



**Universidad de Concepción  
Dirección de Postgrado  
Facultad de Ciencias Químicas  
Programa de Doctorado en Ciencias con mención en Química**

**Estudio Estructural y Magnético de Nuevos Sistemas: Ligandos  
terpiridina sustituidos / Complejos bis( $\beta$ -dicetonato)M(II)**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química.

**DOMINIQUE CLAUDIA TOLEDO ACUÑA  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2018**

Prof. Guía Dr. David Contreras.  
Depto. de Qca Analítica e Inorgánica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción, Chile

Prof. Co-Guía Dr. Yanko Moreno  
Depto. de Ciencias Químicas  
Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Andrés Bello, Chile

## EXAMEN DE GRADO

El día ..... del año 2018, la Srta. Dominique Claudia Toledo Acuña rindió su examen de grado, presentando su tesis titulada “**Estudio Estructural y Magnético de Nuevos Sistemas: Ligandos terpiridina sustituidos / Complejos bis( $\beta$ -dicetonato)M(II)**”.

La comisión de examen de grado, constituida de acuerdo al Artículo 42 del Reglamento Normativo de la Escuela de Graduados, acordó..... este examen con calificación.....

**Dr. David Contreras P.**

Profesor Guía

**Dr. Nicolás Yutronic S.**

Evaluador externo



**Dr. Joel Alderete T.**

Miembro de la comisión

**Dr. Yanko Moreno N.**

Profesor Co-Guía

**Dr. Rodrigo Arancibia G.**

Miembro de la comisión

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a los profesores: Dr. Yanko Moreno, Dr. Octavio Peña, Dr. Jean-Yves Pivan, por guiarme y entregarme valiosos consejos y aprendizajes a lo largo del desarrollo de esta investigación.

A los profesores: Dr. David Contreras, Dr. Joel Alderete y Dr. Rodrigo Arancibia de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y al Dr. Nicolás Yutronic de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por aceptar formar parte de esta comisión y dedicar parte de su tiempo a la lectura, corrección y evaluación de este trabajo de tesis.

Especiales agradecimientos al equipo Chimie du Solide et Matériaux (CSM) del Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR 6226 de la Université de Rennes-1, Francia, por facilitar el desarrollo de esta investigación y permitirme realizar dos estadías en sus laboratorios. Al Dr. Thierry Roisnel por la resolución de la mayoría de las estructuras cristalinas incluidas en esta tesis doctoral, al Sr. Paul Hamon por su gran apoyo en la realización de experimentos RMN, al Dr. Jean-René Hamon por su generosidad y contribución en gran parte del desarrollo de este trabajo de investigación. A Gaetan Louarn de la École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes por las medidas termogravimétricas. A Nathalie Audebrand y Mathieu Pasturel por entregarme los conceptos básicos sobre la recolección y tratamiento de datos de difracción de rayos-X en polvo.

Un agradecimiento especial al Laboratorio de Química Inorgánica y al Laboratorio de Fotoquímica de la Universidad Andrés Bello, Viña del Mar, por proporcionar las condiciones de trabajo necesarias para desarrollar gran parte de esta investigación.

A mis amigos de la vida y a mis compañeros de posgrado, por su colaboración, apoyo y compañía.

A toda mi familia, pero especialmente a mis padres Juan Carlos Toledo y Felicita Acuña y a mi hermana Carla Toledo, quienes me brindan su amor constantemente, de todas las formas posibles, y están siempre presentes en cada logro alcanzado.

Y finalmente, agradezco sinceramente a todas las personas que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de este trabajo.

Esta investigación se llevó a cabo gracias al financiamiento de CONICYT Beca doctoral n°21120148, FONDECYT regular 1130433, Laboratorio Internacional Asociado Chile-Francia LIA-MIF n°836 y LIA-M3 CNRS n°1027, UNAB DI-773-15R, Embajada de Francia en Chile mediante el financiamiento otorgado para realizar 2 meses de pasantía de investigación en el Institut de Sciences Chimiques de Rennes (Université de Rennes-1, Francia).





## TABLA DE CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>ix</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b>	<b>xiii</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xviii</b>
<b>RESUMEN DE LIGANDOS</b>	<b>xix</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Estado del Arte, Hipótesis y Objetivos</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Estado del arte.</b>	<b>11</b>
<b>2.2 Hipótesis:</b>	<b>13</b>
<b>2.3. Objetivos</b>	<b>13</b>
2.3.1 General:	13
2.3.2 Específicos:	13
<b>Capítulo 3. Métodos Experimentales</b>	<b>15</b>
<b>3.1 Materiales.</b>	<b>15</b>
<b>3.2 Caracterización e Instrumentación</b>	<b>15</b>
3.2.1 Análisis elemental y Espectrometría de masas	15
3.2.2 Espectroscopía Infrarroja	15
3.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	16
3.2.4 Difracción de Rayos-X en muestra Pulverizada	16
3.2.5 Difracción de Rayos-X en monocristal	16
3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	17
3.2.7 Espectroscopía UV-Visible	18
3.2.8 Espectroscopía de Fluorescencia y tiempo de vida ( $\tau$ )	18
3.2.9 Cálculos Computacionales	18
3.2.10 Medidas Magnéticas	19

<b>3.3</b>	<b>Síntesis de ligandos</b>	<b>19</b>
3.3.1	Síntesis de 4'-(4-quinoliny)-4,2':6',4"-terpiridina.- (4-qtpy)	19
3.3.2	Síntesis de 4'-(4-quinoliny)-3,2':6',3"-terpiridina.- (3-qtpy)	20
3.3.3	Síntesis de 4'-(4-quinoliny)-2,2':6',2"-terpiridina.- (2-qtpy)	20
3.3.4	Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-4,2':6',4"-terpiridina (4-cntpy)	21
3.3.5	Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-3,2':6',3"-terpiridina (3-cntpy)	21
3.3.6	Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-2,2':6',2"-terpiridina (2-cntpy)	22
3.3.7	Síntesis de 4'-(3-metil-2-tienil)-4,2':6',4"-teriyridina (4-stpy)	22
3.3.8	Síntesis de 4'-(3-metil-2-tienil)-2,2':6',2"-teriyridina (2-stpy)	23
3.3.9	Síntesis de 4'-(4-carboxifenil)- 3,2':6',3"-terpiridina (3-Hctpy)	24
<b>3.4</b>	<b>Síntesis de Compuestos de Coordinación</b>	<b>25</b>
3.4.1	Compuesto (1) $[\text{Cu}(4\text{-stpy})(\text{hfacac})_2]_n$	25
3.4.2	Compuesto (2) $\text{Cu}(4\text{-qtpy})(\text{hfacac})_2$	25
3.4.3	Compuesto (3) $[\text{Cu}(3\text{-qtpy})(\text{hfacac})_2]_n$	26
3.4.4	Compuesto [(4) $\text{Cu}(4\text{-cntpy})(\text{hfacac})_2]_n$	26
3.4.5	Compuesto (5) $[\text{Co}(3\text{-qtpy})(\text{hfacac})_2]_n$	26
3.4.6	Compuesto (6) $[\text{Co}(4\text{-cntpy})(\text{acac})_2]_n$	27
3.4.7	Compuesto (7) $[\text{Co}(3\text{-cntpy})(\text{acac})_2]_n$	28
3.4.8	Compuesto (8) $[\text{Co}(4\text{-stpy})(2\text{-TTA})_2]_n$	28
3.4.9	Compuesto (9) $[\text{Zn}(4\text{-stpy})(2\text{-TTA})_2]_n$	29
3.4.10	Compuesto (10) $[\text{Co}(4\text{-qtpy})_2(\text{acac})_2]_n$	29
3.4.11	Compuesto (11) $[\text{Co}(3\text{-ctpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{EtOH}$	30
3.4.12	Compuesto (12) $[\text{Co}_2(3\text{-ctpy})_2]_n$	30
3.4.13	Compuesto (13) $[\text{Cu}_3(2\text{-TTA})_6(4\text{-stpy})_2]$	31
3.4.14	Compuesto (14) $[\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{CuF}_6\text{N}_3\text{O}_3\text{S}]^+[\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	31
3.4.15	Compuesto (15) $[\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_3]^+[\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_2]^+ 2[\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2]^- \cdot \text{MeOH}$	32
3.4.16	Compuesto (16) $[\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{CoN}_6\text{S}_2]^{2+} 2[\text{C}_{15}\text{H}_3\text{CoF}_{18}\text{O}_6]^{2-}$	32
3.4.17	Compuesto (17) $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{CoN}_8]^{2+} 2[\text{C}_{15}\text{H}_3\text{CoF}_{18}\text{O}_6]^{2-}$	32
<b>Capítulo 4.</b>	<b>Síntesis y Caracterización de Ligandos Terpiridina Sustituidos</b>	<b>34</b>
<b>4.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>34</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectroscopía FT-IR y RMN de <math>^1\text{H}</math> y <math>^{13}\text{C}</math></b>	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Difracción de rayos X de monocristal</b>	<b>40</b>
<b>4.4</b>	<b>Termogravimetría</b>	<b>44</b>

<b>4.5</b>	<b>Espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia</b>	<b>46</b>
<b>4.6</b>	<b>Química Computacional</b>	<b>48</b>
<b>Capítulo 5. Polímeros Unidimensionales de Cu(II), Co(II) y Zn(II). (1)-(9)</b>		<b>54</b>
<b>5.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>54</b>
<b>5.2</b>	<b>Espectroscopía FT-IR</b>	<b>54</b>
<b>5.3</b>	<b>Difracción de Rayos X de Monocristal y Polvo</b>	<b>55</b>
5.3.1	Difracción de Rayos-X de monocristal	55
5.3.2	Difracción de Rayos-X de Polvo	69
<b>5.4</b>	<b>Termogravimetría</b>	<b>73</b>
5.4.1	Compuestos de Cobre (1)-(4)	73
5.4.2	Compuestos de Cobalto (5)-(8) y Zinc (9)	76
<b>5.5</b>	<b>Espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia</b>	<b>81</b>
5.5.1	Propiedades ópticas en solución de DCM:	82
5.5.2	Espectros de emisión en estado sólido:	85
<b>5.6</b>	<b>Magnetismo de los Polímeros 1D de Cu(II) y Co(II)</b>	<b>85</b>
5.6.1	Caracterización magnética	85
5.6.2	Propiedades magnéticas de compuestos de Cu(II) (1)-(4)	86
5.6.3	Propiedades magnéticas de compuestos de Co(II) (5)-(8)	91
<b>Capítulo 6. Polímeros Bidimensionales de Co(II)(10)-(12)</b>		<b>96</b>
<b>6.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>96</b>
<b>6.2</b>	<b>Síntesis y caracterización</b>	<b>97</b>
<b>6.3</b>	<b>Espectroscopía FT-IR</b>	<b>97</b>
<b>6.4</b>	<b>Difracción de Rayos X de monocristal</b>	<b>98</b>
<b>6.5</b>	<b>Termogravimetría</b>	<b>106</b>
<b>6.6</b>	<b>Espectroscopía UV-Visible y Fluorescencia</b>	<b>107</b>
6.6.1	Espectroscopía electrónica de absorción del complejo (10)	107
6.6.2	Espectroscopía de Fluorescencia del complejo (11)	108
<b>6.7</b>	<b>Propiedades Magnéticas de los compuestos (10) y (11)</b>	<b>109</b>
6.7.1	Propiedades magnéticas de (10)	109

---

Tabla de Contenido

---

6.7.2	Propiedades magnéticas de (11)	110
<b>Capítulo 7. Compuestos Moleculares de Cu(II) y Co(II) (13)-(17)</b>		<b>115</b>
7.1	<b>Introducción</b>	<b>115</b>
7.2	<b>Síntesis y caracterización</b>	<b>115</b>
7.3	<b>Difracción de Rayos X de monocristal compuestos (13)-(17)</b>	<b>116</b>
7.4	<b>Compuesto trinuclear de Cu(II) (13)</b>	<b>119</b>
7.4.1	Discusión estructural	119
7.4.2	Termogravimetría	122
7.4.3	Espectro de absorción electrónica UV-Vis del compuesto (13)	123
7.4.4	Propiedades Magnéticas del complejo (13)	125
<b>Capítulo 8. Conclusiones y Perspectivas</b>		<b>128</b>
8.1	<b>Conclusiones</b>	<b>128</b>
8.2	<b>Perspectivas</b>	<b>131</b>
8.3	<b>Trabajos realizados</b>	<b>132</b>
	Publicaciones	132
	Conferencias	132
<b>Referencias</b>		<b>134</b>
<b>ANEXOS</b>		<b>144</b>
<b>Espectros FT-IR</b>		<b>166</b>
	Espectros FT-IR Ligandos	166
	Espectros FT-IR Compuestos de Coordinación (1)-(17)	171
<b>Espectros <sup>1</sup>H-RMN</b>		<b>180</b>
<b>Espectros <sup>13</sup>C-RMN</b>		<b>184</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura R1.</b> Esquema general de etiquetado de los ligandos presentados en esta tesis.....	<b>xix</b>
<b>Figura 1.1</b> Efecto de la ocupación de los orbitales atómicos (OA) u orbitales moleculares (OM) por parte de los electrones: <b>a)</b> un OA u OM lleno, da lugar a diamagnetismo. <b>b)</b> un OA u OM semi ocupado da lugar a paramagnetismo. ....	<b>2</b>
<b>Figura 1.2</b> Alineación de los momentos magnéticos bajo la acción de un campo magnético <b>a)</b> FM, <b>b)</b> AFM y <b>c)</b> Ferrimagnetismo. a. ....	<b>3</b>
<b>Figura 1.3</b> Gráficas del comportamiento magnético de sistemas magnéticos diluidos <b>a)</b> $\chi_M$ vs T, <b>b)</b> $\chi_M T$ vs T y <b>c)</b> $1/\chi_M$ vs T para las principales clases de magnetismo. ....	<b>4</b>
<b>Figura 1.4</b> Mecanismo de superintercambio con <b>a)</b> un ligando puente de 180° y <b>b)</b> un ligando puente de 90°. En <b>b)</b> los electrones del ligando puente quedan dispuestos con el mismo espín de acuerdo al principio de máxima multiplicidad. ....	<b>6</b>
<b>Figura 1.5</b> Ligandos 4'-R- 2,2':6',2''-, 3,2':6',3''- y 4,2':6',4''-terpiridina ( <b>2-tpy</b> , <b>3-tpy</b> y <b>4-tpy</b> , respectivamente) y sus posibles modos de coordinación. ....	<b>10</b>
<b>Figura 4.1</b> Ruta sintética de ligandos terpiridina sustituidos. ....	<b>35</b>
<b>Figura 4.2</b> Espectro RMN de <b>2-stpy</b> y <b>4-stpy</b> en CDCl <sub>3</sub> . ....	<b>39</b>
<b>Figura 4.3</b> Estructura molecular de <b>4-stpy</b> , <b>2-stpy</b> y <b>4-qtpy</b> . Los elipsoides térmicas han sido dibujados con una probabilidad del 60%. (superior). Proyección hecha en la línea N2-C8, para mostrar la desviación de la planaridad (inferior). ....	<b>41</b>
<b>Figura 4.4</b> Empaquetamiento cristalino de <b>4-stpy</b> . <b>(a)</b> Vista desde el plano <010>, mostrando la estructura 2D construida por interacciones $\pi \dots \pi$ . <b>(b)</b> Vista en el plano <100>, mostrando las interacciones entre ellos. ....	<b>42</b>
<b>Figura 4.5</b> Empaquetamiento cristalino de <b>2-stpy</b> , <b>a)</b> a través de (100), mostrando la estructura 2D construida por interacciones $\pi \dots \pi$ y C-H... $\pi$ . <b>b)</b> a través de (010) mostrando las interacciones entre ellos. ....	<b>43</b>
<b>Figura 4.6</b> Empaquetamiento cristalino de <b>4-qtpy</b> . <b>(a)</b> Proyectado en <-110>, mostrando interacción $\pi \dots \pi$ . <b>(b)</b> Proyección de los dos tipos de enlaces C-H... $\pi$ que forman una estructura 3D. ....	<b>43</b>
<b>Figura 4.7</b> Curvas TGA y DTG para ligandos terpiridina sustituidos. ....	<b>45</b>
<b>Figura 4.8 a)</b> Espectro de absorción y <b>b)</b> emisión de ligandos terpiridina en DCM. ....	<b>47</b>
<b>Figura 4.9</b> Orbitales frontera HOMO y LUMO para <b>4-stpy</b> , <b>2-stpy</b> y <b>4-qtpy</b> obtenidos por B3LYP/6-31+G(d,p). ....	<b>49</b>
<b>Figura 4.10</b> Geometrías optimizadas y orbitales moleculares frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 obtenidos por B3LYP/6-31+G(d,p). ....	<b>50</b>
<b>Figura 4.11</b> Diagrama de niveles de energía representando los orbitales moleculares seleccionados (ocupados y desocupados) calculados por DFT. ....	<b>52</b>

<b>Figura 5.1</b> Estructura molecular de compuestos (1)-(4), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50% .	56
<b>Figura 5.2</b> Estructura molecular de compuestos (5)-(7) y (9) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50% .	57
<b>Figura 5.3</b> Esferas de coordinación para compuestos (1)-(7) y (9), mostrando el efecto de “contracción” de Jahn-Teller para la estructura (4).	58
<b>Figura 5.4</b> Diferentes tipos de cadenas generadas para los compuestos (1)-(4).	63
<b>Figura 5.5</b> Los diferentes tipos de cadenas generadas para los compuestos de Cobalto (5)-(7) y zinc (9). ...	64
<b>Figura 5.6 (a)</b> Empaquetamiento cristalino del compuesto (1), proyección a lo largo de [100]. Las cadenas adyacentes están dibujadas en diferentes tonos para mayor claridad. <b>b)</b> Empaquetamiento cristalino del compuesto (2), proyección a lo largo de [001]. Líneas verticales (planos de deslizamiento <i>c</i> ). Moléculas de solvente no se muestran por claridad, pero ocupan las posiciones “A” de la figura.	65
<b>Figura 5.7</b> Empaquetamiento cristalino en (3) (izquierda) y (5) (derecha), mostrando la interacción entre las cadenas paralelas a [100], a través de interacciones C-H...N.	65
<b>Figura 5.8</b> Cadenas vecinas en (4), relacionadas por un eje $z_1$ , que generan un set de “capas” doblemente onduladas y paralelas al plano (101).	66
<b>Figura 5.9</b> Empaquetamiento cristalino en (6), mostrando la interacción entre las cadenas adyacentes a través de interacciones $\pi \cdots \pi$ .	66
<b>Figura 5.10</b> Empaquetamiento cristalino en (7). Vista desde (010) mostrando la interacción entre cadenas paralelas a través de enlaces hidrógeno de carácter débil.	67
<b>Figura 5.11</b> Empaquetamiento cristalino en (9), mostrando la interacción C-H... $\pi$ .	68
<b>Figura 5.12.</b> Comparación entre los difractogramas de polvo experimental de compuestos (8)-(9) y difractograma simulado de (9).	70
<b>Figura 5.13</b> Resultado del proceso ‘profile matching’ para el compuesto (8) a partir de los datos estructurales del compuesto (9).	72
<b>Figura 5.14</b> Curvas TGA y DTG para compuestos (1)-(4) en atmósfera de $N_2$	74
<b>Figura 5.15</b> Curvas TGA y DTG para compuestos (1) y (4) en atmósfera de $O_2$	75
<b>Figura 5.16</b> Curvas TGA y DTG para compuestos (5)-(7) en atmósfera de $N_2$	77
<b>Figura 5.17</b> Curvas TGA y DTG para el compuesto (6) en atmósfera de $O_2$	78
<b>Figura 5.18</b> Curvas TGA (línea negra) /DTG (línea roja) /DSC (línea azul) para compuestos (8) y (9) en atmósfera de $N_2$ .	78
<b>Figura 5.19 a)</b> Espectros de absorción y <b>b)</b> Espectros de emisión de (1)-(4) y (9) en $CH_2Cl_2$ .	82
<b>Figura 5.20</b> Espectros de absorción experimental de compuestos (1)-(4) (Exp, línea negra) y calculados por TD-DFT para los ligandos presentes en compuestos (1)-(4) (TD, línea roja).	84
<b>Figura 5.21</b> Curvas experimentales $\chi_M T(T)$ y $\chi_M^{-1}(T)$ para compuestos (1), (2) y (3).	87

<b>Figura 5.22</b> Curva experimental $\chi_M T(T)$ y $\chi_M^{-1}(T)$ para compuesto (4).....	<b>87</b>
<b>Figura 5.23</b> Línea de color azul indica la separación entre los centros de Cu(II) para la estructura (4).....	<b>88</b>
<b>Figura 5.24</b> Comparación entre las curvas $\chi_M T$ en función de T, para los datos experimentales (línea negra) y simulados (línea roja) para el compuesto (4). ....	<b>89</b>
<b>Figura 5.25</b> Representación de la coplanaridad entre anillos de piridina. ....	<b>90</b>
<b>Figura 5.26</b> Comparación entre las curvas $\chi_M T$ en función de T, para los datos experimentales (línea negra) y simulados (línea roja) para los compuestos (5)-(8). ....	<b>92</b>
<b>Figura 5.27</b> $\chi_M^{-1}$ vs T para compuestos (5)-(8). La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss. ....	<b>93</b>
<b>Figura 5.28</b> Bajo un campo octaédrico, un ion de cobalto (sistema $d^7$ , término $^4F$ ) se desdobra en tres estados. En el estado basal, $^4T_{1g}$ , se espera una contribución orbital. ....	<b>94</b>
<b>Figura 6.1</b> Unidad asimétrica de (10). Elipsoides térmicos dibujados con 50% de probabilidad. Hidrógenos y moléculas de solvente han sido omitas por claridad.....	<b>99</b>
<b>Figura 6.2</b> Red 2D del compuesto (10) vista a lo largo de la dirección [100]. ....	<b>100</b>
<b>Figura 6.3</b> Empaquetamiento cristalino de (10) en dirección [100]. Moléculas de solvente son omitidas por claridad. ....	<b>100</b>
<b>Figura 6.4</b> Unidad asimétrica de (11). Elipsoides térmicos dibujados con 50% de probabilidad. Solvente y átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. ....	<b>101</b>
<b>Figura 6.5</b> Unidad asimétrica del compuesto (12). ....	<b>102</b>
<b>Figura 6.6</b> Modo de coordinación (i) y (ii) de <b>3-Hcpty</b> en compuestos (11) y (12), respectivamente. ....	<b>103</b>
<b>Figura 6.7</b> Red 2D del compuesto (11) formada por <b>3-ctpy<sup>-</sup></b> anión y subunidades tetranucleares de Co(II). Vista a lo largo de la dirección [001]. . ....	<b>103</b>
<b>Figura 6.8 a)</b> Red 2D del compuesto (12) y <b>b)</b> clúster lineal 1D de Co(II) e interacciones $\pi$ - $\pi$ entre anillos de piridina. . ....	<b>104</b>
<b>Figura 6.9</b> Empaquetamiento cristalino de (11) en dirección [101]. Moléculas de solvente son omitidas por claridad. ....	<b>105</b>
<b>Figura 6.10</b> Curvas termogravimétricas de compuestos (10) y (11): TG (línea negra), DTG (línea roja) y DSC (línea azul). ....	<b>107</b>
<b>Figura 6.11</b> Espectro de absorción del compuesto (10) comparado con el ligando 4-qtpy en $CH_2Cl_2$ . ....	<b>108</b>
<b>Figura 6.12</b> Espectro de emisión de <b>3-Hcpty</b> (línea negra) y del compuesto (11) (línea roja) en estado sólido a temperatura ambiente. ....	<b>109</b>
<b>Figura 6.13 a)</b> Curva $\chi_M T$ en función de T y <b>b)</b> $\chi_M^{-1}$ vs T para el compuesto (10). La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss. ....	<b>110</b>
<b>Figura 6.14</b> Curva del producto de susceptibilidad $\chi_M \cdot T$ vs T. El ajuste Theo_media (o) es la ponderación de las susceptibilidades en relación a los ejes Z ( $\Delta$ ) y X-Y ( $\square$ ). El inserto, $\chi_M^{-1}$ -vs-T, permite obtener un momento magnetico de $3.76 \mu_B$ ; la línea roja segmentada a baja temperatura intersecta el eje T a $\sim 5K$ , indicando presencia de interacciones ferromagneticas. ....	<b>111</b>

<b>Figura 6.15</b> Curva de susceptibilidad ZFC/FC vs T, bajo un campo aplicado de 500 Oe. Insertos: momento magnético vs T a 2 K, mostrando una evidente saturación a 50 kOe (superior) y una débil irreversibilidad bajo 5 kOe (inferior). .....	<b>112</b>
<b>Figura 6.16</b> Diagrama del espectro de energía para un ion de Co(II) de alto espín en un ambiente octaédrico axialmente distorsionado. La simetría cambia de $O_h$ a $D_{4h}$ .....	<b>113</b>
<b>Figura 7.1</b> Estructura molecular de compuestos de Cu(II) <b>(13)-(15)</b> mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50%. .....	<b>117</b>
<b>Figura 7.2</b> Estructura molecular de compuestos de Co(II) <b>(16)-(17)</b> . Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. ....	<b>118</b>
<b>Figura 7.3</b> Detalles de las geometrías de coordinación de los átomos de cobre en <b>(13)</b> : <b>a)</b> Cu(1) octaédrico y <b>b)</b> Cu(2) piramidal cuadrada ligeramente distorsionada.....	<b>119</b>
<b>Figura 7.4</b> Detalles de los “ángulos de inclinación” para a) el octaedro Cu(1) y b) la pirámide cuadrada en Cu(2). .....	<b>120</b>
<b>Figura 7.5</b> Interacciones aromáticas $\pi$ - $\pi$ en <b>(13)</b> . Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. .	<b>121</b>
<b>Figura 7.6</b> Interacciones C-F $\cdots\pi$ en <b>(13)</b> proyectadas en dirección [110]. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. a. ....	<b>122</b>
<b>Figura 7.7</b> Curvas TGA, DTG y DSC para compuesto <b>(13)</b> . ....	<b>123</b>
<b>Figura 7.8</b> Espectro electrónico de absorción en DCM: <b>a)</b> Región UV, 4-stpy (línea roja) y compuesto <b>(13)</b> (línea azul). <b>b)</b> Región visible, compuesto <b>(13)</b> (línea negra), mostrando la deconvolución de las transiciones $d-d$ : para Cu(1) (línea roja, geometría octaédrica) y Cu(2) (línea verde, geometría piramidal cuadrada).. ...	<b>124</b>
<b>Figura 7.9</b> Entornos de coordinación diferentes para los átomos de Cu(II) (piramidal cuadrado y octaédrico) en el complejo trinuclear <b>(13)</b> mostrando sus interacciones magnéticas (rojo). Fuente: Elaboración propia.	<b>125</b>
<b>Figura 7.10</b> Curva del producto $\chi_M T$ vs T para el compuesto <b>(13)</b> . Inserto, curva $\chi_M^{-1}$ vs T. Fuente: Elaboración propia. ....	<b>126</b>
<b>Figura A.1 a)</b> Espectros de absorción en DMSO y <b>b)</b> Espectro de emisión en estado sólido, para los ligandos <b>3-cntpy</b> y <b>3-Hctpy</b> . .....	<b>148</b>
<b>Figura A.2</b> Espectros de absorción de ligandos terpiridina calculados por TD-DFT. <i>Cálculos B3LYP con corrección de solvente <math>CH_2Cl_2</math>, excepto <sup>a</sup> (DMSO)</i> . .....	<b>149</b>
<b>Figura A.3</b> Espectros de emisión en estado sólido <b>a)</b> Ligandos <b>4-stpy</b> , <b>4-qtpy</b> , <b>3-qtpy</b> y <b>4-cntpy</b> ( $\lambda_{exc}$ : 285-310nm). <b>b)</b> compuestos <b>(1)-(4)</b> y <b>(9)</b> ( $\lambda_{exc}$ : 280 nm). .....	<b>152</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

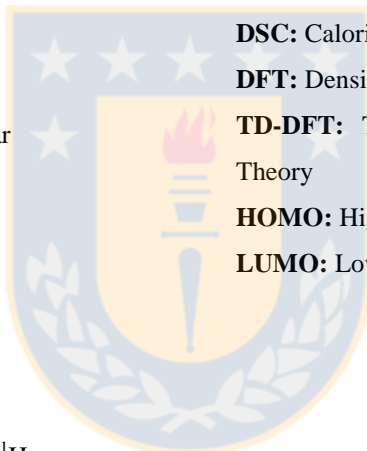
<b>Tabla 4.1</b> Número de terpiridinas reportadas en base a una búsqueda en CSD. [72] .....	<b>34</b>
<b>Tabla 4.2</b> Frecuencias FT-IR experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para ligandos <b>tpy</b> comparadas con las frecuencias obtenidas teóricamente por cálculos DFT. ....	<b>37</b>
<b>Tabla 4.3</b> Propiedades ópticas de los ligandos terpiridina en DCM .....	<b>47</b>
<b>Tabla 4.4</b> Longitud de onda experimental ( $\lambda_{\text{exp}}$ ) y calculada ( $\lambda_{\text{alc.}}$ ), fuerza del oscilador ( $f$ ) calculada y los orbitales implicados en las principales transiciones observadas en los espectros de absorción. ....	<b>52</b>
<b>Tabla 5.1</b> Análisis <i>msda</i> para la esfera de coordinación del Cu(II) en el compuesto <b>(4)</b> .....	<b>61</b>
<b>Tabla 5.2</b> Ángulos de torsión ( $^{\circ}$ ) en los ligandos <b>tpy</b> para los compuestos <b>(1)-(7)</b> y <b>(9)</b> .....	<b>62</b>
<b>Tabla 5.3</b> Comparación de los parámetros de celda del compuesto <b>(8)</b> obtenidos por indexación (solución original), 'profile matching' (solución afinada), y los datos cristalográficos del compuesto <b>(9)</b> .....	<b>72</b>
<b>Tabla 5.4</b> Resumen de la caracterización espectroscópica de <b>(1)-(4)</b> y <b>(9)</b> en solución de $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ y estado sólido. ....	<b>82</b>
<b>Tabla 5.5</b> Datos magnéticos para compuestos <b>(1)-(8)</b> .....	<b>86</b>
<b>Tabla A.1</b> Información cristalográfica ligandos <b>4-stpy</b> , <b>4-qtpy</b> y <b>2-stpy</b> .....	<b>145</b>
<b>Tabla A.2</b> Distancias de enlace medidas por difracción versus calculadas por DFT para <b>4-stpy</b> , <b>2-stpy</b> y <b>4-qtpy</b> . La numeración es de acuerdo al <b>Figura 4.3</b> (Capítulo 4. Sección 4.3).....	<b>146</b>
<b>Tabla A.3</b> Interacciones- $\pi \cdots \pi$ en <b>4-stpy</b> , <b>2-stpy</b> y <b>4-qtpy</b> .....	<b>147</b>
<b>Tabla A.4</b> Enlace Hidrógeno en <b>2-stpy</b> y <b>4-qtpy</b> .....	<b>148</b>
<b>Tabla A.5</b> Propiedades ópticas de los ligandos <b>3-cntpy</b> y <b>3-Hctpy</b> en solución de DMSO.....	<b>148</b>
<b>Tabla A.6</b> Enlaces Hidrógeno para compuestos <b>(1)-(7)</b> , <b>(9)</b> , <b>(10)</b> , <b>(11)</b> y <b>(13)</b> .....	<b>150</b>
<b>Tabla A.7</b> Interacciones $\pi$ - $\pi$ en <b>(3)</b> , <b>(5)</b> , <b>(6)</b> , <b>(10)</b> , <b>(11)</b> y <b>(13)</b> .....	<b>151</b>
<b>Tabla A.8</b> contactos $\text{F} \cdots \text{F}$ en <b>(1)</b> y <b>(2)</b> .....	<b>151</b>
<b>Tabla A.9</b> Enlaces $\text{C-F} \cdots \pi$ en <b>(1)</b> y <b>(13)</b> .....	<b>151</b>
<b>Tabla A.10</b> Información Cristalográfica para compuestos <b>(1)-(4)</b> .....	<b>153</b>
<b>Tabla A.11</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(5)</b> .....	<b>154</b>
<b>Tabla A.12</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(6)</b> .....	<b>155</b>
<b>Tabla A.13</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(7)</b> .....	<b>156</b>
<b>Tabla A.14</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(9)</b> .....	<b>157</b>
<b>Tabla A.15</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(10)</b> .....	<b>158</b>
<b>Tabla A.16</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(11)</b> .....	<b>159</b>
<b>Tabla A.17</b> Información Cristalográfica para compuesto <b>(12)</b> .....	<b>160</b>

<b>Tabla A.18</b> Información Cristalográfica para compuesto (13) .....	<b>161</b>
<b>Tabla A.19</b> Información Cristalográfica para compuesto (14) .....	<b>162</b>
<b>Tabla A.20</b> Información Cristalográfica para compuesto (15) .....	<b>163</b>
<b>Tabla A.21</b> Información Cristalográfica para compuesto (16) .....	<b>164</b>
<b>Tabla A.22</b> Información Cristalográfica para compuesto (17) .....	<b>165</b>



## ABREVIATURAS

<b>MeOH:</b> Metanol	<b>sh:</b> hombro (shoulder)
<b>EtOH:</b> Etanol	$\lambda_{\text{ex}}$ : Longitud de onda de excitación
<b>DCM:</b> Diclorometano	$\lambda_{\text{em}}$ : Longitud de onda de emisión
<b>DMSO:</b> Dimetilsulfoxido	$\tau$ : Tiempo de vida de emisión
<b>PEG:</b> Polietilenglicol-300	<b>MLCT/ LMCT:</b> Metal-to-Ligand charge transfer / Ligand-to-Metal charge transfer
<b>ACN:</b> Acetonitrilo	<b>ILCT:</b> Intraligand charge transfer
<b>THF:</b> tetrahidrofurano	<b>MS:</b> Espectrometría de Masas
<b>tpy:</b> Terpiridina	<b>m/z:</b> masa/carga
<b>QI:</b> Quinolina	<b>TGA:</b> Análisis termogravimétrico
<b>Th:</b> Tiofeno	<b>DSC:</b> Calorimetría diferencial de barrido
<b>CN:</b> Cianobenceno	<b>DFT:</b> Density Functional Theory
<b>Ph:</b> Fenil	<b>TD-DFT:</b> Time dependent Density Functional Theory
<b>RMN:</b> Resonancia Magnética Nuclear	<b>HOMO:</b> Highest occupied molecular orbital
<b>s:</b> singulete (singlet)	<b>LUMO:</b> Lowest unoccupied molecular orbital
<b>d:</b> doblete (doublet)	
<b>t:</b> triplete (triplet)	
<b>q:</b> cuartete (quartet)	
<b>ppm:</b> partes por millón	
<b>J:</b> constante de acoplamiento	
<b>COSY:</b> correlation spectroscopy, $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$	
<b>HSQC:</b> Heteronuclear single quantum coherence, $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$	
<b>FT-IR:</b> Fourier transform infrared spectroscopy	
<b>m:</b> medio (medium)	
<b>s:</b> fuerte (strong)	
<b>w:</b> débil (weak)	
<b>ORTEP:</b> Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot	
<b>UV-Vis:</b> Ultravioleta-Visible	
$\lambda_{\text{abs}}$ : Longitud de onda de absorción	
$\epsilon$ : Absortividad molar	
<b>br:</b> ancho (broad)	



## RESUMEN

En este trabajo de tesis se presenta la síntesis, estructuras molecular y cristalina, así como las propiedades espectroscópicas y magnéticas de una serie de compuestos de coordinación de Cu(II) y Co(II) conteniendo ligandos terpiridina sustituidos (**tpy**).

Los ligandos orgánicos están constituidos por la unidad terpiridina con diferentes posiciones del átomo dador de N en los anillos de piridina externos y adicionalmente, están funcionalizados con diferentes sustituyentes arilo. Se presenta un total de nueve ligandos (**Figura R1**) obtenidos por un método “one-pot”, que involucra la condensación de los respectivos aldehídos con una apropiada n-acetilpiridina.

Los compuestos de coordinación fueron sintetizados mediante la reacción de un ligando **tpy** y un precursor metálico  $M(acac)_2$ ,  $M(hfacac)_2$  o  $M(2-TTA)_2$  (*acac*: acetilacetona, *hfacac*: hexafluoroacetilacetona, *2-TTA*: 2-tienilhexafluoroacetona) obteniendo un total de 17 nuevos sistemas que abarcan: polímeros de coordinación (PCs)1D (**1**)-(9) y 2D (**10**)-(12), así como también sistemas de estructura discreta (**13**)-(17).

El estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación se realizó mediante mediciones de susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) en función de la temperatura. En los casos más relevantes, los ajustes de los datos experimentales de  $\chi_M$  se basaron en modelos analíticos, que permitieron obtener las constantes de acoplamiento magnético, *J*.

De los PCs 1D: el compuesto de Cu(II)(**4**) y los compuestos de Co(II)(**5**)-(8) presentan un comportamiento antiferromagnético débil bajo  $\sim 100K$ ; en el caso de (**4**) este comportamiento fue analizado y discutido mediante un modelo de dímeros. Para los sistemas (**5**)-(8),  $\chi_M$  fue analizada y modelada considerando el acoplamiento spin-orbita presente en los compuestos octaédricos Co(II) de alto spin. En (**4**) el valor de la constante de acoplamiento antiferromagnético ( $J = -4.38 \text{ cm}^{-1}$ ) indica una interacción más intensa que para el caso de los sistemas (**5**)-(8).

Por otra parte, de los PCs 2D (**10**)-(12), es el compuesto de Co(II) (**11**) el cuál presentó un comportamiento magnético interesante y fue discutido con más detalle en esta investigación. En este caso, la contribución orbital habitual al momento magnético esperada para un sistema  $d^7$  alto-espín se ha extinguido debido a un entorno Oh axialmente

distorsionado para el cobalto; adicionalmente a bajas temperaturas **(11)** presenta un comportamiento ferromagnético débil.

Finalmente, de los compuestos con estructura molecular discreta, **(13)** es digno de estudio, debido a su inusual estructura que contiene un ligando 4,2':6',4"-**tpy** divergente conectando a centros de Cu(II) con diferentes esferas de coordinación. El comportamiento magnético de este sistema se informa en términos de una combinación de unidades monómero y dímeros, lo que lleva a una interacción antiferromagnética débil ( $J = -1,93 \text{ cm}^{-1}$ ) a bajas temperaturas.

**Palabras clave:** Polímeros de coordinación, estructura cristalina, ligandos terpiridina, propiedades magnéticas.



**ABSTRACT**

This work presents the synthesis, molecular and crystal structures, as well as the spectroscopic and magnetic properties of a series of Cu(II) and Co(II) coordination compounds containing 4'-substituted terpyridine ligands (**tpy**).

The organic ligands are formed by one **tpy** unit, in which the N-donor atom lies in different positions in the outer pyridine rings; this basic unit is functionalized with different aryl substituents. We present herein nine ligands (**Fig. R1**) obtained by a one-pot procedure, which involves the condensation of an aldehyde with an appropriate n-acetylpyridine.

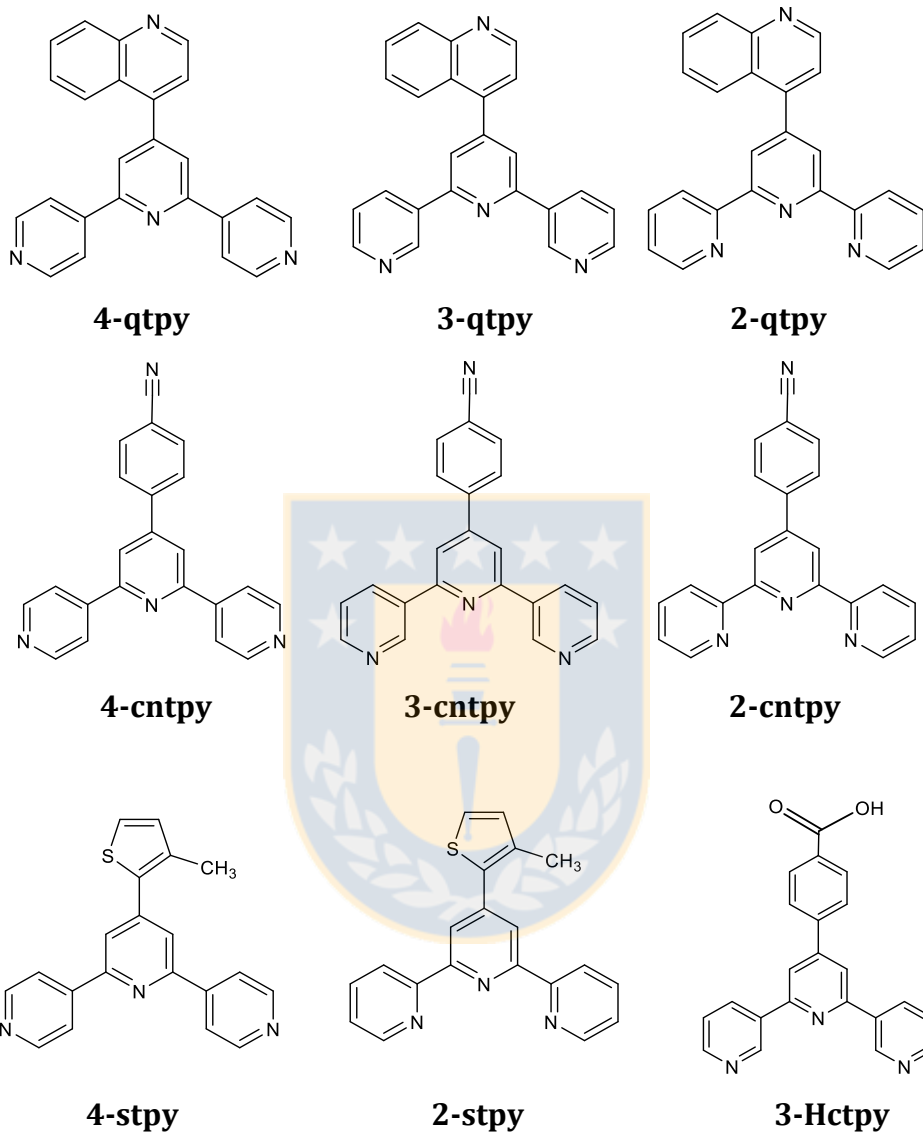
The reaction of these **tpy** ligands with metal precursors such as  $M(acac)_2$ ,  $M(hfacac)_2$  or  $M(2-TTA)_2$ , (acac: acetylacetonate, hfacac: hexafluoroacetylacetonate, 2-TTA: 2-thenyltrifluoroacetone), lead to 17 new systems which include: coordination polymers (CPs) 1D (**1**)-(9) and 2D (**10**)-(12) and also discrete structures (**13**)-(17).

Magnetic susceptibility measurements ( $\chi_M$ ) were carried out as a function of temperature. In the most relevant cases, the magnetic data were analyzed considering analytical models to obtain the magnetic coupling constants, J. For 1D CPs: the compounds based in Cu(II)(**4**) and Co(II)(**5**)-(8) exhibit a weak antiferromagnetic behavior below ~100K. For (**4**), the behavior was analyzed and discussed through a dimeric model. For systems (**5**)-(8), the spin-orbit coupling present in  $d^7$  high-spin octahedral Co(II) compounds was considered. In (**4**) the value of J indicates a more intense magnetic interaction than in systems (**5**)-(8).

On the other hand, for 2D CPs based in Co(II) (**10**)-(12), compound (**11**) presents an interesting magnetic behavior, because the usual orbital contribution to the magnetic moment for a high-spin  $d^7$  system is quenched due to an axially distorted Oh environment; in addition, a weak ferromagnetic behavior is observed at low temperatures.

Finally, for compounds with discrete molecular structure, the complex (**13**) is interesting due to its unusual structure containing Cu(II) centers with different coordination spheres bridged by a divergent 4.2':6', 4''-tpy ligand. The magnetic behavior of (**13**) is reported in terms of a combination of monomer and dimer units, leading to a weak antiferromagnetic interaction ( $J = -1.93 \text{ cm}^{-1}$ ).

## RESUMEN DE LIGANDOS



**Figura R1.** Esquema general de etiquetado de los ligandos presentados en esta tesis.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1 Introducción

El diseño y la síntesis de nuevos polímeros de coordinación (PCs) y estructuras metal-orgánicas (MOFs) basados en ligandos como policarboxilatos y N-heterociclos ha recibido gran atención durante la última década.[1-10] Estos sistemas tienen una naturaleza híbrida, que involucra uno o más centros metálicos conectados por ligandos orgánicos multidentados. Sus propiedades estructurales, ópticas y/o magnéticas, hacen que este tipo de compuestos tengan posibles aplicaciones que incluyen: almacenamiento de gases,[11, 12] catálisis,[13, 14] magnetismo molecular,[15-18] etc. Este último, durante muchos años, ha contribuido al desarrollo de la ciencia básica y aplicada, y posee un importante rol en el desarrollo tecnológico de la humanidad.[19] Dependiendo del tipo de comportamiento que exhiban estos compuestos, se pueden encontrar variadas aplicaciones, las que incluyen: generadores eléctricos y transformadores, TV, teléfonos, computadores, dispositivos de almacenamiento de datos, etc.[20]

#### **Interacciones y Magnetismo Cooperativo**

A nivel molecular, la Mecánica Cuántica y la concepción vectorial del átomo, así como la Teoría de Orbitales Moleculares han permitido explicar el origen del fenómeno magnético a nivel microscópico.[19] El magnetismo se origina cuando uno o más electrones se encuentran desapareados en un nivel energético atómico o molecular, esto se conoce como sistema paramagnético. La forma en que interactúan unos con otros da lugar a diferentes fenómenos magnéticos, objeto de estudio del Magnetismo Molecular.[21, 22]

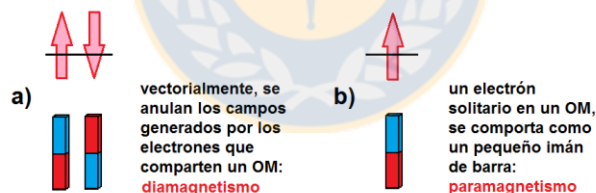
Dicho en forma muy simple, en el caso de las moléculas que contengan iones metálicos paramagnéticos, puede darse una interacción entre ellos (cada centro paramagnético debe imaginarse como un pequeño imán de barra, con sus respectivos polos Norte y Sur). En estado sólido-cristalino los centros paramagnéticos interactuarán entre sí; esto es, se “sienten” tal cual lo hacen dos imanes de barra al acercarse mutuamente. Esta interacción puede propagarse por toda la red cristalina, lo que se conoce como una interacción



cooperativa.[21] Resulta muy interesante cuando el comportamiento global frente a un campo magnético externo, conlleva una respuesta diferente a la esperada para los centros paramagnéticos tomados en forma aislada: entonces, aquí se puede hablar de una “*simbiosis magneto-molecular*”.

Existen dos tipos fundamentales de magnetismo: diamagnetismo y paramagnetismo (**Figura 1.1a** y **1.1b**, respectivamente). Ellos son la base para explicar casi todos los comportamientos existentes. [21-24].

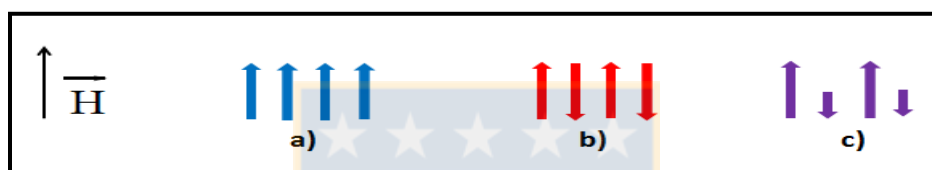
El paramagnetismo se presenta cuando los átomos o moléculas poseen por lo menos un electrón desapareado (**Figura 1.1b**); por lo tanto, tienen asociado un momento magnético,  $\mu$ , cuya magnitud puede ser medida al interactuar con un campo magnético externo. Este ordenamiento se ve fuertemente afectado por el movimiento aleatorio de las partículas, provocando que en materiales paramagnéticos, la magnitud del fenómeno se pueda medir mediante la dependencia de la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , con la temperatura. Esto se resume en la Ley de Curie  $\chi=C/T$ .



**Figura 1.1** Efecto de la ocupación de los orbitales atómicos (OA) u orbitales moleculares (OM) por parte de los electrones: **a)** un OA u OM lleno, da lugar a diamagnetismo. **b)** un OA u OM semi ocupado da lugar a paramagnetismo. Fuente: Elaboración propia.

Cuando se habla de fenómenos magnéticos cooperativos, la atención se centra en sistemas diméricos y polinucleares, que tienen centros paramagnéticos relativamente cercanos entre sí, dando lugar a fenómenos de interacción entre sus momentos magnéticos. Todos los materiales que poseen metales de transición con una configuración electrónica 3d incompleta, dejando electrones desapareados, presentan un momento magnético asociado al número de electrones no apareados de cada centro.[19] De esta manera, los electrones individuales en los orbitales atómicos darán lugar a los orbitales magnéticos del material,

los que pueden solaparse con los de un átomo vecino directamente (**acoplamiento de intercambio**), o por medio de un átomo o molécula puente (**super intercambio**), pudiendo alinearse de dos formas, con sus espines paralelos o antiparalelos.[20, 25, 26] Bajo la influencia de un campo magnético externo, la respuesta global de todo el sistema cristalino da lugar a fenómenos conocidos como ferromagnetismo (FM), antiferromagnetismo (AFM) o ferrimagnetismo, este último debido a una cancelación parcial de los momentos magnéticos. El AFM anula el acoplamiento de los momentos magnéticos individuales de las moléculas o iones y, a escala macroscópica, el material presenta un paramagnetismo disminuido.[27] **Figura 1.2.**



**Figura 1.2** Alineación de los momentos magnéticos bajo la acción de un campo magnético a) FM, b) AFM y c) Ferrimagnetismo. Fuente: Elaboración propia.

Es muy difícil, predecir con antelación qué clase de acoplamiento se tendrá. Sin embargo, el AFM es el modo más común de acoplamiento magnético. Las distintas clases de magnetismo tienen una respuesta característica frente a las variaciones de temperatura. Así, FM y AFM sólo son posibles si la energía térmica disponible es menor que la energía de acoplamiento. Si la energía térmica es mayor, los espines adquieren una ordenación aleatoria: el material se torna paramagnético.

El ordenamiento FM y AFM se producirán por debajo de una cierta temperatura crítica  $\theta$ , llamada: Temperatura de Curie,  $T_C$ , para los compuestos FM y Temperatura de Néel,  $T_N$ , para los AFM, por encima de la cual la molécula sigue un comportamiento según la ley de Curie-Weiss (**Ecuación 1.1**), en que  $\theta$  es positiva para el caso FM y negativa para el AFM.[19]

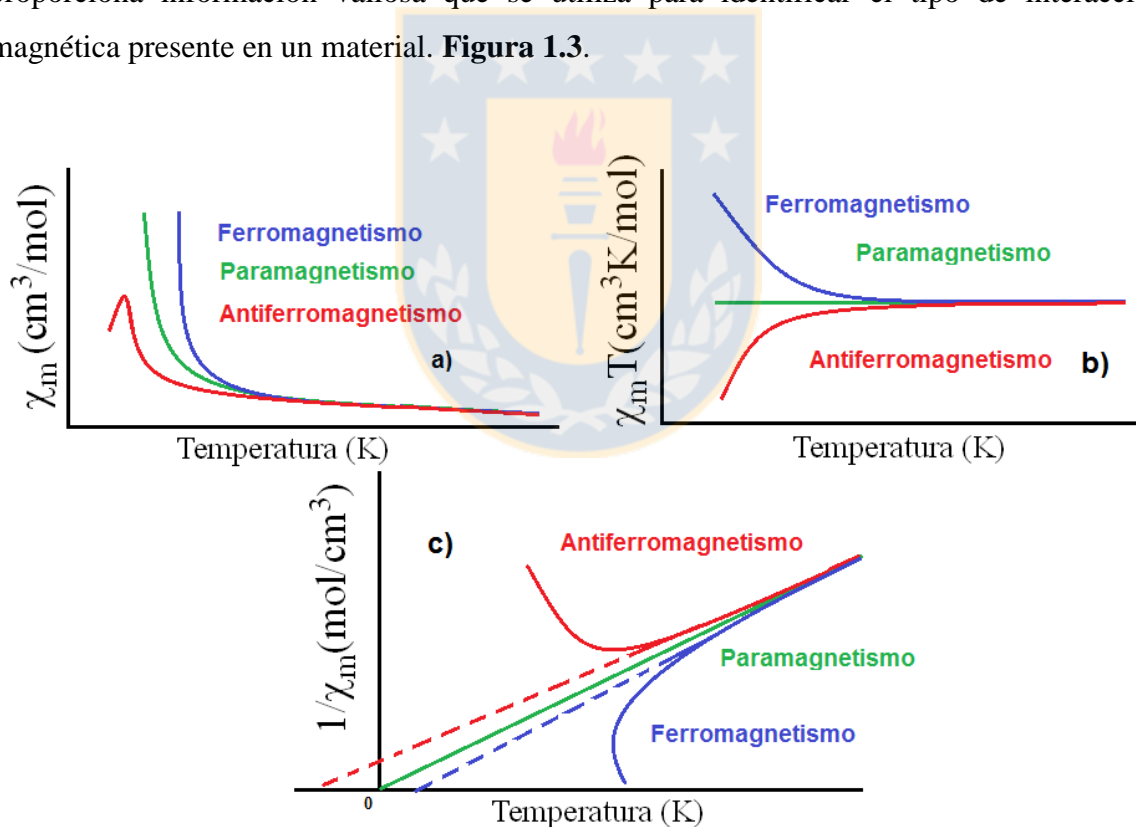
$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \theta}$$

$$C = \frac{N\beta^2 \mu_e^2}{3k}$$

C = constante de Curie  
 N = número de Avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$   
 $\beta$  = magnetón de Bohr =  $0,9273 \cdot 10^{-20}$  [erg/gauss]  
 k = constante de Boltzmann =  $1,38 \cdot 10^{-16}$  [erg/K]  
 T = temperatura en [K]  
 $\mu_e$  = momento magnético efectivo [MB]

**Ecuación 1.1**

En general, el estudio magnético de sistemas moleculares se lleva a cabo midiendo la dependencia de: la susceptibilidad  $\chi$ , del producto de la susceptibilidad  $\chi T$  y del inverso de la susceptibilidad  $1/\chi$ , como una función de la temperatura. Normalmente, la susceptibilidad magnética se expresa en mol,  $\chi_M$ , y cada uno de los análisis mencionados anteriormente, proporciona información valiosa que se utiliza para identificar el tipo de interacción magnética presente en un material. **Figura 1.3.**



**Figura 1.3** Gráficas del comportamiento magnético de sistemas magnéticos diluidos **a)**  $\chi_M$  vs T, **b)**  $\chi_M T$  vs T y **c)**  $1/\chi_M$  vs T para las principales clases de magnetismo. Fuente: Elaboración propia.

### Acoplamiento de intercambio

Propuesto en 1928 por Heisenberg [25], el acoplamiento de intercambio es un mecanismo que explica cómo el acoplamiento de los orbitales magnéticos es causado por el solapamiento de los orbitales semiocupados de los centros metálicos.

La energía de esta interacción se expresa según la **Ecuación 1.2**, en que  $J_{ij}$  es la *constante de acoplamiento de intercambio*, característica para cada par de núcleos  $i$  y  $j$  (con sus respectivos espines  $S_i$  y  $S_j$ ). El valor de  $J_{ij}$  es positivo en compuestos ferromagnético, pero no estrictamente negativo en compuestos antiferromagnéticos (esta expresión sólo da cuenta de aquella fracción de energía del sistema que depende de la interacción magnética).

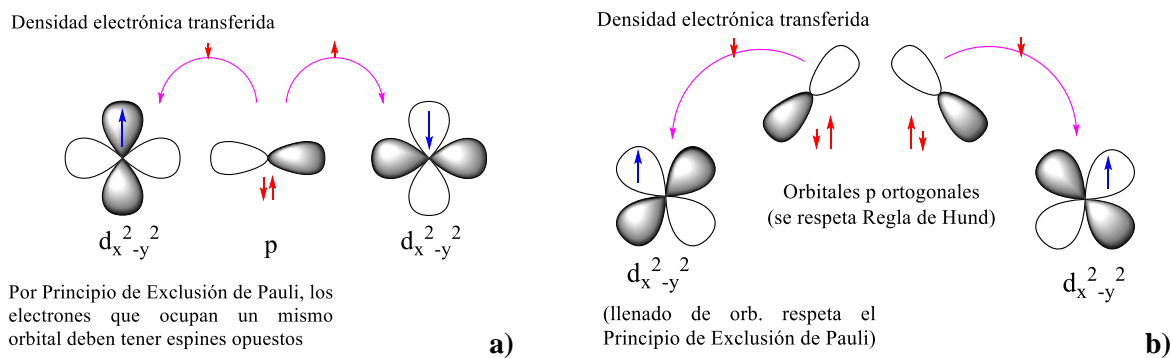
$$U_{ij} = -J_{ij} \frac{S_i \cdot S_j}{\hbar^2}$$

**Ecuación 1. 2**

Este mecanismo trata el acoplamiento de los orbitales magnéticos de forma espacial y, como es de esperar, el valor de  $J_{ij}$  disminuye a medida que la distancia internuclear aumenta, y se ve incrementado cuando el radio iónico aumenta debido a que depende del solapamiento de los orbitales magnéticos [26].

### Superintercambio

Otro mecanismo de interacción importante involucra a ligandos puente que comunican a los centros metálicos [21, 27]. Este efecto, conocido como *superintercambio*, consiste en el acoplamiento indirecto entre centros paramagnéticos, mediado por los pares electrónicos de los ligandos. Esto se ilustra en la **Figura 1.4**, donde también se aprecia la importancia de la simetría ya que afecta el solapamiento orbital; lo que conlleva finalmente, a un acoplamiento del tipo ferromagnético o antiferromagnético, dependiendo del ángulo que el ligando puente forme con los centros metálicos.



**Figura 1.4** Mecanismo de superintercambio con **a)** un ligando puente de  $180^\circ$  y **b)** un ligando puente de  $90^\circ$ . En **b)** los electrones del ligando puente quedan dispuestos con el mismo espín de acuerdo al principio de máxima multiplicidad. Fuente: Elaboración propia.

En la **Figura 1.4a** se representa la interacción entre dos orbitales magnéticos, como  $dx^2-y^2$  e un ion  $Cu(II)$ , a través de un ligando como el orbital p del puente oxo.[28] El ion metálico atrae la densidad electrónica de parte del ligando (relación entre ácido y base de Lewis, respectivamente). Si se observa el orbital  $dx^2-y^2$  de la izquierda, su espín apunta hacia arriba, luego se puede pensar que la densidad electrónica transferida desde el ligando debe tener espín opuesto (*Principio de Exclusión de Pauli*). Para mantener la neutralidad de espín en el ligando, se debe enviar la densidad electrónica hacia el cobre de la derecha, esta vez con el espín contrario al enviado a la izquierda. Esta densidad sólo puede ser recibida si el cobre de la derecha tiene su espín apuntando hacia abajo. Se establece así, un ordenamiento de tipo *AFM* entre los centros metálicos. A mayor solapamiento de los orbitales involucrados, la interacción es mayor (por ejemplo: al aumentar el radio iónico de los metales aumenta el solapamiento orbital y se incrementa la interacción; pero un ángulo de  $90^\circ$ , que disminuye este solapamiento, la haría decrecer).

En el caso de la **Figura 1.4b**, se tienen dos orbitales p en el ligando. Estos orbitales son ortogonales, por lo que al donar la densidad electrónica hacia la izquierda, se estimula la donación de carga a la derecha, de tal suerte que estos orbitales ortogonales queden con igual densidad de espín apuntando hacia el mismo lado, respetando así la Regla de Hund. Al hacerlo, el alineamiento de los espines en los centros metálicos es de tipo *FM*.

Como ejemplo, se ha estudiado la relación entre el ángulo que forma el ligando hidroxilo (y alcoholoxo) con los metales, mostrando que para valores menores de cierto ángulo, se obtiene

un acoplamiento ferromagnético, mientras que con ángulos superiores, los complejos tienden a presentar antiferromagnetismo.[28] También se ha demostrado que el mecanismo de superintercambio puede transmitirse a lo largo de varios átomos en ligandos puentes poliatómicos[29], comunicando centros metálicos alejados.

### **Diseño de Nuevos Sistemas Metal-Orgánico**

En este contexto, la diversidad estructural, la topología y las propiedades químicas y físicas de nuevos sistemas Metal-Orgánico, dependen principalmente de la selección de sus bloques de construcción (centros metálicos y ligandos orgánicos), así como también de las condiciones de síntesis.[30-32]

### **Bloques de construcción**

Para promover un fenómeno magnético cooperativo, el primer paso es diseñar sistemas en los cuales los centros paramagnéticos permanezcan relativamente cerca o conectados por moléculas que permitan la comunicación entre ellos. La formación de estos compuestos ocurre mediante el auto-ensamblaje de diferentes bloques de construcción, ion metálico y ligando orgánico, su elección determinará finalmente las propiedades presentes en un sólido.

El tipo de ligando orgánico óptimo debe tener varios sitios de coordinación, para que actúe como puente entre dos o más centros metálicos. Los ligandos pueden ser clasificados como convergentes o divergentes, según el tipo de estructura que tienden a formar. Un ligando convergente es aquel que en presencia de un metal forma estructuras finitas llamadas metalosupramoléculas; en cambio, un ligando divergente es aquel que genera arreglos en una o más direcciones del espacio, poliméricas u oligopoliméricas. Los ligandos orgánicos podrían estar funcionalizados, es decir, presentar otros grupos funcionales en su estructura, (heteroátomos, anillos aromáticos, etc.), que no necesariamente actúen como sitios coordinantes, pero que confieren ciertas características estructurales que influyen en el empaquetamiento cristalino y finalmente, en sus propiedades físicas.

A su vez, el ion metálico es escogido de acuerdo a su tamaño, dureza/blandura, número de electrones desapareados, geometría de coordinación, etc. Como regla general, es útil comenzar con el sistema magnético más simple; es decir, con la elección de un ion paramagnético con sólo un electrón desapareado,  $S = 1/2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ , etc.).[33] Así, se facilita llevar un estudio progresivo de los mecanismos fundamentales de interacción.

### **Importancia de la estructura cristalina**

La Ingeniería Cristalina es considerada una nueva forma de síntesis orgánica, denominada “síntesis supramolecular”. [34] Está centrada en el diseño y síntesis de sólidos cristalinos funcionales. Por tanto, para comprender las propiedades que presentan algunos sólidos, se debe tener conocimiento de la estructura molecular. [35] Un monocristal es una repetición periódica de la celda unitaria en todo el sólido cristalino. En el proceso de formación de un monocristal, el crecimiento es uniforme en todas las direcciones, sus entidades internas se unen por medio de interacciones fuertes (covalentes) y se asocian periódicamente mediante interacciones débiles (no covalentes: enlace hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$ , etc.). [36]

Debido a esta periodicidad, es posible utilizar la Difracción de rayos X (DRX), una poderosa herramienta que permite conocer la disposición espacial de los átomos dentro de un cristal. Entonces, es posible hallar el empaquetamiento cristalino, la estructura molecular, las interacciones intermoleculares, etc., lo que implica conocer parámetros estructurales como: las distancias y ángulos entre los centros metálicos, planos moleculares, etc. Todo esto permite vincular la estructura cristalina con las propiedades físicas/químicas presentes en un compuesto. Por lo tanto, en una correlación magneto-estructural esto es muy importante para obtener la información básica acerca de la magnitud y el mecanismo de acoplamiento magnético. Para obtener esta información existen muchos modelos o fórmulas de ajuste, que se han desarrollado y practicado para complejos dinucleares, trinucleares, tetranucleares, sistemas unidimensionales, [20, 22] etc.

### **Ligandos Orgánicos**

En la búsqueda de sistemas moleculares estables con más de un centro metálico paramagnético y para poder estudiar posibles interacciones entre ellos, los ligandos

multidentados con anillos heterocíclicos que poseen átomos N-dadores son buenos candidatos.[37-40] Por este motivo, derivados sustituidos de terpiridina como las 4'(R)-n,2':6',n"-terpiridinas (**tpy**), en cualquiera de sus formas, n= 2, 3 y 4 (**Figura 1.5**) han atraído nuestro interés para ser utilizados como bloques de construcción para la preparación de polímeros de coordinación y materiales funcionales.[6, 16, 41-48]

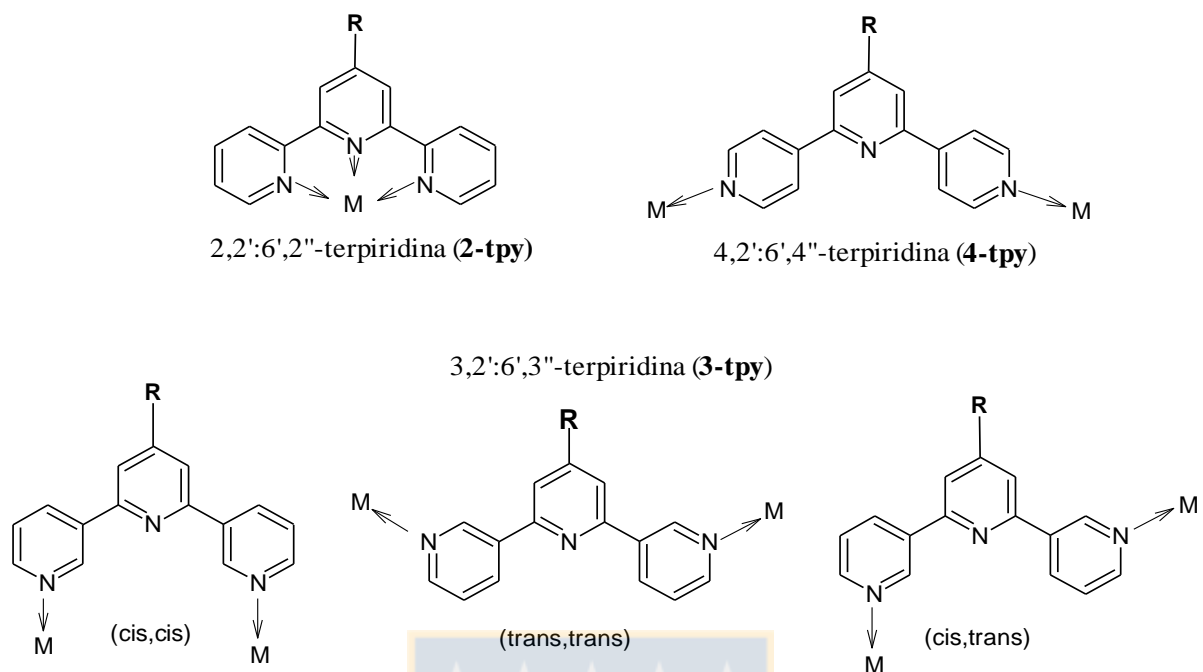
El diseño y características de estos ligandos puente, tales como rigidez o flexibilidad, estabilidad térmica y química, incorporación de sustituyentes, **R**, y la diferente disposición espacial de los átomos dadores de nitrógeno, juegan un papel importante en la topología de los compuestos de coordinación resultantes, que incluyen una amplia variedad de sistemas uni, bi, tridimensionales y también estructuras discretas.[3, 41-43, 48-50]

Debido a las posibilidades de coordinación versátiles, estos ligandos pueden ser capaces de quelar una amplia gama de metales de transición,[1, 2, 4, 51-57] e incluso a iones lantánidos,[58-61] formando sistemas que pueden exhibir propiedades físicas interesantes.[1, 41, 42] Esto se expresa en el gran número de publicaciones científicas sobre sistemas que contienen terpiridina, con una amplia variedad de potenciales aplicaciones en campos de investigación, como: nanotecnología,[49, 62] almacenaje molecular,[63-65] catálisis,[14, 66, 67] actividad biológica,[68-71] etc.

Una búsqueda en la Base de Datos Estructurales de Cambridge (CSD)[72], revela que de los tres isómeros **tpy**, el más estudiado ha sido el grupo de las **2-tpy**, que coordina casi exclusivamente como ligando quelante,  $\mu_1\text{-}\kappa^3$ , debido a la disposición convergente de los nitrógenos. Los pocos reportes de estructuras poliméricas son resultado de la eventual capacidad de puente que debe tener el sustituyente **R**. Por otro lado, el grupo de las **3-tpy** ha sido escasamente estudiado.[42] En el caso de **4-tpy**, su primer empleo en la síntesis de un polímero de coordinación fue en 1998[73] y, desde ahí, éstas ocupan el segundo lugar en el número de reportes, incluyendo en su mayoría polímeros de coordinación formados a través de metales conectados por los anillos de piridina externos.[41]

La **Figura 1.5** ilustra que la direccionalidad de los átomos dadores en **4-tpy** es fija mientras que en **3-tpy** es variada, debido a la rotación alrededor de los enlaces C-C entre anillos. Por lo tanto, el uso de estos ligandos como puentes para la construcción de los polímeros de coordinación, presenta desafíos interesantes.





**Figura 1.5** Ligandos 4'-R- 2,2':6',2''-, 3,2':6',3''- y 4,2':6',4''-terpiridina (**2-tpy**, **3-tpy** y **4-tpy**, respectivamente) y sus posibles modos de coordinación. Fuente: Elaboración propia.

### Centros Paramagnéticos

Los sistemas de bis( $\beta$ -dicetonato) M(II) con estructura plana, han demostrado la capacidad de coordinar ligandos adicionales, jugando un papel importante en la estructura y propiedades de los compuestos resultantes.[47, 57, 74, 75] Se ha observado que estos compuestos pueden aceptar ligandos en sus posiciones axiales manteniendo su estructura plana y, al no poseer carga eléctrica, los sistemas resultantes del ensamble con un ligando neutro, no incluyen contraión, (la existencia de un contraión generalmente dificulta la predicción de la geometría en torno al ion metálico, ya que podrían estar involucrados en la coordinación).[75]

Por lo tanto, el uso de un apropiado bis( $\beta$ -dicetonato)M(II) puede hacer posible el ajuste de la acidez del ion metálico al variar los sustituyentes de las  $\beta$ -dicetonas de partida. Por ejemplo, el grupo sustractor de electrones del ligando de  $\beta$ -dicetonato, como  $-\text{CF}_3$ , aumenta la carga positiva en el centro metálico, mejorando su capacidad para coordinar bases de Lewis débiles.

## CAPÍTULO 2. ESTADO DEL ARTE, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1. Estado del arte.

1) Nuestro grupo de investigación está interesado en la obtención de compuestos de coordinación basados en metales de transición del primer período,  $3d^n$  ( $n= 7, 8, 9$ ), haciendo uso de centros metálicos paramagnéticos, como iones:  $d^7$ ,  $d^8$  y  $d^9$ , y de ligandos orgánicos puentes. Estos compuestos de coordinación son considerados sistemas magnéticamente diluidos, debido a la presencia de fragmentos diamagnéticos entre los metales y a las distancias que los separan. Sin embargo, problemas de solubilidad, estabilidad, así como también el uso de rutas sintéticas con resultados desfavorables, han impedido la formación de sistemas con propiedades ópticas y/o magnéticas interesantes. Con el fin de salvar este problema, y tener mayor control sobre el modo de coordinación y reactividad química de los iones metálicos, se propuso la síntesis de nuevos sistemas usando precursores metálicos del tipo  $M(\beta\text{-dicetona})_2$ , debido principalmente, a su estructura plana y la posibilidad de incorporar sustituyentes en la  $\beta$ -dicetona, ocasionando un efecto dador/sustractor de densidad electrónica sobre el centro metálico; así, se puede modificar su acidez potenciando su poder coordinador en posiciones axiales.[74] Cabe destacar a este respecto, que el uso de complejos  $M(\beta\text{-dicetona})_2$  como bloques de construcción para PCs ha sido escasamente investigado.[75]

2) Los trabajos reportados sobre ligandos **3-tpy** y **4-tpy** son relativamente recientes y por tanto es escasa la diversidad de centros metálicos utilizados.[42] Los ligandos estudiados se han dividido en dos categorías: aquellos en los que el sustituyente **R** es "inocente" y no posee capacidad de coordinar al metal, pero otorga nuevas posibilidades de interacciones no-covalentes que juegan un rol decisivo en el resultado del proceso de cristalización, y aquellos en los que el sustituyente **R** posee átomos dadores capaces de coordinar a un ion metálico.[76] Para la mayoría de estos sistemas, el Zn(II) ha sido utilizado como nodo con geometría tetraédrica,[41] formando sistemas moleculares con distintas estructuras y dimensiones, en su mayoría polímeros 1D que consisten en cadenas lineales, zigzag, escaleras, jaulas icosaédricas con un diámetro interior de  $\sim 20\text{\AA}$  y un volumen de más de

$2.700\text{\AA}^3$  que puede ser usado para encapsular moléculas huésped de tamaño y polaridad adecuada.[63] Además, se pueden encontrar ejemplos de redes 2D,[77-81], polímeros de coordinación porosos 3D con capacidad de absorber grandes cantidades de  $\text{H}_2$  a baja presión.[12] Existen escasos ejemplos de estructuras discretas, estas son: un metalohexaciclo con 45% de ocupación en condiciones libres de solvente,[82] y tres reportes de comportamiento mononuclear y dinuclear.[16, 47, 83] De los estudios con centros paramagnéticos, existen reportes de PCs con Mn(II), Co(II), Cu(II) obtenidos de la reacción de un ligando **tpy** y sales del tipo  $\text{M}(\text{NCS})_2$ , [48]  $\text{M}(\text{acetato})_2$ , [80]  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ . [44] Además, es importante destacar que son muy pocos los ligandos **tpy** que presentan sustituyentes con átomos dadores espacialmente disponibles para coordinar a un ion metálico.

