



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS

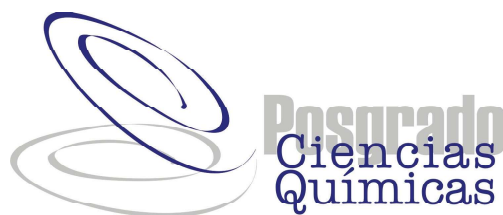
**COMPLEJOS DE COBRE (II) CON LIGANTES MONO Y BIS-  
PICOLILCALIX[4]ARENO: PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y  
ESTRUCTURALES.**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. JUAN LEOPOLDO OLGUÍN TALAVERA



TUTOR: Dr. Ivan Castillo Pérez AÑO:2006

## **AGRADECIMIENTOS**

Al CONACyT por otorgarme la beca No 181982 para realizar los estudios de maestría en ciencias químicas.

Al proyecto DGAPA-UNAM No. IN247402 por el apoyo económico otorgado.

Al Dr. Ivan Castillo por permitirme formar parte de su grupo de trabajo así como por su amistad.

A la M. en C. Virginia Gómez Vidales y al Dr. E. Muñoz por su valiosa ayuda en la espectroscopia paramagnética electrónica.

Al Dr. Rubén A. Toscano y al Dr. Vojtech Jancik por su ayuda en la resolución de las estructuras cristalinas obtenidas por rayos X.

A la Dra. Laura Gasque por todo su apoyo incondicional y gran amistad.

## **LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio 4 edificio C, Instituto de Química, UNAM.

# INDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
2.1 Química supramolecular .....	4
2.1.1 Fuerzas intermoleculares .....	5
2.1.1.1 Interacciones electrostáticas. ....	7
2.1.1.2 Puentes de hidrógeno.....	7
2.1.1.3 Fuerzas de Van der Waals. ....	10
2.1.1.4 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .....	10
2.1.2 Autoensamblado.....	13
2.1.3 Reconocimiento molecular .....	13
2.1.4 Tectónica molecular.....	14
2.1.4.1 Redes de inclusión .....	15
2.2 Calixarenos .....	17
2.2.1 Compuestos de coordinación de calixarenos y metales de transición .....	21
2.2.1.1 Compuestos de coordinación de Cobre y calix[4]arenos.....	23
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>31</b>
<b>4. HIPÓTESIS</b> .....	<b>32</b>
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>33</b>
5.1 Síntesis y caracterización del ligante C4Py.....	33
5.2 Síntesis y caracterización del ligante C4(Py) <sub>2</sub> d. ....	37
5.3 Síntesis y caracterización del ligante C4(Py) <sub>2</sub> s. ....	41
5.4 Síntesis y caracterización del ligante C4(Py) <sub>2</sub> <sup>d</sup> (CO <sub>2</sub> tBu) <sub>2</sub> <sup>d</sup> .....	45
5.5 Síntesis y caracterización del compuesto [Cu <sub>2</sub> (C4Py) <sub>2</sub> ( $\mu$ -OAc) <sub>4</sub> ] .....	51
5.6 Síntesis y caracterización del compuesto {Cu <sub>2</sub> [ $\mu$ -C4(Py) <sub>2</sub> d]( $\mu$ -OAc) <sub>4</sub> } <sub>n</sub> .....	62
5.7 Síntesis y caracterización del compuesto {Cu <sub>2</sub> [C4(Py) <sub>2</sub> s] <sub>2</sub> ( $\mu$ -AcO) <sub>4</sub> }.....	72
5.8 Síntesis y caracterización del compuesto {Ru[C4(Py) <sub>2</sub> d]Cl <sub>2</sub> }.MeOH .....	76
5.9 Síntesis y caracterización del compuesto.....	79
{Fe[C4(Py) <sub>2</sub> d <sup>2</sup> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ClO <sub>4</sub> ) 2(H <sub>2</sub> O) .....	79
5.10 Análisis de Resultados.....	82
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>88</b>
<b>7. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>90</b>
7.1 Equipos y Reactivos .....	90
7.1.1 Reactivos .....	90

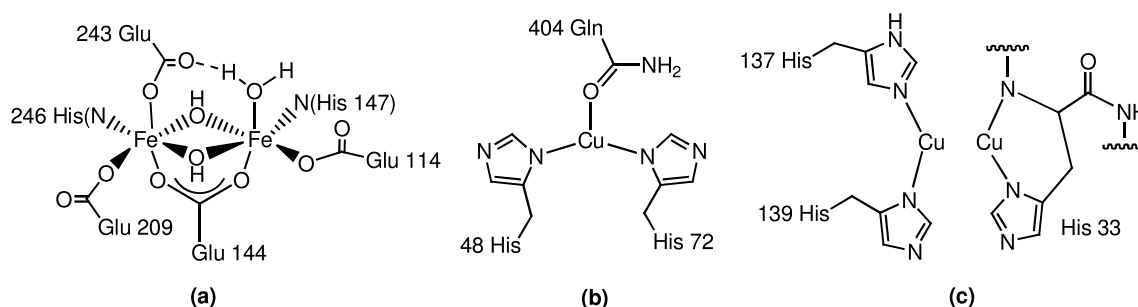
7.1.2 Disolventes .....	90
7.1.3 Equipos.....	91
7.2 Síntesis .....	91
7.2.1 Síntesis del ligante C4Py.....	91
7.2.2 Síntesis del ligante C4(Py) <sub>2</sub> d.....	92
7.2.3 Síntesis del ligante C4(Py) <sub>2</sub> S.....	93
7.2.4 Síntesis del ligante C4(Py) <sub>2</sub> <sup>d</sup> (CO <sub>2</sub> tBu) <sub>2</sub> <sup>d</sup> .....	93
7.2.5 Síntesis del compuesto [Cu <sub>2</sub> (C4Py) <sub>2</sub> (μ-OAc) <sub>4</sub> ].....	94
7.2.6 Síntesis del compuesto {Cu <sub>2</sub> [μ -C4(Py) <sub>2</sub> d](μ-OAc) <sub>4</sub> } <sub>n</sub> .....	94
7.2.7 Síntesis del compuesto {Cu <sub>2</sub> [C4(Py) <sub>2</sub> S] <sub>2</sub> (AcO) <sub>4</sub> }.....	95
7.2.8 Síntesis del compuesto {Ru[C4(Py) <sub>2</sub> d <sup>-</sup> ]Cl <sub>2</sub> }·MeOH.....	95
7.2.9 Síntesis del compuesto {Fe[C4(Py) <sub>2</sub> d <sup>2-</sup> ](H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> }(ClO <sub>4</sub> )·3(H <sub>2</sub> O).....	95
<b>APÉNDICE A.....</b>	<b>97</b>

# 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la química inorgánica se ha vuelto un campo de estudio multidisciplinario, ya que áreas como la bioquímica y la ciencia de materiales han enriquecido el conocimiento de esta rama de la química. Un ejemplo de esto es el crecimiento acelerado de la química bioinorgánica, mismo que ha permitido esclarecer dudas relacionadas con el funcionamiento de las metaloproteínas; además, al tratar de crear sistemas modelo para el estudio de sistemas bioinorgánicos complejos, se han sintetizado catalizadores más eficientes. En el caso de la ciencia de materiales el crecimiento se ha dado en la química supramolecular, ya que el entendimiento de las fuerzas débiles que rigen la cristalización de las especies permitirá poder diseñar materiales con propiedades previamente diseñadas.

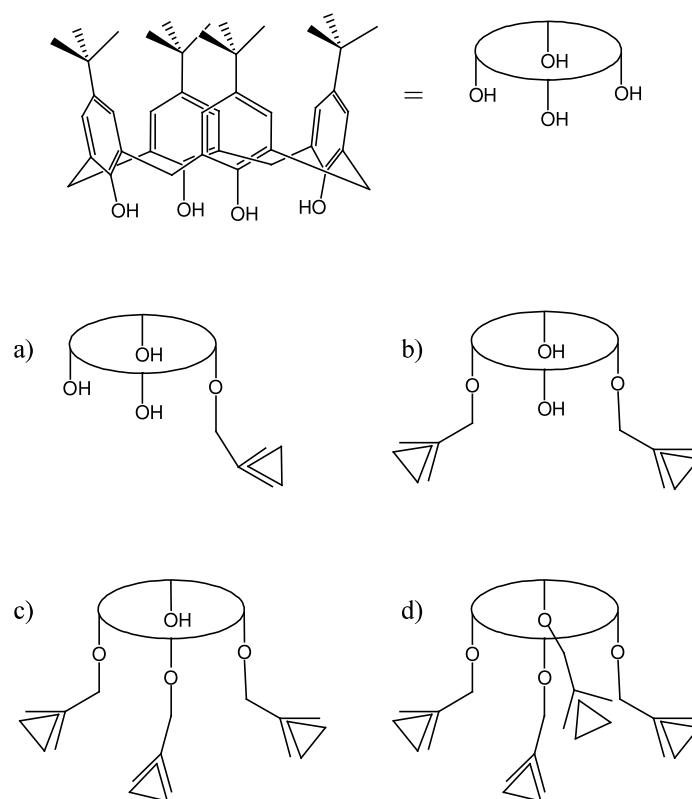
Un sistema idóneo que permite crear tanto sistemas modelo para el estudio de metaloproteínas así como bloques constructores para sistemas supramoleculares es el de los calixarenos. Los calix[4]arenos en particular son sistemas bien conocidos, tanto en su reactividad como en síntesis,<sup>1</sup> lo que los hace buenos candidatos para desarrollar ambos tipos de sistemas. A pesar de sus altos pesos moleculares, las rutas sintéticas de derivados de dichos macrociclos están muy bien definidas,<sup>1</sup> además de poderse encontrar comercialmente. Una de las cualidades que poseen este tipo de moléculas es la de contar con una cavidad hidrofóbica, la cual permite recrear el sitio activo de las enzimas ya que se sabe que en estas últimas generalmente el sitio activo es también hidrofóbico. Aunado a esto, la introducción de sustituyentes con grupos donadores similares a los encontrados en las esferas de coordinación de las metaloenzimas es relativamente fácil. En concreto, la simulación de la enzima metano monooxigenasa, misma que es responsable de la transformación de metano en metanol como fuente principal de energía en bacterias metanotróficas, requiere de los metales de transición Fe ó Cu.<sup>2,3</sup> En ambos tipos de enzimas los centros metálicos se encuentran unidos a átomos de nitrógeno provenientes de grupos

imidazol de histidinas, así como a átomos de oxígeno de grupos carboxilatos (Figura 1). Es por esto que el tratar de funcionalizar al calix[4]areno con sustituyentes con donadores nitrogenados con hibridación  $sp^2$ , así como con grupos carboxílicos, podría aportar ligantes con potencial de simular dicha enzima.



**Figura 1. Sitios activos de las metano monooxigenasas dependientes de (a) Hierro en su forma oxidada, (b) Cobre – sitio mononuclear y (c) Cobre – sitio binuclear.**

Adicionalmente, estos ligantes pueden ser empleados como bloques constructores en química supramolecular, ya que gracias al arreglo geométrico predefinido del calix[4]areno se podrá tener de uno a cuatro sitios de interacción (Figura 2). En el caso de un ligante monodentado, este permitirá la interacción simple metal-ligante; en el caso de la disustitución permitirá crear arquitecturas unidimensionales lineales; en los casos de los calix[4]arenos tri y tetrasustituidos, se favorecerá la obtención de redes tridimensionales.



**Figura 2. Bloques constructores derivados de calix[4]areno. a) unidimensional, b) lineal, c) y d) bloques con posibilidad de formar redes tridimensionales.**

Por las razones anteriormente expuestas, los derivados del calix[4]areno permitirán el estudio de diversas áreas de la química, tales como la supramolecular,<sup>4,5</sup> la bioinorgánica,<sup>6</sup> y la catálisis.<sup>6</sup> En síntesis, este trabajo plantea la preparación de diversos ligandos derivados del *p*-terbutilcalix[4]areno; dichos derivados permitirán sintetizar compuestos de coordinación estables de cobre(II). Estos compuestos serán potencialmente activos en catálisis, ya que se ha observado que los complejos de cobre y calix[4]areno presentan actividad catalítica en la transferencia de electrones.<sup>7,8</sup> Dadas las características estructurales de dichos compuestos, estos permitirán asimismo el estudio de nuevos sistemas supramoleculares mediante la inclusión de diversos sustratos en la cavidad de los derivados del calix[4]areno.

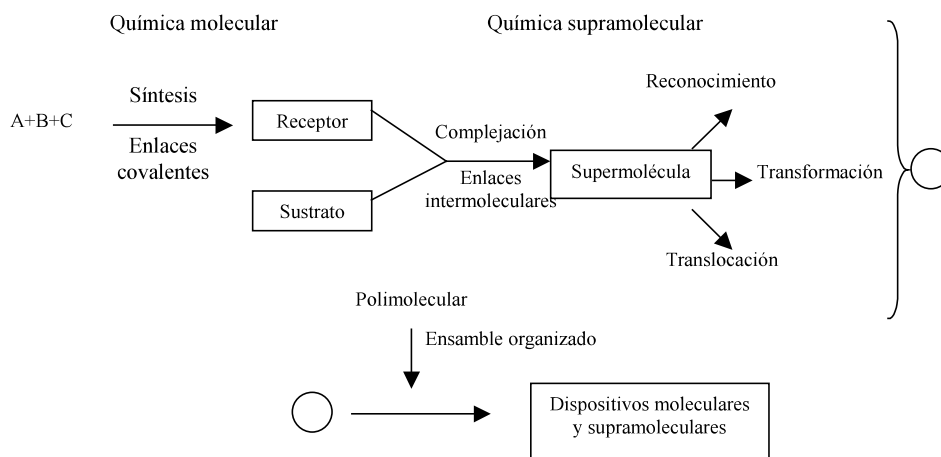
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 Química supramolecular

La química molecular estudia al enlace covalente, es decir, el poder predecir y manipular las propiedades estructurales y electrónicas de las especies moleculares. Sin embargo existen otros tipos de interacciones, fuertes y débiles, que se presentan entre dos o más especies moleculares confiriendo nuevas propiedades a una sustancia. Así, la química supramolecular es la “química más allá de la molécula”<sup>9</sup> y se enfoca en las entidades de gran complejidad que resultan de la asociación de dos o más especies químicas que se mantienen unidas por fuerzas intermoleculares. El desarrollo de la química supramolecular requiere de una mejor comprensión de las fuerzas no covalentes; esto permitirá manipular y combinar las interacciones intermoleculares para obtener entidades supramoleculares definidas. Dichas entidades con alto grado de organización son también conocidas desde los años 30 como supermoléculas,<sup>10</sup> y presentan propiedades físicas y químicas particulares al igual que sus contrapartes moleculares. En el caso de la interacción supramolecular más simple los componentes que conforman la entidad supramolecular son el receptor molecular, generalmente una especie grande, y un sustrato que corresponde al componente más pequeño. El proceso mediante el cual se une el sustrato al receptor se llama reconocimiento molecular;<sup>9</sup> en los casos en los que el receptor es capaz de transformar químicamente al sustrato lo que se tiene es un reactivo o catalizador supramolecular,<sup>9</sup> siendo las enzimas un caso particular de este tipo de sistemas. En algunos casos los ensamblajes pueden ser polimoleculares, cuando el receptor posee varios sitios de interacción (receptor politópico). Finalmente, cuando los componentes del ensamblado molecular se encuentran en diferentes fases, como capas, membranas, vesículas, cristales líquidos, etc., es posible obtener dispositivos moleculares (Figura 3). Un ejemplo de la relevancia del estudio de



esta rama de la química es el poder entender y manipular procesos biológicos, los cuales muchas veces son regidos por las fuerzas intermoleculares.



**Figura 3. Formación de especies supramoleculares a partir de especies moleculares.**

### 2.1.1 Fuerzas intermoleculares

Una molécula puede ser considerada como un grupo de átomos cuya energía de unión es mucho mas grande que  $kT$  a temperatura ambiente (donde  $k$  es la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta). En el otro extremo se tienen los agregados de Van der Waals, que son ensamblés débiles de átomos o moléculas cuyas energías de unión son del orden de  $kT$ , y por ello tienden a disociarse por efecto de las colisiones térmicas. Entre estas dos categorías debe de considerarse a los complejos supramoleculares, cuyas constantes de unión pueden ser determinadas a temperatura ambiente. Así, la energía del enlace en una especie discreta supramolecular es típicamente menor que la de un enlace covalente ( $100 \text{ KJ mol}^{-1}$  mientras que el enlace covalente más débil es de alrededor de  $150 \text{ KJ mol}^{-1}$ ).<sup>15</sup> Se puede clasificar a las fuerzas moleculares en dos grandes grupos que definen a los sistemas moleculares y supramoleculares:

- Corto alcance, son aquellas de tipo coulómbico y son el resultado de un traslape orbital. Pueden ser atractivas o repulsivas y de manera

particular representan las interacciones más fuertes presentes en un sistema molecular.

- Largo alcance, la magnitud de la fuerza de este tipo de interacciones es proporcional a una potencia de la distancia interatómica, e incluyen a las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas e interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Estas fuerzas son el pilar de la formación de complejos supramoleculares.

