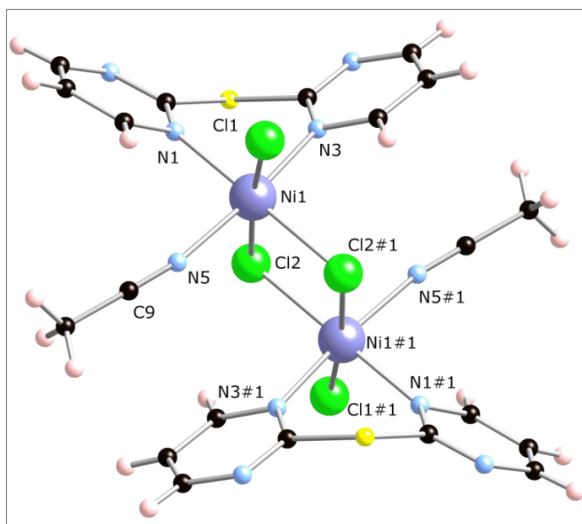


Figura 3.5.7. Estructura monómera del compuesto **29**.

Las distancias de los átomos dadores al metal son: Ni-N3 2.0829(16), Ni-N1 2.0941(15), Ni-N5 2.1090(16), Ni-Cl1 2.3504(5), Ni-Cl2 2.4031(5) y Ni-Cl2#1 2.4386(5) Å. El ligando pym_2S presenta de nuevo una conformación no planar con un ángulo de desviación respecto al plano de 36.822° y adopta el modo de coordinación $\mu_2\text{-N,N'}$. La estructura tridimensional del cristal está gobernada por interacciones débiles de enlace de hidrógeno $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ entre las moléculas de acetonitrilo y ligandos cloruro terminales ($d_{\text{C}\cdots\text{Cl}} = 2.683$ Å) y por interacciones $\pi\text{-}\pi$ tipo “face-to-face” entre anillos de pirimidina (distancia interplanar de 3.257 Å, desplazamiento lateral de 1.217 Å y menor distancia interatómica de 3.325 Å) (figura 3.5.8).

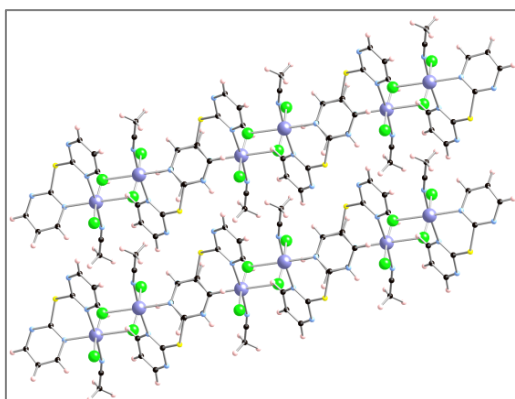


Figura 3.5.8. Estructura en estado sólido del compuesto **29** en la que se muestra el empaquetamiento.

Por último, la reacción en las mismas condiciones solvotermales (90°C/20h) entre NiBr₂ y pym₂S₂ da lugar a la formación del complejo [Ni^{II}(MeCN)Br₂(pym₂S)] (**30**) (figura 3.5.4).

Su estructura consiste en la entidad monómera neutra [Ni^{II}(MeCN)(Br)₂(pym₂S₃)] donde el centro metálico está coordinado a dos átomos de nitrógeno y uno de azufre del ligando, a dos iones bromuro terminales y a un átomo de nitrógeno de la molécula de acetonitrilo, completando así su entorno de coordinación NiN₃SBr₂. La geometría que presenta el centro metálico es de un octaedro, con distancias de enlace: Ni-Br1 2.544(6), Ni-Br2 2.5329(6), Ni-N1 2.143(3), Ni-N3 2.105(3), Ni-N5 2.028 y Ni-S 2.3806(9) Å. El ligando pym₂S₃ adopta una conformación no planar con un ángulo de diedro de 103.846° y modo de coordinación multidentado μ₃-N,S,N'. La estructura cristalina supramolecular está basada en una intrincada red de interacciones débiles de enlaces de hidrógeno C-H...Br entre los anillos de pirimidina y las moléculas de acetonitrilo con los iones bromuro terminales (figura 3.5.9).

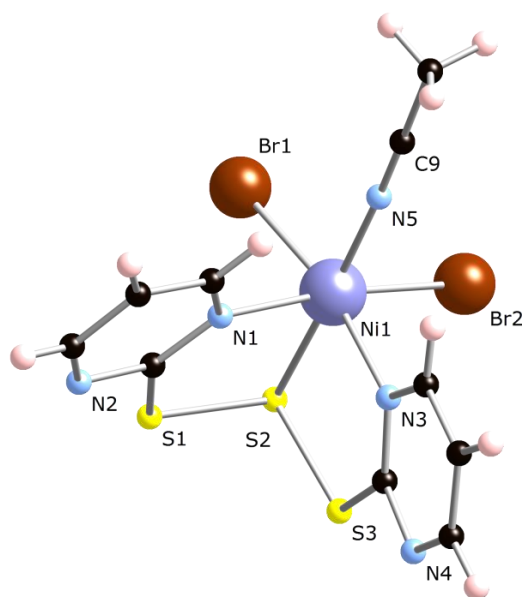
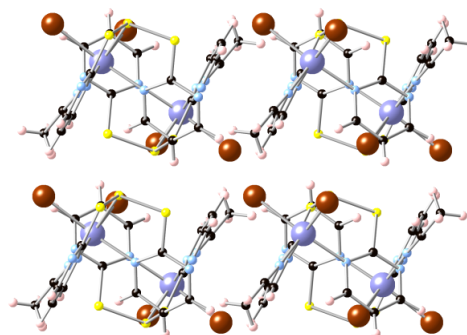


Figura 3.5.9. Estructura monómera (izquierda) y estructura en estado sólido del compuesto **30** en la que se muestra el empaquetamiento (abajo).



En estas reacciones detectamos la formación *in situ* de los ligandos 2,2'-dipirimidinsulfuro (pym₂S) y 2,2'-dipirimidintrisulfuro (pym₂S₃), que suponen las rupturas de los enlaces S-S y C(sp²)-S en los ligandos de partida 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂) y 2-mercaptopirimidina (pymSH) y recombinación de los fragmento generados. Según estos resultados y los datos ya conocidos de reacciones solvotermales anteriores, se puede postular que en estas condiciones (90°C/20h; CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1)) tiene lugar un proceso químico combinatorio dinámico^[3]. En este proceso se generan distintas especies en equilibrio en el medio de reacción (pymSH, pym₂S, pym₂S₂ y pym₂S₃) cuya

coordinación al centro metálico para dar el producto más estable dirige dicho equilibrio.

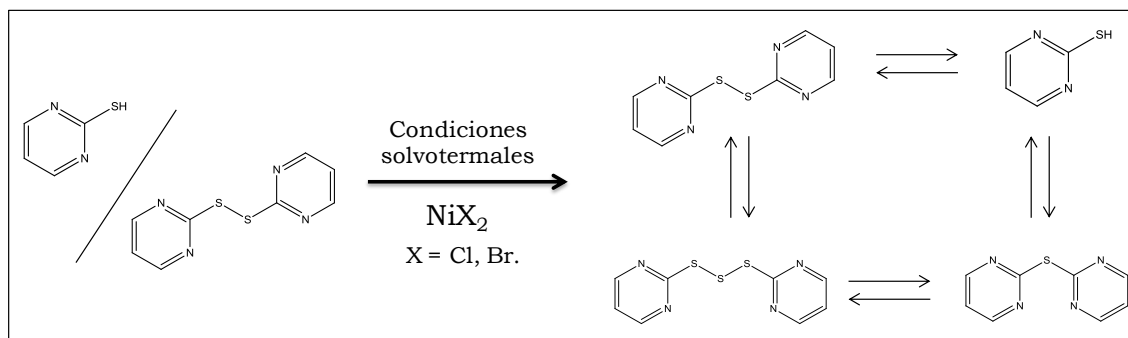


Figura 3.5.10. Representación esquemática de la librería de especies en equilibrio que se forman bajo condiciones solvotermiales partiendo de los reactivos pymSH/pym₂S₂ y NiX₂ (X= Cl, Br).

Encontramos aquí uno de los pocos ejemplos de química combinatoria dinámica bajo condiciones solvotermiales. Otro ejemplo descrito en la bibliografía es el sistema formado por el ligando 2,2'-dipiridindisulfuro y el formato de cobre Cu(HCO₂)₂·xH₂O bajo condiciones solvotermiales asistida por microondas, donde se genera en disolución una librería de ligandos organoazufrados que se combinan selectivamente con los receptores de Cu(I) y Cu(II) generados *in situ* obteniéndose los compuestos [Cu₂(μ-Hpyt)₂(Hpyt)₄](SO₄)·5EtOH, [Cu(H₂O)₆][Cu₆(μ-Hpyt)₁₂](SO₄)₄·4H₂O, [Cu(2-dps)(μ-SO₄)(H₂O)]₂·3H₂O y [Cu₆(μ-pyt)₆] (pyt = piridin-2-tiona) como productos de reacción^[29].

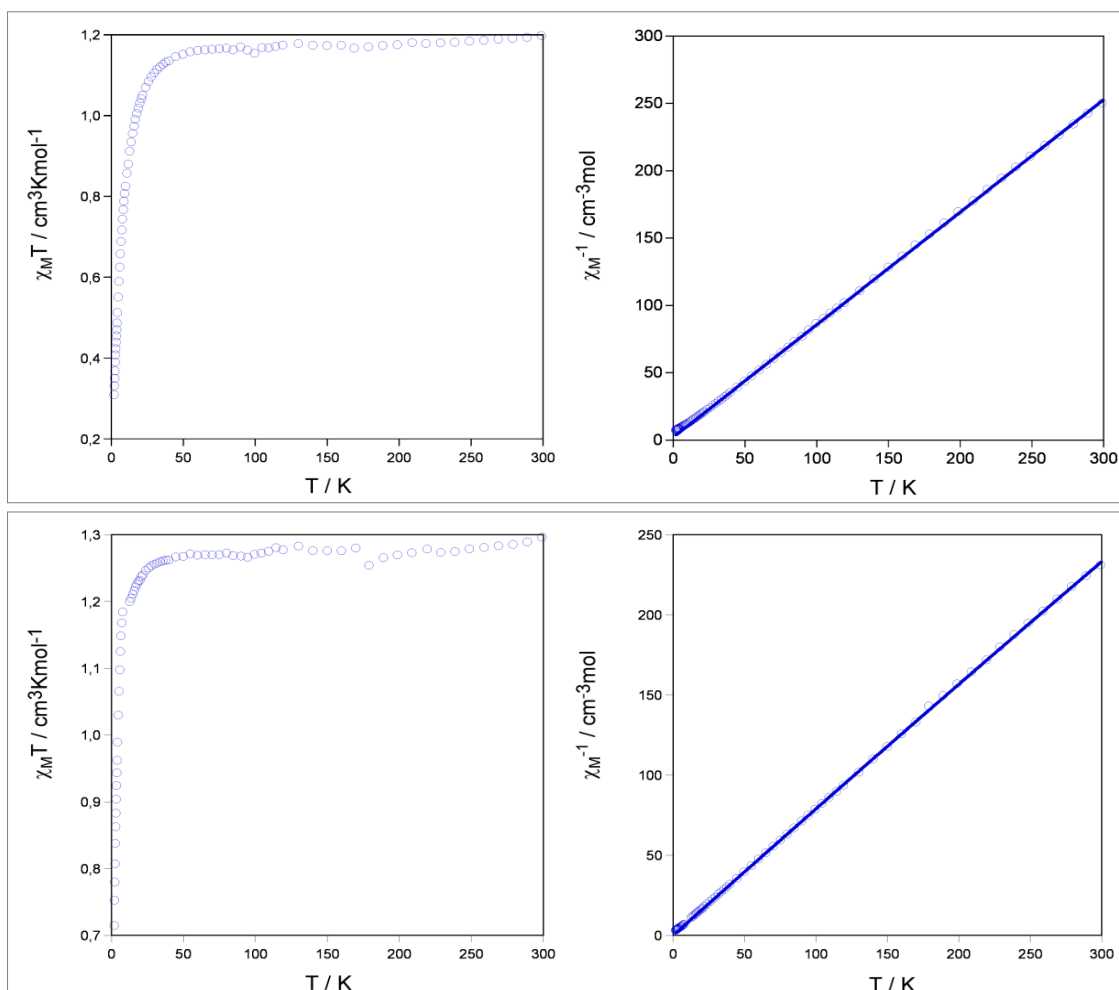
Las rupturas de los enlaces S-S y C(sp²)-S en los ligandos 2,2'-dipirimidindisulfuro y 2-mercaptopirimidina ya habían sido detectadas en las reacciones llevadas a cabo con CuX₂ (X= Cl, Br), lo que revela que dichas rupturas no están influenciadas por la naturaleza del centro metálico (Cu o Ni) ni por la sal halogenada utilizada (Cl, Br o I) sino por las condiciones de reacción. Sin embargo la ruptura de enlaces C(sp²)-N sí parece estar muy influenciada por el metal de transición seleccionado ya que, ésta ruptura y la formación del ligando 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído (**9**), se manifiesta únicamente en presencia de una sal de cobre.

3.5.3 Propiedades físicas.

En esta sección hemos obtenido cinco compuestos de coordinación de Ni(II) los cuales son susceptibles de presentar propiedades magnéticas.

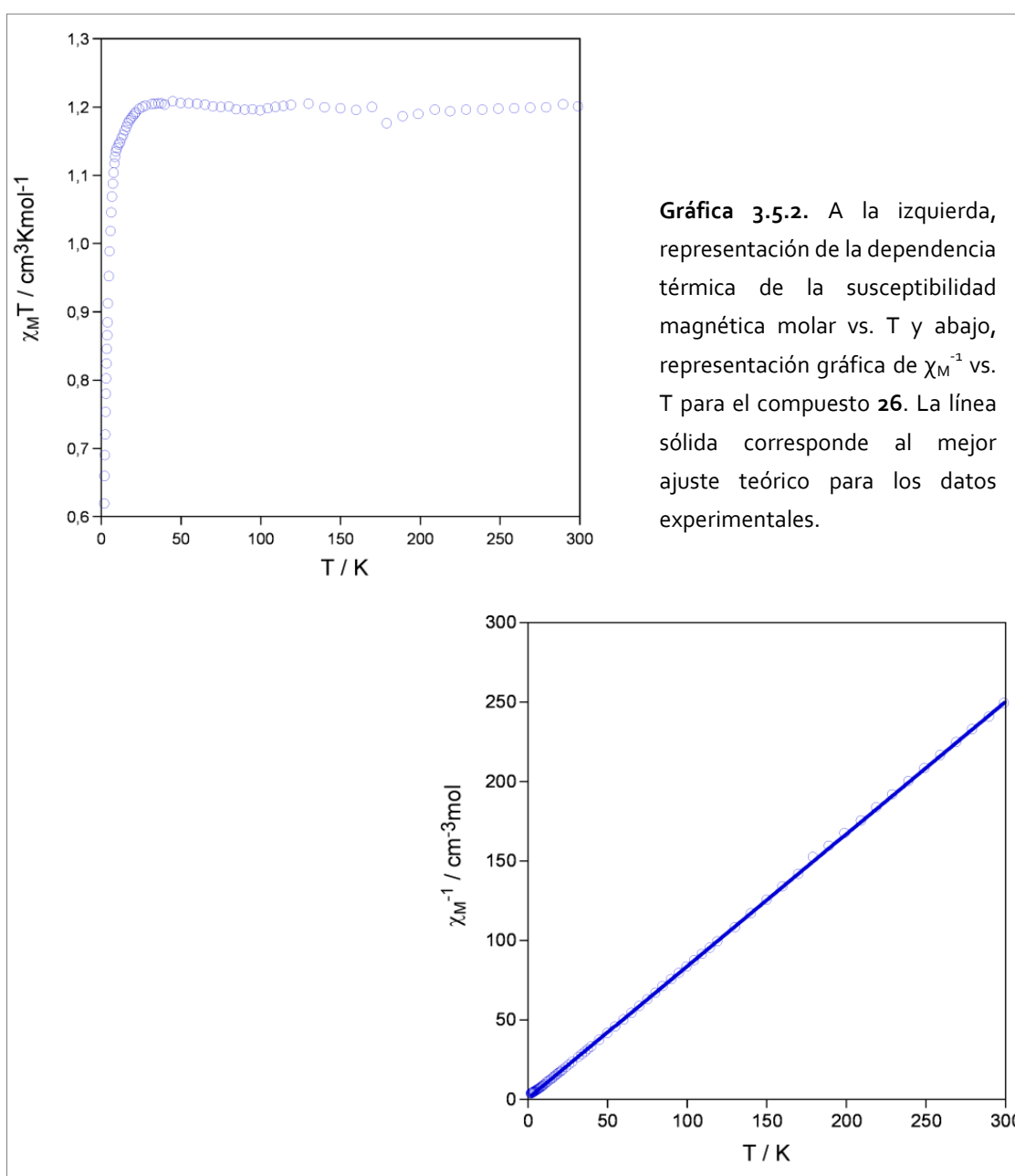
3.5.3.1. Magnetismo.

Los compuestos isoestructurales **25** y **26** consisten en entidades monoméricas, con lo que las interacciones magnéticas de existir serán muy débiles y estarán mediadas por las interacciones supramoleculares. Las curvas $\chi_M T$ vs. T presentan un valor prácticamente constante de 1.197 y 1.285 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ hasta los 40 y 30K, respectivamente. A partir de estos valores de temperatura se observa una disminución hasta un valor de 0.308 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para **25** y 0.714 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ para **26** (gráfica 3.5.1). No se aprecia ningún máximo en las gráficas χ_M . Las curvas de χ_M^{-1} se ajustan ambas a la ley de Curie-Weiss con unos valores de $C = 1.196$ y $1.286 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\theta = -2.49$ y -1.07 K , para **25** y **26**, respectivamente.

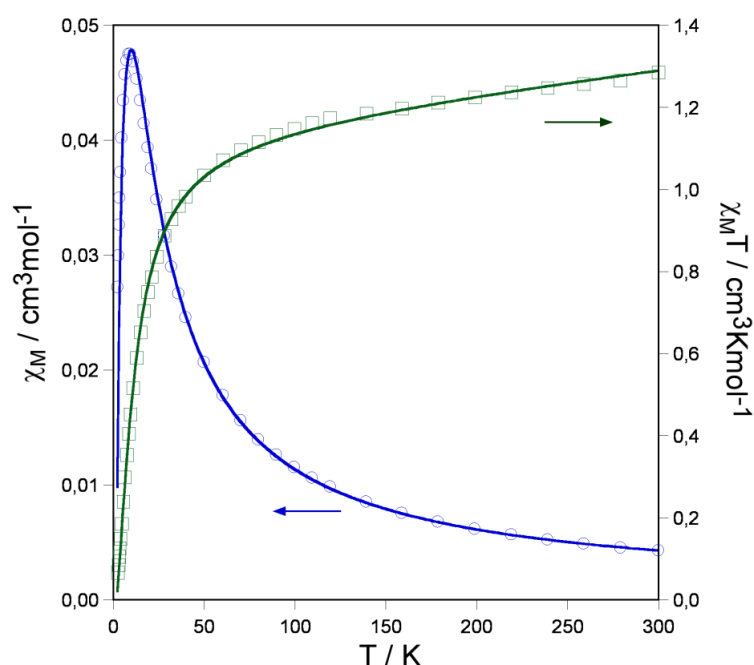


Gráfica 3.5.1. A la izquierda, representación de la dependencia térmica de la susceptibilidad magnética molar vs. T y a la derecha, representación gráfica de χ_M^{-1} vs. T para los compuestos **25** (arriba) y **26** (abajo). La línea sólida corresponde al mejor ajuste teórico para los datos experimentales.

En el compuesto **27**, la variación de la curva $\chi_M T$ vs. T presenta un valor prácticamente constante de $1.20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ hasta los 20 K, a partir del cual se observa una disminución hasta un valor de $0.619 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ (gráfica 3.5.2). Por otro lado, la curva de χ_M^{-1} se ajusta a la ley de Curie-Weiss con un valores de $C = 1.201 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}$ y $\theta = -0.71 \text{ K}$. Esto es concordante con la naturaleza monómera de este compuesto de Ni(II); indica un comportamiento paramagnético en prácticamente todo el intervalo de temperatura. El descenso en el producto $\chi_M T$ a muy bajas temperaturas puede deberse tanto a la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los monómeros, mediadas por los enlaces de hidrógeno $\text{O-H} \cdots \text{Cl}$, o bien por el desdoblamiento a campo nulo del término $S=1$ [284].