3) En literatura se encuentra reportada una síntesis relativamente sencilla para 4-(**R**)-2,2':6',2"-**tpy** (**2-tpy**) propuesta por Wang y Hanan.[84] Es un protocolo sintético de un solo paso, "one-pot", que involucra la condensación de un aldehído y 2-acetilpiridina, dando lugar a una variedad de ligandos **tpy** con sustituyentes aromáticos; esta ruta sintética mejora notoriamente los rendimientos de otros métodos de síntesis de ligandos **2-tpy** anteriormente reportadas.[85, 86] Esto permite que, bajo las condiciones adecuadas, este método pueda ser utilizado para sintetizar 4-(**R**)-n,2':6',n"-terpiridinas como las propuestas en esta tesis doctoral.

4) Aunque hay varios estudios sobre derivados de ligandos **2-tpy**, [87-90] a nuestro saber, la influencia en las propiedades fotofísicas debido a cambios estructurales, ya sea por la presencia de sustituyentes arilo y la posición de los átomos azodadores en la terpiridina, en los derivados sustituidos **2-tpy**, **3-tpy** y **4-tpy**, permanece mayormente inexplorada.

Teniendo presente los antecedentes anteriores, se propusieron las siguientes hipótesis que dieron lugar a este trabajo de investigación.

## 2.2 Hipótesis:

- 1) La incorporación de sustituyentes con átomos dadores y la disposición de los átomos de nitrógeno en los ligandos terpiridina, influirán directamente en la dimensionalidad de la red cristalina de los sistemas moleculares obtenidos.
- 2) La utilización de centros metálicos de tipo bis( $\beta$ -dicetonato)M(II) facilitará la coordinación de los ligandos terpiridina en las posiciones axiales de estos complejos.
- 3) Al variar los parámetros estructurales, (ángulos y distancias entre los centros paramagnéticos), se modificará la naturaleza y magnitud de las interacciones magnéticas, afectando el valor J.

## 2.3. Objetivos

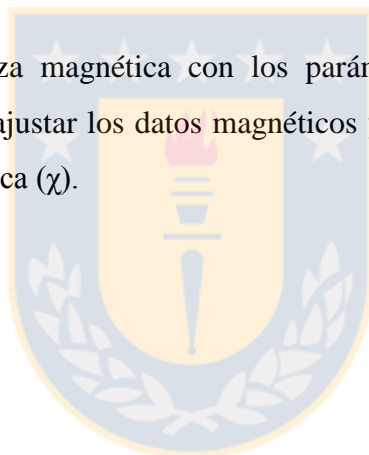
### 2.3.1 General:

- 1) Realizar un estudio magnético-estructural de nuevos sistemas moleculares obtenidos a partir de ligandos terpiridina sustituidos y complejos bis( $\beta$ -dicetonato)M(II) (M= metal de transición).

### 2.3.2 Específicos:

- 1) Sintetizar y caracterizar por espectroscopía FT-IR y RMN nuevas familias de ligandos 4'(**R**)- 4,2'-6',4''-terpiridina, 4'(**R**)-3,2'-6',3''-terpiridina y 4'(**R**)-2,2'-6',2''-terpiridina.
- 2) Sintetizar complejos bis( $\beta$ -dicetonato)M(II) para incrementar la acidez del ion metálico, utilizando principalmente Cu(II) y Co(II).
- 3) Preparar nuevos sistemas mediante la reacción de un complejo bis( $\beta$ -dicetonato)M(II) y cada uno de los ligandos sintetizados.

- 4) Analizar la estructura molecular y el empaquetamiento cristalino de cada uno de los sistemas obtenidos a partir de datos de DRX de monocristal.
- 5) Discutir el efecto de los diferentes isómeros de los ligandos terpiridina en la dimensionalidad y la topología de la red cristalina de los sistemas moleculares obtenidos.
- 6) Caracterizar los sistemas moleculares por espectrofotometría UV-Visible y TGA.
- 7) Medir la respuesta magnética de estos sistemas e identificar el tipo de fenómeno magnético cooperativo presente.
- 8) Relacionar la naturaleza magnética con los parámetros estructurales, utilizando modelos teóricos para ajustar los datos magnéticos y obtener una expresión para la susceptibilidad magnética ( $\chi$ ).



## CAPÍTULO 3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 3.1 Materiales.

Las manipulaciones fueron llevadas a cabo al aire y no han necesitado atmósfera inerte. Todos los disolventes utilizados y reactivos tales como: 2-acetilpiridina, 3-acetilpiridina, 4-acetilpiridina, 4-cianobenzaldehído, 4-quinolincarboxaldehído, 3-metil-2-tiofenocarboxaldehído, hidróxido de potasio, 2-teonoiltrifluoroacetona (2-*TTA*), cobre(II) hexafluoroacetilacetato ( $\text{Cu}(\text{hfacac})_2\text{H}_2\text{O}$ ), cobalto(II) hexafluoroacetilacetato ( $\text{Co}(\text{hfacac})_2\text{H}_2\text{O}$ ) y cobalto(II) acetilacetato ( $\text{Co}(\text{acac})_2$ ), fueron comprados en Sigma-Aldrich y Merck, y utilizados sin previa purificación. Los precursores  $\text{Cu}(2\text{-TTA})_2$ ,<sup>[91]</sup>  $\text{Co}(2\text{-TTA})_2(\text{MeOH})_2$ <sup>[92]</sup> y  $\text{Zn}(2\text{-TTA})_2$ ,<sup>[93]</sup> fueron sintetizados siguiendo los procedimientos descritos en literatura.

En esta investigación, se probaron distintos métodos de síntesis, mediante reacciones a temperatura ambiente, reflujo y/o síntesis solvothermal convencional. Más adelante, en el apartado de resultados y discusión, se comentan los resultados obtenidos con los procedimientos descritos en esta sección.

### 3.2 Caracterización e Instrumentación

#### 3.2.1 Análisis elemental y Espectrometría de masas

El análisis elemental de los compuestos fue realizado en un Thermo-FINNIGAN Flash EA 1112 CHN/S analyzer por el servicio de microanálisis del Centre Régional de Mesures Physiques de l'Ouest (CRMPO) de la Université de Rennes 1, Francia. La espectrometría de masa de alta resolución con ionización de electro-spray (ESI-MS) fue realizada en CRMPO con los equipos Thermo Fisher Scientific Q-Exactive, Bruker Maxis 4G(QTOF) y Waters QTOF-2.

#### 3.2.2 Espectroscopía Infrarroja

Se obtuvieron los espectros FT-IR de los compuestos sintetizados en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer Model Spectrum One, en el rango de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando discos de KBr de fino espesor.

### 3.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros RMN 1D y 2D fueron registrados utilizando un Bruker Avance 400 Digital o un Avance 500 Instruments (Universidad de Concepción o Université de Rennes-1). Todos los espectros RMN se reportan en partes por millón (ppm, $\delta$ ) relativas al tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ). Las constantes de acoplamiento (J) están reportadas en Hertz (Hz), y la integración es reportada en número de protones. Todas las asignaciones de desplazamiento químico realizadas en los espectros RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  están respaldadas por datos obtenidos desde los experimentos RMN-2D:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  (COSY),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (HSQC) y la asignación de cada espectro fue realizada de acuerdo a la numeración indicada en sección **Anexos, Espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN**.

### 3.2.4 Difracción de Rayos-X en muestra Pulverizada

Los difractogramas de polvo se realizaron sobre muestra pulverizada y dispersada con ciclohexano, en un portamuestra cilíndrico de polimetilmetacrilato (PMMA). Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, en un difractómetro marca Bruker modelo D8 Discovery, equipado con una fuente de radiación de  $\text{Cu-K}\alpha 1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), monocromador de  $\text{Ge}(111)$  y un detector de superficie CCD LynxEye®. Las posiciones de Bragg se extrajeron del difractograma mediante el método denominado Pattern Decomposition.[94] La indexación de los picos del difractograma se hizo con el programa DICVOL06[95] y el refinamiento de los parámetros de celda con el programa FullProf[96] mediante el uso de la interfaz gráfica WinPlotr.[97] Las muestras policristalinas se evaluaron con un programa de medidas entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.02^\circ$  y tiempo de medida de 300 milisegundos. Sin embargo, en algunos casos, con el fin de obtener una mejor resolución de los picos de difracción, la recolección de datos se hizo desde  $5^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.01^\circ$  y tiempo de medida en cada punto de 600 milisegundos.

### 3.2.5 Difracción de Rayos-X en monocristal

Los datos cristalográficos y experimentales obtenidos para cada compuesto están documentados en la sección **Anexos**. Los patrones de difracción se registraron utilizando diferentes equipos: En el caso de los ligandos **4-stpy** y **4-qtpy**, las medidas se realizaron a 298 K en un difractómetro Oxford Gemini (Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina).

Para **2-qtpy** y los **complejos (1), (3) y (7)**, las medidas se realizaron a 298 K en un difractorómetro Bruker Smart Apex (Universidad Andrés Bello, Chile). Para todos los demás compuestos, las medidas se realizaron a 150 K registrando los datos cristalográficos en dos equipos Bruker SMART: AXS CCD o D8 VENTURE AXS. (Institut de Sciences Chimiques de Rennes de la Université de Rennes 1, Francia). Todos los difractorómetros cuentan con un monocromador de grafito con radiación Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ) equipado con un detector bidimensional CCD.

Monocristales de cada compuesto fueron adheridos sobre aceite Paratone-N<sup>®</sup> y montados sobre un goniómetro Kaptan. Las difracciones fueron realizadas bajo flujo de nitrógeno líquido. Todas las estructuras fueron resueltas por métodos directos usando el programa SIR97,[98] y luego refinadas por el método de mínimos cuadrados basados en F<sup>2</sup> (SHELXL-97),[99] con la asistencia del programa WINGX.[100] En algunos casos la contribución del solvente al desorden de la estructura fue estimada siguiendo el algoritmo BYPASS,[101] implementando SQUEEZE en PLATON.[102] Un nuevo grupo de datos, libre de la contribución del solvente, fue usado luego en el refinamiento final. Todos los átomos distintos del hidrógeno fueron refinados en función de los parámetros de desplazamientos anisotrópicos. Los átomos H fueron finalmente incluidos como posiciones calculadas. Las vistas ORTEP para cada compuesto fueron dibujadas utilizando los softwares Mercury 3.5,[103] DIAMOND 3.2[104]y OLEX-2.[105]

### **3.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

Se utilizó una termobalanza marca TA Instruments modelo SDT Q600, con programa de calentamiento de 10°C/min desde 20°C hasta 600°C, bajo atmósfera de N<sub>2</sub> (inerte) y/o O<sub>2</sub> (oxidante), con un flujo de 40 mL/min. Se colocó en cada caso aproximadamente 8 mg de muestra policristalina, previamente pulverizada, en un crisol de platino. En algunos casos, se realizó de manera simultánea el análisis termogravimétrico (TGA) y DSC, con el fin de racionalizar las etapas de descomposición térmica de los compuestos.



### 3.2.7 Espectroscopía UV-Visible

Los espectros electrónicos fueron obtenidos en dos espectrofotómetros Agilent 8453 Diode-Array (Universidad Andrés Bello, Chile) y UVIKON XL (Institut de Sciences Chimiques de Rennes de la Université de Rennes-1, Francia), midiendo la absorbancia en disoluciones de  $1 \times 10^{-6}$  mol/L,  $1 \times 10^{-5}$  mol/L y  $1 \times 10^{-3}$  mol/L de cada compuesto en diclorometano. En algunos casos, también se emplearon otros disolventes como MeCN, Benceno, Hexano, EtOH y  $\text{CHCl}_3$ , con el fin de observar el efecto de polaridad del disolvente.

### 3.2.8 Espectroscopía de Fluorescencia y tiempo de vida ( $\tau$ )

Los espectros de emisión fueron medidos en disoluciones de diclorometano en un espectrofluorímetro Horiba Jobin-Yvon FluoroMax-4 a temperatura ambiente. Los rendimientos cuánticos de luminiscencia se midieron a temperatura ambiente usando sulfato de quinina en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol/L (rendimiento cuántico ( $\Phi_{em}$ ) = 0,546 para excitación a 350 nm)[106] como actinómetro. Los espectros de emisión para muestras en estado sólido fueron medidos a un ángulo  $\theta = 45^\circ$ .

Los tiempos de vida de emisión se registraron usando la técnica de conteo de fotones individuales correlacionada con el tiempo, en un espectrómetro de vida de fluorescencia PicoQuant FluoTime 300. Se utilizó un LED PLS-330 pulsado de sub-nanosegundos como fuente de luz pulsada (FWHM  $\sim$  500 ps, potencia media 10 MHz).

### 3.2.9 Cálculos Computacionales

Los cálculos computacionales de nivel DFT fueron realizados utilizando el paquete de programas Gaussian09 Rev C.01 (G09),[107] mediante el funcional B3LYP y el conjunto de base estándar 6-31+G(d, p). Las geometrías optimizadas considerando estructuras moleculares en fase gas fueron caracterizadas como la estructura de superficie de mínima energía potencial y las frecuencias vibracionales fueron calculadas al mismo nivel, obteniendo solo frecuencias positivas. Se obtuvo un buen acuerdo entre parámetros computacionales y la información determinada por DRX de monocristal (en el caso de **4-stpy**, **4-qtpy** y **4-stpy**, ver **Tabla A.1**).

Las geometrías optimizadas, fueron utilizadas para calcular los espectros electrónicos a nivel TD-DFT usando el funcional B3LYP para estimar las transiciones

electrónicas. Además, el efecto solvente (DCM) fue considerado en la mayoría de los casos, excepto en los ligandos **3-cntpy**, **2-cntpy** y **3-Hctpy** (solvente DMSO).

El programa GaussSum 2.2[108] fue utilizado para calcular las contribuciones de los orbitales implicados en las principales transiciones observadas en los espectros de absorción.

### 3.2.10 Medidas Magnéticas

Las medidas de magnetización fueron realizadas utilizando magnetómetro Quantum Design MPMS-XL5 provisto de un detector SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) en la Université de Rennes-1, Francia.

Para analizar la susceptibilidad magnética se aplicó un campo magnético externo débil del orden de 500 Oe, y se midió la respuesta magnética en función de la temperatura en el rango de 2 a 300 K. El estudio magnético de los productos se efectuó a través del análisis de curvas de susceptibilidad magnética molar,  $\chi_M(T)$ , inverso de la susceptibilidad magnética molar  $\chi_M^{-1}(T)$ , y el producto de la susceptibilidad magnética molar por la temperatura  $\chi_M T(T)$  en función de la temperatura, de manera de establecer el comportamiento magnético global presente en cada sistema.

## 3.3 Síntesis de ligandos

### 3.3.1 Síntesis de 4'-(4-quinolinyl)-4,2':6',4''-terpiridina.- (4-qtpy)

La 4-acetilpiridina (2.42 g, 20.0 mmol) fue agregada a una disolución de 4-quinolinacarboxaldehído (1.58 g, 10.0 mmol) en EtOH (40.0 mL). La disolución se agitó durante 10 min y luego se agregó KOH (1.12 g, 20.0 mmol) y NH<sub>3</sub> (29.0 mL). La agitación se mantuvo durante 4 horas, hasta que se observó la formación total de un precipitado blanco. El precipitado fue filtrado y lavado con EtOH frío (20.0 mL). **4-qtpy** fue obtenido como un sólido blanco. La recristalización del ligando fue llevada a cabo en CHCl<sub>3</sub> (18.0 mL), la evaporación lenta de la disolución (5 días) permitió obtener cristales blancos en forma de bloques. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> (1997 mg, 4.162 mmol, 41.62%). **Análisis elemental:** Calc: C, 62.58; H, 3.57; N, 11.68. Encontrado: C, 63.21; H, 4.06; N, 12.02. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9,06 (d, J=

4.2 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 8.80 (d, J= 6.0 Hz, 4H, H<sup>A1</sup>), 8.26 (d, J= 8.4 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>), 8.09 (d, J= 6.0 Hz, 4H, H<sup>A2</sup>), 8.00 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.83 (dd overlapping, J= 14.8, 8.0 Hz, 2H, H<sup>C6+C8</sup>), 7.60 (t, J= 7.6 Hz, 1H, H<sup>C7</sup>), 7.45 (d, J= 4.2 Hz, 1H, H<sup>C2</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.26 (C<sup>B1</sup>), 150.72 (C<sup>A1</sup>), 150.01 (C<sup>C3</sup>), 148.73 (C<sup>C4</sup>), 148.61 (C<sup>C9</sup>), 145.44 (C<sup>A3</sup>), 145.06 (C<sup>B3</sup>), 130.41 (C<sup>C5</sup>), 130.06 (C<sup>C6/C8</sup>), 127.70 (C<sup>C7</sup>), 125.70 (C<sup>C1</sup>), 124.73 (C<sup>C6/C8</sup>), 121.25 (C<sup>C2</sup>), 121.16 (C<sup>A2</sup>), 120.93 (C<sup>B2</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3033, 2995 (νCH, anillos de Py y QI), 1587, 1543, 1432 and 1392 (νC≡C) y/o ν(C≡N), anillos de Py y QI), 1063(w), 986(w), 835(m), 754(s), 667(m).

### 3.3.2 Síntesis de 4'-(4-quinolinyl)-3,2':6',3''-terpiridina.- (3-qtpy)

El ligando fue obtenido por un procedimiento similar al anterior, reemplazando la 4-acetilpiridina por 3-acetilpiridina. La agitación se mantuvo durante 13 horas, luego de este tiempo se observó la formación de un precipitado blanco, el cual fue filtrado y lavado con EtOH (50.0 mL). **3-qtpy** fue obtenido como un polvo microcristalino blanco. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (1525 mg, 4.231 mmol, 42.31 %). **Análisis elemental:** Calc: C, 79.98; H, 4.47; N, 15.54. Encontrado: C, 79.28; H, 4.68; N, 15.61. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.39 (d, J= 4.0 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>), 9.05 (d, J = 4.4 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 8.72 (dd, J = 4.8, 1.7 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>), 8.53 (dt, J = 8.0, 2.0 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.26 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>), 7.90 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.88 (d, J = 4.0 Hz, 1H, H<sup>C8</sup>), 7.81 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H<sup>C6</sup>), 7.59 (t, J = 7.8 Hz, 1H, H<sup>C7</sup>), 7.52 – 7.43 (m, 3H, H<sup>A3+C2</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (CDCl<sub>3</sub>) δ 155,38 (C<sup>B1</sup>), 150,44 (C<sup>A2</sup>), 149,95 (C<sup>C3</sup>), 148,63 (C<sup>A5</sup>), 148,45 (C<sup>A1</sup>), 148,37 (C<sup>C4</sup>), 145,67 (C<sup>C9</sup>), 134,91 (C<sup>A4</sup>), 134,32 (C<sup>B3</sup>), 130,31 (C<sup>C5</sup>), 130,20 (C<sup>C6</sup>), 127,82 (C<sup>C7</sup>), 125,92 (C<sup>C1</sup>), 125,00 (C<sup>C8</sup>), 122,95 (C<sup>A3</sup>), 121,05 (C<sup>B2</sup>), 120,14 (C<sup>C2</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3043 (νCH, anillos de Py y QI), 1591(s), 1545(s), 1510(m), 1387(s) (νC≡C) y/o ν(C≡N), anillos de Py y QI), 1198(m), 1024 (m), 864(m), 816(s), 762 (s), 702(s).

### 3.3.3 Síntesis de 4'-(4-quinolinyl)-2,2':6',2''-terpiridina.- (2-qtpy)

El ligando **2-qtpy** fue obtenido por procedimiento similar al anterior, reemplazando la 3-acetilpiridina por 2-acetilpiridina. La agitación se mantuvo durante 24 horas, luego de este tiempo se observó la formación de un precipitado blanco fino, el cual fue filtrado y recrystalizado en EtOH (70.0 mL). El ligando fue obtenido como agujas microcristalinas blancas. C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> (1764 mg, 4.894 mmol, 48.94%). **Análisis elemental:** Calc: C, 79.98;

H, 4.47; N, 15.54. Encontrado: C, 79.94; H, 4.65; N, 15.60. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.03 (d, J = 4.6 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 8.73 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>), 8.70 (d, J = 4.4 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.67 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.37 (d, J = 8.5 Hz, 1H, H<sup>C5</sup>), 8.00 (d, J = 7.6 Hz, 1H, H<sup>C8</sup>), 7.92 (td, J = 6.4, 4.0 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>), 7.83 (t, J = 7.7 Hz, 1H, H<sup>C6</sup>), 7.60 (m, 2H, H<sup>C7+C2</sup>), 7.37 (t, J = 6.0 Hz, 2H, H<sup>A2</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 156.12 (C<sup>A5</sup>), 155.71 (C<sup>B1</sup>), 149.39 (C<sup>A1</sup>), 148.60 (C<sup>C3</sup>), 148.26 (C<sup>C4</sup>), 147.52 (C<sup>C9</sup>), 146.93 (C<sup>B3</sup>), 137.21 (C<sup>A3</sup>), 130.73 (C<sup>C6</sup>), 128.80 (C<sup>C5</sup>), 128.04 (C<sup>C7, C2</sup>), 126.32 (C<sup>C1</sup>), 125.75 (C<sup>C8</sup>), 124.36 (C<sup>A2</sup>), 121.60 (C<sup>B2</sup>), 121.55 (C<sup>A4</sup>), 121.26 (C<sup>C7, C2</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3054(w) 3006 (w) (νCH, anillos de Py y QI) 1574(s) 1554(s) 1466(m) 1392(m) (νC≡C) y/o (νC≡N), anillos de Py y QI gs); 1124 (m), 993(w), 846(w) 785(s), 625(m).

### 3.3.4 Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-4,2':6',4''-terpiridina (4-cntpy)

Se añadió KOH sólido (0.56 g, 10.0 mmol) a una disolución de 4-acetilpiridina (1.21 g, 10.0 mmol) y 4-cianobenzaldehído (0.679 g, 5.00 mmol) en MeOH (50.0 mL). La mezcla cambió de coloración amarilla a roja. Posteriormente se añadió NH<sub>3</sub> (29.0 ml). La agitación se mantuvo constante durante 18 h, hasta que se observó la formación de un precipitado amarillo pálido. El precipitado fue filtrado al vacío, lavado con EtOH (4 x 15.0 mL). El producto fue secado a 60°C. La recrystalización de **4-cntpy** fue llevada a cabo en CHCl<sub>3</sub>-MeOH (30.0 mL, v/v 2:1). El ligando fue obtenido como un sólido microcristalino blanco. C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> (536.0 mg, 1.603 mmol, 32.06%). **Análisis elemental:** Calc C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: C, 74.98; H, 4.58; N, 15.90. Encontrado: C, 74.68; H, 4.12; N, 15.52. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.81 (d, J = 5.6 Hz, 4H, H<sup>A1</sup>), 8.08 (d, J = 5.6 Hz, 4H, H<sup>A2</sup>), 8.02 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.87 (s, 4H, H<sup>C2,C3</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.81 (C<sup>B1</sup>), 150.67 (C<sup>A1</sup>), 149.28 (C<sup>B3</sup>), 145.63 (C<sup>A3</sup>), 142.43 (C<sup>C1</sup>), 133.13 (C<sup>C2,C3</sup>), 128.00 (C<sup>C2,C3</sup>), 121.16 (C<sup>A2</sup>), 118.87 (C<sup>B2</sup>), 118.19 (C<sup>C5</sup>), 113.45 (C<sup>C4</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3039, 2985 (w, νCH, anillos de Py y CN), 2218 (s, νCN), 1591, 1543, 1504, 1427 and 1390 (νC≡C) y/o (νC≡N), de Py y CN), 1058(w), 991(w), 823(s), 622 (m).

### 3.3.5 Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-3,2':6',3''-terpiridina (3-cntpy)

El ligando **3-cntpy** fue preparado por un procedimiento similar al anterior, reemplazando la 4-acetilpiridina por 3-acetilpiridina (1.21 g, 10.0 mmol). **3-cntpy** fue

obtenido como un sólido blanco opaco.  $C_{22}H_{14}N_4$  (579.9 mg, 1.734 mmol, 34.68%). **Análisis elemental:** Calc for  $C_{22}H_{14}N_4 \cdot MeOH$ : C, 75.39; H, 4.95; N, 15.29. Found: C, 75.20; H, 4.28; N, 16.00.  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ , 60°C)  $\delta$  9.51 (dd,  $J = 2.1$  Hz, 2H,  $H^{A1}$ ), 8.69 – 8.65 (m, 4H,  $H^{A2+A4}$ ), 8.41 (s, 2H,  $H^{B2}$ ), 8.31 (dt,  $J = 8.8$  Hz, 2.0 Hz, 2H,  $H^{C2,C3}$ ), 8.04 (dt,  $J = 8.8$  Hz, 2.0 Hz, 2H,  $H^{C2,C3}$ ), 7.58 (ddd, 2H,  $H^{A3}$ ).  $^{13}C$  NMR (DMSO- $d_6$ , 60°C)  $\delta$  154.78 ( $C^{B1}$ ), 149.96 ( $C^{A2,A3}$ ), 148.05 ( $C^{B3}$ ), 147.92 ( $C^{A1}$ ), 141.52 ( $C^{C1}$ ), 134.18 ( $C^{A2,A3}$ ), 133.59 ( $C^{A5}$ ), 132.58 ( $C^{C3}$ ), 128.22 ( $C^{C2}$ ), 123.43 ( $C^{A4}$ ), 118.20 ( $C^{C5}$ ), 117.54 ( $C^{B2}$ ), 111.80 ( $C^{C4}$ ). **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ) 3043(m), 2967(w) ( $\nu_{CH}$ , anillos de Py y CN), 2226 (m,  $\nu_{CN}$ ), 1600(s), 1543(s), 1516(m), 1389(m) and 1324(s) ( $\nu_{C\equiv C}$ ) y/o  $\nu_{C\equiv N}$ , anillos de Py y CN), 1188(m), 1124 (w), 1022(w), 1036(w), 840(s), 806 (s), 700(s).

### 3.3.6 Síntesis de 4'-(4-cianofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (2-cntpy)

El ligando **2-cntpy** fue preparado por un procedimiento similar al anterior, utilizando 1.12 g de KOH (20.0 mmol), 1.36 g de 4-cianobenzaldehído (10.0 mmol) y reemplazando la 4-acetilpiridina por 2-acetilpiridina (2.42 g, 20.0 mmol). La recristalización **2-cntpy** fue llevada a cabo en  $CHCl_3$ -MeOH (30 mL, v/v 2:1), obteniéndose un polvo microcristalino amarillo pálido.  $C_{22}H_{14}N_4$  (1549 mg, 4.63 mmol, 46.3 %). **Análisis elemental:** Calc  $C_{22}H_{14}N_4 \cdot H_2O$ : C, 74.98; H, 4.58; N, 15.90. Encontrado: C, 75.43; H, 4.25; N, 15.08.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  8.76 – 8.70 (m, 4H,  $H^{A1+B2}$ ), 8.68 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $H^{A4}$ ), 7.99 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $H^{C2,C3}$ ), 7.90 (t,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $H^{A3}$ ), 7.80 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H,  $H^{C2,C3}$ ), 7.38 (t,  $J = 5.6$  Hz, 2H,  $H^{A2}$ ).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  156.39 ( $C^{A5}$ ), 155.80 ( $C^{B1}$ ), 149.25 ( $C^{A1}$ ), 148.42 ( $C^{B3}$ ), 143.17 ( $C^{C1}$ ), 137.24 ( $C^{C2,C3}$ ), 132.88 ( $C^{A3}$ ), 128.19 ( $C^{C2,C3}$ ), 124.30 ( $C^{A2}$ ), 121.58 ( $C^{A4}$ ), 119.02 ( $C^{B2}$ ), 118.73 ( $C^{C5}$ ), 112.82 ( $C^{C4}$ ). **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ) 3257, 3059 (m,  $\nu_{CH}$ , anillos de Py y CN), 2224 (s,  $\nu_{CN}$ ), 1591, 1543, 1504, 1427 and 1390 ( $\nu_{C\equiv C}$ ) y/o  $\nu_{C\equiv N}$ , anillos de Py y CN), 1080(w), 837(m), 787 (s), 737 (s).

### 3.3.7 Síntesis de 4'-(3-metil-2-tienil)-4,2':6',4''-teriyridina (4-stpy)

La 4-acetilpiridina (2.42 g, 20.0 mmol) fue agregada a una disolución de 3-metil-tiofenocarboxaldehído (1.26 g, 10.0 mmol) en EtOH (50.0 mL). La mezcla se comenzó a agitar y posteriormente se agregó KOH (1.12 g, 20.0 mmol) y amoníaco acuoso (29.0 mL).

La agitación se mantuvo durante 18 horas, hasta que se observó la formación total de un precipitado amarillo. El precipitado fue recogido por filtración y lavado con H<sub>2</sub>O (4 x 10.0 mL). El ligando fue separado como un sólido amarillo. La recristalización de **4-stpy** fue llevada a cabo en CHCl<sub>3</sub> (15.0 mL) y luego de la evaporación lenta de la disolución se obtuvieron cristales en forma de agujas color amarillo pálido. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (1540 mg, 4.674 mmol, 46.74%). **Análisis elemental:** Calc: C, 72.92 ; H, 4.59 ; N, 12.76; S, 9.73. Encontrado: C, 73.0; H, 4.7; N, 13.0; S, 9.5. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.79 (d, J= 6.0 Hz, 4H, H<sup>A1</sup>), 8.04 (d, J= 6.0 Hz, 4H, H<sup>A2</sup>), 7.91 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.40 (d, J= 5.0 Hz, 2H, H<sup>C2</sup>), 7.04 (d, J= 5.0 Hz, 2H, H<sup>C3</sup>), 2.50 (s, 3H, H<sup>C5</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.13 (C<sup>B1</sup>), 150.60 (C<sup>A1</sup>), 145.89 (C<sup>A3</sup>), 145.03 (C<sup>B3</sup>), 136.14 (C<sup>C1</sup>), 134.17 (C<sup>C4</sup>), 132.01 (C<sup>C3</sup>), 125.94 (C<sup>C2</sup>), 121.16 (C<sup>A2</sup>), 120.10 (C<sup>B2</sup>), 15.50 (C<sup>C5</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3057, 3026 (νCH, anillos de Py y Th), 2989, 2976, 2918, 2873 (w, νCH, metil), 1591, 1539, 1394 (νC≡C) y/o (νC≡N), anillos de Py y Th), 1319(w), 1214(w), 1065(w), 991(w), 824(s), 740(s), 625(m), 490(w).

### 3.3.8 Síntesis de 4'-(3-metil-2-tienil)-2,2':6',2''-teriyridina (2-stpy)

Se agregó la 2-acetilpiridina (2.24 g, 20.0 mmol) a una suspensión de KOH triturado (1.12 g, 20.0 mmol) en PEG-300 (30.0 ml) a 0°C. Después de 30 minutos se adicionó 3-metil-tiofenocarboxaldehído (1.26 g, 10.0 mmol); la mezcla de reacción se mantuvo agitando a 0°C durante 2 h. Posteriormente, se añadió NH<sub>3</sub> (25.0 mL) y la suspensión se calentó a reflujo 80°C por toda la noche. Durante este tiempo se formó un precipitado marrón. El producto fue separado por filtración, lavado con EtOH frío (10.0 mL) y recristalizado en CHCl<sub>3</sub>, luego de 3 días se obtuvieron cristales amarillos en forma de rombos. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural de este compuesto mediante difracción de rayos-X. C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>S (1390 mg, 4.22 mmol, 42.2 %). **Análisis elemental:** Calc: C, 72.92; H, 4.59; N, 12.76; S, 9.73. Found: C, 71.71; H, 4.47; N, 12.49; S, 9.57. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.74 (d, J = 4.0 Hz, 2H, H<sup>A1</sup>), 8.67 (d, J = 7.6 Hz, 2H, H<sup>A4</sup>), 8.61 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 7.90 (td, J = 8.0, 4.0 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>), 7.43 – 7.30 (m, 3H, H<sup>A2+C2</sup>), 6.98 (d, J = 4.8 Hz, 1H, H<sup>C3</sup>), 2.52 (s, 3H, H<sup>C5</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 155.90 (C<sup>A5</sup>), 155.52 (C<sup>B1</sup>), 149.03 (C<sup>A1</sup>), 144.81 (C<sup>B3</sup>),



137.38 (C<sup>A3</sup>), 136.02 (C<sup>C1</sup>), 135.43 (C<sup>C4</sup>), 131.79 (C<sup>C3</sup>), 125.35 (C<sup>C2</sup>), 124.07 (C<sup>A2</sup>), 121.66 (C<sup>A4</sup>), 120.68 (C<sup>B2</sup>), 15.73 (C<sup>C5</sup>). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3054(m), 3005(w) (νCH aromático, anillos Py y Th), 2962(w), 2925 (w), 2868 (w) (νCH, metil), 1576(s), 1556(s), 1460(s), 1398(s) (νC≡C) y/o ν(C≡N), anillos Py y Th); 1259 (w), 881(w), 785(s), 731(s), 656 (m).

### 3.3.9 Síntesis de 4'-(4-carboxifenil)-3,2':6',3''-terpiridina (3-Hctpy)

La 3-acetilpiridina (1.21 g, 10.0 mmol) fue agregada a una solución del 4-carboxibenzaldehído (0.75 g, 5.00 mmol), KOH (0.80 g, 14.0 mmol) y NH<sub>3</sub> (20.0 mL) en EtOH (150 mL). La reacción se mantuvo agitando a temperatura ambiente durante 48 horas. Posteriormente, la solución fue suavemente acidificada (pH~5) con la adición de HCl (ac., conc.). El precipitado resultante fue filtrado y recristalizado con una mezcla de EtOH/MeOH. **3-Hctpy** se obtuvo como un polvo blanco opaco, obteniéndose 1255 mg de compuesto (C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, 3.554 mmol, 71.08% de rendimiento). **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO) δ 9.53 (s, 2H, H<sup>A1</sup>), 8.79 – 8.63 (m, 4H, H<sup>A2+A4</sup>), 8.42 (s, 2H, H<sup>B2</sup>), 8.23 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H<sup>C2,C3</sup>), 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, H<sup>C2,C3</sup>), 7.59 (dd, *J* = 7.8, 4.9 Hz, 2H, H<sup>A3</sup>). **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 167.40 (C<sup>C5</sup>), 155.16 (C<sup>B1</sup>), 150.48 (C<sup>A2, A4</sup>), 149.26 (C<sup>B3</sup>), 148.57 (C<sup>A1</sup>), 141.64 (C<sup>C1</sup>), 135.13 (C<sup>C4</sup>), 134.36 (C<sup>A2, A4</sup>), 131.98 (C<sup>A5</sup>), 130.34 (C<sup>C2,C3</sup>), 128.20(C<sup>C2,C3</sup>), 124.32(C<sup>A3</sup>), 118.23 (C<sup>B2</sup>). **ESI-MS:** *peak* del ión molecular, [M+H]<sup>+</sup>: C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> m/z calc. = 354.1237, m/z encontrado = 354.1238 (0 ppm). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3400(w, νOH); 3035 (m, νCH aromático); 1714 (s), 1604(s), 1547(s), 1392(m) ν(C≡O), ν(C≡C) y/o ν(C≡N); 1354 (m), 1260(m), 1188(m), 1120(w), 1020(w), 852(w), 773(m), 698 (s).

### 3.4 Síntesis de Compuestos de Coordinación

#### 3.4.1 Compuesto (1) [Cu(4-stpy)(hfacac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Una disolución de Cu(hfacac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (80.0 mg, 0.167 mmol) en EtOH (8.00 mL) se colocó en un tubo I, se adicionó lentamente EtOH (4.00 mL) en la parte superior de la disolución, posteriormente se adicionó gota a gota una disolución de **4-stpy** (80.0 mg, 0,243 mmol) en EtOH (10.0 mL). El tubo se selló con parafilm y se dejó reposar durante 5 días a temperatura ambiente, observándose la formación de cristales de color verde en forma de agujas y de tamaño homogéneo. Los cristales fueron filtrados, lavados con EtOH frío y secados a 60°C. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. C<sub>30</sub>H<sub>17</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (86.0 mg, 0.106 mmol, 65,4 %). **Análisis Elemental**, Calc: C, 44.65; H, 2.12; N, 5.21; S: 3.97. Encontrado: C: 44.89; 2.82; N, 5.77; S: 3.76. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3118(w), 3077 (w, ν<sub>C-H</sub> arom); 2931(vw), 2867(vw), 1656(s), 1606 (s) 1535 (s) 1490 (s) and 1415 (m) ν(C=O), ν(C=C) y/o ν(C=N); 1328, (w), 1259 (vs), 1203(vs), 1143 (vs) ν(CF<sub>3</sub>); 836 (m), 794 (m), 665 (m), 586 (w).

#### 3.4.2 Compuesto (2) Cu(4-qtpy)(hfacac)<sub>2</sub>

Una disolución de Cu(hfacac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (95.2 mg, 0.194 mmol) en CHCl<sub>3</sub>(10.0 mL), fue agregada a una disolución de **4-qtpy** (95.6 mg, 0.199 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (15.0 mL). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 15 minutos. La disolución se dejó evaporar lentamente y luego de 2 días se observó la formación de cristales de color verde de tamaño homogéneo. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. Después de la evaporación del solvente, los cristales pierden su cristalinidad hasta convertirse en polvo microcristalino, obteniéndose 135 mg de compuesto (0.141 mmol, 70.8%). **Análisis elemental**: Calc para C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>: C, 43.81; H, 2.00; N, 5.84 Encontrado: C: 44.27.; H, 1.96; N, 6.18. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3070 (vw, ν<sub>C-H</sub> arom); 1658 (vs) 1614 (m) 1533 (s) 1516 (s) and 1402 (m) ν(C=O), ν(C=C) y/o ν(C=N); 1326 (w), 1257 (vs), 1198 (vs), 1144 (vs) ν(CF<sub>3</sub>); 1078 (m), 991 (vw), 879 (vw), 843 (m), 95 (w), 756 (m), 661 (m), 621 (w), 584 (w).



### 3.4.3 Compuesto (3) [Cu(3-qtpy)(hfacac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Este complejo fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el compuesto (2), usando en este caso una disolución de Cu(hfacac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (92.5 mg, 0.194) en CHCl<sub>3</sub> (10.0 mL) y 69.8 mg (0.194 mmol) de ligando **3-qtpy**. Después de la evaporación lenta del solvente en un período de 3 días, se obtuvieron cristales verdes en forma de prismas. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. C<sub>34</sub>H<sub>18</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·CHCl<sub>3</sub> (154 mg, 0.160 mmol, 82.47 %). **Análisis elemental**, Calc: C, 43.91; H, 2.00; N, 5.85 Encontrado: C: 43.42.; H, 2.21; N, 5.60. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3081 (vw, ν<sub>C-H</sub> arom); 1662 (vs), 1612 (m) 1537 (s) 1506 (s) and 1419 (m) ν(C≡O), ν(C≡C) y/o ν(C≡N); 1396 (m), 1334 (m), 1259 (vs), 1205(vs), 1140 (vs) ν(CF<sub>3</sub>); 1089 (s), 939 (w), 897 (w), 856 (w), 802 (m), 758 (s), 700 (m), 665 (m), 621 (w), 582 (m).

### 3.4.4 Compuesto [(4) Cu(4-cntpy)(hfacac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Una disolución de Cu(hfacac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (43.94 mg, 0.092 mmol) en CHCl<sub>3</sub>(10.0 mL), fue agregada a una disolución de **4-cntpy** (61.7 mg, 0.184 mmol) en CHCl<sub>3</sub>-MeOH (20.0 mL, v/v, 3:1). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 15 min. Posteriormente se dejó reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 3 días se observó la formación de pequeños cristales cuadrados de color verde y de tamaño homogéneo. Los cristales fueron filtrados y lavados con EtOH frío. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. C<sub>64</sub>H<sub>32</sub>Cu<sub>2</sub>F<sub>24</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (75.0 mg, 0.0462 mmol, 50.2% de rendimiento). **Análisis Elemental**, Calc: C, 47.33; H, 1.99; N, 6.90. Encontrado: C: 47.91; H, 2.07; N, 7.04. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3126(w), 3081 (vw, ν<sub>C-H</sub> arom); 2927(vw), 2952(vw), 2227(w, ν<sub>CN</sub>) 1654(s) 1608 (s) 1537 (s) 1490 (s) and 1402 (s) ν(C≡O), ν(C≡C) y/o ν(C≡N); 1328, (w), 1257 (vs), 1211(vs), 1143 (vs) ν(CF<sub>3</sub>); 836 (m), 800 (m), 759 (m), 665 (m), 584 (m).

### 3.4.5 Compuesto (5) [Co(3-qtpy)(hfacac)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Una mezcla de **3-qtpy** (100 mg, 0.277 mmol), Co(hfacac)<sub>2</sub>\*H<sub>2</sub>O (262.5 mg, 0.556 mmol) y CHCl<sub>3</sub>-MeOH (15.0 mL, v/v, 2:1), fueron puestos dentro de un reactor Parr, el cual se calentó a 85°C por 32 horas, enfriándose luego a temperatura ambiente a una

velocidad de 5.5 °C/h. Luego de este tiempo, fue obtenida una disolución naranja, sin sólido, que se mantuvo a 5°C por aproximadamente 2 semanas, luego de este tiempo se observó la formación de cristales anaranjados en forma de agujas. Los cristales fueron filtrados y lavados con EtOH frío, obteniéndose 204.7 mg (0.215 mmol, 77.6% de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.  $C_{34}H_{18}CoF_{12}N_4O_4 \cdot CHCl_3$   
**Análisis elemental:** Calc: C, 44.12; H, 2.01; N, 5.88. Encontrado: C: 44.86.; H, 2.19; N, 5.79. **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3079, 3012 (w,  $\nu_{C-H}$  arom); 1650 (vs), 1610 (m) 1538 (m) 1498 (s) 1396 (m)  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=C)$  y/o  $\nu(C=N)$ ; 1259 (vs), 1205(vs), 1140 (vs)  $\nu(CF_3)$ ; 758 (s), 702 (m), 665 (m), 584 (m).

**Nota:** Cuando la reacción se realizó a temperatura ambiente o reflujo, el compuesto (5) fue obtenido en forma de polvo microcristalino. Debido a la baja solubilidad de (5), su recristalización en solventes comunes, para obtener monocristales, no fue posible.

### 3.4.6 Compuesto (6) $[Co(4-cntpy)(acac)_2]_n$

Una disolución de **4-cntpy** (91.5 mg, 0.274 mmol) en  $CHCl_3/MeOH$  (20.0 mL, v/v, 4 : 1), fue agregada a una disolución de  $Co(acac)_2$  (152,5 mg, 0.593 mmol) en MeOH (6.00 mL). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 15 min. Posteriormente se dejó reposar en un recipiente sellado a 5°C. Al cabo de 7 días se observó la formación de cristales de color naranja en forma de bastón y de tamaño homogéneo. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. Se observó que, cuando el solvente se evapora, los cristales pierden su cristalinidad, obteniéndose 134.5 mg de compuesto (0.228 mmol, 83.2% de rendimiento). **Análisis elemental:** Calc para  $C_{32}H_{28}CoN_4O_4$ : C, 64.98; H, 4.77; N, 9.47. Encontrado: C: 63.74.; H, 4.81; N, 9.37. **ESI-MS:** peak del ion molecular,  $M^+$ : ( $C_{32}H_{28}N_4O_4Co$ ), m/z calc. = 591.1437, m/z encontrado = 591.1441 (1 ppm). **FT-IR** (KBr,  $cm^{-1}$ ): 3090(w), 3069 (w)  $\nu(C-H)$  arom); 2992 (w), 2957(w), 2914(w)  $\nu(C-H)$  metil); 2225  $\nu(CN)$ ; 1595(vs); 1532 (vs) 1512(s) 1462 (s) 1393(s)  $\nu(C=O)$ ,  $\nu(C=C)$  y/o  $\nu(C=N)$ ; 1257(s), 1216 (m), 1193 (m), 1063 (m), 1014 (s), 922(m), 831(s); 780 (m), 639 (m), 523(m).

### 3.4.7 Compuesto (7) [Co(3-*cntpy*)(*acac*)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Una mezcla de **3-*cntpy*** (86.5 mg, 0.259 mmol), Co(*acac*)<sub>2</sub> (133 mg, 0.518 mmol) y DMSO (15.0 mL), fueron puestos dentro de un reactor Parr, el cual se calentó a 85 °C por 32 horas, enfriándose luego a temperatura ambiente a una velocidad de 5.5 °C/h. Luego de este tiempo, fue obtenida una disolución marrón, sin sólido, que se mantuvo a temperatura ambiente por aproximadamente 2 semanas, hasta observar la formación de cristales cuadrados color marrón rosáceo. Los cristales fueron filtrados y lavados con EtOH frío, obteniéndose 96.7 mg (0.163 mmol, 62.9% de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>4</sub> **Análisis elemental:** Calc: C, 64.98; H, 4.77; N, 9.47. Encontrado: C: 63.95.; H, 4.68; N, 8.75. **ESI-MS:** *peak* del ion molecular, M<sup>+</sup>: (C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Co), m/z calc. = 591.1437, m/z encontrado = 591.1439 (0 ppm). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3111(w), 3085 (w) 3052(w) ν(C-H arom); 2983 (w), 2946(w), 2915(w) ν(C-H metil); 2228 ν(CN); 1584(vs) 1512 (vs) 1462 (s) 1407(vs) ν(C≡O), ν(C≡C) y/o ν(C≡N); 1256(s), 1195 (s), 1118 (m), 1012 (s), 923(m), 852(s); 807 (m), 649 (s), 555(m)

**Nota:** Cuando la mezcla de reacción fue puesta a reflujo a 85 °C por 12 horas, y luego enfriada a temperatura ambiente, el compuesto (7) fue obtenido en forma de polvo microcristalino. Debido a la baja solubilidad de (7), su recristalización en solventes comunes, para obtener monocristales no fue posible.

### 3.4.8 Compuesto (8) [Co(4-*stpy*)(2-*TTA*)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Una disolución de Co(2-*TTA*)<sub>2</sub>(MeOH)<sub>2</sub> (94.8 mg, 0.168 mmol) en MeOH (15.0 mL), fue agregada lentamente a una disolución de **4-*stpy*** (60.0 mg, 0.182 mmol) en DCM (20.0 mL), la mezcla de reacción fue refluida por 1h. Después de enfriarse, fue obtenida una solución de color anaranjado sin sólido, esta disolución se mantuvo a 5 °C por 3 días. Luego de este tiempo, se formó un sólido microcristalino naranja. El producto resultante fue filtrado y lavado con MeOH frío. C<sub>36</sub>H<sub>23</sub>CoF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (119 mg, 0.143 mmol, 85.1% de rendimiento). **Análisis elemental:** Calc: C, 52.05; H, 2.79; N, 5.06; S, 11.58. Encontrado: C: 51.36.; H, 2.82; N, 4.73; S, 11.65. **ESI-MS:** *peak* del ion molecular, [M+Na]<sup>+</sup>: (C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>CoNa), m/z calc. = 852.99791, m/z encontrado = 852.9977 (0 ppm). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3103(w), 3076(w) ν(C-H arom); 2966 (w), 2924(w), 2852(w) ν(C-H metilo);

1598(vs); 1536 (vs) 1513(m) 1414 (s)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ; 1306 (s), 1230 (m), 1187 (s), 1141(vs)  $\nu(\text{CF}_3)$ ; 781 (s), 716 (m).

**Nota:** A pesar de probar diferentes métodos para el crecimiento de monocristales de este compuesto, no fue posible su obtención.

### 3.4.9 Compuesto (9) $[\text{Zn}(\text{4-stpy})(\text{2-TTA})_2]_n$

Una disolución de **4-stpy** (100 mg, 0.304 mmol) en DCM (10.0 mL), fue agregada a una disolución de  $\text{Zn}(\text{2-TTA})_2$  (154,14 mg, 0.304 mmol) en DCM (10.0 mL). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 15 min. Posteriormente se dejó reposar en un recipiente sellado a 5°C. Al cabo de 3 días se observó la formación de cristales incoloros en forma de bastón y de tamaño homogéneo. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Zn}$  (168 mg, 0.201 mmol, 66.1% de rendimiento). **Análisis elemental:** Calc: C, 52.65; H, 2.77; N, 5.02; S, 11.49 . Encontrado: C: 51.32.; H, 2.77; N, 4.86; S, 11.37. **ESI-MS:** *peak* del ión molecular,  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : ( $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_4\text{Na}^{64}\text{Zn}$ ),  $m/z$  calc. = 857.99386,  $m/z$  encontrado = 857.9944 (1 ppm). **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3090(w), 3012(w)  $\nu(\text{C-H arom})$ ; 2966 (w), 2924(w), 2870(w)  $\nu(\text{C-H metilo})$ ; 1614(vs); 1535 (vs) 1512(s) 1462 (s) 1412(s)  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ ; 1354 (s), 1299 (vs), 1238 (s) 1188 (vs)  $\nu(\text{CF}_3)$ ; 783 (s), 721 (s).

**Nota:** Cuando se utilizó EtOH como solvente en lugar de DCM el compuesto (9) fue también obtenido.

### 3.4.10 Compuesto (10) $[\text{Co}(\text{4-qtpy})_2(\text{acac})_2]_n$

Una disolución de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  107.2 mg (0.417 mmol) en  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (15.0 mL, v/v, 2:1) fue agregada lentamente a una disolución de **4-qtpy** (100 mg, 0.208 mmol) en 10.0 mL de  $\text{CHCl}_3$ . La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 15 min. Posteriormente se dejó reposar en un recipiente sellado a 5°C. Al cabo de 3 días se observó la formación de cristales anaranjados en forma de bastón y de tamaño homogéneo. Un mono-cristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. Se observa que cuando el solvente se evapora, los cristales pierden su cristalinidad, obteniéndose 158 mg de compuesto (0.079 mmol, 37.98% de rendimiento). **Análisis elemental:** Calc para  $\text{C}_{78}\text{H}_{74}\text{Co}_3\text{N}_8\text{O}_{12}$ ,  $\text{CHCl}_3$ : C, 58.88;

H, 4.69; N, 6.95. Encontrado: C: 59.15.; H, 4.70; N, 6.99. **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3066 (w) 2987 (w) ( $\nu(\text{C-H arom})$ ); 2960(w), 2916(w), 2850(w) ( $\nu(\text{C-H metil})$ ); 1586 (s) 1514(s) 1459 (m) 1400(s) ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ); 1257 (m), 1015(m), 836 (w), 764 (w).

### 3.4.11 Compuesto (11) $[\text{Co}(\text{3-ctpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{EtOH}$

Una mezcla de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  (90.0 mg, 0.349 mmol), **3-Hcptpy** (123 mg, 0.349 mmol), EtOH (10.0 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (5.00 mL) fue agitada durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción fue puesta dentro de un reactor Parr, el cual se calentó a  $130^\circ\text{C}$  por 72 h, enfriándose luego a temperatura ambiente, a una velocidad de  $5^\circ\text{C/h}$ , obteniéndose cristales de color rosado pálido en forma de bloques. (Rendimiento: 135 mg, 0.196 mmol, 43.4% de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. **Análisis elemental:** Calc. para  $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{CoN}_6\text{O}_6 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$  C, 64.64; H, 4.97; N, 9.42. Encontrado: C, 63.57; H, 4.63; N, 9.41 %. **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3443(s,  $\nu(\text{O-H})$ ), 3040(w) 2968(w), ( $\nu(\text{C-H aromático})$ ), 2923(w) 2.852(w) ( $\nu(\text{C-H alifático})$ ), 1600s, 1554s, 1387s, ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ); 1191(w), 1030(m), 803(m), 787(s), 710(m).

### 3.4.12 Compuesto (12) $[\text{Co}_2(\text{3-ctpy})_2]_n$

Una mezcla de  $\text{Co}(\text{acac})_2$  ( 64.4 mg, 0.250 mmol), **3-Heptpy** (81.0 mg, 0.229 mmol) y  $\text{H}_2\text{O}$  (15.0 mL) fue agitada durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción fue puesta dentro de un reactor Parr, el cual se calentó a  $160^\circ\text{C}$  por 72 h, enfriándose luego a temperatura ambiente, a una velocidad de  $5^\circ\text{C/h}$ . Una mezcla microcristalina de color rosado junto con pequeños cristales de color rosado pálido en forma de bastones fue obtenida como producto. Los cristales fueron separados del producto total. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.  $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{O}_4$  (Rendimiento: 45 mg, 0.059 mmol, 23.5%). **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3113(w), 3043(w) ( $\nu(\text{C-H aromático})$ ), 1591(vs), 1545(vs), 1396(s), 1344(s) 1327(s) ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ), 1187(m), 1107(m), 1018(m), 852(m), 794(s), 698(s).

Los estudios de propiedades físicas del complejo (12) se encuentran en curso.

### 3.4.13 Compuesto (13) [Cu<sub>3</sub>(2-TTA)<sub>6</sub>(4-stpy)<sub>2</sub>]

Una disolución de Cu(2-TTA)<sub>2</sub> (184.2 mg, 0.364 mmol) en CHCl<sub>3</sub>/MeOH (15.0 mL, v/v, 2:1) fue añadida a una disolución de 4-stpy (60.0 mg, 0.182 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (5.00 mL). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 15 min. Luego se dejó reposar y a los tres días se observó la formación de cristales color verde oscuro en forma de bloques, que fueron filtrados y lavados con EtOH, y posteriormente secados a 60°C. Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. Rendimiento: 192.3 mg (0.088 mmol, 48.6 %). M.p.: 198-200 °C. **Análisis Elemental.** Calc for C<sub>88</sub>H<sub>52</sub>Cu<sub>3</sub>F<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>S<sub>8</sub>: C, 48.56; H, 2.50; N, 3.86; S, 11.78. Encontrado: C, 48.21; H, 2.43; N, 3.66; S, 11.78. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3103(w), 3082(w) ν(C-H arom); 2958 (w), 2952(w), 2854(w) ν(C-H metilo); 1614(vs); 1539 (vs) 1499(s) 1412 (vs) ν(C=O), ν(C=C) y/o ν(C=N); 1311 (vs), 1299 (vs), 1188 (vs) ν(CF<sub>3</sub>); 784 (s), 719 (s).

### 3.4.14 Compuesto (14) [C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>CuF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>[C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>\*H<sub>2</sub>O

Una disolución de Cu(hfacac)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O (116 mg, 0.243 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (15.0 mL), fue agregada a una disolución de 2-stpy (80.2 mg, 0.243 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (10.0 mL). La disolución se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Al cabo de 4 días se observa la formación de monocristales de color verde en forma de agujas. Se observó además que cuando el solvente se evapora los cristales pierden su cristalinidad, quedando en forma de sólido microcristalino. Finalmente, el sólido fue recrystalizado en EtOH y luego de 5 días se observó la formación de cristales verdes en forma de bastones, obteniéndose 97.0 mg de compuesto (0.128 mmol, 52.7% de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. **Análisis elemental:** C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>CuF<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, H<sub>2</sub>O Calc: C, 42.74; H, 2.51; N, 4.98; S, 3.80. Encontrado: C: 43.12.; H, 2.63; N, 5.06; S, 3.18. **ESI-MS:** peak del ion molecular, C<sup>+</sup> (C<sub>25</sub> H<sub>16</sub> N<sub>3</sub> O<sub>2</sub> F<sub>6</sub> S <sup>63</sup>Cu), m/z calc. = 599.01579, m/z encontrado = 599.0157 (0 ppm). **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3423(m) ν(OH); 3103(w), 3068(w) ν(C-H arom); 2924(w), 2858(w) ν(C-H metilo); 1668(s); 1606 (s), 1539(s), 1479 (s) 1429 (m) ν(C=O), ν(C=C) y/o ν(C=N); 1255 (vs), 1189 (vs), 1142(vs) ν(CF<sub>3</sub>); 790 (m), 734 (m), 660(m).



### 3.4.15 Compuesto (15)

#### $[\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_3]^+[\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_2]^+2[\text{C}_5\text{HF}_6\text{O}_2]^{-*}\text{MeOH}$

Este compuesto fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el compuesto (14), usando en este caso una disolución de  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (114.3 mg, 0.247 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (6.00 mL) y 80.0 mg (0.239 mmol) de ligando **2-cntpy** en  $\text{CHCl}_3$ -MeOH (8.00 mL, v/v 3:1). Después de la evaporación lenta del solvente en un período de 3 días, se obtuvieron cristales verdes en forma de bastones, obteniéndose 132 mg de compuesto (0.078 mmol, 32.6 % de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X.

**Análisis elemental:**  $\text{C}_{66}\text{H}_{40}\text{Cu}_2\text{F}_{24}\text{N}_8\text{O}_{10}$  Calc: C, 46.96; H, 2.39; N, 6.64 Encontrado: C: 46.91.; H, 2.11; N, 6.61. **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3414(m)  $\nu(\text{OH})$ ; 3106(w), 3077(w)  $\nu(\text{C-H arom})$ ; 2927(w), 2856(w)  $\nu(\text{C-H metil})$ ; 2223  $\nu(\text{C-N})$ ; 1667(s); 1610 (s), 1530(s), 1476 (s) 1431 (m)  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1257 (vs), 1196 (vs), 1149(vs)  $\nu(\text{CF}_3)$ ; 790 (s), 664(s).

### 3.4.16 Compuesto (16) $[\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{CoN}_6\text{S}_2]^{2+}2[\text{C}_{15}\text{H}_3\text{CoF}_{18}\text{O}_6]^{2-}$

Una disolución de  $\text{Co}(\text{hfacac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (71.8 mg, 0.156 mmol) en MeOH (8.00 mL), fue colocada a un tubo I, posteriormente se adicionó lentamente una mezcla de  $\text{CHCl}_3$ -MeOH (4 mL, v/v 3:1) en la parte superior, para luego agregar gota a gota una disolución de **2-stpy** (35.0 mg, 0.106 mmol) en  $\text{CHCl}_3$  (10.0 mL). La solución se dejó reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 6 días se observa la formación de cristales de color naranja en forma de bastón y de tamaño homogéneo, obteniéndose 86.0 mg de compuesto (0.041 mmol, 38.7 % de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. **Análisis elemental:**  $\text{C}_{70}\text{H}_{36}\text{Co}_3\text{F}_{36}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2$ . Calc: C, 40.46; H, 1.75; N, 4.04; S. 3.09. Encontrado: C, 41.09; H, 2.00; N, 3.84; S. 3.04. **FT-IR** (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3136(w), 3091(w)  $\nu(\text{C-H arom})$ ; 2920(w)  $\nu(\text{C-H metilo})$ ; 1643(s); 1610(s), 1613(m), 1526(s) 1506(s), 1425(m)  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y/o  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ; 1256 (vs), 1195 (s), 1147(vs)  $\nu(\text{CF}_3)$ ; 793 (s), 669(s).

### 3.4.17 Compuesto (17) $[\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{CoN}_8]^{2+}2[\text{C}_{15}\text{H}_3\text{CoF}_{18}\text{O}_6]^{2-}$

Este compuesto fue sintetizado siguiendo un procedimiento similar al descrito para el compuesto (16), usando en este caso una disolución de 65.0 mg (0.137mmol) de

Co(hfacac)<sub>2</sub> en MeOH (6.00 mL) y una disolución de 33.0 mg de **2-qtpy** (0.092 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (10.0 mL). Al cabo de 1 semana se observó la formación de cristales de color naranja en forma de bastón y de tamaño homogéneo, obteniéndose 68.7 mg de compuesto (0.032 mmol, 34.7 % de rendimiento). Un monocristal de esta preparación fue seleccionado y utilizado para la determinación estructural mediante difracción de rayos-X. **FT-IR** (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3056(w)  $\nu$ (C-H arom); 1649(s) 1602(s), 1613(m), 1539(s) 1521(s), 1423(m)  $\nu$ (C=O),  $\nu$ (C=C) y/o  $\nu$ (C=N); 1257 (vs), 1201 (s), 1144(vs)  $\nu$ (CF<sub>3</sub>); 794 (m), 665(m).





## CAPÍTULO 4. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LIGANDOS TERPIRIDINA SUSTITUIDOS

### 4.1 Introducción

En los últimos años, los ligandos terpiridina sustituidos han recibido una atención significativa debido a su capacidad para formar sistemas estables con una gran variedad de iones metálicos.[1, 109] A lo largo de los años, los ligandos 4'-(**R**)-n, 2':6', n"-terpiridinas (**tpy**) han sido objeto de estudio estructural intensivo, en cualquiera de sus formas, es decir con n= 2, 3 y 4.

La diferente disposición espacial de átomos de nitrógeno coordinantes les confiere una sorprendente diversidad de capacidades de coordinación, como lo demuestra una búsqueda en la Base Estructural de Cambridge (CSD) [72]

La **Tabla 4.1** presenta un resumen de los resultados obtenidos para los tres isómeros de **tpy**, señalando el número de reportes informados, ya sean ligandos o complejos, y entre estos últimos, los polímeros son predominantes.

**Tabla 4.1** Número de terpiridinas reportadas en base a una búsqueda en CSD. [72]

Isómero <b>tpy</b>	Ligandos	Complejos	Complejos	Porcentaje
		(Cualquier metal)	(Polímeros)	Polímeros
2,2':6',2"-	114	678	136	20%
3,2':6',3"-	2	11	8	73%
4,2':6',4"-	10	61	54	89%

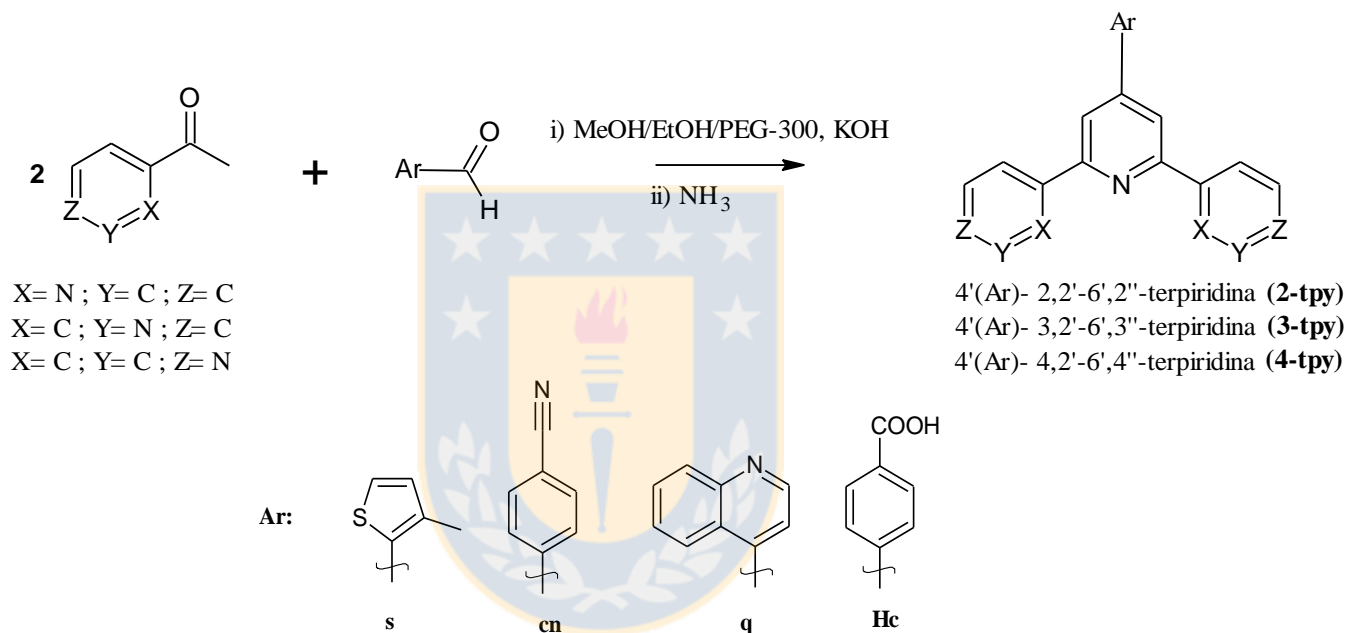
Fuente: Elaboración propia.

Su naturaleza estructural particular y las posibilidades de coordinación de estos ligandos podrían llevar a propiedades físicas interesantes y versátiles aplicaciones.[3, 42]

Por esta razón, el presente capítulo comprende la síntesis y caracterización espectroscópica y estructural de nueve ligandos terpiridina sustituidos: 4'-(4-quinolinil)-4,2':6',4"-terpiridina (**4-qtpy**), 4'-(4-quinolinil)-3,2':6',3"-terpiridina (**3-qtpy**), 4'-(4-quinolinil)-2,2':6',2"-

terpiridina (**2-qtpy**), 4'-(4-cntpy), 4'-(4-cianofenil)-4,2':6',4''-terpiridina (**4-cntpy**), 4'-(4-cntpy), 4'-(4-cianofenil)-3,2':6',3''-terpiridina (**3-cntpy**), 4'-(4-cianofenil)-2,2':6',2''-terpiridina (**2-cntpy**), 4'-(3-metil-2-tienil)-4,2':6', 4''-terpiridina (**4-stpy**), 4'-(3-metil-2-tienil)-2,2':6', 2''-terpiridina (**2-stpy**) y 4'-(4-carboxibenzaldehído)-3,2':6',3''-terpiridina (**3-Hctpy**).

Estos ligandos fueron sintetizados mediante una reacción clásica de condensación entre un aldehído y una n-acetilpiridina, seguida de una adición de Michael, **Figura 4.1** (procedimiento presentado en el “Capítulo 3, Métodos Experimentales”).



**Figura 4.1** Ruta sintética de ligandos terpiridina sustituidos. Fuente: Elaboración propia.

Los productos se obtuvieron con un rendimiento moderado y fueron aislados en forma de polvo microcristalino, a excepción de **4-qtpy**, **4-stpy** and **2-stpy** en los cuales fue posible su obtención como monocristales.

A continuación se discute sistemáticamente, la influencia de los sustituyentes arilo sobre las propiedades fotofísicas de estos ligandos mediante métodos espectroscópicos y cálculos teóricos (DFT y TD-DFT).

## 4.2 Espectroscopía FT-IR y RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$

Los ligandos **tpy** se obtuvieron con rendimiento entre 40 y 50%, siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3, sección 3.3. Los ligandos **4-qtpy**, **3-qtpy**, **2-qtpy**, **4-stpy**, **2-stpy** y **2-cntpy** son solubles en solventes como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y parcialmente solubles en EtOH. **4-cntpy** es soluble en DMF, DMSO y parcialmente soluble en solventes como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , pero es soluble en una mezcla de estos solventes con MeOH. **3-cntpy** y **3-Hctpy** son insolubles en solventes como  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , MeOH, pero son totalmente solubles en DMSO sobre  $40^\circ\text{C}$ .

Los ligandos terpiridina se separaron como sólidos estables al aire y se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopía FT-IR, RMN y UV-Vis, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X de monocristal en el caso de **4-qtpy**, **4-stpy** y **2-stpy**.

Los espectros FT-IR de estos ligandos (ver **Anexos**), poseen modos de vibración fundamental característicos y en la mayoría de los casos las bandas correspondientes se pueden identificar de una manera relativamente fácil.

En el caso del ligando **3-Hctpy** su espectro FT-IR muestra una banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al modo de vibración de estiramiento  $\nu(\text{O-H})$  del grupo -OH.

Los espectros FT-IR de los nueve ligandos terpiridina, exhiben bandas en la región de  $3200$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$  que son atribuidas a modos de vibración de estiramiento  $\nu\text{CH}$  de los anillos aromáticos. Además, para los ligandos **4-stpy** y **2-stpy** existen tres bandas de mediana intensidad entre  $2970$ -  $2867\text{ cm}^{-1}$  debido a los modos de vibración de estiramiento  $\nu\text{CH}$  del grupo alifático ( $-\text{CH}_3$ ) presente en el sustituyente **Th**.

Por otro lado, para los ligandos **4-cntpy**, **3-cntpy** y **2-cntpy** se observa una banda alrededor  $2225\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia del grupo nitrilo ( $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ ) en el sustituyente benzonitrilo.

El único ligando que presenta una banda a  $1714\text{ cm}^{-1}$  es el ligando **3-Hctpy** que indica la presencia del grupo carbonilo  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del sustituyente.

En la región entre  $1600$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  del espectro FT-IR de todos los ligandos, se observa una serie de bandas atribuidas a modos de vibración de estiramiento de los enlaces  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ .

La atribución de las principales bandas de vibración, ha sido realizada con la ayuda de cálculos de las frecuencias de vibración mediante métodos computacionales. Las frecuencias IR experimentales y calculadas para los ligandos se enumeran en la **Tabla 4.2**

**Tabla 4.2** Frecuencias FT-IR experimentales ( $\text{cm}^{-1}$ ) para ligandos **tpy** comparadas con las frecuencias obtenidas teóricamente por cálculos DFT.

Ligando	Experimental ( $\text{cm}^{-1}$ )	Calculada
<b>3-qtpy</b>	3043 (m, $\nu_{\text{CH}}$ ); 1591-1387 (s, $\nu_{\text{CC}}$ y $\nu_{\text{CN}}$ ); 1024 (m), 816(s) 762 (s) 702(s).	3090, 3054, 1588-1372, 1036, 827, 760, 700.
<b>2-qtpy</b>	3054(w) 3006 (w) ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 1575-1390 (s, $\nu_{\text{CC}}$ y $\nu_{\text{CN}}$ ); 1124 (w), 846(w) 785 (s) 624(m).	3092, 3050, 1582-1385, 1137, 843, 786, 625
<b>4-cntpy</b>	3039(w) 2985(w) ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 2218 ( $\nu_{\text{CN}}$ ); 1591-1390 (s, $\nu_{\text{CC}}$ y $\nu_{\text{CN}}$ ); 1253 (w); 824(s) 623 (m) 623(w).	3091, 3058, 2266, 1590-1381, 825, 665, 622.
<b>3-cntpy</b>	3043 (m) 2967 (w) ( $\nu_{\text{CH}}$ ); 2226 (m, $\nu_{\text{CN}}$ ); 1600-1380 (s, $\nu_{\text{CC}}$ y $\nu_{\text{CN}}$ ); 840(s) 806 (s) 700(s).	3091, 3054, 2266, 1605-1373, 833, 805, 700.
<b>2-cntpy</b>	3059(m, $\nu_{\text{CH}}$ ); 2224 (m, $\nu_{\text{CN}}$ ); 1600-1388 (s, $\nu_{\text{CC}}$ y $\nu_{\text{CN}}$ ); 837(m) 787 (s) 737(m).	3164, 3058, 2264, 1604-1378, 839, 785, 737.
<b>3-Hctpy</b>	3400(w) ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3035 (m, $\nu_{\text{CH}}$ ), 1714 (vs), 1604(s)-1354(m) ( $\nu_{\text{CO}}$ , $\nu_{\text{CC}}$ y/o $\nu_{\text{CN}}$ ), 1260(m), 1188(m), 773(m), 698 (s).	3633, 3054, 1755, 1607-1372, 1248, 1180, 755, 698.

Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, se han asignado los espectros  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN (ver **Anexos**), utilizando métodos bidimensionales (COSY y HSQC), en todos los casos los espectros muestran las señales esperadas para las estructuras propuestas.

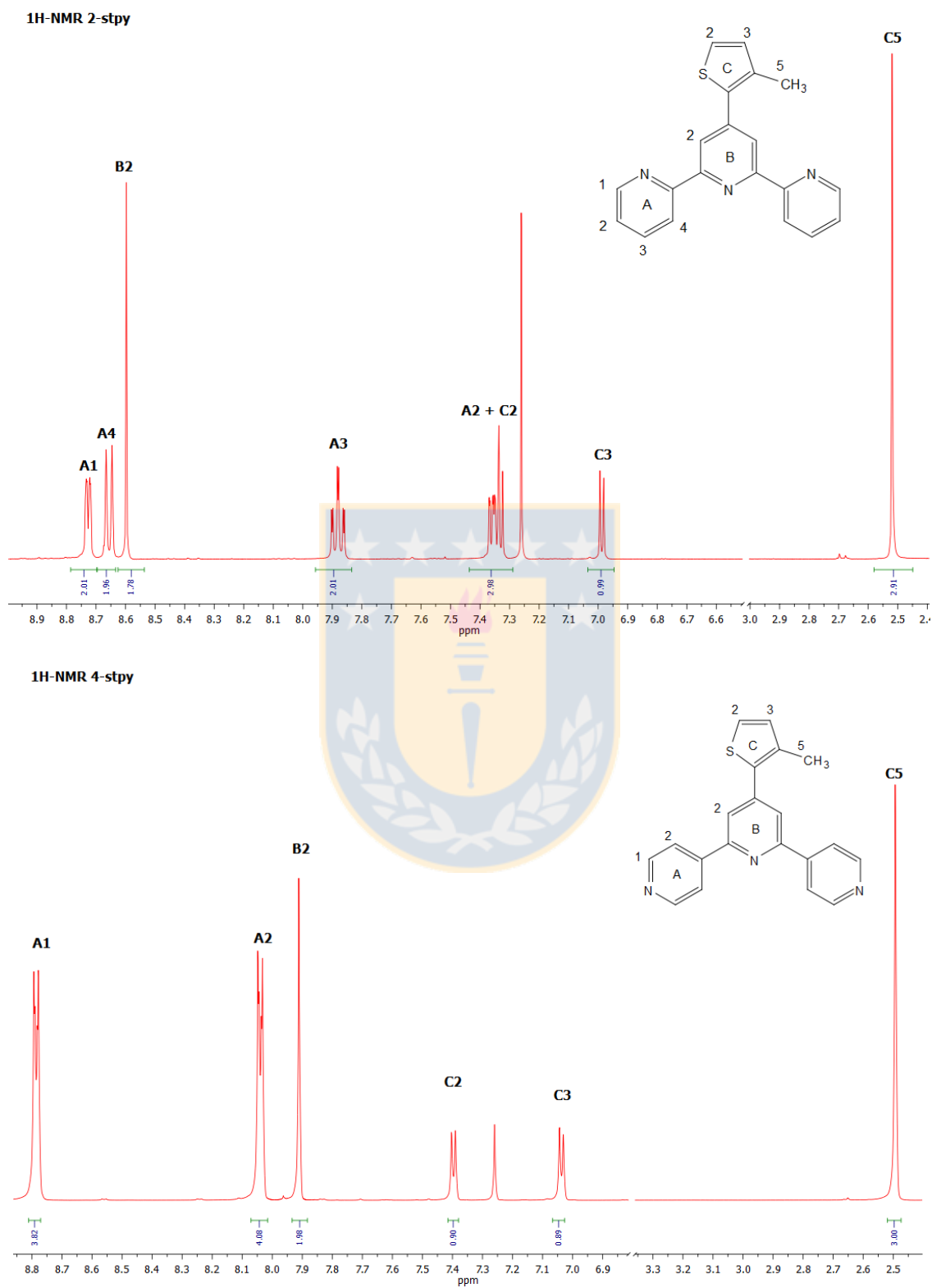
En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en DCM de los ligandos **2-stpy**, **2cntpy** y **2-qtpy**, la posición de los átomos de nitrógeno da lugar a las señales correspondientes a los  $^1\text{H}$  de los anillos AB del fragmento de la 2,2'-6',2''-terpiridina (protones  $\text{H}^{\text{A1}}$ ,  $\text{H}^{\text{A4}}$ ,  $\text{H}^{\text{B2}}$ ,  $\text{H}^{\text{A3}}$  y  $\text{H}^{\text{A2}}$ , relación de integración 2H:2H:2H:2H:2H) con desplazamiento químico a  $\delta \sim 8.73$ , 8.70, 8.65, 7.90 y 7.40 ppm.