En la Tabla 1 se muestra algunas propiedades de las fuerzas intermoleculares.<sup>11</sup>

Tipo de interacción	Fuerza	Dependencia con la distancia.
Ion-ion	Muy fuerte	$1/r$ , largo alcance
Ion-dipolo	Fuerte	$1/r^2$ , corto alcance
Dipolo-dipolo	Moderadamente fuerte	$1/r^3$ , corto alcance
Ion-dipolo inducido	débil	$1/r^4$ , muy corto alcance
Dipolo-dipolo inducido	Muy débil	$1/r^6$ , extremadamente corto alcance
Dipolo instantáneo-dipolo inducido	Muy débil	$1/r^6$ , extremadamente corto alcance
Fuerzas de dispersión de London y Van der Waals	Muy débil	$1/r^6$ , extremadamente corto alcance

**Tabla 1. Propiedades de las Fuerzas intermoleculares, r es la distancia que separa a las dos especies que interactúan.**

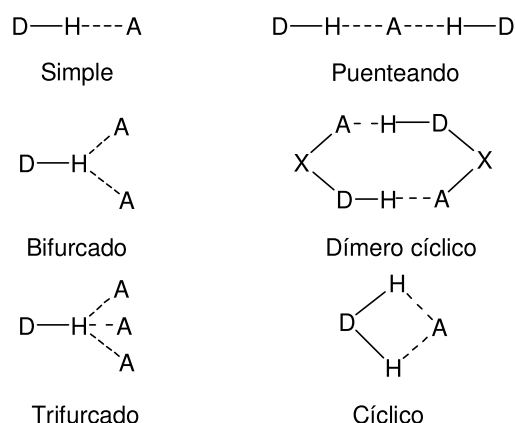
### **2.1.1.1 Interacciones electrostáticas.**

Este tipo de interacción tiende a ser muy fuerte; existe siempre una dependencia tanto de la direccionalidad de la interacción como de la magnitud de las cargas estáticas. Debido a esto, generalmente son de suma importancia en el reconocimiento molecular. Pueden ser atractivas o repulsivas y de entre las fuerzas intermoleculares pueden considerarse las más simples, pero tienen que tomarse en cuenta sus efectos aditivos. La fuerza de la interacción puede ser controlada por la constante dieléctrica del medio. Adicionalmente, se puede considerar que la intensidad de la interacción depende del inverso de la distancia interatómica cuando la distancia es pequeña, pero cuando la distancia es grande la interacción depende del inverso del cuadrado de la distancia.

### **2.1.1.2 Puentes de hidrógeno.**

Una descripción práctica del enlace de hidrógeno es que constituye una interacción atractiva entre un donador de protón (D) y una aceptor de protón (A). Tanto D como A tienen carácter electronegativo frente al protón involucrado en el puente de hidrógeno que está siendo compartido entre los pares electrónicos de ambos componentes.

Este tipo de interacción pueden ser intramoleculares, cuando ambos grupos están en la misma molécula e intermoleculares cuando los grupos se encuentran en moléculas diferentes. El enlace de hidrógeno puede variar en fuerza, yendo desde las fuerzas intermoleculares más débiles conocidas, hasta las de mayor magnitud y direccionalidad, dependiendo del caso específico. Los arreglos más comunes de este tipo de interacción son: simples (este tipo es regularmente angular, desviándose en mayor o menor grado del arreglo idealmente lineal), bifurcado, trifurcado, tipo puente o cíclico, como se puede ver en la Figura 4.



**Figura 4. Arreglos más comunes de puentes de hidrógeno**

Entre los grupos donadores más comunes de enlaces de hidrógeno se encuentran C-H, N-H, O-H, S-H, P-H, F-H, Cl-H, Br-H y I-H, mientras que los aceptores generalmente son los pares electrónicos de átomos como N, O, P, S, F, Cl, Br y I, así como también las nubes electrónicas de alquenos, alquinos, grupos  $\pi$  aromáticos y metales de transición.<sup>15</sup> De estos tipos de grupos, los enlaces de hidrógeno formados por átomos aceptores más electronegativos que carbono generalmente son las fuerzas intermoleculares más fuertes encontradas en sistemas supramoleculares, ya que las fuerzas de enlace para especies neutras van de 5 a 60 KJ mol<sup>-1</sup>; más aún, si en la interacción existe una especie iónica la magnitud de la fuerza puede incluso superar dicho intervalo.<sup>12</sup> La direccionalidad inherente de los enlaces de hidrógeno los hace ideales para el uso de sistemas supramoleculares creados por pares complementarios.

Así se han clasificado en 3 tipos, fuertes moderados y débiles cuyas características se presentan en la Tabla 2.<sup>13</sup> Los puentes de hidrógeno fuertes se presentan entre especies cargadas, por ejemplo los donadores pueden ser el grupo hidroxonio y sales de amonio aromáticas, mientras que ejemplos de grupos aceptores: los iones fluoruro, hidroxilo, hidrogenfosfatos, sulfatos y carboxilatos. En el caso de los puentes moderados, que son los más comunes, tanto los grupos aceptores como donadores son neutros; ejemplos de grupos donadores son aminas primarias, alcoholes, grupos carboxílicos, tioles y ejemplos de grupos

aceptores son éteres, ésteres y cetonas. Los puentes de hidrógenos débiles se forman entre grupos donadores donde el átomo unido al hidrógeno tiene una electronegatividad similar a la de este último y el grupo aceptor tiene electrones disponibles; como ejemplos se tienen a las interacciones C-H- $\pi$  entre protones alquílicos relativamente ácidos y la nube  $\pi$  de alquenos, sistemas aromáticos o alquinos.

Característica del puente de hidrógeno	Fuerte	Moderado	Débil
Interacción D-H $\cdots$ A	Mayormente covalente	Mayormente electrostática	Electrostática
longitud	D-H $\approx$ H $\cdots$ A	D-H < H $\cdots$ A	D-H $\ll$ H $\cdots$ A
H $\cdots$ A [Å]	~1.2-1.5	~1.5-2.2	2.2-3.2
D $\cdots$ A [Å]	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
Angulo [°]	175-180	130-180	90-150
Energía [KJ/mol]	58-167	17-63	<17
Desplazamiento químico en RMN $^1\text{H}$ [ppm]	14-22	<14	---

**Tabla 2. Propiedades de los puentes de hidrógeno.**

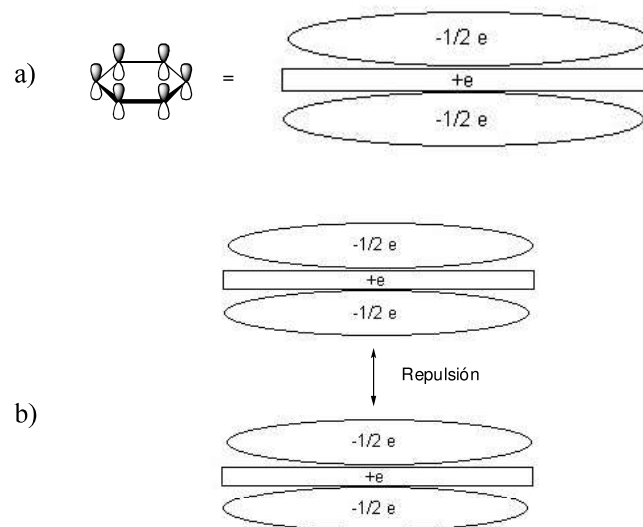
### 2.1.1.3 Fuerzas de Van der Waals.

Este tipo de interacciones son fuerzas colectivas intermoleculares dispersivas e inductivas de largo alcance. Generalmente actúan entre moléculas a distancias más grandes que la suma de sus nubes electrónicas; aunque la intensidad de su interacción generalmente es débil sus efectos son aditivos, contribuyendo de manera significativa a la estabilidad colectiva de una especie supramolecular. Las fuerzas inductivas clásicas son atractivas e involucran interacciones dipolo-dipolo permanentes y dipolo-dipolo inducidos. La magnitud de estas interacciones varía de manera inversamente proporcional a una potencia de la distancia entre las especies involucradas.

En el caso de las fuerzas de dispersión (llamadas también Fuerzas de London), son el resultado de fluctuaciones momentáneas de la densidad electrónica entre las nubes electrónicas de las moléculas. El potencial de dispersión varía como  $r^{-6}$  y son por lo tanto fuerzas generalmente pequeñas en magnitud.<sup>15</sup> Al igual que las interacciones electrostáticas, la fuerza de la interacción inductiva y dispersiva varía dependiendo del medio. En general, las fuerzas inductivas son atenuadas en medio polar, mientras que las fuerzas dispersivas son magnificadas en ese medio.

### 2.1.1.4 Interacciones $\pi$ - $\pi$ .

Una manera conceptual simplificada de entender este tipo de interacciones es la propuesta por Hunter y Sanders,<sup>14</sup> y se fundamenta en las ya mencionadas fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. Dicha formulación considera por separado al esqueleto de enlaces  $\sigma$  de un grupo aromático y a los electrones  $\pi$  (Figura 5). El modelo está basado en un sistema  $\pi$  idealizado el cual consiste en dos regiones con densidad electrónica tipo  $\pi$  (2 por  $-1/2 e$ ) que polariza a la red  $\sigma$  cargándola positivamente ( $+1e$ ) (Figura 5).



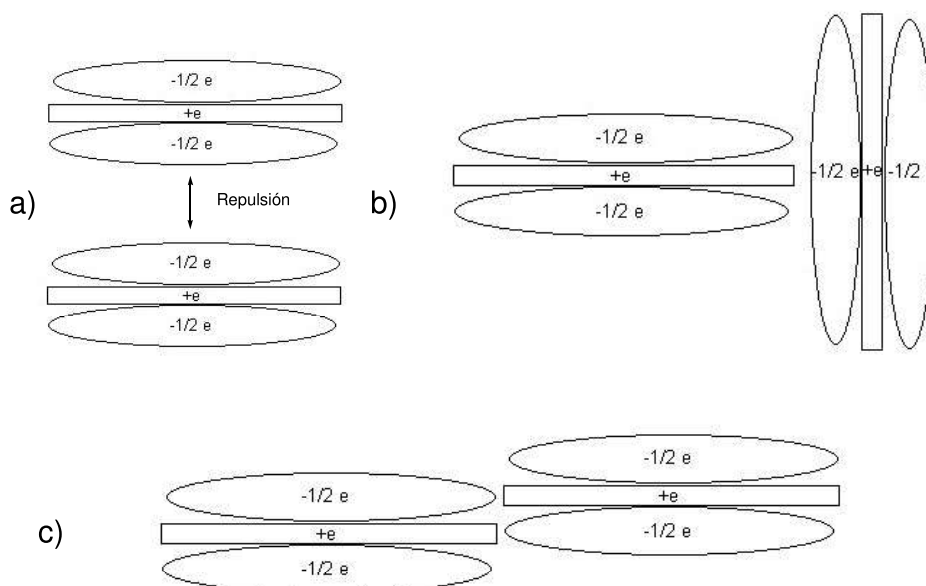
**Figura 5. a) Se muestra el sistema  $\pi$  idealizado. b) Se muestra la interacción desfavorable por repulsión de las nubes  $\pi$  en la geometría de frente a frente.**

Así, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  más favorables no son las interacciones electrónicas atractivas entre dos sistemas  $\pi$ , por el contrario son las que se llevan a cabo entre el esqueleto  $\sigma$  y los electrones  $\pi$  (interacciones  $\pi$ - $\sigma$ ), pese a la repulsión  $\pi$ - $\pi$  presente. Aunque las fuerzas de Van der Waals también contribuyen a la interacción, la geometría preferida es dictada por la interacción electrostática  $\pi$ - $\sigma$ .

Basados en sus cálculos Hunter y Sanders desarrollaron reglas simples que se aplican a sistemas aromáticos  $\pi$  apilados.<sup>14</sup>

- Las repulsiones  $\pi$ - $\pi$  dominan en las geometrías de “frente a frente” en apilamientos  $\pi$  (Figura 6a).
- Las interacciones atractivas  $\pi$ - $\sigma$  dominan en las geometrías tipo T (Figura 6b).
- Las interacciones atractivas  $\pi$ - $\sigma$  dominan en las geometrías de apilamiento  $\pi$  desviado (Figura 6c).

- Para interacciones entre grupos con una gran carga, las interacciones electrostáticas dominan.
- Una interacción favorable entre un grupo aromático neutro o débilmente polarizado requiere: a) que el otro grupo aromático tenga una deficiencia en electrones  $\pi$  (es decir que tenga grupos electroattractores) y la geometría de interacción sería de “frente a frente”. b) Si la geometría de la interacción es de tipo T el grupo vertical debe ser deficiente en electrones  $\pi$  y por lo tanto el grupo horizontal de la T debe ser rico en electrones  $\pi$ .<sup>15</sup>



**Figura 6. Modos de interacción entre grupos  $\pi$  idealizados. a) Repulsión  $\pi$ - $\pi$ . b) Interacción  $\pi$ - $\sigma$  en forma de T y c) Interacción  $\pi$ - $\sigma$  en la geometría de "apilamiento  $\pi$  desviado"**



### **2.1.2 Autoensamblado**

Autoensamblado puede definirse como el proceso por el cual una especie supramolecular se forma espontáneamente, mediante control termodinámico.<sup>15</sup> Este proceso no es exclusivo de los sistemas supramoleculares, ya que también es ampliamente observado en los sistemas biológicos. En el caso de sistemas químicos algunos ejemplos de autoensamblado son el crecimiento de cristales, la formación de cristales líquidos, la formación de bicapas lipídicas sintéticas, la síntesis de complejos de coordinación y la alineación de moléculas en superficies.<sup>15</sup>

Los procesos de autoensamblado son reversibles y por ello los productos formados son los más estables desde un punto de vista termodinámico; al encontrarse en condiciones de equilibrio químico, las supermoléculas son capaces de tener una autoregeneración, fenómeno que en los sistemas moleculares generalmente no sucede. En el caso de los sistemas biológicos esta propiedad es de suma importancia debido a la gran cantidad de contactos intermoleculares que existen y que por lo tanto son capaces de autoregenerarse.

A pesar de esta reversibilidad de los sistemas, la obtención de un producto puede estar favorecida cinéticamente, siendo este el caso de algunos sistemas supramoleculares muy grandes. En ellos existe cierto grado de flexibilidad en cuanto a la formación de los productos termodinámicamente más estables; esto también puede suceder cuando se incluyen en el sistema metales relativamente inertes.

### **2.1.3 Reconocimiento molecular**

Ha sido definido como el proceso que involucra tanto la interacción como la selección del sustrato a una especie receptora con un propósito específico.<sup>16</sup> Es decir, la unión receptor-sustrato por sí misma no constituye un fenómeno de reconocimiento, ya que éste implica adicionalmente la existencia de una finalidad específica. De esta manera, el reconocimiento molecular se puede considerar como un fenómeno de almacenamiento de información -en la arquitectura del

ligante, y en sus sitios de unión y es expresada en las velocidades de formación y disociación de una supermolécula a nivel supramolecular. Por lo tanto, se puede decir que el reconocimiento involucra un principio de doble complementariedad del sustrato hacia el receptor y viceversa.<sup>9</sup>

Las supermoléculas, al igual que las moléculas, están caracterizadas por sus estabilidades y selectividades tanto termodinámicas como cinéticas, es decir por cantidad de energía e información que se necesita para la operación de reconocimiento. Al igual que el autoensamblado, el reconocimiento molecular no sólo tiene que ver con sistemas sintéticos sino que también es de suma importancia en el área biológica y medicinal, como inmunología, farmacología y genética. En el caso de la química la importancia cae en campos como el de los sensores y otras aplicaciones analíticas, ciencia de la separación, y en algunos aspectos de catálisis.

#### **2.1.4 Tectónica molecular**

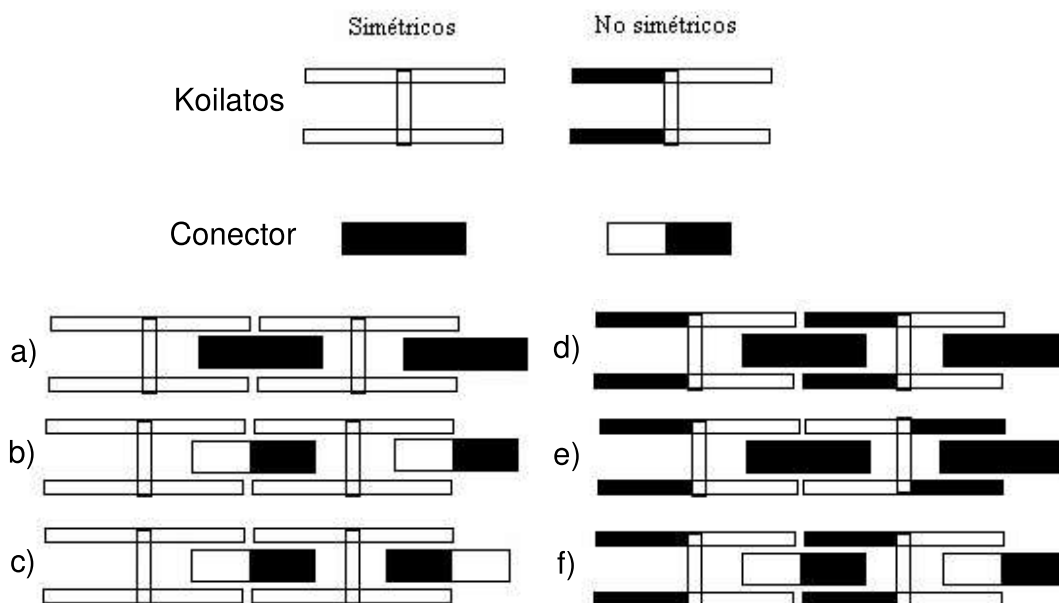
Esta nueva rama de la química supramolecular aborda el diseño y generación de redes moleculares.<sup>4</sup> Este tipo de ensamble supramolecular resulta de la combinación de patrones de reconocimiento que se autoensamblan durante el proceso de cristalización. Considerando a dichos patrones de reconocimiento como nodos en el sentido arquitectónico, se puede decir que la formación de redes moleculares se debe a la translación de los nodos en una, dos o tres dimensiones.<sup>4</sup> La construcción de estas redes se basa en los bloques constructores llamados tectones,<sup>4</sup> los cuales participan activamente ya que contienen la información del reconocimiento y por lo mismo son capaces de autoreconocerse. La formación de las redes toma lugar bajo condiciones de autoensamblado termodinámico, y en tectónica molecular sólo los procesos reversibles serán útiles para los eventos de reconocimiento. Es por esto último que el reconocimiento se traduce en las interacciones intermoleculares (Fuerzas de Van der Waals, electrostáticas,  $\pi$ - $\pi$ , puentes de Hidrógeno y enlaces de

coordinación), mismas que por ser relativamente débiles permiten un cierto grado de flexibilidad en la formación de ensamblados.