El estudio del comportamiento magnético del compuesto **28**, consistente en dímeros de Ni(II) unidos a través de tres cloruros puente, queda perfectamente evidenciado en la forma de las curvas χ_M y $\chi_M T$ vs. T (gráfica 3.5.3). El valor del producto $\chi_M T$ a temperatura ambiente es de $1.285 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ y decrece de manera lenta al enfriar hasta una temperatura de 50 K. A partir de esta temperatura el descenso es mucho más acusado, alcanzando un valor de $0.056 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K. Por otro lado en la curvas χ_M vs. T se observa un máximo a 9 K. Ambas características indican la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas en el compuesto. En la bibliografía se encuentran pocos ejemplos de complejos diméricos de Ni(II) con triple puente cloruro, pero los pocos que existen muestran interacciones antiferromagnéticas con valores para la constante de acoplamiento magnética J que oscilan entre -0.8 y -10.5 cm^{-1} [285-287].



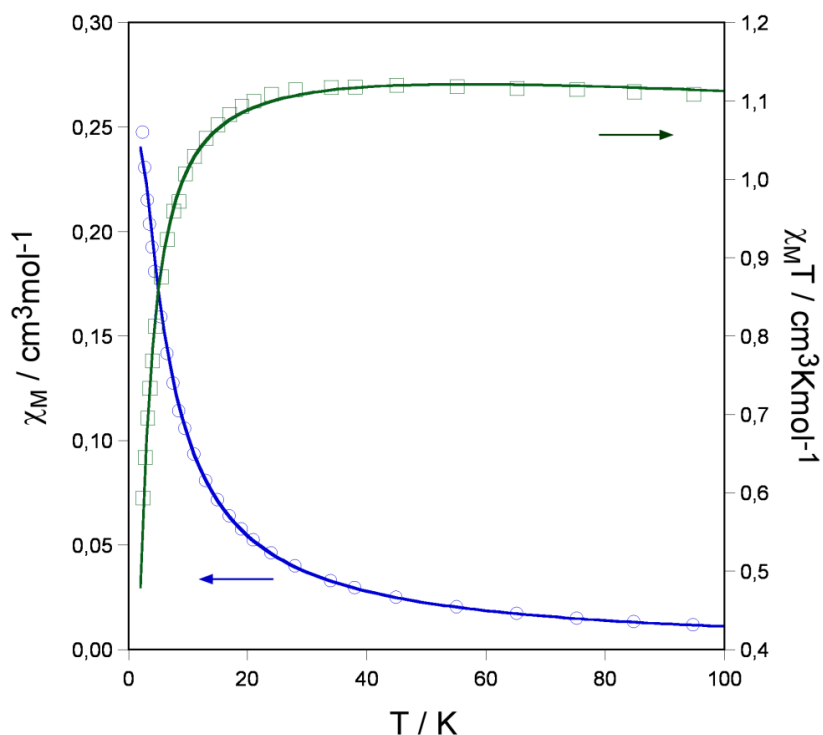
Gráfica 3.5.3. Varación térmica de las curvas χ_M y $\chi_M T$ para el compuesto **28**. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos experimentales.

Atendiendo a la estructura del compuesto los datos magnéticos se han ajustado a un modelo de dímeros de Bleaney-Bowers con $S=1$ (ecuación 3.5.1). Los mejores ajustes se obtienen para $J = + -6.7 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.15$. El valor de J se encuentra dentro del intervalo encontrado para este tipo de compuestos.

$$f(x) = \frac{2e^{\frac{J}{kT}} + 10e^{\frac{3J}{kT}}}{1 + 3e^{\frac{J}{kT}} + 5e^{\frac{3J}{kT}}} \quad \text{Ecuación 3.5.1}$$

En el caso del compuesto **29**, volvemos a tener un dímero de Ni(II) pero con dos cloruros puente en lugar de tres. En este caso, es esperable que la

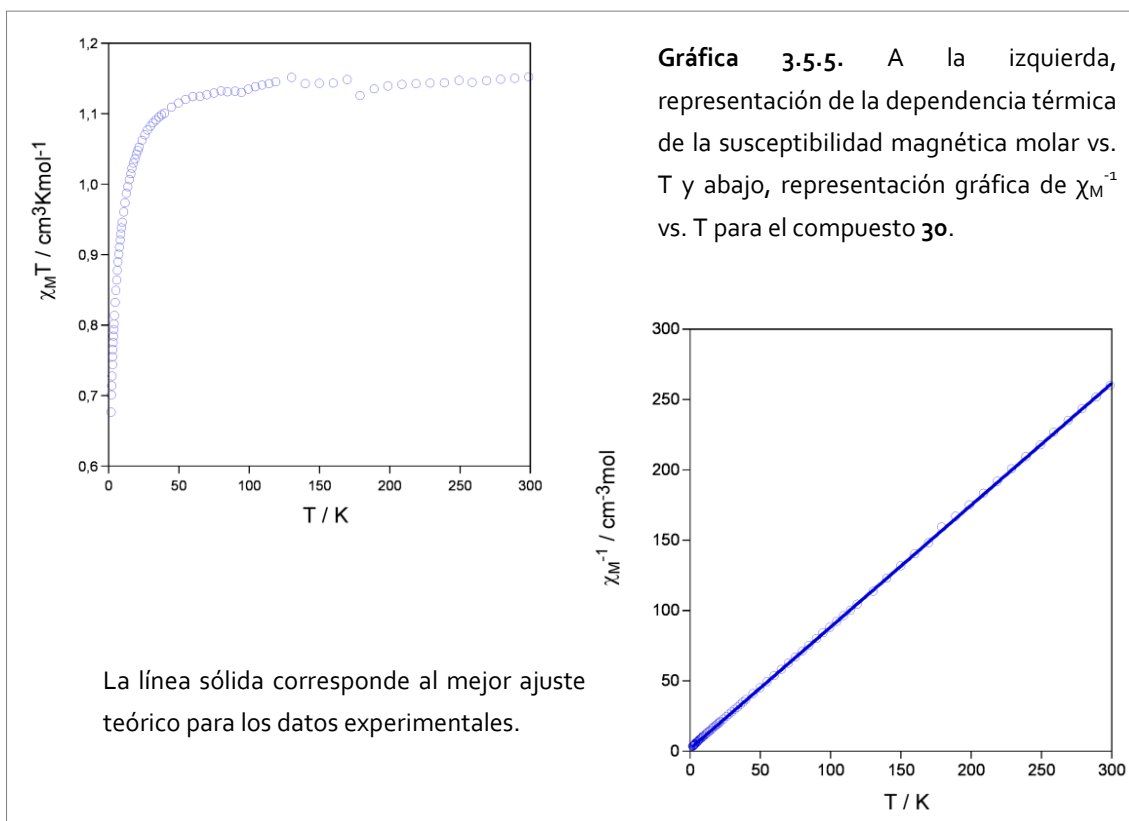
interacción magnética sea más débil debido al menor número ligandos puente. La curva $\chi_M T$ es prácticamente constante desde el valor de $1.132 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a temperatura ambiente hasta 30 K para disminuir de forma más acusada a temperaturas inferiores alcanzando un valor de $0.558 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ a 2 K (gráfica 3.5.4). Este comportamiento evidencia una interacción antiferromagnética más débil que en el compuesto anterior. Esto se ve corroborado además por la no presencia de ningún máximo en la curva de la susceptibilidad.



Gráfica 3.5.4. Varación térmica de las curvas χ_M y $\chi_M T$ para el compuesto **29**. Las líneas continuas representan el mejor ajuste de los datos experimentales.

Igual que en el caso anterior volvemos a utilizar el modelo de Bleaney-Bowers para dímeros de $S=1$, y obtenemos un valor de $J = -1.3 \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.17$. Los estudios realizados hasta el momento indican que en este tipo de compuestos con dobles puentes cloruro, la interacción magnética es mayoritariamente ferromagnética cuando el Ni(II) presenta un entorno de coordinación octaédrico o pseudooctaédrico (distorsión pequeña), de tal forma que se mantiene la degeneración de los orbitales e_g ^[284, 288-294]. Sin embargo la interacción es de naturaleza antiferromagnética cuando el Ni(II) está pentacoordinado o presenta un entorno octaédrico muy distorsionado^[295], que es lo que parece suceder en este compuesto.

Por último, el compuesto **30**, formado por entidades monoméricas de Ni(II), presenta un comportamiento similar a los compuestos también monómeros **25**, **26** y **27**. La curva $\chi_M T$ presenta un valor prácticamente constante de $1.152 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ hasta los 20 K valor a partir del cual se observa una disminución hasta un valor de $0.676 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ (gráfica 3.5.5). Por otro lado, la curva de χ_M^{-1} se ajusta a la ley de Curie-Weiss con un valores de $C = 1.155 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ y $\theta = -1.95 \text{ K}$.



En estas reacciones entre el NiCl_2 y los ligandos 2,2'-dipirimidindisulfuro y 2-mercaptopirimidina, obtenemos compuestos de coordinación con estructuras discretas (monómeros y dímeros) que contienen el ligando pymSH y los ligandos pym_2S , pym_2S_3 generados *in situ*. Estos resultados muestran uno de los pocos ejemplos de un proceso químico combinatorio dinámico bajo condiciones solvotermiales.

Aunque no se ha conseguido obtener polímeros de coordinación en este primer estudio de reacciones entre sales de níquel y los ligandos pymSH y pym_2S_2 , hemos obtenido los nuevos compuestos **25-30**, los cuales presentan propiedades magnéticas y pueden abrir nuevas líneas de investigación para la obtención de este tipo de materiales.

3. CONCLUSIONES

Los resultados más relevantes de este trabajo de investigación se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Partiendo de los mismos ligandos organoazufrados, 2-mercaptopirimidina (pymSH) y 2,2'-dipirimidindisulfuro (pym₂S₂), y haciendo uso de distintas sales de cobre y níquel, diferentes vías de síntesis y distintos disolventes, se ha verificado **la versatilidad en los modos de coordinación de los ligandos organoazufrados** empleados dando lugar a una amplia variedad de estructuras de distinta dimensionalidad y diferentes arquitecturas que han permitido caracterizar 30 nuevos compuestos con interesantes propiedades químicas y físicas. Este hecho pone de manifiesto la importancia del control sistemático de las condiciones de síntesis sobre la formación de estructuras metalo-orgánicas.

2. Se ha verificado que bajo las mismas condiciones de reacción, el uso de distintas **vías de síntesis**: solvotermales o solvotermales asistidas por microondas, permite la síntesis *in situ* de nuevos ligandos, como el 2,2'-dipirimidinsulfuro, 2,2'-dipirimidintrisulfuro y el 2-(pirimidin-2-ilamino)-1,3-tiazol-4-carbaldehído. La formación de los dos primeros ligandos conlleva la activación de los enlaces S-S y S-C(sp²) de los ligandos de partida, mientras que la formación del tercero implica la ruptura múltiple de los tres enlaces S-S, S-C(sp²) y N-C(sp²). Este proceso de ruptura múltiple constituye el primer ejemplo descrito en la bibliografía para este tipo de ligandos organoazufrados.

3. La **influencia del disolvente** en el proceso de autoensamblaje metal-ligando ha quedado claramente reflejada en el estudio del sistema CuCl₂-pym₂S₂. Así utilizando una mezcla CH₂Cl₂:CH₃CN se forma el polímero monodimensional [Cu^{II}Cl₂(pym₂S₂)]_n (**1**), mientras que variando tan sólo la mezcla de disolventes a MeOH:CH₃CN, se obtiene el polímero bidimensional [Cu^I(μ-Cl)(μ-pym₂S₂)]_n·nMeOH (**2**) si la difusión es lenta, y **1** cuando los reactivos se mezclan y los disolventes se concentran rápidamente. Además, el polímero **1** se transforma en el **2** por inmersión en metanol.

4. El polímero [Cu^I(μ-Cl)(μ-pym₂S₂)]_n·nMeOH (**2**) en contacto con la atmósfera o por inmersión en etanol se transforma en los polímeros estructuralmente análogos [Cu(μ-pym₂S₂)(μ-Cl)]_n·nH₂O (**3**) y [Cu(μ-pym₂S₂)(μ-Cl)]_n·ⁿ/₂EtOH (**4**) respectivamente, manteniéndose la cristalinidad y en

procesos que son totalmente reversibles. La selectividad observada, en cuanto a disolventes de intercambio se refiere, en estas **transformaciones reversibles de “cristal-a-cristal”** se puede atribuir al enlace de hidrógeno que forman las moléculas de MeOH, H₂O o EtOH con los átomos de cloro puente presentes en las tres estructuras. Sin embargo, los polímeros **3** y **4** no se pueden obtener por reacciones directas entre CuCl₂ y pym₂S₂ en H₂O:CH₃CN o EtOH:CH₃CN, respectivamente, lo que parece indicar la mayor estabilidad termodinámica de **2** frente a **3**, **4** y como el metanol tiene un papel fundamental en la formación del polímero bidimensional, de forma que las moléculas de H₂O o EtOH no son capaces de estabilizar la estructura 2D de los compuestos **3** y **4** durante su formación. Se han realizado cálculos teóricos basados en DFT que soportan estas observaciones experimentales.

5. La eliminación por calentamiento del disolvente retenido en los polímeros de coordinación isoestructurales **2-4** no conduce al sistema laminar sin disolvente, por el contrario se produce una transformación a un nuevo compuesto molecular **5**, de estructura tipo *clúster*. Esta **transformación reversible polímeros-clúster** se verifica para [Cu^I(μ-Cl)(μ-pym₂S₂)]_n·nMeOH (**2**) y Cu(μ-pym₂S₂)(μ-Cl)]_n·nH₂O (**3**), pero no para [Cu(μ-pym₂S₂)(μ-Cl)]_n·ⁿ/₂EtOH (**4**), confirmando la hipótesis de que los enlaces de hidrógeno son los que confieren la estabilidad de la estructura laminar formada.

6. La **influencia del haluro** en el proceso de autoensamblaje se pone de manifiesto al comparar los resultados obtenidos en el sistema CuCl₂-pym₂S₂, bajo condiciones de difusión, con los que se obtienen para el sistema CuBr₂-pym₂S₂. Así se observa que en CH₂Cl₂:CH₃CN no se forma un polímero 1D de Cu(II) análogo al obtenido con CuCl₂, [Cu^{II}Cl₂(pym₂S₂)]_n (**1**), sino un polímero mixto [Cu₂^{I,II}Br₃(pym₂S₂)₂]_n (**15**). Para obtener el polímero isoestructural a **15** con cloro [Cu₂^{I,II}Cl₃(pym₂S₂)₂]_n (**10**) se requieren condiciones de reflujo, lo que puede atribuirse a que el bromuro facilita la reducción de Cu(II) a Cu(I) frente al cloruro.

Al realizar la reacción entre CuBr₂ y pym₂S₂ en MeOH:CH₃CN se forma el polímero 2D [Cu^I(μ-Br)(μ-pym₂S₂)]_n·ⁿ/₂MeCN (**16**) isoestructural con [Cu^I(μ-Cl)(μ-pym₂S₂)]_n·nMeOH (**2**). En este caso la variación del haluro conlleva un comportamiento ligeramente distinto frente a la estabilidad en disolvente alojado en la cavidad, dado que **16** captura MeCN de forma directa frente a **2** que aloja MeOH, H₂O o EtOH.

7. El estudio de las propiedades eléctricas de los polímeros de coordinación muestra que un número importante de ellos se comportan como semiconductores con valores de conductividad, a temperatura ambiente, que varían entre 10^{-2} - 10^{-7} S/cm. Estos valores son en promedio superiores a los ya publicados para polímeros de coordinación con carácter general, sugiriendo que la combinación de iones de cobre con ligandos organoazufrados es un excelente camino para el desarrollo de materiales que presenten esta propiedad. El conjunto de estos estudios supone una contribución destacable en un campo poco desarrollado hasta el momento.

8. Se han estudiado las propiedades luminiscentes en estado sólido de los polímeros de Cu(I) y mixtos Cu(I,II) sintetizados. Todos ellos presentan emisiones intensas en la zona del rojo o infrarrojo próximo. Estos resultados difieren de los que encontrados para la mayoría de los polímeros de Cu(I), que suelen emitir a energías más altas (región del azul), lo que los hace potencialmente apropiados como materiales ópticos.

9. Se ha iniciado el estudio de la reactividad entre los mismos ligandos, pymSH y pym_2S_2 y NiX_2 , ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), empleando la misma variedad de vías de síntesis, obteniéndose en todos los casos compuestos mononucleares (**25-27**, **30**) o dinucleares (**28**, **29**). Se observa la formación *in situ* de ligandos dipirimidinsulfuro (**27**, **29**, **30**) y dipirimidintrisulfuro (**28**), lo que conlleva la ruptura de los enlaces S-S y S-C(sp²) en los ligandos de partida, pero no hay evidencia de rupturas de los enlaces N-C(sp²).

10. El estudio exhaustivo de los procesos de síntesis, estructuras y propiedades llevado a cabo en los sistemas Cu(II) y pym_2S_2 ha permitido la preparación de nanomateriales basados en polímeros de coordinación. Aunque este estudio está fuera de las competencias de esta Tesis Doctoral y está todavía en desarrollo, es reseñable el hecho de que sólo a través del control químico se puede racionalizar las vías de preparación de materiales en esa escala.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

El ligando 2-mercaptopyrimidina es un reactivo comercial (Aldrich). La síntesis del ligando 2,2-dipirimidildisulfuro (Pym_2S_2) se llevó a cabo a partir de los reactivos SO_2Cl_2 y 2-mercaptopyrimidina, por un procedimiento mejorado al previamente descrito en la bibliografía^[296]. Las mejoras consisten en calentar el sólido amarillo formado a 60°C en vacío y bajo agitación durante una semana para eliminar el SO_2Cl_2 que queda retenido. Se observa un cambio de color de amarillo intenso a amarillo pálido.

Todos los productos químicos empleados son de grado analítico y han sido empleados tal y como fueron suministrados comercialmente.

4.2 Síntesis

Los compuestos se han obtenido principalmente por cuatro vías de síntesis:

a. Síntesis solvotermal: La síntesis de los compuestos se realiza mediante la preparación de una mezcla de reactivos en unas condiciones de volumen y concentración específicas; previa agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se introduce en un autoclave de teflón y se calienta a 90°C durante 20 horas. Posteriormente se enfría lentamente ($2.5^\circ\text{C}/\text{h}$) hasta alcanzar la temperatura ambiente.

b. Síntesis solvotermal asistida por microondas: El procedimiento consiste en agitar una mezcla de reactivos, en condiciones de volumen y concentración específicas, a temperatura ambiente durante 10 minutos, introducirla en un autoclave de teflón y calentar a 90°C durante una hora. Posteriormente se enfría lentamente ($8^\circ\text{C}/\text{h}$) hasta temperatura ambiente.

c. Difusión: Se preparan por separado dos disoluciones de los reactivos en disolventes o mezcla de disolventes distintos. Se adiciona muy lentamente la disolución de la sal de cobre sobre la del ligando orgánico, dando lugar a dos fases bien diferenciadas. La difusión lenta de los reactivos da lugar, al cabo de varias semanas, a la formación de cristales.

d. Síntesis directa: Consiste en agitar una mezcla de los reactivos en un disolvente orgánico, en unas condiciones de volumen y concentración específicas. Se suele obtener un compuesto policristalino que se filtra, se lava y se seca a vacío. Por enfriamiento de la disolución, se pueden obtener cristales. Este mismo procedimiento se puede emplear utilizando condiciones térmicas.

[Cu^{II}Cl₂(pym₂S₂)_n (1)

El compuesto se obtiene partiendo de una mezcla de CuCl₂·2H₂O (0.048 g, 0.28 mmol) y pym₂S₂ (0.062g, 0.28 mmol) en 14 ml de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1) siguiendo los procedimientos de difusión (c) o de síntesis directa (3 días de agitación a temperatura ambiente) (d). En ambos casos, se obtiene un sólido verde (**1**) que se filtra, se lava con éter y se seca a vacío. De la disolución por enfriamiento (4°C), se pueden obtener al cabo de dos semanas cristales verdes de (**1**) (rendimiento: 0.042 g, 42%).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₆Cl₂CuN₄S₂: C, 26.93; H, 1.70; N, 15.71; S, 17.94; experimental: C, 26.72; H, 1.78; N, 15.49; S, 17.58.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3072 (d), 3045 (d), 1571 (mf), 1543 (mf), 1163 (mf), 827 (f), 818 (f), 766 (f), 641 (f).