De la misma manera, en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN para ligandos **3-qtpy**, **3-cntpy** y **3-Hctpy** la posición de los átomos de nitrógeno da lugar a las señales correspondientes a los  $^1\text{H}$  de los anillos AB de la 3,2'-6',3''-terpiridina (protones  $\text{H}^{\text{A1}}$ ,  $\text{H}^{\text{A2}}$ ,  $\text{H}^{\text{A4}}$ ,  $\text{H}^{\text{B2}}$  y  $\text{H}^{\text{A3}}$ , relación de integración 2H:2H:2H:2H:2H) con desplazamiento químico  $\delta = 9.39$ , 8.72, 8.53, 7.92 y 7.50 ppm para **3-qtpy** (solvente DCM) y  $\delta \sim 9.50$ , 8.70-8.60, 8.40 y 7.58 ppm, para **3-cntpy** y **3-Hctpy** (solvente DMSO).

Los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en DCM de los ligandos **4-qtpy**, **4-stpy** y **4-cntpy** se observan las señales correspondientes a los  $^1\text{H}$  de los anillos AB de la 4,2'-6',4''-terpiridina (protones  $\text{H}^{\text{A1(d)}}$ ,  $\text{H}^{\text{A2(d)}}$  y  $\text{H}^{\text{B2(s)}}$ , relación de integración 4H:4H:2H) con desplazamiento químico  $\delta \sim 8.80$ , 8.00 y 7.90, respectivamente).

El cambio de sustituyente da lugar a las señales correspondientes para anillos de **Th**, **QI** y **Ph** (presente en ligandos **cntpy** y **Hctpy**). Todos los protones se pueden distinguir fácilmente utilizando experimentos 2D-RMN tales como: COSY y HSQC, exceptuando el ligando **3-Hctpy** en el cual la resonancia del protón -OH no fue observada.

Por último, es interesante destacar que para un mismo sustituyente, el cambio en la posición del nitrógeno en la terpiridina, modifica el desplazamiento químico de la señal de los protones  $\text{H}^{\text{B2}}$ . Al pasar de 4,2'-6',4''-terpiridina a 2,2'-6',2''-terpiridina, los protones  $\text{H}^{\text{B2}}$  aparecen a campo más bajo, indicando que la densidad electrónica es menor (**Figura 4.2**) Esto sucede porque, cuando los N en la 2,2'-6',2''-terpiridina están en disposición *trans*,  $\text{H}^{\text{B2}}$  puede llegar a formar cuatro enlaces H-intramoleculares (C-H $\cdots$ N) de carácter débil, con el anillo de piridina central.[90] La conformación N-*trans* es consistente con la estructura cristalina de **2-stpy**. ( ver sección 4.3).



**Figura 4.2** Espectro RMN de **2-stpy** y **4-stpy** en CDCl<sub>3</sub>. Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN muestra las señales en la región aromática correspondientes a los fragmentos de: 4,2'-6',4"-terpiridina con tres carbonos cuaternarios ( $\text{C}^{\text{B}1}$ ,  $\text{C}^{\text{A}3}$  y  $\text{C}^{\text{B}3}$ ) y tres debido a los carbonos CH ( $\text{C}^{\text{A}1}$ ,  $\text{C}^{\text{A}2}$  y  $\text{C}^{\text{B}2}$ ); para 3,2'-6',3"-terpiridina: 3 carbonos cuaternarios ( $\text{C}^{\text{B}3}$ ,  $\text{C}^{\text{C}1}$  y  $\text{C}^{\text{A}5}$ ) y cinco debido a los carbonos CH ( $\text{C}^{\text{A}2}$ ,  $\text{C}^{\text{A}1}$ ,  $\text{C}^{\text{A}4}$ ,  $\text{C}^{\text{A}3}$  y  $\text{C}^{\text{B}2}$ ); y en la 2,2'-6',2"-terpiridina: 3 carbonos cuaternarios ( $\text{C}^{\text{A}5}$ ,  $\text{C}^{\text{B}1}$  y  $\text{C}^{\text{B}3}$ ) y cinco debido a los carbonos CH ( $\text{C}^{\text{A}1}$ ,  $\text{C}^{\text{A}3}$ ,  $\text{C}^{\text{A}2}$ ,  $\text{C}^{\text{A}4}$  y  $\text{C}^{\text{B}2}$ ).

Además, en el espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de los ligandos **stpy** se puede distinguir el grupo metilo del sustituyente **Th** a aproximadamente 15.50 ppm ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ), en el espectro  $^{13}\text{C}$  NMR de los ligandos **qtpy** es posible distinguir la señal del carbono CH ( $\text{C}^{\text{C}3}$ ) del sustituyente quinolina, a aproximadamente 150.01 ppm; para los ligandos **cntpy** es posible distinguir la señal del carbono cuaternario del grupo  $-\text{CN}$  ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ) del sustituyente cianofenil, a aproximadamente 118 ppm y finalmente, para el ligando **3-Hctpy** es posible observar la señal del carbono del grupo carbonilo  $-\text{C}=\text{O}$  ( $\text{C}^{\text{C}5}$ ) del sustituyente a aproximadamente 167.40 ppm.

### 4.3 Difracción de rayos X de monocristal

Las estructuras moleculares de los ligandos **2-stpy**, **4-stpy** y **4-qtpy** han sido autenticadas mediante difracción de rayos-X de monocristal. Los datos cristalográficos experimentales y una selección de las distancias y ángulos de enlace de los ligandos comparados con los cálculos obtenidos por DFT, están indicados en las tablas de la sección Anexos (**Tabla A.1** y **Tabla A.2**).

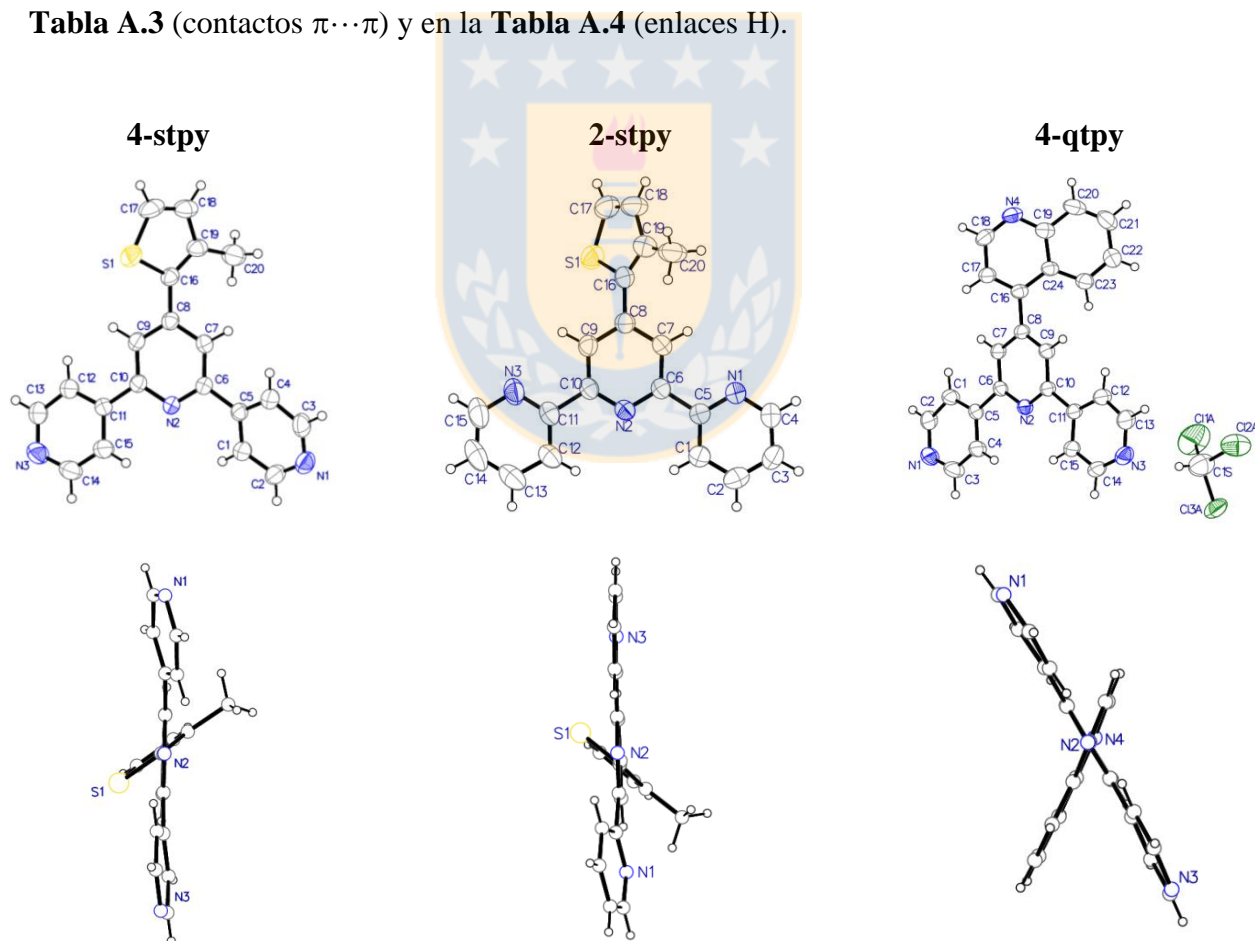
La **Figura 4.3** presenta los elipsoides térmicos para **2-stpy**, **4-stpy** y **4-qtpy**, mostrando el etiquetado de los átomos para esta discusión. Los tres ligandos cristalizan en un grupo espacial centrosimétrico:  $\text{P}2_1/\text{n}$  para **2-stpy**,  $\text{P}2_1/\text{c}$  para **4-stpy** y  $\text{P}-1$  para **4-qtpy** (este último contiene una molécula de solvente levemente desordenada como parte de su estructura).

La unidad de terpiridina no es completamente plana; los anillos de piridina exteriores que contienen los átomos N1 y N3, están desviados en relación al anillo central que contiene N2. La **Figura 4.3** (inferior) evidencia esta desviación mostrando una proyección de las estructuras miradas desde la línea de átomos N2-C8. Teniendo en cuenta los ángulos

interplanares entre los anillos de piridina que contienen los pares de átomos N1/N2 y N2/N3, es posible observar que la desviación más grande de la planaridad es para **4-stpy**. Los ángulos de desviación, en la secuencia **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy** son: 18.12(12)°, 15.04(9)° y 5.35(15)° para anillos (N2:N1) y 10.06(13)°, 0.55(10)° y 7.24(16)° para anillos (N2:N3).

Sin embargo, la distorsión principal reside en el ángulo diedro formado por el plano del sustituyente y el anillo de piridina central al que está unido, con un valor de: 51.85, 41.10 y 53.40° para **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy**, respectivamente.

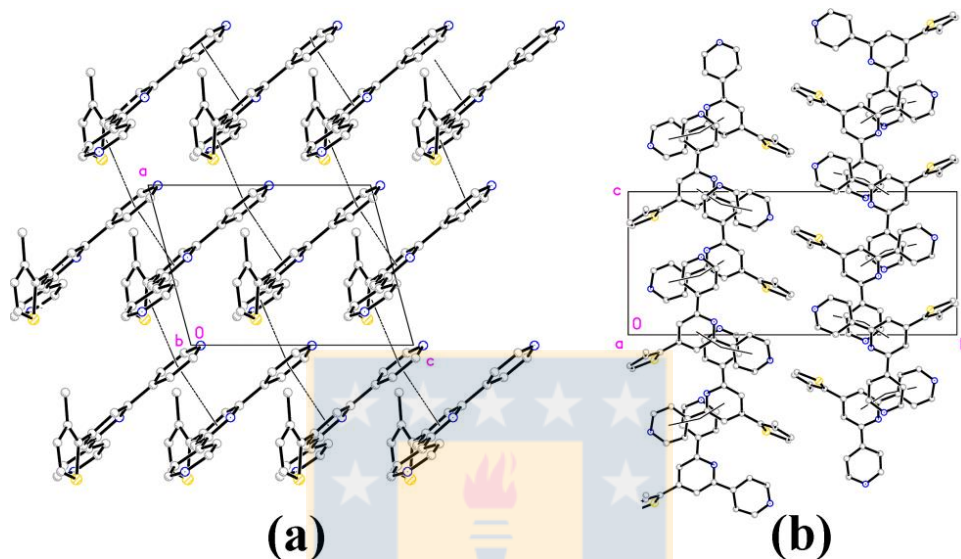
El aspecto estructural más interesante de estos ligandos es su estructura supramolecular, que envuelve interacciones débiles de tipo: aromáticas  $\pi \cdots \pi$  y/o enlace hidrógeno (**Tabla A.3** y **Tabla A.4**). Las interacciones no covalentes más significativas se presentan en la **Tabla A.3** (contactos  $\pi \cdots \pi$ ) y en la **Tabla A.4** (enlaces H).



**Figura 4.3** Estructura molecular de **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy**. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 60%. (superior). Proyección hecha en la línea N2-C8, para mostrar la desviación de la planaridad (inferior). Fuente: Elaboración propia.



En el ligando **4-stpy** las únicas interacciones relevantes son dos enlaces  $\pi\cdots\pi$  que involucran los anillos de piridina que contienen N1 en común (**Tabla A.3** y **Figura 4.3**). Estos contactos enlazan moléculas en estructuras 2D amplias paralelas a (010) (**Figura 4.4a**) con interacciones débiles entre ellas (**Figura 4.4b**).

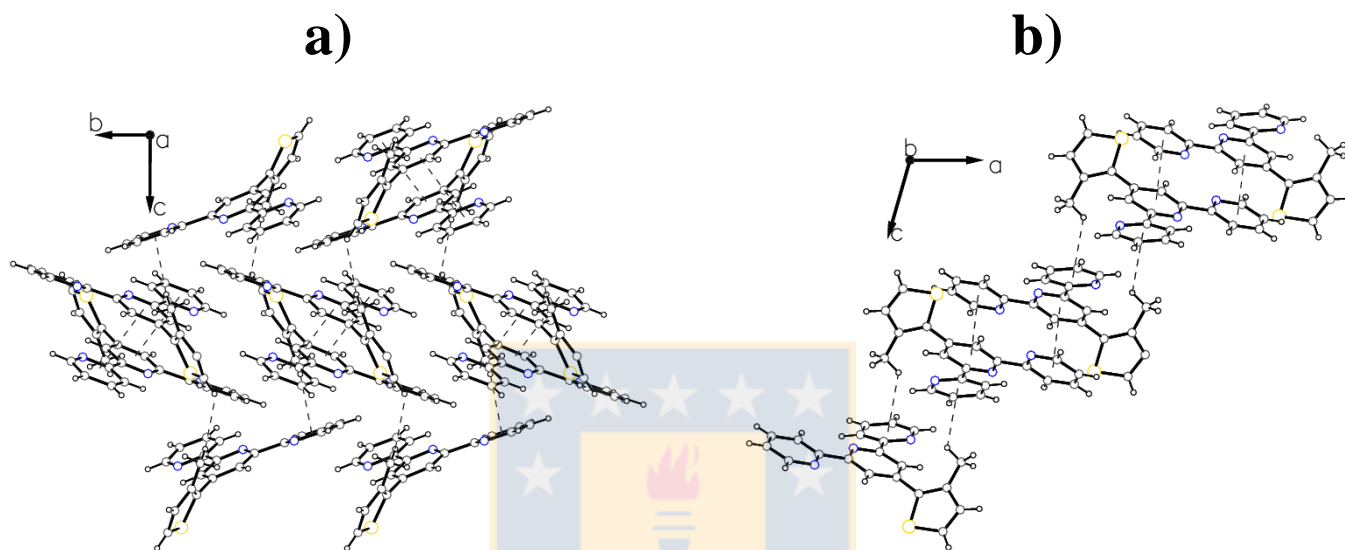


**Figura 4.4** Empaquetamiento cristalino de **4-stpy**. (a) Vista desde el plano  $\langle 010 \rangle$ , mostrando la estructura 2D construida por interacciones  $\pi\cdots\pi$ . (b) Vista en el plano  $\langle 100 \rangle$ , mostrando las interacciones entre ellos. Fuente: Elaboración propia.

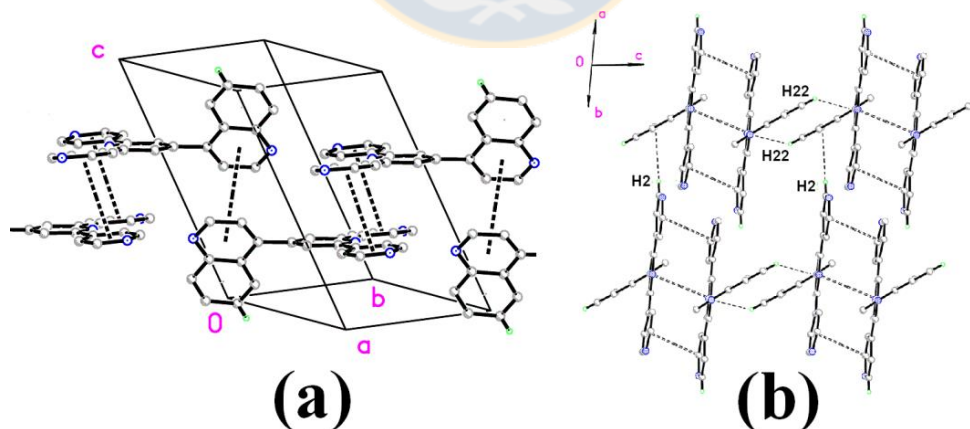
En **2-stpy** los anillos de piridina revelan una disposición *trans*, lo que minimiza las interacciones electrostáticas entre los pares solitarios de los nitrógenos y puede favorecer la formación de enlaces H-intramoleculares C-H $\cdots$ N.[90] (**Tabla A.4**). Existen dos tipos de interacciones intermoleculares relevantes (**Figura 4.5**). La primera es un enlace  $\pi\cdots\pi$  que involucra los anillos de piridina que contienen N2 y N3 formando dímeros a lo largo del eje b. (**Tabla A.3**, **Figura 4.5a**). Estas unidades diméricas están interconectadas a la vez por enlaces C-H $\cdots\pi$  (**Tabla A.4**), que implican al hidrógeno H20C y el anillo de piridina que contiene N1 formando una estructura 2D que se propaga en dirección (001) (casi vertical en la figura).

En el caso de **4-qtpy**, hay dos tipos de interacciones relevantes, cumpliendo un papel muy diferente cada uno (**Tabla A3** y **A4**). La primera interacción presenta dos contactos  $\pi\cdots\pi$  que unen moléculas paralelas al plano (110) (**Figura 4.6a**). Estas unidades 1D, a su

vez, están interconectadas en dos direcciones por los enlaces C-H  $\cdots$   $\pi$  descritos en la **Tabla A4** y mostrados en la **Figura 4.6b**. La interacción que implica H22 enlaza a las moléculas (saliendo del plano del papel) a lo largo del plano (001). La interacción que implica H2, en cambio (casi vertical en la figura), enlaza las subestructuras 2D antes formadas dejando una estructura supramolecular 3D.



**Figura 4.5** Empaquetamiento cristalino de **2-stpy**, **a)** a través de (100), mostrando la estructura 2D construida por interacciones  $\pi$ ... $\pi$  y C-H... $\pi$ . **b)** a través de (010) mostrando las interacciones entre ellos. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 4.6** Empaquetamiento cristalino de **4-qtpy**. **(a)** Proyectado en  $\langle -110 \rangle$ , mostrando interacción  $\pi$ ... $\pi$ . **(b)** Proyección de los dos tipos de enlaces C-H... $\pi$  que forman una estructura 3D. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de los empaquetamientos cristalinos revela que los enlaces de hidrógeno y/o las interacciones aromáticas involucradas en cada caso resultan determinantes en la organización molecular presente en el estado sólido.

La discusión estructural de estos ligandos son presentadas en detalle en las referencias [110] y [111].

#### 4.4 Termogravimetría

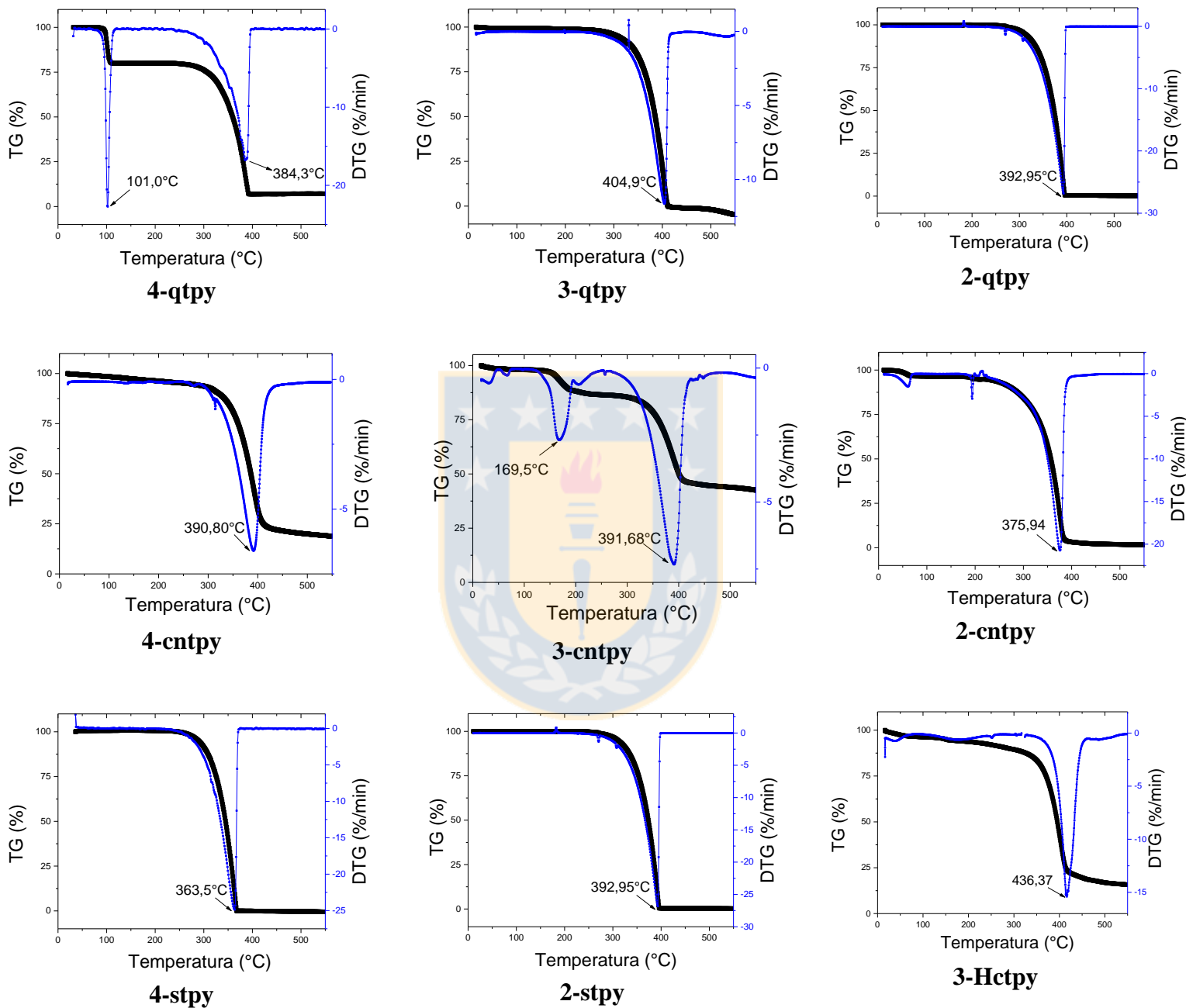
Para evidenciar la existencia de moléculas de solvente y la temperatura de descomposición de los ligandos, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en atmósfera de N<sub>2</sub> en el rango de 25 a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>. La **Figura 4.7** muestra las curvas de TGA y DTG para todos los ligandos terpiridina.

Se puede observar que **3-qtpy**, **2-qtpy**, **4-stpy** y **2-stpy** permanecen estables hasta aproximadamente los 300°C sin evidenciar ninguna pérdida de masa asociada a moléculas de agua, mientras que en las curvas de TG para **4-cntpy**, **2-cntpy** y **3-Hctpy** se detecta que desde temperatura ambiente hasta 300°C, existe una pérdida paulatina asociada a una molécula de agua en cada caso. Por otro lado, en las curvas TG y DTG de los ligandos **4-qtpy** y **3-cntpy**, se observa un pico a 100°C y 170°C, respectivamente, asociado a la pérdida de una molécula de solvente: CHCl<sub>3</sub> en **4-qtpy** (encontrado 20 %, calc 18%) y MeOH en **3-cntpy** (encontrado 10.6 %, calc 8.74%).

Posteriormente, todos los compuestos permanecen estables hasta ~300°C, sobre esta temperatura se observa que todos los ligandos exhiben una pérdida pronunciada de masa, que corresponde a la descomposición del compuesto orgánico, en orden decreciente para un mismo sustituyente. Este proceso de descomposición termina alrededor de: 405, 393 y 385°C para **3-qtpy**, **2-qtpy** y **4-qtpy**, respectivamente; 391°C para **3-cntpy** y **4-cntpy** y 376°C para **2-cntpy**; 393 y 364°C para **2-stpy** y **4-stpy**, respectivamente; y finalmente a 437°C para **3-Hctpy**.

Estos resultados demuestran que este tipo de ligandos posee una excelente estabilidad térmica, hasta aproximadamente 300°C, haciéndolos candidatos interesantes para la obtención de compuestos de coordinación que se obtienen por medio de síntesis

solvotermal (técnica sintética, cuyas temperaturas de trabajo generalmente están bajo los 160°C).



**Figura 4.7** Curvas TGA y DTG para ligandos terpiridina sustituidos. Fuente: Elaboración propia.

## 4.5 Espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia

Los espectros de absorción electrónica de los ligandos se registraron utilizando disoluciones de estos compuestos en DCM, excepto en **3-entpy** y **3-Hctpy** en los cuales se utilizó DMSO como solvente. La absorción UV-visible de estos compuestos obedece la ley Lambert-Beer en el rango de las concentraciones estudiadas ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>). Los espectros de absorción UV-vis en DCM son mostrados en la **Figura 4.8a**, los máximos de absorbancia y los coeficientes de absorción molar ( $\epsilon$ ) se indican en la **Tabla 4.3**. Todos los espectros muestran bandas de absorción bajo los 400 nm.

Los ligandos **4-entpy** y **2-entpy** muestran una banda de absorción bien definida aproximadamente a 262 nm con un hombro a 315 nm para **4-entpy** y 325 nm para **2-entpy**. Los ligandos con sustituyente **QI** muestran una banda de absorción ancha poco estructurada, con un hombro a 307 nm para **4-qtpy** y dos hombros a: 262 nm y 315 nm para **3-qtpy** y 287 nm y 315 nm para **2qtpy**.

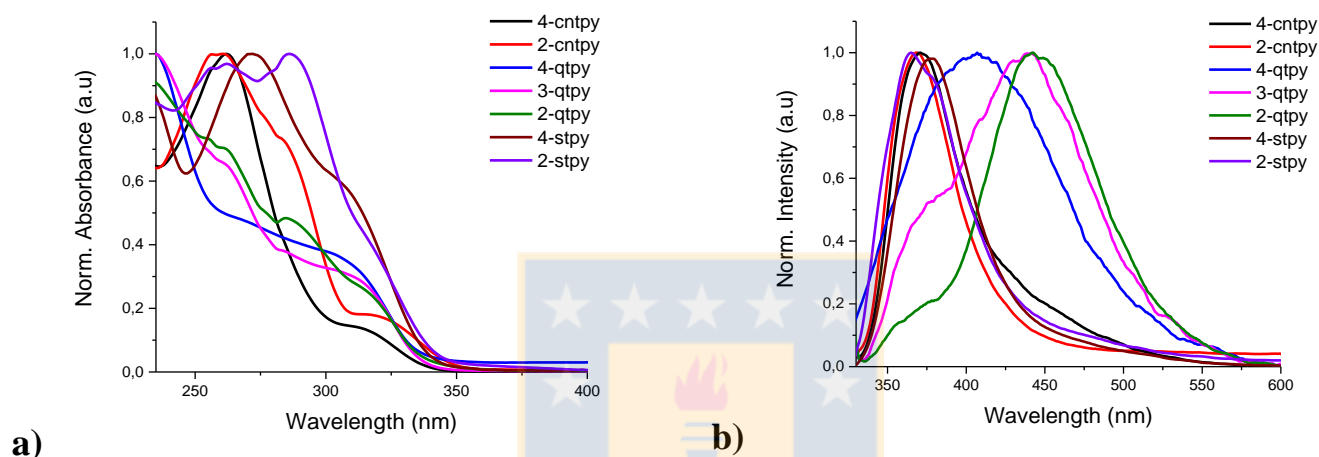
En el caso del ligando **4-stpy** se puede apreciar una banda bien definida centrada a 272 nm con un hombro a 307 nm, mientras que **2-stpy** muestra dos bandas de absorción anchas bien definidas con máximos a 264 nm y 292 nm.

Finalmente, para los ligandos **3-Hctpy** y **3-entpy** se utilizó DMSO como solvente, los espectros de emisión y los datos espectroscópicos son presentados en las **Figuras A.1** y **Tabla A.5**. En ambos casos, se observa una banda de absorción a 285 nm para **3-Hctpy** y 288 nm para **3-entpy**, con un hombro a 325 nm y 330 nm, respectivamente.

Es importante mencionar, que los máximos de absorbancia no muestran ningún cambio con la polaridad del disolvente. Por lo tanto, considerando estudios reportados en la literatura para ligandos terpiridina análogos, estas bandas de absorción pueden ser asignadas a transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  de sistemas conjugados. [89, 110]

Debido a que en estos ligandos las bandas de absorción  $\pi$ - $\pi^*$  de menor energía son muy similares (desplazadas menos de 25 nm), la sustitución de grupos dadores o sustractores de electrones relativamente débiles producen solo un pequeño efecto en los máximos de absorción.

Por otro lado, los espectros de emisión en disolución de DCM se muestran en la **Figura 4.8b** y **Tabla 4.3**. Es posible apreciar, que los ligandos **4-cntpy**, **2cntpy**, **4-stpy** y **2-stpy** bajo excitación a 307 nm, muestran bandas de emisión con máximos similares (alrededor de 370-380 nm), mientras que los ligandos **4-qtpy**, **3-qtpy** y **2-qtpy** exhiben bandas de emisión sobre los 400 nm. El desplazamiento de Stokes en las bandas de emisión puede ser explicado por una transición intramolecular  $\pi \rightarrow \pi^*$ .



**Figura 4.8** a) Espectro de absorción y b) emisión de ligandos terpiridina en DCM. Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 4.3** Propiedades ópticas de los ligandos terpiridina en DCM

Comp.	$\lambda_{max}^{Abs}(\text{nm})^a$	$\epsilon_{max}$ ( $10^3 \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\lambda_{max}^{Em}$ (nm) <sup>b</sup>	Stokes shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_g^{opt}$ (eV) <sup>c</sup>
<b>4-cntpy</b>	262, sh 315	38.20, 4.97	372	4864	4.08
<b>2-cntpy</b>	260, sh 325	26.36, 4.22	368	3595	3.98
<b>4-qtpy</b>	307	9.5	407	8003	3.73
<b>3-qtpy</b>	sh 263, sh 315	31.14, 12.73	438	8915	3.73
<b>2-qtpy</b>	sh 286, sh 315	12.28, 6.30	446	9325	3.79
<b>4-stpy</b>	272, sh 307	33.51, 18.60	378	6118	3.75
<b>2-stpy</b>	264, 292	26.82, 27.14	370	5546	4.08

<sup>a</sup> conc.  $1 \times 10^{-5}$  mol/L a R.T. <sup>b</sup> conc.  $1 \times 10^{-6}$  mol/L a R.T. Exc.: 307 nm para **4-cntpy**, **2-cntpy**, **4-qtpy**, **4-stpy** y **2-stpy**; 315 nm para **3-qtpy** y **2-qtpy** <sup>c</sup>Band gaps determinados desde el eje de absorbancia de los espectros de absorción normalizados. Fuente: Elaboración propia.

En los espectros de emisión (**Figura 4.8**) se observa que el cambio de sustituyente y de la posición del nitrógeno en la terpiridina, no producen mayores diferencias en los máximos de fluorescencia de los ligandos sustituidos con **Th** y **CN**. Por el contrario, se puede apreciar que al cambiar el sustituyente a **QI** (en **4-qtpy**, **3-qtpy** y **2-qtpy**), existe un desplazamiento batocrómico de la banda de emisión en comparación a los ligandos sustituidos con **Th** y **CN**.

Es importante mencionar además que, al pasar de **4-qtpy** a **2-qtpy**, el cambio en la posición del nitrógeno en la terpiridina también provoca diferencias en los máximos de emisión; sin embargo, en la serie de ligandos sustituidos con **Th** o **CN** no se observan mayores diferencias.

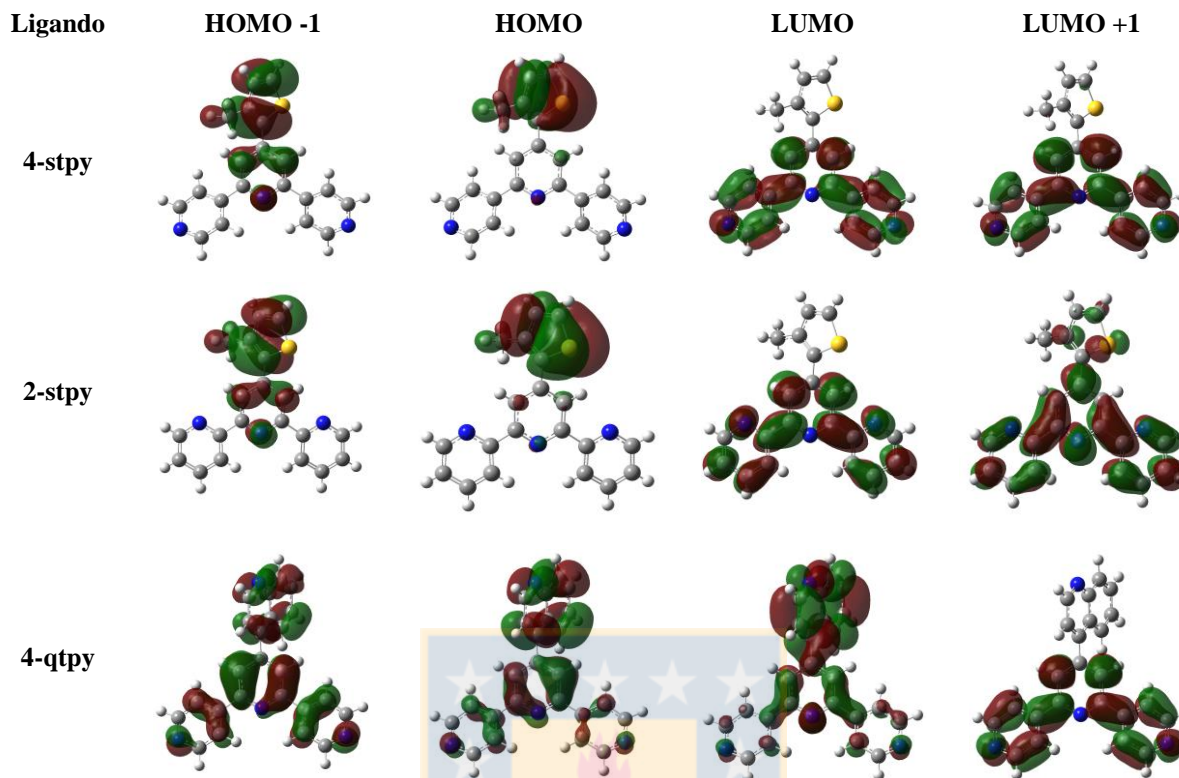
Se concluye entonces, que el cambio de sustituyente en la terpiridina y la posición del nitrógeno juegan un papel importante en las propiedades ópticas de estos ligandos.

#### 4.6 Química Computacional

Para conocer mejor la naturaleza de las transiciones electrónicas, los espectros de absorción UV-vis han sido calculados por medio de métodos computacionales TD-DFT (ver Capítulo 3) considerando la contribución de solvente. Las principales características de los espectros experimentales son satisfactoriamente reproducidas por los espectros calculados, graficados en **Anexos, Figura A.2**.

Por otra parte, la **Tabla A.2** muestra el acuerdo entre las geometrías optimizadas por DFT y las estructuras determinadas por difracción de rayos X de los ligandos **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy**. Los orbitales frontera de estos tres ligandos (HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1) calculados a partir de la geometría obtenida por DRX de monocristal, se ilustran en la **Figura 4.9**.



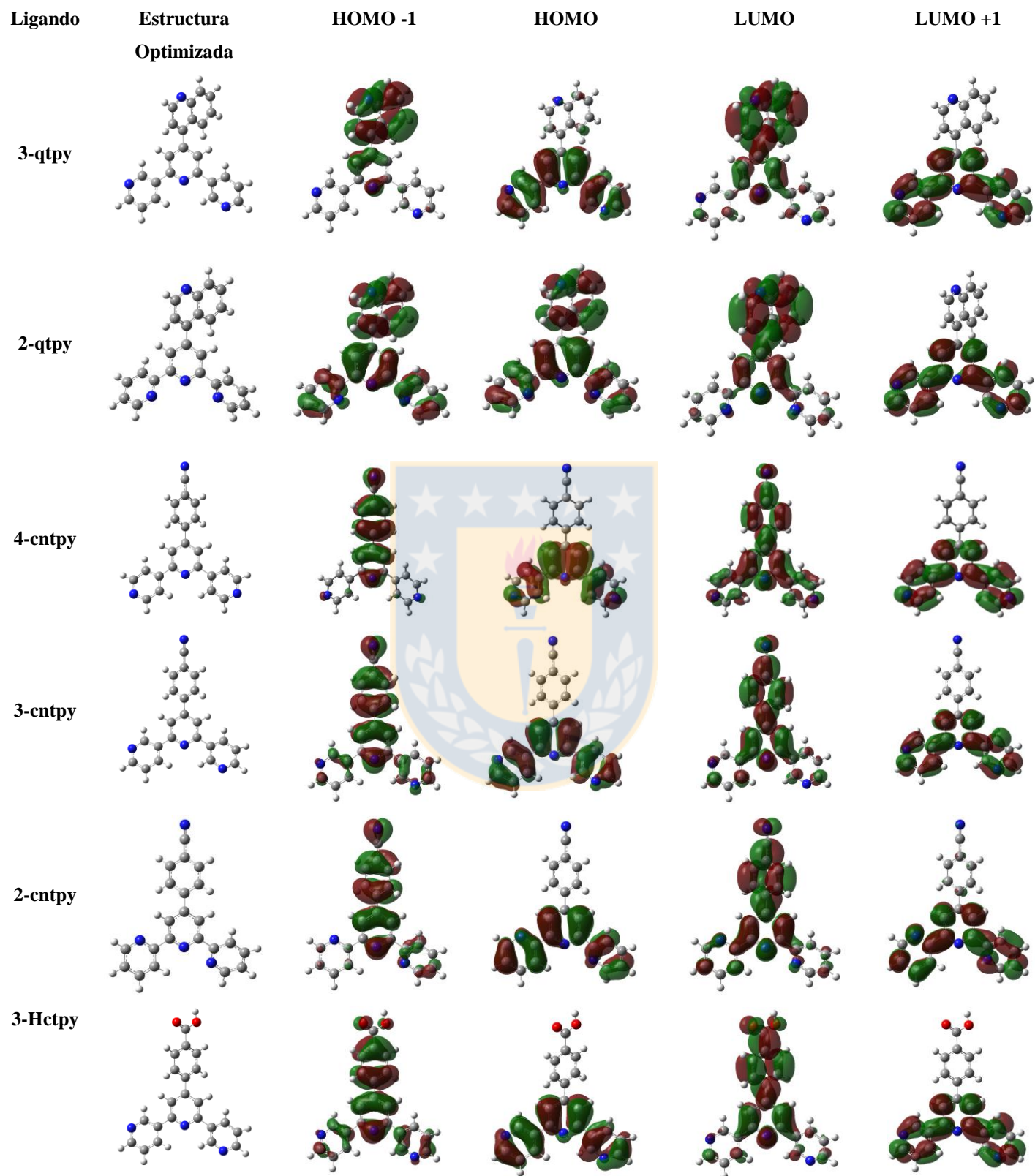


**Figura 4.9** Orbitales frontera HOMO y LUMO para **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy** obtenidos por B3LYP/6-31+G(d,p). Fuente: Elaboración propia.

Para los ligandos **3-qtpy**, **2-qtpy**, **4-cntpy**, **3-cntpy**, **2-cntpy** y **3-Hctpy**, las geometrías optimizadas por DFT, junto con los orbitales frontera (HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1) se ilustran en la **Figura 4.10**.

La concordancia entre los espectros experimentales y los espectros calculados permite realizar la asignación de las bandas de absorción mediante el análisis de las diferentes transiciones calculadas y sus orbitales implicados. La **Tabla 4.4** permite observar que todas las transiciones son dominadas por un fuerte carácter  $\pi-\pi^*$  y da información sobre las transferencias de carga intramolecular.





**Figura 4.10** Geometrías optimizadas y orbitales moleculares frontera HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 obtenidos por B3LYP/6-31+G(d,p). Fuente: Elaboración propia.

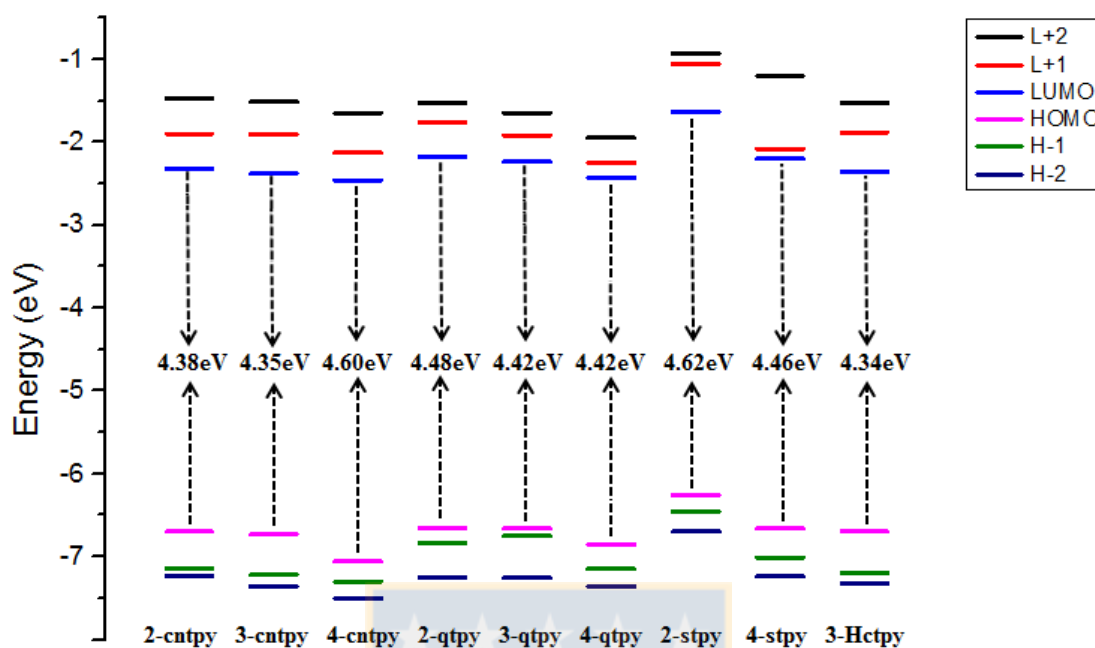
El diagrama de los niveles de energía para los orbitales moleculares (OM) seleccionados se presenta en la **Figura 4.11**. Las diferencias de energía HOMO-LUMO (band gaps,  $E_g^{\text{Calc}}$ ) están en el rango de 4.38 a 4.62 eV. El cambio de sustituyente y de la posición del nitrógeno en la terpiridina, tienen un efecto directo en las energías de los orbitales frontera. En la **Figura 4.9** se observa que en los ligandos **4-stpy** y **2-stpy** existe una participación significativa de los sustituyentes en el HOMO (denotado como  $\pi_{\text{Th}}$ ); mientras que en los LUMOs los electrones  $\pi$  están localizados solamente en la unidad **tpy** ( $\pi^*_{\text{tpy}}$ ).

En cambio, en la familia de los ligandos sustituidos con **QI**, se observa claramente que la densidad electrónica en HOMO se ve afectada al cambiar la posición del nitrógeno en la terpiridina. El HOMO puede ser denotado como: una mezcla de  $\pi_{\text{QI}}/\pi_{\text{tpy}}$  en **4-qtpy** y **2-qtpy** y como  $\pi_{\text{tpy}}$  en **3-qtpy**, en contraste a los LUMOs que, en los tres casos, están distribuidos sobre la molécula entera ( $\pi^*_{\text{tpy}}/\pi^*_{\text{QI}}$ ).

Por otro lado, en los ligandos **4-cntpy**, **3-cntpy**, **2-cntpy** y **3-Hctpy** (**Figura 4.10**), el cambio de sustituyente y de la posición de nitrógeno en la terpiridina no muestra cambios significativos en la distribución de la densidad electrónica de los orbitales frontera. Los electrones  $\pi$  en el HOMO están localizados solamente en la unidad **tpy** pudiendo ser denotado como  $\pi_{\text{tpy}}$ , mientras que el LUMO está deslocalizado en la molécula entera, es decir mezcla de ( $\pi^*_{\text{tpy}}/\pi^*_{\Delta r}$ ), dejando una alta movilidad electrónica.

Considerando el diagrama de OM, **Figura 4.11**, y comparando los ligandos que poseen la misma posición de nitrógeno en la terpiridina, se observa que los orbitales HOMO y LUMO del ligando con CN están más estabilizados; por ejemplo, al comparar **4-cntpy**, **4-qtpy** y **4-stpy**, es el primero el que tiene menor energía en ambos orbitales frontera.

Por otro lado, al hacer un comparación entre ligandos que poseen un mismo sustituyente (por ejemplo: **2-qtpy** v/s **3-qtpy** v/s **4-qtpy**), se observa que el cambio en la posición del nitrógeno en la terpiridina, estabiliza las energías del HOMO y LUMO al pasar de 2,2'-6',2"-terpiridina (**2-tpy**) a 4,2'-6',4"-terpiridina (**4-tpy**). De esta manera, se explica el desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción y emisión en **3-qtpy** y **2-qtpy**.



**Figura 4.11** Diagrama de niveles de energía representando los orbitales moleculares seleccionados (ocupados y desocupados) calculados por DFT. Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, tomando en cuenta las variaciones de energía de los orbitales frontera es posible explicar las sutiles diferencias en los máximos de absorción y emisión observados en los espectros experimentales.

**Tabla 4.4** Longitud de onda experimental ( $\lambda_{\text{exp}}$ ) y calculada ( $\lambda_{\text{calc}}$ ), fuerza del oscilador ( $f$ ) calculada y los orbitales implicados en las principales transiciones observadas en los espectros de absorción.

Comp	$\lambda_{\text{exp}}$ (nm)	$\lambda_{\text{calc}}$ (nm)	$f$	Orbitales implicados
4-cntpy	262	276	0.15	H-7 $\rightarrow$ L+1 (11%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (15%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (11%), HOMO $\rightarrow$ L+1 (45%)
	310	311	0.17	HOMO $\rightarrow$ LUMO (90%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (7%)
3-cntpy	288	283	0.78	H-1 $\rightarrow$ LUMO (23%), HOMO $\rightarrow$ L+1(62%), H-2 $\rightarrow$ LUMO (4%), H-2 $\rightarrow$ L+1(6%)
	330	327	0.16	HOMO $\rightarrow$ LUMO (95%)
2-cntpy	260	276	0.07	H-4 $\rightarrow$ LUMO (35%), H-4 $\rightarrow$ L+1(19%), H-1 $\rightarrow$ LUMO (15%)

	325	325	0.14	HOMO → LUMO (95%)
<b>4-qtpy</b>	307	308	0.03	H-1→LUMO (23%), HOMO→L+1 (72%)
		320	0.15	HOMO→LUMO (97%)
<b>3-qtpy</b>	315	263	0.31	H-4→L+1 (44%), H-3→L+1(11%), H-2→L+1 (7%), H-1 →L+3 (7%)
		320	0.16	HOMO→LUMO (87%), H-1→LUMO (8%)
<b>2-qtpy</b>	315	263	0.16	H-1→L+1(55%), HOMO→L+2(23%), H-7→L+1 (5%), H-6→L+1 (2%)
		286	0.15	H-1→LUMO (91%),HOMO→L+1(3%)
		314	0.19	HOMO→LUMO (95%)
<b>4-stpy</b>	307	272	0.25	H-2→L+1 (31%), H-1→L+1 (45%), H-7→L+1 9%), H-3→L+1 (4%)
		291	0.32	H-1→LUMO (81%), H-7→LUMO (3%), H-2→L+1 (2%), HOMO→L+1 (8%)
		320	0.33	HOMO→LUMO (91%), HOMO→L+1 (6%)
<b>2-stpy</b>	292	262	0.18	H-4→LUMO (12%), H-1→L+2 (61%), HOMO→L+2 (8%)
		299	0.18	HOMO→LUMO (36%), HOMO→L+1 (60%)
		311	0.008	H-1→L+1 (10%), HOMO→LUMO (53%), HOMO→L+1 (26%)
<b>3-Hctpy</b>	325	285	0.91	H-1→LUMO (38%), HOMO→L+1 (52%), H-2→L+1 (5%)
		326	0.15	HOMO→LUMO (95%)

Fuente: Elaboración propia.

## CAPÍTULO 5. POLÍMEROS UNIDIMENSIONALES DE Cu(II), Co(II) Y Zn(II). (1)-(9)

### 5.1 Introducción

Como se ha mencionado anteriormente, la diferente disposición espacial de los átomos dadores de nitrógeno en ligandos **tpy** proporciona una asombrosa diversidad de posibles modos de coordinación.[41, 42] La versatilidad de esta familia de ligandos la hace muy atractiva para generar redes complejas, de diferentes dimensiones y que pueden conducir a propiedades físicas interesantes como la luminiscencia[61, 112-114] o el magnetismo cooperativo. [44, 73, 115, 116]

Siguiendo nuestro enfoque de interés, algunos de los ligandos **tpy** divergentes, **4-tpy** y **3-tpy**, presentados en el “Capítulo 4”, fueron utilizados como agentes complejantes, centrándose principalmente en la química de coordinación del cobre(II) y cobalto(II). En este capítulo se describe la síntesis y caracterización de nueve polímeros de coordinación 1D formados por ligandos terpiridina y diferentes iones metálicos, de los cuales: cuatro compuestos son de cobre (II) **(1)-(4)**, cuatro de cobalto (II) **(5)-(8)** y uno de Zn(II) **(9)**. Los ligandos utilizados para la obtención de los compuestos de cobre(II) fueron: **4-stpy**, **4-qtpy**, **3-qtpy** y **4-cntpy**, la reacción de estos ligandos con  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$  da lugar a los polímeros de coordinación  $\text{Cu}(\mathbf{4\text{-stpy}})(\text{hfacac})_2$  **(1)**,  $\text{Cu}(\mathbf{4\text{-qtpy}})(\text{hfacac})_2$  **(2)**,  $\text{Cu}(\mathbf{3\text{-qtpy}})(\text{hfacac})_2$  **(3)** y  $\text{Cu}(\mathbf{4\text{-cntpy}})(\text{hfacac})_2$  **(4)**. Los ligandos utilizados en los compuestos de cobalto(II) fueron: **3-qtpy**, **4-cntpy**, **3-cntpy** y **4-stpy**, cada uno de estos ligandos se hizo reaccionar con distintos complejos de cobalto ( $\text{Co}(\text{hfacac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{acac})_2$  o  $\text{Co}(2\text{-TTA})_2$ ) dando lugar a los polímeros de coordinación  $\text{Co}(\mathbf{3\text{-qtpy}})(\text{hfacac})_2$  **(5)**,  $\text{Co}(\mathbf{4\text{-cntpy}})(\text{acac})_2$  **(6)**,  $\text{Co}(\mathbf{3\text{-cntpy}})(\text{acac})_2$  **(7)** y  $\text{Cu}(\mathbf{4\text{-stpy}})(\text{acac})_2$  **(8)**. Finalmente, el compuesto **(9)** fue obtenido de la reacción de **4-stpy** con  $\text{Zn}(2\text{-TTA})_2$ .

### 5.2 Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de los complejos **(1)-(9)** registrados en estado sólido, se muestran en la sección **Anexos**. En todos los casos, las bandas observadas en la región de 3200-3000

$\text{cm}^{-1}$  fueron atribuidas a modos de estiramiento de la vibración  $\nu\text{CH}$  de los anillos aromáticos.

Para los compuestos **(1)**, **(6)**, **(7)**, **(8)** y **(9)** fueron observadas dos bandas débiles de estiramiento atribuidas a las vibraciones  $\nu\text{CH}$  alifáticas de los grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ) de los ligandos precursores; en los compuestos **(1)**, **(8)** y **(9)** estas bandas se observan alrededor de:  $2931$  y  $2868 \text{ cm}^{-1}$  (metilo del ligando **4-stpy**) y en los compuestos **(6)** y **(7)** a  $2950$  y  $2915 \text{ cm}^{-1}$  (metilos del ligando *acac*).

Para los compuestos **(4)**, **(6)** y **(7)**, que contienen al ligando **4-cntpy**, una banda de estiramiento alrededor de  $2227 \text{ cm}^{-1}$  fue observada debido a la vibración  $\nu\text{CN}$  del grupo nitrilo ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) presente en este ligando.

Todos los espectros exhiben bandas en la región de  $1600\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia de los enlaces  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$  y  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  en los ligandos terpiridina, *hfacac* y *acac*, contenidos en cada compuesto.[117]

Además, una serie de bandas de estiramiento intensas en la región de  $1300\text{-}1100 \text{ cm}^{-1}$ , fueron asignadas a la vibración de los enlaces C-F del grupo  $-\text{CF}_3$  de los ligandos  $\beta$ -dicetona presentes en los compuestos **(1)**-**(5)** y **(8)**-**(9)**. [118, 119]

La atribución de las principales bandas de absorción ha sido realizada basándose en los sistemas precursores, ligandos terpiridina,  $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{hfacac})_2$ ,  $\text{Co}(2\text{-TTA})_2$  y  $\text{Zn}(2\text{-TTA})_2$

Esta información es consistente con la estructura cristalina determinada por difracción de rayos X (descrita en **Sección. 5.3.1** más adelante).

## 5.3 Difracción de Rayos X de Monocristal y Polvo

### 5.3.1 Difracción de Rayos-X de monocristal

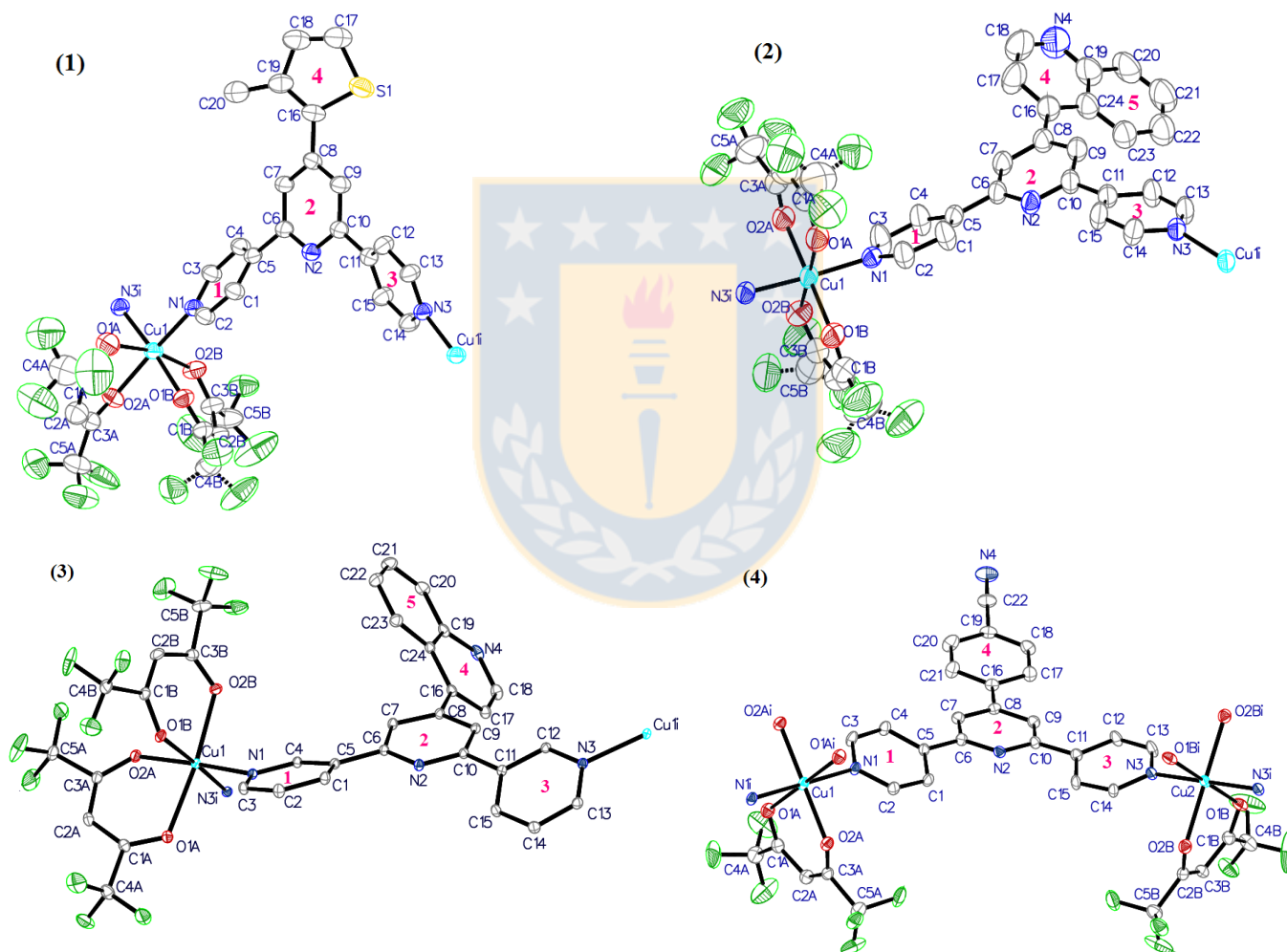
Las estructuras cristalinas y moleculares de los complejos **(1)**-**(7)** y **(9)** han sido obtenidas a través de difracción de rayos-X de monocristal. La información relevante sobre los datos cristalográficos y experimentales obtenidos para cada compuesto se presenta en la **sección Anexos**.

Los diagramas estructurales de los compuestos de Cobre (II): **(1)**-**(4)** se muestran en la **Figura 5.1** y los compuestos de Co(II): **(5)**-**(7)** y de Zn(II): **(9)** se muestran en la **Figura 5.2**

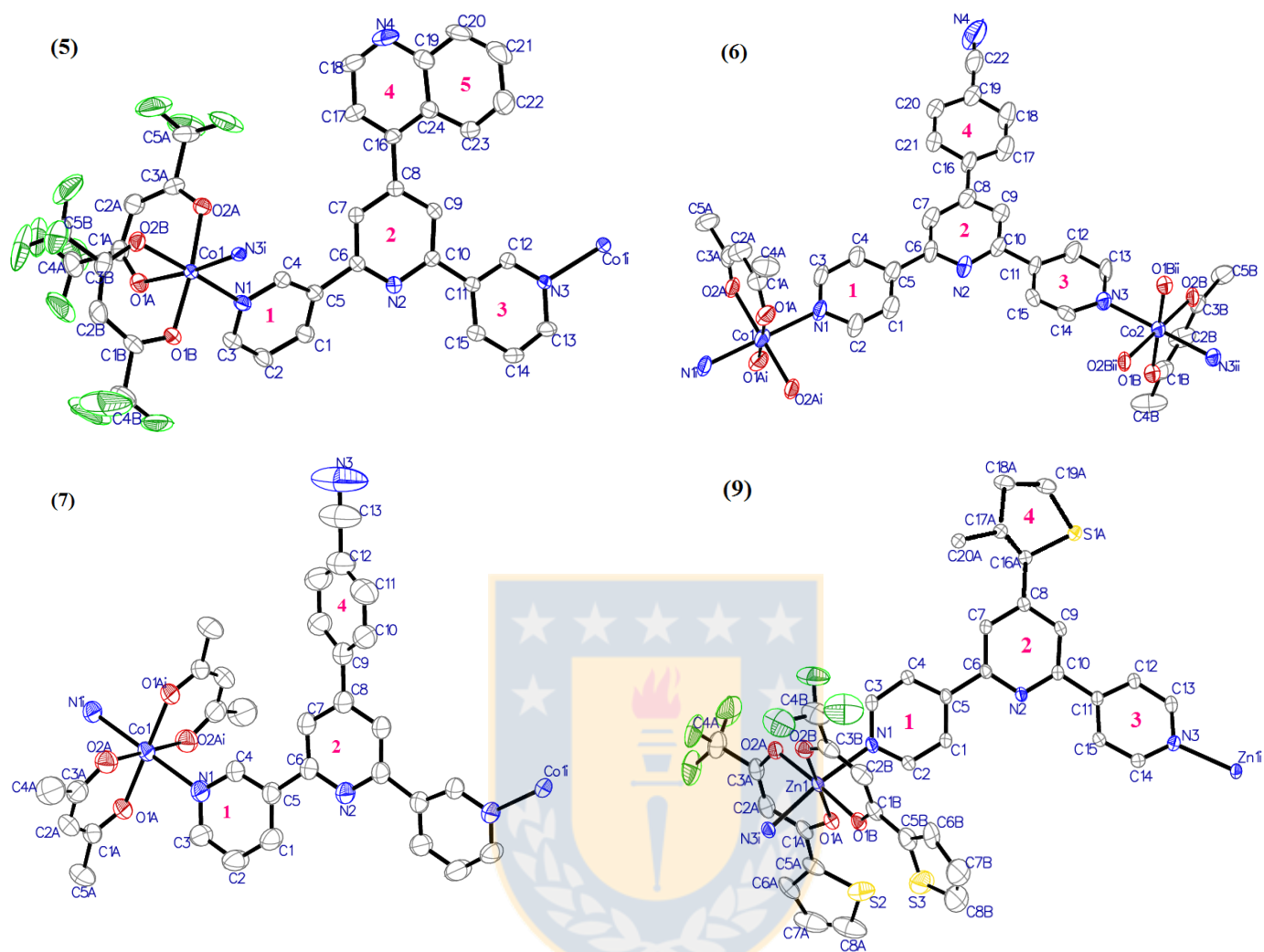


La formulación general de las estructuras (sin considerar el solvente) es similar en todos los casos y corresponde a una unidad de complejo  $\beta$ (dicetona) ( $\text{Cu}(\text{hfacac})_2$ ,  $\text{Co}(\text{hfacac})_2$ ,  $\text{Co}(2\text{-TTA})_2$  y  $\text{Zn}(2\text{-TTA})_2$ ) unida al ligando terpiridina correspondiente.

Sólo existe una de estas fórmulas en cada unidad asimétrica ( $z' = 1$ ). Sin embargo, mientras existe un solo catión metálico en los compuestos (1), (2), (3), (5), (7) y (9), en los compuestos (4) y (6) hay dos átomos metálicos en la unidad asimétrica, los cuales son independientes y se disponen en centros de inversión.



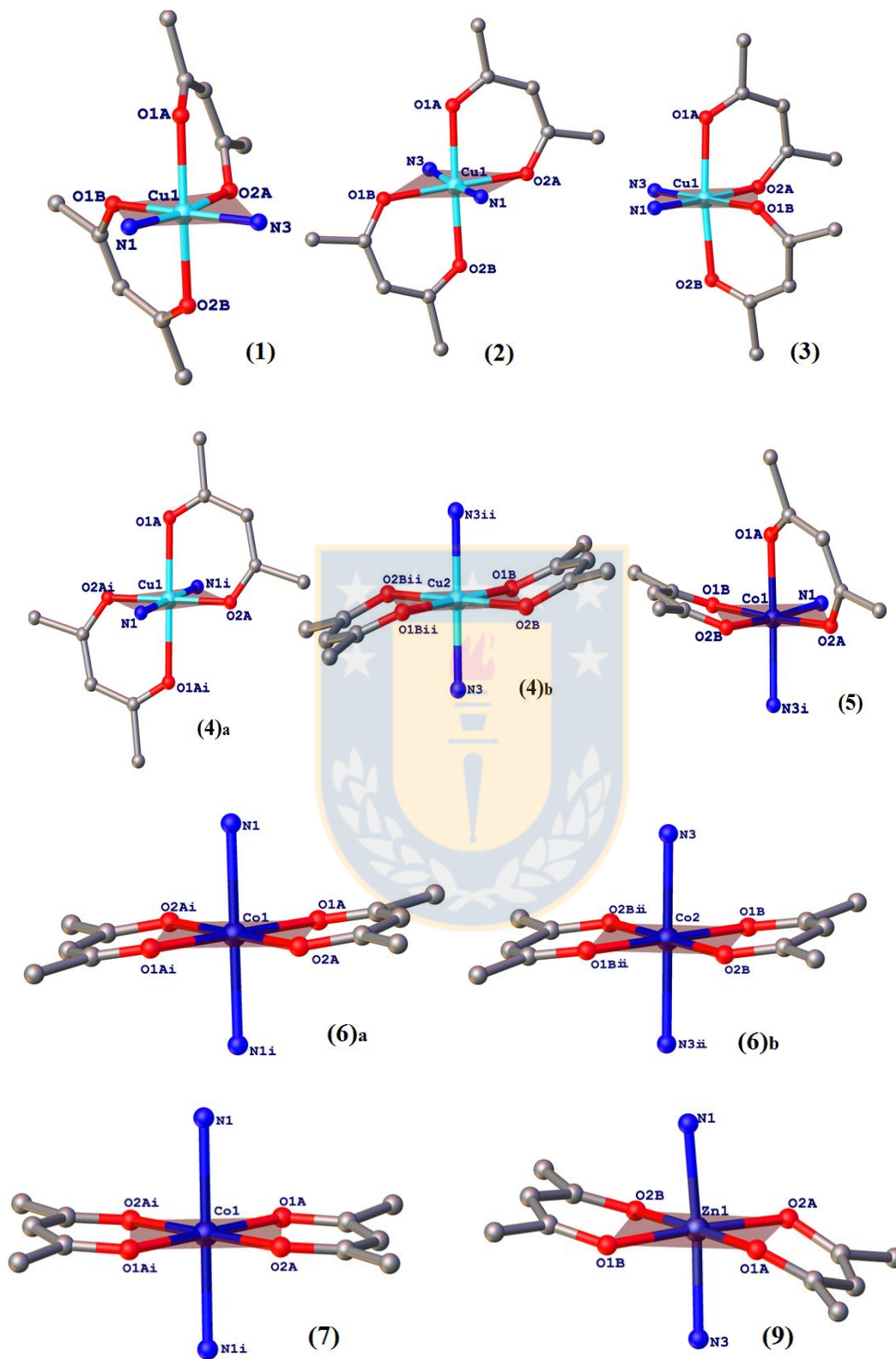
**Figura 5.1** Estructura molecular de compuestos (1)-(4), mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50%. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 5.2** Estructura molecular de compuestos (5)-(7) y (9) mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50%. Fuente: Elaboración propia.

Las ocho esferas de coordinación son bastante similares, teniendo dos unidades de ligando  $\beta$ -dicetona coordinando a los cationes metálicos, mientras que las bases nitrogenadas actúan como ligandos  $\mu_2$ -bidentados para formar cadenas onduladas de diferentes formas. La forma en que los ligandos terpiridina se unen al catión es diferente, siendo *cis* en (1), (3) y (5) y *trans* en (2), (4), (6), (7) y (9). La **Figura 5.3** muestra las diferentes esferas de coordinación para los compuestos (1)-(7) y (9).





**Figura 5.3** Esferas de coordinación para compuestos (1)-(7) y (9), mostrando el efecto de “contracción” de Jahn-Teller para la estructura (4). Fuente: Elaboración propia.

En los compuestos **(1)**, **(2)** y **(3)**, los átomos O2A, O1B, N1 y N3' ocupan los sitios ecuatoriales de un entorno de cobre octaédrico distorsionado. Los átomos O1A y O2B, ocupan las posiciones apicales ligeramente alargadas, mostrando una usual distorsión de Jahn-Teller en el enlace Cu-O<sub>axial</sub>, siendo en promedio, más largo en un 11.46%, 7.94% y 11.33% para los compuestos **(1)**, **(2)** y **(3)**, respectivamente, en relación a la distancia Cu-X<sub>ecuatorial</sub>.

En el compuesto **(4)**, los poliedros CuO<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (simétricos por inversión) son ligeramente diferentes: el entorno de Cu1 (**4a** en la **Figura 5.3**) es un octaedro con O2A, N1, O2A', N1' definiendo la base y O1A, O1A' ocupando las posiciones apicales ligeramente alargadas. Alrededor de Cu2, la situación es diferente, el plano ecuatorial "aparente" (véase la discusión más adelante) está determinado por los cuatro átomos oxígenos del *hfacac* con distancias similares al catión, mientras que los dos nitrógenos se encuentran a distancias ligeramente más cortas (**4b** en la **Figura 5.3**). Para ambos poliedros, y debido a restricciones de simetría, los planos basales son perfectamente planos y contienen el catión.

Es importante mencionar que con estas distancias, el octaedro de Cu2 (**4b** en la **Figura 5.3**) posee una "contracción" de Jahn Teller, con un eje N-Cu-N (más corto) diferenciándose de los dos O-Cu-O (más largos y similares entre sí). Esto constituiría un caso bastante infrecuente en el que la degeneración del estado fundamental del Cu(II) se rompería mediante una contracción en el eje z (en lugar de la expansión z usual) que conduce a distancias apicales ( $d_{ap}$ ) más cortas que las ecuatoriales ( $d_{eq}$ ). De hecho, una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (CSD versión 5.36) de poliedros CuX<sub>6</sub> (X: O, N) reveló 5514 casos con  $d_{ap} > d_{eq}$ , y sólo 295 con  $d_{ap} < d_{eq}$ .

Sin embargo, la existencia real de tales poliedros de Jahn-Teller que poseen una "contracción" ha sido cuestionada por razones teóricas; por ejemplo en Halcrow (2003) [120], donde se afirma que con mucha frecuencia estas situaciones son sólo debidos al desorden no revelado en las coordinaciones "ecuatoriales", lo que conduce a distancias engañosas y, en consecuencia a una falsa estimación de la geometría real. Este hecho sólo se puede revelar con un análisis detallado de los factores de desplazamiento

anisotrópico,[121][122] que involucran el valor Cu-X  $\Delta_{msda}$  (X: N, O), ( $msda$  : en inglés “mean-square displacement amplitudes”). El parámetro  $msda$  se refiere a la amplitud de la vibración de los elipsoides térmicos de un átomo a lo largo de cada uno de los enlaces en los que participa, en este caso, de los átomos coordinados Cu-X; por lo tanto  $\Delta_{msda} = msda(X)-msda(Cu)$ .

Este análisis puede llevarse a cabo rápidamente a partir de los archivos “output” cristalográficos, cuando los átomos de interés se han refinado anisotrópicamente, utilizando programas de análisis cristalográfico como PLATON. [123]

En una situación "normal", estos valores  $\Delta_{msda}$  deben ser pequeños. Un criterio usual para definir el valor de  $\Delta_{msda}$  como "anormal" es marcar como tales los valores que cumplen la condición  $\Delta/\sigma(\Delta) > 5$ . La **Tabla 5.1** presenta los valores relevantes para el entorno alrededor de Cu1 y Cu2 en la estructura del compuesto (4). Resulta evidente que, al menos con los criterios antes mencionados, no hay motivo para objetar las distancias de coordinación en el octaedro con "elongación" Jahn-Teller alrededor de Cu1, mientras que las distancias de Cu-O alrededor de Cu2 son consideradas altamente sospechosas, con valores  $\Delta/\sigma(\Delta) > 10$  y arrojando una duda razonable sobre la geometría real de este entorno, pudiendo ser considerado como octaedro con "contracción" Jahn-Teller.

Sin embargo, un caso bastante similar al presentado aquí ha sido analizado por Halcrow (2003) [120] donde un refinamiento de la estructura a  $T = 30$  K permitió "congelar" el desorden dinámico y así resolver las distancias "pseudo ecuatoriales", aparentemente iguales, en una más larga y otra más corta, para un par Cu-X en el plano ecuatorial, siendo así redefinido y llevando a un esquema alargado de Jahn-Teller.