#### **2.1.4.1 Redes de inclusión**

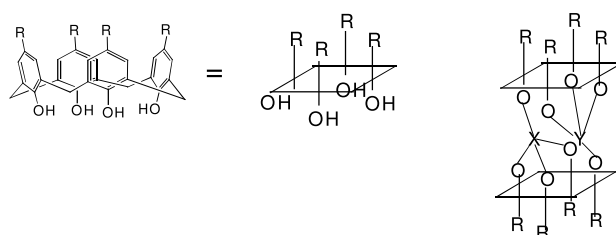
Muchos receptores moleculares han sido diseñados con cavidades en las que se puede alojar un sustrato a través de procesos de inclusión. Estos procesos entre unidades cóncavas y convexas lleva a la formación de complejos moleculares tanto en disolución como en estado sólido. Con base en este fenómeno se ha creado el término de koilandos (del griego “koilos”, cavidad), los cuales son definidos como tectones que además poseen la capacidad de actuar como receptores moleculares; éstos deben de contar con al menos dos cavidades en una disposición geométrica divergente. Así, cada cavidad ofrece la posibilidad de formar complejos de inclusión con una molécula convexa para fusionarse en una red rígida. La existencia de dos o más de estas cavidades es necesaria para que, en presencia de un conector adecuado, se favorezca la formación de una especie polimérica ensamblada por fuerzas no covalentes, principalmente de Van der Waals. A este tipo de ensamblados moleculares es precisamente a los que se les ha dado el nombre de koilatos.<sup>5</sup>

Existen por ejemplo, dos tipos fundamentales de koilatos lineales (con arreglos moleculares de cadena o unidimensionales): los direccionales y los no direccionales. El primer tipo son aquellos en los que tanto el koilando como el conector son unidades centrosimétricas. Los del segundo tipo están formados por unidades de las cuales al menos uno debe de carecer de centro de simetría (Figura 7).



**Figura 7. Representación esquemática de redes unidimensionales de inclusión. a),koilato no direccional, b)-f) koilatos direccionales.**

Dentro de los bloques constructores más adecuados para la síntesis de koilandos están los macrociclos conocidos como calixarenos (Ver sección 2.2), ya que éstos pueden acomodar una gran variedad de huéspedes en sus cavidades. Adicionalmente, estos compuestos ofrecen una cavidad hidrofóbica de tamaño ajustable, así como grupos hidroxilo que pueden ser funcionalizados. Este tipo de ensambles ha sido estudiado ampliamente por el grupo de Hosseini (Figura 8).<sup>4,5</sup>

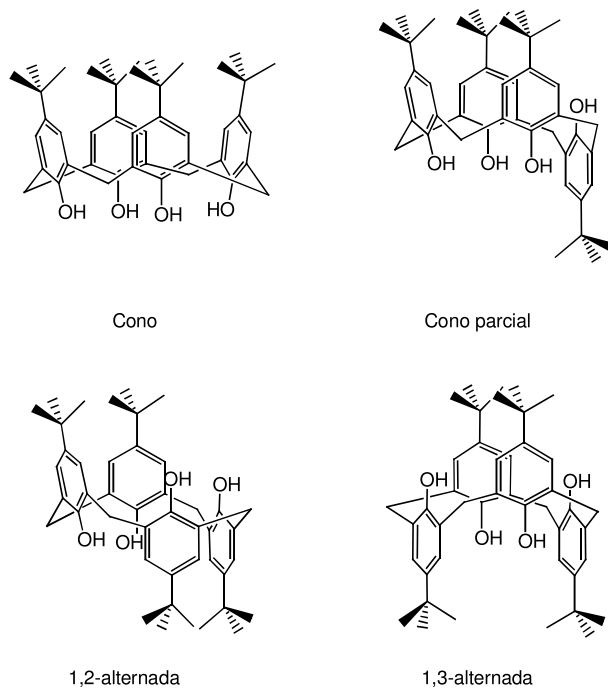


**Figura 8. Algunos ejemplos de Koilandos, Y y X pueden ser Si o Ti.**

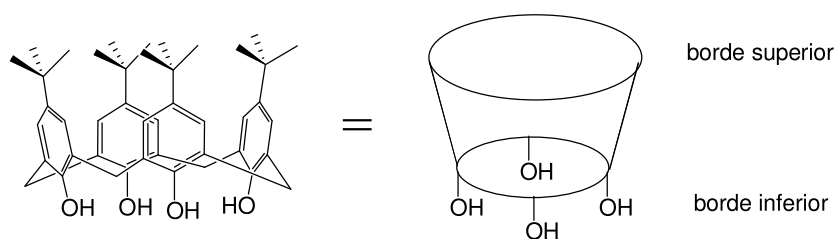
## 2.2 Calixarenos

El producto de la condensación de formaldehído y *p*-alquilfenoles en medio básico es un oligómero cíclico llamado calix[*n*]areno. El número de unidades fenólicas que conforma a la molécula sustituye a la “*n*” del nombre genérico. El nombre calixareno fue introducido por Gutsche,<sup>1</sup> el cual hace referencia al griego *calix* que significa copa, debido a la conformación que estos compuestos pueden adoptar con respecto a la posición de los grupos hidroxilo. En el caso del calix[4]areno, si todos estos se encuentran en la misma dirección la conformación se llama de cono, si uno de los grupos hidroxilo apunta en dirección opuesta a la del resto la conformación se llama de cono parcial; cuando dos grupos OH en posiciones contiguas apuntan en direcciones opuestas la conformación es 1,2-alternada, y por último si dos grupos OH en posiciones alternadas apuntan en direcciones opuestas la conformación es 1,3-alternada (Figura 9). Debido a que la estructura tridimensional de este tipo de compuestos es parecida a la de una copa la parte superior e inferior de ésta se nombran como bordes superior e inferior respectivamente (en inglés “upper rim” y “lower rim”).<sup>1</sup> Así en los calixarenos derivados de fenoles el borde inferior es el definido por los grupos hidroxilo, mientras que en el borde superior se encuentran los sustituyentes en posición *para* del fenol padre (Figura 10).

Se ha estudiado la reactividad de los calixarenos derivados de fenoles, los cuales poseen dos sitios susceptibles de modificación: 1) El grupo hidroxilo de los fenoles puede ser modificado mediante la formación de éteres ó esteres y 2) La posición *para* al grupo hidroxilo en el fenol la cual puede sufrir reacciones de sustitución electrofílica aromática.<sup>1,17</sup>



**Figura 9. Conformaciones del *p-t*-butilcalix[4]areno**



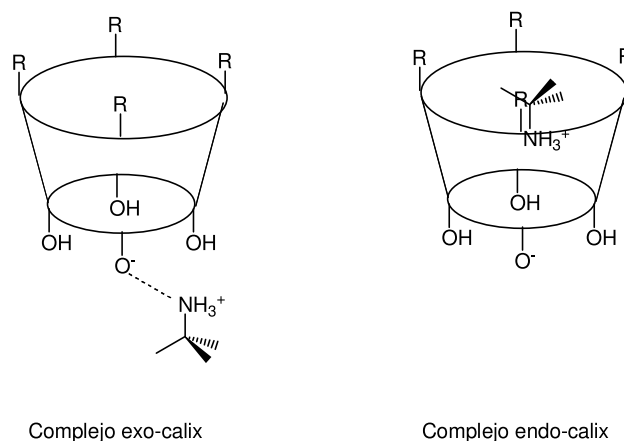
**Figura 10. Bordes superior e inferior del calix[4]areno.**

Entre las propiedades físicas que presentan son sus generalmente altos puntos de fusión. Por ejemplo el *p-t*-butilcalix[4]areno funde a 342-344 °C, el *p-t*-butilcalix[6]areno a 380-381 °C, y el *p-t*-butilcalix[8]areno a 411-412 °C.<sup>1</sup> Sin embargo el sustituyente en la posición *para* tiene un efecto considerable, por ejemplo las cadenas alifáticas largas (octil-octadecil) pueden hacer que estos descendan hasta 200 °C.<sup>1</sup> También los sustituyentes en los fenoles provocan que el punto de fusión aumente o disminuya con respecto al calixareno padre. Otra característica de estos compuestos es su baja solubilidad en disolventes orgánicos y su insolubilidad en agua pura y en medio básico, en este caso también los

derivados con cadenas alifáticas largas en las posiciones *para* y los éteres o ésteres aumenta su solubilidad en medios orgánicos. El derivado tetracarboximetil éter del *p-t*-butilcalix[4]areno fue el primer derivado sintetizado que es soluble en agua.<sup>1</sup> También los derivados sulfonados son solubles en agua.

El interés de este tipo de moléculas ha crecido conforme la química supramolecular lo ha hecho, ya que gracias a la cavidad que presentan es posible obtener complejos de inclusión en estado sólido,<sup>1,17</sup> los cuales fueron descubiertos al tratar de cristalizar los derivados obtenidos observándose en las estructuras de rayos-X moléculas alojadas en las cavidades. En el caso del *p-t*-butilcalix[4]areno forma complejos con cloroformo, benceno, tolueno, xileno y anisol;<sup>1</sup> la fuerza que lleva a que estos complejos sean estables son las fuertes interacciones CH- $\pi$  que existen. Otra técnica que permite caracterizar estos complejos es la resonancia magnética nuclear de polarización cruzada de ángulo mágico de giro (CP MAS por sus siglas en inglés), en donde se observan cambios en los desplazamientos químicos de la especies, tanto del huésped como del anfitrión, debido a la interacción que existe entre éstos en la red cristalina gracias al proceso de inclusión.

Los calixarenos pueden actuar como anfitriones tanto en el estado sólido como en disolución, ya que las moléculas huésped que se pueden alojar varían desde moléculas orgánicas neutras hasta cationes orgánicos y metálicos. En el caso de cationes orgánicos los huéspedes más estudiados son los cationes amonio. Este tipo de moléculas pueden interactuar con el calixareno de dos formas: la primera mediante la formación de complejos por fuera de la cavidad (complejo exo-calix), en el cual la interacción es primordialmente electrostática, y la segunda mediante el alojamiento del catión dentro de la cavidad (complejo endo-calix), en el cual existen interacciones con el sistema  $\pi$  además de la interacción iónica (Figura 11).



**Figura 11. Tipos de interacciones entre el calixareno y huésped catiónico.**

Otro de los usos que se le ha dado a los calixarenos es el de extracción de iones metálicos alcalino y alcalino-térreos, debido a que Izatt en 1983 observó la semejanza que existe entre los calixarenos, los éteres corona y las ciclodextrinas.<sup>18</sup> Así se empezó con el estudio sistemático de calixarenos como acarreadores de iones debido a su baja solubilidad en agua, su habilidad para formar complejos neutros con cationes por la pérdida de protones, y su potencial para permitir el acoplamiento del transporte de cationes con el flujo inverso de protones. De esta manera, calixarenos modificados en el grupo hidroxilo a éteres o ésteres, principalmente con derivados de ácidos carboxílicos, se han empleado en la extracción de iones alcalinos y alcalino térreos en medio bifásico.<sup>1,19</sup> También se ha estudiado este tipo de derivados como ligantes para iones lantánidos con la finalidad de crear marcadores luminiscentes.<sup>20</sup>

A nivel industrial, los calixarenos han encontrado usos como aditivos para adhesivos, pinturas, y arcillas, ya que confieren estabilidad térmica y mecánica.<sup>1</sup> Otra aplicación que se ha podido dar a estos compuestos es como catalizadores; un ejemplo es el de los derivados *p*-sulfonatocalix[6]areno, mismos que son capaces de catalizar la reacción de hidratación de 1-bencil-1,4-dihidronicotinamida (Figura 12).<sup>21</sup> La catálisis es mucho más efectiva con estos compuestos que con catalizadores probados anteriormente como ácidos sulfónicos.



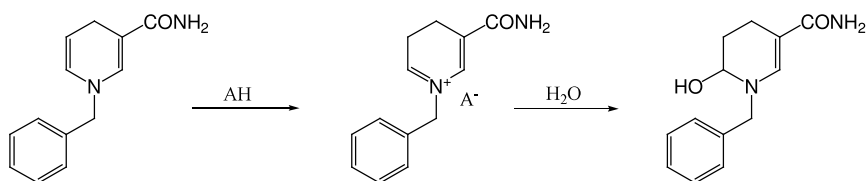


Figura 12. Reacción catalizada por derivados del *p*-sulfonatocalix[6]areno

## 2.2.1 Compuestos de coordinación de calixarenos y metales de transición

A pesar de la gran importancia que tienen los calixarenos en la química de los sistemas huésped-anfitrión, el estudio de sus derivados como ligantes para metales de transición no se ha desarrollado al mismo ritmo; por ejemplo los primeros compuestos de coordinación con ligantes calixareno fueron reportados en 1985.<sup>22</sup>

Los calixarenos nativos pueden unirse a iones metálicos a través de uno o más de los oxígenos fenólicos. Sin embargo, los derivados con sustituyentes en los oxígenos de los fenoles o en la posición *para* a éstos también han sido empleados en numerosos ejemplos. Dentro de estas dos categorías generales de complejos se ha observado que los calixarenos se enlazan a través de los oxígenos fenólicos con metales duros. Así los metales oxofílicos forman compuestos con diferente número de iones metálicos como en el caso de los compuestos de Zr, Ti, Ta, Nb ó Mo (Figura 13).<sup>23</sup> Estos compuestos pueden actuar a su vez como hospedadores para moléculas neutras como agua, acetonitrilo, nitrobenzeno y tolueno.<sup>23</sup>

La importancia del estudio de compuestos derivados de metales de transición y ligantes con cavidades en forma de cono recae en que este tipo de compuestos pueden ayudar al estudio de la reactividad de las metaloproteínas, es decir como modelos bioinorgánicos, tanto estructurales como funcionales.<sup>6</sup>

Además es posible obtener compuestos innovadores con actividad catalítica, ya que el centro metálico puede encontrarse en la entrada de la cavidad, con sitios vacantes apuntando directamente hacia el interior de ésta, promoviendo así el sinergismo entre el metal y la cavidad.<sup>6</sup> En el caso de los calixarenos al tener dos tipos de entrada hacia la cavidad promueve una selección intrínseca hacia el sustrato, es decir funcionaría como un embudo, en el cual sólo podría entrar el sustrato con el tamaño y forma adecuada, para posteriormente poder sufrir la transformación en un espacio confinado.<sup>6</sup>

Un punto importante de la investigación es el poder desarrollar metalocavitandos que sean solubles en agua ya que podrían funcionar como microrreactores, debido a que la transformación se llevaría a cabo en la parte hidrofóbica de éstos.<sup>6</sup> Así una buena estrategia para posicionar el centro metálico en la entrada de la cavidad es el uso de cavitandos funcionalizados en una de las entradas por brazos quelatos colgantes, como ejemplo calixarenos disustituidos en posiciones distales.<sup>6</sup>

Se tienen muchos ejemplos de calixarenos con sustituyentes aminas tanto en los oxígenos fenólicos como en la posición *para* a éstos.<sup>23,24</sup> Se han estudiado ampliamente los compuestos de Rutenio y calixarenos con sustituyentes derivados de bipyridina ya que las propiedades luminiscentes del fragmento Ru(bipy)<sub>3</sub> son aprovechadas para crear nuevas sondas de detección de diversas especies.<sup>23</sup> Además se ha estudiado a profundidad la interacción de estos calixarenos con cobre (I). También se ha sistematizado la incorporación de derivados de fosfinas a los calixarenos, sin embargo el uso como ligantes no ha sido totalmente explotado a pesar de la gran importancia de las fosfinas en catálisis,<sup>23</sup> aún así se conocen complejos con Fe, Pt, Cu, Pd, Au, Rh<sup>23</sup> y Ru.<sup>24,25,26</sup>

Los calixarenos con sustituyentes donadores a través de los átomos de oxígeno han sido ampliamente estudiados como ligantes para metales alcalinos y alcalinotérreos, aunque también existen ejemplos con metales de transición sobre todo de la primera serie.<sup>23,24</sup>

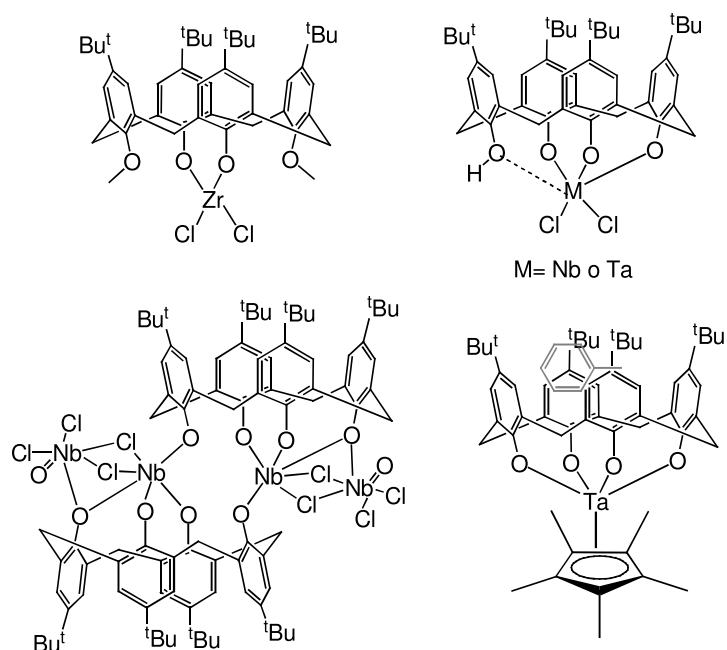
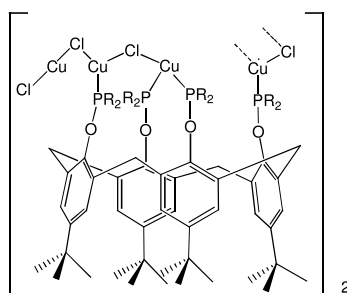


Figura 13. Algunos ejemplos de complejos de calix[4]areno y metales de transición.