[Cu^I(μ-Cl)(μ-pym₂S₂)_n·nMeOH (2)

El compuesto se obtiene utilizando la difusión (c) como vía de síntesis, a partir de una disolución de CuCl₂·2H₂O (0.065 g, 0.378 mmol) en 6 mL de metanol y otra de pym₂S₂ (0.084 g, 0.378 mmol) en 4mL de metanol y 4 mL de acetonitrilo. Al cabo de tres semanas, se obtienen cristales naranjas del compuesto (**2**) que se lavan con metanol y éter, se secan a vacío y se mantienen bajo atmósfera de argón. (Rendimiento: 0.081 g, 61%). El compuesto (**2**) también se obtiene por las vías de síntesis directa (d), solvotermal (a) y solvotermal asistida por microondas (b), utilizando las mismas condiciones de concentración y disolventes (Rendimiento: 0.068 g, 51%; 0.060 g, 45 % y 0.075 g, 56%, respectivamente). Por último, es posible obtener el compuesto (**2**) sumergiendo el compuesto **1** (50 mg) en metanol bajo agitación durante 2 días (rendimiento: 0.047 g, 95%).

Análisis elemental (%) calculado para C₉H₁₀ClCuN₄S₂O: C, 30.59; H, 2.85; N, 15.87; S, 18.11; experimental: C, 29.97; H, 2.69; N, 16.06; S, 18.06.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3403 (d), 3054 (d), 1550 (mf), 1373 (mf), 1253 (m), 1173 (f), 808 (m), 749 (f), 650 (m).

$[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (3)

El compuesto **3** se obtiene suspendiendo 100 mg del compuesto **2** en dos mL de agua bajo agitación durante 30 minutos o exponiéndolos al contacto con la atmósfera (humedad relativa 50-70%) durante dos horas. El sólido policristalino obtenido se filtra y se lava con éter. El rendimiento es cuantitativo (0.095g, 99%).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_8\text{H}_8\text{ClCuN}_4\text{S}_2\text{O}$: C, 28.32; H, 2.38; N, 16.52; S, 18.86; experimental: C, 28.18; H, 2.29; N, 16.62; S, 18.66.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3433 (d), 3054 (d), 1550 (mf), 1372 (mf), 1253 (m), 1172 (f), 807 (m), 748 (f), 650 (m).

$[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{EtOH}$ (4)

El compuesto **4** se obtiene suspendiendo el compuesto **2** en dos mL de etanol bajo agitación durante un día. Los cristales naranjas se filtran y se lavan con éter. El rendimiento es cuantitativo (0.094g, 99%).

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClCuN}_4\text{S}_2\text{O}_{0.5}$: C, 31.39; H, 2.64; N, 16.28; S, 18.59; experimental: C, 31.07; H, 2.58; N, 16.31; S, 18.38.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3422 (d), 3052 (d), 1550 (mf), 1372 (mf), 1253 (m), 1172 (f), 807 (m), 749 (f), 650 (m).

$[\text{Cu}^{\text{I}}_4(\mu_3\text{-Cl})_4(\mu\text{-pymS}_2)_4]$ (5) y $[\text{Cu}^{\text{I}}\mu_2(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-pymS}_2)_2]_n$ (6)

La síntesis de los compuestos se realiza mediante la reacción solvotermal (*a*) de una mezcla de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.095 g, 0.56 mmol) y pym_2S_2 (0.124 g, 0.56 mmol) en 28 mL de EtOH:MeCN (10:4). Se obtiene una disolución marrón, que previa filtración, se enfría (4°C). Dos semanas después, aparecen cristales amarillos (**5**) y marrones (**6**) que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.056 g, 31% y 0.061 g, 34 %, respectivamente). La separación de los compuestos se realiza manualmente.

Se obtienen resultados similares utilizando como vía de síntesis la difusión (0.28 mmol, 14 mL) (c). (Rendimiento: 0.040 g, 44 % y 0.022 g, 25 % para los compuestos **5** y **6** respectivamente). Se obtienen también bajo las mismas condiciones y utilizando la mezcla 2-propanol:MeCN (10:4) con una concentración de reactivos de 28 mM y 14 mL de volumen. Los rendimientos obtenidos son 0.020 g (23%) y 0.026 g (29%) para **5** y **6**, respectivamente. El compuesto (**5**) se obtiene también calentando, durante 30 minutos, los compuestos (**2**), (**3**) y (**4**) a 100, 130 y 114°C respectivamente. El rendimiento es cuantitativo.

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_6ClCuN_4S_2$ (**5**): C, 29.91; H, 1.88; N, 17.45; S, 19.92; experimental: C, 29.37; H, 2.07; N, 17.02; S, 19.4.

Bandas IR seleccionadas (**5**) (KBr, cm^{-1}): 1577 (f), 1552 (mf), 1388 (mf), 1377 (mf), 1168 (f), 807 (m), 771 (m), 758 (m), 743 (m).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{12}Cl_2Cu_2N_8S_4$ (**6**): C, 29.91; H, 1.88; N, 17.45; S, 19.92; experimental: C, 29.87; H, 1.87; N, 17.41; S, 19.85.

Bandas IR seleccionadas (**6**) (KBr, cm^{-1}): 3073 (d), 1564 (f), 1556 (f), 1381 (mf), 1181 (f), 1168 (f), 815 (f), 761 (f), 761 (f), 650 (f).

$[Cu^{II}(\mu-Cl)Cl(L)]_2$ (7**) y $[Cu^{II}(pym_2S_2)Cl_2]_2 \cdot 9[Cu^{II}(pym_2S_3)Cl_2]_2$ (**8**)**

La síntesis del compuesto **7** se lleva a cabo mediante la reacción solvotermal (a) de una mezcla de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.088 g, 0.52 mmol) y pym_2S_2 (0.115 g, 0.52 mmol) en 26 mL de $CH_2Cl_2:CH_3CN$ (1:1). Se obtiene una disolución amarillo-verdosa, que se filtra y se enfría (4°C). Después de dos semanas, aparecen cristales verdes (**7**) que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.090 g, 51 %).

Por otro lado, la reacción solvotermal asistida por microondas (b) utilizando una mezcla de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.048 g, 0.28 mmol) y pym_2S_2 (0.062 g, 0.28 mmol) en 14 mL de $CH_2Cl_2:CH_3CN$ (1:1), da lugar a una disolución marrón-verdosa, que se filtra y se enfría en nevera (4°C). Después de una semana, aparecen cristales de color verde oscuro (**7**) que se extraen, se lavan con éter y se secan al aire. (0.028 g, 30 % de rendimiento). De dicha disolución, tras filtración y enfriamiento, al cabo de una semana, se obtienen cristales de color verde claro (**8**) (rendimiento: 0.009 g, 8 %) que se lavan con éter y se secan al aire.

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{12}Cl_4Cu_2N_8O_2S_2$ (**7**): C, 28.20, H, 1.78, N, 16.45, S, 9.39; experimental: C, 27.58, H, 1.99, N, 16.61, S, 9.36.

Bandas de IR seleccionadas (**7**) (KBr, cm^{-1}): 1661 (mf), 1653 (mf), 1603 (mf), 1561 (mf), 1529 (mf), 1496 (s), 1442 (mf), 1408 (mf), 1225 (f), 1165 (f), 891 (d), 786 (f), 627 (m), 527 (m).

Bandas IR seleccionadas (**8**) (KBr, cm^{-1}): 3063 (d), 1571 (f), 1552 (f), 1384(mf), 1170 (m), 820 (m), 761 (m), 745 (m), 639 (m).

2-(pyrimidin-2-ylamino)-1,3-tiazole-4-carbaldehído $C_8H_6N_4SO$ (L) (9**)**

Cuando una disolución del compuesto **7** (25 mg) en acetonitrilo se trata con resina Chelex durante dos horas, se aísla previa filtración y concentración de la disolución, el compuesto 2-(pyrimidin-2-ylamino)-1,3-tiazole-4-carbaldehído (**9**) como un sólido amarillo. Se pueden obtener cristales apropiados para la difracción de rayos-X de monocristal recristalizando el compuesto en metanol (rendimiento: 0.009 g, 60 %).

1H NMR (300 MHz. DMSO- d_6) δ : 12.52 (s, 1H, NH), 9.98 (s, 1H, aldehído), 8.75 (d, $J = 4.5$ Hz, 2H, pirimidina), 8.37 (s, 1H, tiazol), 7.17 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H, pirimidina).

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1642 (mf), 1601 (mf), 1579 (mf), 1550 (mf), 1517 (mf), 1452 (mf), 1442 (mf), 1399 (mf), 1229 (f), 1167 (mf), 816 (f), 697 (f), 660 (m), 627 (f).

$[Cu_2^{I,II}Cl_3(pym_2S_2)_2]_n$ (10**)**

La síntesis del compuesto se lleva a cabo partiendo de una mezcla de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (0.204 g, 1.2 mmol) y pym_2S_2 (0.266 g, 1.2 mmol) en 60 mL de $CH_2Cl_2:CH_3CN$ (2:1), que se calienta a reflujo y bajo agitación durante 26 horas. Se obtiene una disolución marrón, que se filtra, se concentra y se enfría ($4^\circ C$). Dos días después, aparece un sólido marrón (**10**) que se lava con éter y se seca al aire. Se pueden obtener cristales apropiados para la difracción de rayos-X mediante la difusión en vapor de éter (rendimiento: 0.170 g, 42 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_6Cl_{1.5}CuN_4S_2$: C, 28.34; H, 1.79; N, 16.54; S, 18.88; experimental: C, 28.32; H, 1.81; N, 16.51; S, 18.84.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1551 (mf), 1389 (mf), 1374 (mf), 1269 (f), 744 (f).

$[\text{Cu}^{\text{I,II}}_4(\text{MeCN})_2(\text{Cl})_6(\text{pym}_2\text{S}_3)_2]_n \cdot 2n\text{MeCN}$ (11**)**

La síntesis del compuesto se realiza mediante la reacción solvotermal asistida por microondas (*b*), de una mezcla de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.048 g, 0.28 mmol) y pym_2S_2 (0.062 g, 0.28 mmol) en 14 mL de 2-propanol: CH_3CN (10:4). Se obtiene una disolución marrón, que se filtra y se enfría (4°C). Una semana después, aparecen cristales marrones (**11**) (rendimiento: 0.020 g, 50 %) que se lavan con éter y se secan al aire.

También se puede sintetizar el compuesto **11** partiendo de los mismos reactivos en una concentración de 20 mM y en 30 mL de acetonitrilo, calentando a reflujo durante 26 h. Se obtiene una disolución marrón, que se filtra, se concentra a la mitad y se enfría (4°C). Dos días después se obtiene un sólido marrón (**11**) (rendimiento: 0.047 g, 55 %) que se lava con éter y se seca al aire.

Análisis elemental (%) calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{Cu}_2\text{N}_6\text{S}_3$: C, 25.29; H, 2.12; N, 14.75; S, 16.84; experimental: C, 25.21; H, 2.16; N, 14.82; S, 16.78.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2925 (d), 2246 (d), 1569 (f), 1554 (f), 1383 (mf), 1172 (m), 819 (m), 743 (m), 659 (m).

$[\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{Br}_3(\text{pymSH}(\text{pymSH}_2))_n$ (12**) y $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})\text{Br}(\text{L})]_2$ (**13**)**

El compuesto **12** se obtiene por síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de CuBr_2 (0.080 g, 0.36 mmol) y pym_2S_2 (0.080 g, 0.36 mmol) en 18 ml de CH_2Cl_2 : CH_3CN (1:1). Se obtiene un sólido marrón (**12**). La difusión de vapor de éter en una disolución del compuesto **12** en acetonitrilo da lugar a la formación de cristales, que se lavan con éter y se secan al aire (Rendimiento: 0.066 g, 62 %). De la disolución, una vez filtrada y enfriada (4°C), se obtiene al cabo de una semana cristales verdes del compuesto **13** (rendimiento: 0.022 g, 14 %).

El compuesto **13** se obtiene, como único producto, mediante el método de síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de CuBr_2 (0.125 g, 0.56 mmol) y pymSH (0.124 g, 0.56 mmol) en 28 mL de CH_2Cl_2 : CH_3CN (1:1). Se obtiene una disolución marrón, que se filtra y se enfría (4°C). Después de dos

semanas, aparecen cristales marrones (**13**) que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.083 g, 50 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_9Cu_2N_4S_2Br_3$ (**12**): C, 16.22; H, 1.53; N, 9.46; S, 10.80; experimental: C, 16.22; H, 1.39; N, 9.44; S, 10.79.

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{12}Br_4Cu_2N_8O_2S_2$ (**13**): C, 22.36, H, 1.41, N, 13.04, S, 7.45; experimental: C, 22.28, H, 1.59, N, 12.98, S, 7.38.

Bandas IR seleccionadas (**13**) (KBr, cm^{-1}): 1660 (mf), 1654 (mf), 1601 (mf), 1559 (mf), 1526 (mf), 1495 (mf), 1442 (mf), 1407 (mf), 1222 (f), 1163 (f), 785 (m), 663 (m), 626 (m).

$[Cu^I_3 Br(pymSH)_2]_n$ (14**)**

Utilizando el método de síntesis solvotermal (*a*) y partiendo de una mezcla de $CuBr_2$ (0.116 g, 0.52 mmol) y pym_2S_2 (0.115g, 0.52 mmol) en 26 ml $H_2O:CH_3CN$ (3:10), se obtiene una mezcla de cristales amarillos (**P2**) y cristales rojos (**14**) que se separan manualmente, que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.033g, 18% y 0.053 g, 62%, respectivamente). De la disolución, una vez filtrada y enfriada (4°C), se obtienen cristales marrones (**13**) y cristales de color amarillo pálido (**9**) que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 8 mg, 7% y 8 mg, 7%, respectivamente). La separación de los cristales se realiza manualmente.

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_8BrCu_3N_4S_2$: C, 19.41; H, 1.63; N, 11.33; S, 12.93; experimental: C, 19.53; H, 1.68; N, 17.28; S, 12.87.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1563 (mf), 1481 (mf), 1414 (mf), 1305 (mf), 1170 (mf).

$[Cu_2^{I,II}Br_3(pym_2S_2)_2]_n$ (15**)**

Se obtiene por síntesis directa (*d*) partiendo de una mezcla de $CuBr_2$ (0.054 g, 0.24 mmol) y pym_2S_2 (0.053 g, 0.24 mmol) en 16 ml de acetonitrilo. Por difusión de vapor de éter sobre la disolución marrón resultante, se obtienen cristales marrones-verdosos que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.024 g, 24 %).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{16}H_{12}Br_3Cu_2N_8S_4$: C, 29.91; H, 1.49; N, 13.82; S, 15.77; experimental: C, 29.88; H, 1.52; N, 13.75; S, 15.72.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1597 (mf), 1577 (mf), 1542 (mf), 1261 (mf), 1201 (mf), 1176 (mf), 995 (f), 768 (f), 461 (f).

$[Cu^I(\mu-Br)(\mu-pym_2S_2)]_n \cdot n/2 MeCN$ (16) y $[Cu^I_2(Br)_2(pym_2S_2)]_n$ (17)

Los compuestos **16** y **17** se obtienen por difusión (c), preparando una disolución de $CuBr_2$ (0.062 g, 0.28 mmol) en 6 mL de metanol y otra de pym_2S_2 (0.062 g, 0.28 mmol) en 4 mL de metanol y 4 mL de acetonitrilo. La difusión lenta de los reactivos da lugar, al cabo de 3 semanas, a la obtención de cristales naranjas (**16**) y agujas amarillas (**17**), los cuales se lavan primero con metanol y luego con éter (rendimiento: 0.079 g, 41 % y 0.020 g, 27 %, respectivamente). Se secan a vacío y se guardan bajo atmósfera de argón. La separación de los cristales se realiza manualmente.

Los compuestos **16** y **17** también se obtienen por síntesis directa (d) (rendimiento: 0.025 g, 35 % y 0.027 g, 38%, respectivamente), solvotermal (a) (rendimiento: 0.023 g, 32 % y 0.022 g, 31%, respectivamente) y solvotermal asistida por microondas (b) (rendimiento: 0.025 g, 34 % y 0.025 g, 35%, respectivamente), utilizando las mismas condiciones de concentración y disolventes.

Análisis elemental (%) calculado para $C_{18}H_{15}Br_2Cu_2N_9S_4$ (**16**): C, 27.98; H, 1.96; N, 16.33; S, 16.57; experimental: C, 27.97; H, 1.97; N, 16.33; S, 16.55.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}) (**16**): 3458 (d), 3048 (d), 1550 (mf), 1372 (mf), 1252 (m), 1171 (f), 806 (m), 748 (f), 650 (m).

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_6Br_2Cu_2N_4S_2$ (**17**): C, 18.86; H, 1.19; N, 11.01; S, 12.57; experimental: C, 18.90; H, 1.18; N, 11.08; S, 12.54.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}) (**17**): 1566 (f), 1549 (f), 1373 (mf), 1158 (m), 806 (m), 763 (m), 741 (m).

$[Cu^{I_{11}} I_7(pymSH)_4]_n$ (18)

La síntesis del compuesto se realiza mediante la reacción solvotermal (a) de una mezcla de CuI (0.134 g, 0.7 mmol) y pym_2S_2 (0.156 g, 0.7 mmol) en 26

mL de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Se obtienen en el reactor cristales rojos (**18**), que se filtran, se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.067 g, 52 %). De la disolución, al cabo de una semana, aparecen cristales amarillos de [Cu^{1/2}(pym₂S₂)I₂]₂ (rendimiento: 0.012 g, 5%).

Análisis elemental calculado (%) para C₁₆H₁₂I₇Cu₁₁N₈S₄: C, 9.45; H, 0.60; N, 5.51; S, 6.30; experimental (%): C, 9.38; H, 0.82; N, 5.47; S, 6.23.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 1553 (f), 1374 (mf), 1168 (f), 820 (m), 805 (m), 756 (m), 744 (m).

[Cu^{1/3}I(pymSH)₂]_n (**19**) y [Cu¹(pym₂S₃)I] (**20**)

Partiendo de una mezcla de CuI (0.099 g, 0.52 mmol) y pym₂S₂ (0.115 g, 0.52 mmol) en 26 ml H₂O:CH₃CN (3:10) seguimos el procedimiento descrito para la síntesis solvotermal (a). Se obtienen en el reactor cristales rojos (**19**), que se filtran, se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.063 g, 68 %). De la disolución, al cabo de una semana a 4°C, aparecen cristales naranjas del compuesto **20** (rendimiento: 0.012 g, 5 %) y cristales amarillo pálido del compuesto **9** (rendimiento: 0.09 g, 8 %).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₆ICu₃N₄S₂ (**19**): C, 17.79; H, 1.12; N, 10.38; S, 11.85; experimental: C, 17.78; H, 1.52; N, 10.27; S, 11.35.

Bandas IR seleccionadas (**19**) (KBr, cm⁻¹): 1551 (f), 1363 (mf), 1172 (f), 820 (m), 745 (m), 669 (m).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₆ICuN₄S₃ (**20**): C, 21.60; H, 1.36; N, 12.60; S, 21.58; experimental: C, 21.23; H, 1.41; N, 12.65; S, 21.55.

Bandas IR seleccionadas (**20**) (KBr, cm⁻¹): 3058 (m), 3043 (m), 1565 (f), 1550 (f), 1378 (f), 1163 (f), 817 (m), 759 (m), 743 (m), 640 (m), 468 (m).

[Cu^{1/2}I₂(pymSH)₂]_n (**21**)

Siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis solvotermal (a) preparamos una mezcla de CuI (0.160 g, 0.84 mmol) y pymSH (0.094 g, 0.84 mmol) en 28 ml de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Se obtienen cristales rojos (**21**) en el reactor, que se filtran, se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.189 g, 40%).

Análisis elemental (%) calculado para $C_8H_8I_2Cu_2N_4S_2$: C, 15.87; H, 1.33; N, 9.26; S, 10.57; experimental: C, 15.11; H, 1.35; N, 9.18; S, 10.34.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3155 (m), 1590 (mf), 1557 (mf), 1476 (mf), 1415 (mf), 1310 (mf), 1310 (mf), 1302 (mf), 1195 (mf), 1184 (mf), 774 (m), 734 (m), 722 (m).

$[Cu^I_2I_2(pymSH)]_n$ (22**)**

Una mezcla de CuI (0.213 g, 1.12 mmol) y pymSH (0.063g, 0.56 mmol) en 28 ml de $CH_2Cl_2:CH_3CN$ (1:1) se trata siguiendo el método de síntesis solvotermal (*a*). Se obtienen en el reactor cristales rojos (**22**), que se filtran, se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.210 g, 76%).