Dada la analogía en la geometría y condiciones de medida entre el caso de Halcrow y la presentada aquí, y de acuerdo a la imposibilidad de realizar un análisis similar a  $T = 30$ K, sólo podemos afirmar que existe una duda razonable sobre la geometría real alrededor de Cu2, dada por los experimentos de difracción a  $T= 150$  K.

**Tabla 5.1** Análisis *msda* para la esfera de coordinación del Cu(II) en el compuesto **(4)**.

Enlace	$d_{(Cu-X)}$ (Å)	$\Delta(msda)$ (Å <sup>2</sup> )	$\Delta/\sigma(\Delta)$	Sqrt( $\Delta$ ) (Å)
Cu1-O1A	2.268(3)	0.0082(18)	4.55	0.0906
Cu1-O2A	2.011(3)	0.0052(16)	3.25	0.0721
Cu1-N1	2.034(3)	0.0009(17)	0.53	0.0300
Cu2-O1B	2.129(3)	0.0229(18)#	12.72	0.1513
Cu2-O2B	2.135(3)	0.0190(17)#	11.18	0.1378
Cu2-N3	2.010(3)	0.0020(17)	1.18	0.0447

Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, en el compuesto **(5)**, la esfera de coordinación está formada por los átomos O2A, O1B, O2B y N1 que ocupan los sitios ecuatoriales de un entorno de cobalto octaédrico y los átomos O1A y N3' que ocupan las posiciones apicales. No se observa una diferencia significativa entre las distancias de enlace  $Co-X_{axial}$  y  $Co-X_{ecuatorial}$ , indicando que el que el ion de cobalto está en una configuración  $d^7$  de alto espín.

En el compuesto **(6)** existen dos poliedros de  $CoO_4N_2$  (simétricos por inversión), que poseen entornos muy similares en los centros de cobalto (Co1 y Co2) (**6a** y **6b** en la **Figura 5.3**); ambos son octaedros con átomos de O1, O2, O1' y O2' definiendo el plano ecuatorial y N, N' ocupando las posiciones apicales ligeramente alargadas. Se observa que el enlace  $Co-N_{axial}$ , es en promedio, más largo en 5.85% en Co1 y 7.5% en Co2, en relación a sus respectivas distancias  $Co-X_{ecuatorial}$ .

En los compuestos **(7)** y **(9)**, los centros de Co(II) y Zn(II), respectivamente, poseen entornos muy similares; en ambos compuestos los átomos oxígeno ocupan los sitios ecuatoriales y los átomos de nitrógeno las posiciones apicales. En **(7)**, el poliedro  $CoO_4N_2$  es simétrico por inversión con distancias de enlace  $Co-N_{axial}$  más largas en 8.99% en relación a las distancias  $Co-X_{ecuatorial}$ , mientras que en **(9)** las distancias axiales son más largas en un 2.95% en relación a las distancias ecuatoriales.

Por otro lado, los aniones *hfacac*, *acac* y *2-TTA*, son similares en todos los compuestos, tanto en sus distancias de enlace como en su modo de coordinación  $\kappa 2 O,O'$ , aunque en el caso de las estructuras **(1)** y **(2)** existe un desorden en los grupos  $CF_3$ . Sin embargo, existen algunas diferencias en la forma en que los aniones se aproximan al catión, en particular su "slanting angle", o "ángulo de inclinación", con que el ligando se aproxima al centro metálico y que puede medirse por el ángulo diedro formado entre dos planos: el primero es el plano medio O-M-O y el segundo es el plano medio del ligando  $\beta$ -dicetona. Los correspondientes valores del ángulo de inclinación son: 18.1°, 22.8° en **(1)**, 3.9°, 9.0° en **(2)**, 18.9°, 17.8° en **(3)**, 14.2°, 23.0° en **(4)**, 16.1°, 15.6° en **(5)**, 9.9°, 9.1° en **(6)**, 15.4° en **(7)** y 17.7°, 28.5° en **(9)**. Estos valores no presentan ninguna correlación clara entre el "ángulo de inclinación" y la coordinación *cis* o *trans* del ligando terpiridina, por lo tanto estas diferencias no parecen ser el resultado del impedimento estérico local en la esfera de coordinación y el modo de coordinación puede ser resultado de los requerimientos del empaquetamiento.

Este mismo motivo puede ser la causa por la cual todos los ligandos (**4-stpy** en **(1)** y **(9)**, **4-qtpy** en **(2)**, **3-qtpy** en **(3)** y **(5)**, **4-cntpy** en **(4)** y **(6)**, **3-cntpy** en **(7)**) parecen significativamente deformados, desviándose en gran medida de la planaridad. Esto se refleja en los valores presentados en la **Tabla 5.2**. La tabla muestra los ángulos interplanares entre el anillo de piridina central (2) vs los anillos de piridina externos (1 y 3) y sustituyente (4). (Los códigos de anillos de piridina se definen en las **Figuras 5.1** y **5.2**).

**Tabla 5.2** Ángulos de torsión (°) en los ligandos **tpy** para los compuestos **(1)-(7)** y **(9)**

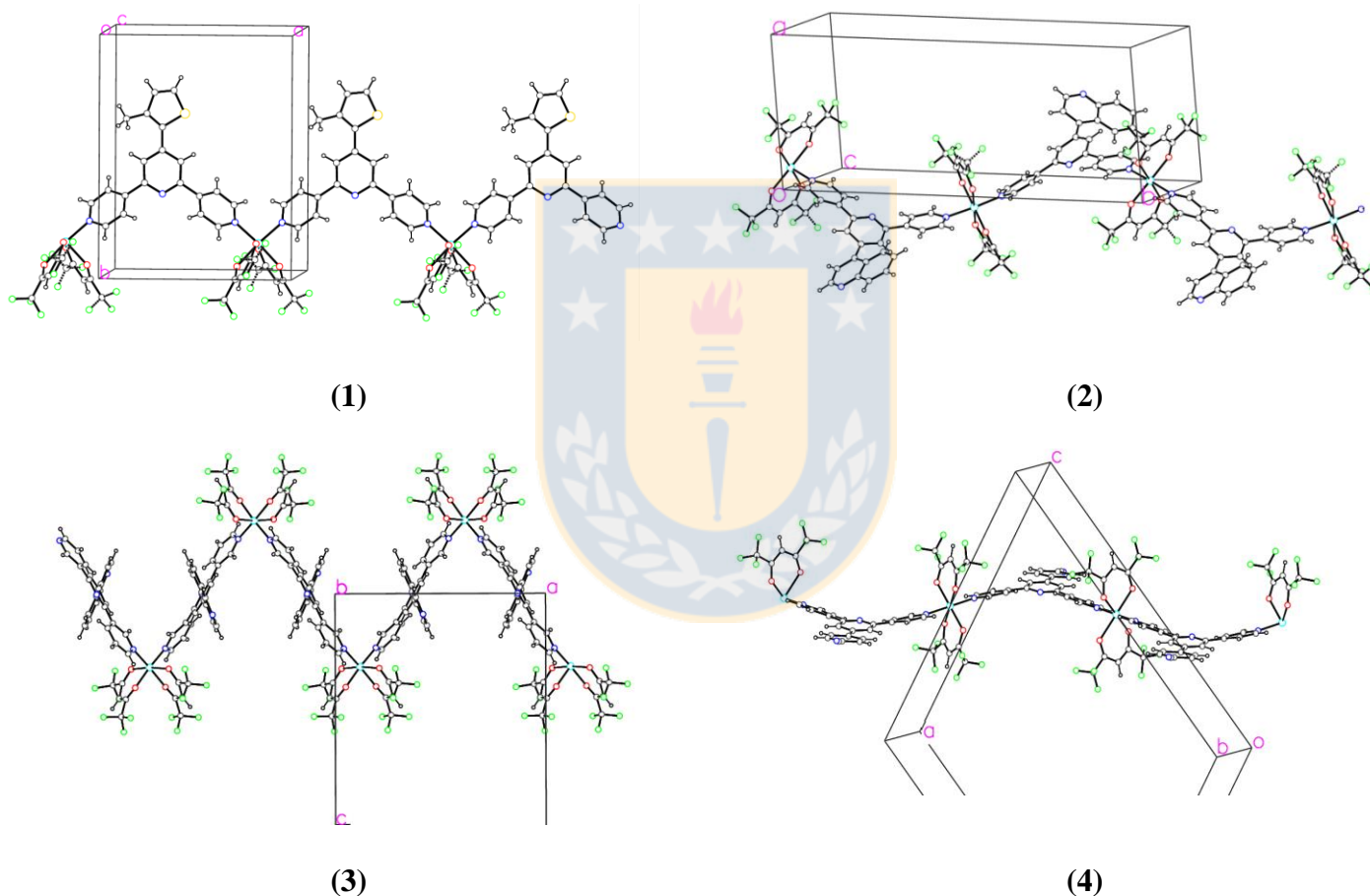
	(1) (4-stpy)	(2) (4-qtpy)	(3) (3-qtpy)	(4) (4-cntpy)	(5) (3-qtpy)	(6) (4-cntpy)	(7) (3-cntpy)	(9) (4-stpy)
<b>Planos (a)-(b)</b>	<b>Ángulo entre planos (°)</b>							
<b>2-1</b>	41.1(2)	18.9(3)	16.58(14)	19.1(2)	23.9(17)	8.6(3)	12.67(6)	8.33(10)
<b>2-3</b>	33.8(2)	26.0(3)	25.68(15)	16.3(2)	18.36(17)	8.9(3)	12.67(6)	26.71(9)
<b>2-4</b>	28.2(3)	42.5(3)	50.72(15)	7.74(18)	50.94(19)	16.5(3)	35.84(6)	12.40(3)
<b>2-5</b>	n.a	43.3(3)	51.40(17)	n.a	50.9 (2)	n.a	n.a	n.a

Para códigos de anillos, ver **Figuras 5.1** y **5.2**. Fuente: Elaboración propia.

La coplanaridad de los anillos de piridina, está directamente relacionada con la interacción magnética tal como se describe más adelante en la sección 5.6.

En cuanto a los modos de coordinación, los ligandos terpiridina actúan en todos los casos como ligandos puente  $\mu_2\kappa^2-N,N'$ , uniéndose al catión en un modo *cis* en las estructuras (1), (3) y (5) mientras que en (2), (4), (6), (7) y (9), coordinan en forma *trans*.

Todas las estructuras se definen mediante cadenas onduladas (**Figuras 5.4 y 5.5**) que se propagan a lo largo de: [100] en (1), (3) y (5), en [010] en (2), en [101] en (4) y (7), y en [011] en (6) y (9).

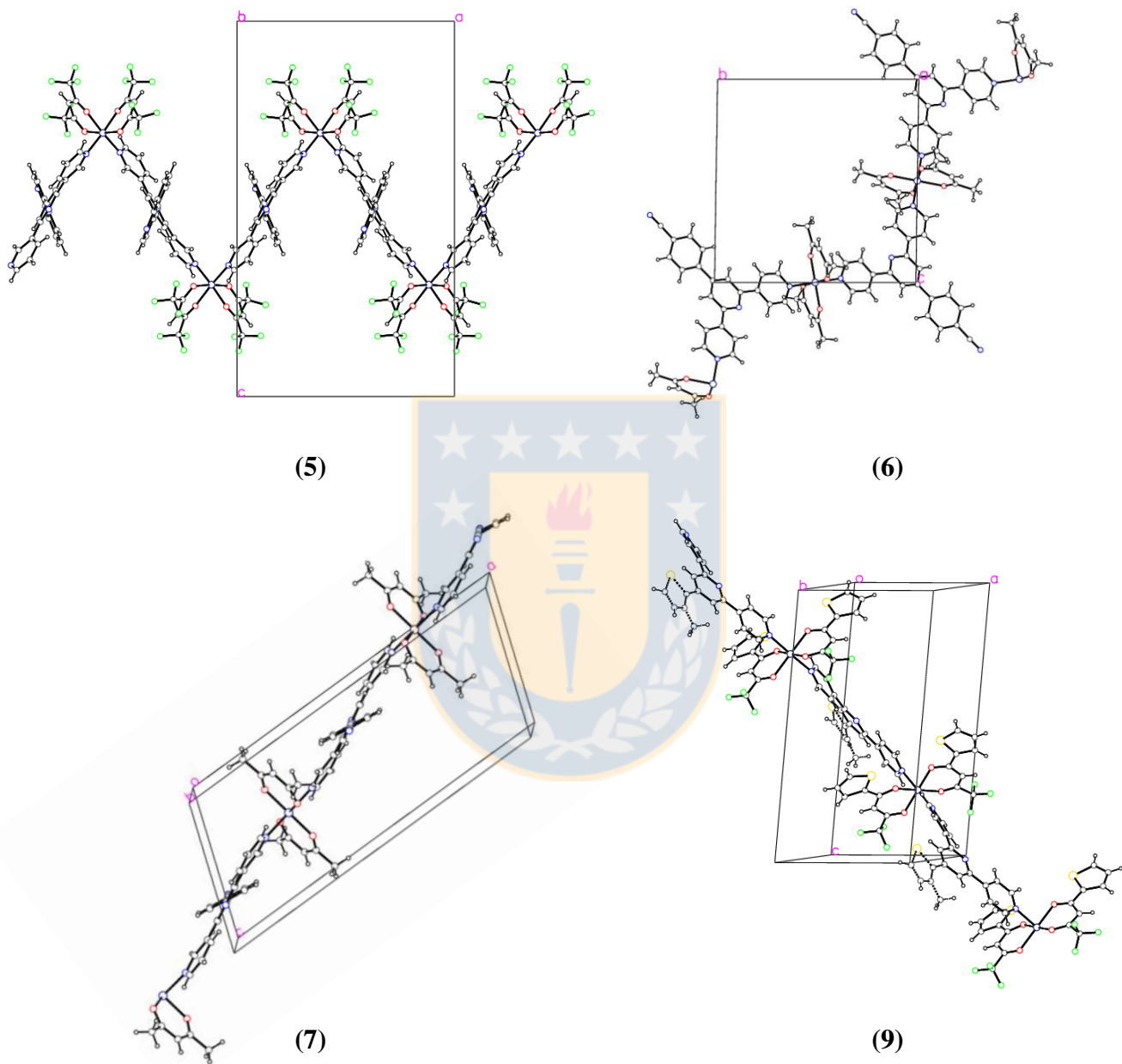


**Figura 5.4** Diferentes tipos de cadenas generadas para los compuestos (1)–(4).  
Fuente: Elaboración propia.

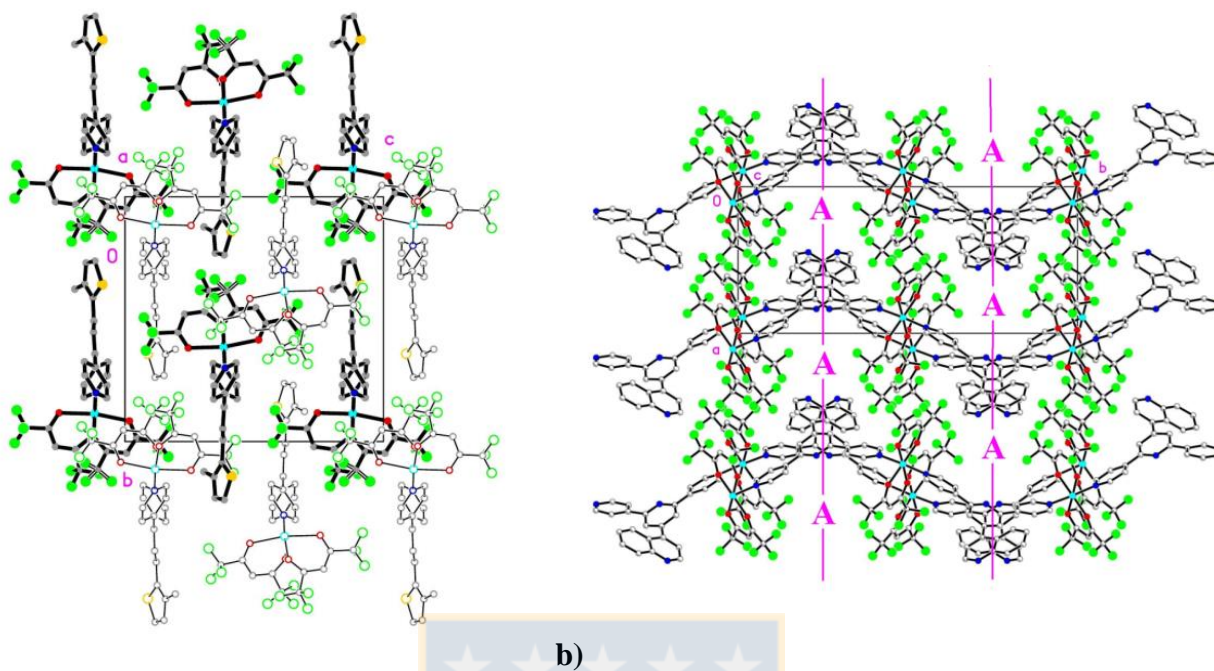
Un factor común de las interacciones entre las cadenas es que son débiles y diversas. Las **Tablas A.6-A.9** proporcionan una información detallada de las interacciones más relevantes (**Tabla A.6:** Enlace hidrógeno, **Tabla A.7:**  $\pi\dots\pi$ , **Tabla A.8:** F...F y **Tabla A.9:**



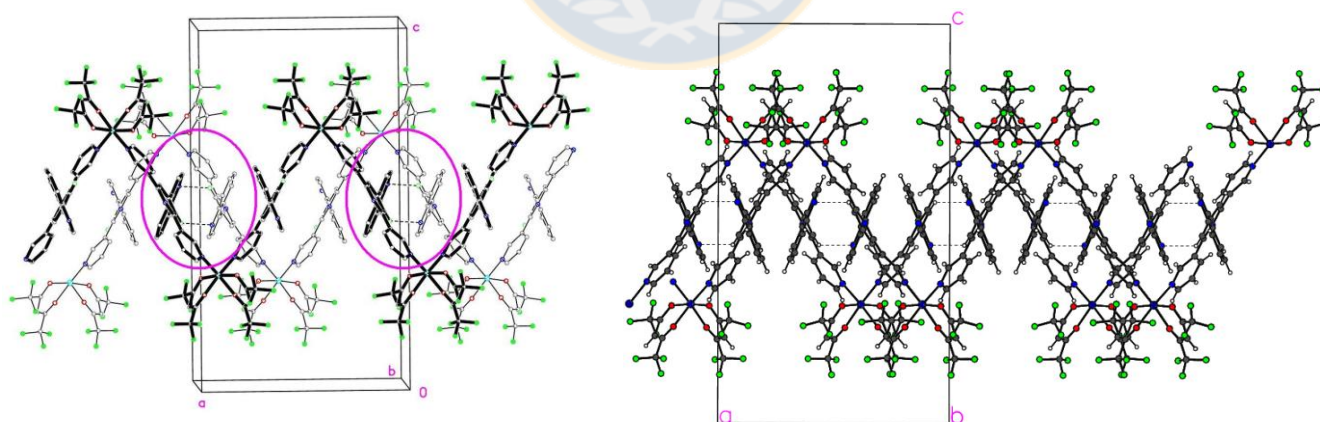
Interacciones: C-F... $\pi$ ). Estas interacciones intermoleculares junto con las diferentes formas de las cadenas, tienen un gran efecto en el empaquetamiento cristalino. (**Figuras 5.6-5.11**).



**Figura 5.5** Los diferentes tipos de cadenas generadas para los compuestos de Cobalto (5)–(7) y zinc (9). Fuente: Elaboración propia.

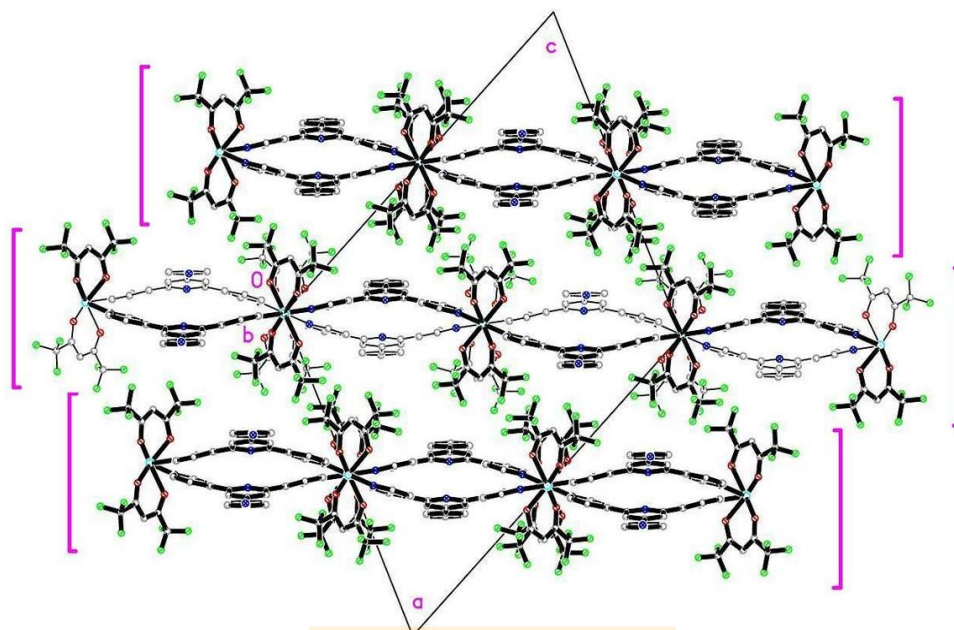


**Figura 5.6** (a) Empaquetamiento cristalino del compuesto (1), proyección a lo largo de [100]. Las cadenas adyacentes están dibujadas en diferentes tonos para mayor claridad. (b) Empaquetamiento cristalino del compuesto (2), proyección a lo largo de [001]. Líneas verticales (planos de deslizamiento  $c$ ). Moléculas de solvente no se muestran por claridad, pero ocupan las posiciones “A” de la figura. Fuente: Elaboración propia.

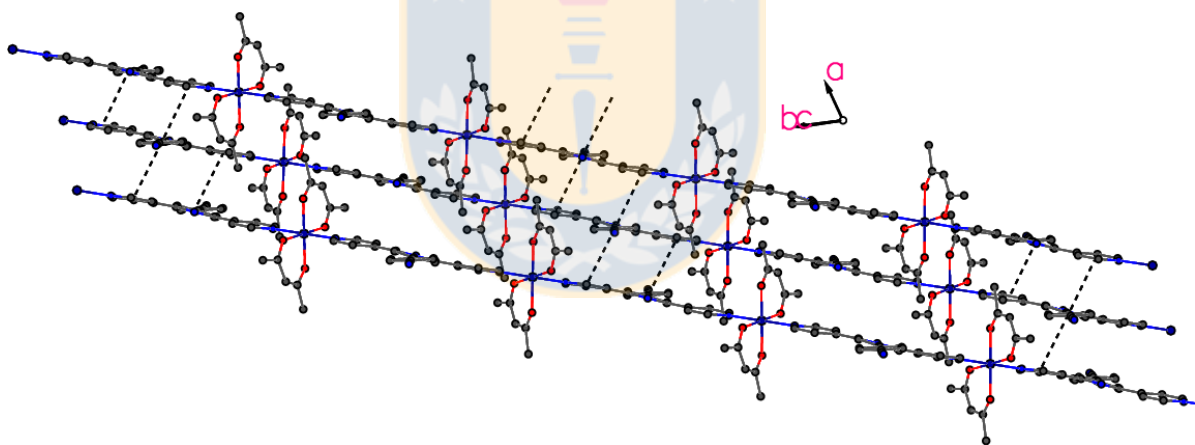


**Figura 5.7** Empaquetamiento cristalino en (3) (izquierda) y (5) (derecha), mostrando la interacción entre las cadenas paralelas a [100], a través de interacciones C-H...N. Fuente: Elaboración propia.

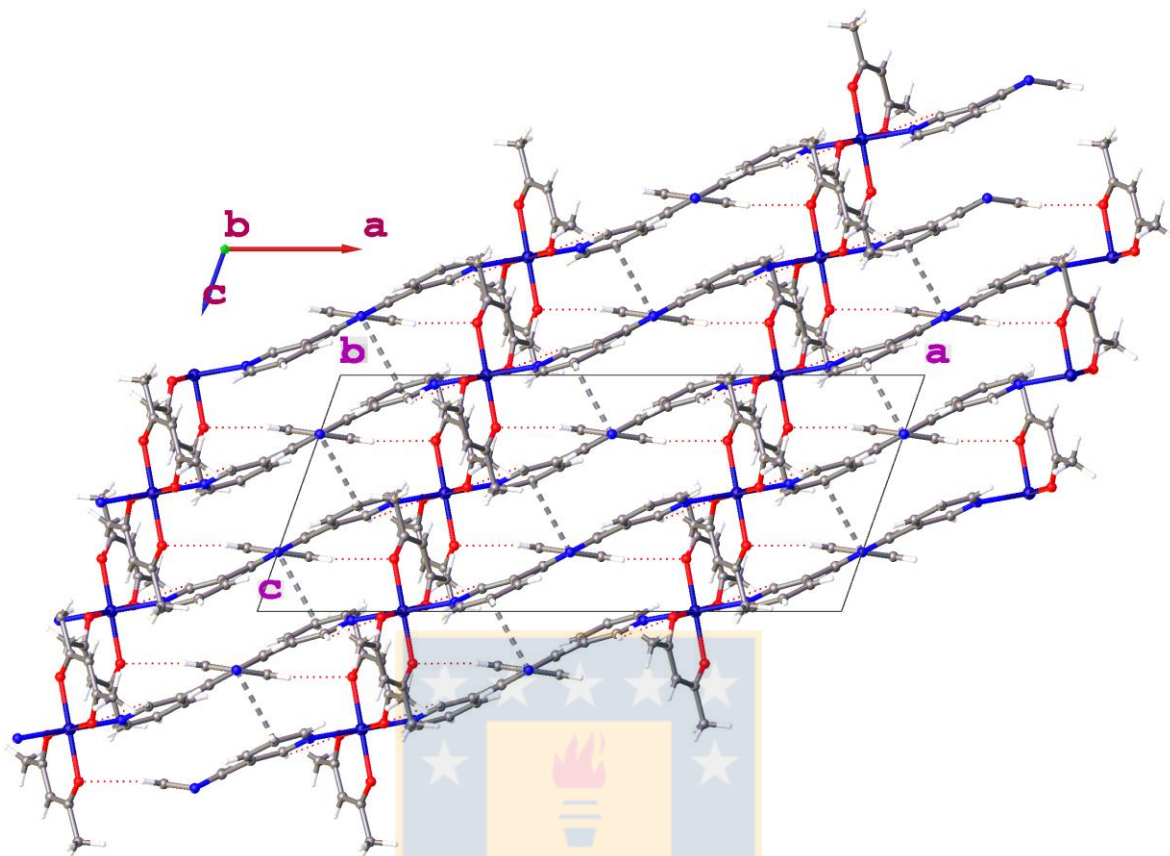




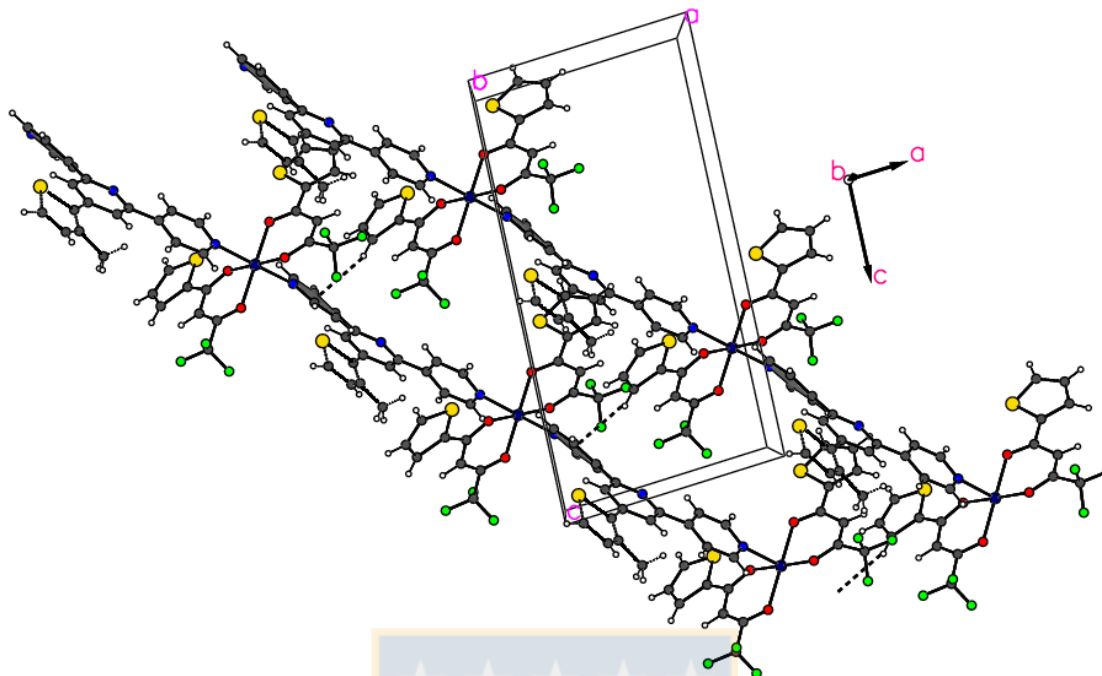
**Figura 5.8** Cadenas vecinas en (4), relacionadas por un eje  $2_1$ , que generan un set de “capas” doblemente onduladas y paralelas al plano  $(\bar{1}01)$ . Fuente: Elaboración propia.



**Figura 5.9** Empaquetamiento cristalino en (6), mostrando la interacción entre las cadenas adyacentes a través de interacciones  $\pi \cdots \pi$ . Fuente: Elaboración propia.



**Figura 5.10** Empaquetamiento cristalino en (7). Vista desde (010) mostrando la interacción entre cadenas paralelas a través de enlaces hidrógeno de carácter débil. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 5.11** Empaquetamiento cristalino en (9), mostrando la interacción C-H... $\pi$ . Fuente: Elaboración propia.

Las distancias Metal...Metal a lo largo de la cadena y entre cadenas adyacentes, son similares: en (1): 12.243 y 7.949 Å), (2): 12.669 y 7.084 Å); (3): 13.109 y 8.044 Å); (4): 12.462 y 6.990; (5): 13.261 y 8.123 Å), (6): 13.343 y 8.936 Å); (7): 13.514 y 8.567 Å); (9): 13.234 y 9.838 Å.

En esta etapa es interesante señalar las diferencias estructurales entre polímeros de coordinación formados por ligandos isómeros en los compuestos (2) y (3), que comparten el mismo catión, mismo anión y fueron obtenidos mediante condiciones de reacción similares; sólo difieren en la posición del N en el ligando. El compuesto (2) con **4-qtpy** y el compuesto (3) con **3-qtpy** (ver **Figura 5.1**).

Como se mencionó anteriormente, la coordinación alrededor de los centros metálicos en estos compuestos es totalmente diferente: el compuesto (2) exhibe una disposición *trans* de los anillos de piridina, mientras que (3), muestra una disposición *cis*.

Adicionalmente, existen diferencias en la forma en que los ligandos, **4-qtpy** y **3-qtpy**, se desvían de la planaridad (**Tabla 5.2**); esto, sumado a la coordinación extremadamente diferente, afecta no sólo a las formas de las cadenas (ver **Fig. 5.4**), sino también a las

interacciones entre cadenas y, en consecuencia, en su disposición 3D. A pesar de que estos compuestos presentan el mismo sustituyente quinolina, sólo en **(3)** existen interacciones  $\pi \cdots \pi$  entre cadenas adyacentes (ver **Anexos, Tabla A.7**), mientras que las cadenas onduladas en **(2)** están asociadas principalmente por interacciones débiles que involucran a los átomos de flúor (ver **Anexos, Tabla A.8**).

Estas diferencias estructurales significativas entre los polímeros de coordinación **(2)** vs **(3)** son sólo el resultado del cambio en la direccionalidad de los átomos N en la terpiridina. Este es un claro ejemplo de cómo esta variable puede jugar un papel crucial en el control de la geometría y la topología de los compuestos resultantes.

Las descripciones estructurales de compuestos **(1)-(4)** son presentadas en detalle en la referencia[124].

### 5.3.2 Difracción de Rayos-X de Polvo

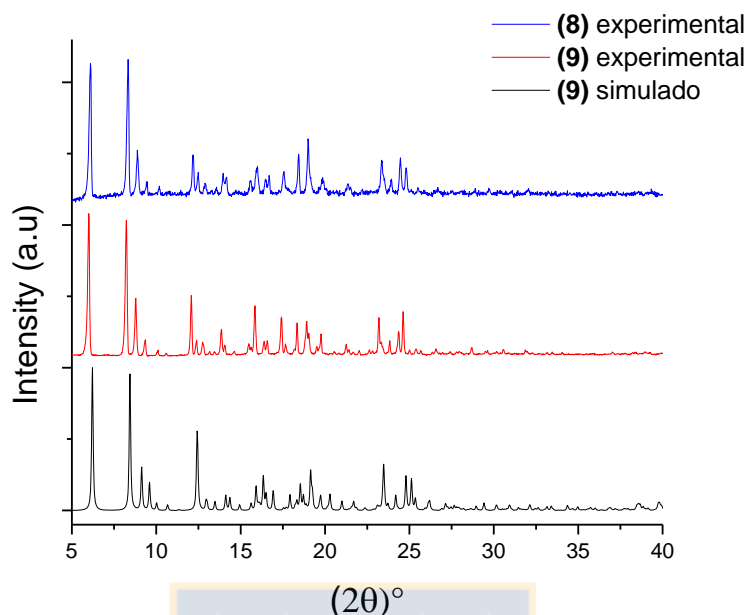
Luego de sintetizar el compuesto de Co(II) **(8)** y probar variadas técnicas de crecimiento cristalino, no fue posible la obtención de cristales con tamaño suficientemente grande y de calidad adecuada para la caracterización por difracción de rayos-X en monocristal.

Por lo tanto, para poder identificar las fases obtenidas y verificar su pureza, fue caracterizado estructuralmente mediante difracción de rayos-X en polvo.

En primer lugar, se obtuvo un difractograma de polvo entre  $5^\circ$  y  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) con una distancia entre puntos de  $0.02^\circ$ , y tiempo de medida en cada punto de 300 milisegundos.

Debido a que la única diferencia entre los compuestos **(8)** y **(9)** es el centro metálico, Co(II) y Zn(II), respectivamente, se procedió a hacer una comparación entre los difractogramas experimentales de estos compuestos.

Adicionalmente, a partir del archivo de información cristalográfica (*.cif*) del compuesto **(9)**, se obtuvo por simulación el difractograma de polvo correspondiente, el cual fue comparado con los difractogramas de polvo experimentales de los compuestos **(8)** y **(9)**, cuya gráfica se presenta en la **Figura 5.12**.



**Figura 5.12.** Comparación entre los difractogramas de polvo experimental de compuestos **(8)**-**(9)** y difractograma simulado de **(9)**. Fuente: Elaboración propia.

Se observa que el difractograma simulado y el experimental, del compuesto **(9)** son idénticos, indicando la presencia de una sola fase en la muestra.

Además, entre los compuestos **(8)** y **(9)**, los picos de difracción principales son correspondientes, indicando que las distancias entre los planos cristalográficos en cada uno de los compuestos son similares.

Por lo tanto, es posible que exista un mismo modo de coordinación del ligando **4-stpy** para estos dos metales, (Co(II) en compuesto **(8)** y Zn(II) en compuesto **(9)**). La coincidencia entre ambos difractogramas indica la existencia de una similitud estructural.

Adicionalmente, al comparar los espectros infrarrojos para los dos compuestos se observaron bandas en común, que corresponden principalmente a los ligandos **4-stpy** y 2-*TTA*. Además, los datos obtenidos por espectrometría de masas, confirman la similitud química entre ellos.

### ***Indexación automática***

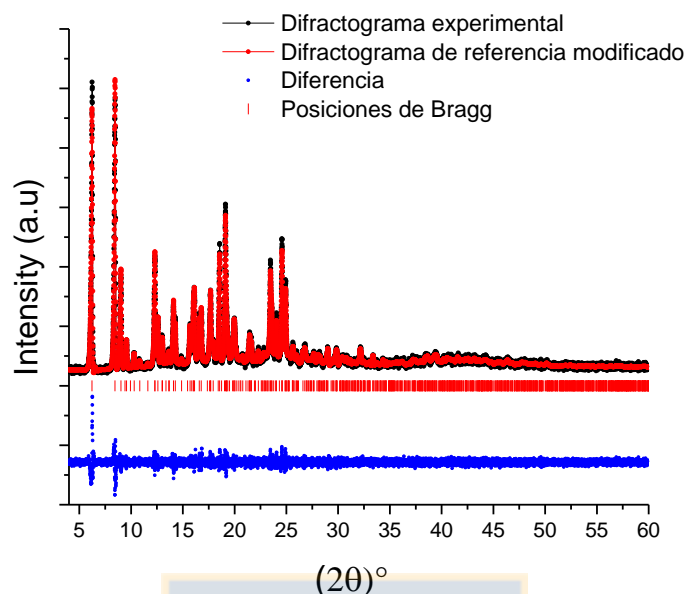
Para obtener los parámetros de celda del compuesto **(8)**, se obtuvo un difractograma de polvo entre 5° y 80° (2θ) con una distancia entre puntos de 0.01°, y tiempo de medida en

cada punto de 600 milisegundos. Posteriormente, se hizo una selección automática de picos de difracción para ser analizados con el programa *DICVOL06*. Los parámetros de selección de picos fueron los indicados por defecto en el programa y se realizó la búsqueda considerando la región del difractograma comprendida entre 5 y 40 ( $2\theta^\circ$ ), siendo seleccionados 20 picos de difracción. Luego, con estos datos se buscó la solución que da el mejor ajuste y que corresponde a una simetría monoclinica (**Tabla 5.3**). Los parámetros de celda calculados en esta etapa son similares a los obtenidos para el compuesto (**9**).

### ***Afinamiento en modo Profile Matching***

Finalmente, utilizando el programa *FullProf*, se realizó el procedimiento denominado combinación de patrones o *profile matching*, entre el difractograma experimental del compuesto de cobalto (**8**) y el difractograma simulado del compuesto análogo de zinc (**9**) (que tiene la información estructural básica del cristal).

En esta etapa, los parámetros de celda del compuesto de referencia, (**9**), son modificados con el objeto de que la diferencia entre el difractograma simulado, a partir de dichos parámetros, sea mínima en relación al difractograma experimental del compuesto (**8**). Luego de realizar sucesivas etapas de afinamiento, se volvieron a evaluar los parámetros de celda obtenidos, los que se presentan en la **Tabla 5.3**. En la **Figura 5.13**, se presentan superpuestos los difractogramas del compuesto (**8**) en análisis, y del compuesto de referencia (**9**), luego de reducir las cifras de mérito a valores dentro de un rango aceptable.



**Figura 5.13** Resultado del proceso 'profile matching' para el compuesto (8) a partir de los datos estructurales del compuesto (9). Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 5.3** Comparación de los parámetros de celda del compuesto (8) obtenidos por indexación (solución original), 'profile matching' (solución afinada), y los datos cristalográficos del compuesto (9)

	Solución original (8)	Solución afinada (8)	Información cristalográfica (9)
Simetría	Monoclínica	Monoclínica	Monoclínica
Grupo espacial	-	P 2 <sub>1</sub> /c	P 2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	9.6478	9.59462	9.7644(4)
b (Å)	21.3174	21.30703	20.9332(8)
c (Å)	20.0956	20.04199	19.4228(6)
$\beta$ (°)	96.237	96.00662	95.141(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	4108.540	4074.747	3954.05
M(N), F(N), N	25, 22.3, 20	-	-
R <sub>wp</sub> , R <sub>ex</sub> , $\chi^2$	-	19.5, 16.84, 1.34	-

Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, para lograr una resolución estructural completa mediante el método de Rietveld es necesario realizar una nueva medida de difracción de rayos-X, modificando las



condiciones como: los parámetros relacionados con la radiación emitida desde la fuente, o bien sobre el detector del difractómetro, para que se pueda eliminar la fluorescencia inherente a los átomos de cobalto que componen la muestra. Actualmente, estos estudios se encuentran en curso.

Por ahora podemos afirmar, que la coincidencia entre ambos difractogramas sugiere que se trata de compuestos isoestructurales; por lo tanto, a partir de esta observación, podríamos suponer que la estructura molecular y cristalina del compuesto (8) será muy similar a la discutida anteriormente para el compuesto (9).

## 5.4 Termogravimetría

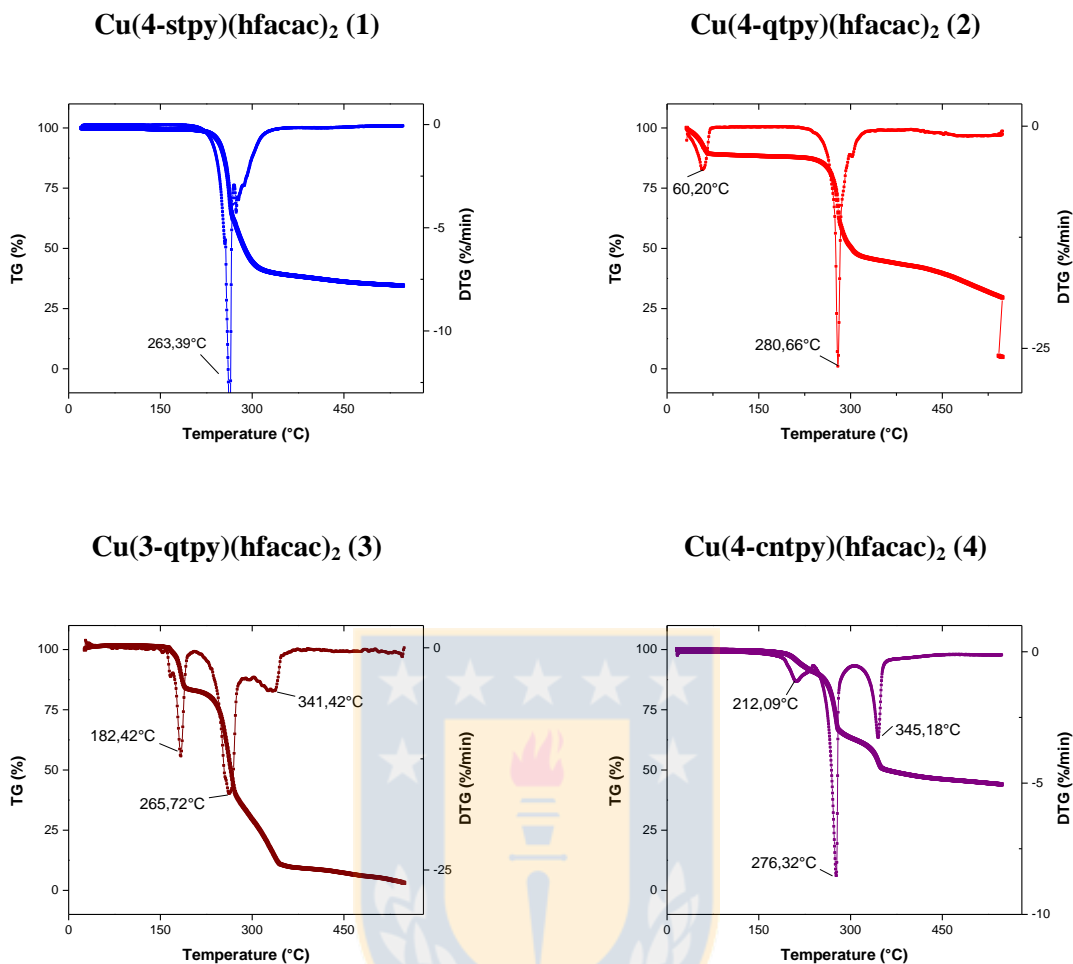
### 5.4.1 Compuestos de Cobre (1)-(4)

Los compuestos (1)-(4) fueron estudiados por análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno entre 25 y 550°C, con el fin de conocer su estabilidad térmica y confirmar las estructuras determinadas por difracción de rayos X de monocristal. La **Figura 5.14** muestra las curvas TGA y DTG para los compuestos (1)-(4). A continuación, se describen los procesos térmicos observados en cada caso:

Para el compuesto (1) el evento principal corresponde a una pérdida de masa del 58% entre 210-300 °C, atribuida a la descomposición simultánea de los componentes orgánicos del compuesto (4-*stpy* y *hfacac*). En esas condiciones, la descomposición no se detiene, superando nuestro límite de temperatura (550°C) (34.59% de masa residual).

El compuesto (2) muestra dos etapas de pérdida de masa, el primer evento corresponde a una pérdida del 12%, centrado a 60°C en la curva DTG, que indica la presencia de una molécula de  $\text{CHCl}_3$  (Calc: 12.5%). Luego de esto, entre 250 y 320°C, ocurre una marcada pérdida del 44% de la masa atribuida a la descomposición de los componentes orgánicos del compuesto (4-*qtpy* y *hfacac*), que continúa hasta quedar una masa residual del 5% que podría ser  $\text{CuO}$  (Calc. 8.3 %).





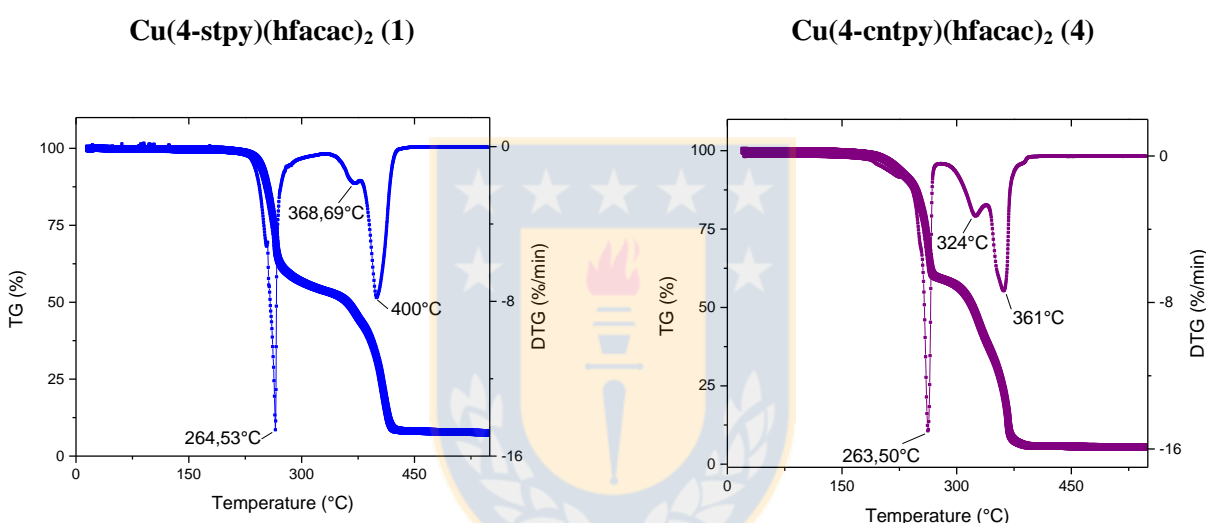
**Figura 5.14** Curvas TGA y DTG para compuestos (1)-(4) en atmósfera de N<sub>2</sub>  
 Fuente: Elaboración propia.

El compuesto (3) muestra tres eventos bien definidos, el primero corresponde a una pérdida del 18% de la masa centrado a 182°C en la curva DTG, que es atribuida a la pérdida simultánea de una molécula de CHCl<sub>3</sub> y una molécula de piridina (Calc: 20.7%). Luego de esto, entre 214-345°C, ocurren dos pérdidas consecutivas que, en total, corresponden al 78% de la masa y que se atribuye a la descomposición simultánea de los componentes orgánicos (3-qtpy y hfacac). La descomposición no se detiene hasta quedar una masa residual de aproximadamente 8% que podría ser CuO. (Calc. 8.3%).

El compuesto (4) muestra tres pérdidas de masa consecutivas: la primera pérdida está centrada a 212°C correspondiente al 10% de la masa, y es atribuida a la pérdida de dos moléculas de piridina (Calc.9.7 %), la segunda y tercera pérdida ocurren entre 240 y 365 °C

y corresponden a un 34 % y 13% de la masa, respectivamente. Estas pérdidas son atribuidas a la descomposición simultánea de los componentes orgánicos del compuesto (**4-*cntpy*** y *hfacac*). La descomposición continúa sin parar, superando nuestro límite de temperatura (550°C) (44. 16% de masa residual)

Adicionalmente, en el caso de los compuestos **(1)** y **(4)**, el análisis TGA se realizó en atmósfera oxidante de aire sintético entre 25 y 600 °C (**Figura 5.15**), con el fin de obtener mayor información asociada a las pérdidas de masa.



**Figura 5.15** Curvas TGA y DTG para compuestos **(1)** y **(4)** en atmósfera de O<sub>2</sub>  
Fuente: Elaboración propia.

Los compuestos **(1)** y **(4)** permanecen estables hasta alrededor de los 220 °C. Por encima de esta temperatura en ambos casos, se observan tres etapas de descomposición.

En **(1)**, la curva DTG muestra que ocurren tres procesos centrados a 265 °C, 369°C y 400 °C, cuyos porcentajes de pérdida de masa corresponden a un 42.81%, 12.17% y 37.33 %, respectivamente. La primera pérdida de masa podría corresponder a la remoción del ligando **4-*stpy*** (Calc. 40.82%). Por lo tanto, las dos pérdidas de masa consecutivas que ocurren entre 270-430°C, se pueden asociar a la descomposición de los grupos *hfacac* (Calc. 51.31%). La masa residual después del proceso de descomposición sobre 450°C corresponde al 7.41% de la masa original, el producto final podría corresponder a Cu metálico (Calc. 7.87%).

Para el compuesto **(4)**, la curva DTG muestra que ocurren tres procesos centrados a 264°C, 324°C y 361°C, con un porcentaje de pérdida de masa de 41.89%, 13.44% y 37.75%, respectivamente. La primera pérdida de masa podría corresponder a la remoción de dos ligandos **4-entpy** (Calc. 41.18%). Por lo tanto, la segunda y tercera pérdida de masa son asociadas a la descomposición de los grupos *hfacac* (Calc 50.99%). La masa residual después del proceso de descomposición sobre 450°C corresponde al 4.89% de la masa original, el producto final podría corresponder a Cu metálico (Calc 3.91 %).

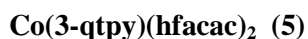
A partir de estos resultados, se concluye que la descomposición está de acuerdo con las estructuras propuestas.

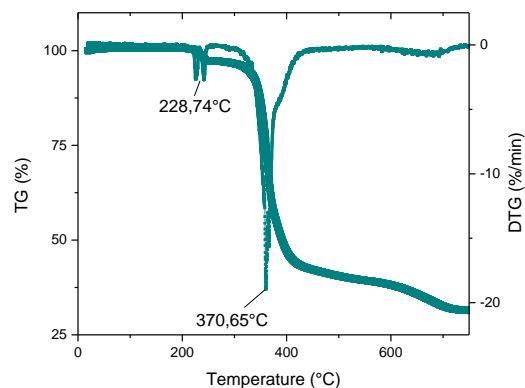
#### 5.4.2 Compuestos de Cobalto (5)-(8) y Zinc (9)

Los compuestos **(5)-(7)** fueron estudiados por análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno. La **Figura 5.16** muestra las curvas TGA y DTG para estos compuestos. A continuación, se describen los procesos térmicos observados en cada caso:

El compuesto **(5)** muestra dos eventos de pérdida de masa bien definidos, el primero ocurre aproximadamente a 220°C y se atribuye a la pérdida de solvente presente en la red cristalina. Luego de esto, entre 300 y 450°C, ocurre una pérdida de masa que corresponde al 56.20 % de la masa, y que se atribuye a la descomposición parcial de los componentes orgánicos (**3-qtpy** y *hfacac*), la cual no se detiene, superando nuestro límite de temperatura. Masa residual de 30% a 750°C.

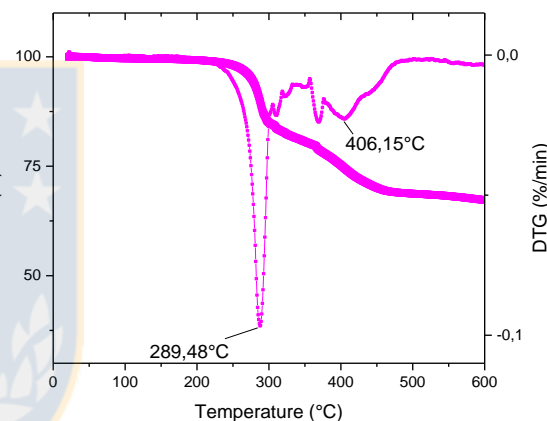
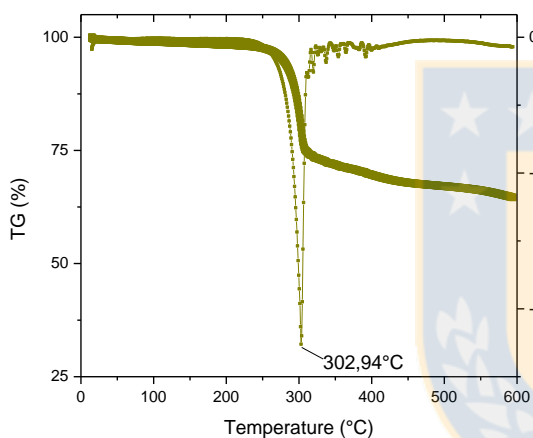
Los compuestos **(6)** y **(7)** presentan termogramas similares; el evento de descomposición principal ocurre entre 220 y 420°C, con una pérdida total de masa correspondiente a un 31% aproximadamente, y que es atribuida a la descomposición parcial de los componentes orgánicos del compuesto (**4-entpy**, **3-entpy** y *hfacac*) (Calc. 30.12%). La descomposición continúa sin parar, superando nuestro límite de temperatura (600°C, 59% de masa residual).





**Co(4-cntpy)(acac)<sub>2</sub> (6)**

**Co(3-cntpy)(acac)<sub>2</sub> (7)**

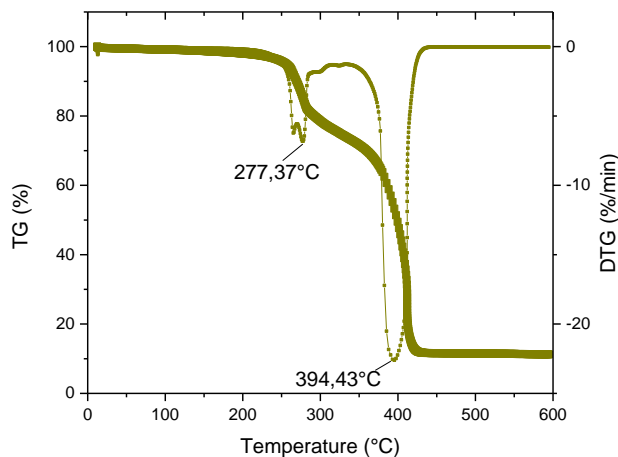


**Figura 5.16** Curvas TGA y DTG para compuestos (5)-(7) en atmósfera de N<sub>2</sub>.  
Fuente: Elaboración propia.

Adicionalmente, en el caso del compuesto (6) el análisis TGA se realizó en atmósfera oxidante de aire sintético entre 25 y 600 °C (**Figura 5.17**), para obtener mayor información sobre las pérdidas de masa.

La curva DTG muestra que la primera pérdida de masa está centrada a 277°C y corresponde a un 26.75% de la masa inicial; este evento podría ser atribuido a la pérdida de una molécula de piridina y una molécula de *acac* (Calc. 30.1%). Por lo tanto, la segunda pérdida, centrada a 394°C, que corresponde a un 63.87% de la masa, es asociada a la descomposición de los grupos orgánicos restantes (Calc 60.23%). La masa residual después

del proceso de descomposición a 600°C corresponde a un 11.08% de la masa original, el producto final podría corresponder a Co metálico (Calc 10.74 %).

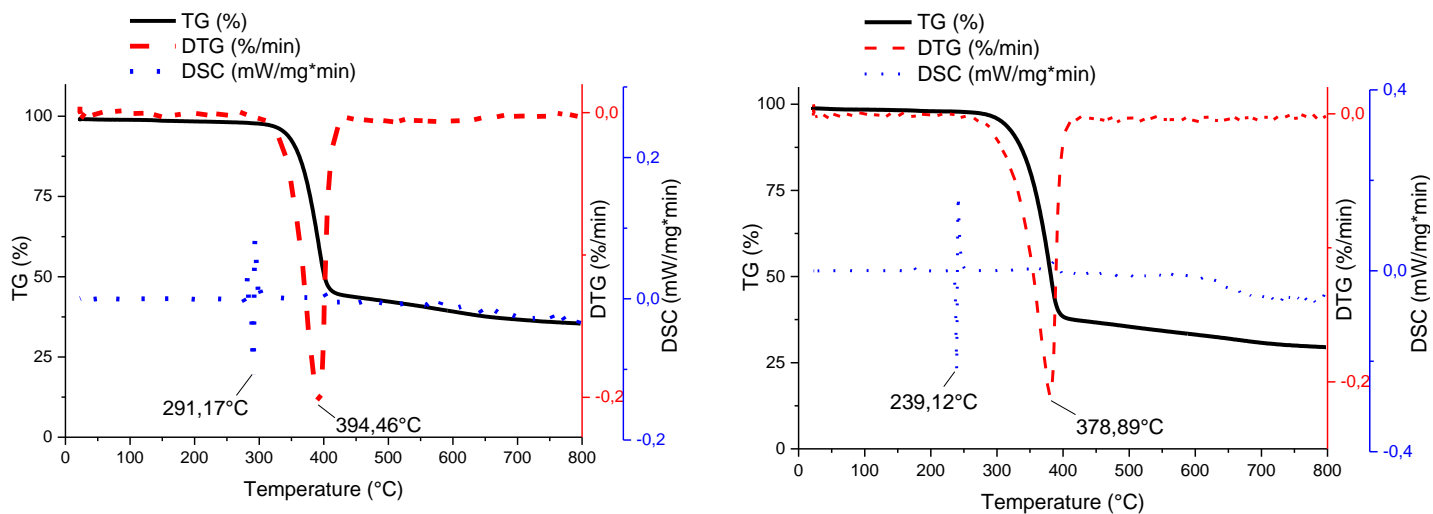


**Figura 5.17** Curvas TGA y DTG para el compuesto (6) en atmósfera de O<sub>2</sub>  
Fuente: Elaboración propia.

Finalmente, la estabilidad térmica de los compuestos isoestructurales de Co(II) y Zn(II), (8) y (9) respectivamente, fue estudiada en atmósfera de nitrógeno entre 25 y 800°C. La **Figura 5.18** muestra las curvas TG/DTG/DSC para estos dos compuestos.

**Co(4-stpy)(2-TTA)<sub>2</sub> (8)**

**Zn(4-stpy)(2-TTA)<sub>2</sub> (8)**



**Figura 5.18** Curvas TGA (línea negra) /DTG (línea roja) /DSC (línea azul) para compuestos (8) y (9) en atmósfera de N<sub>2</sub>. Fuente: Elaboración propia.

Como es de esperar, ambos compuestos presentan termogramas muy similares. En las curvas DSC se observa un pico endotérmico, sin pérdida de masa, centrado a 291.17°C y 239.12° C, para **(8)** y **(9)** respectivamente. Este pico se atribuye a un evento de fusión, el cual es confirmado mediante observación directa en de microscopio de punto de fusión. Luego de esto, los termogramas de ambos compuestos presentan un evento principal de descomposición, centrado en 395°C en **(8)** y a 379°C en **(9)**, que corresponden a una pérdida de masa del 66.40% y 65.89%, respectivamente. En ambos casos, esta pérdida es atribuida a la pérdida simultánea de **4-stpy** y un grupo *2-TTA* (Calc.66.26 % en **(8)** y 65.76% en **(9)**). En esas condiciones la descomposición no se detiene, superando nuestro límite de temperatura (800°C). Masa residual 35.5% en **(8)** y 29.7% en **(9)**.

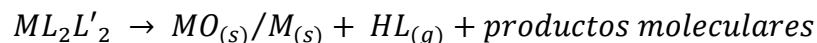
Detalles específicos del mecanismo de descomposición térmica y la posibilidad de especies intermedias para los compuesto **(1)-(9)** son muy difíciles de especular, debido a que el proceso de descomposición es continuo y gradual.

Sin embargo, considerando la información descrita anteriormente para los sistemas de Cu(II) y Co(II), y teniendo en cuenta que las temperaturas de descomposición de los precursores: metálicos: Cu(*hfacac*)<sub>2</sub>, Co(*hfacac*)<sub>2</sub>, Co(*acac*)<sub>2</sub>, Co(*2-TTA*)<sub>2</sub> y Zn(*2-TTA*)<sub>2</sub> son 121 °C, 197 °C, 207°C, 230°C y 210°C, respectivamente[92, 124-126] y de los ligandos: **4-stpy**, **4-qtpy**, **3-qtpy**, **4-entpy** y **3-entpy** son 363 °C, 384 °C, 408 °C, 391 °C y 392°C, respectivamente (Capítulo 4. Sección 4.3), es posible dar una explicación para las pérdidas de masa, en base a datos obtenidos para compuestos similares, estudiados a partir de análisis TGA acoplados con espectrometría de masas.[127-129]

Con base en dichos reportes y considerando los resultados obtenidos en esta investigación, se propone que la descomposición de los compuestos **(1)-(9)** se inicia con rompimiento del polímero 1D, que involucra la pérdida parcial o total de los ligandos terpiridina, y de forma simultánea y/o posterior, ocurre el proceso de descomposición del complejo M(II)(β-dicetonato)<sub>2</sub> que, según reportes en la literatura, inicia con la apertura del anillo β-dicetona convirtiendo el ligando bidentado a monodentado.

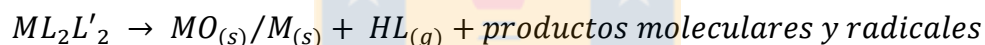
Teniendo en cuenta estas consideraciones, se cree que el mecanismo de descomposición podría producirse principalmente por vías diferentes:

- a) Descomposición intramolecular: el rompimiento del polímero de coordinación da lugar a la formación de un mol de ligando  $\beta$ -dicetona (HL) y productos moleculares de baja masa molecular en fase gas.



Donde: L:  $\beta$ -dicetona; L':ligando terpiridina

- b) Descomposición intramolecular con degradación de largo alcance: el rompimiento del polímero de coordinación da lugar a la pérdida de un mol de ligando  $\beta$ -dicetona (HL) y la rápida degradación de todos los componentes orgánicos del complejo. Este proceso puede dar lugar a productos moleculares y radicales de baja masa molar.



Donde: L:  $\beta$ -dicetona; L':ligando terpiridina

Adicionalmente, es importante mencionar que la descomposición térmica de los polímeros de coordinación **(1)-(9)** está influenciada por los enlaces M-O y M-N, la naturaleza del metal y los sustituyentes presentes en la  $\beta$ -dicetona.

Considerando lo anterior, se puede explicar por qué, en los termogramas en atmósfera de  $N_2$  de los compuestos de Cu(II), los compuestos **(3)** y **(4)** descomponen primero debido a que poseen las distancias M-N más largas.

De esta manera, se observa que cuando se tiene compuestos isoestructurales al cambiar de centro metálico de Cu(II) en **(3)** a Co(II) en **(5)** y de Co(II) en **(8)** a Zn(II) en **(9)**, el compuesto de Co(II) presenta la mayor estabilidad térmica.

Finalmente, al comparar el compuesto de Cu(II) **(4)** con los compuestos de Co(II) **(6)** y **(7)**, se observa que, sumado al cambio de centro metálico, el cambio de los sustituyentes presentes en la  $\beta$ -dicetona otorga mayor estabilidad térmica pasando de: *hfacac* < *acac*.

## 5.5 Espectroscopía UV-Vis y Fluorescencia

Con el fin de obtener más información sobre los orbitales frontera involucrados en las transiciones electrónicas, se investigaron las propiedades fotofísicas de los polímeros de coordinación Cu(**4-stpy**)(*hfacac*)<sub>2</sub> (**1**), Cu(**4-qtpy**)(*hfacac*)<sub>2</sub> (**2**), Cu(**3-qtpy**)(*hfacac*)<sub>2</sub> (**3**) y Cu(**4-cntpy**)(*hfacac*)<sub>2</sub> (**4**) y Zn(**4-stpy**)(*hfacac*)<sub>2</sub> (**9**), en solución y en estado sólido; mientras que, debido a la baja solubilidad de los polímeros de Co(II), (**5**)-(8), los espectros de absorción y emisión en solución no pudieron ser medidos.

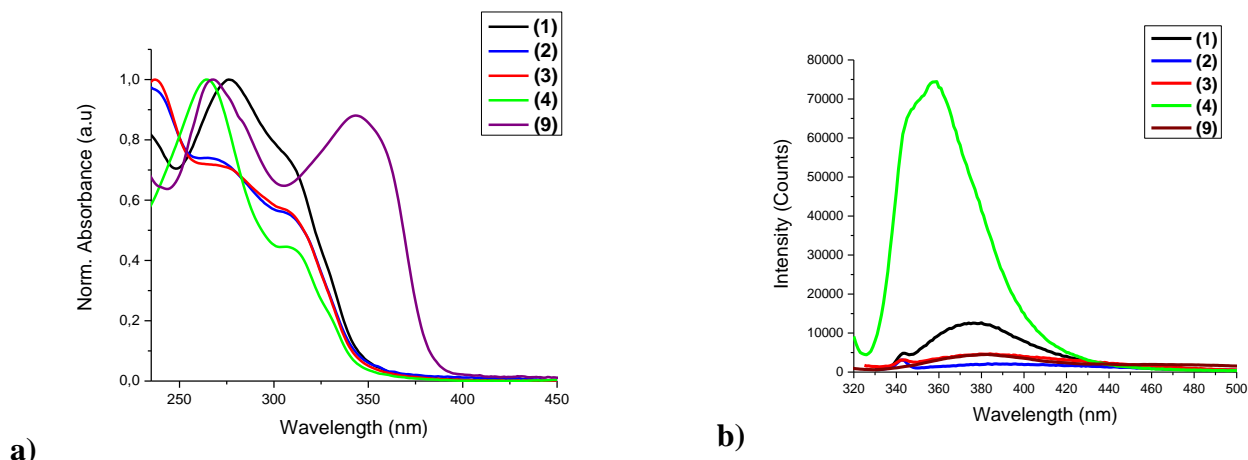
Los espectros de absorción UV-Vis en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para los compuestos (**1**)-(4) y (**9**), se presentan en la **Figura 5.19a**. Para los compuestos (**1**)-(3), se observa una banda ancha con dos máximos a 275 nm y 310 nm, mientras que (**4**) presenta una banda de absorción a 265 nm con un hombro a 310 nm. Por otro lado, para el compuesto de Zn(II) (**9**), se observan dos bandas bien definidas centradas a 270 nm y 346 nm.

La independencia de los máximos de absorción en relación a la polaridad del solvente y en comparación a las características espectrales de los ligandos puros en solución, permite postular que en los compuestos (**1**)-(4), las transiciones electrónicas involucradas tienen carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ ; [110] mientras que en (**9**) pueden ser atribuidas a una mezcla de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y transferencia de carga (ICT).

Adicionalmente, se llevaron a cabo las medidas de emisión en solución y estado sólido (**Figura 5.19b** y **Figura A.3**, respectivamente). En la **Figura 5.19b** se puede observar que los compuestos (**1**)-(3) y (**9**), bajo excitación a 310 nm, presentan bandas de emisión con máximos similares (alrededor de 380 nm), mientras que (**4**) exhibe una banda más intensa con un máximo a mayor energía (358 nm).

La **Tabla 5.4** resume las propiedades fotofísicas de (**1**)-(4) y (**9**). El rendimiento cuántico de la emisión ( $\Phi_{em}$ ) para (**4**) es al menos un orden de magnitud mayor que (**1**)-(3) y (**9**).





**Figura 5.19** a) Espectros de absorción y b) Espectros de emisión de (1)-(4) y (9) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 5.4** Resumen de la caracterización espectroscópica de (1)-(4) y (9) en solución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y estado sólido.

Compuesto	Absorción		Emisión		
	$\lambda_{\max}$ ( $\epsilon / 10^3 M^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) <sup>a</sup> (solución)	$\lambda_{\max}$ <sup>a</sup> (solución)	$\Phi_{\text{em}}$ ( $10^{-2}$ ) <sup>b</sup> (solución)	$\tau$ (ps) (solución)	$\lambda_{\max}$ <sup>c</sup> (estado sólido)
<b>1</b>	278 nm (39.0) 310 nm (32.0)	376 nm	7.1	< 600	-
<b>2</b>	275 nm (34.5) 310 nm (33.6)	390 nm	1.1	< 600	420 nm
<b>3</b>	275 nm (23.5) 310 nm (22.0)	388 nm	0.2	< 600	-
<b>4</b>	265 nm (62.0) 310 nm (29.0)	358 nm	28.0	750	-
<b>9</b>	270 nm (21.0) 346 nm (15.4)	386 nm	1.3	-	420 nm

<sup>a</sup> Excitación a 310 nm. <sup>b</sup> Errores bajo 10%. <sup>c</sup> Excitación a 280 nm. Fuente: Elaboración propia.

### 5.5.1 Propiedades ópticas en solución de DCM:

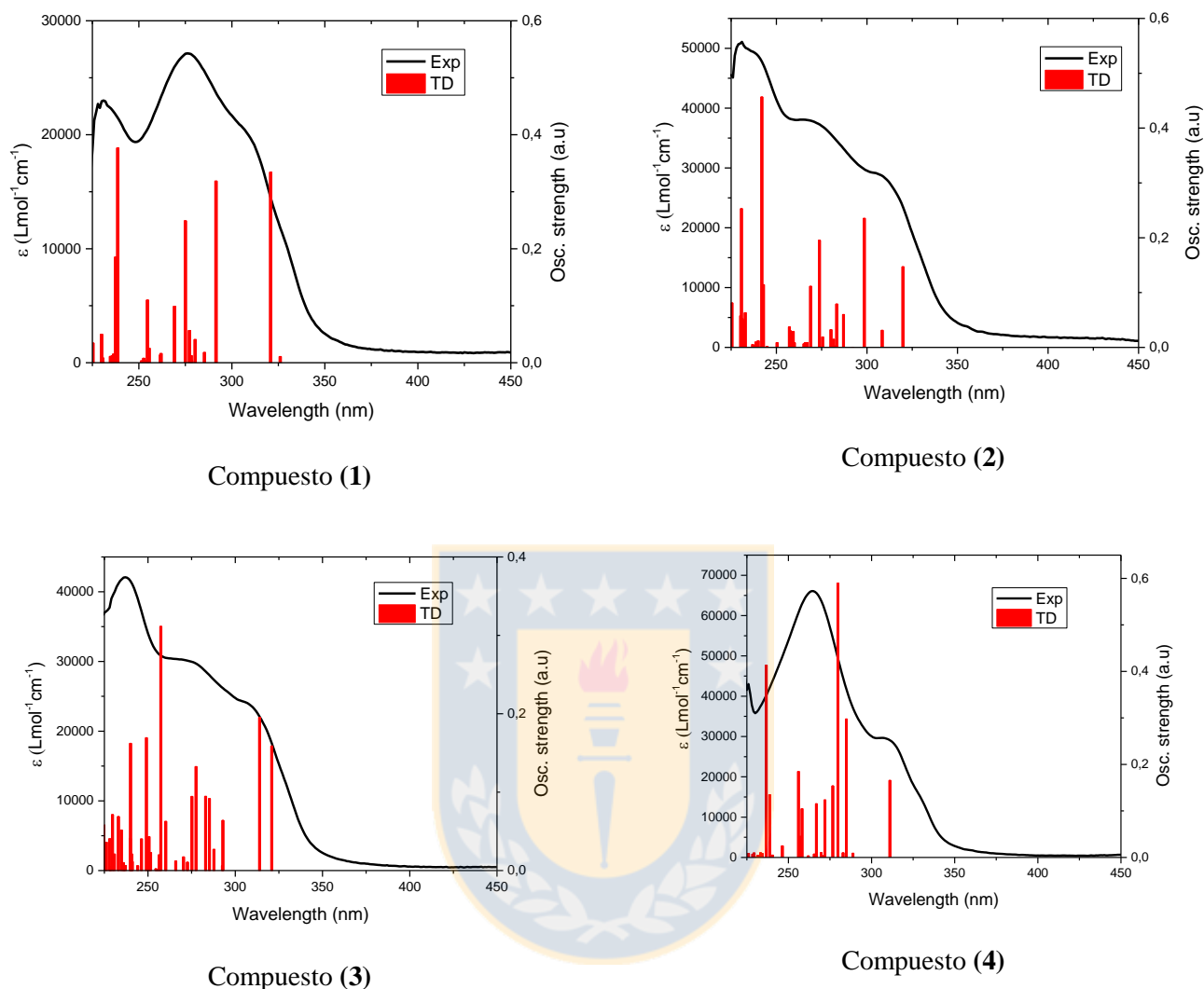
La semejanza entre los espectros de absorción y emisión obtenidos para los compuestos de Cu(II) (1)-(4) en solución, comparados con los obtenidos para los ligandos libres[110] (Capítulo 4, sección 4.5), sugiere que los polímeros de coordinación de cobre se disocian

cuando son disueltos. Entonces, las propiedades de absorción y emisión de **(1)-(4)** pueden corresponder a los ligandos libres, contrariamente, al compuesto de Zn(II), **(9)**, en el cual la banda de absorción de menor energía presenta un desplazamiento batocrómico en relación al ligando libre (**4-stpy**). El desplazamiento a mayor longitud de onda en **(9)** indica que el gap HOMO-LUMO decrece. Esto sugiere que cuando el ligando coordina el centro metálico y forma el polímero de coordinación, los electrones  $\pi$  están disponibles en orbitales ocupados de energía más alta.[130]

Considerando lo anterior, las principales características de los espectros experimentales de los polímeros de coordinación **(1)-(4)**, son satisfactoriamente reproducidas por los espectros calculados teóricamente para los ligandos libres, presentes en **(1)-(4)** (**Figura 5.20**). Por lo tanto, esto permite concluir que la transición electrónica de menor energía para estos cuatro compuestos involucra principalmente los orbitales del ligando.