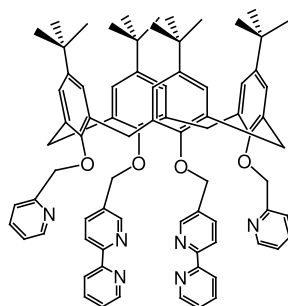
### 2.2.1.1 Compuestos de coordinación de Cobre y calix[4]arenos

En 1989 fue reportado en la literatura uno de los primeros compuestos de coordinación de  $\text{Cu}^+$  y ligantes derivados de calix[4]areno y calix[8]areno descrito por Floriani,<sup>27</sup> en el cual se describe la estructura en estado sólido de un compuesto octanuclear de  $\text{Cu}^+$  (Figura 14) y como ligante un calix[4]areno eterificado con grupos fosfina. En este trabajo se hace notar la importancia de los calixarenos como posibles ligantes con capacidad catalítica.



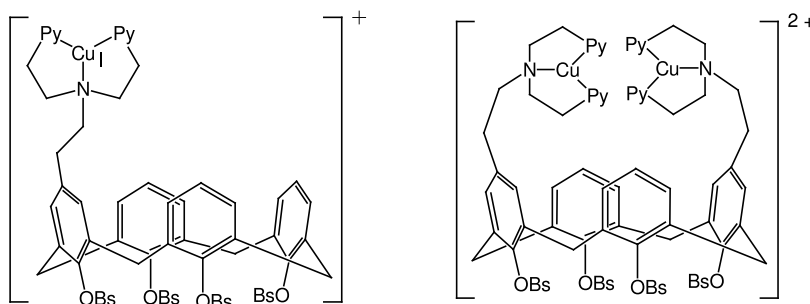
**Figura 14. Compuesto octanuclear de  $\text{Cu}^+$  con un ligante derivado de calix[4]areno y fosfinas.**

Los compuestos de coordinación de cobre son sumamente útiles como catalizadores en reacciones de oxidación, ya que es posible promover el cambio en estado de oxidación del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  por dos razones principales: una es la flexibilidad del ligante, ya que así se puede estabilizar las diferentes esferas de coordinación tanto de  $\text{Cu}^+$  (generalmente tetraédrica) y  $\text{Cu}^{2+}$  (generalmente octaédrica o cuadrada),<sup>28</sup> y la otra es tener una gran impedimento estérico en el ligante para que así provoque espontáneamente la oxidación o reducción, dependiendo de la geometría favorecida por el ligante específico. Así, tratando de obtener un ligante flexible derivado de calix[4]areno tetraeterificado con dos sustituyentes bipyridilo en posiciones distales y dos grupos piridilo en las posiciones restantes (Figura 15), Regnouf de Vains sintetizó compuestos de  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  observando que el compuesto reducido era el más estable;<sup>29</sup> en dicho compuesto el centro metálico se enlaza solamente a las dos unidades de bipyridina, a pesar que el ligante podría potencialmente formar especies penta o hexacoordinadas de  $\text{Cu}^{2+}$  con los grupos piridilo restantes. El compuesto estable de  $\text{Cu}^+$  fue caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y por difracción de rayos-X en monocristal.



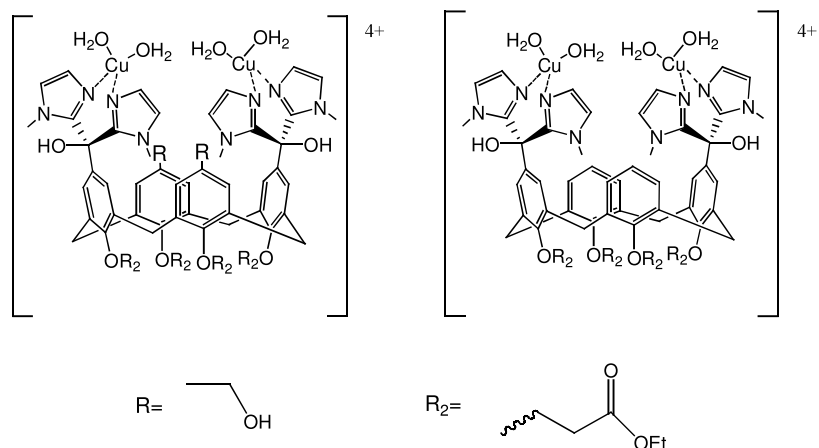
**Figura 15. Ligante derivado de Calix[4]areno, bipiridinas y piridinas que estabilizan Cu<sup>+</sup>.**

En 1998 Gutsche informó de dos compuestos de coordinación de cobre con ligantes derivados de calix[4]areno y grupos pirazol (Figura 16),<sup>7</sup> los cuales poseen actividad monooxigenasa, ya que son capaces de hidroxilar el ligante en una posición bencílica. Sin embargo la caracterización del complejo sólo se realizó por métodos espectrofotométricos.



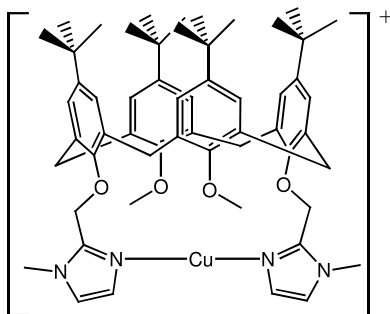
**Figura 16. Complejos de Cu<sup>2+</sup> y derivados de calix[4]areno con actividad monooxigenasa.**

Reindhoudt sintetizó una serie de ligantes con sustituyentes imidazólicos en el borde superior del calix[4]areno (Figura 17),<sup>8</sup> y con estos sintetizó compuestos dinucleares de cobre capaces de simular la actividad de enzimas fosfatasas. Se empleó a los calixarenos como ligantes gracias a su estructura preorganizada y a su flexibilidad para adoptar diferentes conformaciones espaciales. En este caso el compuesto de coordinación fue asimismo caracterizado por espectrofotometría.



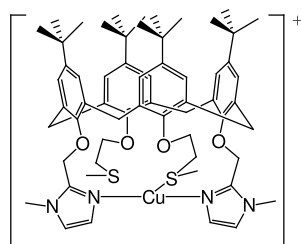
**Figura 17. Complejos de cobre(II) y derivados de calix[4]areno con actividad fosfatasa.**

Otro ligante derivado de calix[4]areno tetraeterificado en posiciones distales por grupos metilimidazol y metilo fue sintetizado por Reinaud y colaboradores.<sup>30</sup> Este ligante bidentado se coordina a  $\text{Cu}^+$  obteniéndose un compuesto mononuclear; en la esfera de coordinación del metal se observan sólo dos nitrógenos donadores provenientes de los imidazoles, en una geometría lineal que fue confirmada en el estado sólido por difracción de rayos-X (Figura 18). Sorprendentemente este complejo es estable al aire indefinidamente. En ese trabajo se habla del uso de este compuesto y de ligantes derivados de calixarenos como probables modelos bioinorgánicos de enzimas.



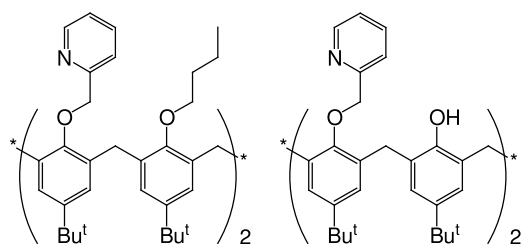
**Figura 18. Compuesto de  $\text{Cu}^+$  estabilizado por un ligante derivado de calix[4]areno e imidazol.**

Una propuesta de modelo bioinorgánico para simular sitios activos de enzimas de cobre tipo I, las cuales comúnmente tienen en su esfera de coordinación asimétrica un ión cobre coordinado a residuos de cisteína, es la de Huang *et al.*, en la cual emplean un ligante derivado de calix[4]areno tetraeterificado en posiciones distales por N-metilimidazoles y (metiltio)etilos como ligante para  $\text{Cu}^+$  (Figura 19).<sup>31</sup> Este complejo presenta una gran estabilidad al aire y pudo ser caracterizado estructuralmente, así como por diversos métodos espectroscópicos.



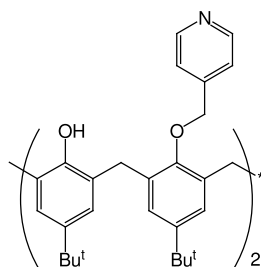
**Figura 19. Modelo inorgánico de enzimas de cobre tipo I.**

Recientemente el grupo de McGinley utilizó dos derivados de calix[4]areno y piridinas como ligantes para  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 20).<sup>32</sup> El compuesto de  $\text{Cu}^{2+}$  no fue totalmente caracterizado, así el peso de la publicación recayó sobre los compuestos de  $\text{Cu}^+$ . Éstos últimos fueron caracterizados por RMN y métodos electroquímicos. Los complejos son relativamente estables frente a la oxidación comparados con los compuestos análogos reportados por Reinaud, quien usó un ligante muy parecido sólo que en vez de sustituyentes butilo empleó grupos metilo. El complejo de  $\text{Cu}^+$  de este último ligante es sumamente sensible a la oxidación, posiblemente debido al menor impedimento estérico de los grupos metilo comparados con los voluminosos grupo *n*-butilo.<sup>30</sup>



**Figura 20. Ligantes derivados de calix[4]areno y piridinas.**

También recientemente se ha reportado un ligante derivado de calix[4]areno y piridina muy parecido al del grupo de McGinley,<sup>32</sup> la diferencia radica en que éste último utilizó el grupo 2-metilpiridil para eterificar el calixareno, mientras que el grupo de Danil de Namor<sup>33</sup> utilizó el grupo 4-metilpiridil (Figura 21). En ese trabajo se obtuvieron datos termodinámicos de la formación de complejos de Cu, Zn, Ni, Co, Hg, Cd, Pb, y Ag. La caracterización de los complejos se realizó por técnicas espectroscópicas como RMN de <sup>1</sup>H con los metales diamagnéticos, y por calorimetría ó conductimetría. En las conclusiones de esta publicación informan la importancia en la posición de la piridina, ya que ésta influye enormemente en el modo de coordinación al metal, provocando que la constante de estabilidad sea menor en el caso de la posición 4.

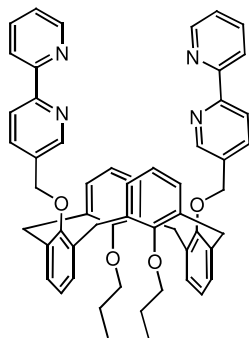


**Figura 21. Ligante derivado de calix[4]areno y 4-metilpiridna.**

El grupo de Arena sintetizó un ligante eterificado con bipyridina (Figura 22),<sup>34</sup> que se coordina a Co<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>. En el caso del Cu, se logró identificar dos especies en disolución por métodos electroquímicos y espectrofotométricos que corresponden a las especies mono y bimetálicas; en cambio para el compuesto de cobalto por estas mismas técnicas sólo se observó una especie, la monometálica.

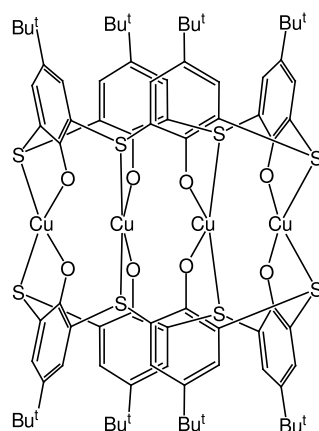


También obtuvieron las constantes de formación para las dos especies de cobre y para la de cobalto por titulaciones espectrofotométricas.



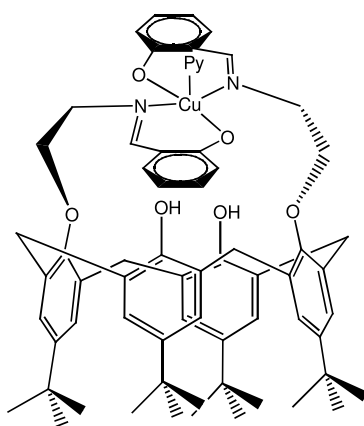
**Figura 22. Ligante derivado de calix[4]areno y bipyridinas que forma complejos estables con  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .**

Una de las pocas estructuras cristalinas reportadas obtenida por rayos-X de un compuesto de coordinación estable de  $\text{Cu}^{2+}$  y calixareno es la del grupo de White.<sup>35</sup> El ligante utilizado es un *p-t*-butiltetratiocalix[4]areno, que en vez de tener grupos metilenos puente entre las unidades fenólicas del calixareno tiene grupos tioéter. El compuesto de coordinación obtenido tiene cuatro iones cobre acoplados antiferromagnéticamente unidos a dos ligantes. La esfera de coordinación de cada cobre es de plano cuadrado, ya que cada ión se encuentra unido a dos oxígenos fenólicos de la misma unidad de ligante y a dos átomos de azufre provenientes de diferentes unidades de ligante (Figura 23). A pesar de que el ligante contiene átomos donadores de azufre, éste estabiliza perfectamente al ion  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 23. Compuesto tetranuclear de cobre(II) y un *p*-*t*-butiltetraocalix[4]areno**

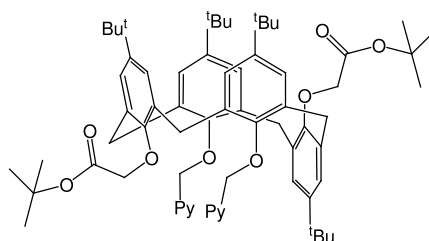
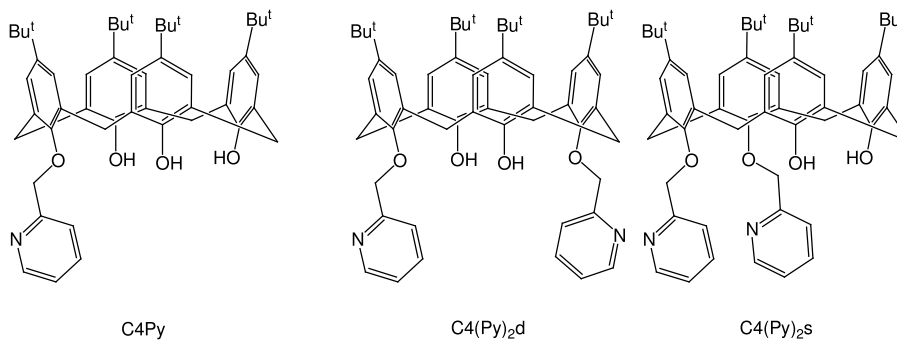
Recientemente el grupo de Rao<sup>36</sup> sintetizó un derivado de calix[4]areno y una base de Schiff, el cual forma un complejo mononuclear con  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 24). Se realizaron pruebas de actividad catecolasa, la cual resultó ser similar a la de complejos  $\text{Cu}^{2+}$ -base de Schiff reportados en la literatura.



**Figura 24. Compuesto de  $\text{Cu}^{2+}$  y calix[4]areno funcionalizado con una base de Schiff.**

### 3. OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar los ligantes derivados de calix[4]areno y piridina:



C4(Py)<sub>2</sub><sup>d</sup>(CO<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub><sup>d</sup>

- Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación de cobre(II) con dichos ligantes.
- Analizar el potencial de dichos ligantes como tectones moleculares, así como analizar las arquitecturas obtenidas en los compuestos de coordinación en los casos que sea posible obtener estructuras cristalinas.

## 4. HIPÓTESIS

El conector lineal  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CR})_4]$  ha sido ampliamente utilizado en química supramolecular para crear especies discretas y poliméricas. En nuestro caso particular, el empleo de bloques constructores monodentados derivados de calix[4]areno, tales como C4Py, permitirá la obtención de estructuras moleculares discretas mediante la coordinación de los ligantes a las posiciones axiales del dímero de acetato de cobre. En el caso de los bloques bidentados como C4(Py)<sub>2</sub>d y C4(Py)<sub>2</sub>s se obtendrán estructuras poliméricas. Estas nuevas estructuras supramoleculares servirán como receptores politópicos gracias a las cavidades presentes de los calix[4]arenos. En dichas cavidades se podrán alojar moléculas orgánicas que permitan crear nuevas redes de inclusión híbridas gracias a las propiedades magnéticas del conector  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_4]$ .

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Síntesis y caracterización del ligante C4Py

El método síntesis de este compuesto ha sido reportado por Shinkai,<sup>37</sup> mismo que fue modificado un poco al calentar la mezcla de reacción ya que así es posible obtener un mayor rendimiento. A una suspensión de *p-t*-butilcalix[4]areno en DMF bajo atmósfera de nitrógeno, se adiciona Ba(OH)<sub>2</sub>, posteriormente se agrega clorhidrato de 2-(clorometil)piridina, y se calienta a 70 °C por 20 horas (Figura 25). Después del tiempo de reacción, se agrega agua para precipitar los productos se filtra y se seca el precipitado una vez seco el producto se disuelve en diclorometano y se agrega metanol, precipitando el producto el cual se filtra, y se aísla con un rendimiento del 40%.

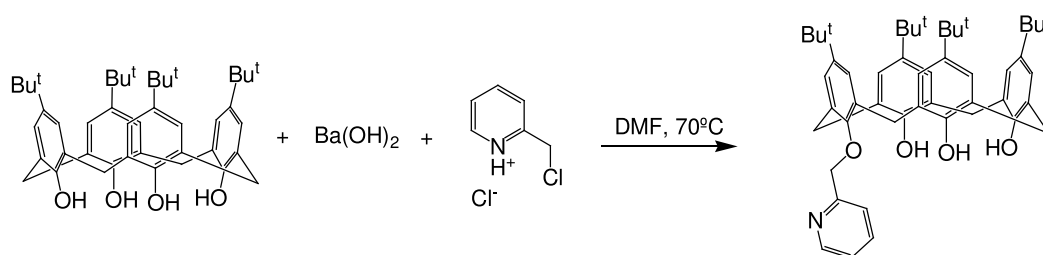


Figura 25. Síntesis del ligante C4Py.

Se obtuvo el espectro de RMN de <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> (Figura 26), donde se observa que la conformación que adquiere en disolución este compuesto es de cono ya que los dobletes observados para los grupos metileno puente corresponden al número de señales esperadas para esa geometría, que por la simetría de la molécula se esperan sólo dos tipos.