Análisis elemental (%) calculado para $C_4H_4I_2Cu_2N_2S$: C, 9.74; H, 0.82; N, 5.68; S, 6.49; experimental: C, 9.62; H, 0.85; N, 5.71; S, 6.43.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 1560 (mf), 1479 (mf), 1413 (mf), 1303 (mf), 1170 (mf), 995 (f), 714 (mf), 474 (m), 457 (m).

$[Cu^I(\mu-pymSH)(pymSH)_2]_n(BF_4)$ (23**)**

El compuesto se sintetiza mediante el método de síntesis directa (*d*) y partiendo de una mezcla de $Cu(BF_4)_2$ (0.066 g, 0.28 mmol) y pymSH (0.063 g, 0.56 mmol) en 14 ml de acetonitrilo. Al cabo de tres días bajo agitación, se obtiene un sólido naranja (**23**) que se filtra, se lava repetidamente con éter y se seca a vacío. La disolución se enfría en nevera y al cabo de dos semanas aparecen cristales naranjas (rendimiento: 0.038 g, 41%).

Éste compuesto también se obtiene por las vías de síntesis solvotermal (*a*), solvotermal asistida por microondas (*b*) y difusión (*c*) utilizando las mismas condiciones de concentración y disolventes. (Rendimiento: 0.03 g, 33 %; 0.036 g, 40 % y 0.022 g, 25 %, respectivamente).

Análisis elemental (%) calculado para $C_{12}H_{12}BF_4CuN_6S_3$: C, 29.60; H, 2.49; N, 17.27; S, 19.71; experimental: C, 29.23; H, 2.53; N, 17.30; S, 19.30.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 3212 (d), 3105 (d), 1603 (mf), 1576 (mf), 1335 (f), 1321 (f), 1173 (mf), 1061 (f), 792 (f), 742 (f).

[Cu^I(μ-pymSH)(pymSH)₂]_n(ClO₄) (24)

Se obtiene por síntesis directa (*d*) preparando una mezcla de Cu(ClO₄)₂ (0.074 g, 0.28 mmol) y pymSH (0.066 g, 0.56 mmol) en 14 ml de CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Al cabo de tres días de agitación, se obtiene un sólido naranja (**24**) que se filtra, se lava repetidamente con éter y se seca a vacío. Los cristales se obtienen por difusión en vapor poniendo en contacto la disolución con vapor de éter (rendimiento: 0.045 g, 49%).

Éste compuesto también se obtiene también por las vías de síntesis solvotermal (20 mM, 20 mL) (*a*), solvotermal asistida por microondas (20 mM, 14 mL) (*b*) y difusión (10 mM, 14 mL) (*c*) (Rendimiento: 0.037g, 40%; 0.042g, 45% y 0.02g, 22%, respectivamente).

Análisis elemental (%) calculado para C₁₂H₁₂ClO₄CuN₆S₃: C, 25.20; H, 2.45; N, 14.; S, 19.71; experimental: C, 25.25; H, 2.46; N, 14.4; S, 18.9.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm⁻¹): 3215 (d), 3166 (d), 1623 (mf), 1595 (mf), 1561 (mf), 1203 (mf), 1173 (mf), 1093 (mf), 1049 (mf), 782 (mf), 619 (mf), 465 (mf).

[Ni^{II}Cl₂(pymSH)₂] (25) y [Ni^{II}(H₂O)₃Cl(pym₂S)]Cl (27)

Los compuestos se preparan mediante el método de síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de NiCl₂·6H₂O (0.133 g, 0.56 mmol) y pymSH (0.125g, 1.12 mmol) en 28 ml CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Del reactor, se obtiene un sólido amarillo (**25**), que se filtra, se lava con éter y se seca al aire. Los cristales se preparan disolviendo el compuesto en acetonitrilo y poniéndolo en contacto con vapor de éter (rendimiento: 0.135 g, 68%). De la disolución, previa filtración y enfriamiento (4°C), al cabo de dos semanas se obtienen cristales azules (**27**), que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.029 g, 14%).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₈NiN₄S₂Cl₂ (**25**): C, 27.15; H, 2.28; N, 15.84; S, 18.08; experimental: C, 26.98; H, 2.31; N, 15.93; S, 17.96.

Bandas IR seleccionadas (**25**) (KBr, cm⁻¹): 1594 (mf), 1577 (mf), 1475 (f), 1318 (mf), 1201 (f), 1189 (mf), 1057 (m), 912 (m), 806 (f), 730 (m), 490 (m), 477 (m).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₁₂NiN₄SOCl₂ (**27**): C, 28.10; H, 3.54; N, 16.39; S, 9.36; experimental: C, 28.06; H, 3.59; N, 16.35; S, 9.31.

Bandas IR seleccionadas para **(27)** (KBr, cm^{-1}): 3302 (d), 3070 (d), 1608 (f), 1575 (mf), 1556 (mf), 1394 (mf), 1377 (mf), 1193 (f), 11361 (mf), 808 (f), 768 (mf), 756 (mf), 648 (mf).

[Ni^{III}Br₂(pymSH)₂] (26)

El compuesto se obtiene por síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de NiBr₂ (0.122 g, 0.56 mmol) y pymSH (0.125 g, 1.12 mmol) en 28 ml CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Se obtiene un sólido amarillo (**26**) en el reactor, que se filtra, se lava con éter y se seca al aire. Se pueden obtener cristales apropiados para la difracción de rayos-X mediante la difusión en vapor de éter de una disolución en acetonitrilo del sólido amarillo (rendimiento: 0.203 g, 82 %).

Análisis elemental (%) calculado para C₈H₈NiN₄S₂Br₂: C, 21.69; H, 1.82; N, 12.66; S, 14.45; experimental: C, 2.61; H, 1.85; N, 12.67; S, 14.50.

Bandas IR seleccionadas **(26)** (KBr, cm^{-1}): 1592 (mf), 1577 (mf), 1473 (f), 1317 (mf), 1201 (f), 1187 (mf), 1056 (m), 909 (m), 801 (f), 722 (m), 483 (m), 470 (m).

[Ni^{II}₂Cl₄(pym₂S)(pym₂S₃)] (28) y [Ni^{III}(MeCN)Cl₂(pym₂S)]₂ (29)

Los compuestos se obtienen por síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de NiCl₂·6H₂O (0.133 g, 0.56 mmol) y pym₂S₂ (0.124g, 0.56 mmol) en 28 ml CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Se obtienen cristales verdes (**28**) en el reactor, que se filtran, se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.141 g, 72%). La disolución se deja enfriar (4°C) durante dos semanas, tras la cual aparecen cristales azules (**29**), que se lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.012 g, 6%).

Análisis elemental (%) calculado para C₁₆H₁₂Ni₂N₈S₄Cl₄ (**28**): C, 27.30; H, 1.72; N, 15.93; S, 18.19; experimental: C, 26.84; H, 1.87; N, 15.86; S, 17.95.

Bandas IR seleccionadas **(28)** (KBr, cm^{-1}): 1577 (mf), 1551 (mf), 1387 (mf), 1375 (mf), 1179 (f), 1156 (f), 810 (f), 759 (f), 645 (f).

Análisis elemental (%) calculado para C₂₀H₁₈Ni₂N₁₀S₂Cl₄ (**29**): C, 33.27; H, 2.51; N, 19.41; S, 8.87; experimental: C, 33.30; H, 2.50; N, 19.44; S, 8.85.

Bandas IR seleccionadas (**29**) (KBr, cm^{-1}): 3072 (d), 2971 (d), 2914 (d), 2273 (d), 1574 (f), 1555 (f), 1377 (mf), 1160 (f), 814 (f), 766 (f), 753 (f), 647 (f).

[Ni^{III}(MeCN)Br₂(pym₂S₃)] (30**)**

El compuesto se obtiene por síntesis solvotermal (*a*), partiendo de una mezcla de NiBr₂ (0.122 g, 0.56 mmol) y pym₂S₂ (0.124g, 0.56 mmol) en 28 ml CH₂Cl₂:CH₃CN (1:1). Se obtienen cristales verdes (**30**) en el reactor, que se filtran, lavan con éter y se secan al aire (rendimiento: 0.140 g, 73 %).

Análisis elemental (%) calculado para C₁₀H₉NiN₅S₃Br₂: C, 23.37; H, 1.77; N, 13.63; S, 18.68; experimental: C, 23.36; H, 1.78; N, 13.63; S, 18.66.

Bandas IR seleccionadas (KBr, cm^{-1}): 2284 (d), 1573 (f), 1555 (f), 1373 (mf), 834 (m), 813 (m), 761 (m), 745 (m), 641 (m).

4.3. Difracción de rayos-X

Los estudios cristalográficos de los diferentes compuestos se han realizado en distintos equipos:

(i) Los compuestos **2**, **3**, **7**, **15**, **17**, **19**, **21**, **22**, **23**, **24**, **26**, **29** y **30** se midieron con un difractómetro Bruker-Nonius Kappa CCD200/Broker SMART CCD-based (radiación monocromática de CuK α , $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) a 100 K mientras que los compuestos **1**, **4**, **6**, **9**, **10**, **11**, **13**, **16**, **18**, **27** y **28** se midieron con un difractómetro Bruker Kappa APEX II CCD (radiación monocromática de MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 100 K. Ambos difractómetros son de la Universidad Autónoma de Madrid.

(ii) Los compuestos **5**, **8**, **12**, **14**, **20** y **25** se midieron con un difractómetro Xcalibur (radiación monocromática de MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) a 100 K de la Universidad del País Vasco.

4.3.1 [Cu^{II}Cl₂(pym₂S₂)]_n (1)

Tabla 4.1. Datos cristalográficos del compuesto **1**.

1	
Fórmula	C ₈ H ₆ Cl ₂ Cu N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	356.73
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	8.5976(8)
b (Å)	12.3389(10)
c (Å)	11.7405(10)
α (°)	90
β (°)	107.612(2)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1187.11(18)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.996
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.620
F(000)	708
θ (°)	2.46-30.53
Nº de reflexiones	3633
Reflexiones independientes I>2σ(I)	2905
Parámetros	173
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0401
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0987
R ₁ [total datos]	0.0514
wR ₂ [total datos]	0.1065
S	1.094
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.88.02, 0.6224

Tabla 4.2 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **1**.

1	
Cu(1)-N(1)	2.061(2)
Cu(1)-N(3)#1	2.069(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.2344(7)
Cu(1)-Cl(2)	2.2586(7)
N(3)-Cu(1)#2	2.069(2)
N(1)-Cu(1)-N(3)#1	178.25(8)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	88.87(6)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(1)	89.39(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	92.27(6)
N(3)#1-Cu(1)-Cl(2)	89.46(6)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	178.19(3)
C(4)-N(1)-Cu(1)	127.26(17)
C(1)-N(1)-Cu(1)	117.56(16)
C(5)-N(3)-Cu(1)#2	126.97(17)
C(6)-N(3)-Cu(1)#2	117.16(16)
C(5)-N(4)-C(8)	116.7(2)

Código de Simetría: #1 x,-y+1/2,z+1/2 #2 x,-y+1/2,z-1/2

4.3.2 $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{MeOH}$ (**2**), $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{EtOH}$ (**4**) y $[\text{Cu}^{\text{I}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-pym}_2\text{S}_2)]_n \cdot n/2\text{MeCN}$ (**16**).

Tabla 4.3. Datos cristalográficos de los compuestos **2** y **3**.

	2	3
Fórmula	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClCuN}_4\text{S}_2, \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_8\text{H}_6\text{ClCuN}_4\text{S}_2, \text{H}_2\text{O}$
Mm (g mol^{-1})	353.32	337.28
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/m
a (Å)	11.7148(8)	11.8129(15)
b (Å)	17.5742(11)	17.368(2)
c (Å)	6.8345(4)	6.569(2)
α (°)	90	90
β (°)	114.978(2)	116.757(2)
γ (°)	90	90
Z	4	2
V(Å ³)	1275.47(14)	1203.3(4)
ρ_{calc} (Mg m^{-3})	1.840	1.878
μ (CuK α) (mm^{-1})	2.240	2.370
F(000)	712	684
θ (°)	2.24-26.37	2.35-28.68
Nº de reflexiones	9276	6716
Reflexiones independientes $I > 2\sigma(I)$	1338	1603
Parámetros	83	100
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0291	0.0274
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0922	0.0633
R_1 [total datos]	0.0351	0.0365
wR_2 [total datos]	0.1123	0.0671
S	1.231	1.047
$\Delta\rho$ max,min ($\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$)	0.834, 0.738	0.435, 0.434

Tabla 4.4. Datos cristalográficos de los compuestos **4** y **16**.

	4	16
Fórmula	$C_8H_6ClCuN_4S_2, \frac{1}{2} CH_3CH_2OH$	$C_8H_6BrCuN_4S_2, \frac{1}{2} CH_3CN$
Mm (g mol ⁻¹)	344.31	321.28
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/m	C2/m
a (Å)	11.7609(6)	11.7387(3)
b (Å)	17.3808(6)	17.6207(5)
c (Å)	6.5914(3)	6.8343(2)
α (°)	90	90
β (°)	116.420(6)	115.936(2)
γ (°)	90	90
Z	4	2
V(Å ³)	1206.65(11)	1271.26(6)
ρ_{calc} (Mg m ⁻³)	1.895	2.018
μ (CuK α) (mm ⁻¹)	2.362	9.063
F(000)	692	756
θ (°)	3.33-30.09	4.88-70.94
Nº de reflexiones	6460	1235
Reflexiones independientes I>2 σ (I)	1841	1211
Parámetros	84	84
R ₁ [I>2 σ (I)]	0.0370	0.0260
wR ₂ [I>2 σ (I)]	0.1234	0.0665
R ₁ [total datos]	0.0448	0.0260
wR ₂ [total datos]	0.1256	0.0669
S	0.106	1.122
$\Delta\rho$ max,min (e·Å ⁻³)	0.7174, 0.5885	0.654, 0.372

Tablas 4.5 y 4.6 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **2**, **3**, **4** y **16**.

	2	3	4	16
Cu1-N1	1.966(3)	1.9574(17)	1.960(3)	1.972(2)
Cu1-X1	2.4662(8)	2.4485(6)	2.4533(8)	2.5673(4)
Cu1...S1	2.9778(8)	2.9591(6)	2.9631(8)	2.978(8)
Cu1...Cu1 ⁱ	3.3287(10)	3.2862(7)	3.2929(10)	3.360(10)
N1-Cu1-N1 ⁱⁱⁱ	142.03(14)	142.63(9)	142.57(14)	140.74(12)
N1-Cu1-X1	103.56(7)	105.54(5)	105.44(7)	105.88(6)
N1-Cu1-X1 ⁱⁱⁱ	101.81(7)	99.33(5)	99.47(7)	99.55(6)
Cl1-Cu1-X1 ⁱⁱⁱ	95.11(3)	95.70(2)	95.70(3)	98.268(19)

X= Cl (**2-4**) y Br (**16**). Código de simetría: (i) $-x + 2, -y + 2, -z + 2$; (ii) $-x + 3/2, -y + 3/2, -z + 2$; (iii) $-x + 2, y, -z + 2$.

4.3.3 [Cu₄(μ₃-Cl)₄(μ-pymS₂)₄] (5)

Tabla 4.7. Datos cristalográficos del compuesto **5**.

5	
Fórmula	C ₈ H ₆ Cl Cu N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	321.28
Sistema	Tetragonal
Grupo espacial	I(-4)
a (Å)	14.3403(7)
b (Å)	14.3403(7)
c (Å)	10.8836(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	8
V(Å ³)	2238.1(2)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.907
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	8.244
F(000)	1280
θ (°)	4.36-70.80
Nº de reflexiones	10189
Reflexiones independientes I>2σ(I)	2100
Parámetros	169
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0261
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0673
R ₁ [total datos]	0.0265
wR ₂ [total datos]	0.0676
S	1.084
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.467, 0.314

Tabla 4.8 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **5**.

5	
Cu(1)-N(1)	1.953(2)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.1899(7)
Cu(1)-Cl(1)#2	2.5807(8)
Cu(1)-Cl(1)	2.7046(7)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.7444(8)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	150.69(7)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#2	100.40(7)
Cl(1)#1-Cu(1)-Cl(1)#2	100.71(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	88.59(7)

Código de simetría: #1 -x+1,-y+1,z #2 y,-x+1,-z #3 -y+1,x,-z

4.3.4 [Cu^I,II₂(μ-Cl)₂(μ-pym₂S₂)₂]_n (6)

Tabla 4.9. Datos cristalográficos del compuesto **6**.

6	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₂ Cu ₂ N ₈ S ₄
Mm (g mol ⁻¹)	642.56
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	11.643(5)
b (Å)	14.453(5)
c (Å)	8.280(5)
α (°)	90
β (°)	104.827(5)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1346.9(11)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	3.169
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	4.125
F(000)	1280
θ (°)	2.31-27.10
Nº de reflexiones	16809
Reflexiones independientes I>2σ(I)	4520
Parámetros	172
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0318
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0752
R ₁ [total datos]	0.0752
wR ₂ [total datos]	0.066
S	1.093
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.749, 0.704

Tabla 4.10 Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **6**.

6			
Cu(1)-N(1)	2.044(3)	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)#1	107.14(3)
Cu(1)-Cl(3)	2.2462(9)	N(3)#2-Cu(2)-N(2)	136.55(12)
Cu(1)-Cl(1)	2.2664(9)	N(3)#2-Cu(2)-Cl(2)#3	128.51(8)
Cu(1)-Cl(2)	2.2941(9)	N(2)-Cu(2)-Cl(2)#3	93.43(8)
Cu(1)-Cl(1)#1	2.6803(9)	N(3)#2-Cu(2)-S(2)	93.91(8)
Cu(2)-N(3)#2	1.992(3)	N(2)-Cu(2)-S(2)	86.09(8)
Cu(2)-N(2)	2.026(3)	Cl(2)#3-Cu(2)-S(2)	102.67(3)
Cu(2)-Cl(2)#3	2.3601(9)	Cu(1)-Cl(1)-Cu(1)#1	93.04(3)
Cu(2)-S(2)	2.5461(10)	Cu(1)-Cl(2)-Cu(2)#4	102.67(4)
N(1)-Cu(1)-Cl(3)	88.98(8)	C(2)-N(1)-Cu(1)	123.1(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	89.31(8)	C(1)-N(1)-Cu(1)	120.2(2)
Cl(3)-Cu(1)-Cl(1)	178.24(3)	C(1)-N(2)-Cu(2)	125.9(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	155.60(8)	C(4)-N(2)-Cu(2)	117.4(2)
Cl(3)-Cu(1)-Cl(2)	91.23(3)	C(5)-N(3)-Cu(2)#2	121.6(2)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	90.49(3)	C(8)-N(3)-Cu(2)#2	122.7(2)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	97.21(8)	C(5)-S(2)-Cu(2)	99.92(11)
Cl(3)-Cu(1)-Cl(1)#1	92.85(3)	S(1)-S(2)-Cu(2)	98.16(4)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(1)#1	86.96(3)		

Código de simetría: #1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2 #3 x,y,z+1 #4 x,y,z-1

4.3.5 [Cu^{II}(μ-Cl)Cl(L)]₂ (7), [Cu^{II}(μ-Br)Br(L)]₂ (13) y L(2-(pyrimidin-2-ylamino)-1,3-thiazole-4-carbaldehído) (9).

Tabla 4.11. Datos cristalográficos de los compuestos **7**, **13** y **9**.

	7	9	13
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ O ₂ S ₂	C ₈ H ₆ N ₄ O S	C ₁₆ H ₁₂ Br ₄ Cu ₂ N ₈ O ₂
Mm (g mol ⁻¹)	681.34	206.23	859.18
Sistema	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a (Å)	9.8830(5)	5.4675(4)	10.0317(3)
b (Å)	9.6562(5)	21.7393(16)	9.8261(3)
c (Å)	12.5052(7)	7.3129(5)	12.7639(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	112.968(3)	99.789(4)	114.520(2)
γ (°)	90	90	90
Z	2	4	2
V(Å ³)	1098.79(10)	856.55(11)	1144.70(6)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.059	1.599	2.493
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.648	3.124	12.495
F(000)	676	424	820
θ (°)	2.75-28.74	4.07-71.06	4.85-71.17
Nº de reflexiones	26132	10249	8950
Reflexiones independientes I>2σ(I)	2845	1612	1914
Parámetros	174	151	145
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0246	0.0307	0.0463
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0587	0.0813	0.1347
R ₁ [total datos]	0.0346	0.0317	0.0527
wR ₂ [total datos]	0.0637	0.0824	0.1420
S	1.072	1.119	1.095
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.582, 0.436	0.384, 0.209	0.4839, 0.2607

Tabla 4.12. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **7**, **13** y **9**.