De igual manera, al considerar las **Figuras 4.9-4.11** (Capítulo 4, sección 4.6), que muestran los orbitales frontera calculados por DFT para los ligandos libres y sus respectivas energías, se puede atribuir que la transición electrónica HOMO-LUMO para los compuestos **(1)-(4)** en solución, es principalmente de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , lo cual es consistente con las asignaciones de las absorciones UV-Vis.

Igualmente, tomando en cuenta que las propiedades de emisión de los polímeros de coordinación **(1)-(4)** en solución de DCM, son correspondientes a las de los ligandos libres, se observa que las bandas de emisión de **(1)-(4)** están influenciadas por los sustituyentes presentes en cada uno de los ligandos. De esta manera, al excitar a 310 nm, las bandas de emisión de **(1)-(3)** (que contienen **4-stpy**, **4-qtpy** y **3-qtpy**, respectivamente) muestran un pequeño desplazamiento batocrómico en relación al compuesto **(4)**, y tienen los valores de rendimiento cuántico más bajos (ver **Tabla 5.4**), mientras que **(4)**, que posee el ligando **4-entpy** sustituido con el grupo -CN, emite a mayor energía y tiene un mayor valor de rendimiento cuántico. Como es de esperar, los resultados siguen la misma tendencia observada en los ligandos libres, Capítulo 4, sección 4.5.



**Figura 5.20** Espectros de absorción experimental de compuestos (1)-(4) (Exp, línea negra) y calculados por TD-DFT para los ligandos presentes en compuestos (1)-(4) (TD, línea roja). Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, es posible observar que las propiedades de emisión del ligando **4-stpy** fueron afectadas por la coordinación del Zn(II) en el compuesto (9), el cual presenta un bajo valor de rendimiento cuántico. Sin embargo, los resultados indican que debido al pequeño desplazamiento de la banda de emisión en relación al ligando libre (**4-stpy**  $\lambda_{\text{Em}}$ : 378 nm), la emisión en el compuesto (9) está centrada principalmente en el ligando (mezcla de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*/\text{ILCT}$ ).

### 5.5.2 Espectros de emisión en estado sólido:

En estado sólido, los compuestos (1)-(4) y (9) corresponden a polímeros de coordinación 1D. Entonces, otros factores como: el centro metálico, parámetros estructurales (ángulos de torsión) e interacciones intermoleculares, juegan un rol crucial en sus propiedades ópticas.

Bajo excitación a 280 nm, no se observan bandas de emisión en los compuestos (1), (3) y (4), solamente los compuestos (2) y (9) tienen una banda de emisión ancha y muy débil centrada a ~420 nm (Tabla 5.4, Fig A10).

Los ligandos libres exhiben una fuerte emisión en estado sólido,  $\lambda_{Em}$ : 398 nm, 392 nm, 378 nm y 380 nm, para 4-stpy, 4-qtpy, 3-qtpy y 4-cntpy, respectivamente (Figura A.3a) asignadas a transiciones  $\pi^*-\pi$ .

Los resultados indican que la emisión del ligando se extingue en los compuestos (1), (3) y (4) (Figura A.3b). Sin embargo, en los compuestos (2) y (9) la banda de emisión es muy débil y está desplazada a una longitud de onda mayor en comparación al ligando presente en cada compuesto, (4-qtpy en (2) y 4-stpy en (9)). Estas diferencias son atribuidas a la coordinación del centro metálico, que desfavorece la emisión radiativa del ligando en el polímero de coordinación. [76]

## 5.6 Magnetismo de los Polímeros 1D de Cu(II) y Co(II)

### 5.6.1 Caracterización magnética

A continuación se presentan las medidas de magnetización, realizadas a temperatura variable para los compuestos (1)-(8) a campo externo aplicado de 500 Oe (0,05T). Todos los datos de susceptibilidad magnética experimentales fueron corregidos por la contribución diamagnética del “core” ( $\chi_{DIA}$ ) y portamuestra. Para la corrección de los datos experimentales se determinó el valor del término independiente de la temperatura ( $\chi_{TIP}$ ) a partir de la pendiente del gráfico  $\chi_M T$  en función de T. A partir de los datos corregidos, los momentos magnéticos efectivos ( $\mu_{eff}$ ) fueron evaluados, entre 100 y 300K aproximadamente, mediante la expresión de Curie-Weiss:  $\mu_{eff}^2 = 8C/n$ , donde C es la constante de Curie (determinada de la curva del inverso de la susceptibilidad  $\chi_M^{-1}(T)$ ) y n,

el número de centros magnéticos por fórmula. En la **Tabla 5.5** se presentan los datos magnéticos experimentales de los polímeros 1D: de Cu(II), **(1)-(4)**, y de Co(II), **(5)-(8)**.

Los compuestos **(4)-(8)** a baja temperatura ( $T < 100$  K) presentan desviaciones a la ley de Curie-Weiss. Por esta razón, en esta tesis, los datos de susceptibilidad magnética molar ( $\chi_M$ ) fueron ajustados utilizando modelos analíticos para estimar el tipo de fenómeno magnético presente en cada compuesto, obteniendo el valor de las constantes de superintercambio,  $J$ .

**Tabla 5.5** Datos magnéticos para compuestos **(1)-(8)**

Compuesto	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ ) por centro metálico (100K-300K)	$\chi T$ (emu K mol <sup>-1</sup> ) (5 K)-(300K)
<b>(1)</b>	1.80	0.40
<b>(2)</b>	1.80	0.40
<b>(3)</b>	1.81	0.41
<b>(4)</b>	1.78	0.75 – 0.79
<b>(5)</b>	4.52	1.69 – 2.86
<b>(6)</b>	4.29	1.63 – 2.75
<b>(7)</b>	4.39	1.65 – 2.96
<b>(8)</b>	4.36	1.62 – 2.87

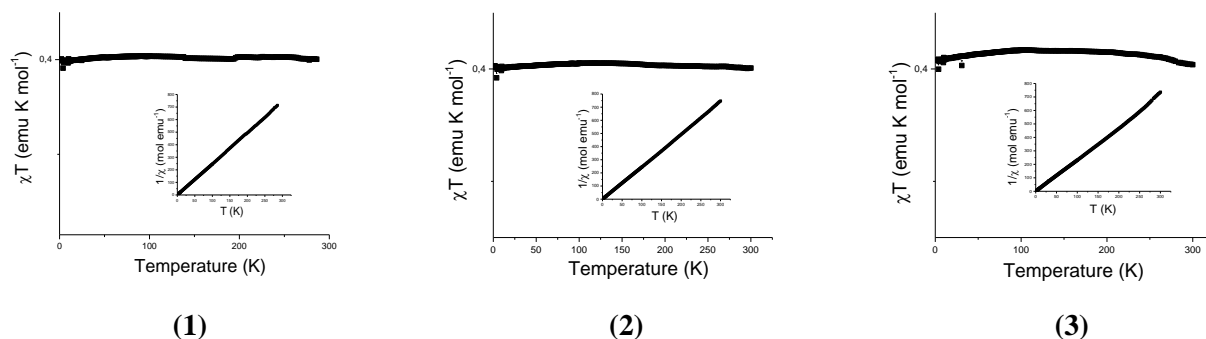
Fuente: Elaboración propia.

### 5.6.2 Propiedades magnéticas de compuestos de Cu(II) **(1)-(4)**

El valor calculado para el momento magnético efectivo teórico de un compuesto de Cu(II) empleando una fórmula de sólo espín, es  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ , pero debido a diferentes factores como contribución orbital o enlaces covalentes, el valor del momento efectivo puede estar en el rango de  $1.8 - 2.2 \mu_B$ . [131, 132] Se observa, que en los compuestos de Cu(II) **(1)-(4)**, el valor de  $\mu_{\text{eff}}$ , en el rango de temperatura estudiado, está dentro de los valores experimentales reportados para compuestos de cobre divalente.

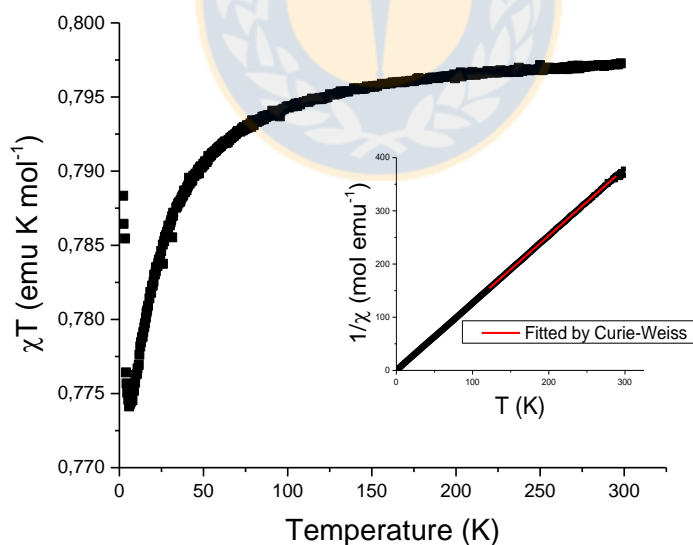
Para los compuestos **(1)-(3)**, las curvas del producto  $\chi_M T$  en función de  $T$  muestran que el valor de  $\chi_M T$  se mantiene relativamente constante alrededor de  $0.4 \text{ emu K mol}^{-1}$ , en el rango de los 5-300 K, que equivale aproximadamente a  $\mu_{\text{eff}} = 1.80 \mu_B$  cercano al valor calculado para un sistema magnéticamente diluido con  $S = 1/2$  ( $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_B$ ), mostrando un

comportamiento paramagnético simple en todo el rango de temperatura estudiado (**Figura 5.21**).



**Figura 5.21** Curvas experimentales  $\chi_M T(T)$  y  $\chi_M^{-1}(T)$  para compuestos (1), (2) y (3). Fuente: Elaboración propia.

Contrariamente, para el compuesto (4) se observa que el valor de  $\chi_M T(T)$  se mantiene relativamente constante alrededor de  $0.797 \text{ emu K mol}^{-1}$  en el rango de los 300-100 K; sin embargo, este valor decrece al disminuir la temperatura bajo 100 K, indicando la presencia de interacciones antiferromagnéticas. (**Figura 5.23**)

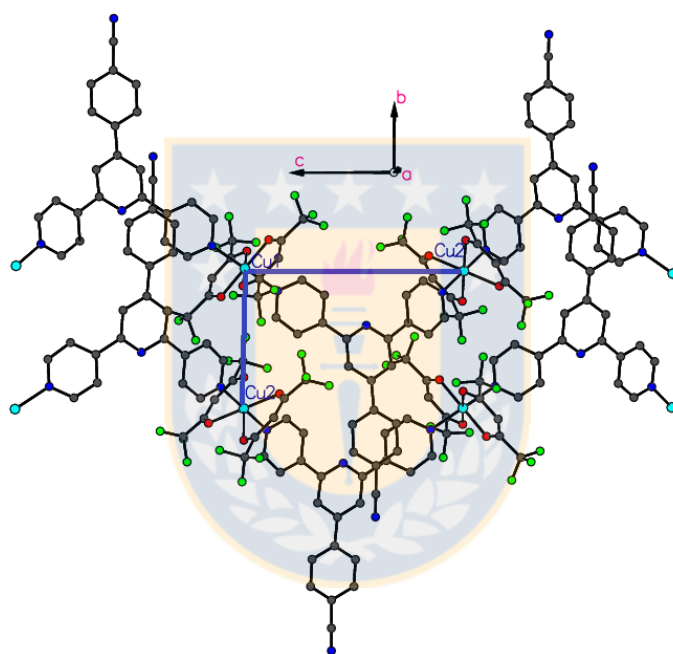


**Figura 5.22** Curva experimental  $\chi_M T(T)$  y  $\chi_M^{-1}(T)$  para compuesto (4). Fuente: Elaboración propia.

La susceptibilidad magnética sobre 100K obedece la ley de Curie-Weiss. A partir del análisis de datos a alta temperatura (curva  $\chi_M^{-1}$  vs. T, inserto **Figura 5.22**), se determinó el

valor de la constante de Weiss, obteniéndose un valor de  $\theta = -1.29$  K. El valor negativo indica que existe un comportamiento global antiferromagnético débil.

Para comprender el tipo de interacción magnética, y las variables que influyen sobre el comportamiento magnético, es relevante considerar las características estructurales presentes en el compuesto (4), el cuál presenta dos principales caminos de intercambio magnético (**Figura 5.23**). De acuerdo con los resultados estructurales para (4) (sección 5.31), este compuesto se ha descrito como una cadena ondulada, en el cual la distancia más corta entre los centros metálicos se da entre cadenas vecinas.



**Figura 5.23** Línea de color azul indica la separación entre los centros de Cu(II) para la estructura (4). Fuente: Elaboración propia.

Por esta razón, para explicar la interacción antiferromagnética observada a bajas temperaturas en el compuesto (4), se utilizó un modelo isotrópico entre dos centros de cobres  $S = \frac{1}{2}$ , para reproducir teóricamente la curva de susceptibilidad.

El Hamiltoniano fenomenológico puede ser escrito como:

$$H = -J S_A \cdot S_B$$

donde J es la constante de intercambio. En este modelo, la expresión de la susceptibilidad magnética puede ser derivada de la ecuación de Bleaney-Bowers, **Ecuación 5.1**. [133]



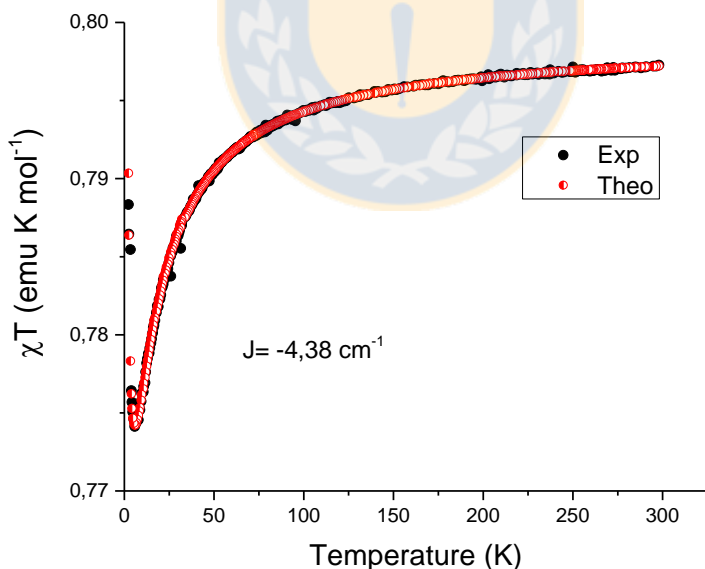
$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT[3 + \exp(-J/kT)]} \cdot (1 - \rho) + \frac{Ng^2\beta^2}{2kT} \cdot \rho$$

**Ecuación 5.1**

donde las constantes  $N$ ,  $k$ ,  $\beta$  y  $g$  son, el número de Avogadro, constante de Boltzmann, magnetón de Bohr y el factor-g de Landé, mientras  $\rho$  es la fracción molar de especies no acopladas (monómero).

Utilizando la **Ecuación 5.1**, el mejor ajuste a los datos experimentales se presenta en la **Figura 5.24**, con valores de  $g = 2.06$ ,  $J = -4.38 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho = 0.07$  y  $R = 1.0 \cdot 10^{-6}$ , donde  $R$  está definido como  $R = \Sigma[(\chi_M)_{\text{obs}} - (\chi_M)_{\text{cal}}]^2 / \Sigma[(\chi_M)_{\text{obs}}]^2$ .

Es importante mencionar que, aunque la descripción estructural apunta hacia la formación de una cadena de centros de cobre equidistantes, al considerar esta vía de interacción magnética no ha sido posible obtener un buen ajuste mediante un modelo de cadena unidimensional.

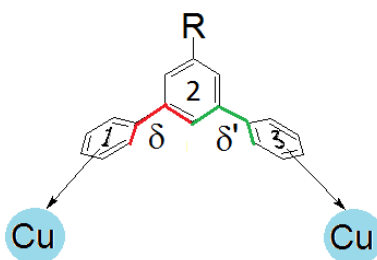


**Figura 5.24** Comparación entre las curvas  $\chi_M T$  en función de  $T$ , para los datos experimentales (línea negra) y simulados (línea roja) para el compuesto (4). Fuente: Elaboración propia.

Dado que los datos magnéticos de **(4)** proporcionan evidencia de una débil interacción antiferromagnética intermolecular, se debe considerar un posible mecanismo de intercambio entre los centros de cobre más cercanos. Como se mencionó anteriormente, una posible explicación de por qué sólo el compuesto **(4)** exhibe una interacción magnética, puede deberse a que posee las distancias más cortas entre átomos de Cu...Cu de cadenas vecinas. Las distancias dentro de la serie de compuestos **(1)**-**(4)**, tanto a lo largo de las cadenas como entre cadenas vecinas, son las siguientes: **(1)**: 12.243 (2) y 7.949 (2) Å, en **(2)**: 12.669 (3) y 7.084 (3) Å; en **(3)**: 13.109 (1) y 8.044 (1) Å y en **(4)**: 12.462 (2) y 6.990 (2).

Aparentemente, en ausencia de enlaces de hidrógeno convencionales, el intercambio de espín-espín podría ocurrir a través de enlaces hidrógeno de carácter débil entre los anillos aromáticos de piridina y los oxígenos de los grupos *hfacac* de la cadena adyacente (C12–H12...O1A, **Tabla A.6**).[134] Sin embargo, si se considera una segunda variable estructural que explique el comportamiento observado, como el ángulo diedro entre los anillos de piridina, es posible observar que, cuanto mayor sea la planaridad de los anillos piridina en el ligando, la interacción entre los orbitales magnéticos se ve favorecida.

La **Figura 5.25**, representa el ángulo diedro entre los anillos de piridina para los compuestos **(1)**-**(4)** (los códigos de anillos y sus respectivos valores, se definen en las **Figuras 5.1** y **Tabla 5.2**, respectivamente. **Sección 5.31**).



**Figura 5.25** Representación de la coplanaridad entre anillos de piridina. Fuente: Elaboración propia.

El compuesto **(4)** tiene los ángulos de torsión más bajos,  $\delta$  y  $\delta'$ ; por lo tanto, es el más plano de los cuatro compuestos de cobre.

La planaridad de los ligandos está directamente relacionada con el solapamiento entre los orbitales moleculares[22] involucrados en la interacción magnética, entonces este parámetro estructural puede explicar el comportamiento magnético de un sistema.

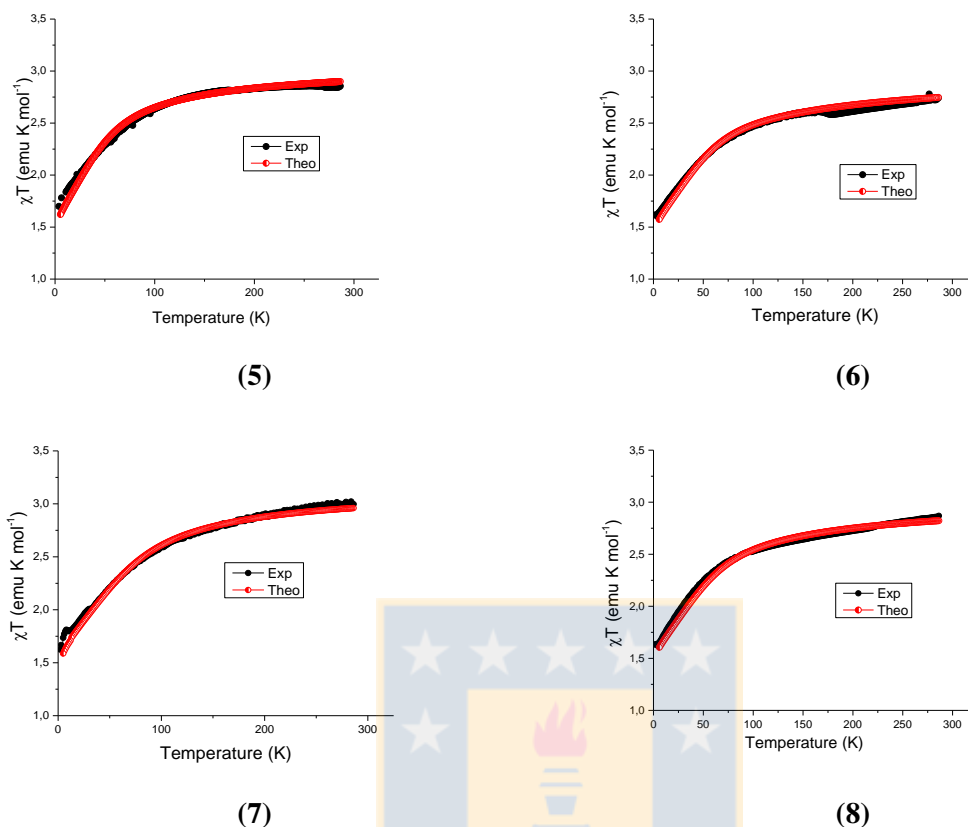
Finalmente, la coincidencia entre la curva experimental y la teórica empleando el modelo de dímero, sugiere que efectivamente la interacción magnética se produce entre los iones de cobre vecinos. Por lo tanto, se considera que, sumado con la distancia entre los centros metálicos, la coplanaridad de los anillos de piridina es un factor estructural importante para explicar la interacción cooperativa entre los centros de cobre.[21] Este tipo de relación entre comportamiento magnético y parámetros estructurales como el ángulo diedro ha sido estudiado por algunos grupos de investigación, como por ejemplo Álvarez et al.[28]

### 5.6.3 Propiedades magnéticas de compuestos de Co(II) (5)-(8)

Un análisis cualitativo de la curva del producto  $\chi_M T$  en función de T para los compuestos (5)-(8) muestra que el valor de  $\chi_M T(T)$  disminuye levemente en el rango de los 300-150 K. Sin embargo, al disminuir la temperatura es posible observar que en los cuatro compuestos, el producto  $\chi_M T$  decrece considerablemente bajo 100 K. La rápida disminución por debajo de esta temperatura sugiere la posibilidad de acoplamiento antiferromagnético (**Figura 5.26**).

La susceptibilidad magnética sobre 100K obedece la ley de Curie-Weiss. En un análisis cuantitativo a partir de los datos entregados por las curvas  $\chi_M^{-1}$  vs. T, **Figura 5.27**, es posible deducir los valores de momento magnético ( $\mu_{eff}$ ) y la constante de Weiss ( $\theta$ ) para estos cuatro compuestos.

En los compuestos (5)-(8) los valores obtenidos son:  $\mu_5 = 4.52 \mu_B$ ,  $\theta_5 = -2.91$  K;  $\mu_6 = 4.29 \mu_B$ ,  $\theta_6 = -1.72$  K;  $\mu_7 = 4.39 \mu_B$ ,  $\theta_7 = -2.83$  K y  $\mu_8 = 4.36 \mu_B$ ,  $\theta_8 = -0.79$  K, respectivamente. Estos valores de  $\mu_{eff}$  obtenidos experimentalmente para un ion de  $Co^{2+}$  con configuración  $d^7$  de alto espín, superan ampliamente al obtenido considerando aporte de solo espín  $\mu_{SO} = 2[S(S+1)]^{1/2} = 3.87 \mu_B$ , con  $S=3/2$ ; además los valores negativos de  $\theta$  sugieren que existe un comportamiento global antiferromagnético débil.



**Figura 5.26** Comparación entre las curvas  $\chi_M T$  en función de T, para los datos experimentales (línea negra) y simulados (línea roja) para los compuestos (5)-(8). Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, las constantes de Curie obtenidas para los compuestos (5)-(8) son:  $C_5 = 2.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $C_6 = 2.31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $C_7 = 2.41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $C_8 = 2.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , dejando los siguientes valores de g:  $g_5 = 2.33$ ,  $g_6 = 2.22$ ,  $g_7 = 2.27$ ,  $g_8 = 2.25$ , respectivamente.

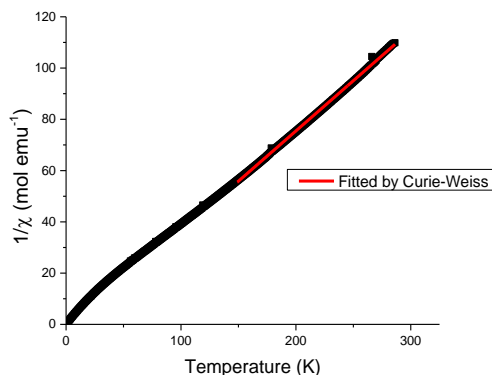
El análisis anterior, considera que para un ion  $S=3/2$  (si,  $L=0$ , entonces  $J=S$ ), la expresión de susceptibilidad es (**Ecuación 5.2**):

$$\chi_M = \frac{N g^2 \beta^2}{3kT} \cdot J(J + 1)$$

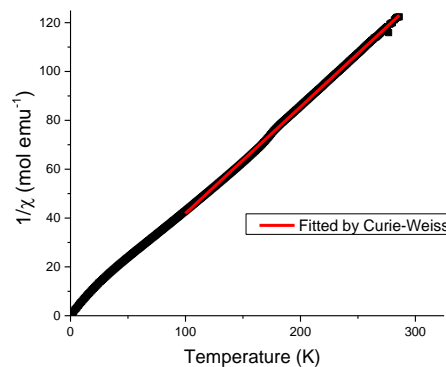
**Ecuación 5. 2**

Si se conoce el valor de la constante de Curie (C) entonces, por ejemplo para el compuesto (5) con  $J = 3/2$  y  $C_5 = 2.55 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , es posible obtener el valor de g:

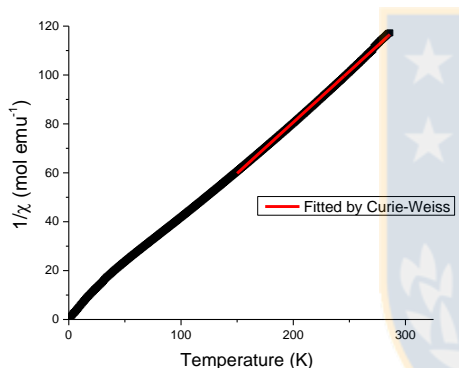
$$C_5 = \chi_M \cdot T = \frac{Ng^2\beta^2}{3k} \cdot J(J+1) = 0.469 \cdot g^2 \Rightarrow g_5 = 2.33$$



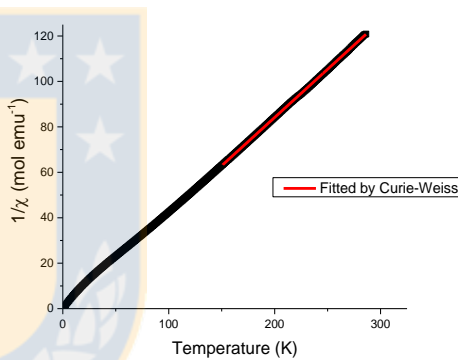
(5)



(6)



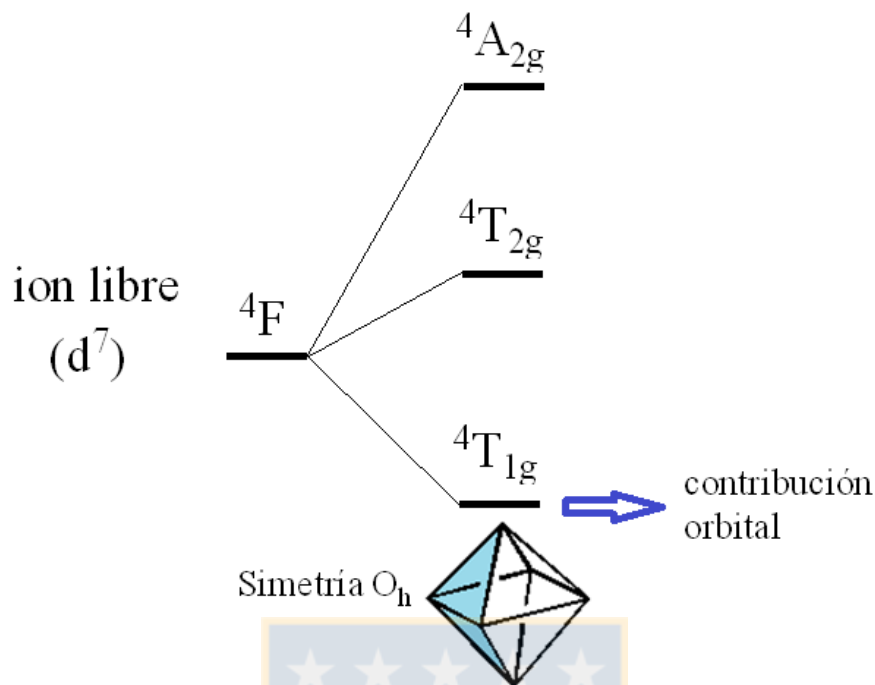
(7)



(8)

**Figura 5.27**  $\chi_M^{-1}$  vs T para compuestos (5)-(8). La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss. Fuente: Elaboración propia.

Estos valores altos de  $g$ , en (5)-(8), se deben a la contribución orbital, que es característica de un estado fundamental  $^4T_{1g}$ , con simetría octaédrica ( $O_h$ ) (**Figura 5.28**). Debe considerarse que una disminución en la simetría (por ejemplo, de  $O_h$  a  $D_{4h}$ ) implica un estado basal A o E, donde habría una extinción orbital (por lo tanto se esperaría un  $g \sim 2$ ).[135]



**Figura 5.28** Bajo un campo octaédrico, un ion de cobalto (sistema  $d^7$ , término  $^4F$ ) se desdobla en tres estados. En el estado basal,  $^4T_{1g}$ , se espera una contribución orbital. Fuente: Elaboración propia.

De esta manera, los datos magnéticos se pueden tratar considerando un parámetro de acoplamiento espín-órbita  $\lambda$  ( $H = -\lambda LS$ ) en una aproximación de campo molecular.[136] La susceptibilidad magnética para un ion de Co(II) mononuclear  $\chi_{mono}$ , en un entorno octaédrico puede calcularse a partir de la **Ecuación 5.3**.

$$\chi_{mono} = \frac{\frac{1}{T} \left[ \frac{7(3-A)^2 x}{5} + \frac{12(2+A)^2}{25A} + \left( \frac{2(11-2A)^2 x}{45} + \frac{176(2+A)^2}{675A} \right) x \exp\left(\frac{-5Ax}{2}\right) + \left( \frac{(5+A)^2 x}{9} - \frac{20(2+A)^2}{27A} \right) \exp(-4Ax) \right]}{\left\{ \frac{8x}{3} \left[ 3 + 2 \exp\left(\frac{-5Ax}{2}\right) + \exp(-4Ax) \right] \right\}}$$

**Ecuación 5.3**

donde  $x = \lambda/k_B T$  y  $A$  están relacionados con la fuerza del campo cristalino relativa a las repulsiones interelectrónicas. Considerando adicionalmente una débil interacción antiferromagnética intermolecular entre centros de Co(II), con  $zJ$  como la constante de

intercambio, el ajuste de los datos  $\chi_M \cdot T$  vs  $T$ , en el rango de 5 a 285 K, se obtiene mediante la **Ecuación 5.4**, [22]:

$$\chi = \frac{\chi_{mono}}{1 - (2zJ/Ng^2\beta^2)\chi_{mono}}$$

**Ecuación 5.4**

donde  $N$ ,  $g$ ,  $\beta$  tienen sus valores determinados. El mejor ajuste da como resultado los siguientes valores: para el compuesto **(5)**:  $\lambda_5 = -103 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_5 = 1.12$ ,  $zJ = -0.11 \text{ cm}^{-1}$ , con  $R = 1.13 \times 10^{-5}$  ( $R = \Sigma(\chi_{M \text{ obs}} - \chi_{M \text{ calc}})^2 / \Sigma(\chi_{M \text{ obs}})^2$ ). Para el compuesto **(6)**, se obtuvo  $\lambda_6 = -128 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_6 = 1.04$ ,  $zJ = -0.16 \text{ cm}^{-1}$  con  $R = 9.04 \times 10^{-6}$ . Para el compuesto **(7)**, se obtuvo  $\lambda_7 = -133 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_7 = 1.19$ ,  $zJ = -0.12 \text{ cm}^{-1}$  con  $R = 1.39 \times 10^{-8}$ . Para **(8)**, se obtuvo  $\lambda_8 = -126 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_8 = 1.09$ ,  $zJ = -0.08 \text{ cm}^{-1}$  con  $R = 8.00 \times 10^{-5}$ . Si observamos las curvas de ajuste podemos inferir que el modelo analítico utilizado aproxima satisfactoriamente en los compuestos **(5)**-**(8)**, con un factor de acuerdo  $R$  confiable.

El valor  $zJ$  negativo indica la relación antiferromagnética global extremadamente débil entre los iones Co (II). El bajo valor encontrado para estos sistemas está relacionado con las distancias entre los centros de Co...Co, que a lo largo de la serie de compuestos es: **(5)**: 13.261 y 8.123 Å, **(6)**: 13.343 y 8.936 Å; **(7)**: 13.514 y 8.567 Å y en **(8)**: 13.234 y 9.838 Å (considerando que es isoestructural al compuesto de zinc **(9)**). Lo anterior dificulta el solapamiento de los orbitales magnéticos participantes en la transmisión del fenómeno cooperativo.

Finalmente, dado que los compuestos de Co(II) poseen una geometría octaédrica distorsionada, el estado basal ( $^4T_{1g}$ ) podría desdoblarse y generar estados en que la contribución orbital se extinga (*quenching*). Sin embargo, esta situación fue analizada y se realizaron los cálculos correspondientes, pero no fue posible un ajuste confiable.



## CAPÍTULO 6. POLÍMEROS BIDIMENSIONALES DE Co(II)(10)-(12)

### 6.1 Introducción

El diseño racional, la síntesis y la caracterización de los PCs y MOFs son de interés actual en los campos de la química supramolecular e ingeniería de cristal debido a sus posibles aplicaciones como materiales funcionales.[10, 30] Por esta razón, es deseable conocer rutas de síntesis controlables empleando ligandos multidentados tales como policarboxilato y ligandos N-heterocíclicos.[137]

Dos de los ligandos del capítulo 3, **4-qtpy** y **3-Hctpy**, se han considerados potenciales candidatos para la obtención de MOFs, basándose en las siguientes consideraciones: (i) estos ligandos tienen potenciales sitios de unión en sus anillos de piridilo y sus grupos quinolina y carboxilato, fortaleciendo la capacidad de ensamblar diversos metales discretos y/o agrupamientos polinucleares con posibles interacciones magnéticas, (ii) los anillos heteroaromáticos con átomos de nitrógeno proporcionan estructuras  $\pi$ -conjugadas de gran tamaño, por lo tanto materiales con propiedades fotoluminiscentes podrían ser sintetizados, (iii) a diferencia de la abundante investigación sobre ligandos puente que contienen ácido carboxílico o piridina, la química de polímeros de coordinación de ligandos como quinolina-**tpy** y carboxifenil-**tpy** permanece escasamente desarrollada y (iv) la existencia de varios grupos aromáticos es adecuada para dar lugar a interacciones de apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , que juegan un papel importante en la formación de arquitecturas supramoleculares.

En este capítulo se describen la síntesis y caracterización de tres polímeros de coordinación 2D formados por ligandos terpiridina y Co(II). Los ligandos utilizados para la obtención de estos compuestos fueron: **4-qtpy** y **3-Hctpy**; la reacción de estos ligandos con  $\text{Co}(\text{acac})_2$  da lugar a los polímeros de coordinación **(10)**, **(11)** y **(12)**.

Se determinaron las estructuras cristalinas y moleculares de **(10)**-**(12)** mediante difracción de Rayos X de monocristal. Además, se discuten la síntesis y las propiedades termogravimétricas y magnéticas.

## 6.2 Síntesis y caracterización

Los compuestos **(10)**-**(12)** fueron obtenidos como sólidos cristalinos estables al aire, mediante los procedimientos descritos en el “Capítulo 3, sección 3.4”. Los compuestos **(10)** y **(11)** se obtuvieron con rendimientos moderados (~50%), mientras que el compuesto **(12)** se obtuvo con un rendimiento bajo (~ 25%).

Los monocristales de compuestos **(11)** y **(12)**, se obtuvieron por síntesis solvotermal a 130°C y 160°C, respectivamente, utilizando una mezcla de EtOH/H<sub>2</sub>O en **(11)**; mientras que para **(12)** sólo se utilizó H<sub>2</sub>O.

Aunque la síntesis solvotermal es a veces criticada, debido a su gran indeterminación en la predicción de los productos obtenidos (se habla de una "caja negra"), es muy posible hacer una elección juiciosa de los reactivos a utilizar: ligandos, disolvente, ion metálico, temperatura, etc. En nuestro caso, la elección de la temperatura, los ligandos orgánicos, centro metálico y la adición de los disolventes en una proporción apropiada han sido esenciales para el resultado final.

Cabe destacar, que la utilización del precursor metálico Co(acac)<sub>2</sub>, para obtener los compuestos de fórmula general Co(acac)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (siendo L: un ligando **tpy**), no resulta efectiva en estas condiciones de síntesis para **(11)** y **(12)**. Si bien es cierto, que la coordinación de la β-dicetona al centro de Co(II) favorece la reacción con los ligandos **tpy**, a temperaturas elevadas se da lugar a una reacción competitiva entre los ligandos terpiridina, la β-dicetona y el solvente (si es que este posee la capacidad de coordinar).

Como era de esperar, los átomos de nitrógeno y oxígeno presentes en los sustituyentes de los ligandos orgánicos (**4-qtpy** y **3-Hctpy**, presentes en **(10)** y **(11)**-**(12)** respectivamente), juegan un papel importante en la arquitectura estructural para dar lugar a estos polímeros bidimensionales.

## 6.3 Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR de los complejos **(10)**-**(12)** registrados en estado sólido se muestran en la sección **Anexos**. En todos los casos, las bandas observadas son características de los ligandos y complejos precursores correspondientes.

Para el compuesto **(10)**, las bandas observadas en la región de 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$  fueron atribuidas al estiramiento correspondiente a las vibraciones  $\nu\text{CH}$  de los anillos aromáticos. Además, fueron observadas bandas débiles de estiramiento atribuidas a las vibraciones  $\nu\text{CH}$  alifáticas de grupos metilo ( $-\text{CH}_3$ ), alrededor de 2920-2850  $\text{cm}^{-1}$ , presentes en el ligando *acac*. Adicionalmente, el espectro muestra un conjunto de bandas de intensidad media y fuerte en el rango entre 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$ , atribuidas a la presencia de los enlaces  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  en el esqueleto de **4-qtpy** y *acac*, contenidos en este compuesto.

El espectro FT-IR del compuesto **(11)**, exhibe una banda fuerte a 3443  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento correspondiente a las vibraciones  $\nu\text{OH}$  de las moléculas de agua coordinadas y al solvente etanol presente en la estructura cristalina. En **(11)** y **(12)**, la ausencia de cualquier banda fuerte sobre 1700  $\text{cm}^{-1}$  indica que el ligando **3-Hctpy** es desprotonado. Ambos espectros presentan una serie de bandas entre 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de los enlaces  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$ .

Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétrica del grupo  $-\text{COO}^-$ , fueron observadas a 1600 y 1387  $\text{cm}^{-1}$  en **(11)** y a 1591 y 1396  $\text{cm}^{-1}$  en **(12)**. La diferencia entre  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  y  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  ( $\Delta \sim 213 \text{ cm}^{-1}$  en **(11)** y  $\Delta < 200 \text{ cm}^{-1}$  en **(12)**) confirma el modo de coordinación, monodentado y bidentado, del grupo carboxilato del ligando **3-Hctpy** en **(11)** y **(12)**, respectivamente.[117]

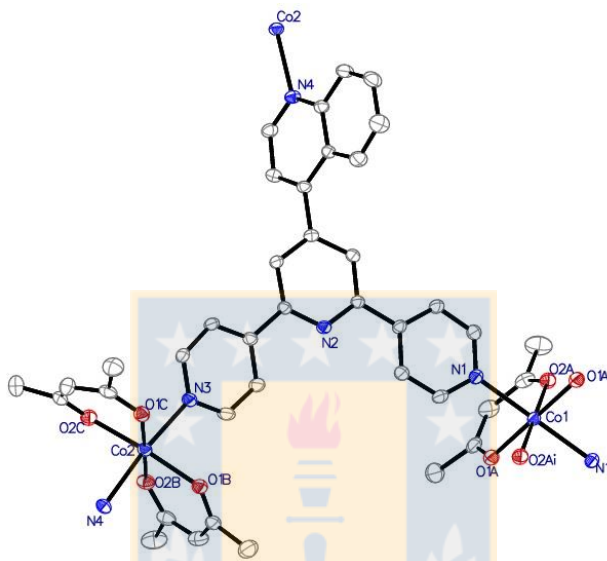
Los espectros de FT-IR de los polímeros de coordinación **(10)-(12)** están en buen acuerdo con los resultados obtenidos por difracción de rayos X de monocristal.

## 6.4 Difracción de Rayos X de monocristal

Las estructuras cristalinas de los compuestos **(10)-(12)** han sido obtenidas a través de difracción de rayos-X de monocristal. La información relevante sobre los datos cristalográficos y experimentales obtenidos para cada compuesto se presenta en la **sección Anexos, Tablas A.15-A.17**.

La unidad asimétrica del compuesto **(10)** se muestra en la **Figura 6.1** La formulación general de la estructura (sin considerar el solvente) corresponde a dos unidades de ligando

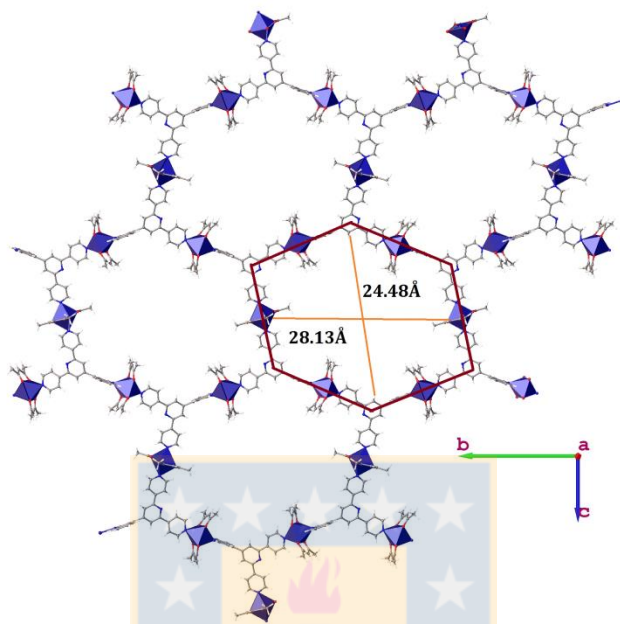
$\beta$ -dicetona (*acac*) coordinando a los cationes metálicos, Co1 y Co2; el ligando **4-qtpy** actúa como conector trigonal rígido, con un modo de coordinación  $\mu_3$ -tridentado (dos átomos de nitrógeno provenientes de anillos de piridina y un átomo de nitrógeno proveniente del sustituyente quinolina), para formar una red 2D compuesta por unidades hexagonales con dimensiones de 28.13 Å x 24.48 Å (**Figura 6.2**).



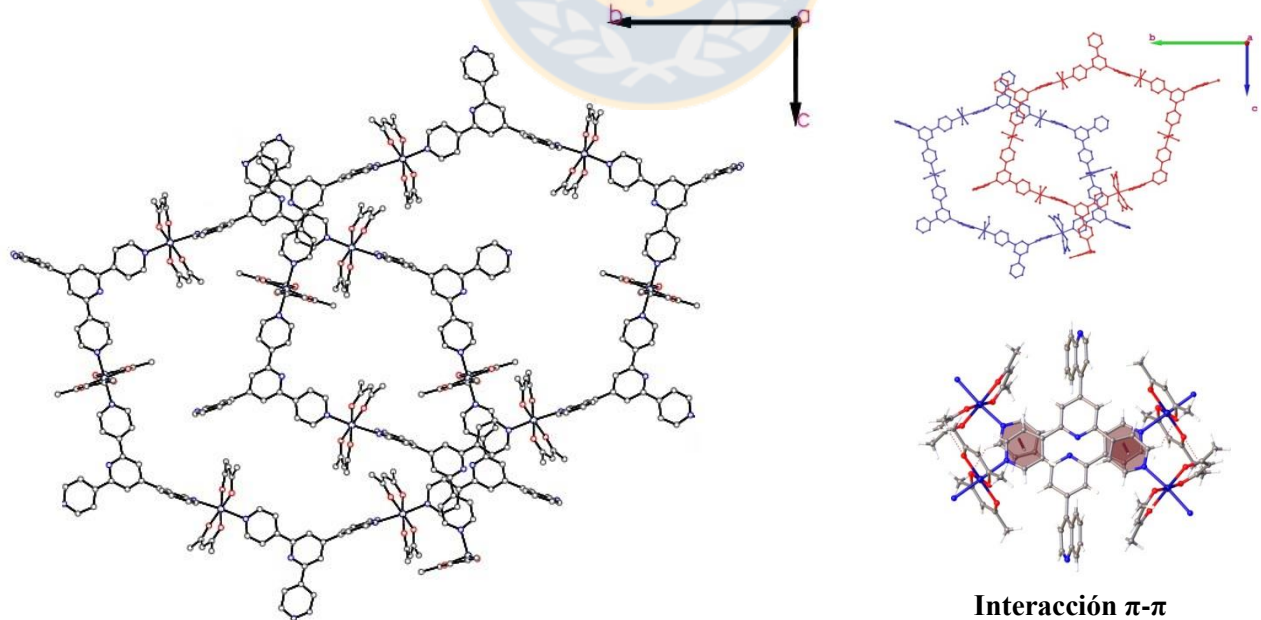
**Figura 6.1** Unidad asimétrica de (10). Elipsoides térmicos dibujados con 50% de probabilidad. Hidrógenos y moléculas de solvente han sido omitidas por claridad. Fuente: Elaboración propia.

En este compuesto, los centros de Co(II) son hexacoordinados, ambos con geometría octaédrica ligeramente distorsionada; sin embargo, Co1 está dispuesto en un centro de inversión. En Co1 y Co2, los sitios de coordinación en el plano ecuatorial están ocupados por cuatro átomos de oxígeno, mientras que las posiciones axiales, ligeramente alargadas, están ocupadas por átomos de nitrógeno. Las distancias de enlace para Co1\N1, Co1\O1A y Co1\O2A son 2.175, 2.051, 2.041 Å, respectivamente y los ángulos de enlace N1\Co\N1<sup>i</sup>, O1A\Co\O1A<sup>i</sup> y O2A\Co\O2A<sup>i</sup> son exactamente iguales a 180°. Las distancias de enlace para Co2\N3, Co2\N4 y Co2\O<sub>ec(promedio)</sub> son 2.171, 2.293, 2.034 Å, respectivamente y los ángulos de enlace N3\Co\N4, O1B\Co\O2C y O1C\Co\O2B son 174.3°, 175.4° y 176.2°, respectivamente.

La unidad terpiridina del ligando **4-qtpy** no es completamente plana, los anillos de piridina externos, N1 y N3 se desvían en relación al anillo central (que contiene N2) en  $1.01^\circ$  y  $14.75^\circ$ , respectivamente, mientras que el sustituyente está torcido en  $64.0^\circ$ .



**Figura 6.2** Red 2D del compuesto (**10**) vista a lo largo de la dirección [100].  
Fuente: Elaboración propia.

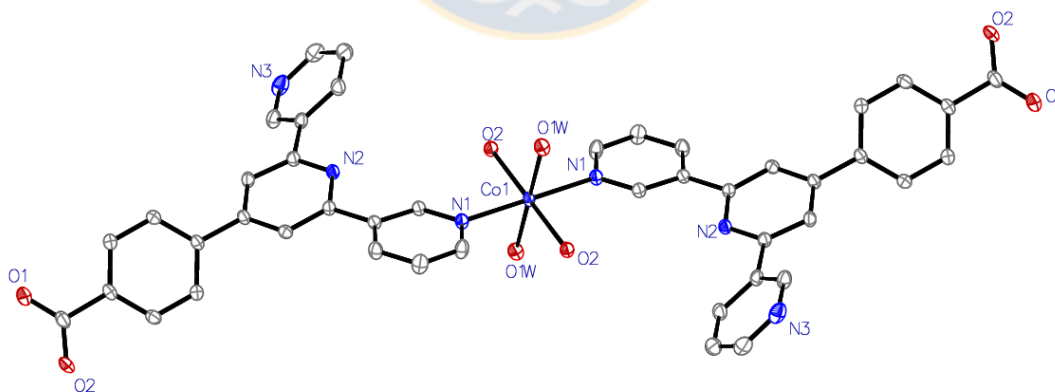


**Figura 6.3** Empaquetamiento cristalino de (**10**) en dirección [100]. Moléculas de solvente son omitidas por claridad. Fuente: Elaboración propia.

El empaquetamiento cristalino de **(10)** (**Figura 6.3**), implica una serie de interacciones intermoleculares CH $\cdots$ O (**Tabla A.6**) e interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de piridina externos de ligandos **4-qtpy** de láminas 2D adyacentes, en una forma de apilamiento off-set que le confieren estabilidad a la estructura cristalina (**Tabla A.7**).

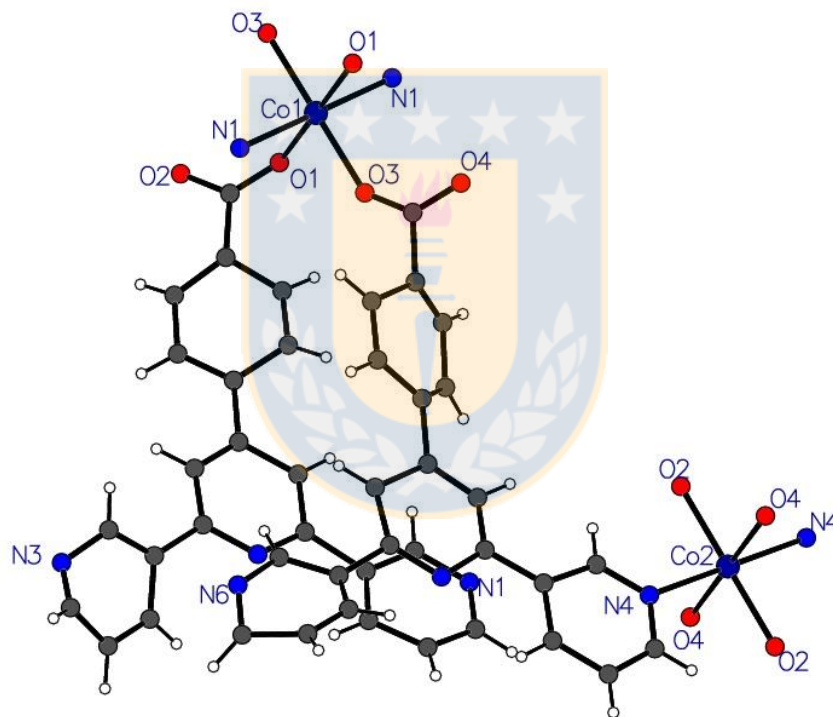
Por otra parte, en el caso de los compuestos **(11)** y **(12)**, se observó que las condiciones de síntesis solvotermal hacen que la  $\beta$ -dicetona sea desplazada, dejando al centro metálico coordinado por el agua y **3-Hctpy** en **(11)** y solamente por **3-Hctpy** en **(12)**; esto indica que el ligando *acac* se volatiliza durante el proceso.

El compuesto **(11)** es un polímero de coordinación bidimensional, en el cual la unidad asimétrica contiene un ion Co (II), dos aniones **3-ctpy**<sup>-</sup>, dos átomos de oxígeno (O2) y dos moléculas de agua coordinadas **Figura 6.4**. El centro de Co1 se localiza en una esfera de coordinación octaédrica centrosimétrica, coordinada por dos oxígenos carboxílicos y dos oxígenos acuosos en el plano ecuatorial; las posiciones axiales, ligeramente alargadas, están ocupadas por dos nitrógenos de anillos de piridina. Las distancias de enlace de Co1\N1, Co1\O2 y Co1\O1W son 2.2121, 2.0783, 2.1207 Å, respectivamente. Los ángulos de enlace N1\Co\N1<sup>i</sup>, O2\Co1\O2<sup>i</sup> y O1W\Co\O1W<sup>i</sup> son exactamente iguales a 180 °.



**Figura 6.4** Unidad asimétrica de **(11)**. Elipsoides térmicos dibujados con 50% de probabilidad. Solvente y átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Fuente: Elaboración propia.

El compuesto (**12**) es un polímero de coordinación 2D y su unidad asimétrica consiste en dos iones de Co(II) y dos aniones **3-ctpy**<sup>-</sup> (**Figura 6.5**). Cada ion de Co(II) es hexacoordinado, dispuesto en una esfera centrosimétrica con geometría octaédrica ligeramente distorsionada. En ambos casos, el plano ecuatorial está formado por cuatro átomos de oxígeno carboxílicos provenientes de dos aniones **3-ctpy**<sup>-</sup>, mientras que las posiciones axiales están ocupadas por dos nitrógenos provenientes de dos anillos de piridina. Las distancias de enlace para Co1\N1, Co1\O1 y Co1\O3 son 2.168, 2.110, 2.057 Å, respectivamente, y para Co2\N4, Co2\O2 y Co1\O4 son 2.271, 2.106, 2.143 Å, respectivamente. Los ángulos de enlace para N1\Co1\N1<sup>i</sup>, O1\Co1\O1<sup>i</sup> y O3\Co1\O3<sup>i</sup> y para N4\Co2\N4<sup>i</sup>, O2\Co1\O2<sup>i</sup> y O4\Co1\O4<sup>i</sup> son exactamente iguales a 180°.



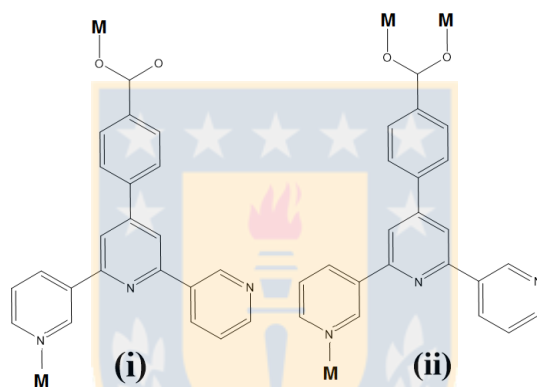
**Figura 6.5** Unidad asimétrica del compuesto (**12**). Fuente: Elaboración propia.

En (**11**), el ligando **3-Hctpy** actúa como ligando bidentado, con un átomo de oxígeno y un nitrógeno de un anillo de piridina, mientras que en (**12**), **3-Hctpy** actúa como un ligando tridentado, con dos átomos de oxígeno (c/u coordinando a un ion de Co(II)) y un átomo de nitrógeno de un anillo de piridina.

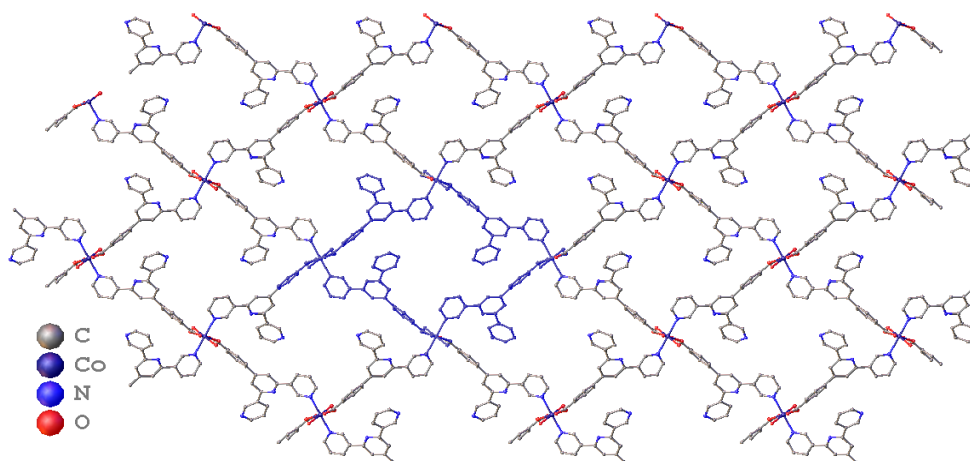


En ambos compuestos, el ligando **3-Hctpy** es desprotonado para formar un anión **3-ctpy**<sup>-</sup>. En **(11)** cuatro aniones **3-ctpy**<sup>-</sup> adoptan un modo de coordinación  $\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$  (**Figura 6.6**) para unir iones de Co(II) adyacentes, formando una unidad tetranuclear de Co<sub>4</sub> (**Figura 6.7**).

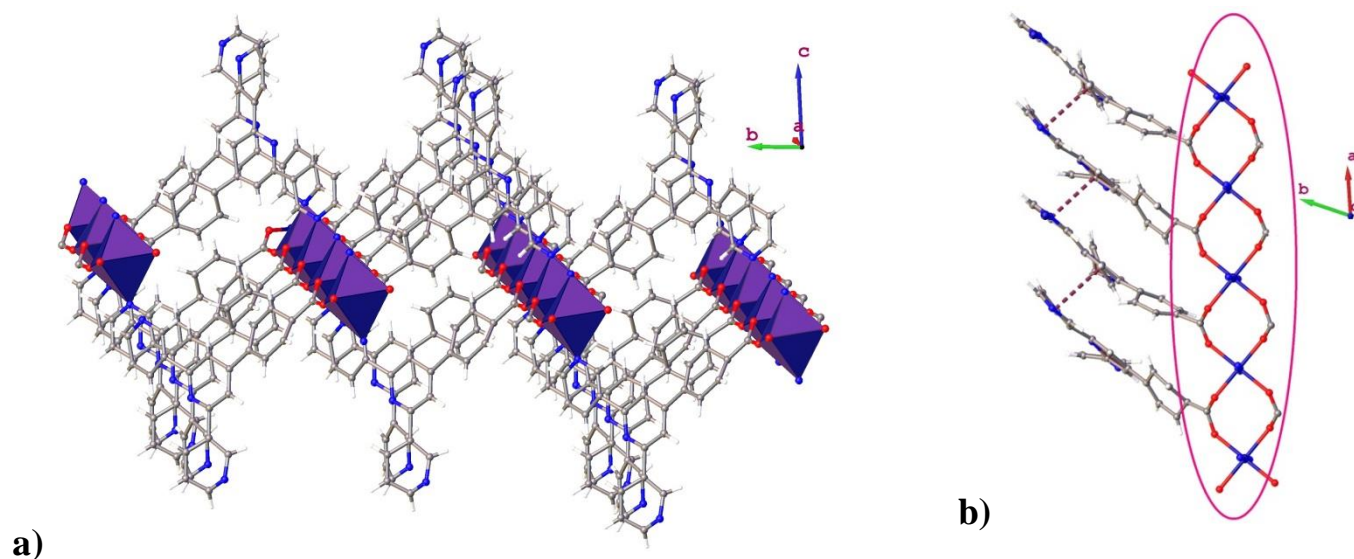
En **(12)** el ligando adopta un modo de coordinación  $\mu_3\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{:}\eta^1$  (**Figura 6.6**) formando una red 2D basada en la conexión entre nodos de Co(II) y aniones **3-ctpy**<sup>-</sup> (**Figura 6.8a**). En esta red 2D están incluidos clústeres 1D lineales de Co(II), formados por enlaces Co-(COO)<sub>2</sub>-Co (**Figura 6.8b**); estos clústeres metálicos se combinan con nitrógenos de anillos de piridina para extender toda la arquitectura a lo largo del plano bc.



**Figura 6.6** Modo de coordinación (i) y (ii) de **3-Hctpy** en compuestos **(11)** y **(12)**, respectivamente. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 6.7** Red 2D del compuesto **(11)** formada por **3-ctpy**<sup>-</sup> anión y subunidades tetranucleares de Co(II). Vista a lo largo de la dirección [001]. Fuente: Elaboración propia.



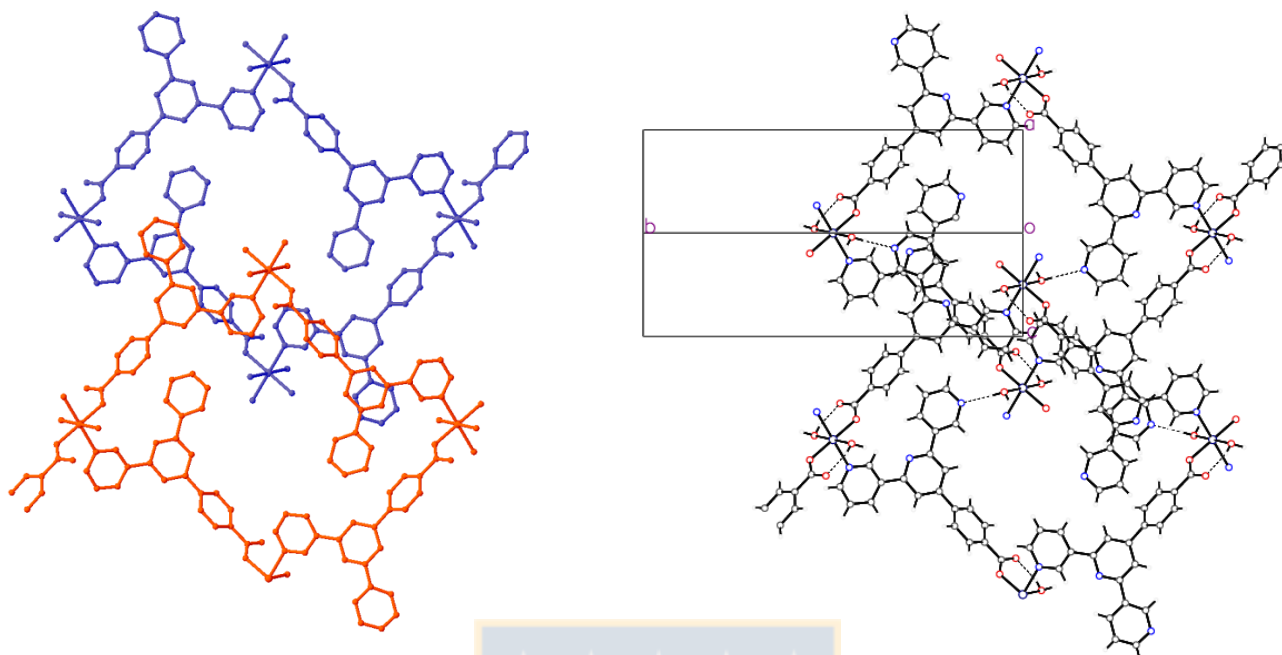
**Figura 6.8** a) Red 2D del compuesto (**12**) y b) clúster lineal 1D de Co(II) e interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos de piridina. Fuente: Elaboración propia.

En los compuestos (**11**) y (**12**), los tres anillos de piridina de la unidad terpiridina, así como también el anillo de benceno se desvían de la planaridad.

En (**11**), el ligando coordinado **3-ctpy**<sup>-</sup> aparece significativamente torcido; los anillos de piridina externos de **3-ctpy**<sup>-</sup> (que contiene N1 y N3) generan ángulos interplanares en relación al anillo de piridina central, que contiene el átomo N2, de 17,17(6)° y 29,59(6)° entre pares de átomos N1/N2 y N2/N3, respectivamente. El anillo de benceno de **3-ctpy**<sup>-</sup> se distorsiona 41,72 (6) ° fuera del plano del anillo de piridina (N2).

En (**12**), los anillos de piridina externos de **3-ctpy**<sup>-</sup> (que contienen N1/N3 y N4/N6) generan ángulos interplanares en relación al anillo de piridina central de 9.80(10)° y 27.0(2)° entre pares de átomos N1/N2 y N2/N3, respectivamente; y ángulos de 3.50(8)° y 24.5(2)° entre pares de átomos N4/N5 y N6/N5, respectivamente. Además, el anillo de benceno de **3-ctpy**<sup>-</sup> se distorsiona en relación al anillo de piridina central N2 y N5 en 21.3 (8)° y 23.6(13)°, respectivamente.

Por otra parte, varias interacciones intermoleculares se encuentran presentes en ambas estructuras. El empaquetamiento cristalino de (**11**) (**Figura 6.9**), implica interacciones de enlace hidrógeno N-H...O y O-H...O entre los átomos provenientes de anillos de piridina, agua y grupos EtOH (**Tabla A.6**) y también interacciones aromáticas  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de piridina de láminas 2D adyacentes en un apilamiento off-set (**Tabla A.7**).



**Figura 6.9** Empaquetamiento cristalino de **(11)** en dirección [101]. Moléculas de solvente son omitidas por claridad. Fuente: Elaboración propia.

En **(12)** (**Figura 6.8b**), el empaquetamiento cristalino se basa principalmente en interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos de piridina de monocapas 2D adyacentes, con dos apilamientos off-set con distancias centroide-centroide de 3.595 y 3.567 Å, respectivamente.

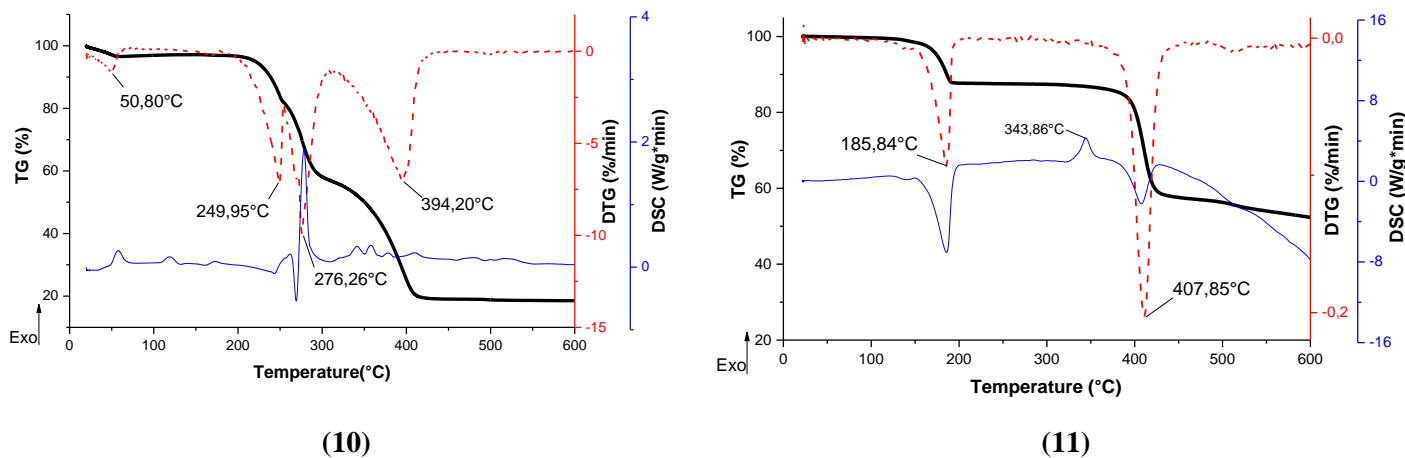
Es interesante mencionar que el cambio de temperatura en la síntesis solvotermal de los compuestos **(11)** y **(12)**, influye directamente en el producto obtenido. A 130°C, se forma el compuesto **(11)**, en el cual actúan como ligandos el agua y **3-Hctpy**, mientras que a 160°C se forma el compuesto **(12)**, en el cual solamente el ligando **3-Hctpy** participa en la coordinación. Este último compuesto presenta una de las estructuras más originales de esta tesis, debido a que dentro de la estructura 2D, se da lugar a la formación de un clúster lineal 1D, en que los centros de Co(II) quedan muy cercanos. Esto implica que los centros metálicos podrían quedar conectados magnéticamente de una manera más eficaz que en todos los sistemas anteriores. Es por esta razón, que actualmente el estudio de sus propiedades magnéticas se encuentra en curso y además, se está trabajando en mejorar las condiciones de síntesis para obtener un mayor rendimiento.

## 6.5 Termogravimetría

Para examinar la estabilidad térmica de los compuestos **(10)** y **(11)**, se llevaron a cabo mediciones termogravimétricas en atmósfera de N<sub>2</sub> en el rango de 20-600°C. La **Figura 6.10** muestra las curvas TG/DTG y DSC para cada compuesto.

Las curvas TG-DTG del compuesto **(10)** presentan una etapa de pérdida de masa a 58°C asociada a la pérdida de solvente CHCl<sub>3</sub> (Enc., 5,3%, calc, 7.41 %). El producto anhidro permanece térmicamente estable hasta ~ 220°C. Luego de esto, la estructura comienza a colapsar; en la región de 220- 300°C las curvas TG-DTG-DSC muestran dos pérdidas sucesivas de masa, acompañadas de picos endotérmicos y exotérmicos; estas pérdidas son asignadas a la remoción de dos ligandos **4-qtpy** (Enc., 42.18 %, calc, 44.79 %). Por lo tanto, la siguiente pérdida de masa centrada a 394°C es asociada a la descomposición de los grupos orgánicos *acac* (Enc. 36.71%, calc. 37.28 %). La masa residual después del proceso de descomposición a 600°C corresponde a un 18.52% de la masa original, el producto final podría corresponder a CoO. (Calc 13.97%).

Para el compuesto **(11)**, las curvas TG-DSC presentan dos etapas de pérdida de masa. El primer proceso de pérdida ocurre en la región de 150-200° C, asociado con un pico endotérmico a 185,84° C que puede asignarse a la liberación de dos moléculas coordinadas de H<sub>2</sub>O y EtOH (Enc., 12,3%, calc, 14,37 %). El producto anhidro [Co(**3-ctpy**)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> permanece térmicamente estable hasta que se calienta a ~ 400 ° C, con un pico exotérmico centrado a 343,86°C, sin pérdida de masa, probablemente atribuido al cambio de entalpia durante un reordenamiento estructural de la estructura cristalina. Después de esto, la curva DTG muestra un proceso de pérdida de masa rápido asociado a un peak endotérmico centrado a 408°C, este proceso implica un proceso de descomposición continua de los componentes orgánicos, dejando como posible intermediario a [Co(**3-ctpy**)(ph-COO)] (encontrado: 29,60%, Calc. 30,44%), que se descompone mediante un proceso sucesivo de pérdida de masa, que supera nuestra temperatura límite.



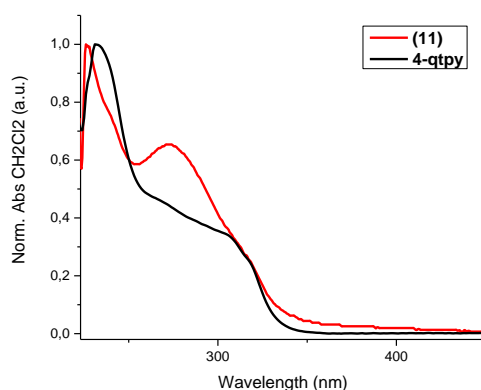
**Figura 6.10** Curvas termogravimétricas de compuestos (10) y (11): TG (línea negra), DTG (línea roja) y DSC (línea azul). Fuente: Elaboración propia.

## 6.6 Espectroscopía UV-Visible y Fluorescencia

### 6.6.1 Espectroscopía electrónica de absorción del complejo (10)

Los espectros de absorción en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para (10) comparado con el ligando libre **4-qtpy**, se presentan en la **Figura 6.11**. Se observa que (11) presenta tres máximos de absorción a 230 nm ( $\epsilon = 16.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), 275 nm ( $\epsilon = 10.9 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 310 nm ( $\epsilon = 5.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) muy similar al del ligando libre. Por lo tanto, la semejanza entre el espectro de absorción en solución obtenido para (10) y **4-qpty**[110], sugiere que el polímero de coordinación se disocia al ser disuelto. Entonces, las propiedades de absorción pueden corresponder a las del ligando libre. Considerando lo anterior, se puede afirmar que la transición electrónica de menor energía para este compuesto involucra principalmente los orbitales del ligando.

De esta manera, al considerar las **Figuras 4.9-4.11** (Capítulo 4, sección 4.6) que muestran que los orbitales frontera calculados por DFT para **4-qpty** y sus respectivas energías, se puede confirmar que la transición electrónica HOMO-LUMO para **4-qtpy** (y por ende, para (11) en solución), es principalmente de carácter  $\pi \rightarrow \pi^*$ , lo cual es consistente con la asignación de la absorción UV.

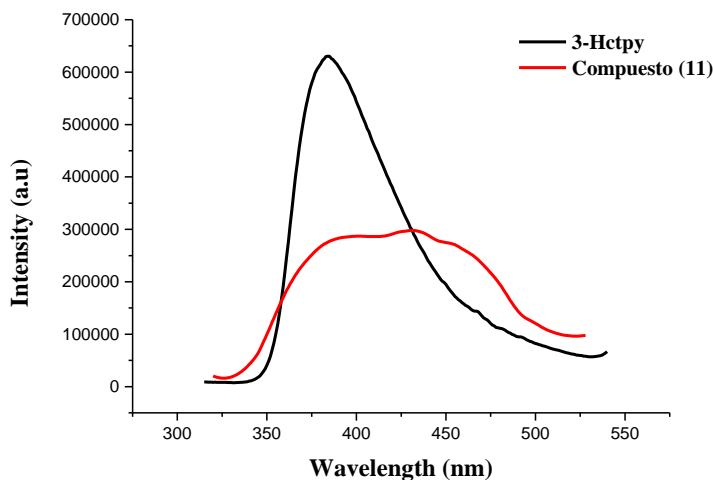


**Figura 6.11** Espectro de absorción del compuesto **(11)** comparado con el ligando 4-qtpy en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Fuente: Elaboración propia.