En la Tabla 3 se muestran los desplazamientos químicos y multiplicidades correspondientes al ligante C4Py los cuales son congruentes con los valores reportados salvo por las multiplicidades de los protones aromáticos, ya que en la literatura se utilizó un espectrómetro a 400 MHz, mientras que en este trabajo se

utilizó uno que opera a 300 MHz, en el caso de los protones de los grupos fenoles la integral es menor debido a que deben formarse puentes de hidrógeno intramoleculares provocando un notable ensanchamiento de las señales y un tiempo de relajación más lento por lo que la integral no es la esperada.

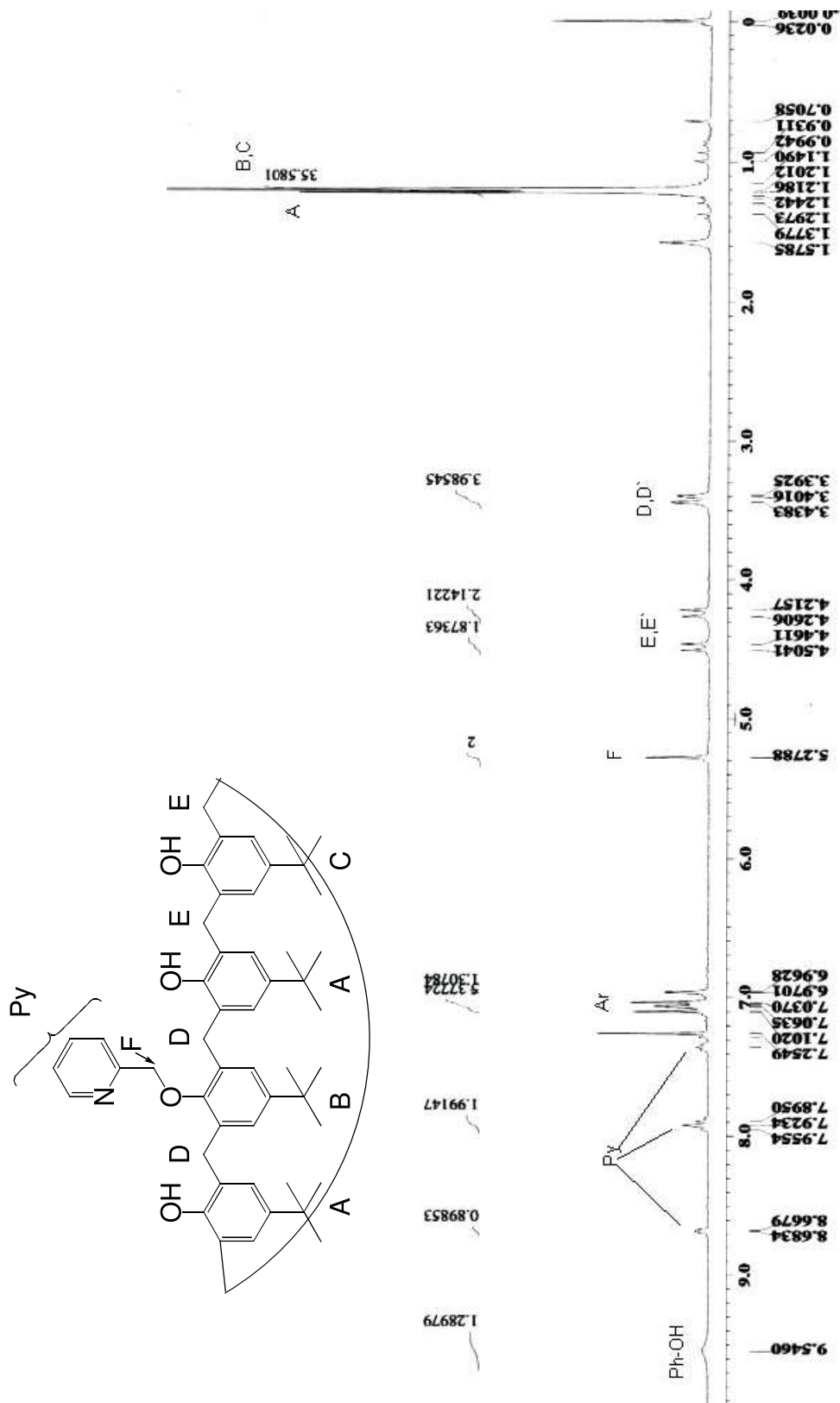


Figura 26. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante C4Py, Ar = protones unidos a fenilo, Py = protones unidos a piridina, Ph-OH = protones del grupo hidroxilo del fenol.

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
1.20	singulete	36 H	A, B, C
1.21	singulete		
3.39	doblete (J=2.73 Hz)	4 H	E, E'
3.43	doblete (J=2.73 Hz)		
4.24	doblete (J=13.47 Hz)	2 H	D
4.48	doblete (J=13.47 Hz)	2 H	D'
5.28	singulete	2 H	F
6.97, 7.03, 7.04, 7.06, 7.07, 7.10	d (J=2.19 Hz), s, s, s, s, s.	6 H	Protones aromáticos (Ar)
7.35, (7.89, 7.92), 8.67.	m, (m, t), d	1H, (2H), 1H	Protones unidos a piridina (Py).
9.55	s (ancha)	1H	Protón de hidroxilo del grupo fenol (Ph-OH).

**Tabla 3. Desplazamientos químicos de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto C4Py**

También se obtuvo el espectro de IR en pastilla de KBr (Figura 27), observándose las bandas en 3163 ( $\nu$  O-H), 2960, 2906, 2870 ( $\nu$   $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1604  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  N=C de piridina), junto con bandas no asignadas en 1482, 1201 y 783  $\text{cm}^{-1}$ . Se obtuvo el punto de fusión, sin corregir, el cual fue de 275-277  $^\circ\text{C}$ , mientras que en la literatura se reporta un valor de 274-276  $^\circ\text{C}$ .<sup>23</sup>



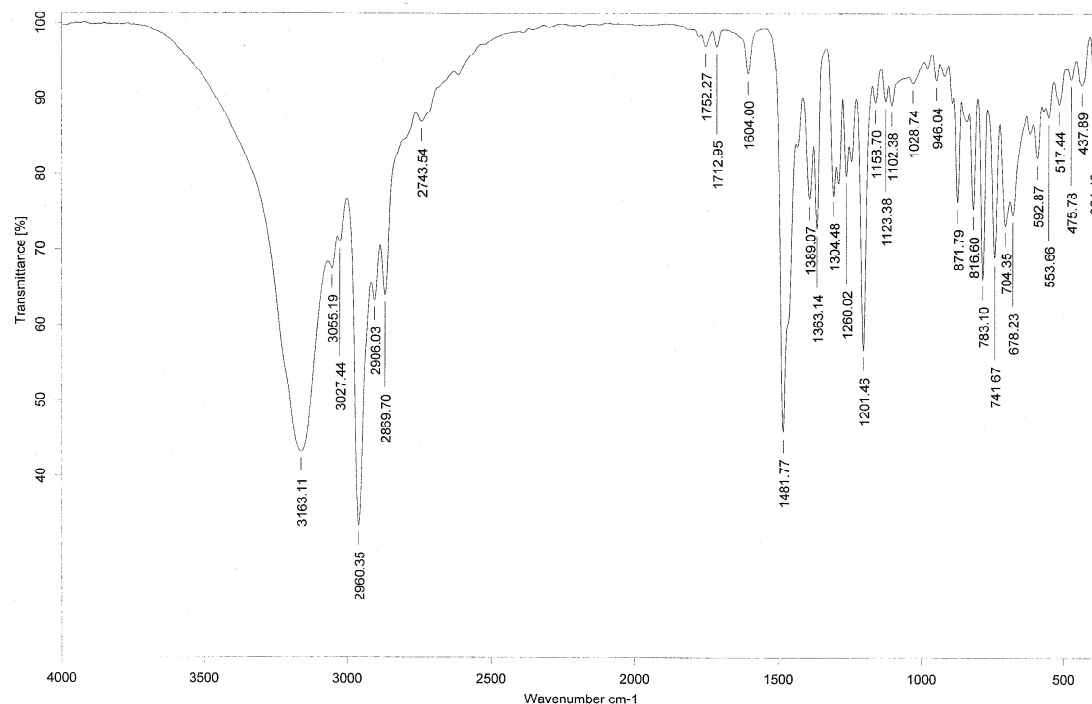
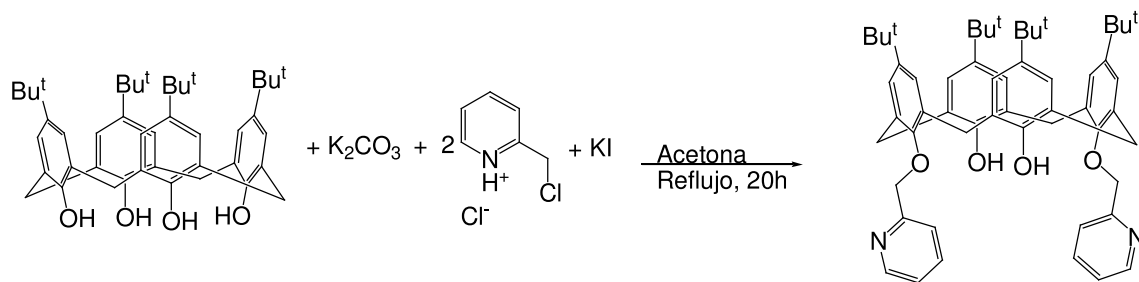


Figura 27. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante C4Py.

## 5.2 Síntesis y caracterización del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d.

La síntesis de este compuesto ha sido reportada por varios autores,<sup>38,32</sup> sin embargo el procedimiento que se siguió para su preparación fue modificado para obtener un mayor rendimiento. A una suspensión de *p-t*-butilcalix[4]areno se añade K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; posteriormente se adiciona clorhidrato de 2-(clorometil)piridina y una cantidad catalítica de KI, y la mezcla se calienta a reflujo por 20 horas (Figura 28). Después del tiempo de reacción la mezcla se filtra y se evapora todo el disolvente; se agrega metanol y el precipitado se filtra y se recrystaliza de *n*-hexano, obteniéndose un rendimiento del 77%.



**Figura 28. Síntesis del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d.**

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H (Figura 29) se comprueba la identidad del producto, que de acuerdo a las señales que corresponden a los metilenos unidos a los anillos aromáticos ( $\delta$  3.35 y 4.30  $J = 13.2$  Hz) la conformación que adopta el compuesto es de cono. En la Tabla 4 se muestran el resto de las señales y su asignación.

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.93	singulete	9 H	A, B
1.30	singulete	9 H	
3.35	doblete	2 H	C, C'
4.30	doblete	2 H	
5.19	singulete	2 H	D
6.79	singulete	2 H	Protones aromáticos (Ar)
7.08	singulete	2 H	
7.26, 7.60, 8.30, 8.61	s, m, m, m	4 H	Protones unidos a piridina (Py)

**Tabla 4. Asignación de señales de RMN <sup>1</sup>H del compuesto C4(Py)<sub>2</sub>d.**

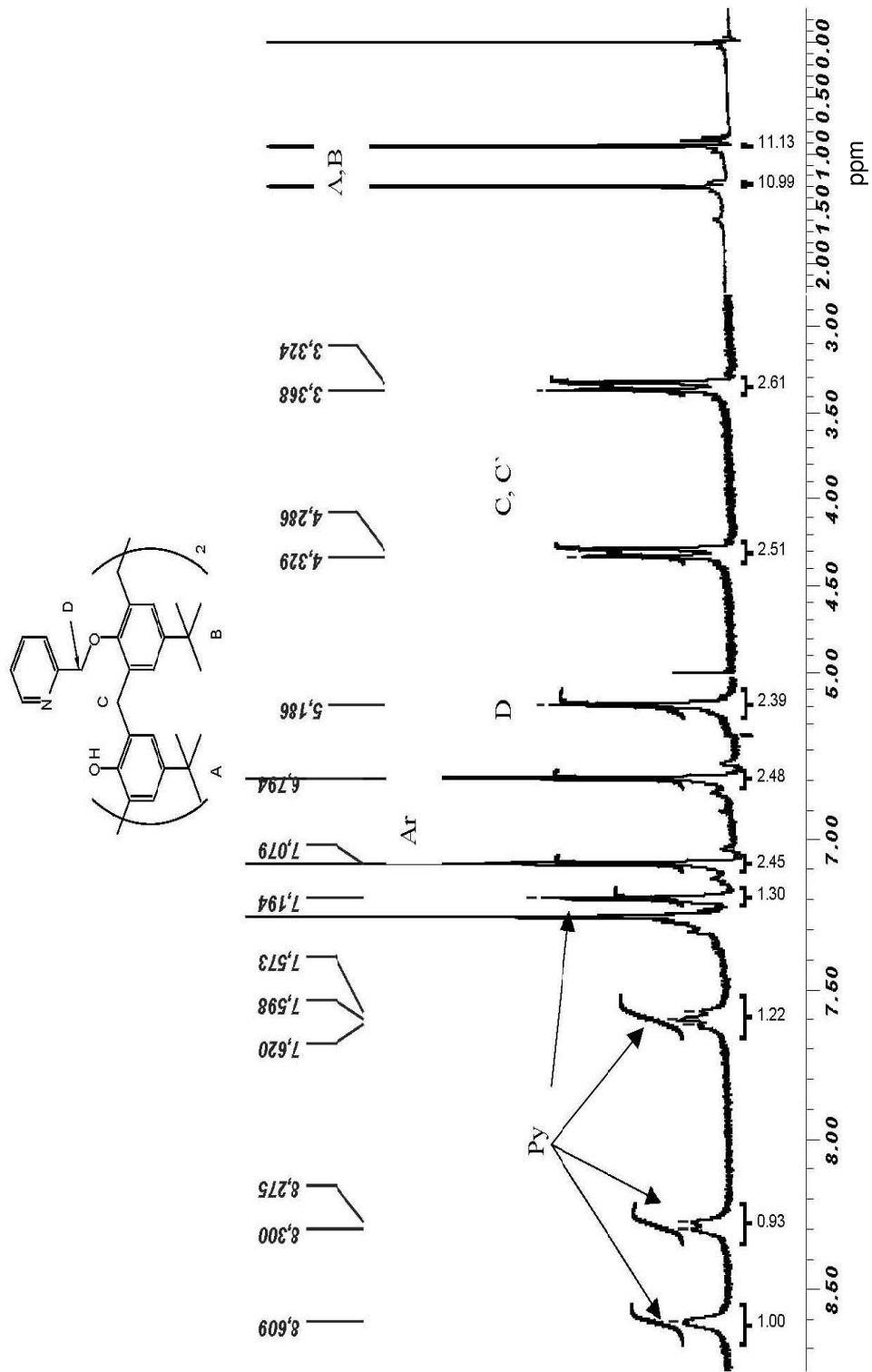


Figura 29 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante  $\text{C}_4(\text{Py})_2\text{d}$ , Ar = protones unidos a fenilo, Py = protones unidos a piridina.

También se obtuvo el espectro de IR observándose las siguientes bandas: 3455 ( $\nu$  O-H), 2959, 2867 ( $\nu$  CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>), 1757 ( $\nu$  N=C de piridina) otras bandas intensas aparecen en 1593, 1484, 1197., 1034 y 758 cm<sup>-1</sup>.

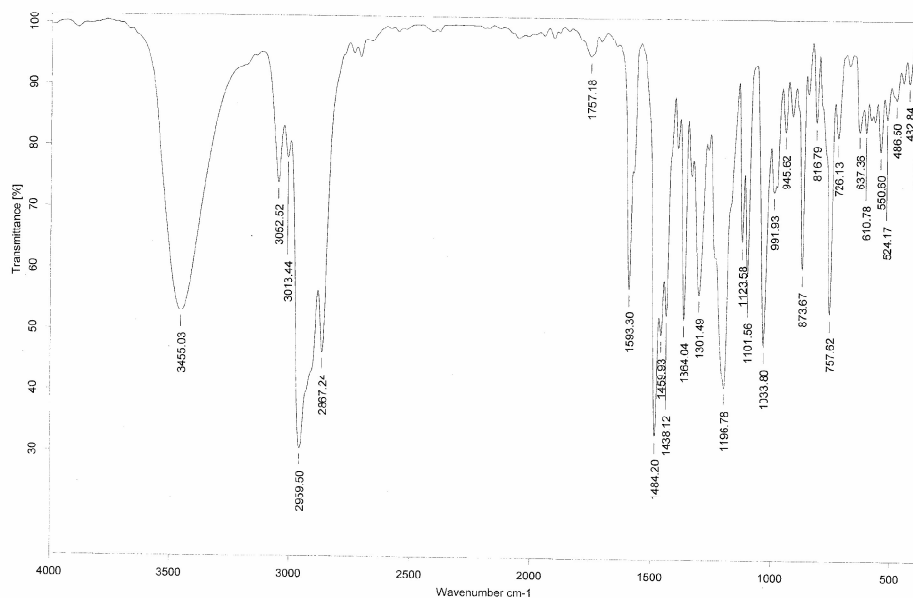


Figura 30. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante C4(Py)<sub>2</sub>.

También se logró obtener cristales adecuados para adquirir la estructura en estado sólido por medio de rayos-X, obteniendo cristales al disolver el compuesto en acetonitrilo y evaporando la solución lentamente a temperatura ambiente. En la Figura 31 se muestra la estructura obtenida, en la cual se puede comprobar que la conformación es de tipo cono. En el empaquetamiento cristalino se puede ver que las moléculas de calixarenos contiguos se acomodan de forma inversa.