	7	13	9	
Cu(1)-N(1)	1.9769(18)	1.977(5)	S(1)-C(3)	1.7316(14)
Cu(1)-N(2)	2.0787(18)	2.081(5)	S(1)-C(1)	1.7350(15)
Cu(1)-X(2)	2.3162(6)	2.3874(11)	C(3)-N(2)	1.356(2)
Cu(1)-X(1)	2.5754(6)	2.4449(11)	C(4)-O(1)	1.221(2)
N(1)-Cu(1)-N(2)	86.67(7)	86.8(2)	C(5)-N(4)	1.341(2)
N(1)-Cu(1)-X(2)	89.02(5)	91.69(15)	C(5)-N(2)	1.3764(19)
N(2)-Cu(1)-X(2)	150.90(5)	89.19(15)	C(3)-S(1)-C(1)	88.14(7)
N(1)-Cu(1)-X(1)	91.61(5)	93.44(15)	C(2)-C(1)-S(1)	110.38(11)
N(2)-Cu(1)-X(1)	104.22(5)	104.52(14)	C(4)-C(1)-S(1)	121.80(12)
			N(1)-C(2)-C(1)	115.79(13)
			O(1)-C(4)-C(1)	124.29(15)

X= Cl(**7**) y Br(**13**). Código de simetría: (**7** y **13**): #1 -x+1,-y,-z (**9**): #1 -x+2,-y,-z+2

4.3.6 [Cu^{II}(pym₂S₂)Cl₂]₂·9[Cu^{II}(pym₂S₃)Cl₂]₂

Tabla 4.13. Datos cristalográficos del compuesto **8**.

8	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₄ Cu ₂ N ₈ S ₆
Mm (g mol ⁻¹)	777.58
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	11.9270(6)
b (Å)	6.8657(4)
c (Å)	16.9169(8)
α (°)	90.00
β (°)	110.541(10)
γ (°)	90.00
Z	2
V(Å ³)	1301.55(12)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.984
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.553
F(000)	772
θ (°)	2.58-29.72
Nº de reflexiones	20691
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3681
Parámetros	206
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0460
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1127
R ₁ [total datos]	0.0560
wR ₂ [total datos]	0.1167
S	1.185
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.828, 0.493

Tabla 4.14. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **8**.

8			
Cu1-Cl1	2.2760(9)	Cu1-Cl2	2.2705(10)
<i>pymS₃</i>		<i>pymS₂</i>	
Cu1-N1	2.050(4)	Cu1-N1A	2.115(12)
Cu1-N3	2.062(4)	Cu1-N3A	2.119(14)
Cu1-S2	2.6616(11)	Cu1-S2A	2.689(10)
		Cu1-Cl1 ⁱ	2.7545(10)
Cl1-Cu1-Cl2	94.97(4)	Cl1-Cu1-Cl1 ⁱ	85.65(3)
		Cl12-Cu1-Cl1 ⁱ	93.44(3)
<i>pymS₃</i>		<i>pymS₂</i>	
N1-Cu1-N3	88.8(2)	N1A-Cu1-N3A	88.1(8)
N1-Cu1-S2	84.58(13)	N1A-Cu1-S2A	82.4(6)
N1-Cu1-Cl1	177.17(17)	N1A-Cu1-Cl1	173.6(7)
N1-Cu1-Cl2	86.87(16)	N1A-Cu1-Cl2	89.6(7)
N1-Cu1-Cl1 ⁱ	96.40(13)	N1A-Cu1-Cl1 ⁱ	98.6(6)
N3-Cu1-S2	85.12(10)	N3A-Cu1-S2A	63.6(6)
N3-Cu1-Cl1	89.12(11)	N3A-Cu1-Cl1	87.0(5)
N3-Cu1-Cl2	171.07(10)	N3A-Cu1-Cl2	175.0(4)
N3-Cu1-Cl1 ⁱ	94.78(10)	N3A-Cu1-Cl1 ⁱ	91.3(5)
S2-Cu1-Cl1	93.37(3)	S2A-Cu1-Cl1	90.73(19)
S2-Cu1-Cl2	86.71(4)	S2A-Cu1-Cl2	111.7(2)
S2-Cu1-Cl1 ⁱ	179.01(3)	S2A-Cu1-Cl1 ⁱ	154.8(2)

Código de simetría: (i) -x, -y, -z.

4.3.7 [Cu^{I,II}₂(Cl)₃(pym₂S₂)₂]_n (10) y [Cu^{I,II}₂(Br)₃(pym₂S₂)₂]_n (15)

Tabla 4.15. Datos cristalográficos de los compuestos **10** y **15**.

	10	15
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₃ Cu ₂ N ₈ S ₄	C ₁₆ H ₁₂ Br ₃ Cu ₂ N ₈ S ₄
Mm (g mol ⁻¹)	678.01	811.39
Sistema	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)	P(-1)
a (Å)	9.8827(5)	10.2879(2)
b (Å)	11.1919(6)	11.1306(2)
c (Å)	12.6605(7)	12.9529(4)
α (°)	64.518(3)	115.4240(10)
β (°)	70.047(3)	108.043(2)
γ (°)	86.141(3)	93.960(2)
Z	2	2
V(Å ³)	1183.00(11)	1237.95(5)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.903	2.177
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.514	11.155
F(000)	674	782
θ (°)	1.90-29.57	4.08-69.98
Nº de reflexiones	6594	14790
Reflexiones independientes I>2σ(I)	5425	4302
Parámetros	346	299
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0295	0.0294
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0640	0.0705
R ₁ [total datos]	0.0408	0.0312
wR ₂ [total datos]	0.0691	0.0720
S	1.035	1.084
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.8242, 0.7042	0.4059, 0.2026

Tabla 4.16. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **10** y **15**.

10		15	
Cu(1)-N(3)	2.0179(17)	Cu(1)-N(7)	2.027(2)
Cu(1)-N(1)	2.0198(17)	Cu(1)-N(1)	2.113(2)
Cu(1)-Cl(1)	2.2357(6)	Cu(1)-Br(1)	2.4523(4)
Cu(1)-Cl(2)	2.2488(6)	Cu(1)-Br(1)#1	2.5286(5)
Cu(1)-S(1)	2.6811(6)	Cu(1)-Cu(1)#1	2.9620(8)
Cu(2)-N(7)	2.0103(17)	Cu(2)-N(2)	2.001(2)
Cu(2)-N(4)	2.0983(18)	Cu(2)-N(5)	2.007(2)
Cu(2)-Cl(3)	2.3202(6)	Cu(2)-Br(2)	2.3976(4)
Cu(2)-Cl(3)#1	2.4137(6)	Cu(2)-Br(3)	2.4154(4)
Cu(2)-Cu(2)#1	2.9078(5)	Cu(2)-S(2)	2.6580(7)
N(3)-Cu(1)-N(1)	176.07(7)	N(7)-Cu(1)-N(1)	111.25(9)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	88.73(5)	N(7)-Cu(1)-Br(1)	124.30(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	91.10(5)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	104.84(6)
N(3)-Cu(1)-Cl(2)	89.46(5)	N(7)-Cu(1)-Br(1)#1	106.98(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)	89.78(5)	N(1)-Cu(1)-Br(1)#1	99.67(6)
Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	166.33(3)	Br(1)-Cu(1)-Br(1)#1	107.038(17)
N(3)-Cu(1)-S(1)	83.31(5)	N(7)-Cu(1)-Cu(1)#1	135.71(6)
N(1)-Cu(1)-S(1)	100.53(5)	N(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	110.82(6)
Cl(1)-Cu(1)-S(1)	103.83(2)	Br(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	54.705(13)
Cl(2)-Cu(1)-S(1)	89.41(2)	Br(1)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	52.332(13)
N(7)-Cu(2)-N(4)	111.20(7)	N(2)-Cu(2)-N(5)	174.12(9)
N(7)-Cu(2)-Cl(3)	124.31(5)	N(2)-Cu(2)-Br(2)	88.51(6)
N(4)-Cu(2)-Cl(3)	107.41(5)	N(5)-Cu(2)-Br(2)	91.73(6)
N(7)-Cu(2)-Cl(3)#1	107.96(5)	N(2)-Cu(2)-Br(3)	88.61(6)
N(4)-Cu(2)-Cl(3)#1	98.43(5)	N(5)-Cu(2)-Br(3)	89.81(6)
Cl(3)-Cu(2)-Cl(3)#1	104.237(18)	Br(2)-Cu(2)-Br(3)	166.67(2)
N(7)-Cu(2)-Cu(2)#1	134.89(5)	N(2)-Cu(2)-S(2)	84.36(6)
N(4)-Cu(2)-Cu(2)#1	111.13(5)	N(5)-Cu(2)-S(2)	101.27(7)
Cl(3)-Cu(2)-Cu(2)#1	53.572(15)	Br(2)-Cu(2)-S(2)	103.67(2)
Cl(3)#1-Cu(2)-Cu(2)#1	50.665(14)	Br(3)-Cu(2)-S(2)	88.997(19)
Cu(2)-Cl(3)-Cu(2)#1	75.765(18)	Cu(1)-Br(1)-Cu(1)#1	72.963(17)

Código de simetría: **(10)**: #1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 x-1,y-1,z+1 #3 x+1,y+1,z-1

(15): 'x, y, z'; '-x, -y, -z'

4.3.8 [Cu^I]₄(MeCN)₂(Cl)₆(pymS₃)₂]_n·2nMeCN (11)

Tabla 4.17. Datos cristalográficos del compuesto **11**.

11	
Fórmula	C ₁₂ H ₁₂ Cl ₃ Cu ₂ N ₆ S ₃
Mm (g mol ⁻¹)	569.89
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	16.9425(7)
b (Å)	6.9499(3)
c (Å)	17.1324(9)
α (°)	90
β (°)	98.523(3)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1995.04(16)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.897
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	9.362
F(000)	1132
θ (°)	2.64-70.04
Nº de reflexiones	13821
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3705
Parámetros	261
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0348
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0897
R ₁ [total datos]	0.0368
wR ₂ [total datos]	0.0910
S	1.098
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	1.878, 0.515

Tabla 4.18. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **11**.

11			
Cu(1)-N(1)	2.067(3)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)#1	94.57(3)
Cu(1)-N(3)	2.086(3)	N(1)-Cu(1)-S(2)	86.22(7)
Cu(1)-Cl(1)	2.2807(8)	N(3)-Cu(1)-S(2)	84.54(7)
Cu(1)-Cl(2)#1	2.3176(8)	Cl(1)-Cu(1)-S(2)	87.61(3)
Cu(1)-S(2)	2.6075(8)	Cl(2)#1-Cu(1)-S(2)	87.52(3)
Cu(1)-Cl(2)	2.6440(8)	N(1)-Cu(1)-Cl(2)	97.93(7)
Cu(2)-N(5)	1.944(3)	N(3)-Cu(1)-Cl(2)	95.95(7)
Cu(2)-N(2)	2.051(2)	Cl(1)-Cu(1)-Cl(2)	92.25(3)
Cu(2)-Cl(3)	2.3329(8)	Cl(2)#1-Cu(1)-Cl(2)	88.35(3)
Cu(2)-Cl(3)#2	2.3895(8)	S(2)-Cu(1)-Cl(2)	175.84(3)
Cu(2)-Cu(2)#2	3.0204(9)	N(5)-Cu(2)-Cl(3)	121.11(8)
Cl(2)-Cu(1)#1	2.3177(8)	N(2)-Cu(2)-Cl(3)	105.84(7)
Cl(3)-Cu(2)#2	2.3894(8)	N(5)-Cu(2)-Cl(3)#2	109.58(8)
N(1)-Cu(1)-N(3)	86.17(10)	N(2)-Cu(2)-Cl(3)#2	103.82(7)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	88.26(7)	Cl(3)-Cu(2)-Cl(3)#2	100.49(3)
N(3)-Cu(1)-Cl(1)	170.66(7)	Cu(1)#1-Cl(2)-Cu(1)	91.65(3)
N(1)-Cu(1)-Cl(2)#1	173.02(8)	Cu(2)-Cl(3)-Cu(2)#2	79.51(3)

Código de simetría: #1 -x+1,-y,-z+1 #2 -x+2,-y,-z+1

4.3.9 [Cu₂Br₃(pymSH)(pymSH₂)_n (12)

Tabla 4.19. Datos cristalográficos del compuesto 12.

12	
Fórmula	C ₈ H ₉ Cu ₂ Br ₃ N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	592.12
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/m
a (Å)	7.7357(3)
b (Å)	7.3862(4)
c (Å)	13.4408(6)
α (°)	90.00
β (°)	94.575(3)
γ (°)	90.00
Z	2
V(Å ³)	765.53(6)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.569
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	15.074
F(000)	560
θ (°)	3.30-68.19
Nº de reflexiones	4157
Reflexiones independientes I>2σ(I)	1342
Parámetros	123
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0355
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0870
R ₁ [total datos]	0.0385
wR ₂ [total datos]	0.0892
S	1.087
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.654, 0.372

Tabla 4.20. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **12**.

12			
Br1 Cu1	2.4484(11)	Br2 Cu1 Br2	100.63(4)
Br2 Cu2A	2.422(2)	S12B Cu1 Cu2A	62.07(6)
Br2 Cu1	2.5106(8)	S12A Cu1 Cu2A	52.14(10)
Br2 Cu2B	2.667(2)	S12A Cu1 Cu2A	72.08(9)
Cu1 S12B	2.272(7)	Br1 Cu1 Cu2A	109.01(4)
Cu1 S12A	2.283(5)	Br2 Cu1 Cu2A	54.27(5)
Cu1 Cu2A	2.775(3)	Br2 Cu1 Cu2A	140.16(5)
Cu2A N11A	2.043(12)	Cu2A Cu1 Cu2A	122.88(11)
Cu2A S22A	2.628(4)	N11A Cu2A Br2	105.5(3)
Cu2B N11B	1.988(16)	N11A Cu2A S22A	110.1(3)
Cu2B S22B	2.195(6)	Br2 Cu2A S22A	117.75(13)
Cu2B Br2	2.667(2)	N11A Cu2A Cu1	132.0(3)
Cu2A Br2 Cu1	68.44(7)	Br2 Cu2A Cu1	57.29(5)
Cu2A Br2 Cu2B	29.30(8)	S22A Cu2A Cu1	117.48(11)
Cu1 Br2 Cu2B	96.07(5)	C16A N11A C12A	120.1(13)
S12A Cu1 Br2	100.06(10)	C16A N11A Cu2A	119.2(10)
S12A Cu1 Br2	116.29(10)	C12A N11A Cu2A	119.8(11)
Br1 Cu1 Br2	108.53(3)	C12A S12A Cu1	107.9(7)

Código de simetría: 'x, y, z'; '-x, y+1/2, -z'; '-x, -y, -z'; 'x, -y-1/2, z'

4.3.10 [Cu^I₃Br(pymSH)₂]_n (14) y [Cu^I₃I(pymSH)₂]_n (19) .

Tabla 4.21. Datos cristalográficos de los compuestos **14** y **19**.

	14	19
Fórmula	C ₈ H ₆ Cu ₃ Br N ₄ S ₂	C ₈ H ₆ Cu ₃ I N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	492.82	539.81
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	10.3368(3)	10.3795(8)
b (Å)	7.6318(3)	7.6512(6)
c (Å)	17.4468(6)	15.2385(11)
α (°)	90	90
β (°)	120.782(2)	95.689(3)
γ (°)	90	90
Z	4	4
V(Å ³)	1182.45(7)	1204.20(16)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.768	2.977
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	9.059	8.141
F(000)	944	1016
θ (°)	3.00-26.06	2.69-30.51
Nº de reflexiones	4817	69328
Reflexiones independientes I>2σ(I)	1708	3666
Parámetros	163	184
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0311	0.0193
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0679	0.0467
R ₁ [total datos]	0.0472	0.0211
wR ₂ [total datos]	0.0696	0.0473
S	0.908	1.082
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.813, 0.500	1.105, 0.688

Tabla 4.22. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para los compuestos **14** y **19**.

14		19	
Cu(1)-S(1)	2.1965(6)	Cu(1)-I(1)	2.6139(12)
Cu(1)-Br(1)	2.6025(4)	Cu(1)-S(2)	2.203(2)
Cu(1)-Cu(3)	2.6258(4)	Cu(2)-N(3)	2.025(6)
Cu(1)-Cu(2)	2.8913(4)	Cu(2)-S(2a)	2.290(2)
Cu(2)-N(1)	2.0264(17)	Cu(1)-N(1)	1.987(6)
Cu(2)-S(2)	2.2482(5)	Cu(2)-S(1)	2.248(2)
Cu(2)-S(1)#1	2.2814(5)	Cu(3)-I(1)	2.7066(12)
Cu(2)-Cu(3)	2.7582(4)	Cu(3)-N(4a)	2.016(6)
Cu(3)-N(2)#1	2.0105(17)	Cu(3)-S(1)	2.2363(19)
Cu(3)-S(2)	2.2307(5)	N(1)-Cu(1)-S(2)	135.92(18)
Cu(3)-Br(1)	2.6904(3)	N(1)-Cu(1)-I(1)	104.79(17)
N(3)-Cu(1)-S(1)	136.26(5)	S(2)-Cu(1)-I(1)	118.50(6)
N(3)-Cu(1)-Br(1)	104.80(5)	N(3)-Cu(2)-S(1)	129.16(17)
S(1)-Cu(1)-Br(1)	118.087(17)	S(1)-Cu(2)-S(2a)	121.58(8)
N(3)-Cu(1)-Cu(3)	94.81(5)	N(4a)-Cu(3)-S(1)	135.85(19)
S(1)-Cu(1)-Cu(3)	111.980(17)	N(4a)-Cu(3)-I(1)	98.91(18)
Br(1)-Cu(1)-Cu(3)	61.939(9)	S(1)-Cu(3)-I(1)	121.89(6)

Código de simetría: #1 -x+3/2,y-1/2,-z+1/2 #2 -x+3/2,y+1/2,-z+1/2

4.3.11 [Cu^I₂(Br)₂(pym₂S₂)_n (17)

Tabla 4.23. Datos cristalográficos del compuesto 17.

17	
Fórmula	C ₈ H ₆ Br ₂ Cu ₂ N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	509.19
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	15.1415(5)
b (Å)	4.01390(10)
c (Å)	21.6318(6)
α (°)	90
β (°)	95.294(2)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1309.10(7)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.584
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	14.023
F(000)	968
θ (°)	4.10-70.76
Nº de reflexiones	6356
Reflexiones independientes I>2σ(I)	1239
Parámetros	83
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0195
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0496
R ₁ [total datos]	0.0208
wR ₂ [total datos]	0.0503
S	1.061
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.571, 0.335

Tabla 4.24. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **17**.

17			
Br(1)-Cu(1)	2.3881(4)	N(1)-Cu(1)-Br(1)	139.86(5)
Br(1)-Cu(1)#1	2.5243(4)	N(1)-Cu(1)-Br(1)#3	102.95(5)
Br(1)-Cu(1)#2	2.7239(4)	N(1)-Cu(1)-Br(1)#2	98.91(5)
Cu(1)-N(1)	1.9917(17)	Br(1)-Cu(1)-Br(1)#2	95.099(13)
Cu(1)-Br(1)#3	2.5243(4)	Br(1)#3-Cu(1)-Br(1)#2	104.620(13)
Cu(1)-Br(1)-Cu(1)#1	109.559(15)	C(1)-N(1)-Cu(1)	123.88(14)
Cu(1)-Br(1)-Cu(1)#2	84.900(13)	C(4)-N(1)-Cu(1)	119.70(14)
Cu(1)#1-Br(1)-Cu(1)#2	75.380(13)		

Código de simetría: #1 $x,y+1,z$ #2 $-x+2,-y+2,-z+1$ #3 $x,y-1,z$ #4 $-x+2,y,-z+3/2$

4.3.13 [Cu^I₁₁I₇(pymSH)₄]_n (18).

Tabla 4.27. Datos cristalográficos del compuesto **18**.

18	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cu ₁₁ I ₇ N ₈ S ₄
Mm (g mol ⁻¹)	2031.82
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a (Å)	17.2983(12)
b (Å)	15.3569(11)
c (Å)	13.1443(12)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	3491.8(5)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	3.865
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	13.010
F(000)	3672
θ (°)	1.95-26.37
Nº de reflexiones	8759
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3669
Parámetros	234
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0430
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1350
R ₁ [total datos]	0.0621
wR ₂ [total datos]	0.1140
S	1.104
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.324, 0.235

4.3.14. [Cu^I(pymS₃)_n (20).