### 6.6.2 Espectroscopía de Fluorescencia del complejo **(11)**

Los cristales de **(11)** son insolubles en disolventes comunes, es por esta razón que sus propiedades fotofísicas fueron investigadas en estado sólido para poder ser comparadas con las del ligando libre (**3-Hctpy**). En estado sólido, **3-Hctpy** presenta una banda de emisión intensa centrada a  $\sim 400$  nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 280$  nm) (**Figura A.3**), la cual puede ser atribuida a transiciones electrónicas intraligando:  $\pi^* \rightarrow \pi$ . [138]

Para el compuesto **(11)**, la **Figura 6.12** muestra una banda de emisión débil y ancha, centrada a 420 nm ( $\lambda_{\text{ex}} = 285$  nm). Los resultados indican que las propiedades de emisión de (**3-Hctpy**) se vieron afectadas por la incorporación del centro metálico de Co(II). La intensidad de la emisión en **(11)** es mucho más débil que la de **3-Hctpy**, pero la similitud entre los máximos revela que la luminiscencia de **(11)** podría ser asignada principalmente a transiciones intraligando ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Sin embargo el pequeño desplazamiento batocrómico y el debilitamiento en la banda de emisión indican que también presenta carácter de transferencia de carga (TC), ya sea: metal-ligando (MLCT) o ligando-metal (LMCT). Además, la existencia de moléculas de agua en la red cristalina también influye en la pérdida de energía por una transición no radiativa.



**Figura 6.12** Espectro de emisión de **3-Hctpy** (línea negra) y del compuesto **(11)** (línea roja) en estado sólido a temperatura ambiente. Fuente: Elaboración propia.

## 6.7 Propiedades Magnéticas de los compuestos (10) y (11)

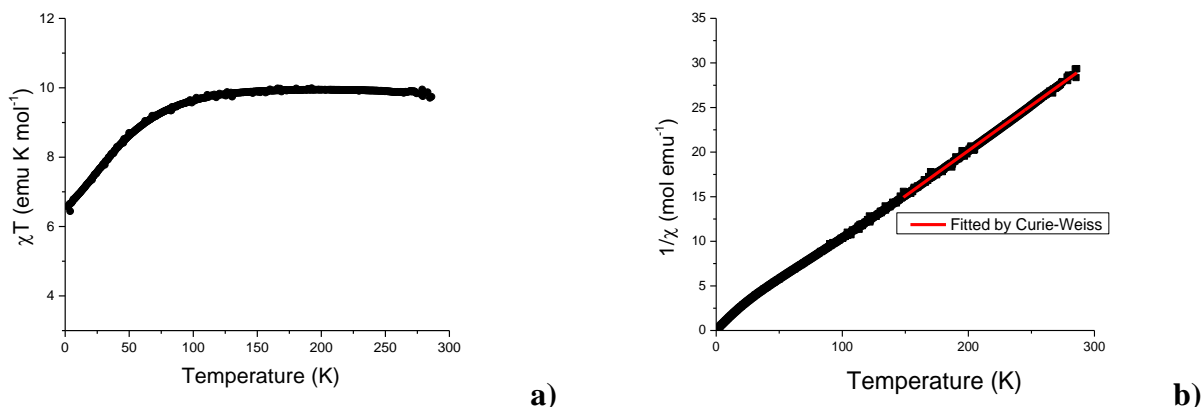
### 6.7.1 Propiedades magnéticas de (10)

La susceptibilidad magnética de **(10)** versus temperatura, bajo un campo aplicado de 500 Oe, se muestra en la **Figura 6.13**, donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad por unidad de [3Co]. El valor de  $\chi_M T$  se mantiene relativamente constante en el rango de los 300-100 K con un valor de  $9.81 \text{ emu K mol}^{-1}$ , que es significativamente más grande que el valor esperado para tres centros de Co(II) con  $S=3/2$  ( $5.625 \text{ emu K mol}^{-1}$ ). Con la disminución de la temperatura,  $\chi_M T$  disminuye gradualmente hasta 50 K y después rápidamente. La disminución lenta, sobre 50K corresponde a un sistema de Co(II) ( $d^7$  octaédrico) en un estado fundamental  ${}^4T_{1g}$  en el cuál la componente orbital no puede ser desestimada (**Figura 5.28**, Capítulo 5, sección 5.6). La rápida disminución por debajo de 50K sugiere la posibilidad de un acoplamiento antiferromagnético muy débil (**Figura 6.13a**).

Los datos de susceptibilidad magnética sobre 100 K pueden ser ajustados mediante la Ley de Curie-Weiss, **Figura 6.13b**, dando valores de una constante Weiss  $\theta = -0.14 \text{ K}$ , constante de Curie  $C = 9.59 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  y momento magnético  $\mu_{eff} = 5.12 \mu_B$ . Por lo tanto, considerando la existencia de un acoplamiento espín-orbita ( $L=3$ ) y aplicando la fórmula



$\mu_{LS}=[4S(S+1)+L(L+1)]^{1/2}$ , se obtiene un  $\mu_{eff} = 5.20 \mu_B$ , que describe perfectamente lo observado para este compuesto.



**Figura 6.13** a) Curva  $\chi_M T$  en función de T y b)  $\chi_M^{-1}$  vs T para el compuesto (10). La línea roja muestra el ajuste de Curie-Weiss. Fuente: Elaboración propia.

### 6.7.2 Propiedades magnéticas de (11)

Para el compuesto (11), la **Figura 6.14** muestra la dependencia de  $\chi_M T$  vs T (donde  $\chi_M$  es la susceptibilidad molar por ion de Co(II), luego de ser corregida por las contribuciones diamagnéticas y paramagnéticas independientes de la temperatura).

El inserto en la **Figura 6.14**, muestra el inverso de la susceptibilidad,  $\chi_M^{-1}$  vs T. Desde este inserto, un ajuste lineal entre (50-300K) da lugar a un momento magnético de  $\mu = 3.76 \mu_B$ , cercano al valor de solo espín para un ion de Co(II) ( $3.87 \mu_B$ ). Sin embargo, cuando decrece la temperatura, el producto  $\chi_M T$  decrece gradualmente hasta  $\sim 20K$ , seguido por un rápido incremento hasta  $\sim 7K$ . Este comportamiento sugiere una débil interacción ferromagnética con una constante de Weiss de  $\sim 5 K$ . [22] (**Ecuación 6.1**). Tomando  $S = 3/2$  para Co(II) y  $\theta = 5 K$ , esta fórmula deja un valor de  $J = 1.4 cm^{-1}$ , que da cuenta de la débiles interacciones ferromagnéticas entre iones Co(II).

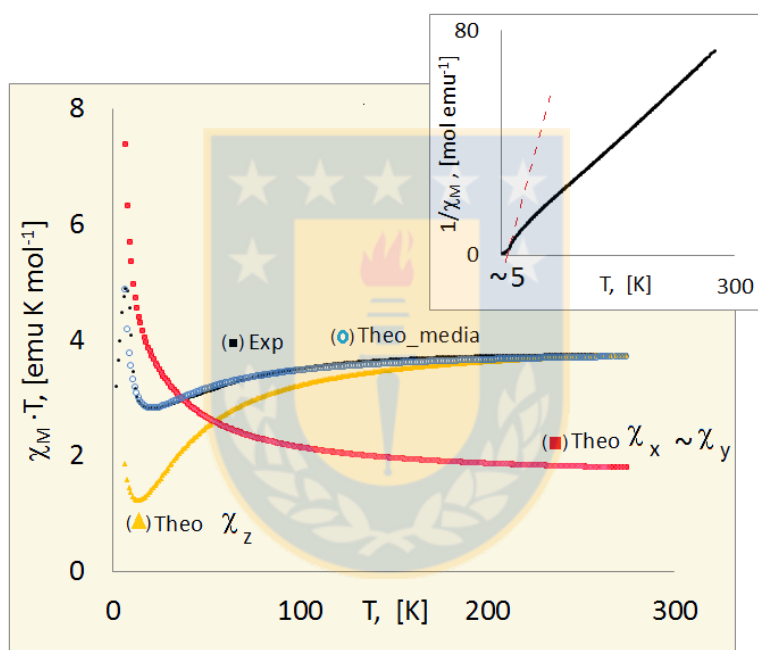
$$\theta = \frac{zJ S(S + 1)}{3k}$$

**Ecuación 6.1**

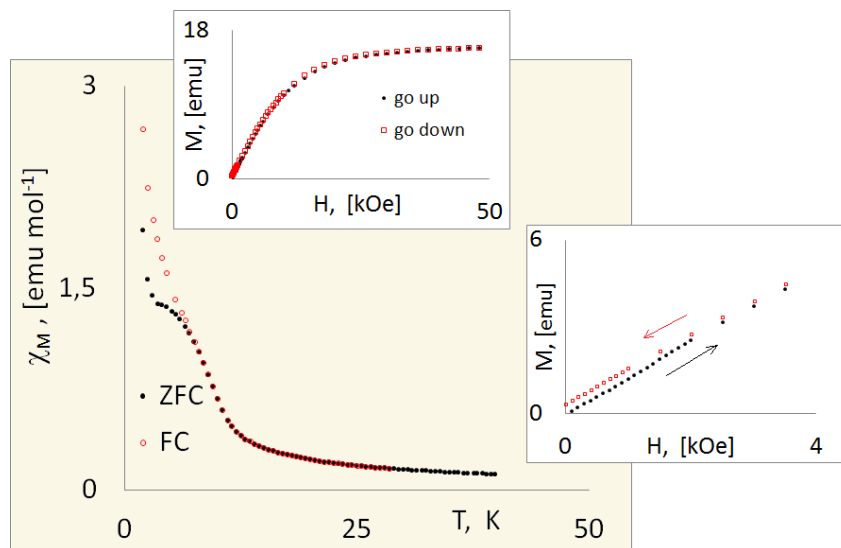
Para completar el análisis, la **Figura 6.15** muestra la histéresis magnética a bajas temperaturas debido a dichas interacciones ferromagnéticas: el gráfico principal

corresponde a la susceptibilidad ZFC/FC vs T, medida bajo un campo aplicado de 500 Oe, mientras que los insertos muestran la dependencia del momento magnético vs campo aplicado a 2 K, con una saturación evidente a 50 kOe y una irreversibilidad débil por debajo de 5 kOe.

A bajas temperaturas (bajo 7 K) el producto  $\chi_M \cdot T$  presenta un rápido decaimiento, posiblemente debido a interacciones antiferromagnéticas intercluster y/o el efecto de desdoblamiento a campo cero (ZFS).[139]



**Figura 6.14** Curva del producto de susceptibilidad  $\chi_M \cdot T$  vs T. El ajuste Theo\_media (o) es la ponderación de las susceptibilidades en relación a los ejes Z ( $\Delta$ ) y X-Y ( $\square$ ). El inserto,  $\chi_M^{-1}$ -vs-T, permite obtener un momento magnético de  $3.76 \mu_B$ ; la línea roja segmentada a baja temperatura interseca el eje T a  $\sim 5$ K, indicando presencia de interacciones ferromagnéticas. Fuente: Elaboración propia.

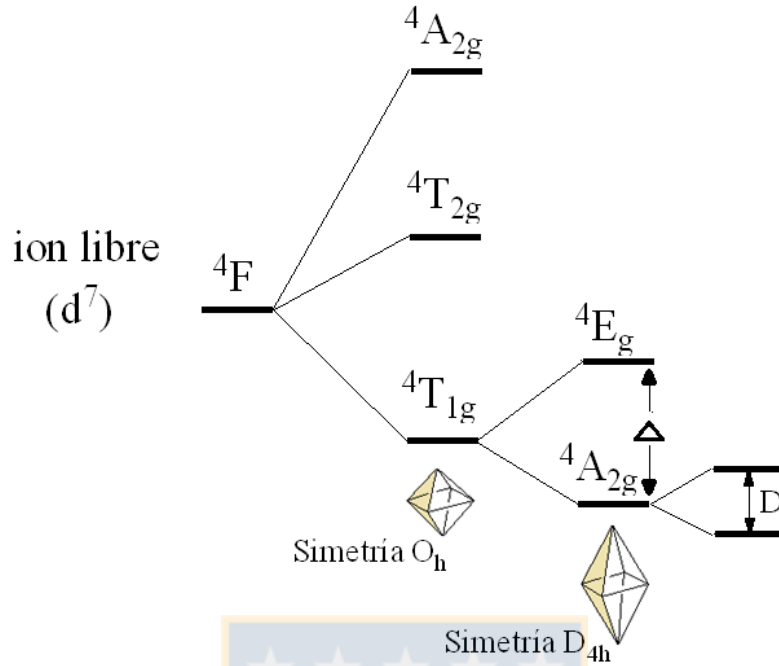


**Figura 6.15** Curva de susceptibilidad ZFC/FC vs T, bajo un campo aplicado de 500 Oe. Insertos: momento magnético vs T a 2 K, mostrando una evidente saturación a 50 kOe (superior) y una débil irreversibilidad bajo 5 kOe (inferior). Fuente: Elaboración propia.

Para comprender este comportamiento, existen dos escenarios: el primero es considerar la contribución orbital de los sistemas  $d^7$  Co (II) ( $S = 3/2$ ) que, bajo un campo cristalino  $O_h$ , presentan un estado fundamental  $^4T_{1g}$ . La naturaleza de este término conduce a considerar una contribución orbital que afecta el momento magnético del compuesto de cobalto (que, por lo general, tiene un momento magnético más alto que el esperado al de solo espín).[132, 140] Bajo estas suposiciones, los intentos de ajustar los datos experimentales conducen a factores g y momentos magnéticos  $\mu$  altos, que no explican lo observado.

Por lo tanto, un segundo enfoque es considerar la estructura molecular "real", es decir, un entorno octaédrico distorsionado axialmente para el cobalto, cambiando la simetría  $O_h$  a  $D_{4h}$  (**Figura 6.16**). Esta distorsión ocasiona un *quenching* del momento orbital, debido a que el estado más bajo  $^4A_{2g}$  no tiene momento angular de primer orden.

Diversas consideraciones podrían tomarse en cuenta al escoger un "modelo correcto". En primer lugar, ignorar la mezcla de los estados fundamentales con los estados excitados (Ej.  $^4T_{2g}$  y  $^4A_{2g}$  desde el estado de ion libre, **Figura 6.16**); en segundo lugar, asumir que el parámetro de acoplamiento espín-órbita es isotrópico ( $\lambda$  podría no ser isotrópico). [22]



**Figura 6.16** Diagrama del espectro de energía para un ion de Co(II) de alto espín en un ambiente octaédrico axialmente distorsionado. La simetría cambia de O<sub>h</sub> a D<sub>4h</sub>.  
Fuente: Elaboración propia.

Bajo estas condiciones, un modelo simple sin contribución orbital para S = 3/2 (como el ion Cr(III)) pero con susceptibilidad anisotrópica, puede ser escrito como en las **Ecuaciones 6.2-6.4**.

$$\chi_z = \frac{Ng_z^2\beta^2}{4kT} \cdot \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)}$$

**Ecuación 6.2**

$$\chi_x = Ng_x^2\beta^2 \cdot \frac{\left(\frac{1}{kT}\right) + \left(\frac{3}{4D}\right) - \left(\frac{3}{4D}\right) \cdot \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)}$$

**Ecuación 6.3**

$$\chi_y = Ng_y^2\beta^2 \cdot \frac{\left(\frac{1}{kT}\right) + \left(\frac{3}{4D}\right) - \left(\frac{3}{4D}\right) \cdot \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)}$$

**Ecuación 6.4**

donde  $\chi_z$ ,  $\chi_x$  y  $\chi_y$  están en acuerdo con los ejes de coordenadas (**Figura 6.16**), el parámetro D corresponde a un desdoblamiento axial a campo cero mientras que los otros términos

tienen sus significados usuales. Tomando en cuenta la naturaleza anisotrópica de la simetría distorsionada, la susceptibilidad total,  $\chi_{total}$ , podría ser ponderada como un promedio de  $\chi_z$ ,  $\chi_x$  y  $\chi_y$ .

El mejor ajuste de los datos experimentales, **Figura 6.15**, en el rango de temperatura de (7-300 K) da como resultado:  $D = 16$ ,  $g_z = 2.01$ ,  $g_x = g_y = 2$ . El aporte a la susceptibilidad anisotrópica corresponde a 63.6% paralela al eje Z ( $\chi_z$ ), y 36.4% para las susceptibilidades perpendiculares ( $\chi_x = 18.5\%$   $\chi_y = 17.8\%$ ). En este ajuste,  $R = 3.5 \cdot 10^{-7}$ , donde  $R = \sum [(\chi_M)_{obs} - (\chi_M)_{calc}]^2 / \sum [(\chi_M)_{obs}]^2$  indicando que los resultados obtenidos son confiables.

Estos resultados demuestran que cambios en la estructura, que conlleven a modificaciones en la simetría del entorno del ion paramagnético, influyen sobre las propiedades magnéticas. Se ha visto por ejemplo, que complejos cuya simetría es Oh exhiben un  $\mu$  que excede a lo esperado por aporte de sólo espín: hay aporte orbital; sin embargo, en el caso de pérdida de simetría del octaedro de coordinación, el aporte orbital al momento magnético se ve apagado (*quenching*).

Manejar este parámetro estructural, es clave para proponer sistemas cuyo  $\mu$  contenga o no aporte orbital.

## CAPÍTULO 7. COMPUESTOS MOLECULARES DE Cu(II) Y Co(II) (13)-(17)

### 7.1 Introducción

Como se mencionó en el “Capítulo 4”, los ligandos **2-tpy** son clasificados como ligandos convergentes debido a la disposición de sus átomos N-dadores; esto indica que tienden a coordinar de modo tridentado, formando principalmente estructuras discretas, como por ejemplo: complejos mononucleares octaédricos del tipo  $[M(\mathbf{2-tpy})_2]^{2+}$ . [1, 141, 142] Debido al efecto quelato estos complejos presentan una alta estabilidad y han sido objeto de numerosas investigaciones sobre sus posibles aplicaciones en medicina, catálisis y ciencia de materiales con metales como Co(II), Cu(II), Ni(II) y Au(III). [17] Lo interesante de este tipo de compuestos de coordinación es la amplia gama de grupos funcionales que pueden ser introducidos como sustituyentes en la posición 4' del anillo de piridina central y, si éste posee átomos dadores, pueden quedar disponibles para interactuar con otros centros metálicos actuando como un ligando expandido para formar polímeros de coordinación homometálicos o heterometálicos. [143] Sin embargo, con los ligandos **2-tpy** propuestos en esta tesis no fue posible la obtención de sistemas poliméricos, obteniéndose en su lugar sólo complejos mononucleares de Cu(II) **(14)-(15)** y Co(II) **(16)-(17)**. Estos nuevos complejos paramagnéticos fueron caracterizados completamente por técnicas espectroscópicas clásicas, además de difracción de rayos X de monocristal.

Por otra parte, a diferencia de lo reportado en literatura en relación a los ligandos **tpy** divergentes (como por ejemplo **4-tpy**), que tienden a formar estructuras poliméricas, [42] en este trabajo se informa un comportamiento inusual donde el ligando **4-stpy** forma un compuesto trinuclear inesperado de Cu(II) **(13)**.

### 7.2 Síntesis y caracterización

Los complejos de cobre(II) **(13)-(15)** y cobalto(II) **(16)-(17)** fueron aislados como sólidos cristalinos estables al aire con rendimientos moderados (~ 50%), a partir de la reacción de una disolución del ligando en metanol con una disolución del complejo M(II)(β-

dicetonato)<sub>2</sub> en cloroformo. Los cristales obtenidos fueron insolubles en disolventes tales como etanol y metanol, pero solubles en disolventes como DCM, DMF y DMSO.

Estos complejos fueron caracterizados por análisis elemental, espectroscopía (UV-Vis y FT-IR) y mediciones magnéticas.

Los espectros FT-IR presentan las bandas características asignables a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  y  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de los ligandos N-heterocíclicos coordinados en el intervalo de 1615-1526  $\text{cm}^{-1}$  (ver **Anexos**). Además, una serie de tres bandas fuertes en la región de 1300-1100  $\text{cm}^{-1}$ , se asignó a la vibración de los enlaces C-F en los grupos  $-\text{CF}_3$ . [144] En comparación con los ligandos libres, las bandas de los complejos se desplazan ligeramente hacia mayores números de onda. Esta información es consistente con las estructuras cristalinas determinadas por difracción de rayos X (presentadas más adelante).

### 7.3 Difracción de Rayos X de monocristal compuestos (13)-(17)

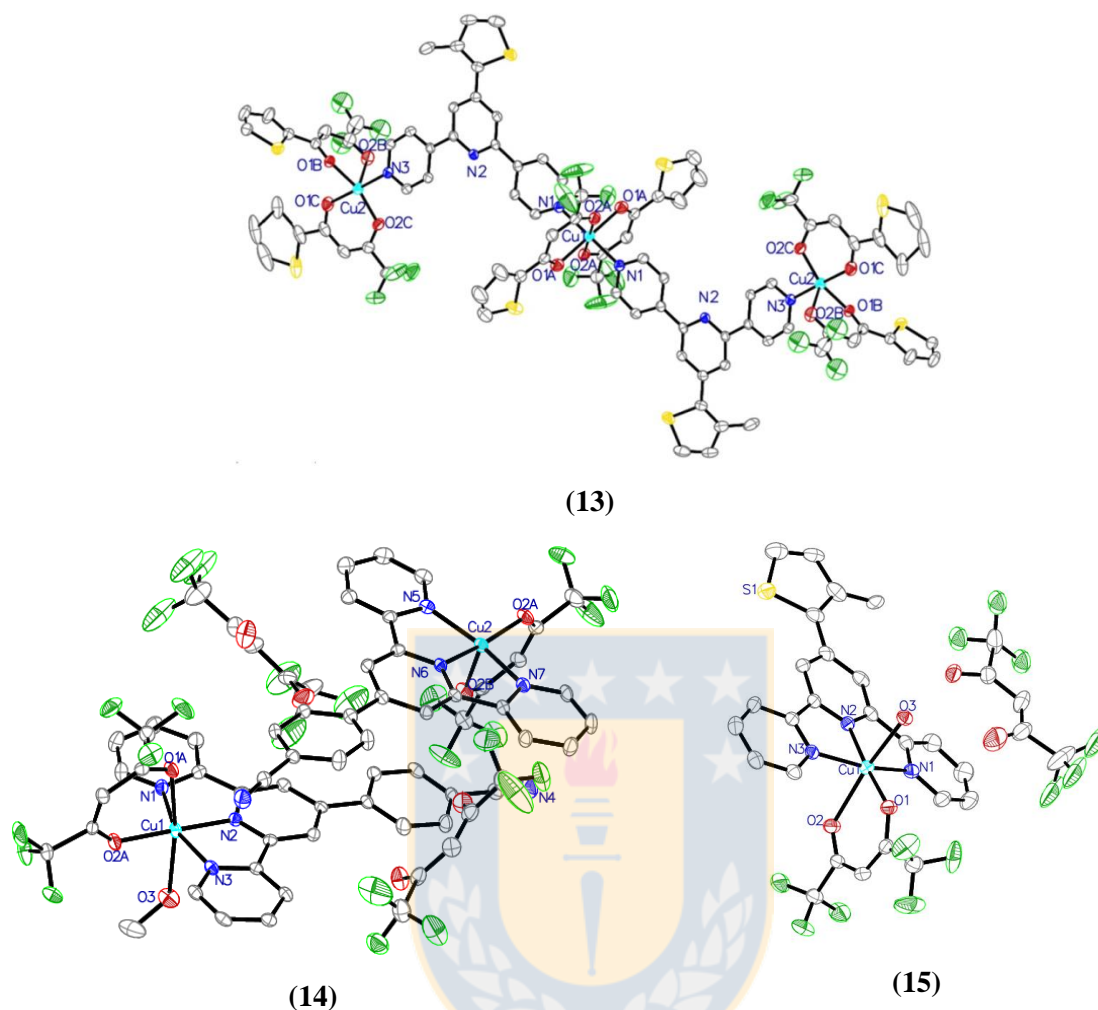
Las estructuras cristalinas y moleculares de los compuestos (13)-(17) han sido obtenidas a través de difracción de rayos-X de monocristal. La información relevante sobre los datos cristalográficos y experimentales obtenidos para cada compuesto se presenta en **Anexos, Tablas-A.18-A.22**.

Las unidades asimétricas de los compuestos de Cu(II): (13)-(15) y Co(II): (16)-(17) se muestran en la **Figura 7.1** y **Figura 7.2** respectivamente.

El compuesto (13) corresponde a un complejo trinuclear de cobre(II), formado por tres unidades de  $\text{Cu}(2\text{-TTA})_2$  (2-TTA= 2-teoniltrifluoroacetona) conectadas mediante dos ligandos **4-stpy**, donde el átomo central de cobre (Cu1) muestra una geometría octaédrica, mientras que los centros metálicos laterales (Cu2) son pentacoordinados.

El compuesto (14), está formado por dos unidades mononucleares de Cu(II) que presentan esferas de coordinación diferentes, siendo:  $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2\text{-cntpyMeO}]$  la unidad que contiene al átomo de Cu1 con geometría octaédrica y  $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2\text{-cntpy}][(\text{hfacac})_2]$  la unidad que contiene al átomo de Cu2 pentacoordinado. En ambos casos, el ligando **2-cntpy** adopta un modo de coordinación tridentado y el ligando *hfacac* actúa como ligando bidentado.





**Figura 7.1** Estructura molecular de compuestos de Cu(II) **(13)-(15)** mostrando una numeración esquemática parcial. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Los elipsoides térmicos han sido dibujados con una probabilidad del 50%. Fuente: Elaboración propia.

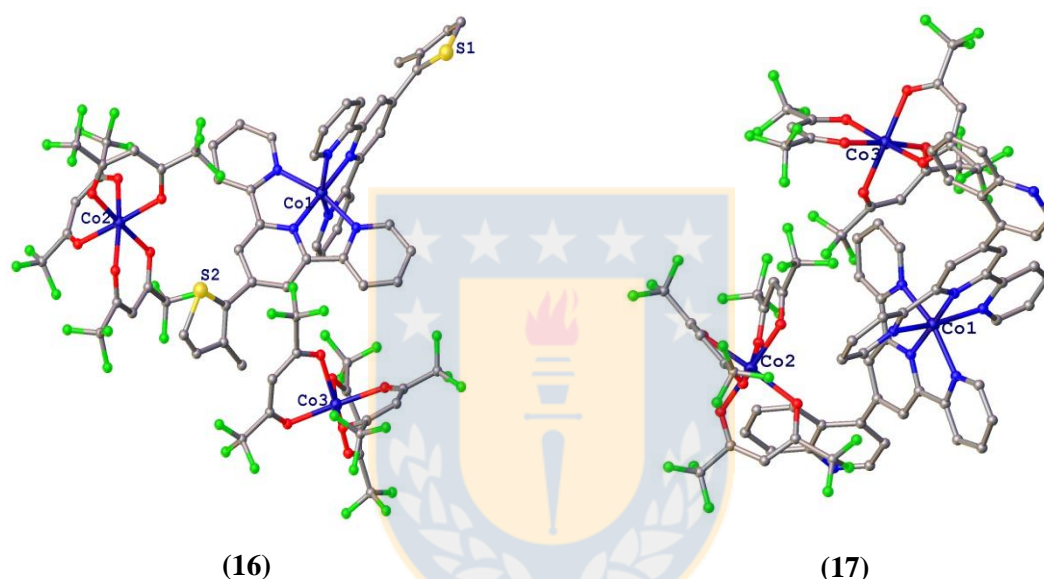
El compuesto **(15)** corresponde a un complejo de Cu(II) de geometría octaédrica, donde el centro metálico se encuentra coordinado por un ligando *hfacac*, una molécula de agua y un ligando **2-stpy** que adopta un modo de coordinación tridentado.

En los complejos **(13)-(15)**, los átomos de cobre hexacoordinados (Cu1) presentan una usual distorsión de Jahn-Teller,[145] con una distancia de enlace Cu1- $X_{axial}$  más largas que las del plano ecuatorial Cu1- $X_{ec}$  en un 11% para el compuesto **(13)** y en un 16 % para **(14)** y **(15)**.

Adicionalmente, en el caso de los compuestos **(13)** y **(14)** que poseen en su estructura centros de cobre(II) pentacoordinados, se calcularon los parámetros de índice de

trigonalidad ( $\tau$ ) según el modelo de Addison,[146] con  $\tau = 0.37$  para el centro de Cu2 en el compuesto **(13)** y 0,17 para el centro de Cu2 en **(14)**, indicando que la geometría de los centros metálicos de Cu2 está cerca de ser piramidal cuadrada, en lugar de trigonal bipiramidal.

Por otra parte, los compuestos de Co(II) **(16)**-**(17)** están formados por una parte catiónica que consiste en un centro metálico en un entorno de coordinación octaédrico basado en dos ligandos terpiridina unidos al centro de Co(II) y una parte aniónica formada por un centro de Co(II) unido a tres unidades de  $\text{Co}(\text{hfacac})_3$ .



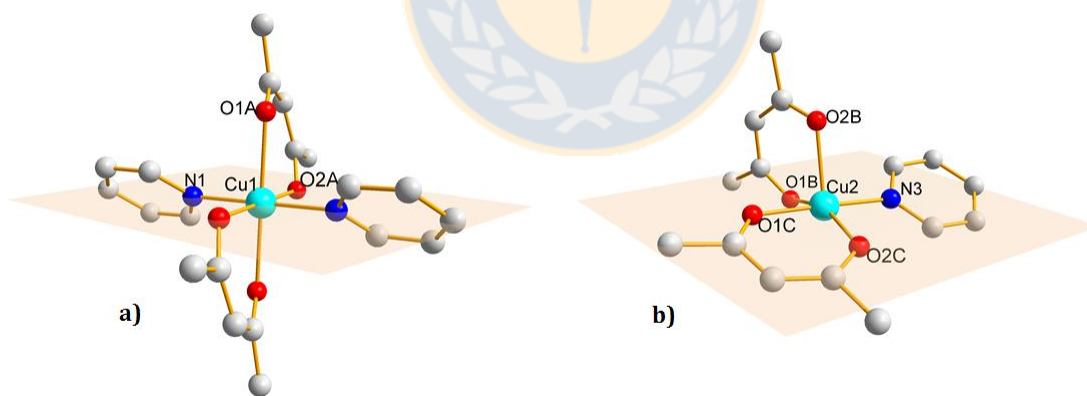
**Figura 7.2** Estructura molecular de compuestos de Co(II) **(16)**-**(17)**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Fuente: Elaboración propia.

En la búsqueda de sistemas moleculares estables que contienen más de un centro paramagnético, el compuesto **(13)** es el más interesante de todos los complejos de coordinación mencionados anteriormente por el hecho de presentar una cadena trinuclear de átomos de cobre (Cu1 y Cu2) conectados por un ligando puente (**4-stpy**) y que adoptan diferentes esferas de coordinación. Por esta razón, este capítulo de tesis se centra en el estudio estructural y magnético de este compuesto.

## 7.4 Compuesto trinuclear de Cu(II) (13)

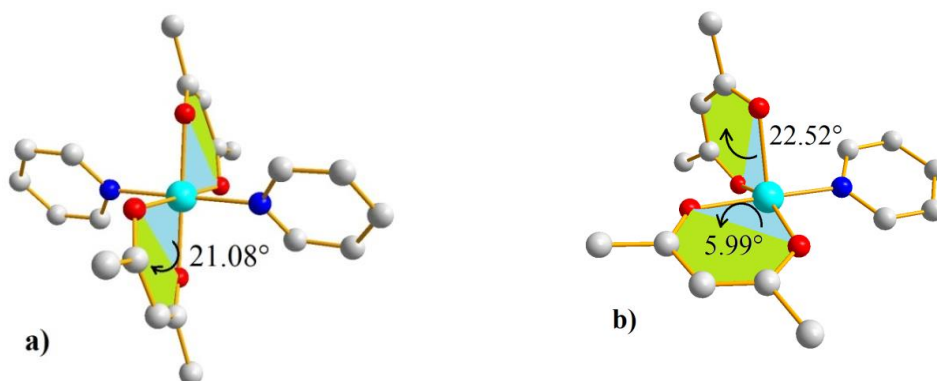
### 7.4.1 Discusión estructural

Se puede observar en la **Figura 7.3a**, que para el compuesto (13) las posiciones axiales están ocupadas por Cu(1)-O(1A), mientras que los sitios ecuatoriales del átomo de Cu1 son ocupados por los átomos O2A, O2A', N1 and N1', y para Cu(2). Por otro lado, la **Figura 7.3b** muestra que el plano basal para Cu(2) basal está definido por los átomos N(3), O(1B), O(1C) and O(2C) mientras que el átomo O(2B) ocupa la posición apical. Considerando lo anterior, es interesante mencionar que en esta estructura existen algunas diferencias en la manera en que los ligandos se aproximan al catión metálico, en particular, el "ángulo de inclinación" es decir, la forma en que el ligando 2-*TTA* se aproxima al centro metálico. Como se definió en el "Capítulo 5, sección 5.2.2", este ángulo corresponde al ángulo diedro entre dos planos: en este caso, el primer plano corresponde al plano medio O-Cu-O y el segundo está formado por el plano medio del ligando 2-*TTA* (**Figura 7.4**, planos azul y verde, respectivamente). Los valores correspondientes al "ángulo de inclinación" son: 21,08 (15) ° para Cu(1) (**Figura 7.4a**), y 22,52 (14) ° y 5,99 (18) ° para Cu(2) (**Figura 7.4b**).



**Figura 7.3** Detalles de las geometrías de coordinación de los átomos de cobre en (13): a) Cu(1) octaédrico y b) Cu(2) piramidal cuadrada ligeramente distorsionada..

Fuente: Elaboración propia.

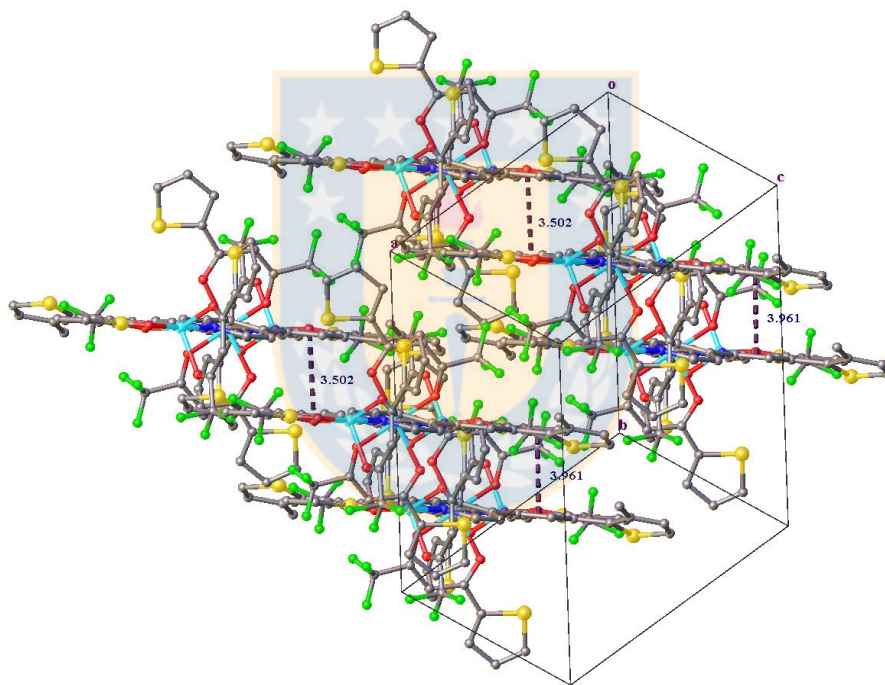


**Figura 7.4** Detalles de los “ángulos de inclinación” para a) el octaedro Cu(1) y b) la pirámide cuadrada en Cu(2). Fuente: Elaboración propia.

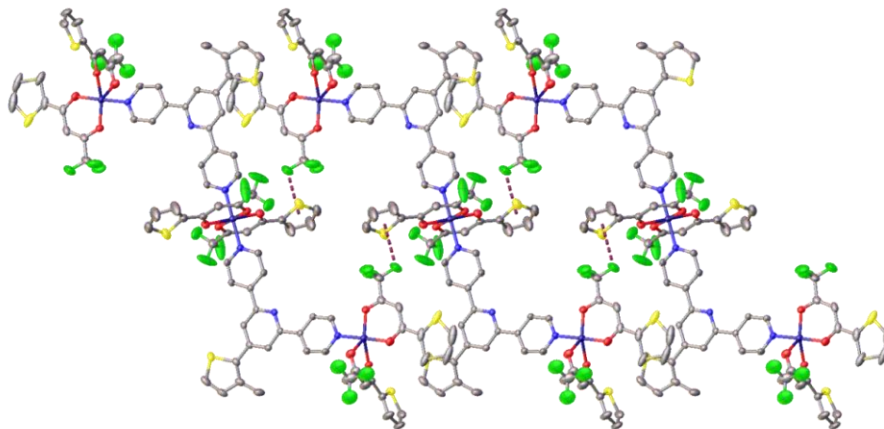
Esto también podría ser la razón por la que el ligando **4-stpy** no es completamente plano. Como se puede ver, los dos anillos de piridina externos de la terpiridina (que contienen N1 y N3) generan planos medios que se tuercen con respecto al anillo central de piridina que contiene el átomo de N2. Los planos medios entre los anillos de piridina que contienen los átomos de N1/N2 presentan un ángulo de torsión de 4,35 (11)°, mientras que los anillos de piridina que contienen los átomos de N2/N3, presentan un ángulo de torsión de 12,30 (11)°. El anillo de piridina más torcido es el que contiene al átomo N3 coordinando al átomo de Cu(2). El anillo de sustituyente tiofeno (Th) de **4-stpy** se tuerce en 16,92 (13) ° fuera del plano con respecto al anillo central de piridina al que está unido.

En el empaquetamiento cristalino no se encontraron interacciones de enlaces de hidrógeno intramoleculares clásicos. Sin embargo, las interacciones entre cadenas son diversas, debido a la presencia de grupos -CF<sub>3</sub>; éstos son responsables de enlaces intermoleculares de hidrógeno (**Tabla A.6**), en particular existen interacciones aromáticas clásicas  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos centrales de piridina del ligando **4-stpy** (**Figura 7.5**, **Tabla A.7**) y también hay interacciones aromáticas que implican enlaces C-F $\cdots$  $\pi$  (**Figura 7.6**, **Tabla A.9**). Esta diversidad de interacciones otorga estabilidad a la estructura y dejan a los centros de cobre a una distancia Cu(1)-Cu(2) de 12.6687(5) Å a lo largo de la cadena, mientras que la distancia inter-cadena más corta, es 5.2266 (10) Å para Cu(2)-Cu(2); esta última es importante para entender el comportamiento magnético discutido más adelante.

Finalmente, todos los factores mencionados son el resultado de un impedimento estérico local en cada esfera de coordinación del metal. Estas diferencias estructurales significativas entre los centros de cobre (Cu1 y Cu2), generan un complejo con una estructura discreta. La disposición de los grupos voluminosos *2-TTA* en la vecindad de Cu(2) impide la posibilidad de una sexta coordinación, en la que se podría coordinar un nitrógeno del ligando **4-stpy** para formar un polímero de coordinación extendido. Este tipo de compuestos de coordinación, entre un ligando divergente 4,2':6',4"-terpiridina y un complejo bis ( $\beta$ -dicetonato), no se ha observado anteriormente; en su lugar, con ligandos 4,2':6',4"-terpiridina es común esperar la formación polímeros de coordinación,[42] siendo las estructuras discretas, como la de (**13**), muy escasas.[16, 147]



**Figura 7.5** Interacciones aromáticas  $\pi$ - $\pi$  en (**13**). Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Fuente: Elaboración propia.



**Figura 7.6** Interacciones C-F $\cdots\pi$  en (**13**) proyectadas en dirección [110]. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad. Fuente: Elaboración propia.

Para una descripción estructural más detallada del compuesto (**13**) ver referencia [144].

#### 7.4.2 Termogravimetría

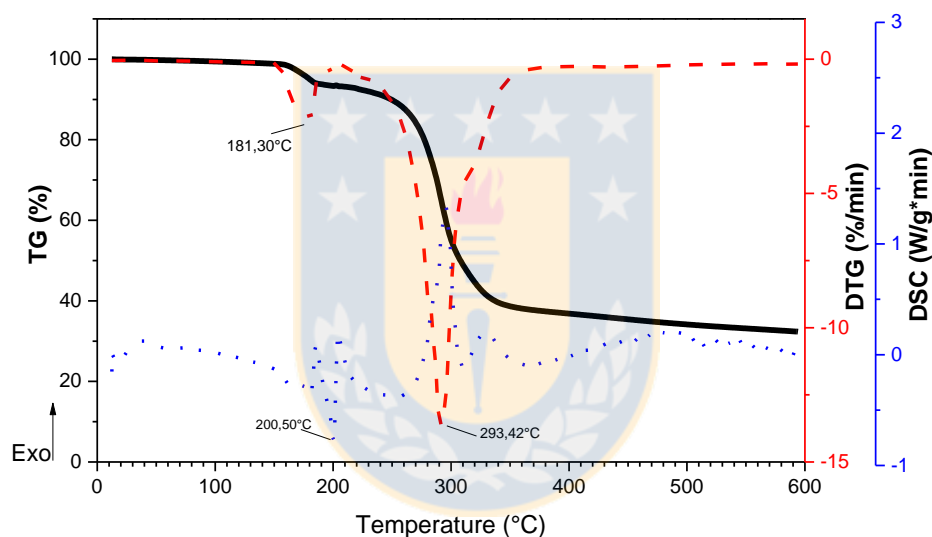
Para investigar la estabilidad térmica del compuesto (**13**), se realizaron análisis termogravimétricos en el intervalo de 30-600°C sobre una muestra sólida constituida por numerosos cristales individuales, a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup> en atmósfera de nitrógeno. La **Figura 7.7** muestra las curvas TG/DTG/DSC. El termograma presenta dos etapas de pérdida de masa. El primer proceso de pérdida de peso de ~5% ocurre a 181,3°C, asociado con un pequeño evento endotérmico mostrado en la curva DSC. Esto es característico de la pérdida de moléculas adsorbidas de disolvente. El siguiente pico endotérmico, sin pérdida de masa y centrado a 200,50 °C se atribuye a un evento de fusión. Este proceso se confirma mediante observación directa en un microscopio de punto de fusión. Comparando las curvas TG y DSC, es evidente que la descomposición térmica comienza a una temperatura más alta que el punto de fusión del compuesto, y así ocurre en la fase líquida.

La curva DTG muestra que el evento principal se produce con un pico centrado a 293,42°C con una pérdida de peso total de ~56% (Calc. 61%), que implica una combinación de picos exotérmicos mostrados en la curva de DSC. Este proceso se puede atribuir a la descomposición continua de grupos orgánicos, *2-TTA* y **4-stpy**, que continúa hasta nuestra temperatura límite de 600 °C.



Las propiedades térmicas de los complejos de coordinación están determinadas por las propiedades químicas del centro metálico y de los ligandos coordinados. En este caso podemos ver que la temperatura de descomposición del complejo (**13**) se reduce en relación con los precursores,  $\text{Cu}(2\text{-TTA})_2$  y **4-stpy** ( $315^\circ\text{C}$  y  $363^\circ\text{C}$ , respectivamente).[110, 148]

La diferencia en la temperatura de descomposición entre estos compuestos puede atribuirse a efectos electrónicos, ya que la coordinación de **4-stpy** puede hacer que el enlace  $\text{Cu}$ - $2\text{-TTA}$  en el complejo (**13**) se haga más débil y menos estable; como consecuencia, el ligando  $2\text{-TTA}$  se libera a una temperatura inferior a la esperada.



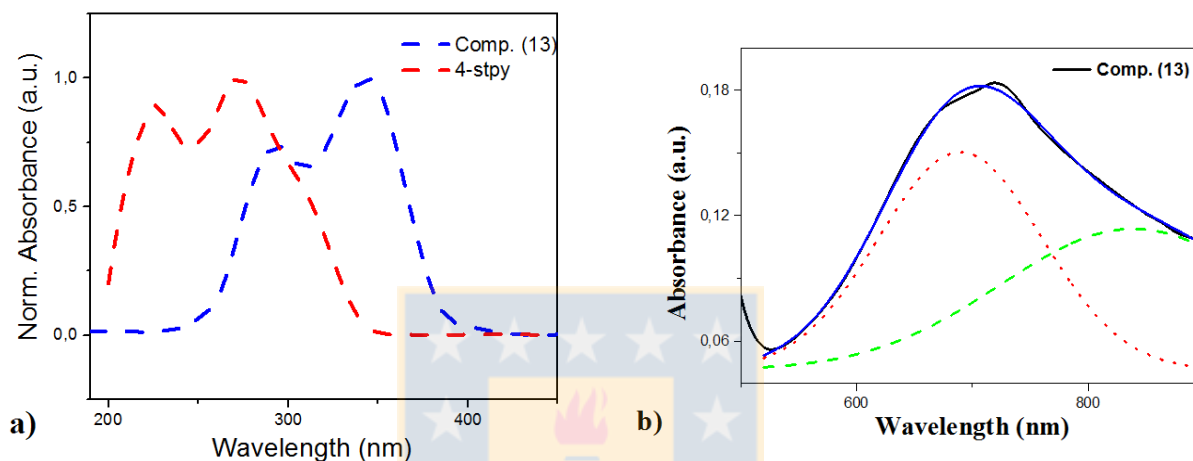
**Figura 7.7** Curvas TGA, DTG y DSC para compuesto (**13**). Fuente: Elaboración propia.

### 7.4.3 Espectro de absorción electrónica UV-Vis del compuesto (**13**)

Las propiedades de absorción electrónica tanto del ligando **4-stpy** como del compuesto (**13**) fueron estudiadas en soluciones de DCM. Los espectros de absorción en la región UV para ambos compuestos muestran bandas estructuradas por debajo de  $425\text{ nm}$ . Estos espectros de absorción se muestran en la **Figura 7.8a**. Para **4-stpy**, dos bandas bien definidas se centran a  $233\text{ nm}$  ( $\epsilon = 29.5 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) y  $272\text{ nm}$  ( $\epsilon = 33.2 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) con un hombro a  $307\text{ nm}$  ( $\epsilon = 18.6 \times 10^3\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) atribuidas a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de sistemas conjugados.[110]



Por el contrario, el complejo **(13)** muestra dos bandas bien definidas centradas a 293 nm ( $\epsilon = 41.7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) y 343 nm ( $\epsilon = 61.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). En comparación al ligando libre, las bandas de absorción presentan un desplazamiento batocrómico debido a la coordinación del  $\text{Cu}^{2+}$ . Por lo tanto, las transiciones electrónicas podrían atribuirse a una mezcla de transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y de transferencia de carga intramolecular (TCI).



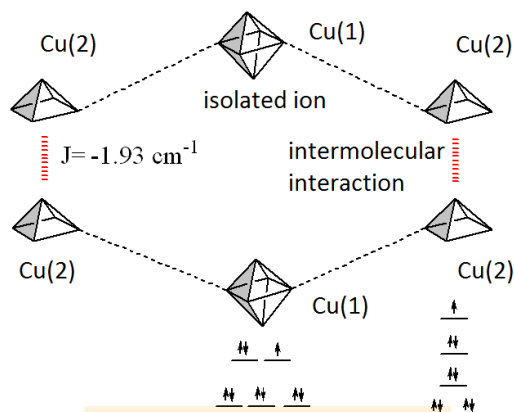
**Figura 7.8** Espectro electrónico de absorción en DCM: **a)** Región UV, 4-stpy (línea roja) y compuesto **(13)** (línea azul). **b)** Región visible, compuesto **(13)** (línea negra), mostrando la deconvolución de las transiciones  $d-d$ : para Cu(1) (línea roja, geometría octaédrica) y Cu(2) (línea verde, geometría piramidal cuadrada). Fuente: Elaboración propia.

El espectro de absorción visible muestra una amplia absorción en el intervalo 500-900 nm (**Figura 7.8b**). La amplitud de la banda de absorción y su ligera forma asimétrica sugieren la presencia de transiciones  $d-d$  de complejos de cobre(II) que sufren distorsiones en sus geometrías.[149]

Debido a que este sistema molecular implica tres átomos de cobre, con dos entornos geométricos diferentes, uno octaédrico y otro cuadrado piramidal distorsionado, el espectro en la región visible debería presentar ambos máximos de absorción (transición  $d-d$ ), como se sugiere en el **Figura 7.8b**.

Un análisis cualitativo del espectro de absorción en la región visible (**Figura 7.8b**) permite una deconvolución de la banda de absorción del complejo **(13)**. Se observan dos máximos:

uno de ellos, a 838 nm, el cual se asigna a la transición d-d para el átomo de Cu(2) con geometría piramidal cuadrada[150] y el otro, correspondiente a mayor energía por debajo de 700 nm, se asigna a la transición d-d para el átomo de Cu(1) con geometría octaédrica.[151]



**Figura 7.9** Entornos de coordinación diferentes para los átomos de Cu(II) (pirámidal cuadrado y octaédrico) en el complejo trinuclear (13) mostrando sus interacciones magnéticas (rojo). Fuente: Elaboración propia.

#### 7.4.4 Propiedades Magnéticas del complejo (13)

La **Figura 7.10** muestra el comportamiento magnético del compuesto (13). A partir de la curva  $1/\chi_M$  vs T (inserto, **Figura 7.10**), se obtiene un momento magnético de 1,76  $\mu_B$  por centro de cobre (II), muy próximo al valor esperado para un electrón que tiene una contribución de espín  $S=1/2$  ( $\mu_{\text{eff}}=1,73 \mu_B$ ). Esto está de acuerdo con el comportamiento general de un sistema paramagnético simple.

La gráfica principal, **Figura 7.10**, muestra la curva del producto  $\chi_M T$  vs T. Se observa un comportamiento bastante constante de 300 K hasta 60 K, con un valor que corresponde al momento efectivo de 1,76  $\mu_B$ . A menor temperatura hay una fuerte disminución, lo que indica interacciones antiferromagnéticas débiles. Una posible explicación de esta disminución podría ser una anisotropía de un solo ion del átomo de cobre. Sin embargo, al tener un complejo de cobre trinuclear, probablemente existan interacciones magnéticas entre los centros paramagnéticos.

Basándose en los datos estructurales, se postula una interacción intermolecular entre los centros de Cu(2) (distancia de 5.226 Å), mientras que Cu(1) permanece aislado (su

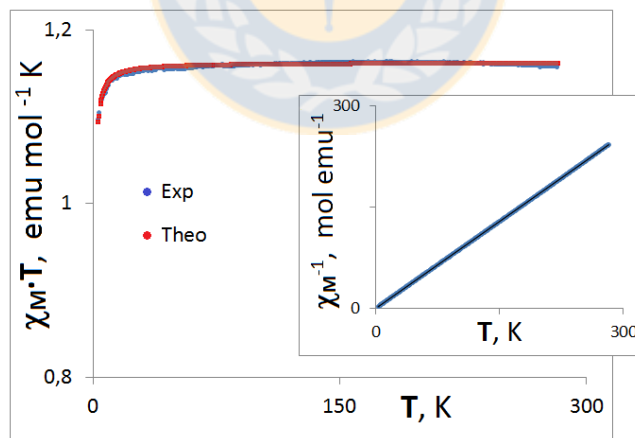
distancia a otro centro de Cu(1) es mayor que 12 Å). Dado que este sistema obedece a una proporción 2:1/Cu (2):Cu (1), como se muestra en el **Figura 7.9**, se han ajustado los datos experimentales a una combinación de dímeros y monómeros en la misma proporción, encontrando una débil interacción antiferromagnética (**Ecuación 7.1**).[22]

$$\chi_M = \frac{2N\beta^2}{k} \cdot \frac{g^2}{(T + \theta_d)} \cdot \frac{1}{[3 + e^{(-J/kT)}]} \cdot (1 - \rho) + \rho \cdot \frac{g^2}{(T + \theta_{mon})} \cdot \frac{N\beta^2}{2k}$$

**Ecuación 7.1**

donde todos los símbolos tienen su significado habitual ( $N$ ,  $k$ ,  $\beta$ ,  $\theta_x$  y  $g$  son, el número de Avogadro, la constante de Boltzmann, el magnetón de Bohr, los factores de corrección de temperatura y el factor  $g$  de Landé, respectivamente) mientras que  $\rho$  es la fracción molar de las especies monoméricas desacopladas.

Utilizando las relaciones anteriores, el mejor ajuste a los datos experimentales, como se muestra en la **Figura 7.10**, da un valor de  $g = 2,16$ ,  $J = -1,93 \text{ cm}^{-1}$  y  $\rho = 30\%$  ( $R = 1.05 \cdot 10^{-6}$ , donde  $R$  es definido como  $R = \Sigma[(\chi_M)_{obs} - (\chi_M)_{cal}]^2 / \Sigma[(\chi_M)_{obs}]^2$ ).



**Figura 7.10** Curva del producto  $\chi_M T$  vs T para el compuesto (13). Inserto, curva  $\chi_M^{-1}$  vs T. Fuente: Elaboración propia.

Los compuestos discretos o moleculares presentados en este capítulo deben esta condición a la configuración del ligando **tpy**. En general, las distancias entre los iones paramagnéticos

son muy grandes para esperar alguna interacción importante, dando lugar a comportamientos paramagnéticos simples.

Sin embargo, el compuesto (**13**), resulta interesante de destacar pues como se ha indicado en su discusión estructural, en una misma molécula hay dos entornos para tres centros paramagnéticos: octaédrico para el ion central y pirámide de base cuadrada para los que ocupan posiciones extremas. Estas geometrías afectan directamente la degeneración de los orbitales d involucrados (ver **Fig 7.9**). Además, en un efecto que podría ser bidireccional, se observa que a raíz del entorno geométrico de cada centro paramagnético se generan diferentes impedimentos estéricos para la coordinación de los ligandos, lo que trae como consecuencia un compuesto trinuclear discreto.

El ajuste de los datos magnéticos del compuesto (**13**) indica la naturaleza antiferromagnética del acoplamiento entre los centros de Cu(II); en este caso, el camino de interacción más probable es intermolecular: se originaría entre los centros pentacoordinados dispuestos en cadenas adyacentes, ya que poseen las distancias más cortas en toda la estructura.

## CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 8.1 Conclusiones

En la presente investigación se ha logrado sintetizar y caracterizar sistemáticamente una nueva familia de ligandos terpiridina sustituidos mediante análisis elemental, espectroscopía FT-IR y RMN, análisis termogravimétrico, espectroscopía UV-Vis y de Fluorescencia, difracción de rayos X de monocristal y cálculos computacionales a nivel DFT y TD-DFT. Adicionalmente, estos ligandos han permitido obtener una nueva gama de compuestos de coordinación de Cu(II) y Co(II), que incluyen polímeros de coordinación 1D (**1**)-(9), 2D (**10**)-(12) y complejos de estructura discreta (**13**)-(17), los cuáles, además de ser caracterizados por los métodos mencionados anteriormente, han sido discutidos mediante un estudio magneto-estructural que contribuye a la racionalización de sus propiedades magnéticas, lo que permite plantear modificaciones para continuar optimizando dichas propiedades.

1) Todos los ligandos terpiridina exhiben excelente estabilidad térmica (hasta 280 ° C). Los espectros de absorción en DCM muestran pequeños cambios en los máximos de absorción al cambiar la posición del N en la **tpy** y el sustituyente. Por otro lado, los espectros de emisión en solución de DCM de los ligandos con quinolina (**qtpy**) mostraron desplazamientos al rojo más pronunciados, en relación a ligandos con tiofeno y benzonitrilo (**spty** y **cntpy**). Todos los ligandos presentan fotoluminiscencia en la región violeta a azul asignada a transiciones  $\pi-\pi^*$ . Los estudios espectroscópicos y los cálculos TD-DFT demostraron que las propiedades luminiscentes de estas terpiridinas pueden ser drásticamente modificados por diferentes sustituyentes arilo y por la posición de N en la **tpy**.

2) La utilización de los precursores metálicos  $M(\beta\text{-dicetona})_2$  ha resultado eficaz, en condiciones de presión y temperatura ambiente, para obtener los sistemas:  $M(\beta\text{-dicetona})_2/\text{ligandos } tpy$ . Esto ha permitido comprobar que, usando un ligando  $\beta$ -dicetona apropiado, es posible ajustar la reactividad química del centro metálico M(II) y cambiar su

densidad electrónica para favorecer la quinta y sexta coordinación de un ligando **tpy** en un centro Cu(II) y/o Co(II) formando sistemas de diferentes dimensiones. Adicionalmente, los resultados demuestran que la estabilidad térmica de los polímeros de coordinación 1D (**1**)-(**9**), está fuertemente influenciada por: los enlaces M-O<sub>β-dic</sub> y M-N<sub>tpy</sub>, la naturaleza del centro metálico y los sustituyentes presentes en la β-dicetona. Esto nos permite concluir que: bajo atmósfera de N<sub>2</sub> los compuestos que poseen las distancias M-N más largas descomponen primero; además, si se tiene compuestos isoestructurales, al cambiar de centro metálico de Cu(II) a Co(II), el Co(II) presenta la mayor estabilidad térmica, y si este cambio va acompañado de una modificación en los sustituyentes de la β-dicetona se otorga mayor estabilidad térmica pasando de: *hfacac* < *acac*.

Por último, también se ha observado que para la síntesis de compuestos de coordinación bajo condiciones solvo(hidro)termales se da lugar a una reacción competitiva entre los ligandos **tpy**, el solvente y la β-dicetona, la cual finalmente es desplazada y volatilizada durante el proceso de síntesis, como sucedió en (**11**) y (**12**).

**3)** En contraste, con relación a las estructuras de compuestos de coordinación basadas en ligandos divergentes 4,2':6',4"-terpiridina reportadas en la literatura, en esta investigación fue posible obtener uno de los pocos ejemplos del comportamiento de un ligando **tpy**, específicamente **4-stpy**, que da lugar a estructuras moleculares discretas como la del compuesto de Cu(II) (**13**). Se atribuye la formación de este inesperado complejo trinuclear al centro metálico y al efecto estérico causado por el ángulo de inclinación de los grupos sustituyentes en la β-dicetona, *2-TTA*, que lo hace menos propenso a formar estructuras poliméricas como en (**8**) y (**9**) (polímeros 1D de Co(II) y Zn(II), respectivamente).

**4)** Las medidas de susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ), obtenidas en el rango de temperaturas 2K < T < 300K, indican que en general todos los compuestos muestran desviaciones a la ley de Curie bajo los 50 K. Considerando la respuesta del sistema, se ha calculado el momento magnético efectivo experimental y, en base a la disposición geométrica de los centros metálicos en el cristal, los datos de susceptibilidad magnética han sido ajustados mediante: modelos de dímero para los centros de cobre en (**4**) y (**13**), un parámetro de acoplamiento espín-órbita en una aproximación de campo molecular para los compuestos de Co(II) (**5**)-

(8) y con un modelo simple para  $S = 3/2$  que considera la anisotropía de susceptibilidad, que es el promedio ponderado de  $\chi_z$ ,  $\chi_x$  y  $\chi_y$ , en el caso del compuesto de Co(II) (11). En este último, la contribución orbital habitual del momento magnético en sistemas de Co(II) se ha extinguido y el comportamiento magnético es consecuencia de la distorsión de la geometría octaédrica (disminución de la simetría de  $O_h$  a  $D_{4h}$ ).

5) Se ha logrado demostrar que la modificación de las condiciones de síntesis solvotermal, para formar sistemas basados en ligandos que poseen grupos funcionales ácidos (como **3-Hctpy**) es clave para los distintos modos de coordinación, que adopta el ligando en los compuestos de Co(II) (11) y (12). Ellos involucran la coordinación simultánea de varios centros metálicos, ya a través de la terpiridina como del sustituyente (en su forma desprotonada  $-COO^-$ ) dando lugar a estructuras de mayor dimensionalidad. Considerando la disposición de los centros metálicos en el compuesto (11) (estudios magnéticos en curso), se espera que en este caso el ligando favorezca fenómenos de cooperación magnética entre ellos.

6) Los parámetros magnéticos,  $J$  y  $\theta$ , determinados en esta investigación demuestran que en estos sistemas los fenómenos magnéticos cooperativos ocurren a bajas temperaturas y son débiles. La mayoría de los ligandos **tpy** utilizados mantienen demasiado alejados a los centros paramagnéticos como para dar lugar a interacciones de mayor magnitud.



## 8.2 Perspectivas

Todos los sistemas presentados en esta investigación son inéditos y entregan las bases para contar con nuevas posibilidades de construcción de compuestos de coordinación, cuyas propiedades estructurales, espectroscópicas, térmicas y/o magnéticas pueden ser optimizadas dependiendo del enfoque de interés. Es decir, la información presentada puede ser utilizada como estrategia de síntesis para la construcción de sólidos funcionalizados.

Por lo tanto, se proyecta continuar la línea de trabajo empleando ligandos derivados de **tpy** funcionalizados con grupos ácido carboxílico que den la posibilidad de formar PCs y MOFs con estructuras cristalinas más complejas y estables.

Considerando lo anterior, este tipo de modificaciones en los ligandos **tpy** otorgaría la capacidad de ensamblar centros metálicos de diversas formas, dando lugar a agrupamientos polinucleares que exhiban fenómenos de cooperación magnética.



### 8.3 Trabajos realizados

#### Publicaciones

- D. Toledo, Y. Moreno, O. Peña, R. Baggio and A. Vega, *Acta Crystallographica Section A*, 2014, 70, C1262.
- D. Toledo, R. Baggio, E. Freire, A. Vega, N. Pizarro and Y. Moreno, *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1102, 18-24.
- D. Toledo, A. Vega, N. Pizarro, R. Baggio, O. Peña, T. Roisnel, J.-Y. Pivan and Y. Moreno, *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, 253, 78-88.
- D. Toledo, G. Ahumada, C. Manzur, T. Roisnel, O. Peña, J.-R. Hamon, J.-Y. Pivan and Y. Moreno, *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1146, 213-221.
- D. Toledo, F. Brovelli, J. Soto, O. Peña, J.-Y. Pivan, Y. Moreno. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1153, 282-291.
- D. Toledo, O. Peña, T. Roisnel, J.-Y. Pivan, Y. Moreno. *Journal of Coordination Chemistry*, Manuscrito aceptado el 30 de noviembre de 2017. Article ID: GCOO 1425800. DOI: 10.1080/00958972.2018.1425800

#### Conferencias

- 1) XXX Jornadas Chilenas de Química, Pucón, Chile. Presentación Póster: «Estudio estructural de nuevos sistemas ligandos 4,2':6', 4'-terpiridina sustituidos/Cu(II)(hfacac)<sub>2</sub>» (Noviembre 2013).
- 2) 23° Congreso y Asamblea General de La Union Internacional de Cristalografía, Montréal, Québec, Canadá. Presentación Póster: «New terpyridine-(β-diketonate)-Cu(II) complex. Structure and magnetism ». (Agosto 2014)
- 3) XV Encuentro de Química Inorgánica, Catillo, Chile. Presentación Póster : «Polímeros de coordinación 1-D de Cu(II) basados en ligandos divergentes 4,2':6', 4''-terpiridina. Síntesis, Estructura Cristalina y Propiedades» (Diciembre 2014).
- 4) XXXV Encuentro de Química, Bienal RSEQ 2015, A Coruña, España. Presentación Póster: «Éstudio estructural y magnético de Polímeros de coordinación 1-D de Cu(II) basados en ligandos terpiridina» (Julio 2015).
- 5) XXXI Jornadas Chilenas de Química, CLAQ 2016, Concepción, Chile. Presentación Póster: «Synthesis, characterization and crystal structure of a new trinuclear complex of Cu(II) containing 4'-(2-thienyl-3-methyl)-4,2':6',4''terpyridine» (Enero 2016)

- 6) XXXI Jornadas Chilenas de Química, CLAQ 2016, Concepción, Chile. Presentación Póster : «Síntesis, estructura y propiedades de un nuevo Polímero de Coordinación 2-D de Co(II) basado en un ligando terpiridina funcionalizado» (Enero 2016).
- 7) Jornadas de Química de Coordinación de la SCF, Toulouse, Francia. Presentación Póster : «Synthèse, caractérisation et structure cristalline d'un nouveau complexe trinucleaire de cuivre(II) contenant le ligand 4'-(2-thienyl-3-methyl)-4,2':6',4"terpyridine » (Enero 2016)
- 8) Jornadas de Química Inorgánica, La Serena, Chile. Presentación Póster : «Structural and magnetic discussion of a new cobalt terpyridine complex » (Noviembre 2016)



## REFERENCIAS

1. Constable, E.C., *2,2':6',2''-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs*. Chemical Society Reviews, 2007. **36**(2): p. 246-253.
2. Schubert, U., H. Hofmeier, and G.R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*. 2006, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
3. Schubert, U.S., A. Winter, and G.R. Newkome, *Terpyridine-Based Materials: For Catalytic, Optoelectronic and Life Science Applications*. 2011, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
4. Wild, A., et al., *Advances in the field of  $\pi$ -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines*. Chemical Society Reviews, 2011. **40**(3): p. 1459-1511.
5. Yuan, F., et al., *Syntheses, structures and luminescent properties of two new two-fold interpenetrating 2D coordination polymers based on 4'-(4-carboxyphenyl)-4,2':6',4''-terpyridine*. Inorganic Chemistry Communications, 2015. **56**(0): p. 1-4.
6. Zhang, L., et al., *Construction of New Coordination Polymers from 4'-(2,4-disulfophenyl)-3,2':6'3''-terpyridine: Polymorphism, pH-dependent syntheses, structures, and properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **233**: p. 444-454.
7. Reddy, K.R., et al., *Synthesis of electrically conductive and superparamagnetic monodispersed iron oxide-conjugated polymer composite nanoparticles by in situ chemical oxidative polymerization*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **335**(1): p. 34-39.
8. Reddy, K.R., et al., *A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles*. Scripta Materialia, 2008. **58**(11): p. 1010-1013.
9. Reddy, K.R., K.-P. Lee, and A.I. Gopalan, *Novel electrically conductive and ferromagnetic composites of poly(aniline-co-aminonaphthalenesulfonic acid) with iron oxide nanoparticles: Synthesis and characterization*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(2): p. 1181-1191.
10. Heine, J. and K. Muller-Buschbaum, *Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(24): p. 9232-9242.
11. Kitagawa, S., R. Kitaura, and S.-i. Noro, *Funktionale poröse Koordinationspolymere*. Angewandte Chemie, 2004. **116**(18): p. 2388-2430.
12. Yang, W., et al., *A biporous coordination framework with high H<sub>2</sub> storage density*. Chemical Communications, 2008. **0**(3): p. 359-361.
13. Li, L., et al., *One-dimensional copper(II) coordination polymers built on 4'-substituted 4,2':6',4''- and 3,2':6',3''-terpyridines: Syntheses, structures and catalytic properties*. Polyhedron, 2016. **105**: p. 115-122.
14. Kharat, A.N., A. Bakhoda, and T. Hajiashrafi, *Catalytic oxidation of organosulfides to sulfoxides using two novel Cu(II) and Ni(II) complexes with aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effect of TMAO promoter on oxidation of organosulfides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **333**(1-2): p. 94-99.
15. Miller, J.S., *Organometallic- and Organic-Based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium†*. Inorganic Chemistry, 2000. **39**(20): p. 4392-4408.

16. Granifo, J., et al., *Monodentate and bridging behaviour of the sulfur-containing ligand 4'-[4-(methylsulfanyl)phenyl]-4,2':6',4''-terpyridine in two discrete zinc(II) complexes with acetylacetonate*. Acta Crystallographica Section C, 2012. **68**(10): p. m269-m274.
17. Wałęsa-Chorab, M., et al., *Structural, spectroscopic and magnetic properties of new copper(II) complexes with a terpyridine ligand*. Polyhedron, 2011. **30**(2): p. 233-240.
18. Souza, D.A., et al., *New copper(II)-radical one dimensional chain: Synthesis, crystal structure, EPR, magnetic properties and DFT calculations*. Dalton Transactions, 2009(34): p. 6816-6824.
19. Orchard, A.F., *Magnetochemistry*. 2003, New York Oxford University Press Inc.
20. Reis, M. and A.M. dos Santos, *Magnetismo molecular*. 2011: Editora Livraria da Física.
21. Kahn, O., *Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1985. **24**(10): p. 834-850.
22. Kahn, O., *Molecular Magnetism*. 1993, New York: Willey-VCH.
23. Hurd, C.M., *Varieties of magnetic order in solids*. Contemporary Physics, 1982. **23**(5): p. 469-493.
24. Carlin, R.L., et al., *Magnetochemistry of copper(II): exchange interactions in catenated acetatodiamminebromocopper*. Inorganic Chemistry, 1986. **25**(11): p. 1786-1789.
25. Heisenberg, W., *Zur Theorie des Ferromagnetismus*. Zeitschrift für Physik, 1928. **49**: p. 619-636.
26. Zener, C. and R.R. Heikes, *Exchange interactions*. Reviews of Modern Physics, 1953. **25**(1): p. 191-198.
27. Anderson, P.W., *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction*. Physical Review, 1950. **79**(2): p. 350-356.
28. Ruiz, E., et al., *Toward the Prediction of Magnetic Coupling in Molecular Systems: Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Cu(II) Binuclear Complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1997. **119**(6): p. 1297-1303.
29. Ginsberg, A.P., et al., *Magnetic exchange in transition metal complexes. IX. Dimeric nickel(II)-ethylenediamine complexes*. Inorganic Chemistry, 1972. **11**: p. 2884-2889.
30. Yin, Z., et al., *The concept of mixed organic ligands in metal-organic frameworks: design, tuning and functions*. Dalton Transactions, 2015. **44**(12): p. 5258-5275.
31. Robin, A.Y. and K.M. Fromm, *Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made*. Coordination Chemistry Reviews, 2006. **250**(15-16): p. 2127-2157.
32. Bai, J., et al., *Structural diversity of coordination polymers controlled by the metal ion as the sole reaction variable*. CrystEngComm, 2015. **17**(24): p. 4462-4468.
33. Moreno, Y., et al., *Structure and Magnetic Properties of the Hybrid System Copper(II)  $\mu$ -2,2'-Bipyridine-3-carboxylate- $N,N'$ : $O$ - $\mu$ -2-phosphate- $O,O'$* . Inorganic Chemistry, 2008. **47**(7): p. 2334-2337.
34. Desiraju, G.R., J.J. Vittal, and A. Ramanan, *Crystal Engineering*. 2011, Singapore: World Scientific Publishing. 232.
35. Desiraju, G.R., *The Crystal as a Supramolecular Entity*. 2008: Ed. C. Wiley.

36. Desiraju, G.R., *A Bond by Any Other Name*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**(1): p. 52-59.
37. Cao, L.-H., et al., *First Three-Dimensional Self-Penetrating Coordination Polymer Containing Rare (10,3)-d Subnets: Synthesis, Structure, and Properties*. Crystal Growth & Design, 2013. **13**(5): p. 1812-1814.
38. Yaghi, O.M., et al., *Reticular synthesis and the design of new materials*. Nature, 2003. **423**(6941): p. 705-714.
39. Zhang, J.-P., et al., *Metal Azolate Frameworks: From Crystal Engineering to Functional Materials*. Chemical Reviews, 2011. **112**(2): p. 1001-1033.
40. Zhu, X., et al., *Tuning zinc(ii) coordination polymers based on bis(1,2,4-triazol-1-yl)ethane and 5-substituted 1,3-benzenedicarboxylates: syntheses, structures and properties*. CrystEngComm, 2013. **15**(3): p. 471-481.
41. Housecroft, C.E., *4,2':6',4''-Terpyridines: diverging and diverse building blocks in coordination polymers and metallomacrocycles*. Dalton Transactions, 2014. **43**(18): p. 6594-6604.
42. Housecroft, C.E., *Divergent 4,2':6',4''-Terpyridines- and 3,2':6',3''-Terpyridines-terpyridines as linkers in 2- and 3-dimensional architectures*. CrystEngComm, 2015. **17**(39): p. 7461-7468.
43. Klein, Y.M., et al., *2-Dimensional networks assembled using 4'-functionalized 4,2':6',4''-terpyridines and Co(NCS)<sub>2</sub>*. Polyhedron, 2016. **103**, Part A: p. 58-65.
44. Wang, M.-S., et al., *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two coordination polymers with 4-(4-carboxyphenyl)-4,2':6',4''-terpyridine ligand*. Inorganic Chemistry Communications, 2014. **42**(0): p. 38-41.
45. Yuan, F., et al., *Three novel coordination polymers based on bifunctionalized ligand 4'-carboxy-4,2':6',4''-terpyridine*. Inorganica Chimica Acta, 2013. **397**(0): p. 117-123.
46. Klein, Y.M., et al., *A 3-dimensional {4<sup>2</sup>·8<sup>4</sup>} lvt net built from a ditopic bis(3,2':6',3''-terpyridine) tecton bearing long alkyl tails*. CrystEngComm, 2015. **17**(10): p. 2070-2073.
47. Granifo, J., et al., *The new sulphur-containing ligand 4'-(4-methylthiophenyl)-3,2':6',3''-terpyridine (L1) and the supramolecular structure of the dinuclear complex [Zn<sub>2</sub>(μ-L1)(acac)<sub>4</sub>] (acac = acetylacetonato). : The key role of non-covalent S···O contacts and C-H···S hydrogen bonds*. Journal of Molecular Structure, 2011. **1006**(1-3): p. 684-691.
48. Yin, Z., et al., *Cobalt(II) coordination polymers versus discrete complex with 4,2':6',4''-terpyridine ligands: The role of a pyrenyl substituent*. Polyhedron, 2015. **101**: p. 139-145.
49. Winter, A., et al., *The Marriage of Terpyridines and Inorganic Nanoparticles: Synthetic Aspects, Characterization Techniques, and Potential Applications*. Advanced Materials, 2011. **23**(48): p. 5728-5748.
50. Li, T.-T., et al., *Structures and luminescent properties of four compounds based on binuclear metal-terpyridine building blocks*. Journal of Coordination Chemistry, 2016. **69**(6): p. 966-975.
51. Hofmeier, H. and U.S. Schubert, *Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes*. Chemical Society Reviews, 2004. **33**(6): p. 373-399.