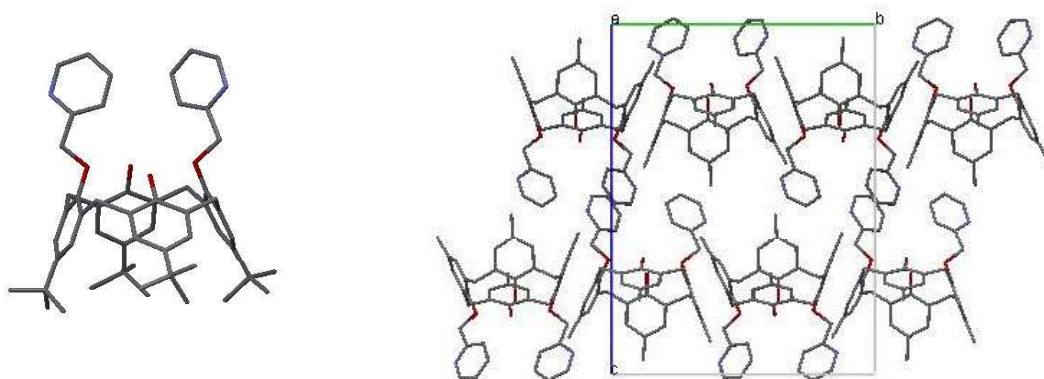


Figura 31. Izquierda: Estructura en estado sólido del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d; derecha: empaquetamiento cristalino

### 5.3 Síntesis y caracterización del ligante C4(Py)<sub>2</sub>s.

La síntesis de este compuesto se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por Pappalardo:<sup>39</sup> a una suspensión de *p-t*-butilcalix[4]areno en DMF se agrega NaH, posteriormente se agrega el clorhidrato de 2-(clorometil)piridina y se calienta a aproximadamente 70 °C por 3 horas (Figura 32). Después del tiempo de reacción, se agrega agua para precipitar los productos. El precipitado se filtra y se seca a presión reducida. Posteriormente el sólido se purificó por cromatografía en columna (eluyente hexano:acetato de etilo 4:1), y se aisló con un rendimiento del 49%. El punto de fusión del compuesto puro fue de 200-202 °C.

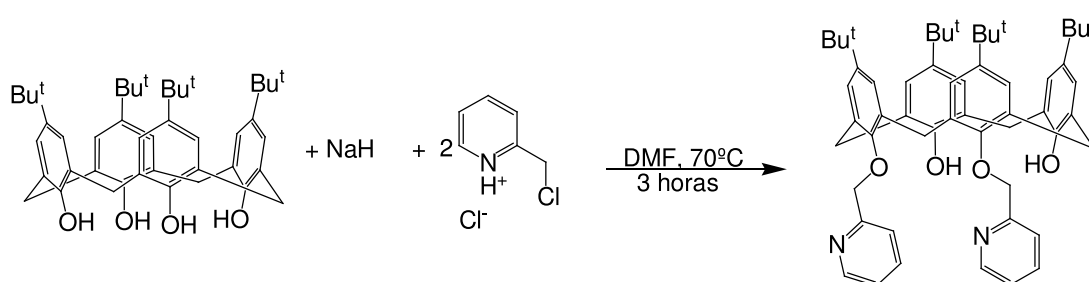


Figura 32. Síntesis del ligante C4(Py)<sub>2</sub>s.

Se obtuvo el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  (Figura 33) para comprobar la estructura, que de acuerdo con esta técnica la conformación es de cono ya que las señales esperadas para los metilenos puente que unen a los anillos aromáticos (6 dobletes lo que indica que son diastereotópicos) y en los metilenos que unen a los oxígenos fenólicos y las piridinas (2 dobletes en este caso también son diastereotópicos, esto se debe a la proximidad de ambos grupos piridilo, impidiendo la libre rotación). En la Tabla 5 se muestran la asignación de todas las señales.

$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
1.11	singulete	36 H	A, B
1.19	singulete		
3.27, 4.38	dobletes ( $J=13.2\text{Hz}$ )	4 H	C, D, E
3.34, 4.28	dobletes ( $J=13.8\text{Hz}$ )	2 H	
3.43, 4.61	dobletes ( $J=12.6\text{Hz}$ )	2 H	
4.88, 5.33	dobletes ( $J=13.2\text{Hz}$ )	4 H	F
6.91, 6.94, 6.99, 7.01	dobletes ( $J=2.4\text{ Hz}$ )	8 H	Protones aromáticos (Ar)
7.18, 7.56, 7.69, 8.56	m, td, m, m.	8 H	Protones unidos a piridina. (Py)
9.41	singulete	1 H	Protón de hidroxilo del grupo fenol (Ph-OH).

Tabla 5. Desplazamientos químicos en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$ .

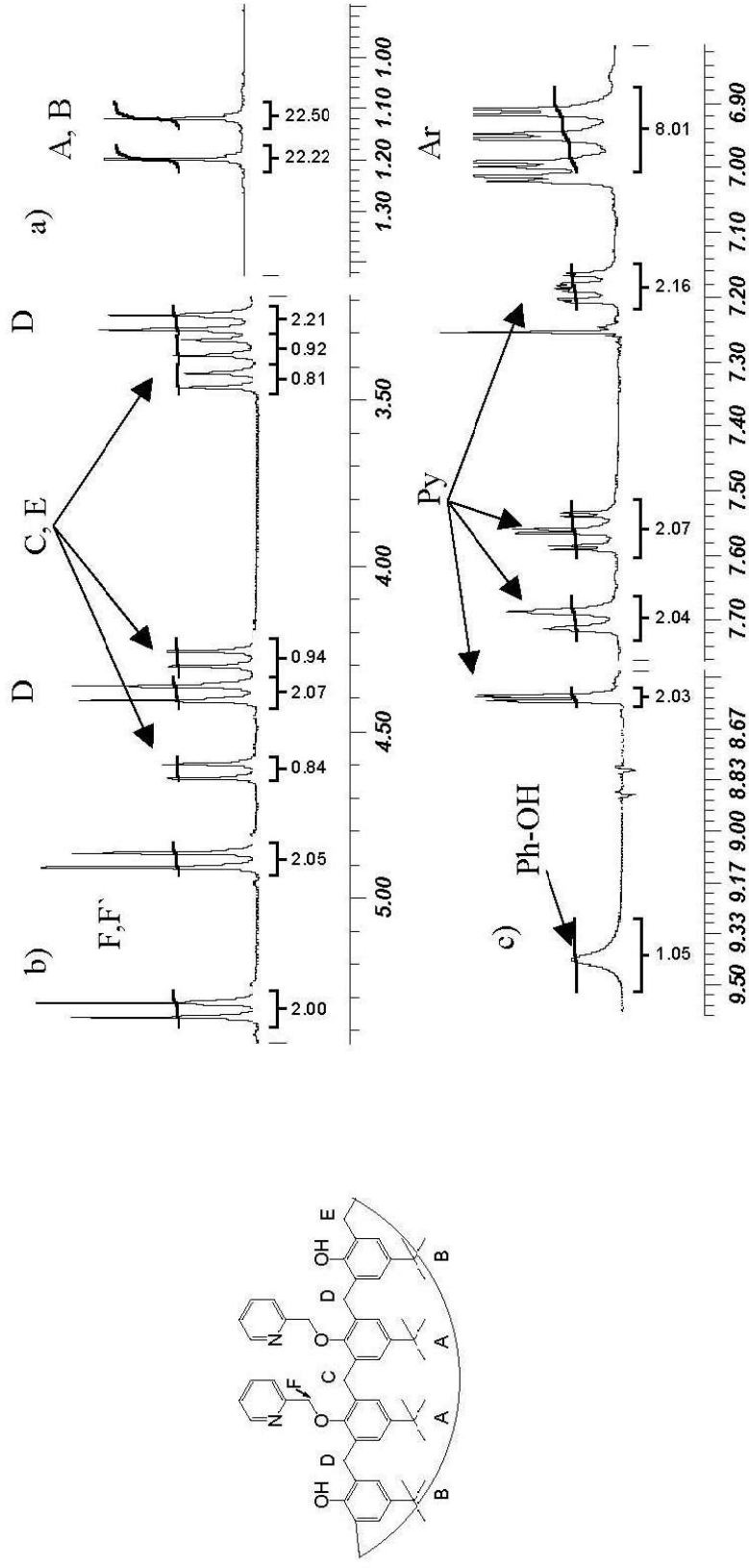


Figura 33 En la parte superior se muestra el esquema de numeración de la molécula  $C4(Py)_2s$ . En la parte inferior el espectro de RMN  $^1H$ . La sección del espectro en a) corresponde a los metilos de los grupos t-butilo. En b) corresponde a los metilenos puente entre los anillos aromáticos, mientras que la porción mostrada en c) muestra la región aromática. Ar = protones aromáticos, Py = protones unidos a piridina y Ph-OH = protones del grupo hidroxilo del fenol.

En el espectro de IR en pastilla de KBr (Figura 34) se observan las bandas: 3278 ( $\nu$  O-H), 2958, 2906 y 2868 ( $\nu$  CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>), 1752 ( $\nu$  N=C del anillo piridínico), otras bandas intensas aparecen en 1594, 1483, 1196, 755 cm<sup>-1</sup>

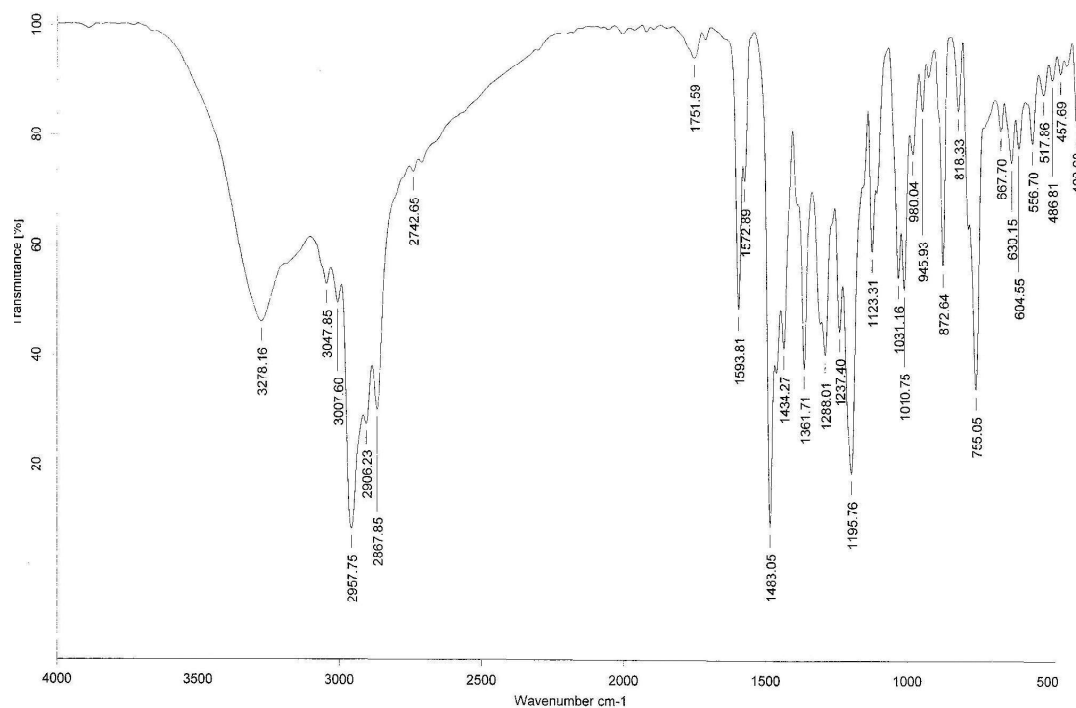


Figura 34. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante C4(Py)<sub>2</sub>s.



## 5.4 Síntesis y caracterización del ligante $C4(Py)_2^d(CO_2tBu)_2^d$

Este compuesto se obtuvo al disolver en THF seco el ligante  $C4(Py)_2^d$ , y agregar 2 equivalentes de NaH. Posteriormente se agregó el bromoacetato de *t*-butilo (Figura 35). Así la mezcla de reacción se dejó en reflujo con agitación por aproximadamente 14 horas; después de este tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla la cual se filtró. Se purificó por columna utilizando gel de sílice y como eluyente un gradiente de acetato de etilo en *n*-hexano (10% a 50 %). Así se obtuvo 21.3 % rendimiento. El punto de fusión del compuesto puro fue de 252-253 °C.

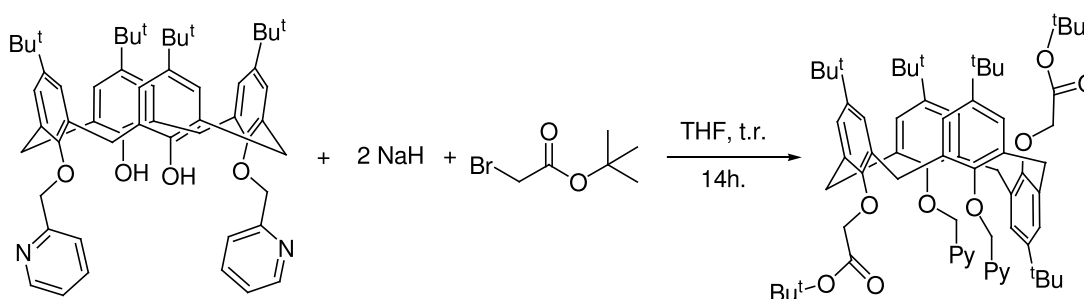


Figura 35. Síntesis del ligante  $C4(Py)_2^d(CO_2tBu)_2^d$ .

El compuesto fue caracterizado por RMN  $^1H$  utilizando como disolvente  $CDCl_3$ , el cual se presenta en la Figura 36, y los desplazamientos químicos en la Tabla 6. De acuerdo con la literatura,<sup>38a</sup> en la cual se reporta un compuesto muy parecido que en lugar de utilizar el ester terbutílico utilizaron el etílico, se sabe que la conformación del ligante es de cono parcial, debido a que por la simetría del compuesto se tienen 2 tipos de metilenos puente que por la rigidez de la molécula son diastereotópicos; éstos aparecen en 3.16, 4.43 ppm ( $J= 19$  Hz) y 3.71, 3.91 ppm ( $J= 20$  Hz). Adicionalmente el número e intensidades de las resonancias de los grupos terbutilo también nos indican esta conformación en solución de la molécula, ya que se esperan 5 tipos de estos grupos y uno de ellos con el doble de intensidad del resto en 1.04 ppm.

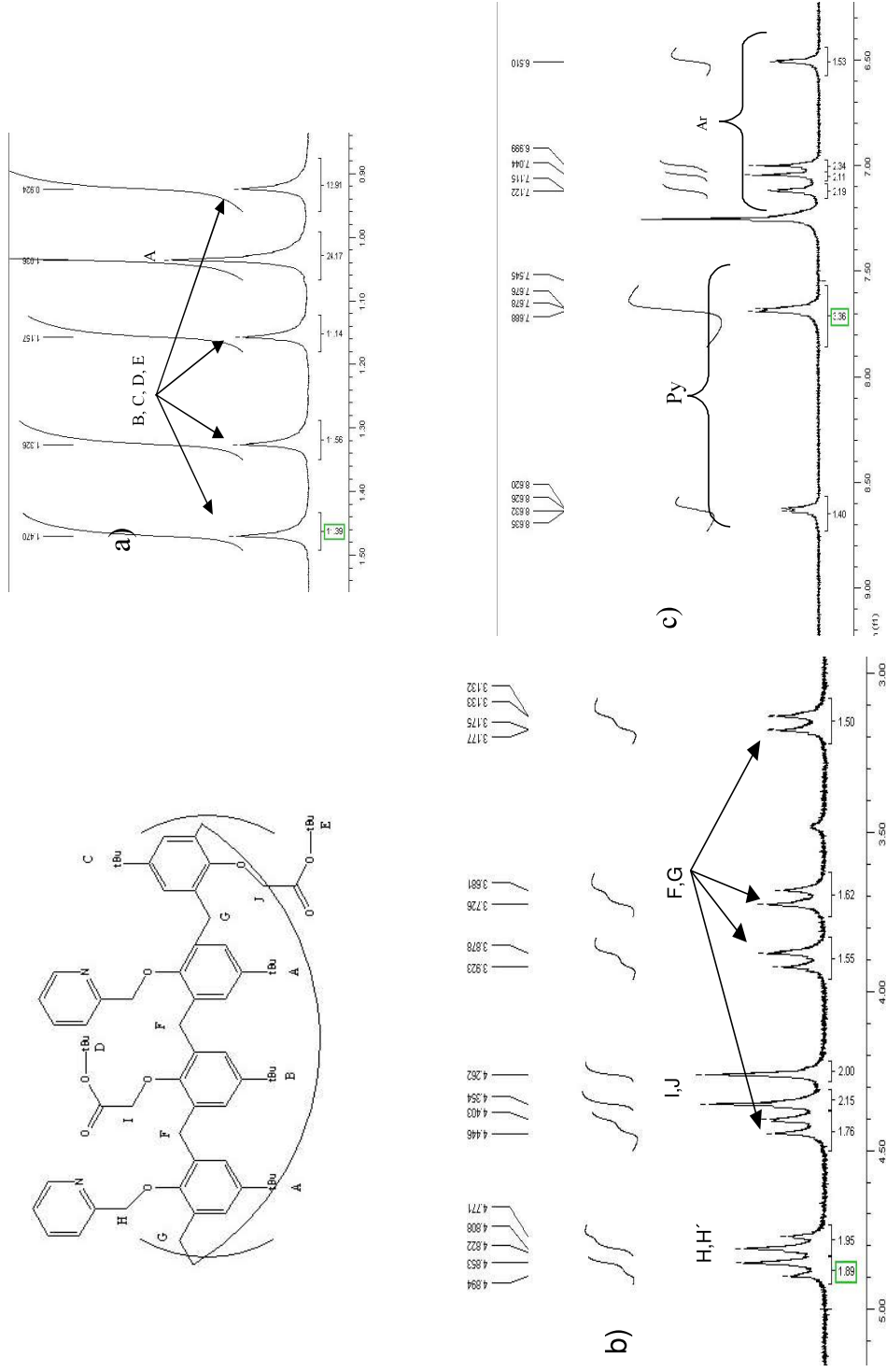


Figura 36. . Espectro de RMN  $^1\text{H}$  300 MHz del ligante  $\text{C4(Py)}_2(\text{CO}_2\text{tBu})_2^d$ . En la parte superior se muestra el esquema de numeración de la molécula. a) Región alifática b) Región de los metilenos c) Región aromática (Ar = Protones unidos a los anillos aromáticos, Py = protones del anillo piridínico).