Tabla 4.29. Datos cristalográficos del compuesto **20**.

20	
Fórmula	C ₈ H ₆ Cu I N ₄ S ₃
Mm (g mol ⁻¹)	444.79
Sistema	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pnma
a (Å)	7.4545(7)
b (Å)	15.4787(15)
c (Å)	11.1325(10)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1284.5(2)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.300
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	25.689
F(000)	848
θ (°)	4.89-71.26
Nº de reflexiones	9661
Reflexiones independientes I>2σ(I)	1255
Parámetros	94
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0244
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0622
R ₁ [total datos]	0.0246
wR ₂ [total datos]	0.0623
S	1.121
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	1.191, 0.642

4.3.12. [Cu₂I₂(pymSH)₂]_n (21) y [Cu₂I₂(pymSH)]_n (22).

Tabla 4.25. Datos cristalográficos de los compuestos **21** y **22**.

	21	22
Fórmula	C ₈ H ₈ Cu ₂ I ₂ N ₄ S ₂	C ₄ H ₄ Cu ₂ I ₂ N ₂ S
Mm (g mol ⁻¹)	605.18	493.03
Sistema	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)	P(-1)
a (Å)	7.2574(6)	7.3069(4)
b (Å)	7.9897(7)	8.0037(4)
c (Å)	13.9518(10)	8.5871(4)
α (°)	74.600(3)	97.410(2)
β (°)	81.066(3)	100.887(2)
γ (°)	63.818(3)	111.137(2)
Z	2	2
V(Å ³)	699.24(10)	449.20(4)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.874	3.645
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	7.740	11.772
F(000)	560	444
θ (°)	1.52-27.10	3.09-26.36
Nº de reflexiones	12560	14360
Reflexiones independientes I>2σ(I)	2897	1754
Parámetros	187	94
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0267	0.0272
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0703	0.0637
R ₁ [total datos]	0.0285	0.0279
wR ₂ [total datos]	0.0737	0.0639
S	1.136	1.176
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	1.761, 1.359	1.228, 1.074

4.3.15. Compuestos [Cu^I(μ-pymSH)(pymSH)₂]_n(BF₄) (23) y [Cu^I(μ-pymSH)(pymSH)₂]_n(ClO₄) (24)

Tabla 4.31. Datos cristalográficos de los compuestos **23** y **24**.

	23	24
Fórmula	C ₁₂ H ₁₂ B Cu F ₄ N ₆ S ₃	C ₁₂ H ₁₂ Cl Cu N ₆ O ₄ S ₃
Mm (g mol ⁻¹)	486.81	499.45
Sistema	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca	Pbca
a (Å)	18.1089(13)	18.1550(9)
b (Å)	7.1618(5)	7.1606(4)
c (Å)	27.3627(18)	27.9007(13)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Z	8	8
V(Å ³)	3548.7(4)	3627.1(3)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.822	1.829
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	5.532	6.608
F(000)	1952	2016
θ (°)	3.23-69.99	3.17-69.31
Nº de reflexiones	12585	20556
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3240	3343
Parámetros	253	256
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0383	0.0491
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1063	0.1191
R ₁ [total datos]	0.0406	0.0628
wR ₂ [total datos]	0.1080	0.1270
S	1.072	1.071
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.6596, 0.5329	0.886, 0.490

4.3.16. [Ni^{II}Cl₂(pymSH)₂] (25) y [Ni^{II}Br₂(pymSH)₂] (26)

Tabla 4.33. Datos cristalográficos de los compuestos **25** y **26**.

	25	26
Fórmula	C ₈ H ₈ Cl ₂ Ni N ₄ S ₂	C ₈ H ₈ Br ₂ Ni N ₄ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	353.91	442.83
Sistema	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	C2/c
a (Å)	12.2435(7)	12.3010(7)
b (Å)	8.1093(4)	8.1427(5)
c (Å)	14.0786(7)	14.4506(8)
α (°)	90	90
β (°)	115.450(3)	114.723(2)
γ (°)	90	90
Z	4	4
V(Å ³)	1262.17(11)	1314.75
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.862	2.237
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	9.063	12.083
F(000)	712	856
θ (°)	6.77-69.70	6.73-70.85
Nº de reflexiones	4754	6462
Reflexiones independientes I>2σ(I)	1162	1228
Parámetros	94	82
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0328	0.0380
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0834	0.1001
R ₁ [total datos]	0.0355	0.0395
wR ₂ [total datos]	0.0856	0.1018
S	1.050	1.094
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.3501, 0.2029	0.3847, 0.1726

4.3.17 [Ni^{II}(H₂O)₃Cl(pym₂S)]Cl (27)

Tabla 4.35. Datos cristalográficos del compuesto 27.

27	
Fórmula	C ₈ H ₁₂ Cl Ni N ₄ O ₃ S, Cl
Mm (g mol ⁻¹)	373.89
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	C2/n
a (Å)	25.525(2)
b (Å)	8.6097(8)
c (Å)	13.0673(11)
α (°)	90
β (°)	106.747(6)
γ (°)	90
Z	8
V(Å ³)	2749.9(4)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.806
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	7.140
F(000)	1520
θ (°)	3.62-66.99
Nº de reflexiones	2461
Reflexiones independientes I>2σ(I)	2221
Parámetros	175
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0682
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.1607
R ₁ [total datos]	0.0724
wR ₂ [total datos]	0.1625
S	1.294
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.4221, 0.2715

Tabla 4.36. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **27**.

27			
Ni1 O1W	2.042(5)	O1W Ni1 N1	91.3(2)
Ni1 O3W	2.058(5)	O3W Ni1 N1	91.4(2)
Ni1 O2W	2.067(5)	O2W Ni1 N1	176.7(2)
Ni1 N1	2.074(6)	O1W Ni1 N3	174.3(2)
Ni1 N3	2.081(6)	N1 Ni1 N3	89.5(2)
Ni1 Cl1	2.400(2)	O1W Ni1 Cl1	91.65(17)
O1W Ni1 O3W	82.4(2)	O3W Ni1 Cl1	172.78(15)
O1W Ni1 O2W	88.6(2)	O2W Ni1 Cl1	90.40(16)

Código de simetría: 'x, y, z'; '-x+1/2, y, -z+1/2'; 'x+1/2, y+1/2, z'; '-x+1, y+1/2, -z+1/2'; '-x, -y, -z'; 'x-1/2, -y, z-1/2'; '-x+1/2, -y+1/2, -z'; 'x, -y+1/2, z-1/2'

4.3.18. [Ni^{II}₂Cl₄(pym₂S)(pym₂S₃)] (28)

Tabla 4.37. Datos cristalográficos del compuesto 28.

28	
Fórmula	C ₁₆ H ₁₂ Cl ₄ Ni ₂ N ₈ S ₄
Mm (g mol ⁻¹)	703.80
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/n
a (Å)	8.9227(3)
b (Å)	25.2712(8)
c (Å)	10.9981(4)
α (°)	90
β (°)	102.274(2)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	2423.25
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.929
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.365
F(000)	1408
θ (°)	2.47-30.37
Nº de reflexiones	46856
Reflexiones independientes I>2σ(I)	6519
Parámetros	307
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0326
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0726
R ₁ [total datos]	0.0418
wR ₂ [total datos]	0.0760
S	1.088
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.6491, 0.5893

4.3.19 [Ni^{II}(MeCN)Cl₂(pym₂S)]₂ (29)

Tabla 4.38. Datos cristalográficos del compuesto **29**.

29	
Fórmula	C ₂₀ H ₁₈ Cl ₄ Ni ₂ N ₁₀ S ₂
Mm (g mol ⁻¹)	721.78
Sistema	Triclínico
Grupo espacial	P(-1)
a (Å)	8.1780(4)
b (Å)	8.6442(4)
c (Å)	10.4860(5)
α (°)	71.129(2)
β (°)	69.852(2)
γ (°)	83.106(3)
Z	1
V(Å ³)	658.48(5)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	1.820
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	2.028
F(000)	364
θ (°)	2.49-29.79
Nº de reflexiones	33471
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3140
Parámetros	173
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0282
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0725
R ₁ [total datos]	0.0331
wR ₂ [total datos]	0.0753
S	1.041
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.8229, 0.6872

Tabla 4.39. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **29**.

29			
Ni(1)-N(3)	2.0829(16)	Cl(1)-Ni(1)-Cl(2)	173.260(17)
Ni(1)-N(1)	2.0941(15)	N(3)-Ni(1)-Cl(2)#1	94.20(4)
Ni(1)-N(5)	2.1090(16)	N(1)-Ni(1)-Cl(2)#1	179.25(5)
Ni(1)-Cl(1)	2.3504(5)	N(5)-Ni(1)-Cl(2)#1	92.48(4)
Ni(1)-Cl(2)	2.4031(5)	Cl(1)-Ni(1)-Cl(2)#1	89.001(17)
Ni(1)-Cl(2)#1	2.4386(5)	Cl(2)-Ni(1)-Cl(2)#1	84.265(17)
N(3)-Ni(1)-Cl(1)	90.99(5)	Ni(1)-Cl(2)-Ni(1)#1	95.735(17)
N(1)-Ni(1)-Cl(1)	90.41(5)	C(4)-N(1)-Ni(1)	126.70(13)
N(5)-Ni(1)-Cl(1)	93.42(5)	C(1)-N(1)-Ni(1)	117.62(13)
N(3)-Ni(1)-Cl(2)	89.22(5)	C(8)-N(3)-Ni(1)	126.59(13)
N(1)-Ni(1)-Cl(2)	96.32(5)	C(5)-N(3)-Ni(1)	117.41(13)
N(5)-Ni(1)-Cl(2)	87.18(5)	C(9)-N(5)-Ni(1)	165.09(16)

Código de simetría: #1 -x,-y+2,-z+2

4.3.20 [Ni^{II}(MeCN)Br₂(pym₂S₃)] (30)

Tabla 4.40. Datos cristalográficos del compuesto **30**.

30	
Fórmula	C ₁₀ H ₉ Br ₂ Ni N ₅ S ₃
Mm (g mol ⁻¹)	513.93
Sistema	Monoclínico
Grupo espacial	P2(1)/c
a (Å)	7.0843(3)
b (Å)	13.1454(6)
c (Å)	17.2097(8)
α (°)	90
β (°)	92.955(3)
γ (°)	90
Z	4
V(Å ³)	1600.54(2)
ρ _{calc} (Mg m ⁻³)	2.133
μ (CuKα) (mm ⁻¹)	11.256
F(000)	1000
θ (°)	4.23-71.01
Nº de reflexiones	16063
Reflexiones independientes I>2σ(I)	3037
Parámetros	226
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0338
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.0851
R ₁ [total datos]	0.0361
wR ₂ [total datos]	0.0869
S	1.044
Δρ max,min (e·Å ⁻³)	0.3395, 0.2374

Tabla 4.41. Distancias de enlace y ángulos seleccionados para el compuesto **30**.

30	
Br(1)-Ni(1)	2.5441(6)
Br(2)-Ni(1)	2.5329(6)
Ni(1)-N(5)	2.028(3)
Ni(1)-N(3)	2.105(3)
Ni(1)-N(1)	2.143(3)
Ni(1)-S(2)	2.3806(9)
N(5)-Ni(1)-N(3)	95.67(11)
N(5)-Ni(1)-N(1)	92.99(10)
N(3)-Ni(1)-N(1)	84.45(10)
N(5)-Ni(1)-S(2)	177.47(8)
N(3)-Ni(1)-S(2)	86.79(8)
N(1)-Ni(1)-S(2)	86.69(7)
N(5)-Ni(1)-Br(2)	93.27(8)
N(3)-Ni(1)-Br(2)	91.84(7)

Código de simetría: 'x, y, z'; '-x, y+1/2, -z+1/2'; '-x, -y, -z'; 'x, -y-1/2, z-1/2'

4.4. Métodos utilizados.

4.4.1 Análisis Elemental

Los análisis elementales han sido llevados a cabo en el servicio de microanálisis de la Universidad Autónoma de Madrid en un Perkin-Elmer 240B microanalyser.

4.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo

Se han realizado los espectros de infrarrojo de todos los compuestos en pastilla de KBr (en una concentración aproximada de un mg de compuesto en 100 mg de KBr), utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1650.

4.4.3. Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Los espectros de ^1H RMN se han realizado con un aparato Bruker AMX-300 en el servicio interdepartamental de investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid. En todos los espectros se ha empleado como referencia interna trimetilsilano (TMS). Como disolvente se empleó DMSO-*d*₆.

4.4.4. Difracción de RX de policristal.

Los espectros de difracción de rayos-X de policristal se han medido en el servicio interdepartamental de investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un equipo X'Pert PRO, configuración theta/2theta de Panalytical, con detector rápido X'Celerator y monocromador 1° para Kalfa1. Condiciones de barrido theta/2theta, de 5-30 grados, con un incremento angular de 0.0167 y un tiempo por incremento de 100 s.

4.4.5. Espectrometría de Masas.

Los espectros de masas MALDI se han realizado en el servicio interdepartamental de investigación (SIDI) de la Universidad Autónoma de Madrid en un espectrómetro ULTRAFLEX III (MALDI-TOF/TOF). En todos los

casos se preparó una disolución del compuesto en un disolvente orgánico y como fuente de ionización se utilizó la desorción/ionización por láser asistida por matriz.

Los espectros ESI-MS se han realizado en un espectrómetro con un analizador QTOF (QSTAR pulsar).

4.4.6. Termogravimetría

La termogravimetría se llevó a cabo en el servicio interdepartamental de investigación (SIdI) de la Universidad Autónoma de Madrid en una termobalanza TGA Q-500.

4.4.7. Estudios de Conductividad Macroscópica

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo en cristales en dos sistemas distintos:

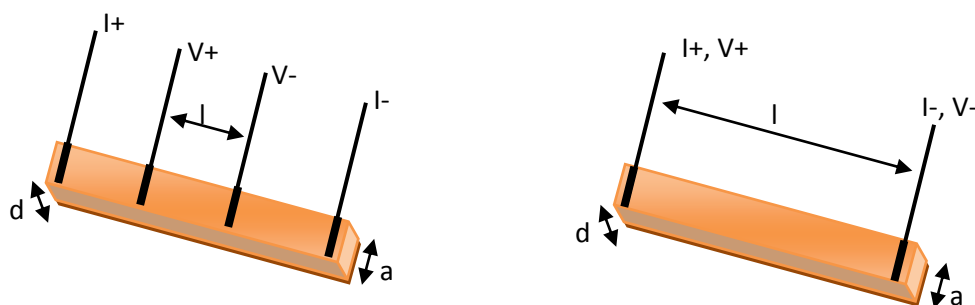


Figura 4.1. Métodos de cuatro (izq.) y dos (dcha.) contactos para medir conductividad eléctrica.

- Sistema basado en el método de dos contactos:

Sistema montado a mano, en el departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad Autónoma de Madrid.

Para la parte instrumental, se toma un monocristal del compuesto que queremos medir y se conecta al sistema a través de dos puntas de wolframio. A temperatura ambiente (300 K) se aplica una rampa de voltaje entre +10V y -10V sobre dichas puntas y, simultáneamente se registra la corriente eléctrica

que atraviesa la muestra como consecuencia de la diferencia de potencial. Con estas medidas podemos calcular, a partir de la ley de Ohm ($V=I \cdot R$), la resistencia de nuestro compuesto. Y teniendo en cuenta los parámetros geométricos del cristal, podemos determinar la resistividad utilizando la ecuación $\rho = R \cdot A/l$, donde A es la sección y l es la distancia entre las puntas. El valor que se suele dar es la conductividad (inverso de la resistividad) en unidades de $S \cdot cm^{-1}$. Este procedimiento se repite en varios cristales de un mismo compuesto, ya que cualquier defecto en la muestra podría perturbar el valor de las medidas. Si el valor de conductividad obtenido con este método es menor de $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ consideramos que el compuesto es aislante o un semiconductor con un GAP muy grande. En cambio, si el valor de conductividad es mayor de $10^{-7} S \cdot cm^{-1}$, el compuesto podría tener un comportamiento semiconductor. Todos los polímeros de coordinación obtenidos en este trabajo, han sido medidos con este sistema. Para obtener más información sobre las propiedades eléctricas de estos polímeros utilizamos el segundo sistema.

- Sistema basado en el método de cuatro contactos:

Los compuestos **3**, **6**, **10**, **14-21** y **23** se midieron en un equipo Quantum Design PPMS-9 del Instituto de Ciencias Moleculares (Valencia). Las medidas se realizaron a temperatura variable (2 a 400 K) con corrientes entre 10 y 100 nA. Las tasas de enfriamiento y calentamiento son de 0.5 K/min.

En este sistema se puede medir utilizando el método de dos y cuatro contactos, sin embargo, si la muestra lo permite es mejor utilizar este último. Implica la conexión de cuatro contactos paralelos (cuatro hilos de Pt con diámetros de 25 μm) a la muestra (monocristales). Los dos más externos se usan para aplicar la corriente (I) y los dos más internos, para medir el voltaje que pasa a través de la muestra (V). La conexión entre los hilos metálicos y la muestra se consigue utilizando una emulsión de grafito en 2-propanol. Utilizando el método de cuatro contactos eliminamos la resistencia de contacto. Una vez preparada la muestra y, teniendo en cuenta sus dimensiones, se registran los valores de conductividad mientras se llevan a cabo las rampas de temperatura (de 300-2K, de 2-400K y de 400-300K). De este modo, podemos conocer la naturaleza del compuesto en base al comportamiento eléctrico del mismo al variar la temperatura (metálico, semiconductor o aislante).

4.4.8. Medidas de Magnetismo

Las medidas de susceptibilidad magnética de los compuestos estudiados se realizaron en el intervalo 5–300 K bajo un campo magnético aplicado de 0.1 T en un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS–7 de los Servicios Generales de Medidas Magnéticas de la Facultad de Ciencia y Tecnología de la universidad del País Vasco UPV/EHU. Las correcciones diamagnéticas de los átomos constituyentes se estimaron a partir de las tablas de Pascal^[297]. Los valores de la susceptibilidad magnética están calculados, mientras no se especifique lo contrario, por átomo metálico.

4.4.9. Luminiscencia

Los espectros de luminiscencia se realizaron en el departamento de Materiales Fotónicos del Instituto de Ciencias de Materiales (CSIC) de Madrid en muestras en estado sólido a temperatura ambiente (300K) en un espectrofotómetro 48000s (T-Optics) de SLM-Aminco. La cara frontal de la muestra fue usada para la recolección de datos y orientada a 60° para minimizar la dispersión de la luz del haz de excitación en el tubo fotomultiplicador de refrigeración R-928. Se utilizaron los filtros apropiados para eliminar la dispersión Rayleigh y Raman de la emisión. Los espectros de excitación y emisión fueron corregidos por la longitud de onda de excitación de 450 W de arco de Xenón, pero no para la dependencia de longitud de onda en el sistema de detección. Las propiedades espectroscópicas se midieron por reflexión (modo frontal) en muestras de polvo finamente machacadas y colocadas en celdas de cuarzo de 1 mm de espesor. No se trató de eliminar el oxígeno molecular absorbido de los materiales. Las muestras de referencia que no contienen ningún dopante fluorescente, se utilizan para verificar la línea base y las propiedades ópticas de las muestras.

4.4.10. Microondas

El horno de microondas utilizado para la síntesis ha sido un sistema Ethos Synth Lab Station, Milestone Inc. equipado con un rotor PRO-16 (Milestone Inc.). El multimodo del microondas tiene un magnetón (2 ¥ 800 W, 2.45 GHz) con un máximo de potencia de 1000W. Durante los experimentos, el tiempo, la temperatura y la potencia fueron controlados con el paquete de software “easyWAVE”. Un avanzado sensor de temperatura de fibra óptica (ATC-FO, Milestone Inc.) permitió la monitorización directa de la temperatura interna del medio de reacción. La fibra óptica de la sonda se insertó en una

vaina en el reactor de referencia. Esta vaina permite el intercambio óptimo de temperatura evitando el contacto físico de la sonda con el medio de reacción en el interior del reactor.

4.4.11. Cálculos teóricos

Los cálculos DFT se realizaron con el paquete PWSCF de onda plana de simulación, mediante el uso de una aproximación del gradiente generalizado de cambio de correlación (XC), funcional (parametrización PBE), y los pseudopotenciales semicore corregidos para modelar la interacción del ion-electrón. Las relajaciones atómicas se realizaron dentro del régimen de cuasi-Newton de la reducción al mínimo hasta una fuerza máxima por debajo de $0.05 \text{ eV}\cdot\text{Å}^{-1}$ entre los átomos dentro de los parámetros de red experimentales. La densidad autoconsistente se determinó por iterativos diagonalización del Hamiltoniano de Kohn-Sham, $kBT = 0.1 \text{ eV}$, utilizando mezcla de densidades, y todas las energías totales fueron extrapolados a $kBT = 0 \text{ eV}$.