52. Thummel, R.P., *1.3 - Terpyridine, Oligopyridine, and Polypyridine Ligands*, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J.A.M. Editors-in-Chief: and T.J. Meyer, Editors. 2003, Pergamon: Oxford. p. 41-53.
53. Cargill Thompson, A.M.W., *The synthesis of 2,2':6',2''-terpyridine ligands — versatile building blocks for supramolecular chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1997. **160**(0): p. 1-52.
54. Feng, H., et al., *Hydrothermal synthesis of copper complexes of 4'-pyridyl terpyridine: From discrete monomer to zigzag chain polymer*. *Inorganica Chimica Acta*, 2006. **359**(12): p. 4027-4035.
55. Constable, E.C., et al., *The first complex of 4'-(4-methylthiophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine – A model for terpylated self-assembled monolayers*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2008. **11**(5): p. 518-520.
56. Heine, J., H. Westemeier, and S. Dehnen, *Synthesis, Characterization and Fluorescent Properties of Three One-Dimensional Coordination Polymers Derived from Polypyridyl Ligands* *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010. **636**(6): p. 996-1001.
57. Granifo, J., et al., *The relevance of the fluorine interactions in the supramolecular structure of a complex constructed from copper(II) hexafluoroacetylacetonate and the 4'-(3-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine ligand. Novel C–F/ $\pi$  synthons involving the  $\pi$ -system of the terpyridine moieties and those of the hexafluoroacetylacetonate chelate rings*. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2010. **131**(4): p. 510-516.
58. Lhoste, J., et al., *Chain-like and dinuclear coordination polymers in lanthanide (Nd, Eu) oxochloride complexes with 2,2':6',2''-terpyridine: synthesis, XRD structure and magnetic properties*. *Dalton Transactions*, 2011. **40**(36): p. 9136-9144.
59. Festus A. S. Fabiyi, G.O.A., Ayan V. D. Ayansina, *Luminescence and Thermal Behaviour of Two New 2,2':6',2''-Terpyridine Complexes of a Divalent Lanthanide*. *International Journal of Chemistry*, 2013. **5**(2).
60. Zhang, N., et al., *Syntheses and Structures of Terpyridine-Metal Complexes*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2013. **639**(1): p. 197-202.
61. Wu, Q.-R., et al., *A series of lanthanide coordination polymers with 4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine: Syntheses, crystal structures and luminescence properties*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011. **14**(3): p. 484-488.
62. Winter, A., et al., *Terpyridine-Functionalized Surfaces: Redox-Active, Switchable, and Electroactive Nanoarchitectures*. *Advanced Materials*, 2011. **23**(31): p. 3484-3498.
63. Heine, J., J. Schmedt auf der Günne, and S. Dehnen, *Formation of a Strandlike Polycatenane of Icosahedral Cages for Reversible One-Dimensional Encapsulation of Guests*. *Journal of the American Chemical Society*, 2011. **133**(26): p. 10018-10021.
64. Yang, W., et al., *A biporous coordination framework with high H<sub>2</sub> storage density*. *Chemical Communications*, 2008(3): p. 359-361.
65. Kamiya, N., et al., *Saccharide-Coated M12L24 Molecular Spheres That Form Aggregates by Multi-interaction with Proteins*. *Journal of the American Chemical Society*, 2007. **129**(13): p. 3816-3817.



66. Winter, A., G.R. Newkome, and U.S. Schubert, *Catalytic Applications of Terpyridines and their Transition Metal Complexes*. ChemCatChem, 2011. **3**(9): p. 1384-1406.
67. Haensch, C., et al., *Reversible Supramolecular Functionalization of Surfaces: Terpyridine Ligands as Versatile Building Blocks for Noncovalent Architectures*. Langmuir, 2008. **24**(22): p. 12981-12985.
68. Li, J.-N., *Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of [Cu<sub>2</sub>(L1)3(NCS)]·CH<sub>3</sub>CN and [Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(L2)2(μ<sub>1</sub>,1-N3)2]*. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2013. **43**(7): p. 832-837.
69. Roy, S., et al., *Photo-activated cytotoxicity of a pyrenyl-terpyridine copper(II) complex in HeLa cells*. Polyhedron, 2010. **29**(17): p. 3251-3256.
70. Wang, S., et al., *Synthesis, characterization and cytotoxicity of Pt(II), Pd(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with 4'-substituted terpyridine*. Applied Organometallic Chemistry, 2013. **27**(7): p. 373-379.
71. Kharadi, G.J., *Effect of substituent of terpyridines on the in vitro antioxidant, antitubercular, biocidal and fluorescence studies of copper(II) complexes with clioquinol*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014. **117**(0): p. 662-668.
72. Allen, F., *The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising*. Acta Crystallographica Section B, 2002. **58**(3 Part 1): p. 380-388.
73. Barquín, M., et al., *Coordination compounds of 4,2'-6',4''-terpyridine, [MCl<sub>2</sub>(4,2'-6',4''-terpyridine)], M = Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) or Zn(II). Crystal structure of catena-poly [(dichlorozinc)-μ-(4,2'-6',4''-terpyridine)]*. Polyhedron, 1998. **17**(13-14): p. 2373-2378.
74. Yoshida, J., S.-i. Nishikiori, and R. Kuroda, *Formation of 1D and 3D Coordination Polymers in the Solid State Induced by Mechanochemical and Annealing Treatments: Bis(3-cyano-pentane-2,4-dionato) Metal Complexes*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(34): p. 10570-10578.
75. Yoshida, J., S.-i. Nishikiori, and H. Yuge, *Bis(3-cyano-pentane-2,4-dionato) Co(II) as a linear building block for coordination polymers: combinations with two polypyridines*. Journal of Coordination Chemistry, 2013. **66**(12): p. 2191-2200.
76. Constable, E.C., et al., *Molecular recognition between 4'-(4-biphenyl)-4,2':6',4''-terpyridine domains in the assembly of d<sup>9</sup> and d<sup>10</sup> metal ion-containing one-dimensional coordination polymers*. Polyhedron, 2013. **60**(0): p. 120-129.
77. Yoshida, J., S.-i. Nishikiori, and R. Kuroda, *Construction of Supramolecular Complexes by Use of Planar Bis(β-diketonato)cobalt(II) Complexes as Building Blocks*. Chemistry Letters, 2007. **36**(5): p. 678-679.
78. Constable, E.C., et al., *Adding the second dimension with cadmium: two-dimensional sheets assembled from cadmium(II) and 4'-phenyl-4,2':6',4''-terpyridine and locked by π-stacked interactions*. CrystEngComm, 2009. **11**(11): p. 2279-2281.
79. Constable, E.C., et al., *Sheet, ladder or chain? Small substituents in 4'-phenyl-4,2':6',4''-terpyridines control dimensionality in cadmium(II) coordination polymers*. CrystEngComm, 2010. **12**(11): p. 3733-3739.

80. Constable, E.C., et al., *Cobalt(II) coordination polymers with 4'-substituted 4,2':6',4''- and 3,2':6',3''-terpyridines: engineering a switch from planar to undulating chains and sheets*. CrystEngComm, 2012. **14**(10): p. 3554-3563.
81. Hou, C., et al., *Zinc(II) and cobalt(II) complexes with 3,5-di(pyridine-4-yl)benzoate: Structure and property*. Inorganic Chemistry Communications, 2012. **20**(0): p. 317-321.
82. Constable, E.C., et al., *Zinc(II) coordination polymers, metallohexitcycles and metallocapsules-do we understand self-assembly in metallosupramolecular chemistry: algorithms or serendipity?* CrystEngComm, 2011. **13**(22): p. 6864-6870.
83. Granifo, J., et al., *The novel ligand 4'-phenyl-3,2':6',3''-terpyridine (L) and the supramolecular structure of the dinuclear complex [Zn<sub>2</sub>(μ-L)(acac)<sub>4</sub>]•H<sub>2</sub>O (acac = acetylacetonato)*. Inorganic Chemistry Communications, 2008. **11**(11): p. 1388-1391.
84. Wang, J. and G.S. Hanan, *A Facile Route to Sterically Hindered and Non-Hindered 4'-Aryl-2,2':6',2''-Terpyridines*. Synlett, 2005. **8**: p. 1251-1254.
85. Cave, G.W.V. and C.L. Raston, *Efficient synthesis of pyridines via a sequential solventless aldol condensation and Michael addition*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 2001. **0**(24): p. 3258-3264.
86. Heller, M. and Ulrich S. Schubert, *Syntheses of Functionalized 2,2':6',2''-Terpyridines*. European Journal of Organic Chemistry, 2003. **2003**(6): p. 947-961.
87. Mutai, T., et al., *Phenyl-substituted 2,2':6',2''-terpyridine as a new series of fluorescent compounds-their photophysical properties and fluorescence tuning*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2001(7): p. 1045-1050.
88. Goodall, W., et al., *The synthesis of 4[prime or minute]-aryl substituted terpyridines by Suzuki cross-coupling reactions: substituent effects on ligand fluorescence*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 2002(10): p. 1669-1681.
89. Liu, Y., et al., *Synthesis and luminescent properties of 4'-phenyl-2,2':6',2''-terpyridyl compounds bearing different aryl substituents*. Journal of Luminescence, 2015. **157**: p. 249-256.
90. Maron, A., et al., *Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - an experimental and theoretical study*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2016. **14**(15): p. 3793-3808.
91. Lecomite, C., et al., *Crystal structure of copper(II) 2-thenoyltrifluoroacetate*. Polyhedron, 1988. **7**(4): p. 303-306.
92. Al-Anber, M., et al., *Layers of a cobalt(II) thenoyl-β-diketonato complex by supramolecular recognition*. Main Group Chemistry 2012. **11** p. 205-215.
93. Al-Anber, M., *Synthesis and Characterization of Zinc β-Diketonate Complex Extended to the Macromolecular Polymers*. Orient. J. Chem., 2013. **29**(4): p. 1437-1441.
94. Young, R.A., *The Rietveld Method*. 1995: Oxford University Press.
95. Boultif, A. and D. Louer, *Powder pattern indexing with the dichotomy method*. Journal of Applied Crystallography, 2004. **37**: p. 724-731.
96. Rodríguez-Carvajal, J., *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B: Condensed Matter, 1993. **192**(1): p. 55-69.

97. Roisnel, T. and J. Rodríguez-Carvajal, "*WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis*". Materials Science Forum, 2001. **378-381**: p. 118-123.
98. Altomare, A., et al., *SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement*. Journal of Applied Crystallography, 1999. **32**(1): p. 115-119.
99. Sheldrick, G., *A short history of SHELX*. Acta Crystallographica Section A, 2008. **64**(1): p. 112-122.
100. Farrugia, L., *WinGX and ORTEP for Windows: an update*. Journal of Applied Crystallography, 2012. **45**(4): p. 849-854.
101. Van der Sluis, P. and A.L. Spek, *BYPASS: an effective method for the refinement of crystal structures containing disordered solvent regions*. Acta Crystallographica Section A, 1990. **46**(3): p. 194-201.
102. Spek, A., *Single-crystal structure validation with the program PLATON*. Journal of Applied Crystallography, 2003. **36**(1): p. 7-13.
103. Macrae, C.F., et al., *Mercury CSD 2.0 - new features for the visualization and investigation of crystal structures*. Journal of Applied Crystallography, 2008. **41**(2): p. 466-470.
104. Pennington, W.T., *DIAMOND -Visual Crystal Structure Information System*. Journal Applied Crystallography, 1999. **32** p. 1028-1029
105. Dolomanov, O.V., et al., *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*. Journal of Applied Crystallography, 2009. **42**(2): p. 339-341.
106. Crosby, G.A. and J.N. Demas, *Measurement of photoluminescence quantum yields. Review*. The Journal of Physical Chemistry, 1971. **75**(8): p. 991-1024.
107. Frisch, M.J.T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. , *Gaussian 09*. 2009, Gaussian, Inc.: Wallingford CT.
108. O'Boyle, N.M., A.L. Tenderholt, and K.M. Langner, *cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms*. Journal of Computational Chemistry, 2008. **29**(5): p. 839-845.
109. Winter, A., et al., *Terpyridines and their Complexes with First Row Transition Metal Ions: Cytotoxicity, Nuclease Activity and Self-Assembly of Biomacromolecules*. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2012. **12**(3): p. 158-175.
110. Toledo, D., et al., *Structure and spectroscopy of two new bases for building block: Terpyridine derivatives*. Journal of Molecular Structure, 2015. **1102**: p. 18-24.

111. Toledo, D., et al., *Influence of structural changes on photophysical properties of terpyridine derivatives: Experimental studies and theoretical calculations*. Journal of Molecular Structure, 2018. **1153**(Supplement C): p. 282-291.
112. Costa, J., et al., *Rigid MIL2Gd2III (M = Fe, Ru) Complexes of a Terpyridine-Based Heteroditopic Chelate: A Class of Candidates for MRI Contrast Agents*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(14): p. 5147-5157.
113. Gai, Y.-L., et al., *A series of novel zinc(II) entangled coordination polymers based on carboxyphenyl-terpyridine ligands*. Dalton Transactions, 2013. **42**(27): p. 9954-9965.
114. Wang, B.-C., et al., *Four novel Zn(II)/Cd(II) metal-organic frameworks constructed from 4'-(4-pyridyl)-4,2':6'4''-terpyridine: hydrothermal synthesis, crystal structures, and luminescent properties*. CrystEngComm, 2010. **12**(2): p. 485-492.
115. Constable, E.C., et al., *Not just size and shape: spherically symmetrical d5 and d10 metal ions give different coordination nets with 4,2':6',4''-terpyridines*. CrystEngComm, 2010. **12**(7): p. 2139-2145.
116. Wałęsa-Chorab, M., et al., *Mono-, di- and trinuclear complexes of bis(terpyridine) ligand: Synthesis, crystal structures and magnetic properties*. Polyhedron, 2013. **54**(0): p. 260-271.
117. Nakamoto, K., *Applications in Coordination Chemistry, in Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2008, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, New Jersey. p. 1-273.
118. Redington, R.L. and K.C. Lin, *Infrared spectra of trifluoroacetic acid and trifluoroacetic anhydride*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1971. **27**(12): p. 2445-2460.
119. Gejji, S.P., K. Hermansson, and J. Lindgren, *Ab initio vibrational frequencies of the triflate ion, (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)*. The Journal of Physical Chemistry, 1993. **97**(15): p. 3712-3715.
120. Halcrow, M.A., *Interpreting and controlling the structures of six-coordinate copper(II) centres - When is a compression really a compression?* Dalton Transactions, 2003(23): p. 4375-4384.
121. Hirschfeld, T., *Optical microscopic observation of single small molecules*. Applied Optics, 1976. **15**(12): p. 2965-2966.
122. Dunitz, J.D., V. Schomaker, and K.N. Trueblood, *Interpretation of atomic displacement parameters from diffraction studies of crystals*. The Journal of Physical Chemistry, 1988. **92**(4): p. 856-867.
123. Spek, A., *Structure validation in chemical crystallography*. Acta Crystallographica Section D, 2009. **65**(2): p. 148-155.
124. Toledo, D., et al., *Comparative study on structural, magnetic and spectroscopic properties of four new copper(II) coordination polymers with 4'-substituted terpyridine ligands*. Journal of Solid State Chemistry, 2017. **253**: p. 78-88.
125. Zhang, Z. and C.P. Wong, *Study on the catalytic behavior of metal acetylacetonates for epoxy curing reactions*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(7): p. 1572-1579.
126. Tsyganova, E.I. and L.M. Dyagileva, *The reactivity of metal  $\beta$ -diketonates in the thermal decomposition reaction*. Russian Chemical Reviews, 1996. **65**(4): p. 315.



127. Igumenov, I.K., A.E. Turgambaeva, and P.P. Semyannikov, *General aspects of surface chemistry of metal  $\beta$ -diketonates*. J. Phys. IV France, 2001. **11**(PR3): p. 505-515.
128. Ohrbach, K.H., G. Radhoff, and A. Kettrup, *Thermal decomposition study on nickel(II)- and cobalt(II)- $\beta$ -diketonate Lewis-base adducts by simultaneous TG-DTA-MS analysis*. Journal of thermal analysis, 1983. **28**(1): p. 155-159.
129. Turgambaeva, A.E., A.F. Bykov, and I.K. Igumenov, *Mass Spectrometric Study of Copper(II)  $\beta$ -Diketonates Vapour Thermolysis Mechanism and Kinetics*. J. Phys. IV France, 1995. **05**(C5): p. 221-228.
130. Al-Anber, M., *Electrochemical Behaviour and Electronic Absorption of the Metal  $\beta$ -Diketonates Complexes*. American Journal of Physical Chemistry 2013. **2**(1): p. 1-7.
131. Orchard, A.F., *Magnetochemistry*. 2003, New York: Oxford University Press Inc.
132. Figgis, B.N., *Introduction to Ligand Fields*. 1966, New York: Ed. Interscience Publishers.
133. Bleaney, B. and K.D. Bowers, *Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1952. **214**(1119): p. 451-465.
134. Fomina, I.G., et al., *Influence of intermolecular hydrogen bonding on magnetic properties of mononuclear cobalt and nickel pivalates with amidine ligands*. Russian Chemical Bulletin, 2004. **53**(7): p. 1477-1487.
135. Lloret, F., et al., *Magnetic properties of six-coordinated high-spin cobalt(II) complexes: Theoretical background and its application*. Inorganica Chimica Acta, 2008. **361**(12): p. 3432-3445.
136. Sun, H.-L., Z.-M. Wang, and S. Gao, *Synthesis, Crystal Structures, and Magnetism of Cobalt Coordination Polymers Based on Dicyanamide and Pyrazine-dioxide Derivatives*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(7): p. 2169-2176.
137. Yang, P., et al., *Seven novel coordination polymers constructed by rigid 4-(4-carboxyphenyl)-terpyridine ligands: synthesis, structural diversity, luminescence and magnetic properties*. Dalton Transactions, 2014. **43**(3): p. 1460-1470.
138. Li, N., et al., *Hydrothermal syntheses, crystal structures and luminescence properties of zinc(II) coordination polymers constructed by bifunctional 4'-(4-carboxyphenyl)-3,2':6',3"-terpyridine*. Polyhedron, 2013. **49**(1): p. 207-215.
139. Yang, J., et al., *An unusual 3D 8-connected entangled coordination network with coexistence of self-threading, polythreading and interpenetration*. CrystEngComm, 2013. **15**(48): p. 10435-10439.
140. Gispert., J.R., *Química de Coordinación*. 2000, Barcelona: Ed.Omega.
141. Constable, E.C., et al., *Efficient syntheses of 4'-(2-thienyl)- and 4'-(3-thienyl)-2,2':6',2"-terpyridine: preparation and characterization of Fe(II), Ru(II), Os(II) and Co(II) complexes*. Polyhedron, 2004. **23**(1): p. 135-143.
142. Beves, J.E., et al., *Structural diversity in the reactions of 4'-(pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine ligands and bis{4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2"-terpyridine}iron(II) with copper(II) salts*. CrystEngComm, 2009. **11**(11): p. 2406-2416.
143. Beves, J.E., et al., *Homoleptic metal complexes of 4'-(5-pyrimidinyl)-2,2':6',2"-terpyridine: tetrafurcated expanded ligands*. CrystEngComm, 2008. **10**(8): p. 986-990.

144. Toledo, D., et al., *Unusual trinuclear complex of copper(II) containing a 4'-(3-methyl-2-thienyl)-4,2':6',4"-terpyridine ligand. Structural, spectroscopic, electrochemical and magnetic properties.* Journal of Molecular Structure, 2017. **1146**: p. 213-221.
145. Bertini, I., D. Gatteschi, and A. Scozzafava, *Jahn-Teller distortions of tris(ethylenediamine)copper(II) complexes.* Inorganic Chemistry, 1977. **16**(8): p. 1973-1976.
146. Addison, A.W., et al., *Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper(II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-methylbenzimidazol-2[prime or minute]-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate.* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1984(7): p. 1349-1356.
147. Granifo, J., et al., *A novel hybrid terpyridine-pyrimidine ligand and the supramolecular structures of two of its complexes with Zn(II) and acetylacetonato: The underlying role of non-covalent  $\pi \cdots \pi$  contacts and C-H $\cdots$ X(O, N,  $\pi$ ) hydrogen bonds.* Journal of Molecular Structure, 2014. **1063**: p. 102-108.
148. Chen, Z., et al., *Synthesis, spectral, and thermal characterizations of Ni(II) and Cu(II)  $\beta$ -diketone complexes with thenoyltrifluoroacetone ligand.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **66**(4-5): p. 1024-1029.
149. Sutton, D., *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes.* 1968, New York: McGraw-Hill.
150. Zhou, M., et al., *A square-pyramidal copper(II) complex with strong intramolecular hydrogen bonds: diaqua(N,N'-dimethylformamide-[kappa]O)bis[2-(diphenylphosphoryl)benzoato-[kappa]O]copper(II).* Acta Crystallographica Section C, 2013. **69**(5): p. 463-466.
151. Prenesti, E., et al., *Spectrum-structure correlation for visible absorption spectra of copper(II) complexes showing axial co-ordination in aqueous solution.* Polyhedron, 2006. **25**(15): p. 2815-2823.
152. Janiak, C., *A critical account on  $\pi$ - $\pi$  stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands.* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 2000(21): p. 3885-3896.





Tabla A.1 Información cristalográfica ligandos **4-stpy**, **4-qtpy** y **2-stpy**

	<b>4-stpy</b>	<b>4-qtpy</b>	<b>2-stpy</b>
Datos del Cristal			
Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S	C <sub>25</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> S
Masa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	329.41	479.78	329.41
Temperatura de colección (K)	294	294	296
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Triclínico, <i>P-1</i>	Monoclínico, <i>P2<sub>1</sub>/n</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> / Å	7.5355(5), 22.4967(14), 10.1286(6)	10.7537(7), 10.8110(7), 11.7214(8)	13.080(2), 8.8013(14), 14.998(2)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ / °	90, 105.029 (7), 90	108.541 (6), 98.840 (6), 115.231 (6)	90, 105.923(2), 90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1658.29 (18)	1100.26 (13)	1660.4(5)
<i>Z</i>	4	2	4
Abs coef / mm <sup>-1</sup>	0.20	0.44	0.200
Colección de Datos			
Difractómetro	Oxford Gemini S Ultra CCD area detector.		Bruker Smart Apex II CCD area-detector
Tipo de corrección de absorción	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
No. Refl. colectadas	7414	9685	22137
No. Refl. independientes	3806	5070	3264
No. Refl. observadas	2155	2527	
[ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]			
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.040	0.038	0.030
(sen θ/λ) <sub>max</sub> / Å <sup>-1</sup>	0.686	0.691	
Refinamiento			
R[ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], wR( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i>	0.061, 0.139, 1.04	0.067, 0.191, 1.01	0.0525, 0.1498, 1.048
No. de reflexiones, parámetros, restricciones	3806, 218, 0	5070, 317, 30	3264, 218, 0
Δ <sub>max</sub> , Δ <sub>min</sub> (e.Å <sup>-3</sup> )	0.19, -0.30	0.26, -0.32	0.41, -0.41

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.2** Distancias de enlace medidas por difracción versus calculadas por DFT para **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy**. La numeración es de acuerdo al **Figura 4.3** (Capítulo 4. Sección 4.3)

PARÁMETRO	EXPERIMENTAL	DFT
<b>4-stpy</b>		
<b>Distancia</b>	(Å)	
C16-S1	1.726(3)	1.756
C16-C8	1.476(3)	1.472
C5-C6	1.488(3)	1.490
C19-C20	1.492(4)	1.508
<b>Ángulo</b>	(°)	
C17-S1-C16	91.68(15)	91.8
C18-19-C16	111.4(3)	111.9
C9-C8-C7	117.5(2)	117.08
C10-N2-C6	118.5(2)	118.9
C13-N3-C14	115.3(2)	116.6
C2-N1-C3	115.1(2)	116.6
<b>Ángulo diedro</b>	(°)	
S1-C16-C8-C9	50.98	39.7
C15-C11-C10-N2	10.34	23.7
C1-C5-C6-N2	17.68	24.2
<b>2-stpy</b>		
<b>Distancia</b>		
C16-S1	1.741(3)	1.755
C16-C8	1.483(3)	1.472
C5-C6	1.497(3)	1.496
C19-C20	1.48(3)	1.508
<b>Ángulo</b>		
C17-S1-C16	91.88(3)	91.835
C18-19-C16	111.6(3)	111.96
C9-C8-C7	117.4(2)	116.927
C10-N2-C6	117.9(2)	118.116
C13-N3-C14	117.0(2)	118.00
C2-N1-C3	116.9(3)	118.02

<b>Ángulo diedro</b>		
S1-C16-C8-C9	44.9(3)	40.313
C15-C11-C10-N2	14.9(3)	138.28
C1-C5-C6-N2	0.84(4)	138.34
<b>4-qtpy</b>		
<b>Distancia</b>	<b>(Å)</b>	
C18-N4	1.312(4)	1.317
C16-C8	1.493(4)	1.490
C5-C6	1.494(4)	1.491
C10-C11	1.487(4)	1.491
<b>Ángulo</b>	<b>(°)</b>	
C18-N4-C19	116.6(3)	117.6
C17-C16-C24	117.7(3)	118.0
C7-C8-C9	117.7(3)	117.8
C6-N2-C10	118.9(2)	119.4
C2-N1-C3	115.2(3)	116.6
C13-N3-C14	115.3(3)	116.6
<b>Ángulo diedro</b>	<b>(°)</b>	
C17-C16-C8-C7	51.96	58.0
C4-C5-C6-N2	5.05	22.7
C15-C11-C10-N2	7.64	18.9

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.3** Interacciones- $\pi \cdots \pi$  en **4-stpy**, **2-stpy** y **4-qtpy**

Ligando	Group 1/Group 2	<i>ccd</i> (Å)	<i>da</i> (°)	<i>ipd</i> (Å)
<b>4-stpy</b>	Cg1...Cg2 <sup>i</sup>	3.691(2)	5.06(12)	3.48(5)
	Cg1...Cg3 <sup>ii</sup>	3.830(2)	5.82(14)	3.56(5)
<b>2-stpy</b>	Cg3...Cg2 <sup>iii</sup>	3.623(6)	2.013	3.487(2)
<b>4-qtpy</b>	Cg4...Cg5 <sup>iv</sup>	3.914(2)	7.26(17)	3.63(6)
	Cg6...Cg7 <sup>v</sup>	4.180(2)	0	3.356(2)

**Códigos de simetría:** *i*:  $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; *ii*:  $1 + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ ; *iii*:  $1 - x, -y, 1 - z$ ; *iv*:  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ; *v*:  $1 - x, -y, 1 - z$ . **Centroides:** Cg<sup>1</sup>: N1, C1, C2, C3, C4, C5; Cg<sup>2</sup>: N2, C6, C7, C8, C9, C10; Cg<sup>3</sup>: N3, C11, C12, C13, C14, C15; Cg<sup>4</sup>: N1, C1, C2, C3, C4, C5; Cg<sup>5</sup>: N3, C11, C12, C13, C14, C15; Cg<sup>6</sup>: N4, C16, C17, C18, C19, C24. **ccd**

distancia entre centroides; *da* ángulo diedro entre los anillos, *ipd* distancia interplanar. Para detalles, ver Ref. [150]. Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.4** Enlace Hidrógeno en **2-stpy** y **4-qtpy**

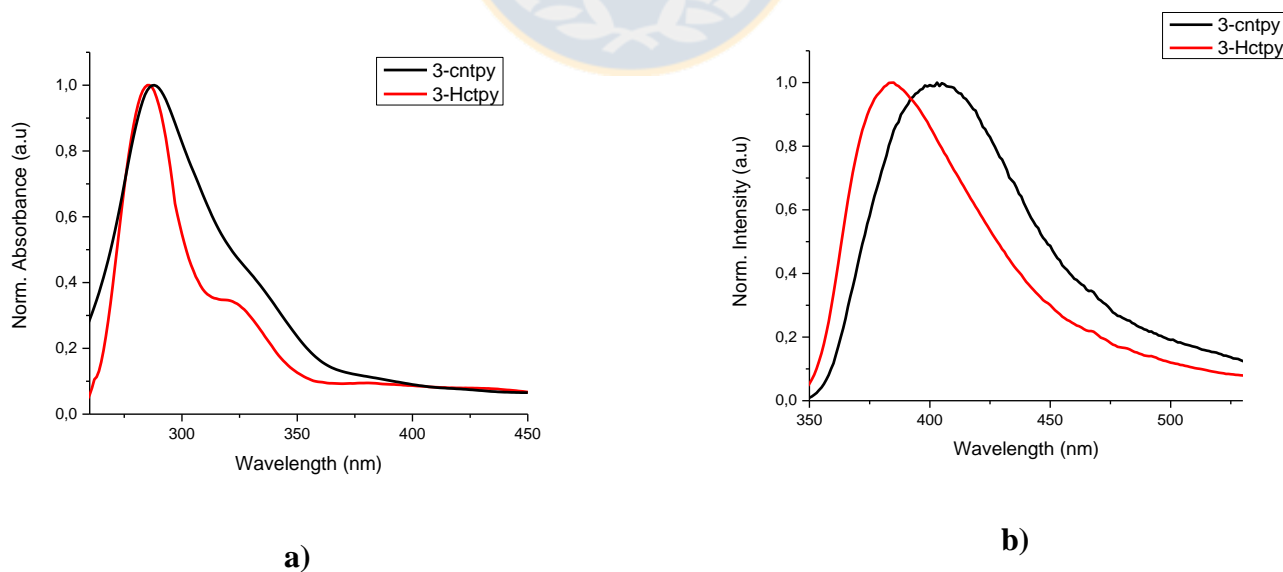
Ligando	D—H...A	D—H(Å)	H...A(Å)	D...A(Å)	D—H...A(Å)
<b>2-stpy</b>	C20-H20C...Cg1 <sup>iii</sup>	0.96	2.883	3.542(4)	127
	Intra C9-H9...N3	0.93	2.47	2.790(4)	100
<b>4-qtpy</b>	C2-H2...Cg5 <sup>vi</sup>	0.93	2.99	3.745(4)	139
	C22-H22...Cg2 <sup>vii</sup>	0.93	2.94	3.701(3)	140

**Códigos de simetría:** *iii*: 1-x, -y, 1-z; *vi*: 1 + x, y, z; *vii*: 1 - x, -y, -z. **Centroides:** Cg<sup>1</sup>: N1, C1, C2, C3, C4, C5; Cg<sup>2</sup>: N2, C6, C7, C8, C9, C10; Cg<sup>5</sup>: C19, C20, C21, C22, C23, C24. Fuente: Elaboración propia.

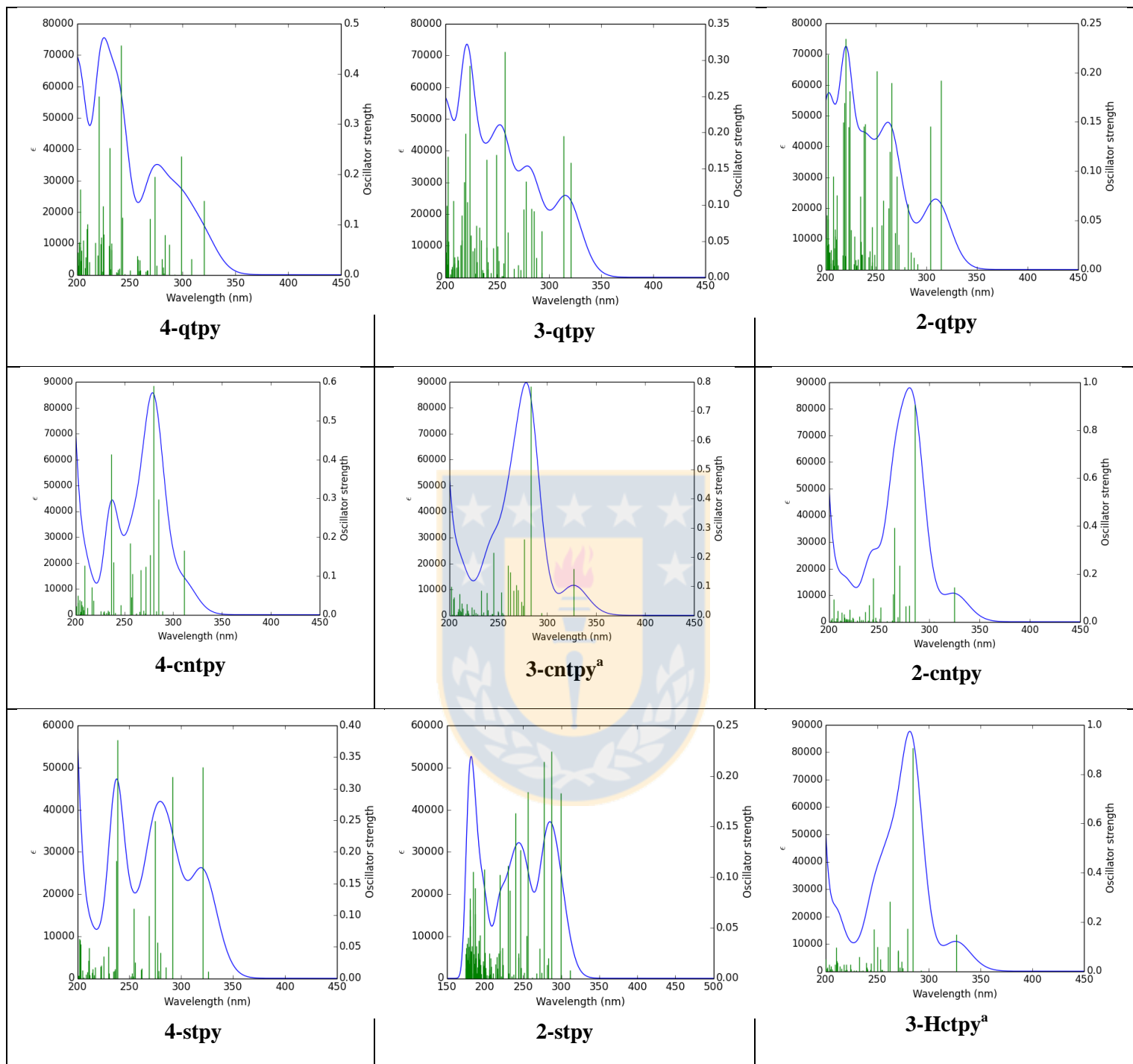
**Tabla A.5** Propiedades ópticas de los ligandos **3-cntpy** y **3-Hctpy** en solución de DMSO

Ligando	$\lambda_{max}^{Abs}(\log \epsilon_{max})^a$	$\lambda_{max}^{Em}(\text{nm})^b$
<b>3-cntpy</b>	288 nm (5.30), sh 330 nm (4.89)	404
<b>3-Hctpy</b>	285 nm (5.33), sh 325 nm (4.74)	385

<sup>a</sup> En solución de DMSO, conc.  $1 \times 10^{-6}$  mol/L a R.T. <sup>b</sup> En estado sólido a R.T. Fuente: Elaboración propia.



**Figura A.1** a) Espectros de absorción en DMSO y b) Espectro de emisión en estado sólido, para los ligandos **3-cntpy** y **3-Hctpy**. Fuente: Elaboración propia.



**Figura A.2** Espectros de absorción de ligandos terpiridina calculados por TD-DFT. Cálculos B3LYP con corrección de solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , excepto <sup>a</sup> (DMSO). Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.6** Enlaces Hidrógeno para compuestos **(1)-(7), (9), (10), (11)** y **(13)**

Comp.	D-H...A	d(D...H)(Å)	d(H...A)(Å)	d(D...A)(Å)	<(D-H...A) (°)
<b>(1)</b>	C20-H20C...F5BA <sup>ii</sup>	0.96	2.47	3.4065 (7)	167
<b>(2)</b>	C1S-H1SA...N4 <sup>ii</sup>	0.98	2.47	3.229 (18)	134
	C1S -Cl3S...Cg2 <sup>iii</sup>	1.35	3.405 (6)		145
<b>(3)</b>	C7-H7...N4 <sup>ii</sup>	0.95	2.51	3.218 (4)	131
	C20-H20...Cl2S <sup>iii</sup>	0.95	2.75	3.635 (4)	155.2(3)
<b>(4)</b>	C12-H12...O1A <sup>iii</sup>	0.95	2.53	3.377(5)	149
<b>(5)</b>	C9-H9...N4 <sup>ii</sup>	0.95	2.57	3.259(8)	130
	C20-H20...Cl1S <sup>iii</sup>	0.95	2.68	3.579 (6)	157
<b>(6)</b>	C5A-HAB...N4 <sup>iii</sup>	0.98	2.57	3.338(14)	135
<b>(7)</b>	C13-N13...Cg1 <sup>iii</sup>	1.13	3.3383	3.4586	86.5
	C10-H10...O2A <sup>iv</sup>	0.93	2.62	3.538(4)	168
<b>(9)</b>	C8B-H8B...F4BC <sup>ii</sup>	0.95	2.54	3.454(7)	162
	C6B-H6B...Cg3 <sup>iii</sup>	0.95	2.90	3.779(3)	154
<b>(10)</b>	C4A-H4A...O2A <sup>i</sup>	0.98	2.59	3.510	159
<b>(11)</b>	O1W-H1WB-N3 <sup>i</sup>	0.85(3)	1.97(3)	2.818(2)	177(3)
	O1S-H1S-O1 <sup>ii</sup>	0.84	2.31	3.104(4)	158
<b>(13)</b>	C(8A)-H(8A) Cg(9) <sup>ii</sup>	0.95	2.95	3.795(6)	148
	C(6C)-H(6C) F(4BC) <sup>iii</sup>	0.95	2.54	3.469(11)	167
	C(6B)-H(6B) S(2) <sup>iv</sup>	0.95	2.87	3.591(6)	134

**Códigos de simetría** **(1)**: (ii)  $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$ ; **(2)**: (ii)  $-1-x, -1/2+y, -1/2-z$ , (iii)  $-x, 2-y, -z$ ; **(3)**: (ii):  $-x, -y, -z$  (iii):  $-x, -y, 1-z$ ; **(4)**: (iii):  $1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$ ; **(5)**: (ii)  $-x, 1-y, 1-z$ , (iii)  $1/2-x, 1-y, 1/2+z$ ; **(6)** (iii)  $x, y, -1+z$ ; **(7)** (iv)  $1-x, 1-y, 1-z$ , (iv)  $x, 1-y, -1/2+z$ ; **(9)** (ii)  $1-x, 1/2+y, 3/2-z$ , (iii)  $x, 3/2-y, 1/2+z$  **(10)** (i)  $-x, -y, 1-z$  **(11)** (i)  $x, 1/2-y, 1/2+z$ , (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$  **(13)** (ii)  $2-x, 1-y, -1-z$ ; (iii)  $-x, 2-y, -1-z$ ; (iv)  $-1+x, 1+y, -1+z$ . Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.7** Interacciones  $\pi$ - $\pi$  en **(3)**, **(5)**, **(6)**, **(10)**, **(11)** y **(13)**

Comp.	Group 1/Group2	ccd (Å)	da (°)	ipd (Å)	sa(°)
<b>(3)</b>	Cg4...Cg4 <sup>ii</sup>	3.730 (3)	0	3.612(3)	0.929
	Cg4...Cg5 <sup>ii</sup>	3.974(2)	1.36(12)	3.622(4)	1.636
<b>(5)</b>	Cg4...Cg4 <sup>ii</sup>	3.764(5)	0	3.676(5)	0.809
	Cg4...Cg2 <sup>iv</sup>	3.967(3)	22.836	3.701(5)	1.428
<b>(6)</b>	Cg4...Cg1 <sup>ii</sup>	3.699(5)	10.52	3.488(6)	1.831
	Cg4...Cg3 <sup>ii</sup>	3.724(4)	9.519	3.528(6)	1.728
<b>(10)</b>	Cg1...Cg3 <sup>ii</sup>	3.944(2)	10.286	3.4639(2)	2.189
<b>(11)</b>	Cg2...Cg3 <sup>iii</sup>	3.745(11)	3.79(9)	3.3686(7)	1.582
<b>(13)</b>	Cg(2)...Cg(2) <sup>ii</sup>	3.502(4)	0.0(4)	3.337(3)	1.063(5)
	Cg(10)...Cg(18) <sup>v</sup>	3.961(3)	2.38(19)	3.467(4)	1.804(13)

**Códigos de simetría:** **(3):** (ii):-x,-y,-z. **(5):** (ii) -x,1-y,1-z, (iv) 1/2-x,-1/2+y,z; **(6):** -x,-y,2-z 1-x,-y,2-z **(10)** (ii)-x,-y,-z. **(11)** (iii) x,1/2-y,1/2+z **(13)** (ii) 2-x,1-y,-1-z ; (v):- 1-x,2-y,-1-z **Nota:** ccd es la distancia entre centroides (Cg); da es el ángulo diedro entre anillos; ipd es la distancia interplanar, sa es el ángulo de deslizamiento (slippage angle) Para detalles ver Ref. [152]. Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.8** contactos F...F en **(1)** y **(2)**

Compd	F...F	d(F...F)(Å)
<b>(1)</b>	F5AB...F5BC <sup>iii</sup>	2.9292 (6)
<b>(2)</b>	F5AB...F5BB <sup>iii</sup>	2.72 (2)
	F4BB...F4BB <sup>iv</sup>	2.56 (2)

Solamente distancias más cortas que la suma de los radios Van der Walls (2.94 Å).

Códigos de simetría : **(1)** : (iii) -x, -y, -z ; **(2):** (iii) -x, -y, -z, (iv) -x, -y, -z Fuente: Elaboración propia.

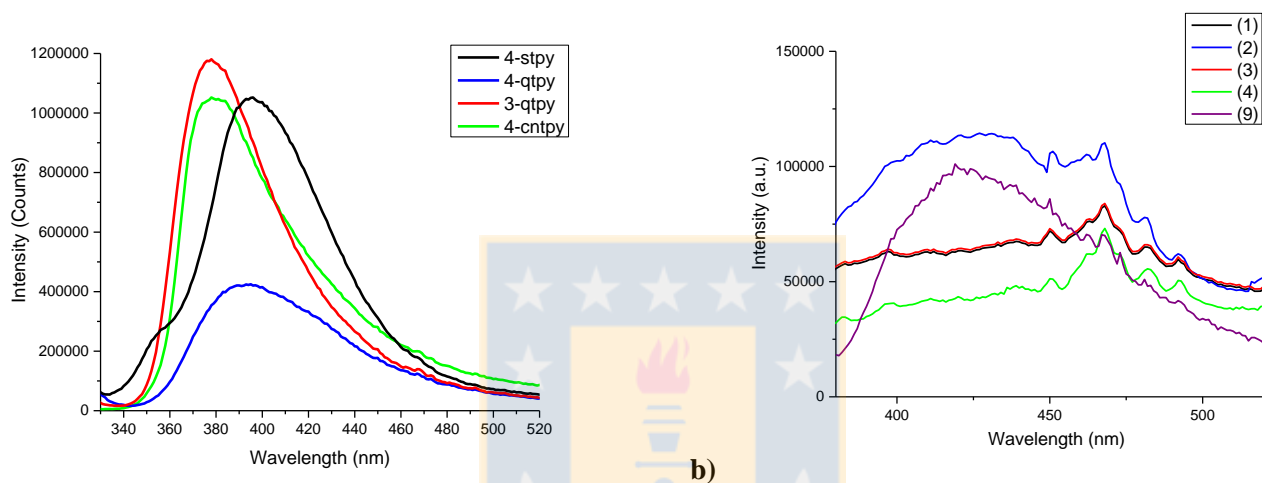
**Tabla A.9** Enlaces C-F... $\pi$  en **(1)** y **(13)**

Compound	C-F... $\pi$	d(C-F)(Å)	d(F... $\pi$ )(Å)	<(C-F), $\pi$ > (°)
<b>(1)</b>	C4A-F4AA...Cg2 <sup>iv</sup>	1.344 (8)	3.5391 (7)	26.85
	C4A-F4AC...Cg2 <sup>iv</sup>	1.304 (3)	3.3022 (6)	13.70
	C5A-F5AC...Cg1 <sup>v</sup>	1.304 (3)	3.3461 (6)	14.61



	C4B-F4BA...Cg1 <sup>vi</sup>	1.307 (3)	3.0828 (6)	14.36
	C5B-F5BC...Cg2 <sup>vii</sup>	1.311 (3)	3.4468 (7)	11.53
<b>(13)</b>	C(4C)-F(4CC)---Cg(8) <sup>vi</sup>	1.321(5)	3.741(4)	103.5(3)

**Códigos de simetría :** **(1)** (iv)  $1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 + z$ ; (v)  $1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z$ ; (vi)  $-x, -y, -z$ ; (vii)  $1/2 + x, 1/2 - y, -1/2 + z$  **(13)** (vi)  $-1+x, 1+y, z$ . Fuente: Elaboración propia.



**a)** Ligandos **4-stpy**, **4-qtpy**, **3-qtpy** y **4-cntpy** ( $\lambda_{exc}$ : 285-310nm). **b)** compuestos **(1)-(4)** y **(9)** ( $\lambda_{exc}$ : 280 nm). Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.10** Información Cristalográfica para compuestos **(1)-(4)**

Datos del cristal				
Fórmula Empírica	$C_{30}H_{17}CuF_{12}N_3O_4S$ (1)	$C_{34}H_{18}CuF_{12}N_4O_4 \cdot CHCl_3$ (2)	$C_{34}H_{18}CuF_{12}N_4O_4 \cdot CHCl_3$ (3)	$C_{64}H_{32}Cu_2F_{24}N_8O_8$ (4)
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	807.07	957.43	957.43	1624.06
Temperatura de colección (K)	298 K	150 K	150 K	150 K
Sistema cristalino, Grupo espacial	Monoclínico $P2_1/n$	Monoclínico $P2_1/c$	Ortorrómbico $Pbca$	Monoclínico $C2/c$
a, (Å)	12.243(2)	11.286(2)	15.2176(5)	21.422(11)
b, (Å)	15.603(3)	24.821(5)	18.6531(5)	13.980(8)
c, (Å)	16.475(3)	15.438(3)	26.4674(7)	25.039(13)
$\beta$ (°)	90.73(3)	108.610(3)		115.666(2)
V ( $\text{Å}^3$ )	3146.8(11)	4098.4(14)	7512.9(4)	6758.9(6)
Z	4	4	8	4
Abs coef ( $\text{mm}^{-1}$ )	0.87	0.83	0.900	0.76
Colección de datos				
Difractómetro	Bruker Smart Apex II CCD area-detector		Bruker APEXII AXS CCD area detector	
Tipo de corrección de absorción	multi-scan	multi-scan	multi-scan	multi-scan
No. Refl. colectadas	65910	138929	111616	21905
No. Refl. independientes	8884	7423	8613	7675
No. Refl. Observadas [ $I > 2\sigma(I)$ ]	4563	5313	6800	4120
$R_{\text{int}}$	0.118	0.092	0.0382	0.0498
Refinamiento				
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$	0.077, 0.252, 1.05	0.069, 0.189, 1.14	0.061, 0.156, 1.03	0.064, 0.176, 0.992
No. de reflexiones, parámetros, restricciones	8884, 505, 544	7423, 649, 504	8613, 532, 0	7675, 469, 0
$\Delta_{\text{max}}, \Delta_{\text{min}}$ ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1.05, -0.84	1.00, -0.54	1.761, -1.537	0.997, -0.52

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.11** Información Cristalográfica para compuesto (5)

Fórmula	$C_{34} H_{18} Co F_{12} N_4 O_4, C H Cl_3$
Masa Molar ( $g mol^{-1}$ )	952.82
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo Espacial	$P bca$
$a/\text{Å}$	15.4285(5)
$b/\text{Å}$	18.4298(5)
$c/\text{Å}$	26.5652(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	7553.7(4)
Z	8
$\rho_{calc} g/cm^3$	1.676
Abs coef / $mm^{-1}$	0.772
$F(000)$	3800
Tamaño del cristal/ $mm^3$	0.330 x 0.120 x 0.070
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.963 a 27.507
rango h, k, l	$-19 \leq h \leq 20, -23 \leq k \leq 23, -34 \leq l \leq 34$
No. Refl. colectadas	39968
No. Refl. independientes	46986 [ $R_{int} = 0.0811$ ]
Datos / restricciones / parametros	8650/0/527
Goof / ( $F^2$ )	1.061
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0896$ $wR_2 = 0.2475$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.1295, wR_2 = 0.2803$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	1.496/-1.444

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.12** Información Cristalográfica para compuesto (6)

Fórmula	$C_{32} H_{28} Co N_4 O_4, 2(C H Cl_3)$
Masa Molar ( $g mol^{-1}$ )	830.25
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
$a/\text{Å}$	8.9364(14)
$b/\text{Å}$	15.544(2)
$c/\text{Å}$	15.619(2)
$\alpha/^\circ$	86.633(7)
$\beta/^\circ$	78.650(8)
$\gamma/^\circ$	76.829(7)
$V/\text{Å}^3$	2071.0(5)
Z	2
$\rho_{calc}/cm^3$	1.331
Abs coef / $mm^{-1}$	0.840
$F(000)$	846
Tamaño del cristal/ $mm^3$	0.58 x 0.26 x 0.23
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	1.35 a 27.74
rango h, k ,l	$-11 \leq h \leq 11, -20 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 19$
No. Refl. colectadas	20844
No. Refl. independientes	9376 [ $R_{int} = 0.0526$ ]
Datos / restricciones / parametros	9376 / 0 / 449
Goof / ( $F^2$ )	1.482
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.1471, wR_2 = 0.4078$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.1888, wR_2 = 0.4393$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	3.019/-1.884

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.13** Información Cristalográfica para compuesto (7)

Fórmula Empírica	$C_{32}H_{28}CoN_4O_4$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	591.51
T de colección (K)	296.15
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo Espacial	C2/c
a/Å	22.3070(8)
b/Å	14.2291(5)
c/Å	9.5449(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	109.4540(16)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å <sup>3</sup>	2856.67(17)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.375
Abs coef /mm <sup>-1</sup>	0.645
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	3.456 a 51.996
rango h, k, l	$-27 \leq h \leq 27, -17 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 11$
No. Refl. colectadas	25664
No. Refl. independientes	2817 [ $R_{\text{int}} = 0.0564, R_{\text{sigma}} = 0.0312$ ]
Datos / restricciones / parametros	2817/0/192
Goof / (F <sup>2</sup> )	1.035
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0359, wR_2 = 0.0848$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0522, wR_2 = 0.0917$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.23/-0.21

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.14** Información Cristalográfica para compuesto (9)

Fórmula Empírica	C <sub>36</sub> H <sub>23</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> S <sub>3</sub> Zn
Masa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	837.12
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	9.7644(4)
b/Å	20.9332(8)
c/Å	19.4228(6)
α/°	90
β/°	95.141(2)
γ/°	90
V/Å <sup>3</sup>	3954.1(3)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.406
Abs coef /mm <sup>-1</sup>	0.848
<i>F</i> (000)	1696
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.360 x 0.170 x 0.140
θ rango (°)	2.981 to 27.482
rango h, k, l	-12 ≤ h ≤ 11, -24 ≤ k ≤ 27, -25 ≤ l ≤ 25
No. Refl. colectadas	45469
No. Refl. unicas	9058 [R <sub>int</sub> = 0.0419]
Datos / restricciones / parametros	9058 / 1 / 464
Goof / (F <sup>2</sup> )	1.023
Índices R finales [I>2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0524, wR <sub>2</sub> = 0.1405
Índices R (todos los datos)	R <sub>1</sub> = 0.0630, wR <sub>2</sub> = 0.1473
Mayor Dif. pico/hueco (e Å <sup>-3</sup> )	0.907/-0.886

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.15** Información Cristalográfica para compuesto (10)

Fórmula	$C_{78} H_{74} Co_3 N_8 O_{12}, 6(C H Cl_3)$
Masa Molar ( $g mol^{-1}$ )	2208.45
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	12.4040(3)
$b/\text{Å}$	28.1329(5)
$c/\text{Å}$	13.7794(3)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	94.5660(10)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	4793.21(18)
Z	2
$\rho_{calc}/cm^3$	1.53
Abs coef / $mm^{-1}$	1.076
$F(000)$	2246
Tamaño del cristal/ $mm^3$	0.26 x 0.14 x 0.09
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.97 a 27.51
rango h, k, l	$-16 \leq h \leq 16, -36 \leq k \leq 36, -12 \leq l \leq 17$
No. Refl. colectadas	34515
No. Refl. unicas	10975 [ $R_{int} = 0.032$ ]
Datos / restricciones / parametros	10975 / 0 / 571
Goof / ( $F^2$ )	1.026
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0486, wR_2 = 0.1155$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0728, wR_2 = 0.1278$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	1.254/-1.056

Fuente: Elaboración propia.



**Tabla A.16** Información Cristalográfica para compuesto (11)

Fórmula Empírica	$C_{48}H_{44}CoN_6O_8$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	891.82
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	8.4463(7)
$b/\text{Å}$	23.8090(19)
$c/\text{Å}$	9.9983(8)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90.440(3)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	2010.6(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.473
Abs coef / $\text{mm}^{-1}$	0.494
$F(000)$	930.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.420 \times 0.220 \times 0.140$
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	5.914 to 54.968
rango h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -30 \leq k \leq 30, -12 \leq l \leq 12$
No. Refl. colectadas	39968
No. Refl. independientes	4584 [ $R_{\text{int}} = 0.0261, R_{\text{sigma}} = 0.0149$ ]
Datos / restricciones / parametros	4584/0/292
Goof / ( $F^2$ )	1.092
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0432, wR_2 = 0.1136$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0458, wR_2 = 0.1156$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	1.00/-0.64

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.17** Información Cristalográfica para compuesto (12)

Fórmula Empírica	$C_{46}H_{28}Co_2N_6O_4$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	846.63 g/mol
T de colección (K)	298
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	$P_{-1}$
$a/\text{Å}$	9.926(3)
$b/\text{Å}$	10.678(3)
$c/\text{Å}$	17.425(5)
$\alpha/^\circ$	86.659(4)
$\beta/^\circ$	79.593(4)
$\gamma/^\circ$	67.613(4)
$V/\text{Å}^3$	1682.2(9)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.454
Abs coef / $\text{mm}^{-1}$	0.566
$F(000)$	732.0
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	$0.120 \times 0.07 \times 0.06$
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	5.914 to 54.968
rango h, k, l	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$
No. Refl. colectadas	38722
No. Refl. independientes	8233 [ $R_{\text{int}} = 0.2003, R_{\text{sigma}} = 0.1842$ ]
Datos / restricciones / parametros	8233/0/499
Goof / ( $F^2$ )	1.114
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.3220, wR_2 = 0.6064$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.3769, wR_2 = 0.6305$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	4.67/-2.77

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.18** Información Cristalográfica para compuesto (13)

Fórmula Empírica	$C_{88} H_{54} Cu_3 F_{18} N_6 O_{12} S_8$
Masa Molar ( $g mol^{-1}$ )	2176.47
T de colección (K)	150(2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
$a$ (Å)	13.3721(4)
$b$ (Å)	13.8665(5)
$c$ (Å)	14.9743(5)
$\alpha$ (°)	77.340(2)
$\beta$ (°)	70.6350(10)
$\gamma$ (°)	64.6380(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2357.33(14)
Z	1
$D_{calcd}$ ( $g cm^{-3}$ )	1.533
Tamaño del cristal (mm)	0.57 x 0.29 x 0.24
$F(000)$	1097
Abs coef ( $mm^{-1}$ )	0.945
$\theta$ rango (°)	2.95 to 27.53
rango h, k, l	-17/14,-18/18,-19/18
No. total refl.	20984
No. refl únicas.	10764
Datos / restricciones / parámetros	10764/0/606
Final R	$R_1 = 0.0502$
$[I > 2\sigma(I)]$	$wR_2 = 0.1291$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0656, wR_2 = 0.1394$
Goof / $F^2$	1.040
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.084/-0.841

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.19** Información Cristalográfica para compuesto (14)

Fórmula Empírica	$C_{30}H_{19}CuF_{12}N_3O_5S, H_2O$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	843.10
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo Espacial	C2/c
a/Å	24.7634(7)
b/Å	17.3935(5)
c/Å	15.6893(4)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	105.4290(10)
$\gamma/^\circ$	90
V/Å <sup>3</sup>	6514.2(3)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.701
Abs coef /mm <sup>-1</sup>	0.850
$F(000)$	3344
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.380 x 0.310 x 0.240
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.998 to 27.485
rango h, k, l	$-32 \leq h \leq 32, -20 \leq k \leq 22, -20 \leq l \leq 18$
No. Refl. colectadas	28196
No. Refl. unicas	7455 [ $R_{\text{int}} = 0.0546$ ]
Datos / restricciones / parámetros	7455 / 19 / 422
Goof / ( $F^2$ )	1.031
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0565, wR_2 = 0.1362$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.0748, wR_2 = 0.1473$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	0.933/-0.821

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.20** Información Cristalográfica para compuesto (15)

Fórmula Empírica	$C_{66} H_{40} Cu_2 F_{24} N_8 O_{10}$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	1688.14
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
a/Å	8.2245(4)
b/Å	16.4301(9)
c/Å	7.1870(14)
$\alpha/^\circ$	72.235(2)
$\beta/^\circ$	86.938(2)
$\gamma/^\circ$	75.857(2)
V/Å <sup>3</sup>	3391.6(3)
Z	2
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.653
Abs coef /mm <sup>-1</sup>	0.758
$F(000)$	1692
Tamaño del cristal/mm <sup>3</sup>	0.600 x 0.100 x 0.060
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.970 a 27.484
rango h, k, l	$-10 \leq h \leq 10, -21 \leq k \leq 21, -35 \leq l \leq 35$
No. Refl. colectadas	73047
No. Refl. unicas	15551 [ $R_{\text{int}} = 0.1120$ ]
Datos / restricciones / parámetros	15551 / 6 / 987
Goof / ( $F^2$ )	1.017
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0643, wR_2 = 0.1376$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.1127, wR_2 = 0.1586$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	1.517/-0.864

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.21** Información Cristalográfica para compuesto (**16**)

Fórmula Empírica	$C_{70}H_{36}Co_3F_{36}N_6O_{12}S_2$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	2077.96
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2_1/c$
$a/\text{Å}$	23.5180(6)
$b/\text{Å}$	20.8135(6)
$c/\text{Å}$	19.0961(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	122.1310(10)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	7915.7(4)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.744
Abs coef / $\text{mm}^{-1}$	0.823
$F(000)$	4124
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	0.42 x 0.28 x 0.02 mm
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.91 to 27.48
rango h, k, l	$-30 \leq h \leq 26, -27 \leq k \leq 26, -24 \leq l \leq 22$
No. Refl. colectadas	31563
No. Refl. unicas	8716 [ $R_{\text{int}}^a = 0.0609$ ]
Datos / restricciones / parametros	8716 / 1 / 630
Goof / ( $F^2$ )	1.056
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0515, wR_2 = 0.1163$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.1041, wR_2 = 0.14$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.0663/-0.52

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla A.22** Información Cristalográfica para compuesto (17)

Fórmula Empírica	$C_{78}H_{38}Co_3F_{36}N_8O_{12}$
Masa Molar ( $g\text{mol}^{-1}$ )	2139.95
T de colección (K)	150
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	$C2/c$
$a/\text{Å}$	49.857(2)
$b/\text{Å}$	12.7604(6)
$c/\text{Å}$	27.9794(13)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	99.376(2)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	17562.6(14)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/g\text{cm}^3$	1.619
Abs coef / $\text{mm}^{-1}$	0.699
$F(000)$	8504
Tamaño del cristal/ $\text{mm}^3$	0.6 x 0.09 x 0.05 mm
$\theta$ rango ( $^\circ$ )	2.93 a 27.48
rango h, k, l	$-58 \leq h \leq 64, -16 \leq k \leq 15, -36 \leq l \leq 36$
No. Refl. colectadas	77671
No. Refl. Únicas	20024 [ $R_{(\text{int})}^a = 0.1051$ ]
Datos / restricciones / parámetros	20024 / 17 / 1244
Goof / ( $F^2$ )	0.797
Índices R finales [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0664, wR_2 = 0.1662$
Índices R (todos los datos)	$R_1 = 0.1589, wR_2 = 0.2147$
Mayor Dif. pico/hueco ( $e \text{ Å}^{-3}$ )	0.433/-0.533

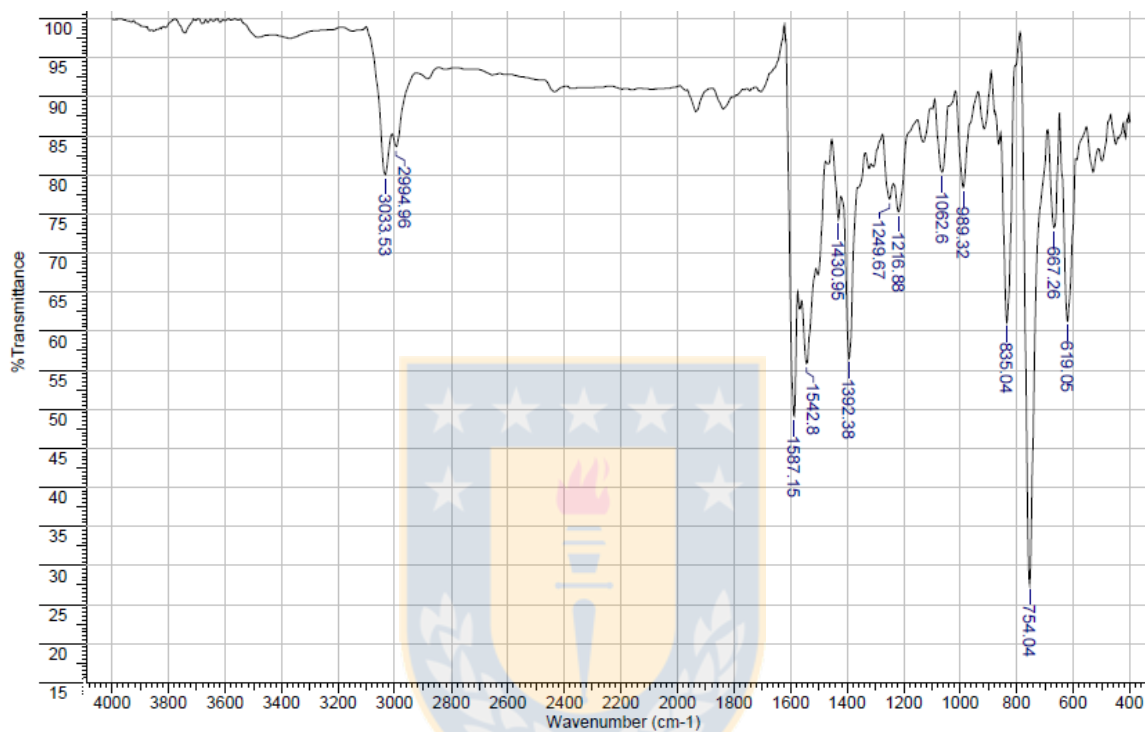
Fuente: Elaboración propia.