Desplazamiento químico (ppm)	Multiplicidad	Integración	Asignación
0.93	Singulete	9	B,C,D,E.
1.16			
1.33			
1.45			
1.04	Singulete	18	A
3.16, 4.43 (J=19 Hz)	Dobletes	2	F,G
3.71, 3.91 (J=20 Hz)	Dobletes	2	
4.27	Singulete	2	I,J
4.36	Singulete	2	
4.79, 4.89 (J=17 Hz)	Dobletes	2	H
6.51	Singulete	2	Ar
7.00	Singulete	2	
7.05	Singulete	2	
7.12	Singulete	2	
7.69	Multiplete	3	Py
8.64	Multiplete	2	

**Tabla 6. Desplazamiento químico y asignación del espectro de RMN <sup>1</sup>H del ligante C4(Py)<sub>2</sub><sup>d</sup>(CO<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub><sup>d</sup>.**

También se caracterizó este ligante por medio de RMN <sup>13</sup>C utilizando como disolvente CDCl<sub>3</sub>. En la Figura 37 se muestra el espectro en donde se observa que el número de señales corresponden con la simetría del número de carbonos presentes en la molécula.

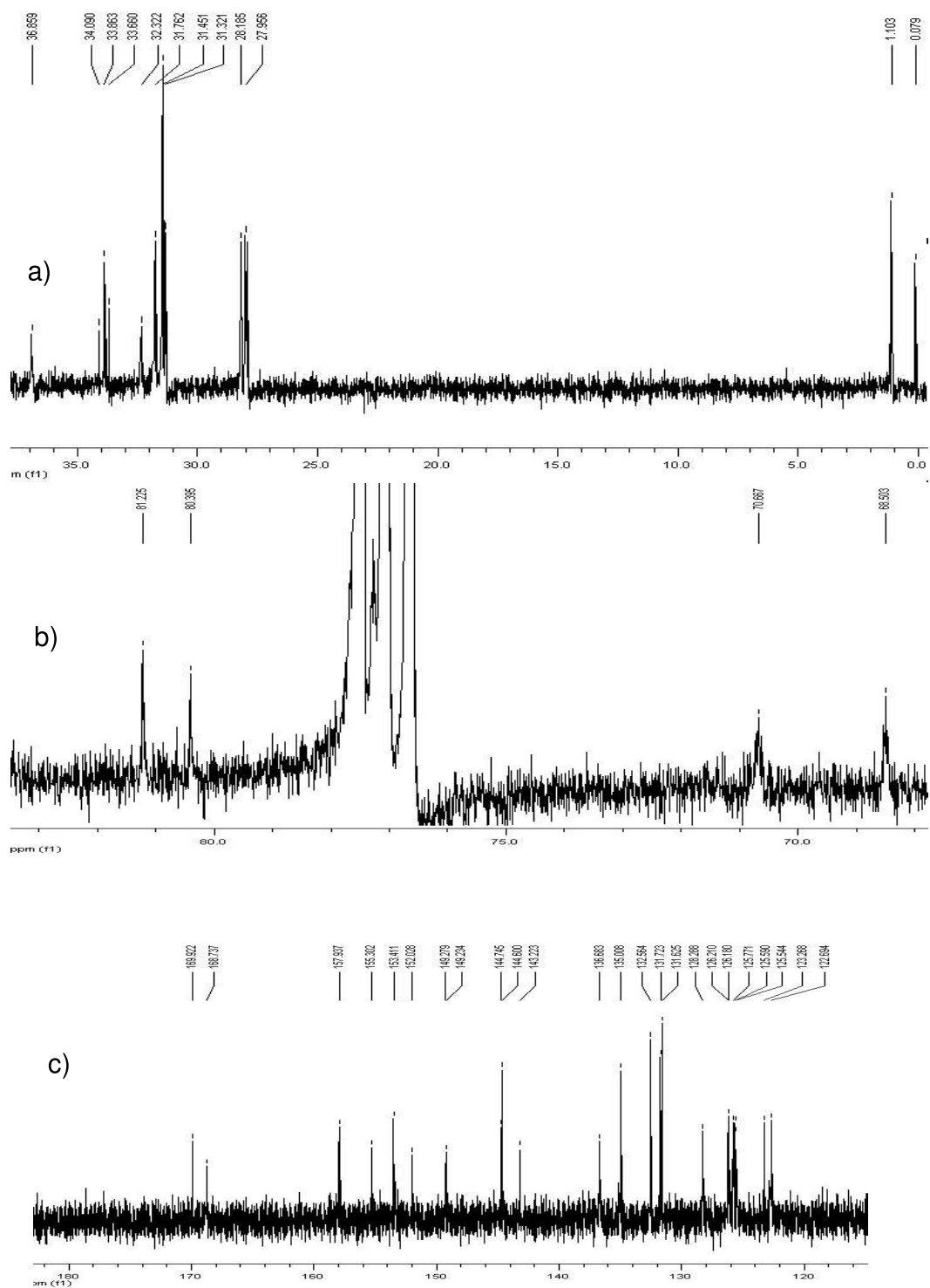


Figura 37. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  a 300MHz del ligante  $\text{C4(Py)}_2^{\text{d}}(\text{CO}_2\text{tBu})_2^{\text{d}}$ . a) Zona alifática. b) Zona de los metilenos, c) Zona aromática.

El espectro de IR muestra las bandas 2957, 2906, 2868 ( $\nu$  C-H de  $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1756 ( $\nu$  C=O), 1593 ( $\nu$  C-O), otras bandas intensas aparecen en 1477, 1154, 799  $\text{cm}^{-1}$ .

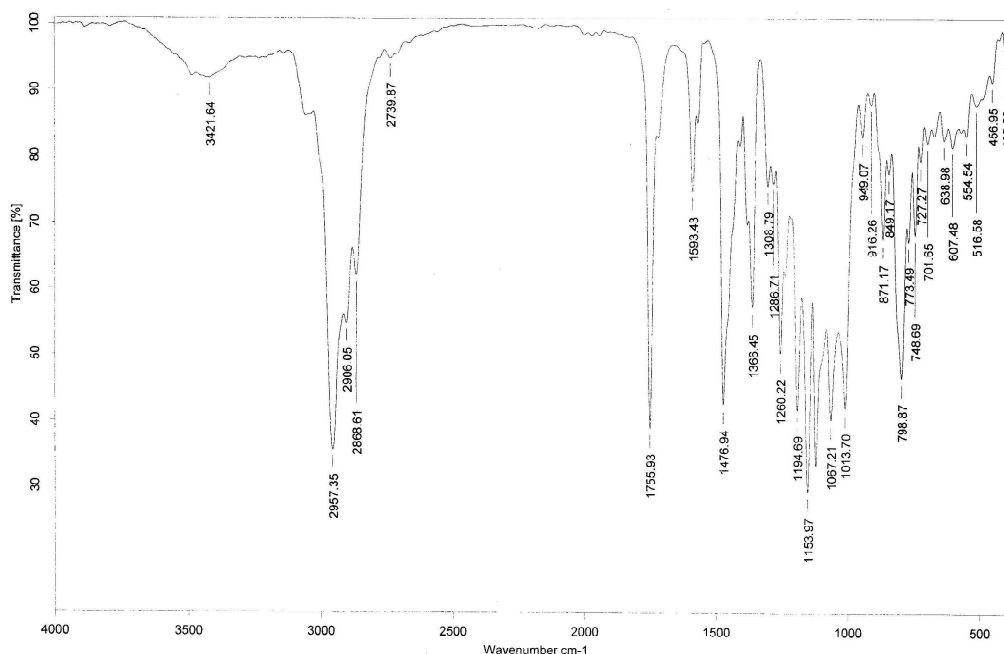
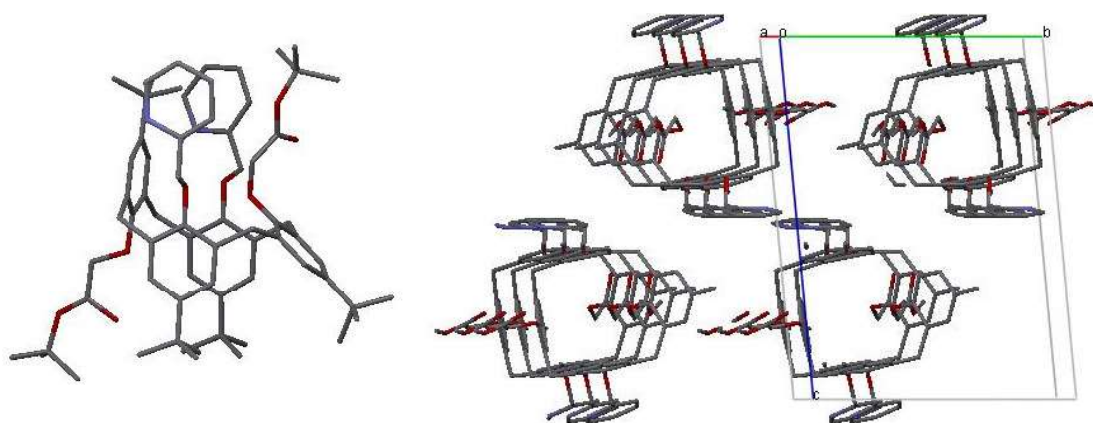


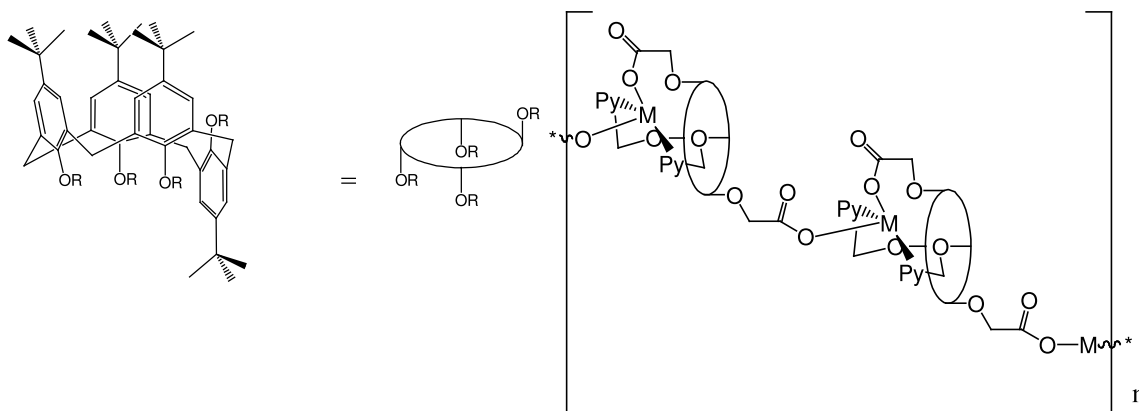
Figura 38. Espectro de IR en pastilla de KBr del ligante  $\text{C4(Py)}_2^d(\text{CO}_2\text{tBu})_2^d$ .

Después de purificar el compuesto se dejó en la mezcla de elución y se evaporó lentamente el disolvente, obteniéndose cristales adecuados para difracción de rayos-X. En la Figura 39 se muestra la estructura en donde se comprueba que la conformación es de cono parcial, además se observa en la red cristalina que se forman canales debido a las cavidades del calixareno, los cuales pueden ser ocupados formando complejos de inclusión. Por medio del programa de computación Platon<sup>40</sup> se obtuvo el volumen total accesible para disolvente el cual es de  $67.8 \text{ \AA}^3$  por celda unitaria.



**Figura 39. Izquierda: Estructura cristalina del ligante  $C4(Py)_2^d(CO_2tBu)_2^d$ . Derecha: Empaquetamiento cristalino donde puede observarse los canales formados por las cavidades. Para mayor claridad se omitieron los átomos de H.**

Este compuesto tiene un gran potencial para formar polímeros de coordinación una vez que los grupos ésteres hayan sido hidrolizados, gracias a su estructura preorganizada que en uno de los extremos se tendría un ligante pseudo-tridentado mientras que por el otro extremo uno monodentado provocando que una molécula de ligante adyacente se coordine para completar la esfera de coordinación del metal y así sucesivamente hasta formar dicho polímero (Figura 40).



**Figura 40. Posible formación de un polímero de coordinación con un derivado del ligante  $C4(Py)_2^d(CO_2tBu)_2^d$ .**

## 5.5 Síntesis y caracterización del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$

Este complejo fue sintetizado al disolver el ligante C4Py en  $\text{CHCl}_3/\text{acetonitrilo}(1:1)$  y se agregó una solución de acetato de cobre en acetonitrilo gota a gota y con agitación constante (Figura 41). Así al ir agregando la solución de la sal de cobre, la mezcla de reacción fue pasando de un color azul turquesa a un azul verdoso. La mezcla se filtró y se dejó a temperatura ambiente para evaporar disolvente. Después de 5 días se obtuvieron cristales de color azul verdoso.

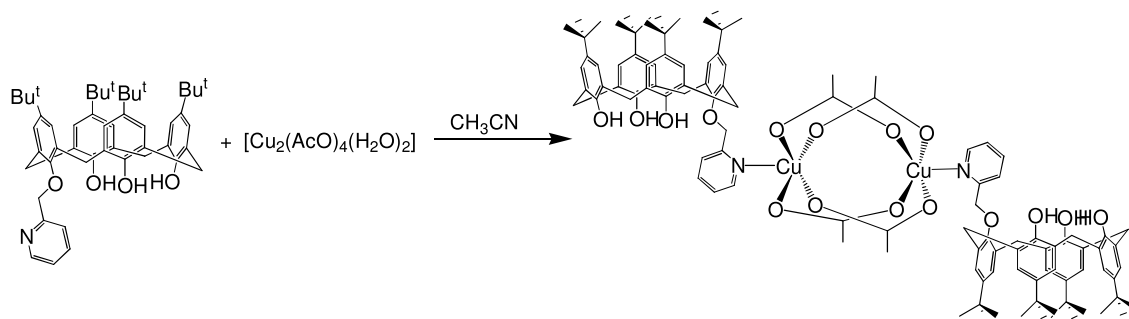
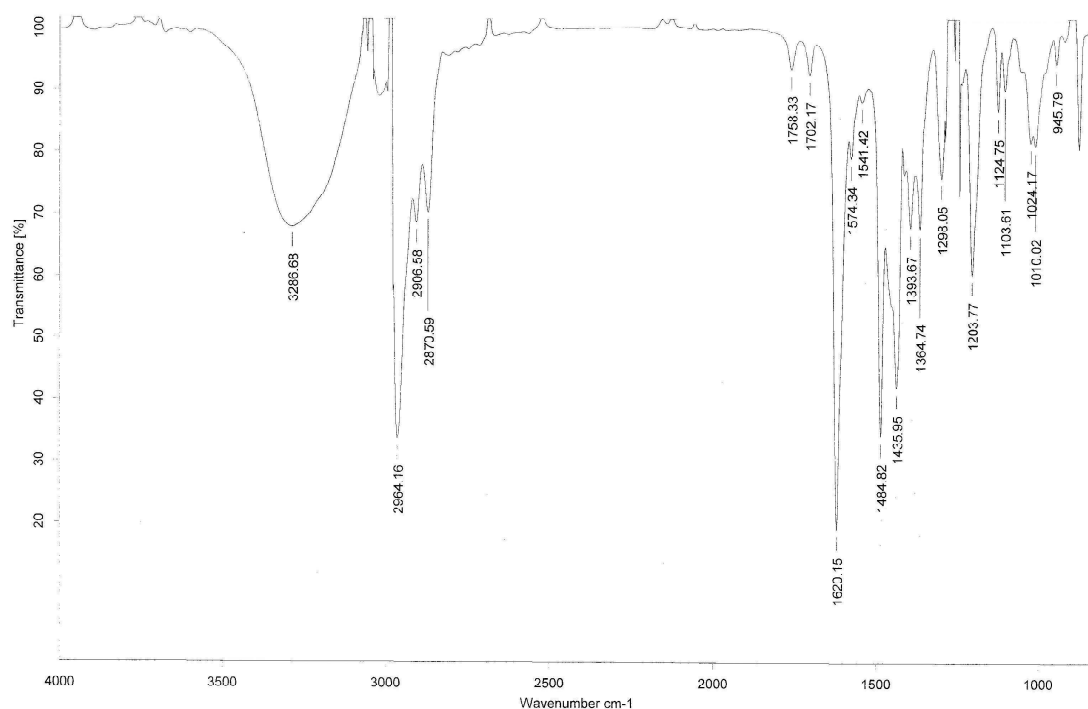


Figura 41. Síntesis del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$ .