4.4.12. Medidas de ferroelectricidad

CELDA PORTAMUESTRAS DE LÁMINA DELGADA

Las muestras eran pequeños discos del compuesto **12** electrodadas con pintura de plata que se colocaron en el interior de una celda especialmente diseñada para medidas de lámina delgada. En este caso, el tamaño de las muestras hacía especialmente indicado utilizar contactos de alta precisión como los de dicha celda, que va provista de un par de micromanipuladores con movimiento en los tres ejes y terminados en una punta de acero.

La celda va provista de una bomba rotatoria de vacío, un criostato para nitrógeno líquido, así como de una entrada de nitrógeno gas para reducir la atmósfera y evitar la condensación en el interior.

Asimismo se ha introducido en la celda un termopar tipo K conectado a un multímetro digital Keithley modelo 196, que es la dirección en la que leen la temperatura los programas de registro de datos con una precisión de 0.1°C . El control de rampas de temperatura se ha realizado con un Eurotherm 818 totalmente programable.

MEDIDAS DIELÉCTRICAS

Para la medidas de constante dieléctrica se utiliza un puente LCR, HP-4284A, en modo Capacidad/Pérdidas, que permite barridos en temperatura en una o varias frecuencias (entre 20 Hz y 1 MHz) y con uno o varios voltajes diferentes (de 5 mV a 20V). En este caso las medidas se han realizado con los valores habituales de frecuencia, 1 kHz, y de voltaje, 1V.

CICLOS DE HISTÉRESIS

El primer circuito diseñado para la medida de ciclos de histéresis fue propuesto por Sawyer y Tower en 1930. Actualmente suele utilizarse una versión modificada del circuito conocida como puente DDP (realizado por Diamant, Drench, y Pepinsky) cuyo esquema puede verse en la figura 4.2, que es que se utiliza en el laboratorio de Materiales Ferroeléctricos

La señal sinusoidal, a una frecuencia de 50 Hz, procede de un generador HP-33120A cuyo rango de amplitudes va de 100mV a 10V. El voltaje se amplifica antes de entrar en el puente mediante un Kepco bipolar 1000M, cuyo factor de amplificación es aproximadamente 100. La entrada X1 corresponde al voltaje aplicado mientras que Y1 nos mide la respuesta del material. La rama Y2 permite la compensación del ciclo simulando la muestra mediante un condensador y una resistencia variables. La señal así obtenida se resta a la de Y1 con el fin de eliminar la dependencia de la polarización respecto al campo aplicado. De este modo se consigue el valor saturado de la polarización en función del campo aplicado.

Los ciclos se visualizan en un osciloscopio digital Nicolet 310N, dotado de interface tipo IEEE serie 488, que permite la conexión y control desde el ordenador. El programa de registro de ciclos en Visual Basic ha sido realizado por Juan Antonio Higuera (Segainvex, UAM).

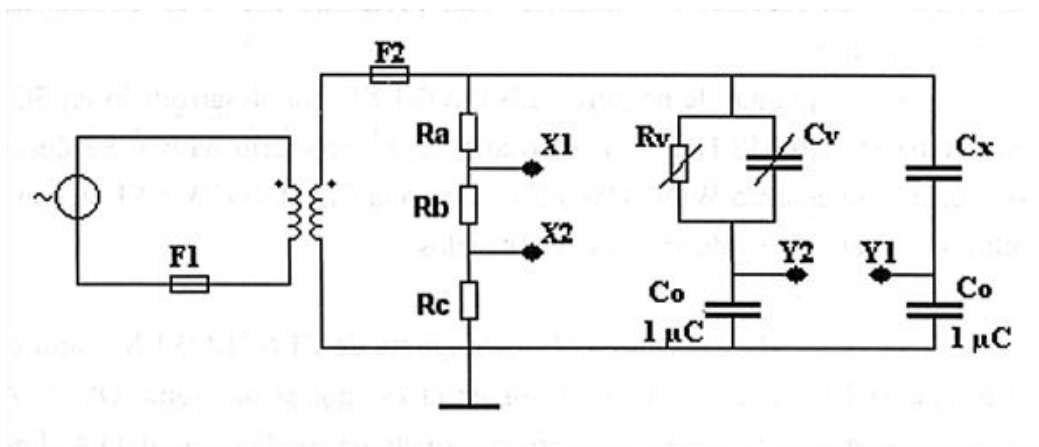


Figura 4.2. Esquema del circuito utilizado para medir ciclos des Histéresis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. M. Lehn, *Science (Washington, DC, United States)* **1993**, 260, 1762-1763.
- [2] C. Bohne, *Langmuir* **2006**, 22, 9100-9111.
- [3] J.-M. Lehn, *Chemical Society Reviews* **2007**, 36, 151-160.
- [4] E. Moulin, G. Cormos, N. Giuseppone, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 1031-1049.
- [5] S. Otto, R. L. E. Furlan, J. K. M. Sanders, *Drug Discovery Today* **2002**, 7, 117-125.
- [6] S. Kitagawa, S. Noro, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 7, 231-261.
- [7] C. Janiak, *Dalton Transactions* **2003**, 2781-2804.
- [8] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gomez-Garcia, F. Zamora, *Chemical Society Reviews* **2012**.
- [9] F. A. Cotton, G. Willkinson, P. L. Gauss, *Basic Inorganic Chemistry. 2nd Ed.*, **1991**.
- [10] G. R. Desiraju, Editor, *Crystal Design: Structure and Function. [In: Perspect. Supramol. Chem.; 2003, 7]*, **2003**.
- [11] L. Brammer, *Chemical Society Reviews* **2004**, 33, 476-489.
- [12] G. R. Desiraju, A. Gavezzotti, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1989**, 621-623.
- [13] G. R. Desiraju, *Journal of Chemical Sciences (Bangalore, India)* **2010**, 122, 667-675.
- [14] K. R. Seddon, M. Zaworotko, Editors, *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids. (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, held 9-20 September 1996, in Digby, Nova Scotia, Canada.) [In: NATO ASI Ser., Ser. C, 1999; 539]*, **1999**.
- [15] K. Biradha, K. V. Domasevitch, C. Hogg, B. Moulton, K. N. Power, M. J. Zaworotko, *Crystal Engineering* **1999**, 2, 37-45.
- [16] Y. Hao, B. Wu, S. Li, C. Jia, X. Huang, X.-J. Yang, *CrystEngComm* **2011**, 13, 215-222.
- [17] K. S. Min, M. P. Suh, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 6834-6840.
- [18] M.-Y. He, S.-C. Chen, Z.-H. Zhang, K.-L. Huang, F.-H. Yin, Q. Chen, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 2569-2576.

- [19] C.-P. Li, M. Du, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2011**, 47, 5958-5972.
- [20] X.-Y. Wang, L. Wang, Z.-M. Wang, S. Gao, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 674-675.
- [21] L. J. Twyman, A. S. H. King, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2002**, 910-911.
- [22] N. Stock, S. Biswas, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, 112, 933-969.
- [23] D. Li, W.-J. Shi, L. Hou, *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, 3907-3913.
- [24] M. Hu, Q.-l. Wang, G.-m. Yang, *Proceedings of International Forum on Green Chemical Science & Engineering and Process Systems Engineering, Tianjin, China, Oct. 8-10, 2006* **2006**, 2, 751-753.
- [25] X.-L. Hong, Y.-Z. Li, H. Hu, Y. Pan, J. Bai, X.-Z. You, *Crystal Growth & Design* **2006**, 6, 1221-1226.
- [26] P. Liu, C.-C. Cao, Y.-P. Liang, Z.-S. Wu, *Wuji Huaxue Xuebao* **2010**, 26, 2057-2062.
- [27] J. Dwyer, *Chem. Ind. (London)* **1984**, 258-269.
- [28] A. Rabenau, *Angewandte Chemie* **1985**, 97, 1017-1032.
- [29] S. Delgado, A. Santana, O. Castillo, F. Zamora, *Dalton Transactions* **2010** 39, 2280-2287.
- [30] S. Delgado, A. Gallego, O. Castillo, F. Zamora, *Dalton Transactions* **2009**, 40, 847-852.
- [31] X.-M. Chen, M.-L. Tong, *Accounts of Chemical Research* **2007**, 40, 162-170.
- [32] X.-M. Zhang, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, 1201-1219.
- [33] J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Design and Construction of Coordination Polymers* **2009**, 63-86.
- [34] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schroder, *Chemical Communications (Cambridge)* **1997**, 1675-1676.
- [35] C. O. Kappe, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, 43, 6250-6284.
- [36] C. O. Kappe, D. Dallinger, *Mol. Diversity* **2009**, 13, 71-193.
- [37] Z. Ni, R. I. Masel, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 12394-12395.
- [38] P. Amo-Ochoa, G. Givaja, P. J. S. Miguel, O. Castillo, F. Zamora, *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, 10, 921-924.

- [39] S. H. Jhung, J.-H. Lee, J. W. Yoon, C. Serre, G. Ferey, J.-S. Chang, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2007**, *19*, 121-124.
- [40] S. Delgado, P. J. Sanz Miguel, J. L. Priego, R. Jimenez-Aparicio, C. J. Gomez-Garcia, F. Zamora, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2008**, *47*, 9128-9130.
- [41] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 321-330.
- [42] B. L. Foster, M. E. Cournoyer, *Chem. Health Saf.* **2005**, *12*, 27-32.
- [43] S. Herrero, R. Jimenez-Aparicio, J. Perles, J. L. Priego, S. Saguar, F. A. Urbanos, *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1885-1890.
- [44] X.-F. Wang, Y.-B. Zhang, H. Huang, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 4559-4563.
- [45] S. Herrero, R. Jimenez-Aparicio, J. Perles, J. L. Priego, F. A. Urbanos, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 965-967.
- [46] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff, *Nature (London, United Kingdom)* **1991**, *353*, 414-416.
- [47] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry* **2004**, *11*, 47-55.
- [48] J.-L. Luche, Editor, *Synthetic Organic Sonochemistry*, **1998**.
- [49] J. H. Bang, K. S. Suslick, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2010**, *22*, 1039-1059.
- [50] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2008**, 6336-6338.
- [51] D.-W. Jung, D.-A. Yang, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 2883-2887.
- [52] S. Perruchas, K. Boubekour, *Dalton Transactions* **2004**, 2394-2395.
- [53] J. Olivier, S. Golhen, R. Swietlik, O. Cador, F. Pointillart, L. Ouahab, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 3282-3290.
- [54] E. Coronado, C. Gimenez-Saiz, C. J. Gomez-Garcia, S. C. Capelli, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, *43*, 3022-3025.
- [55] S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friscic, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steed, D. C. Waddell, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 413-447.
- [56] J. F. Fernandez-Bertran, *Pure and Applied Chemistry* **1999**, *71*, 581-586.
- [57] V. V. Boldyrev, K. Tkacova, *Journal of Materials Synthesis and Processing* **2000**, *8*, 121-132.

- [58] C. J. Adams, M. A. Kurawa, A. G. Orpen, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 6974-6984.
- [59] C. J. Adams, H. M. Colquhon, P. C. Crawford, M. Lusi, A. G. Orpen, *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, 46, 1124-1128.
- [60] M. D. Bala, N. J. Coville, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, 692, 709-730.
- [61] A. N. Sokolov, D.-K. Bucar, J. Baltrusaitis, S. X. Gu, L. R. MacGillivray, *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, 49, 4273-4277.
- [62] A. Pichon, S. L. James, *CrystEngComm* **2008**, 10, 1839-1847.
- [63] W. J. Belcher, C. A. Longstaff, M. R. Neckenig, J. W. Steed, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2002**, 1602-1603.
- [64] A. L. Balch, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, 48, 2641-2644.
- [65] T. Friscic, D. G. Reid, I. Halasz, R. S. Stein, R. E. Dinnebier, M. J. Duer, *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, 49, 712-715, S712/711-S712/717.
- [66] V. Strukil, L. Fabian, D. G. Reid, M. J. Duer, G. J. Jackson, M. Eckert-Maksic, T. Friscic, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2010**, 46, 9191-9193.
- [67] V. Andre, A. Hardeman, I. Halasz, R. S. Stein, G. J. Jackson, D. G. Reid, M. J. Duer, C. Curfs, M. T. Duarte, T. Friscic, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, 50, 7858-7861, S7858/7851-S7858/7819.
- [68] C. Jobbagy, T. Tunyogi, G. Palinkas, A. Deak, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2011**, 50, 7301-7308.
- [69] D. B. Leznoff, J. Lefebvre, *Gold Bulletin (London, United Kingdom)* **2005**, 38, 47-54.
- [70] S. R. Batten, K. S. Murray, *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 246, 103-130.
- [71] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature (London, U. K.)* **2005**, 436, 238-241.
- [72] X. Zhang, M. A. Ballem, Z.-J. Hu, P. Bergman, K. Uvdal, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, 50, 5729-5733, S5729/5721-S5729/5713.
- [73] M. Guo, H.-L. Cai, R.-G. Xiong, *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, 13, 1590-1598.
- [74] C. T. Chen, K. S. Suslick, *Coordination Chemistry Reviews* **1993**, 128, 293-322.

- [75] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, **1993**.
- [76] M. Nakagawa, T. Ishida, M. Suzuki, D. Hashizume, M. Yasui, F. Iwasaki, T. Nogami, *Chemical Physics Letters* **1999**, 302, 125-131.
- [77] Y. Ma, A.-L. Cheng, E.-Q. Gao, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 3521-3526.
- [78] C. Desplanches, E. Ruiz, A. Rodriguez-Forteza, S. Alvarez, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124, 5197-5205.
- [79] B. Le Guennic, N. Ben Amor, D. Maynau, V. Robert, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2009**, 5, 1506-1510.
- [80] Y.-H. Chi, L. Yu, J.-M. Shi, Y.-Q. Zhang, T.-Q. Hu, G.-Q. Zhang, W. Shi, P. Cheng, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 1453-1462.
- [81] S. Giri, S. K. Saha, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, 2, 1567-1571.
- [82] G. Pabst, J. Katsaras, V. A. Raghunathan, *Physical Review Letters* **2002**, 88, 128101/128101-128101/128104.
- [83] M. Kurmoo, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1353-1379.
- [84] Y.-q. Tian, C.-x. Cai, X.-m. Ren, C.-y. Duan, Y. Xu, S. Gao, X.-z. You, *Chemistry-A European Journal* **2003**, 9, 5673-5685.
- [85] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science (Washington, DC, U. S.)* **2002**, 295, 469-472.
- [86] B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Accounts of Chemical Research* **2010**, 43, 1115-1124.
- [87] D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan, H.-C. Zhou, *Accounts of Chemical Research* **2011**, 44, 123-133.
- [88] K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews* **2011**, 40, 498-519.
- [89] S. M. Cohen, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, 112, 970-1000.
- [90] B. Chen, S. Ma, F. Zapata, F. R. Fronczek, E. B. Lobkovsky, H.-C. Zhou, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 1233-1236.
- [91] Z. Wang, S. M. Cohen, *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, 47, 4699-4702.
- [92] Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre, G. Férey, *Angewandte Chemie, International Edition* **2008**, 47, 4144-4148.
- [93] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angewandte Chemie, International Edition* **2010**, 49, 9730-9733, S9730/9731-S9730/9728.

- [94] W. Zhang, R.-G. Xiong, S. D. Huang, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10468-10469.
- [95] R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2011**, *50*, 8553-8564.
- [96] E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2005**, 3906-3908.
- [97] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1284-1293.
- [98] C. Janiak, J. K. Vieth, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2366-2388.
- [99] H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson, J. Li, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 836-868.
- [100] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae, J. R. Long, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 724-781.
- [101] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D.-W. Lim, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 782-835.
- [102] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 869-932.
- [103] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 1196-1231.
- [104] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris, C. Serre, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 1232-1268.
- [105] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 1105-1125.
- [106] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, *112*, 1126-1162.
- [107] G. F. De Sa, O. L. Malta, C. De Mello Donega, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz, E. F. Da Silva, Jr., *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *196*, 165-195.
- [108] J.-C. G. Buezli, C. Piguet, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 1048-1077.
- [109] Q. Fang, G. Zhu, M. Xue, J. Sun, F. Sun, S. Qiu, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 3582-3587.
- [110] B. D. Chandler, D. T. Cramb, G. K. H. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10403-10412.

- [111] S. V. Eliseeva, D. N. Pleshkov, K. A. Lyssenko, L. S. Lepnev, J.-C. G. Bunzli, N. P. Kuzmina, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2010**, 49, 9300-9311.
- [112] R. Feng, F.-L. Jiang, L. Chen, C.-F. Yan, M.-Y. Wu, M.-C. Hong, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2009**, 5296-5298.
- [113] G.-H. Wang, Z.-G. Li, H.-Q. Jia, N.-H. Hu, J.-W. Xu, *CrystEngComm* **2009**, 11, 292-297.
- [114] J.-P. Zou, Q. Peng, Z. Wen, G.-S. Zeng, Q.-J. Xing, G.-C. Guo, *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 2613-2619.
- [115] J. Ni, Y.-H. Wu, X. Zhang, B. Li, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, 48, 10202-10210.
- [116] C. E. Strasser, V. J. Catalano, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 10009-10011.
- [117] Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat Commun* **2011**, 2, 168.
- [118] K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, Y. Song, Y. Huang, M. Yang, J. Jia, N. Guo, H. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **2010**, 20, 3272-3279.
- [119] S. Jung, Y. Kim, S.-J. Kim, T.-H. Kwon, S. Huh, S. Park, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2011**, 47, 2904-2906.
- [120] S. D. Senturia, G. B. Benedek, *Physical Review Letters* **1966**, 17, 475-478.
- [121] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, **2000**.
- [122] W. Zhang, R.-G. Xiong, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2012**, 112, 1163-1195.
- [123] W. Zhang, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253, 2980-2997.
- [124] Y.-H. Li, Z.-R. Qu, H. Zhao, Q. Ye, L.-X. Xing, X.-S. Wang, R.-G. Xiong, X.-Z. You, *Inorganic Chemistry* **2004**, 43, 3768-3770.
- [125] Z.-G. Gu, X.-H. Zhou, Y.-B. Jin, R.-G. Xiong, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2007**, 46, 5462-5464.
- [126] H.-Y. Ye, D.-W. Fu, Y. Zhang, W. Zhang, R.-G. Xiong, S. D. Huang, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131, 42-43.
- [127] Z. Su, J. Fan, T.-a. Okamura, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 3515-3521.

- [128] T. Okubo, R. Kawajiri, T. Mitani, T. Shimoda, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17598-17599.
- [129] Q. Ye, D.-W. Fu, H. Tian, R.-G. Xiong, P. W. H. Chan, S. D. Huang, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2008**, *47*, 772-774.
- [130] W. Eerenstein, N. D. Mathur, J. F. Scott, *Nature (London, U. K.)* **2006**, *442*, 759-765.
- [131] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, A. Fert, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 296-302.
- [132] R. Mas-Balleste, O. Castillo, P. J. Sanz Miguel, D. Olea, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, 2885-2896.
- [133] L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora, J. Gomez-Herrero, *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 110-115.
- [134] M. R. Bryce, *Chemical Society Reviews* **1991**, *20*, 355-390.
- [135] J. M. Williams, A. J. Schultz, U. Geiser, K. D. Carlson, A. M. Kini, H. H. Wang, W. K. Kwok, M. H. Whangbo, J. E. Schirber, *Science (Washington, DC, United States)* **1991**, *252*, 1501-1508.
- [136] W. Su, M. Hong, J. Weng, R. Cao, S. Lu, *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, *39*, 2911-2914.
- [137] R. Kanehama, M. Umemiya, F. Iwahori, H. Miyasaka, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, Y. Yokochi, H. Ito, S. Kuroda, H. Kishida, H. Okamoto, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7173-7181.
- [138] D. J. Thouless, *Physical Review Letters* **1977**, *39*, 1167-1169.
- [139] R. Krishnan, V. Srivastava, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *59*, R12747-R12750.
- [140] Y. Hamaue, R. Aoki, M. Yamashita, S. Kida, *Inorganica Chimica Acta* **1981**, *54*, L13-L14.
- [141] A. Guijarro, O. Castillo, L. Welte, A. Calzolari, P. J. S. Miguel, C. J. Gomez-Garcia, D. Olea, R. di Felice, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 1451-1457.
- [142] P. Amo-Ochoa, L. Welte, R. Gonzalez-Prieto, P. J. Sanz Miguel, C. J. Gomez-Garcia, E. Mateo-Marti, S. Delgado, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2010**, *46*, 3262-3264.
- [143] Y. Zhao, M. Hong, Y. Liang, R. Cao, J. Weng, S. Lu, W. Li, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2001**, 1020-1021.
- [144] K.-H. Low, V. A. L. Roy, S. S.-Y. Chui, S. L.-F. Chan, C.-M. Che, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2010**, *46*, 7328-7330.