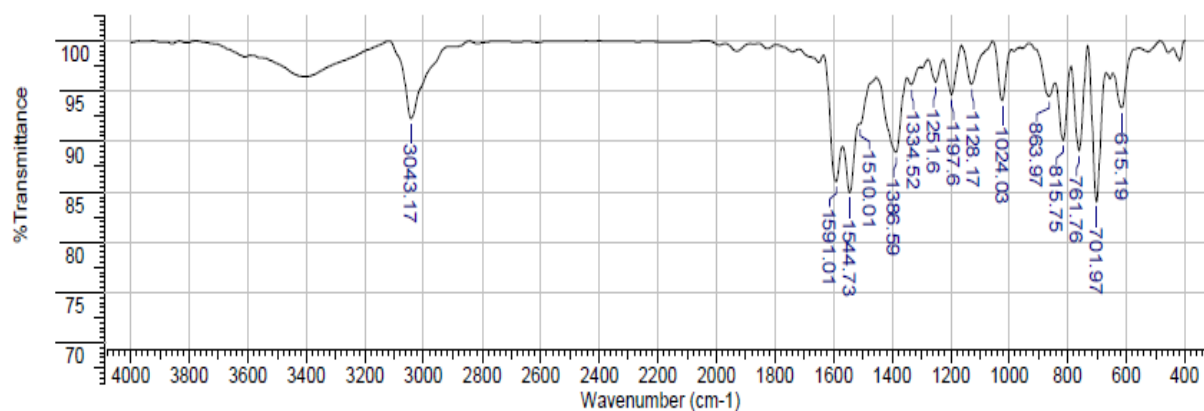
## Espectros FT-IR

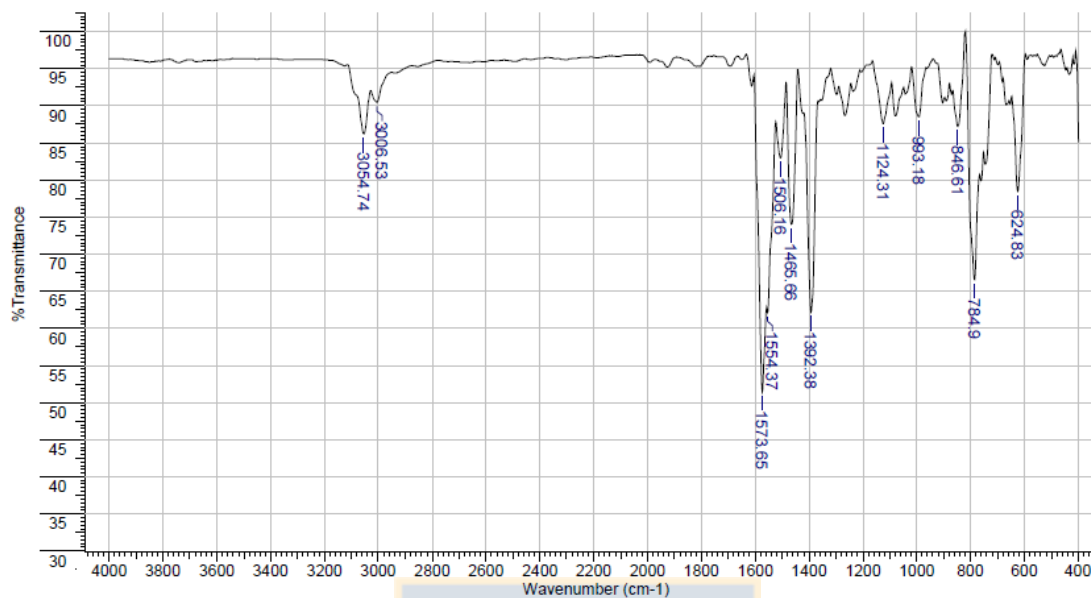
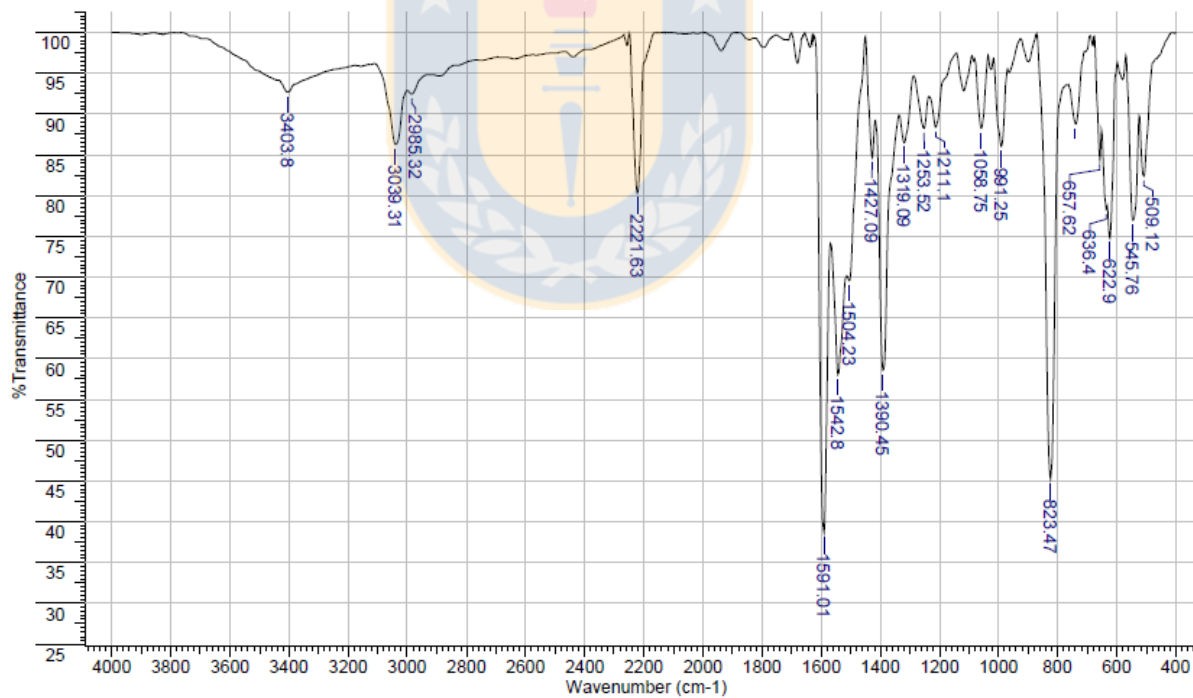
### Espectros FT-IR Ligandos

#### Ligando 4-qtpy

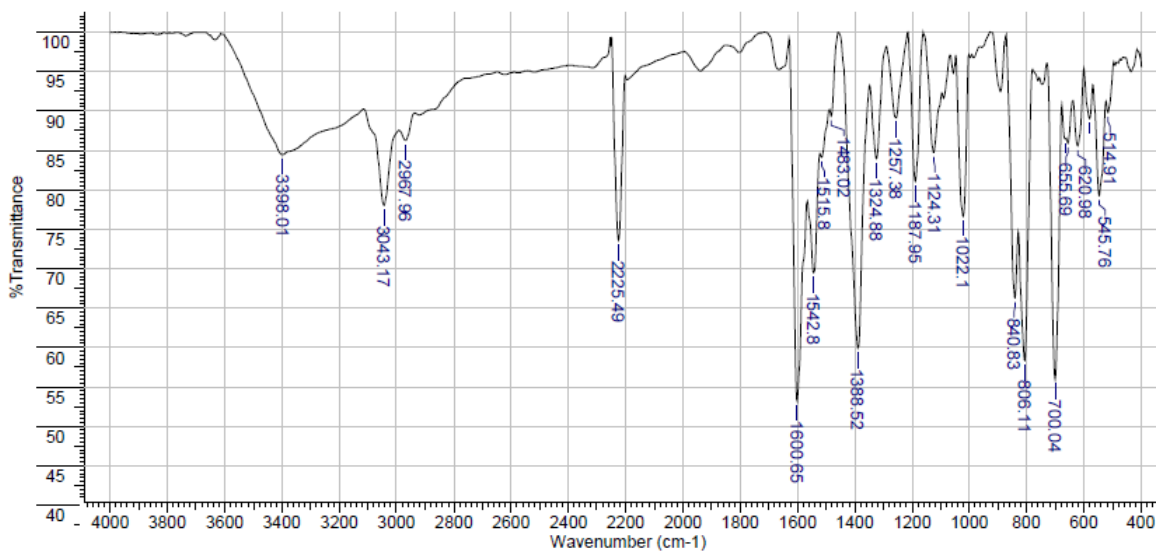


#### Ligando 3-qtpy

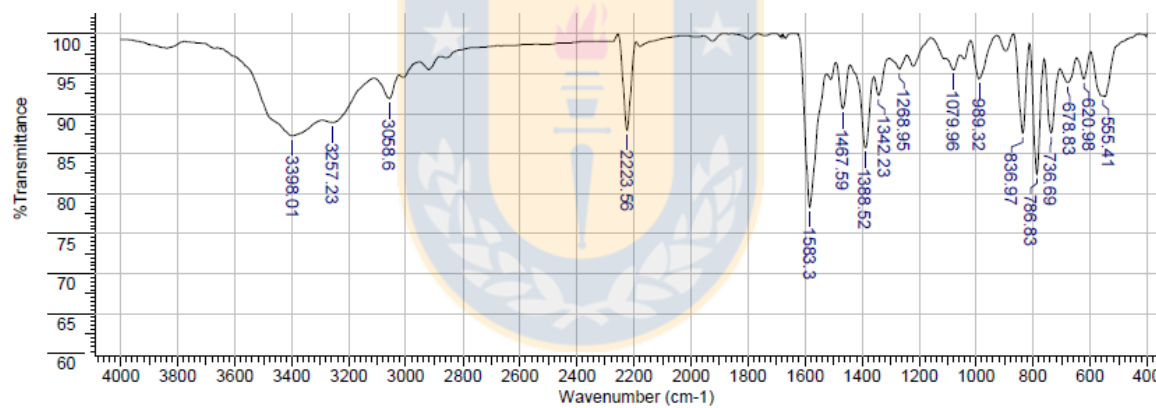


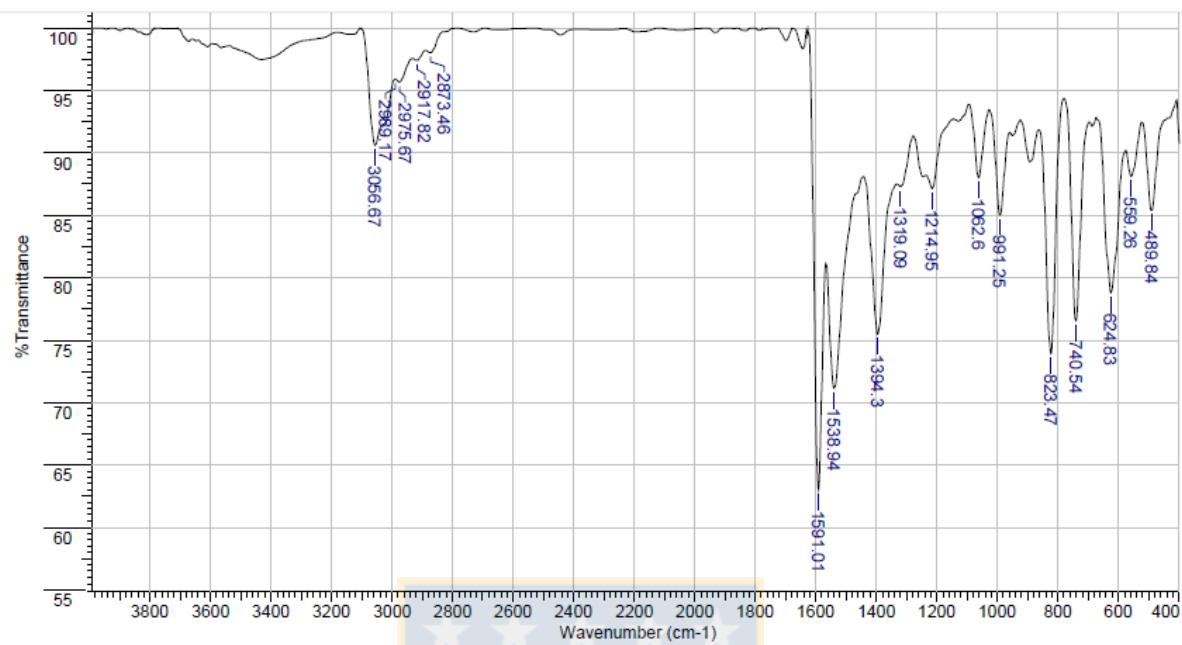
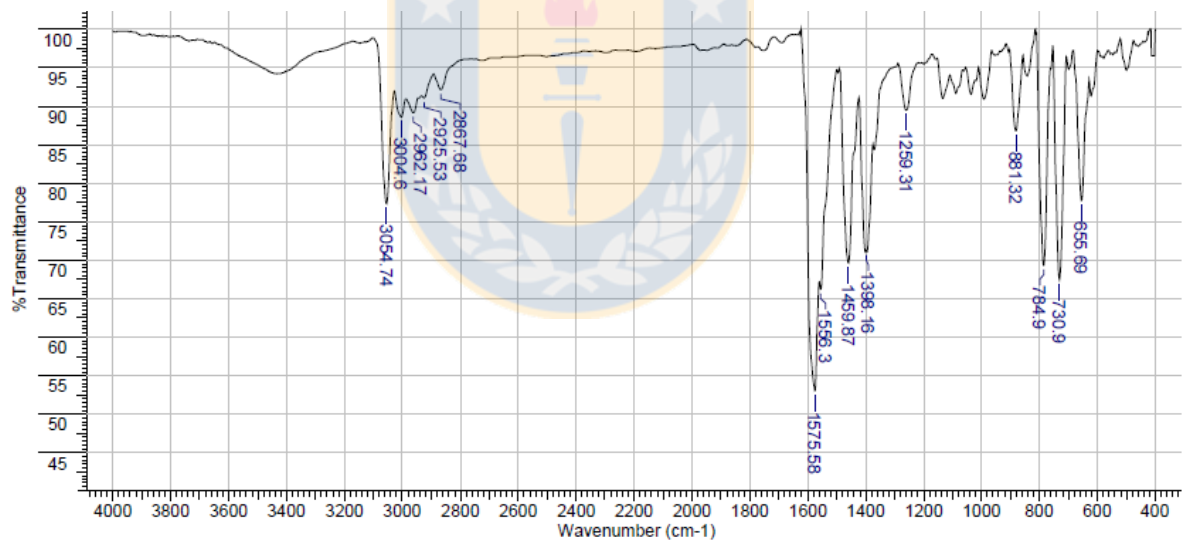
**Ligando 2-qtpy****Ligando 4-entpy**

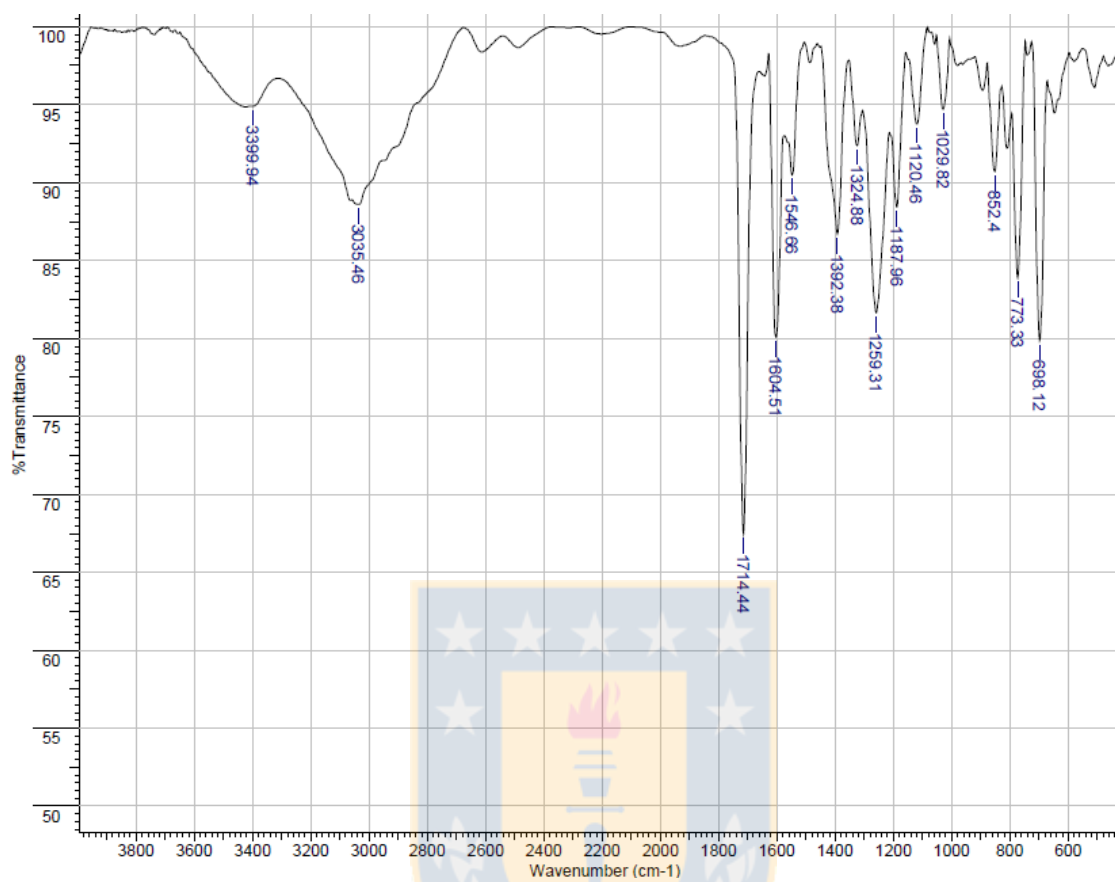
**Ligando 3-entpy**



**Ligando 2-entpy**

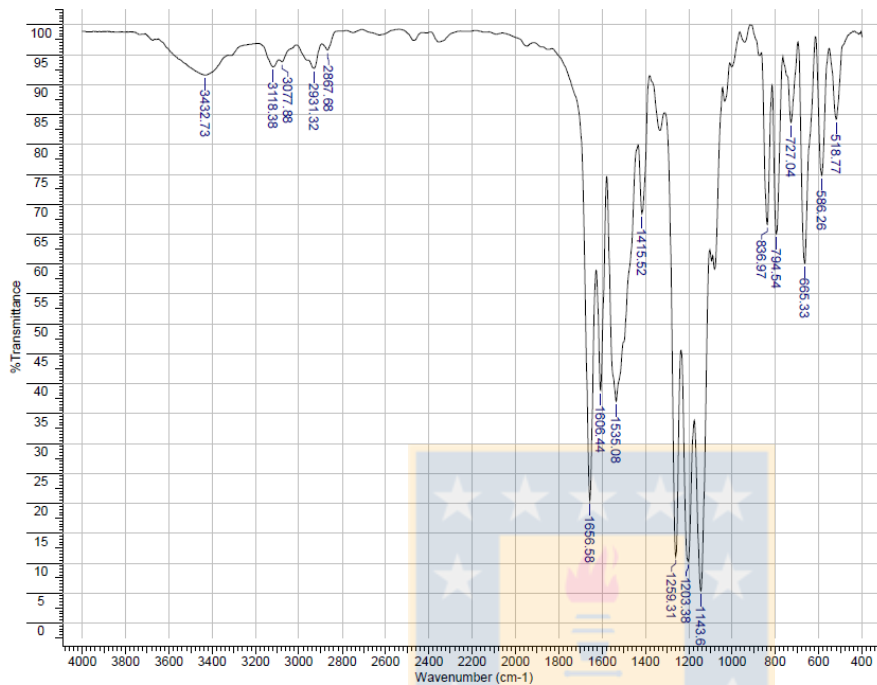


**Ligando 4-stpy****Ligando 2-stpy**

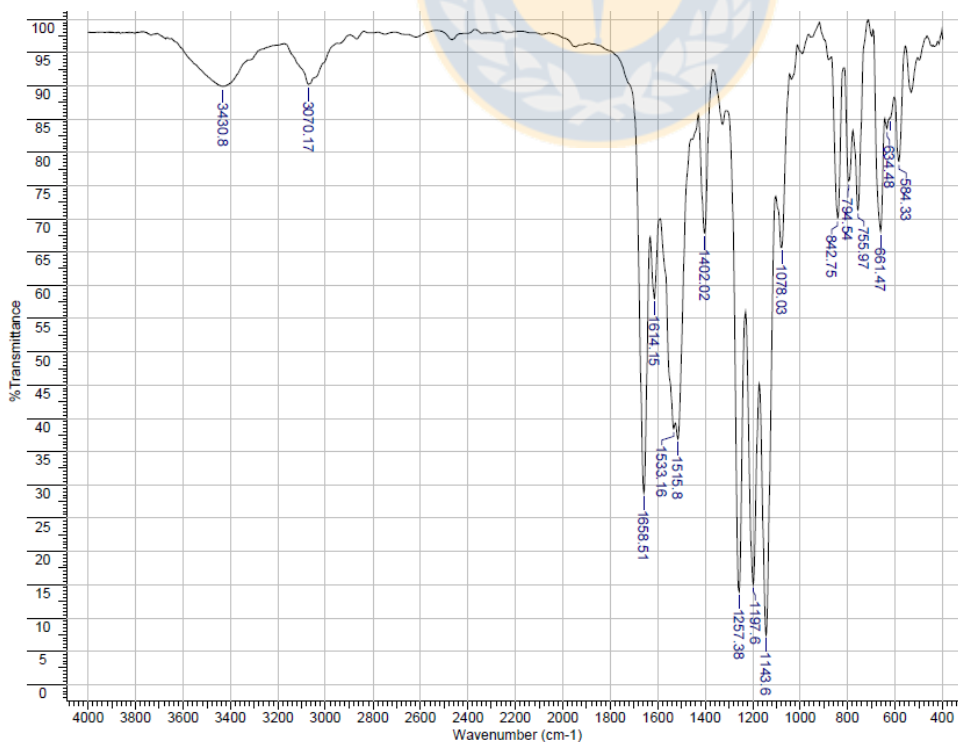
**Ligando 3-Hctpy**

## Espectros FT-IR Compuestos de Coordinación (1)-(17)

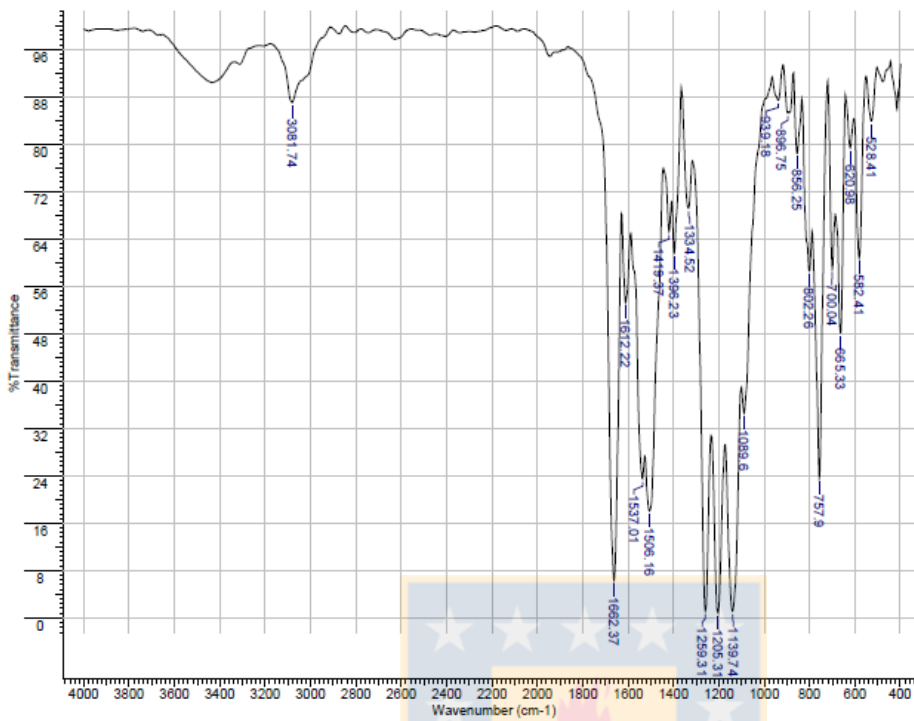
## Compuesto (1)



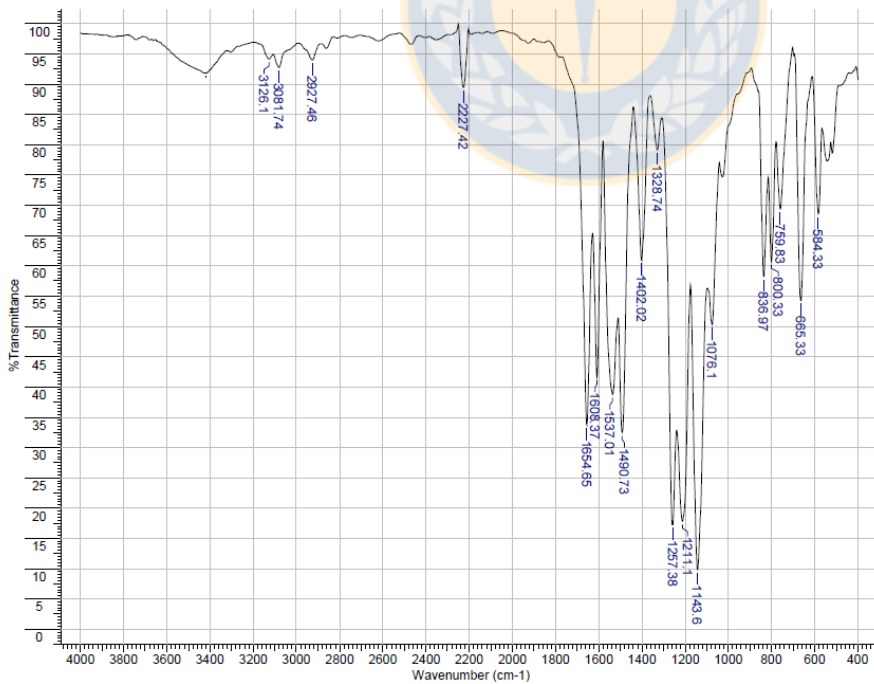
## Compuesto (2)



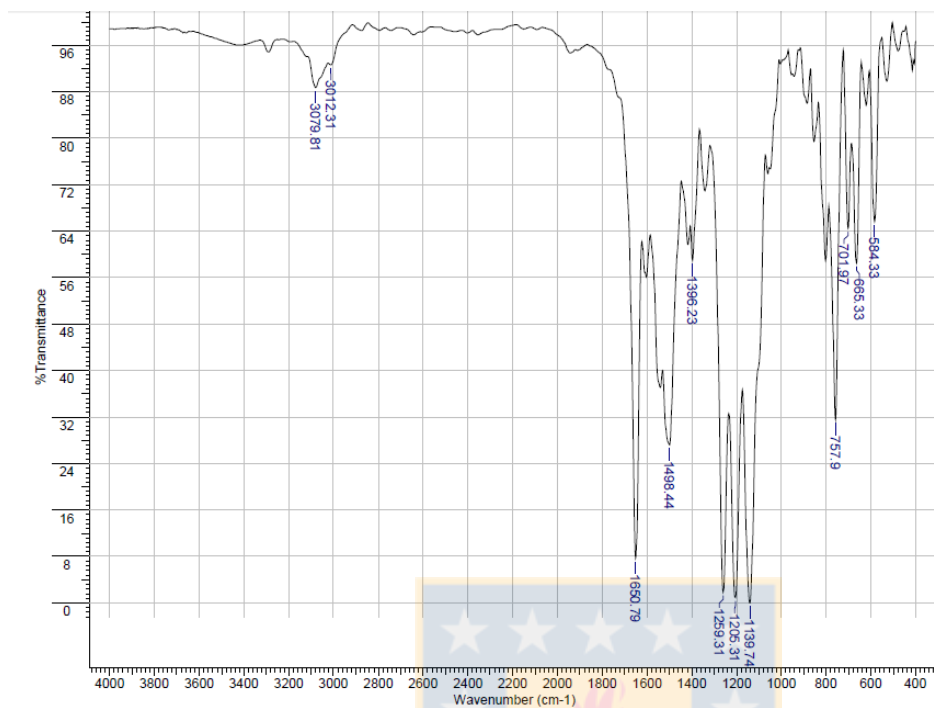
**Compuesto (3)**



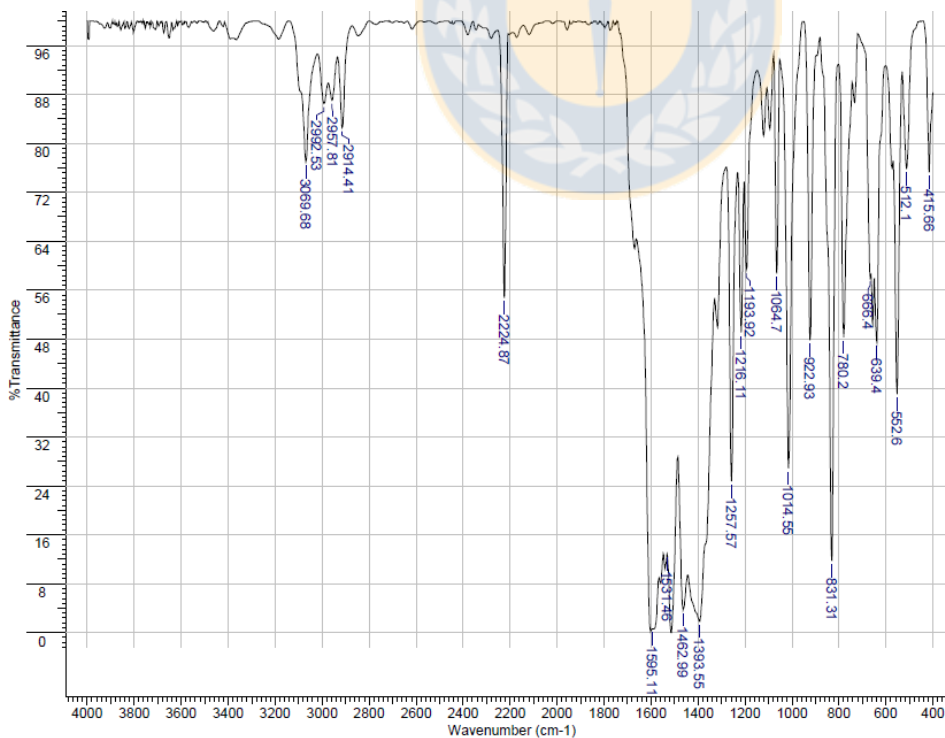
**Compuesto (4)**



**Compuesto (5)**

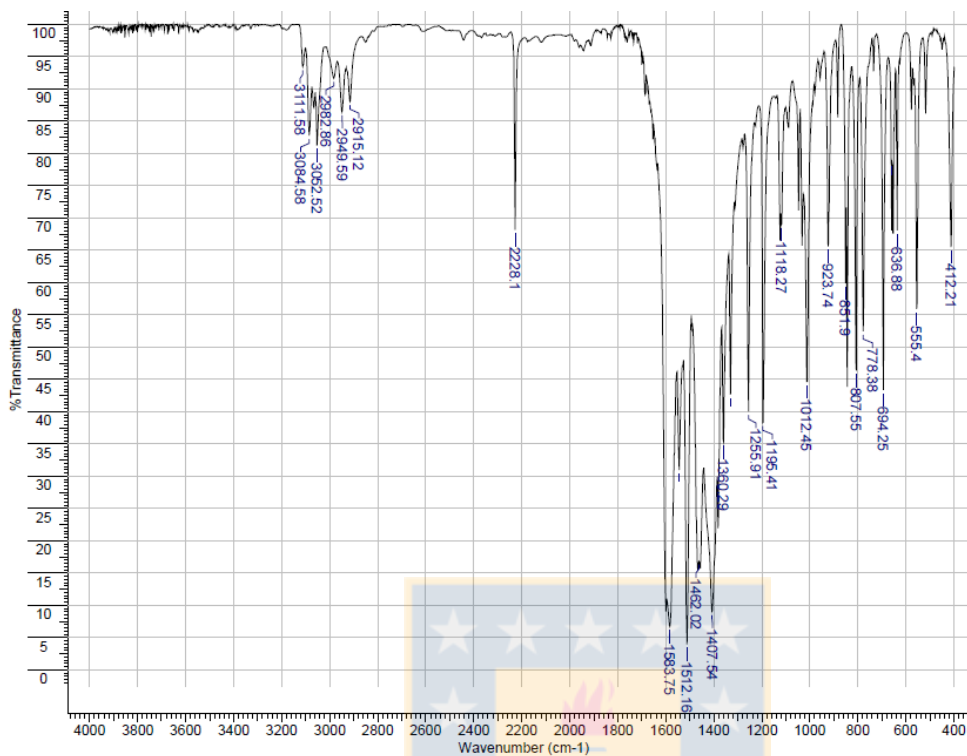


**Compuesto (6)**

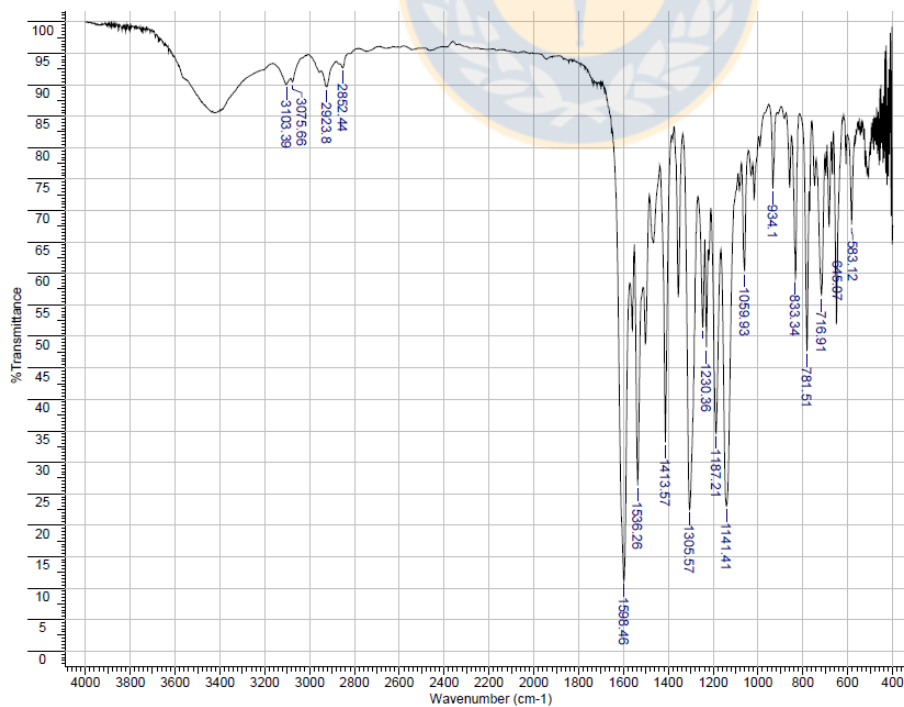




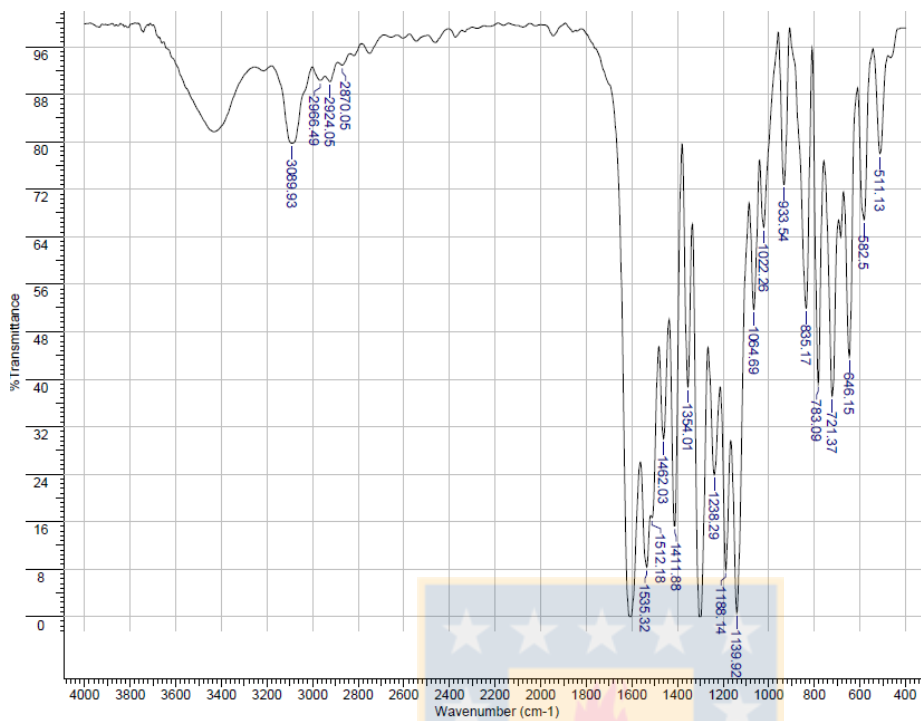
Compuesto (7)



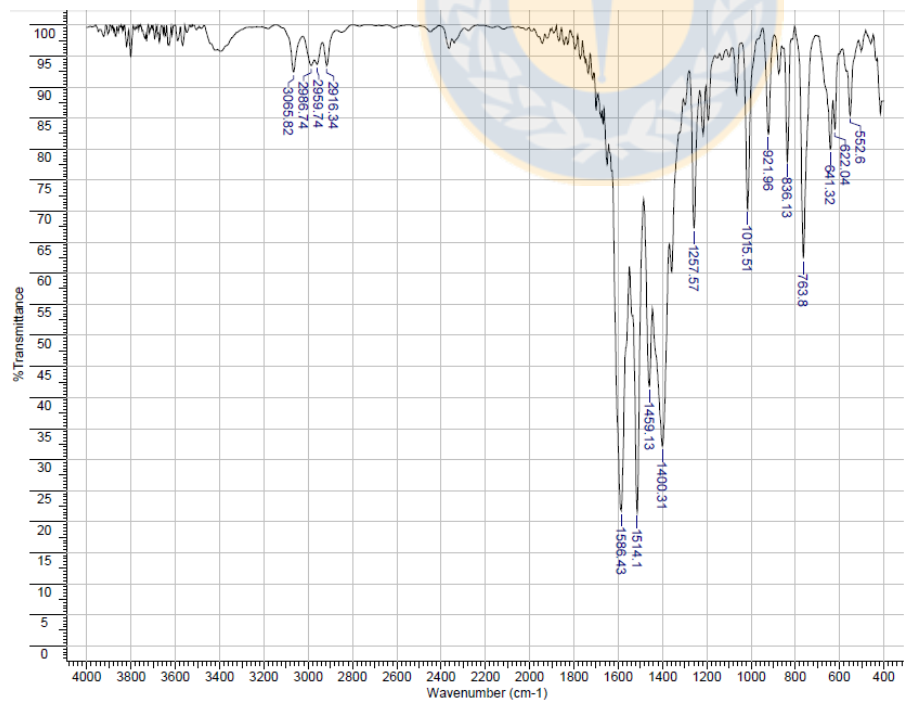
Compuesto (8)



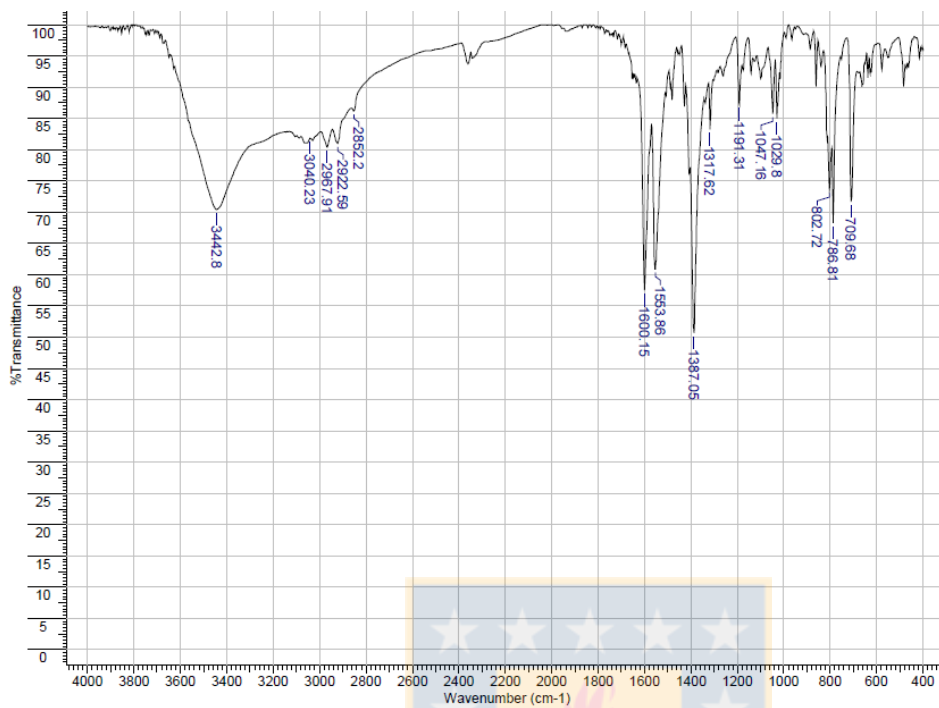
## Compuesto (9)



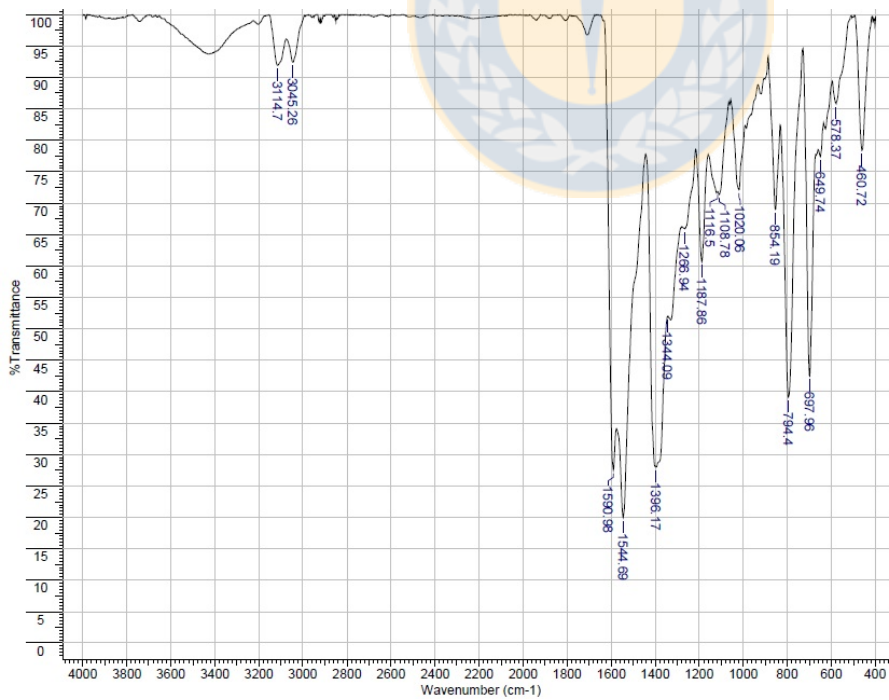
## Compuesto (10)



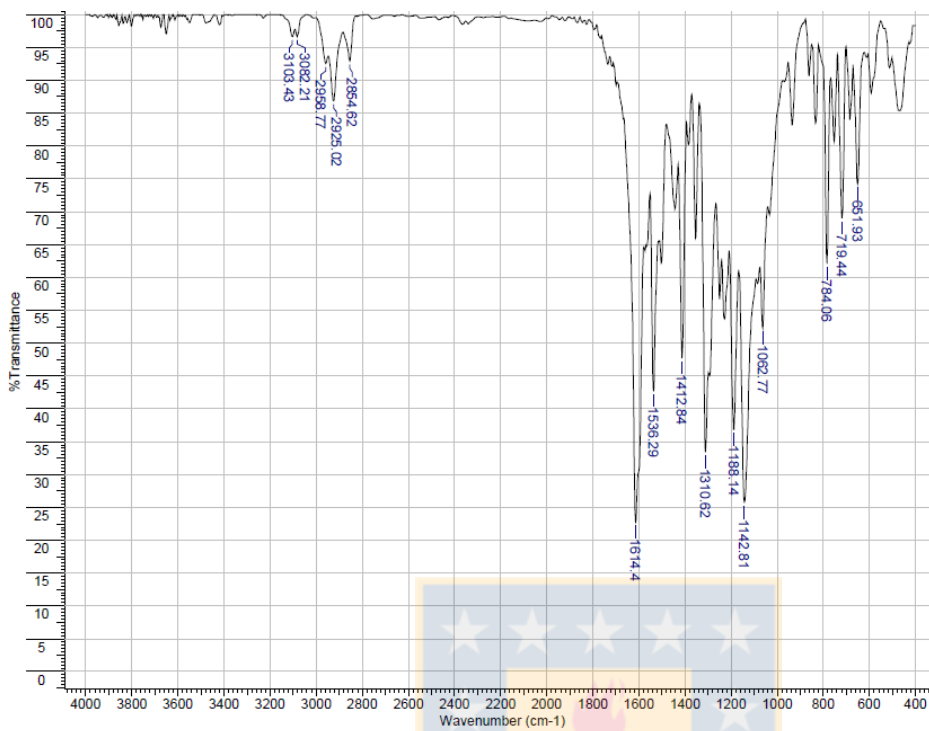
Compuesto (11)



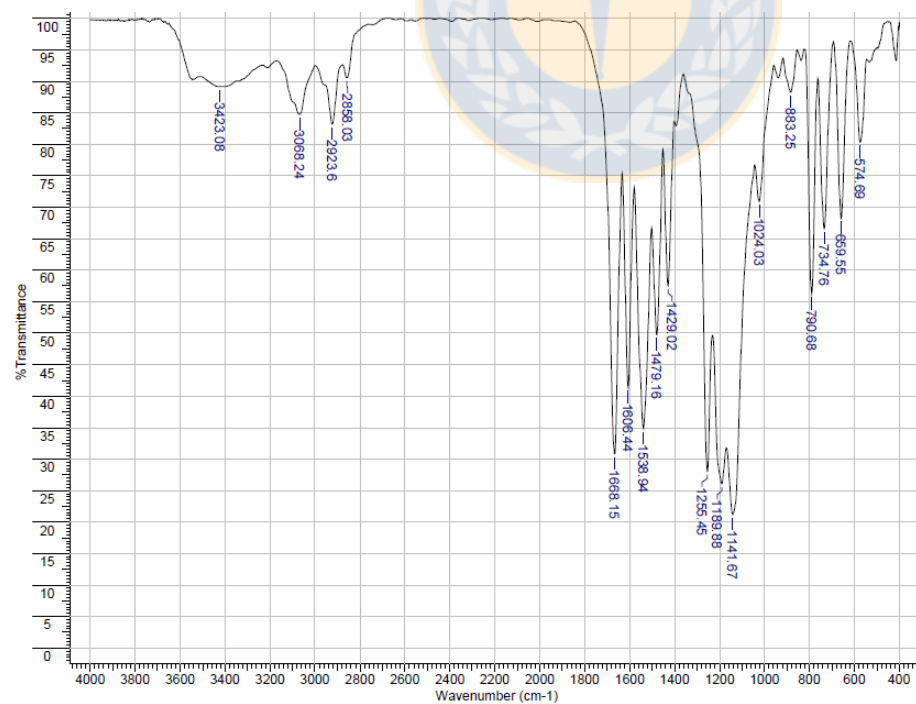
Compuesto (12)



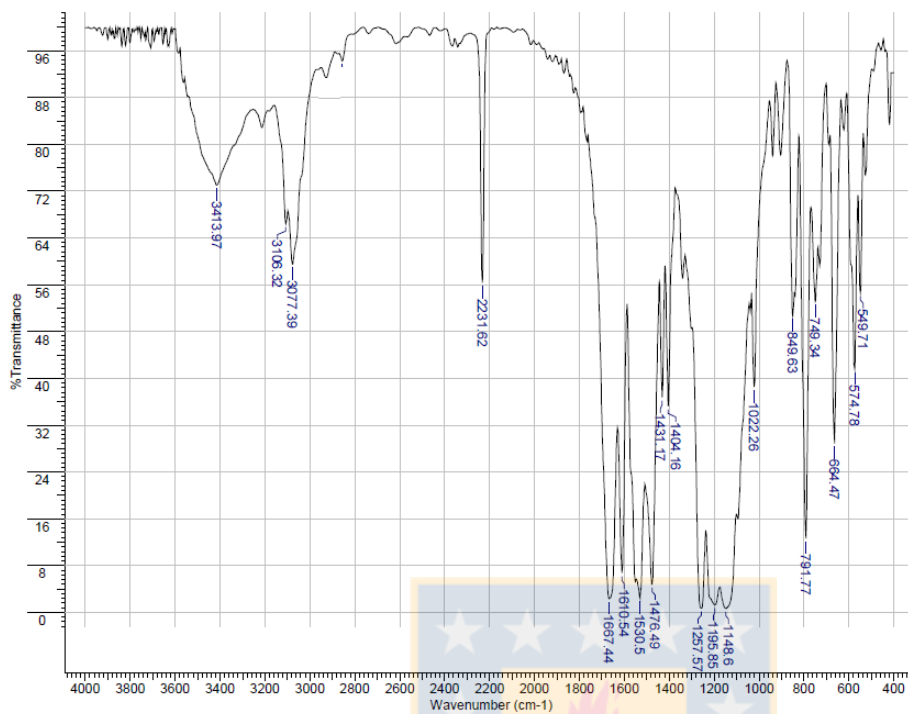
**Compuesto (13)**



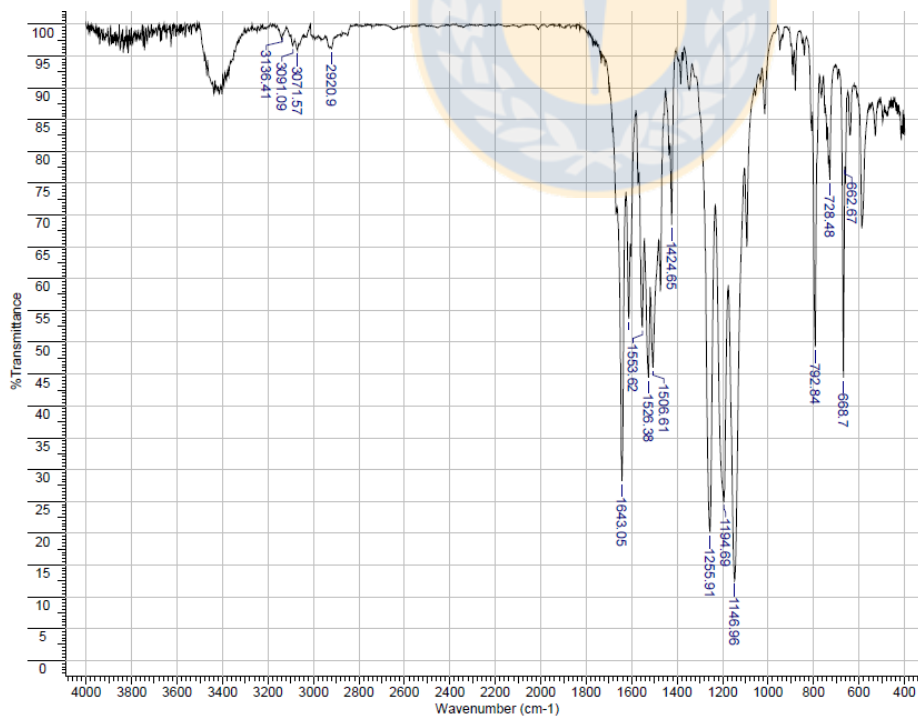
**Compuesto (14)**



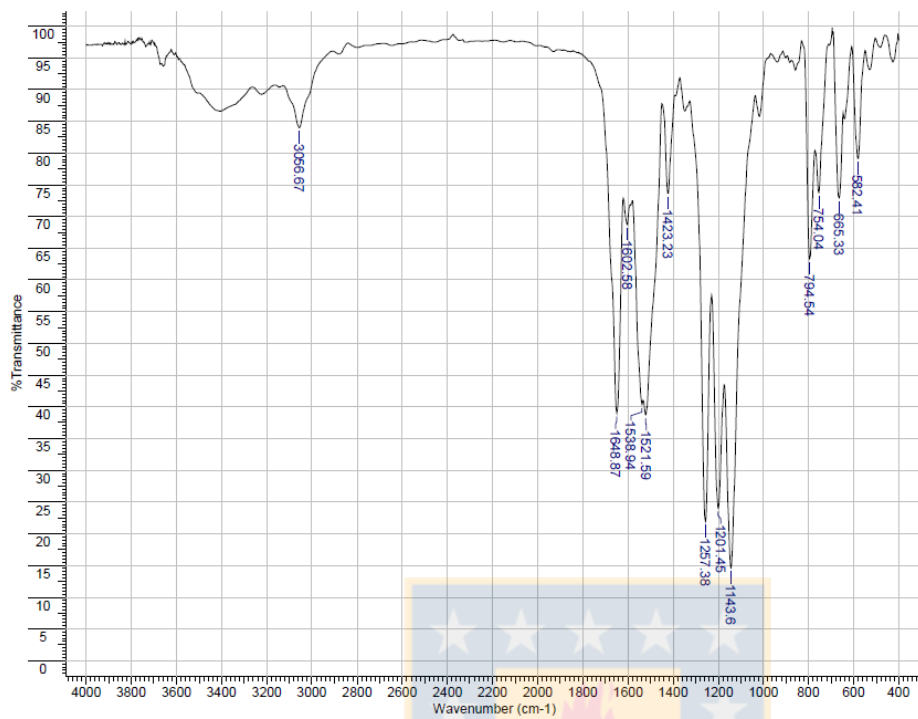
## Compuesto (15)



## Compuesto (16)

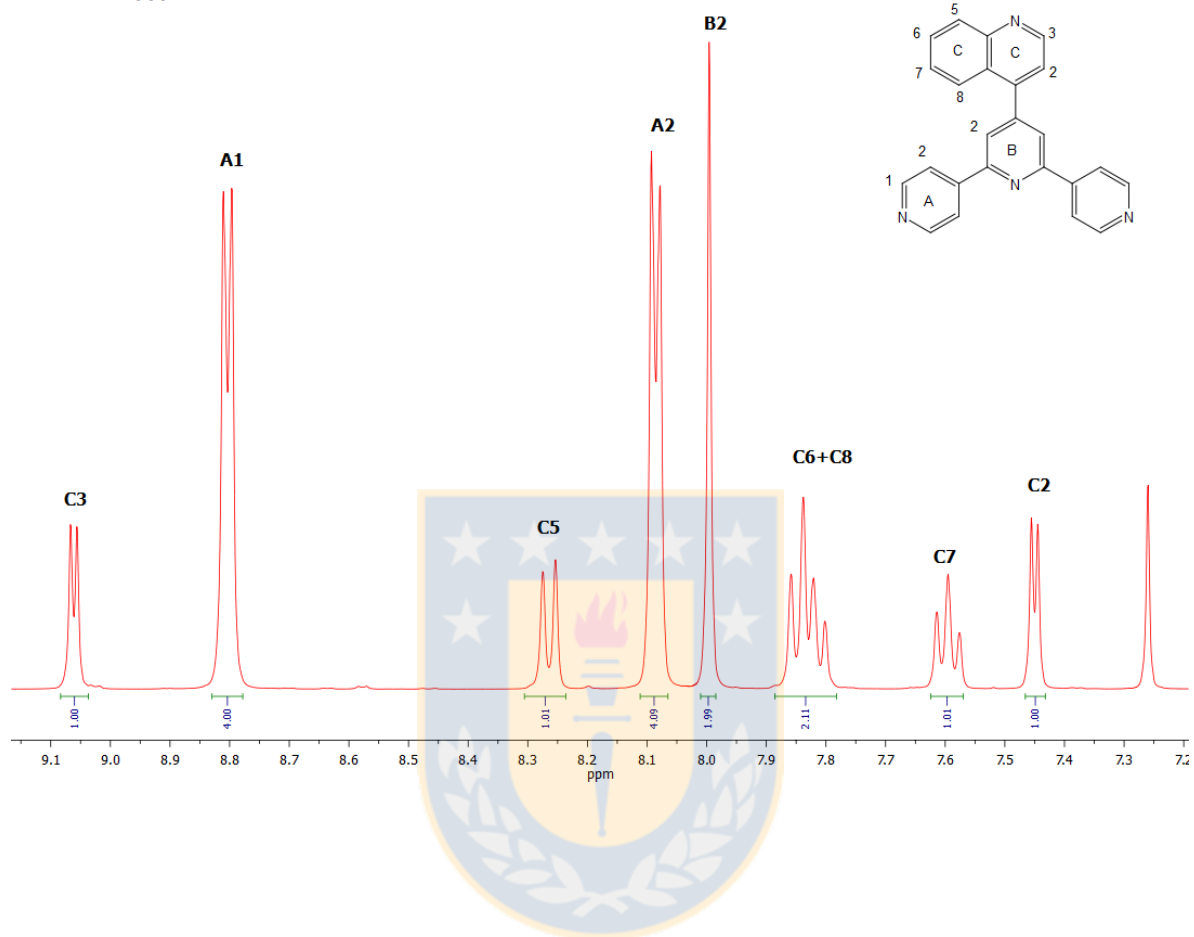


## Compuesto (17)

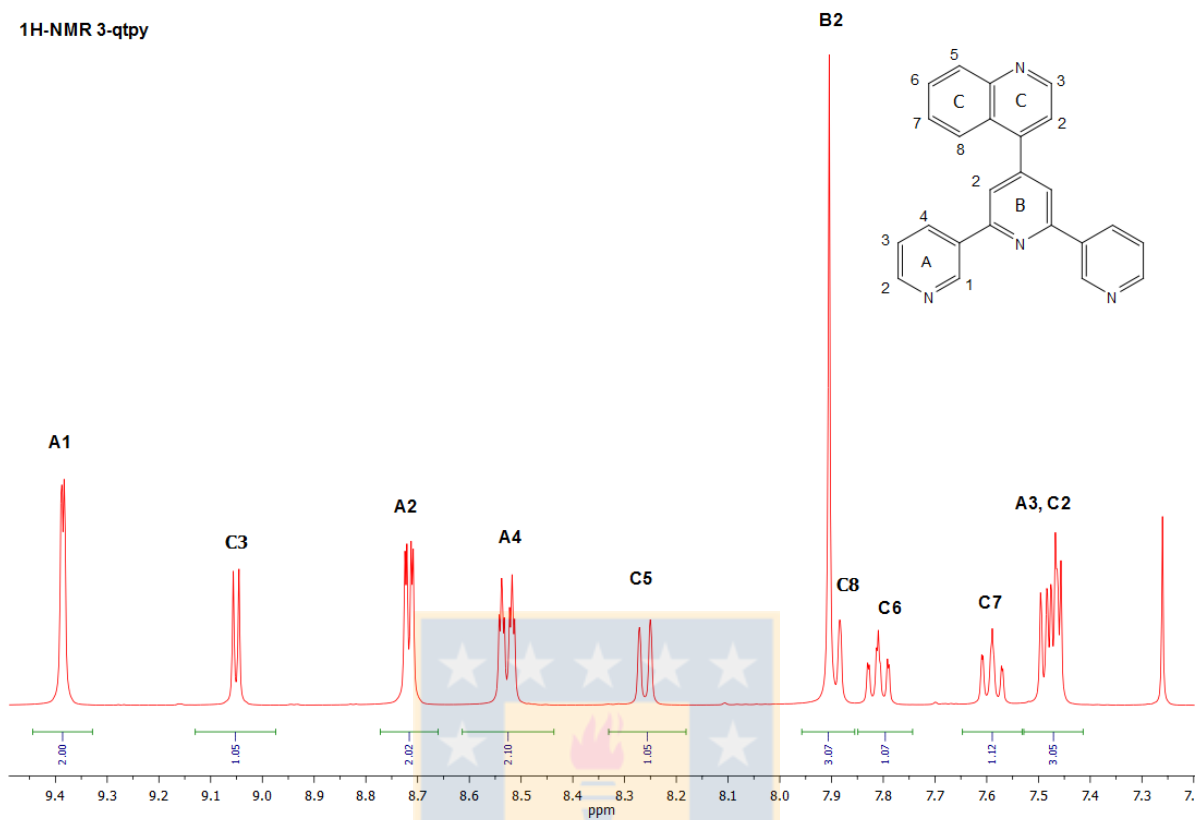


Espectros  $^1\text{H}$ -RMN

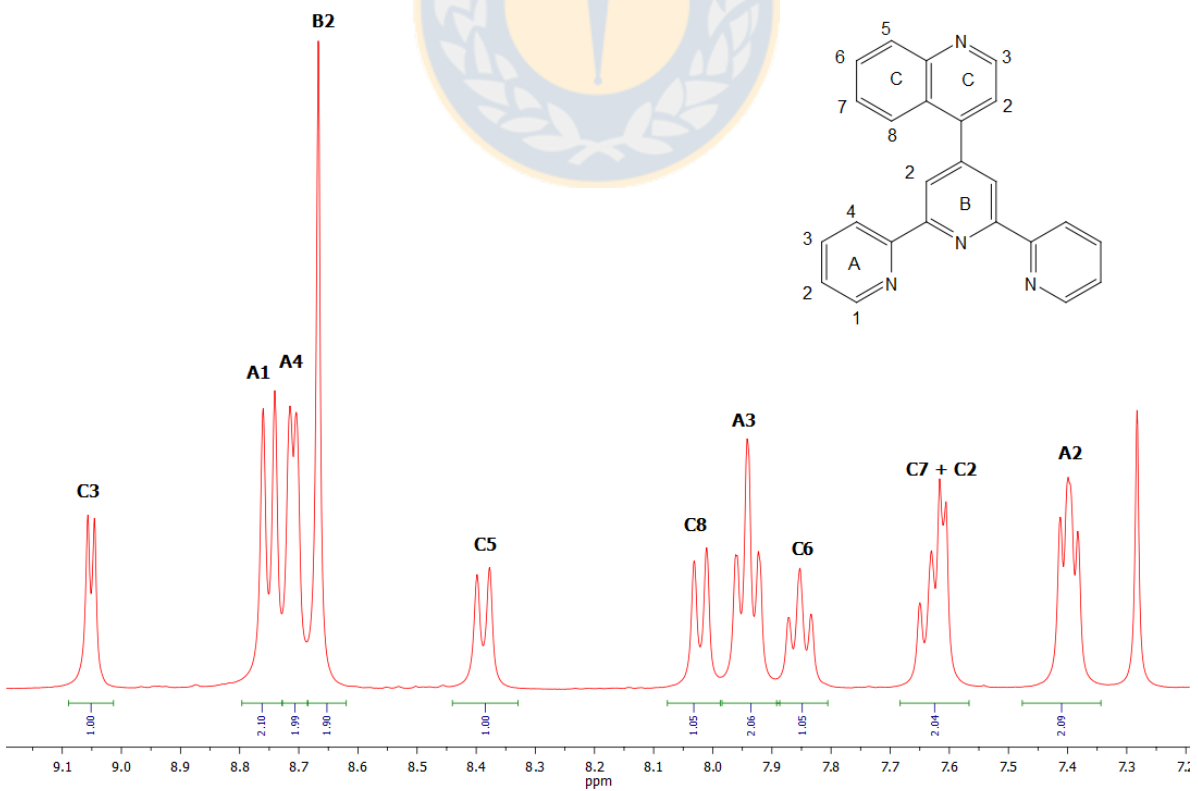
1H-NMR 4-qtpy



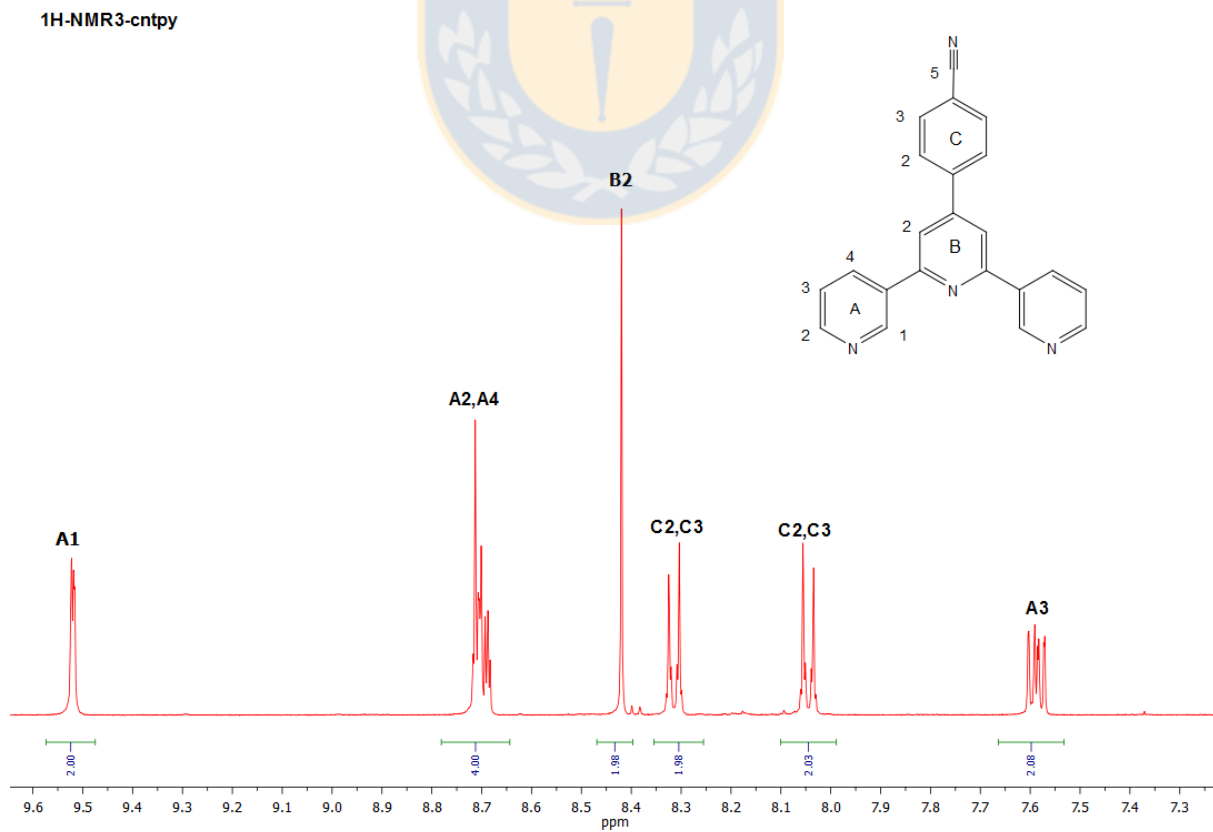
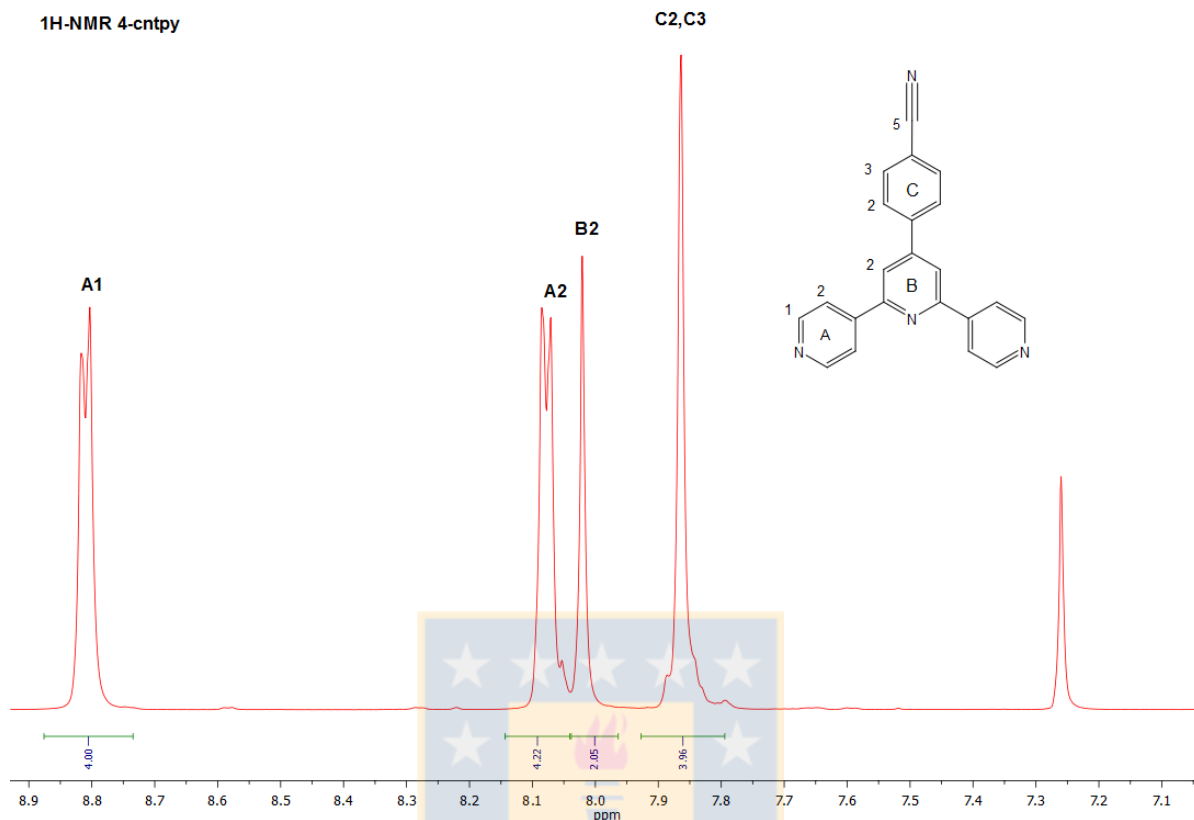
## 1H-NMR 3-qtpy

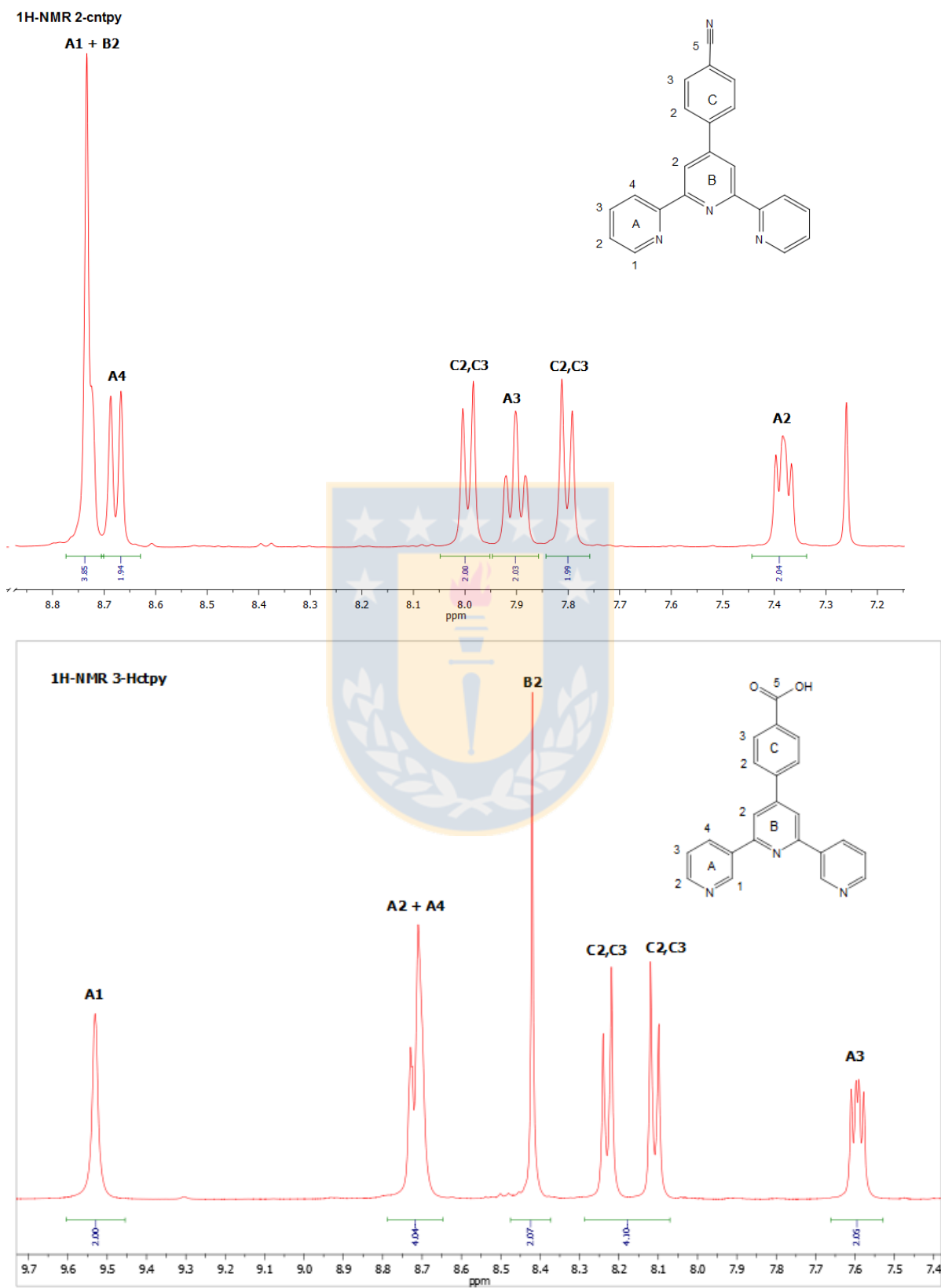


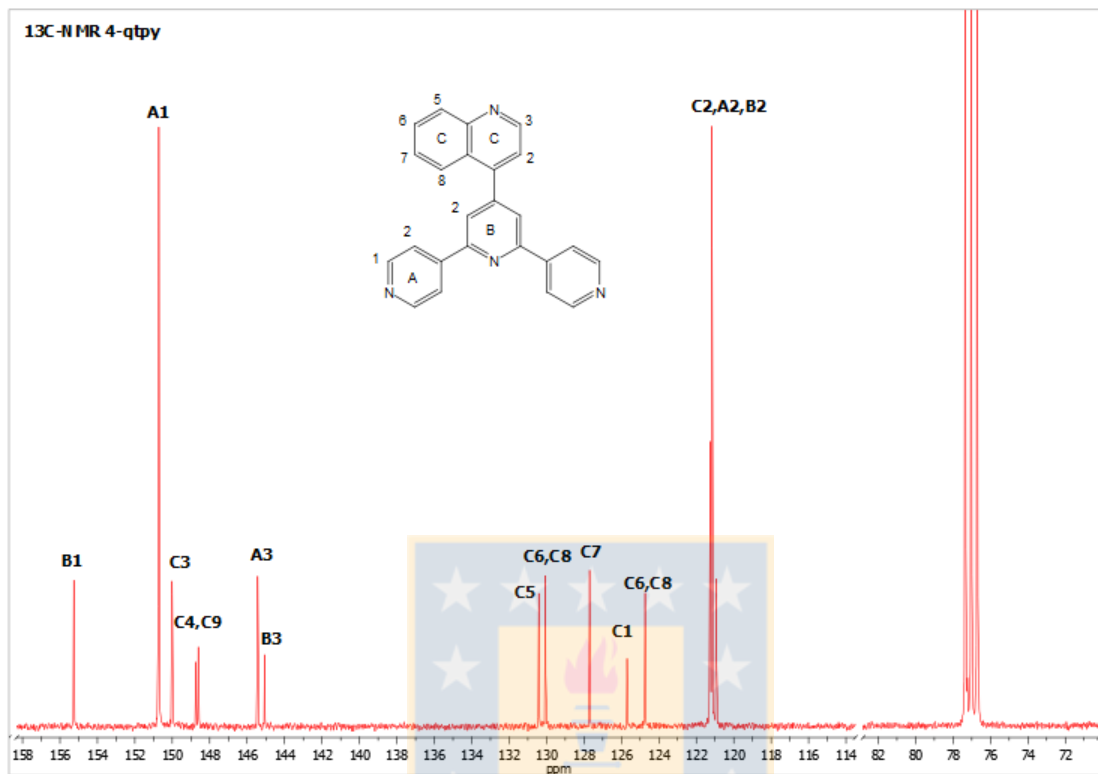
## 1H-NMR 2-qtpy

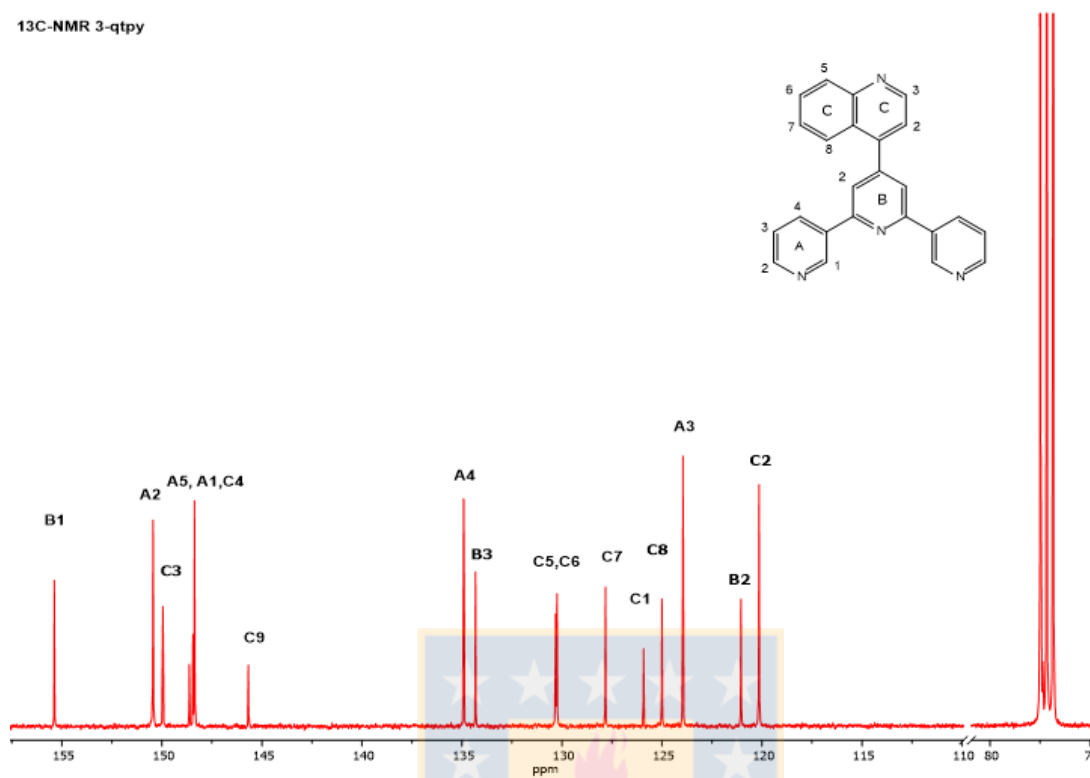
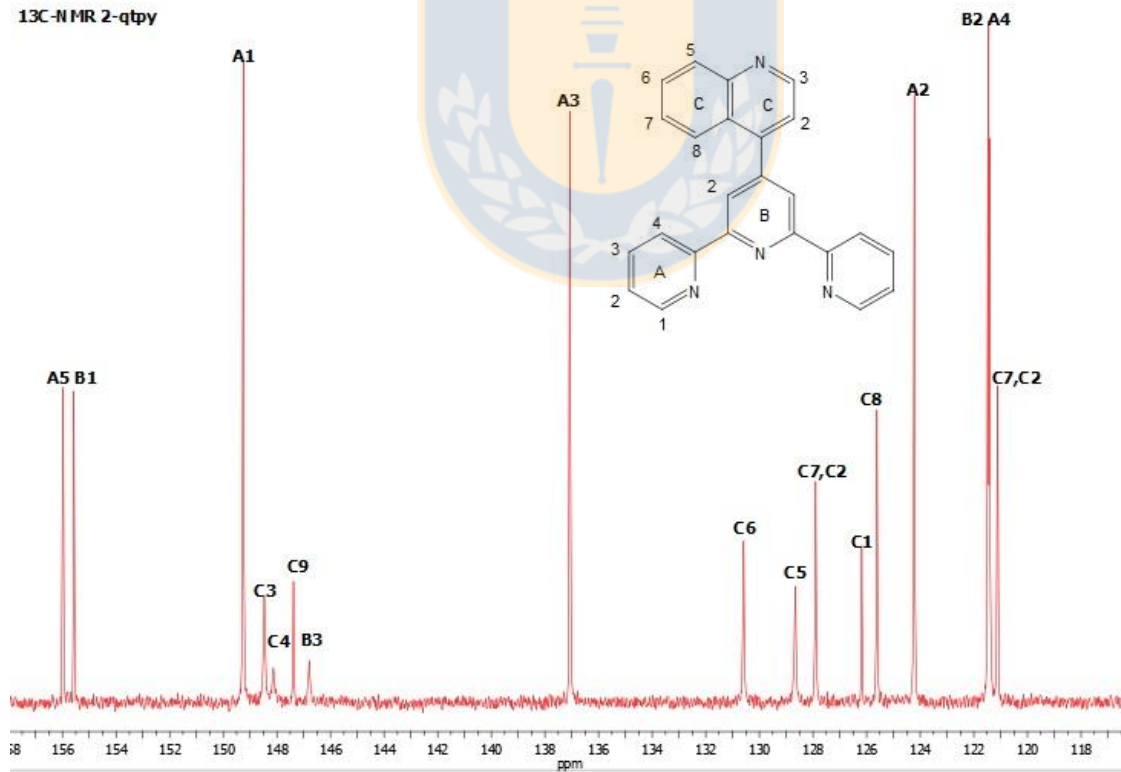




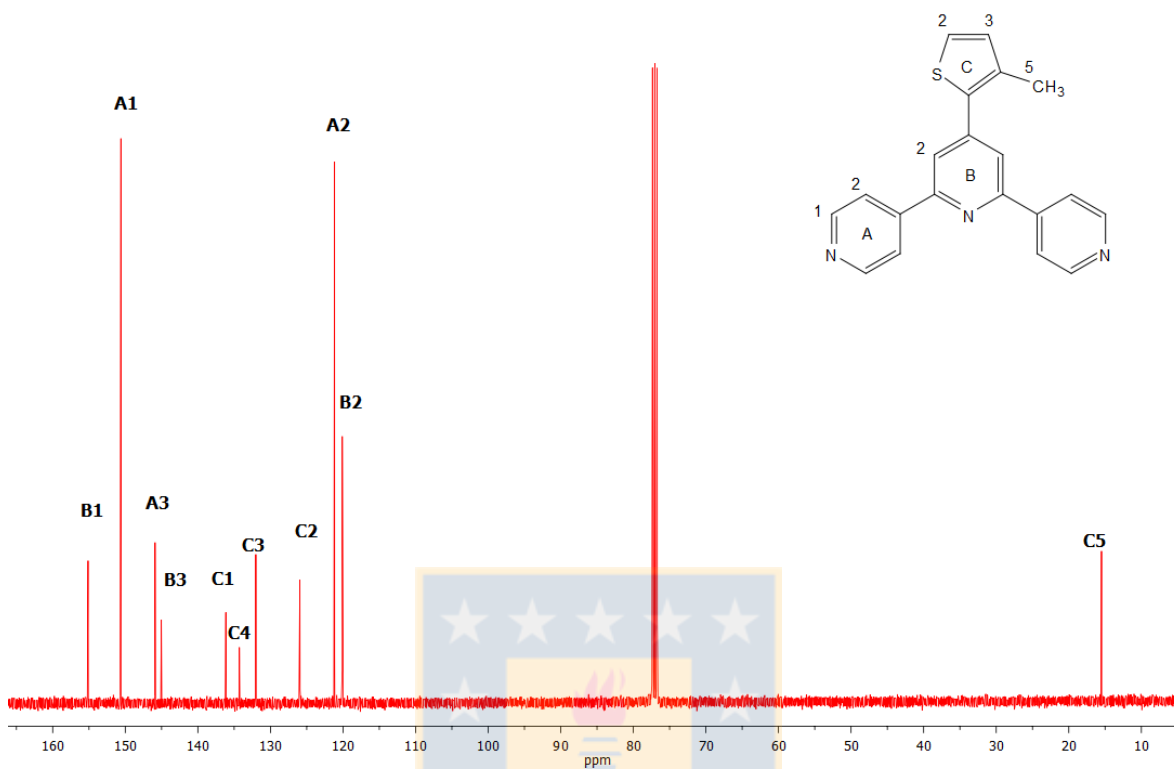




Espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN

**<sup>13</sup>C-NMR 3-qtpy****<sup>13</sup>C-NMR 2-qtpy**

## 13C-NMR 4-stpy



## 13C-NMR 4-cntpy