- [145] Y. Fuma, M. Ebihara, S. Kutsumizu, T. Kawamura, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12238-12239.
- [146] A. M. Spokoyny, D. Kim, A. Sumrein, C. A. Mirkin, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1218-1227.
- [147] A. Carne, C. Carbonell, I. Imaz, D. MasPOCH, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 291-305.
- [148] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature (London, U. K.)* **2005**, *437*, 671-679.
- [149] B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2005**, *105*, 1171-1196.
- [150] I. Imaz, J. Hernando, D. Ruiz-Molina, D. MasPOCH, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 2325-2329.
- [151] R. Nishiyabu, C. Aime, R. Gondo, T. Noguchi, N. Kimizuka, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 9465-9468, S9465/9461-S9465/9419.
- [152] R. Mas-Balleste, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 4220-4233.
- [153] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Nanoscale* **2011**, *3*, 20-30.
- [154] I. Imaz, M. Rubio-Martinez, L. Garcia-Fernandez, F. Garcia, D. Ruiz-Molina, J. Hernando, V. Puentes, D. MasPOCH, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2010**, *46*, 4737-4739.
- [155] K. H. Park, K. Jang, S. U. Son, D. A. Sweigart, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 8740-8741.
- [156] D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K. Nakagawa, S. Kitagawa, J. Groll, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 410-416.
- [157] N. Kerbellec, L. Catala, C. Daiguebonne, A. Gloter, O. Stephan, J.-C. Bueznli, O. Guillou, T. Mallah, *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 584-587.
- [158] J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2011**, *23*, 5311-5317.
- [159] E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, M. Monrabal-Capilla, J. Garcia-Martinez, P. Pardo-Ibanez, *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2007**, *19*, 1359-1361.
- [160] P.-Z. Li, Y. Maeda, Q. Xu, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2011**, *47*, 8436-8438.
- [161] J.-C. Tan, P. J. Saines, E. G. Bithell, A. K. Cheetham, *ACS Nano* **2012**, *6*, 615-621.

- [162] T. Bauer, Z. Zheng, A. Renn, R. Enning, A. Stemmer, J. Sakamoto, A. D. Schluter, *Angewandte Chemie, International Edition* **2011**, *50*, 7879-7884, S7879/7871-S7879/7812.
- [163] L. Han, X. Bu, Q. Zhang, P. Feng, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5736-5738.
- [164] D. Sun, G.-G. Luo, N. Zhang, Q.-J. Xu, Y.-C. Jin, Z.-H. Wei, C.-F. Yang, L.-R. Lin, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorganic Chemistry Communications* **2010**, *13*, 306-309.
- [165] Y. Bu, F. Jiang, S. Zhang, J. Ma, X. Li, M. Hong, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 6323-6326.
- [166] Q. Zhu, T. Sheng, C. Tan, S. Hu, R. Fu, X. Wu, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2011**, *50*, 7618-7624.
- [167] L. Han, M. Hong, R. Wang, B. Wu, Y. Xu, B. Lou, Z. Lin, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2004**, 2578-2579.
- [168] Z.-M. Hao, J. Wang, X.-M. Zhang, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1103-1109.
- [169] S. S. Alexandre, J. M. Soler, P. J. Sanz Miguel, R. W. Nunes, F. Yndurain, J. Gomez-Herrero, F. Zamora, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 193107/193101-193107/193103.
- [170] P. M. Graham, R. D. Pike, M. Sabat, R. D. Bailey, W. T. Pennington, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5121-5132.
- [171] J. Y. Lu, A. M. Babb, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 3261-3262.
- [172] J. A. Schlueter, H. Park, G. J. Halder, W. R. Armand, C. Dunmars, K. W. Chapman, J. L. Manson, J. Singleton, R. McDonald, A. Plonczak, J. Kang, C. Lee, M.-H. Whangbo, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, J. D. Wright, S. J. Blundell, F. L. Pratt, J. de George, M. M. Turnbull, C. P. Landee, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2012**, *51*, 2121-2129.
- [173] W. Li, M.-X. Li, M. Shao, Z.-X. Wang, H.-J. Liu, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 954-957.
- [174] L. F. Szczepura, C. P. Galloway, Y. Zheng, P. Han, A. L. Rheingold, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *Angewandte Chemie, International Edition in English* **1995**, *34*, 1890-1892.
- [175] D. Braga, F. Grepioni, L. Maini, P. P. Mazzeo, B. Ventura, *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 339-344.
- [176] S.-i. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, H. Takahashi, T. Hozumi, M. Shiro, K. Hashimoto, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 3084-3085.

- [177] G. S. Papaefstathiou, S. P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, A. Gantis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, V. Psycharis, A. Terzis, E. G. Bakalbassis, *Journal of Solid State Chemistry* **2001**, 159, 371-378.
- [178] D. M. Ciurtin, N. G. Pschirer, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 2743-2745.
- [179] I. Jess, P. Taborsky, J. Pospisil, C. Naether, *Dalton Transactions* **2007**, 2263-2270.
- [180] H.-Y. Li, Y. Zhang, Y.-C. Ding, M. Wang, L.-X. Dai, J.-P. Lang, *Journal of Molecular Structure* **2011**, 996, 90-94.
- [181] L. V. Interrante, K. W. Browall, *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 1162-1166.
- [182] M. Yamashita, I. Murase, T. Ito, Y. Wada, T. Mitani, I. Ikemoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, 58, 2336-2339.
- [183] M. Yamashita, T. Manabe, K. Inoue, T. Kawashima, H. Okamoto, H. Kitagawa, T. Mitani, K. Toriumi, H. Miyamae, R. Ikeda, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 1894-1899.
- [184] A. Gallego, O. Castillo, C. J. Gomez-Garcia, F. Zamora, S. Delgado, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2012**, 51, 718-727.
- [185] Y. A. Aggour, M. S. Aziz, M. I. Youssif, *Polymer Testing* **2000**, 19, 919-925.
- [186] C. J. Simmons, M. Lundeen, K. Seff, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 3444-3452.
- [187] S. Furberg, J. Solbakk, *Acta Chemica Scandinavica* **1973**, 27, 2536-2542.
- [188] G. B. Jensen, G. Smith, D. S. Sagatys, P. C. Healy, J. M. White, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2004**, E60, o2438-o2440.
- [189] S. Kubo, T. Nishioka, K. Ishikawa, I. Kinoshita, K. Isobe, *Chem. Lett.* **1998**, 1067-1068.
- [190] M.-C. Hu, Y. Wang, Q.-G. Zhai, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, Y. Zhang, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, 48, 1449-1468.
- [191] J. C. Dyason, P. C. Healy, L. M. Engelhardt, C. Pakawatchai, V. A. Patrick, C. L. Raston, A. H. White, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1985**, 831-838.
- [192] L. M. Engelhardt, P. C. Healy, J. D. Kldea, A. H. White, *Australian Journal of Chemistry* **1989**, 42, 107-113.
- [193] C.-M. Jin, Z. Zhu, M.-X. Yao, X.-G. Meng, *CrystEngComm* **2010**, 12, 358-361.

- [194] V. W.-W. Yam, K. K.-W. Lo, *Chemical Society Reviews* **1999**, 28, 323-334.
- [195] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, **1978**.
- [196] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chemical Reviews (Washington, D. C.)* **1999**, 99, 3625-3647.
- [197] M. Vitale, C. K. Ryu, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 561-566.
- [198] A. Vogler, H. Kunkely, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108, 7211-7212.
- [199] K. R. Kyle, C. K. Ryu, P. C. Ford, J. A. DiBenedetto, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, 2954-2965.
- [200] J. Beck, J. Straehle, *Angewandte Chemie* **1985**, 97, 419-420.
- [201] M. R. Churchill, K. L. Kalra, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 5772-5773.
- [202] V. H. Crawford, W. E. Hatfield, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, 1336-1341.
- [203] B. Morosin, *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1975**, B31, 632-634.
- [204] J. A. C. Van Ooijen, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* **1977**, 25, 131-140.
- [205] D. Y. Jeter, W. E. Hatfield, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1972**, 34, 3055-3060.
- [206] M. Laing, E. Horsfield, *Chemical Communications (London)* **1968**, 735.
- [207] W. E. Marsh, E. J. Valente, D. J. Hodgson, *Inorganica Chimica Acta* **1981**, 51, 49-53.
- [208] W. E. Estes, D. P. Gavel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1978**, 17, 1415-1421.
- [209] G. A. van Albada, S. Tanase, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 1463-1468.
- [210] H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, *Chemical Society Reviews* **2008**, 37, 84-100.
- [211] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. Van Rijn, G. C. Verschoor, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1984**, 1349-1356.
- [212] S. C. Lee, R. H. Holm, *Inorganic Chemistry* **1993**, 32, 4745-4753.

- [213] F. Tuna, L. Patron, Y. Journaux, M. Andruh, W. Plass, J.-C. Trombe, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1999**, 539-546.
- [214] X.-H. Bu, M. Du, Z.-L. Shang, L. Zhang, Q.-H. Zhao, R.-H. Zhang, M. Shionoya, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1551-1558.
- [215] M. Genesty, G. Pommatau, C. Degrand, *Acta Chemica Scandinavica* **1999**, 53, 952-954.
- [216] C. Huang, S. Gou, H. Zhu, W. Huang, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2007**, 46, 5537-5543.
- [217] J. Wang, Y.-H. Zhang, H.-X. Li, Z.-J. Lin, M.-L. Tong, *Crystal Growth & Design* **2007**, 7, 2352-2360.
- [218] J. Wang, S.-L. Zheng, S. Hu, Y.-H. Zhang, M.-L. Tong, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 795-800.
- [219] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras, O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie, International Edition* **2005**, 44, 4745-4749.
- [220] S. J. Jin, P. K. Arora, L. M. Sayre, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 3011-3018.
- [221] P. Gamez, I. W. C. E. Arends, J. Reedijk, R. A. Sheldon, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2003**, 2414-2415.
- [222] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2005**, 105, 2329-2363.
- [223] J. Srogl, J. Hyvl, A. Revesz, D. Schroder, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2009**, 3463-3465.
- [224] J. J. Vittal, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 1781-1795.
- [225] E. Bosch, C. L. Barnes, *New Journal of Chemistry* **2001**, 25, 1376-1378.
- [226] X. Xue, X.-S. Wang, R.-G. Xiong, X.-Z. You, B. F. Abrahams, C.-M. Che, H.-X. Ju, *Angewandte Chemie, International Edition* **2002**, 41, 2944-2946.
- [227] M. Kawano, M. Fujita, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, 2592-2605.
- [228] S. G. N. Roundhill, D. M. Roundhill, D. R. Bloomquist, C. Landee, R. D. Willett, D. M. Dooley, H. B. Gray, *Inorganic Chemistry* **1979**, 18, 831-835.
- [229] W. E. Marsh, K. C. Patel, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 511-515.
- [230] M. Rodriguez, A. Llobet, M. Corbella, *Polyhedron* **2000**, 19, 2483-2491.

- [231] K. Skorda, T. C. Stamatatos, A. P. Vafiadis, A. T. Lithoxoidou, A. Terzis, S. P. Perlepes, J. Mrozinski, C. P. Raptopoulou, J. C. Plakatouras, E. G. Bakalbassis, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, 565-582.
- [232] H. Grove, J. Sletten, M. Julve, F. Lloret, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **2001**, 2487-2493.
- [233] R. Karmakar, C. R. Choudhury, D. L. Hughes, S. Mitra, *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 2631-2637.
- [234] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, G. M. Espallargas, H. Adams, L. Brammer, *CrystEngComm* **2010**, 12, 2339-2342.
- [235] J. Y. Lu, B. R. Cabrera, R.-J. Wang, J. Li, *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 4608-4611.
- [236] P. Chandrasekaran, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 6678-6683.
- [237] R. Keuleers, G. S. Papaefstathiou, C. P. Raptopoulou, S. P. Perlepes, H. O. Desseyn, *Journal of Molecular Structure* **2000**, 525, 173-183.
- [238] C. P. Landee, R. E. Greeney, *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, 3771-3775.
- [239] M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quiros, M. P. Sanchez, J. Romero, D. Martin, *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 5477-5481.
- [240] P. Singh, D. Y. Jeter, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, 1657-1661.
- [241] M. Megnamisi-Belombe, M. A. Novotny, *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 2470-2473.
- [242] W. E. Marsh, T. L. Bowman, C. S. Harris, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1981**, 20, 3864-3867.
- [243] D. W. Phelps, W. H. Goodman, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 2266-2270.
- [244] E. Luukkonen, A. Pajunen, *Suomen Kemistilehti B* **1973**, 46, 292-296.
- [245] W. E. Marsh, T. L. Bowman, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganica Chimica Acta* **1982**, 59, 19-24.
- [246] M. T. Garland, J. Y. Saillard, E. Spodine, *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **1992**, 22, 467-475.
- [247] R. B. Wilson, W. E. Hatfield, D. J. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 1712-1716.
- [248] H. Zhao, Y.-H. Li, X.-S. Wang, Z.-R. Qu, L.-Z. Wang, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, Z. Xue, *Chemistry--A European Journal* **2004**, 10, 2386-2390.

- [249] X.-L. Li, K. Chen, Y. Liu, Z.-X. Wang, T.-W. Wang, J.-L. Zuo, Y.-Z. Li, Y. Wang, J. S. Zhu, J.-M. Liu, Y. Song, X.-Z. You, *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 6820-6823.
- [250] S.-i. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Matsuda, H. Takahashi, H. Irie, K. Hashimoto, *Angewandte Chemie, International Edition* **2007**, *46*, 3238-3241.
- [251] Q. Ye, Y.-M. Song, D.-W. Fu, G.-X. Wang, R.-G. Xiong, P. W. H. Chan, S. D. Huang, *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 1568-1570.
- [252] C.-F. Wang, Z.-G. Gu, X.-M. Lu, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2008**, *47*, 7957-7959.
- [253] Q. Ye, T. Hang, D.-W. Fu, G.-H. Xu, R.-G. Xiong, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 3501-3503.
- [254] Z.-R. Qu, Z.-F. Chen, J. Zhang, R.-G. Xiong, B. F. Abrahams, Z.-L. Xue, *Organometallics* **2003**, *22*, 2814-2816.
- [255] Y.-r. Xie, H. Zhao, X.-s. Wang, Z.-r. Qu, R.-g. Xiong, X. Xue, Z. Xue, X.-z. You, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 3712-3715.
- [256] H. Zhao, Z.-R. Qu, Q. Ye, B. F. Abrahams, Y.-P. Wang, Z.-G. Liu, Z. Xue, R.-G. Xiong, X.-Z. You, *Chemistry of Materials* **2003**, *15*, 4166-4168.
- [257] Q. Ye, Y.-M. Song, G.-X. Wang, K. Chen, D.-W. Fu, P. W. H. Chan, J.-S. Zhu, S. D. Huang, R.-G. Xiong, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6554-6555.
- [258] L. Song, S.-W. Du, J.-D. Lin, H. Zhou, T. Li, *Crystal Growth & Design* **2007**, *7*, 2268-2271.
- [259] Y.-M. Xie, J.-H. Liu, X.-Y. Wu, Z.-G. Zhao, Q.-S. Zhang, F. Wang, S.-C. Chen, C.-Z. Lu, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 3914-3916.
- [260] W.-W. Zhou, J.-T. Chen, G. Xu, M.-S. Wang, J.-P. Zou, X.-F. Long, G.-J. Wang, G.-C. Guo, J.-S. Huang, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2008**, 2762-2764.
- [261] J. Hu, L. Huang, X. Yao, L. Qin, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, Z. Xue, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2011**, *50*, 2404-2414.
- [262] W.-J. Ji, Q.-G. Zhai, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2011**, *47*, 3834-3836.
- [263] Y. Niu, N. Zhang, H. Hou, Y. Zhu, M. Tang, S. Ng, *Journal of Molecular Structure* **2007**, *827*, 195-200.
- [264] P. D. Harvey, M. Knorr, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 808-826.
- [265] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1-18.

- [266] E. S. Raper, *Coordination Chemistry Reviews* **1985**, *61*, 115-184.
- [267] E. S. Raper, *Coordination Chemistry Reviews* **1996**, *153*, 199-255.
- [268] E. S. Raper, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *165*, 475-567.
- [269] J. A. Garcia-Vazquez, J. Romero, A. Sousa, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *193-195*, 691-745.
- [270] P. D. Akrivos, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *213*, 181-210.
- [271] T. S. Lobana, R. Sharma, E. Bermejo, A. Castineiras, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 7728-7730.
- [272] J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, J. Zhang, Z.-J. Li, Z.-W. Cai, X.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, Y.-B. Chen, Y. Kang, Y.-Y. Qin, Y.-H. Wen, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 7796-7797.
- [273] J.-K. Cheng, Y.-B. Chen, L. Wu, J. Zhang, Y.-H. Wen, Z.-J. Li, Y.-G. Yao, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3386-3388.
- [274] T. S. Lobana, R. Sharma, R. Sharma, S. Mehra, A. Castineiras, P. Turner, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1914-1921.
- [275] C. R. Samanam, P. M. Lococo, W. D. Woodul, A. F. Richards, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1463-1470.
- [276] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 69-115.
- [277] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4077-4085.
- [278] J. Zhou, G.-Q. Bian, J. Dai, Y. Zhang, Q.-Y. Zhu, W. Lu, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 8486-8488.
- [279] C. Yue, C. Yan, R. Feng, M. Wu, L. Chen, F. Jiang, M. Hong, *Inorganic Chemistry (Washington, DC, United States)* **2009**, *48*, 2873-2879.
- [280] S. Takaishi, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, H. Tanaka, S.-i. Kuroda, A. Goto, T. Shimizu, T. Takenobu, Y. Iwasa, *Chemistry--A European Journal* **2008**, *14*, 472-477.
- [281] R. Carballo, B. Covelo, N. Fernandez-Hermida, A. B. Lago, E. M. Vazquez-Lopez, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 817-826.
- [282] C.-Q. Wan, Z.-J. Wang, G. Wang, H. Liu, Y.-H. Deng, Q.-H. Jin, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 376-386.
- [283] K. H. V. Reddy, V. P. Reddy, A. A. Kumar, G. Kranthi, Y. V. D. Nageswar, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**
7, 886-891, No 101.

- [284] A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes, R. C. Sherwood, *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 2884-2889.
- [285] Z. Janas, T. Lis, P. Sobota, *Polyhedron* **1992**, *11*, 3019-3023.
- [286] U. Bossek, D. Nuehlen, E. Bill, T. Glaser, C. Krebs, T. Weyhermueller, K. Wiegardt, M. Lengen, A. X. Trautwein, *Inorganic Chemistry* **1997**, *36*, 2834-2843.
- [287] L. H. Gade, G. Marconi, C. Dro, B. D. Ward, M. Poyatos, S. Bellemin-Laponnaz, H. Wadepohl, L. Sorace, G. Poneti, *Chemistry--A European Journal* **2007**, *13*, 3058-3075.
- [288] D. Knetsch, W. L. Groeneveld, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1976**, *12*, 27-32.
- [289] K. O. Joung, C. J. O'Connor, E. Sinn, R. L. Carlin, *Inorganic Chemistry* **1979**, *18*, 804-808.
- [290] Y. Journaux, O. Kahn, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: Inorganic Chemistry (1972-1999)* **1979**, 1575-1580.
- [291] I. Bkouche-Waksman, Y. Journaux, O. Kahn, *Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Netherlands)* **1981**, *6*, 176-180.
- [292] C. P. Landee, R. D. Willett, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 2521-2525.
- [293] A. Tamayo, L. Escriche, C. Lodeiro, J. Ribas-Arino, J. Ribas, B. Covelo, J. Casabo, *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 7621-7627.
- [294] E. Vinuelas-Zahinos, F. Luna-Giles, P. Torres-Garcia, A. Bernalte-Garcia, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1362-1368.
- [295] K. K. Nanda, R. Das, L. K. Thompson, K. Venkatsubramanian, P. Paul, K. Nag, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 1188-1193.
- [296] R. Leino, J.-E. Loennqvist, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8489-8491.
- [297] A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, **1968**.