El complejo obtenido fue caracterizado por IR en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Figura 42), donde se observan las bandas: 3287 ( $\nu$  O-H), 2946, 2907, 2871 ( $\nu$   $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1702 ( $\nu$  N=C del anillo piridínico), 1620 ( $\nu_{\text{asim}}$  C=O), 1436 ( $\nu_{\text{sim}}$  C=O), además de otras bandas intensas en 1485 y 1436  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo con la literatura se puede observar que el modo de coordinación del acetato es de tipo puente ya que la diferencia en la frecuencia de absorción de las bandas del estiramiento simétrico y asimétrico del ión carboxilato ( $\Delta=140\text{-}188$ )<sup>41,4245</sup> concuerda con este modo de coordinación, que en el caso de este compuesto es de 184  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 42. Espectro de IR del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$ .**

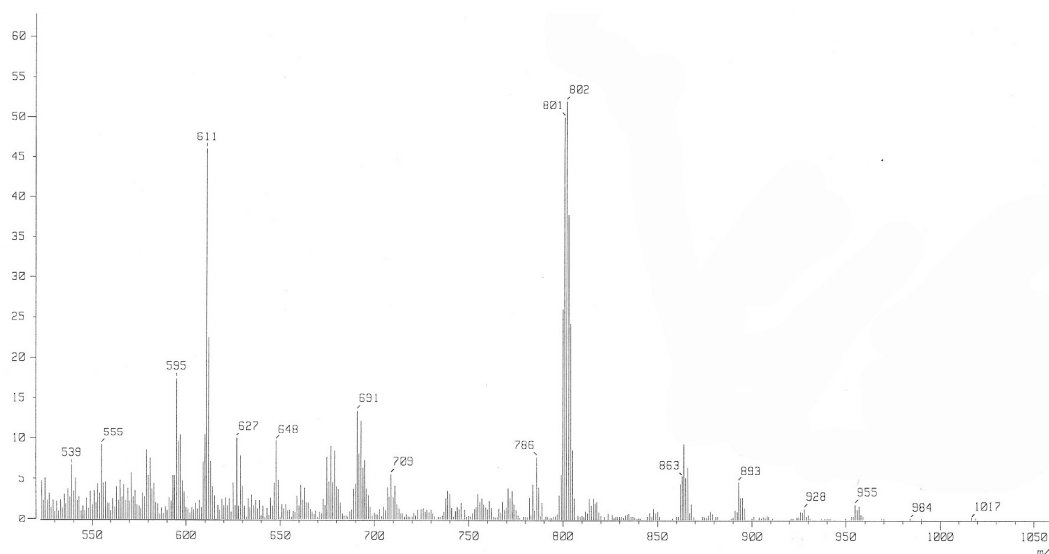
Se obtuvo también el análisis elemental del complejo, mismo que se presenta en la Tabla 7; éste concuerda con la fórmula propuesta.

Elemento	% Teorico	% Exp	% error
C	68.38	68.02	0.526
H	7.40	7.34	0.810
N	3.50	3.30	5.714

**Tabla 7. Análisis elemental calculado para  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .**

En el caso de la espectrometría de masas utilizando la técnica FAB(+) y cloroformo como matriz, (Figura 43) se observan los picos correspondientes a  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en 1017 m/z,  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{2+}$  en 984 m/z,  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})]^{3+}$  y  $[\text{Cu}(\text{C4Py})]^{4+}$  en 802 m/z.





**Figura 43. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{Py})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$**

También se obtuvo el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) en polvo a temperatura ambiente en banda X (Figura 46), observándose bandas anchas que corresponden a un estado triplete resuelto ( $S=1$ ) y simetría axial, cuyas constantes se muestran en la Tabla 8. El estado triplete surge al tener dos electrones desapareados en la molécula, esto da lugar a un estado basal que puede ser el singulete ( $S=0$ ) y en el estado excitado el triplete ( $S=1$  y  $m_s=1, 0, -1$ ), si sólo existieran interacciones electrostáticas y de intercambio las tres configuraciones del estado triplete estarían degeneradas en la ausencia de un campo magnético, pero en presencia de éste se rompe la degeneración y sólo una señal se observaría en el espectro (Figura 44a). Sin embargo la interacción magnética dipolo-dipolo entre los dos electrones desapareados rompe la degeneración de los componentes  $m_s$  de  $S=1$  aún en ausencia de un campo externo (Figura 44b), esta situación se conoce como desdoblamiento de campo cero. Así cuando se aplica un campo magnético los niveles son desdoblado por lo que dos transiciones pueden ser detectadas ( $\Delta M_s=\pm 1$ ), sin embargo es posible detectar una transición prohibida es decir cuando se rompe la regla de selección y se observa la transición  $\Delta M_s=\pm 2$ , esto sucede cuando el desdoblamiento de campo cero es pequeño comparado con la frecuencia de las microondas utilizadas. Así en

la Figura 45 se muestra el efecto que provocan los parámetros J, D y E en el espectro de RPE, así las señales correspondientes a las transiciones S=1 a S=0 no se observan cuando la constante de intercambio J es más grande que la energía de las microondas utilizadas. Por estas razones se sabe que las señales que se observan en este espectro de RPE del complejo (Figura 46) corresponden a las transiciones permitidas  $\Delta M_s = \pm 1$  mientras que las prohibidas en este caso no se observan ( $\Delta M_s = \pm 2$ ). Así la separación entre los estados S=0 y S=1 esta determinada por 2J que según la Tabla 8 es de  $842 \text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a la simulación hecha para este espectro se tiene un parámetro axial de campo cero relativamente grande ( $D=0.28 \text{ cm}^{-1}$ ) mientras que el parámetro rómbico de campo cero es  $E=0$ ; estos parámetros concuerdan con los reportados en la literatura para compuestos diméricos de tipo acetato de cobre.<sup>43</sup> Aunado a los datos anteriores y que  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ <sup>26</sup> se sabe que la geometría alrededor del átomo de cobre es de pirámide de base cuadrada. Al ir disminuyendo la temperatura se observa que las señales se definen y disminuyen de intensidad mientras que la señal correspondiente a las impurezas monoméricas (S=1/2) aumenta, a llegar a 77 K prácticamente desaparece el estado triplete, a 7 K sólo se observa la impureza monomérica. También se obtuvieron espectros a temperatura variable en vidrio de acetonitrilo en banda X, donde se observa que a mayor temperatura coexisten el estado triplete ( $g_{z1}=14.66$  y  $g_{z2}=1.41$ , T=125 K) y singulete. Al descender la temperatura las señales indicativas del estado triplete disminuyen en intensidad al igual que en estado sólido y debido a este comportamiento frente a la temperatura se puede saber que el estado basal es el singulete mientras que el estado triplete esta poblado térmicamente.<sup>44</sup>, y por lo tanto el comportamiento magnético del compuesto es antiferromagnético.

$H_{z1}$ (mT), g	$H_{z2}$ (mT), g	$H_{x,y}$ (mT), g	$g_{\parallel}$	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$ J $ ( $\text{cm}^{-1}$ )
43.54, 15.47	586.05, 1.15	465.8, 1.45	2.14	0.29	421

**Tabla 8. Parámetros obtenidos de la simulación del espectro de RPE a temperatura ambiente del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4] \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .**

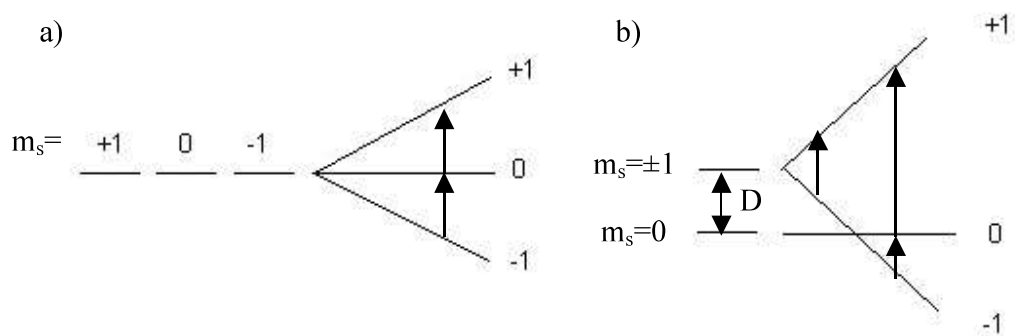


Figura 44. Efecto del desdoblamiento de campo cero en las transiciones esperadas en RPE.  
 a) Sin efecto de campo cero, b) desdoblamiento de campo cero moderado

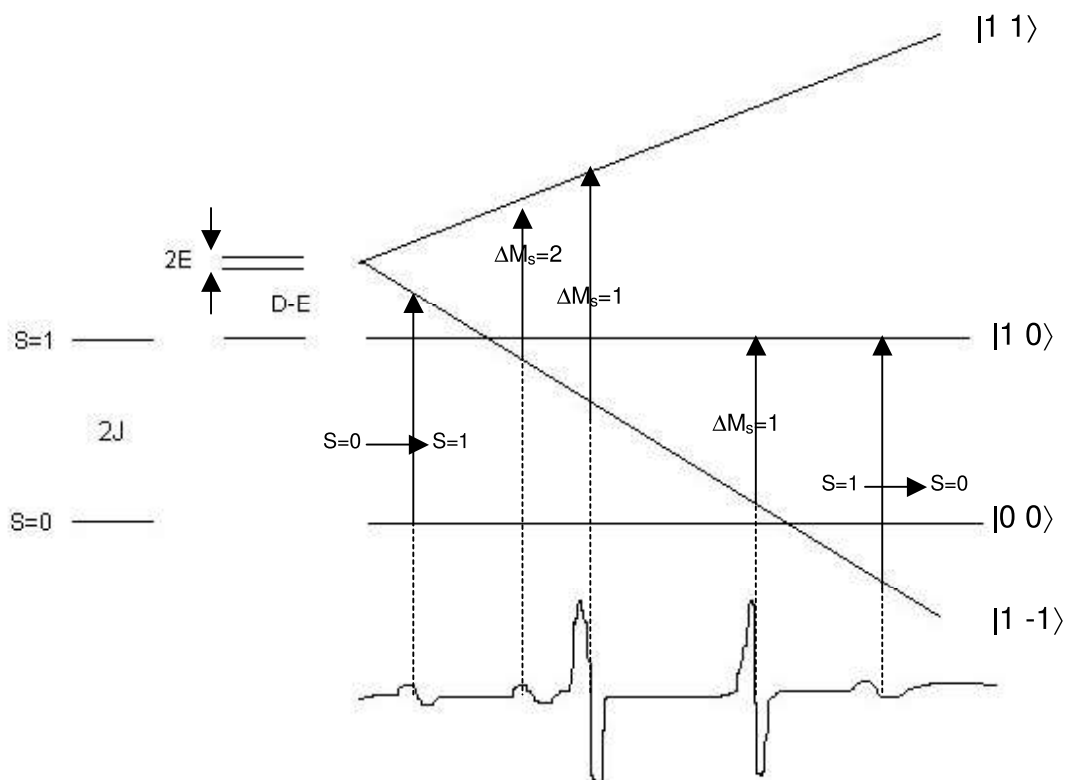


Figura 45. Influencia de la interacción de intercambio ( $J$ ) y de los efectos de campo cero ( $D$  y  $E$ ) en los niveles energéticos y en el espectro de RPE de cristal único de una molécula que tiene dos átomos de cobre (II).

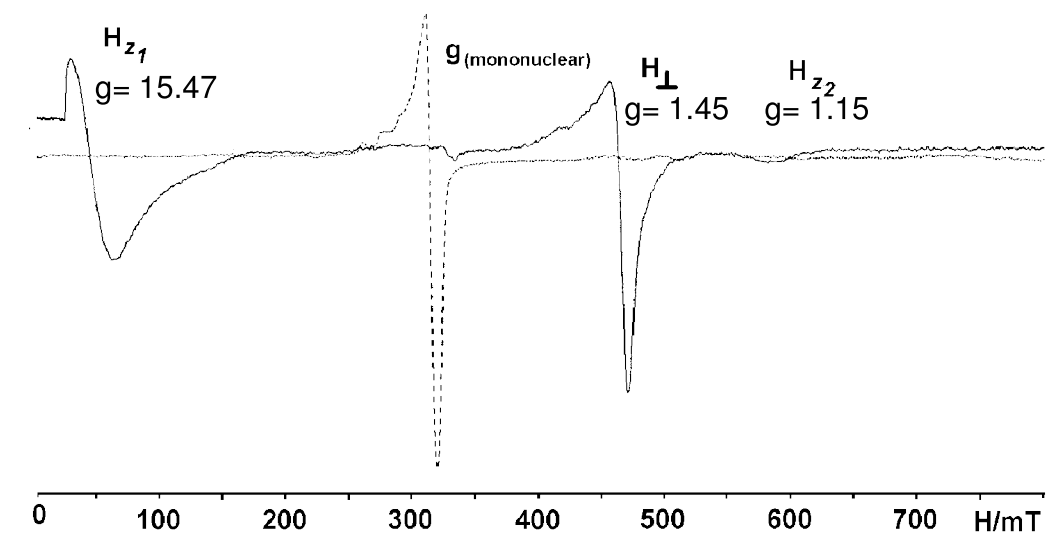


Figura 46. Línea continúa: Espectro de RPE de polvo a temperatura ambiente, Línea punteada: Espectro de RPE de polvo a 7 K.

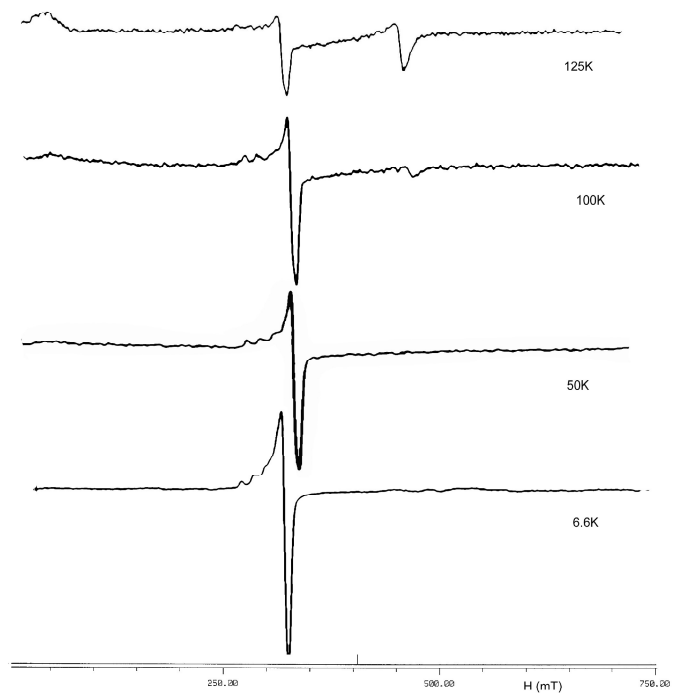


Figura 47. Espectros de RPE del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\text{AcO})_4]$  Banda X en vidrio de  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Como se menciona en la síntesis del compuesto se obtuvieron cristales adecuados para la determinación de la estructura en estado sólido por medio de difracción de rayos-X. En la Tabla 9 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados, mientras que en la Figura 48 se muestra un diagrama ORTEP de la estructura con el esquema de numeración.

De acuerdo con los datos que se encuentran en la Tabla 9, la geometría alrededor de los átomos de Cu es de pirámide de base cuadrada distorsionada, lo cual concuerda con los datos obtenidos por RPE. La base esta conformada por 4 oxígenos provenientes de los acetatos con una distancia promedio de 1.96 Å, mientras que la posición apical está ocupada por el nitrógeno piridínico del ligante el cual, como es común en los compuestos de cobre por efecto de Jahn-Teller, es relativamente largo (2.19 Å).<sup>13</sup> La distancia entre los dos cobres en este complejo (2.63 Å) es común para compuestos diméricos de acetato de cobre (2.58-2.89 Å).<sup>45</sup> También se puede observar que la molécula es centrosimétrica y que los calixarenos adoptan una conformación de cono, por lo cual esta molécula es capaz de formar complejos de inclusión; de hecho este compuesto cristaliza con una molécula de acetonitrilo en la cavidad de los calixarenos que forman el dímero.

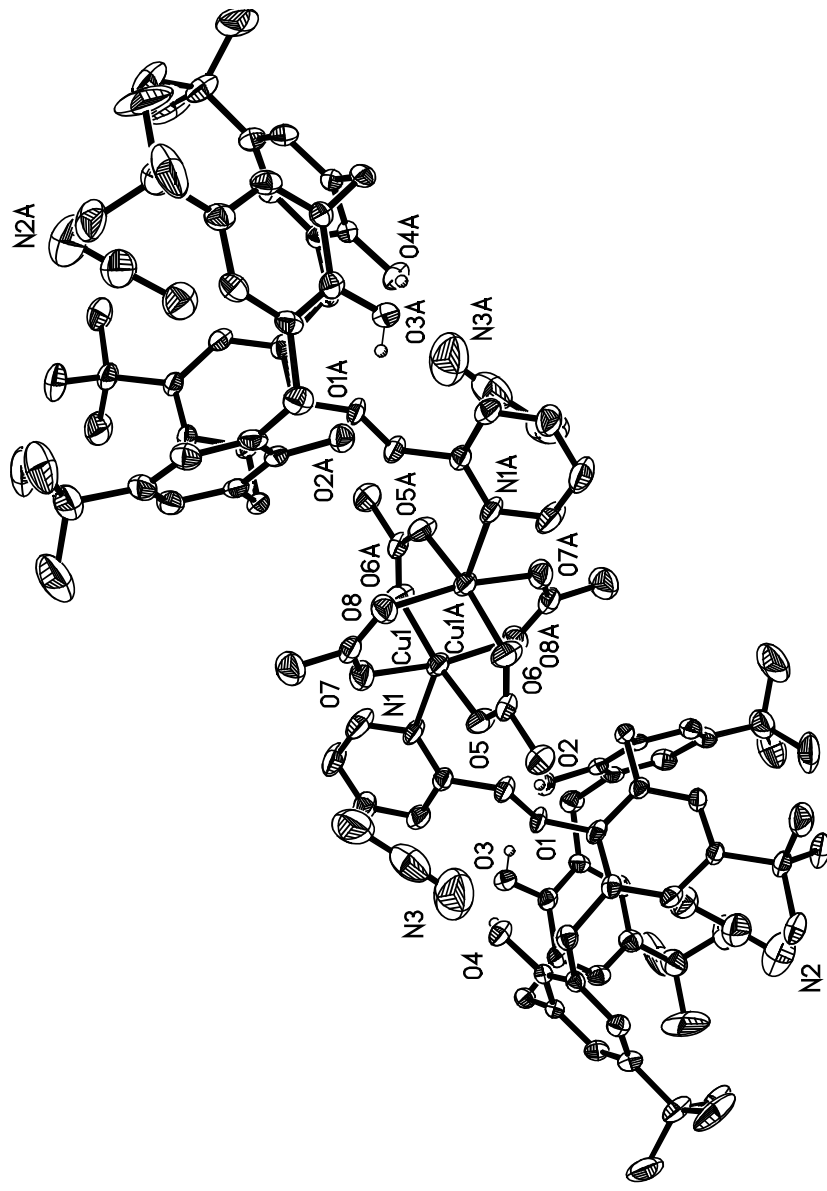
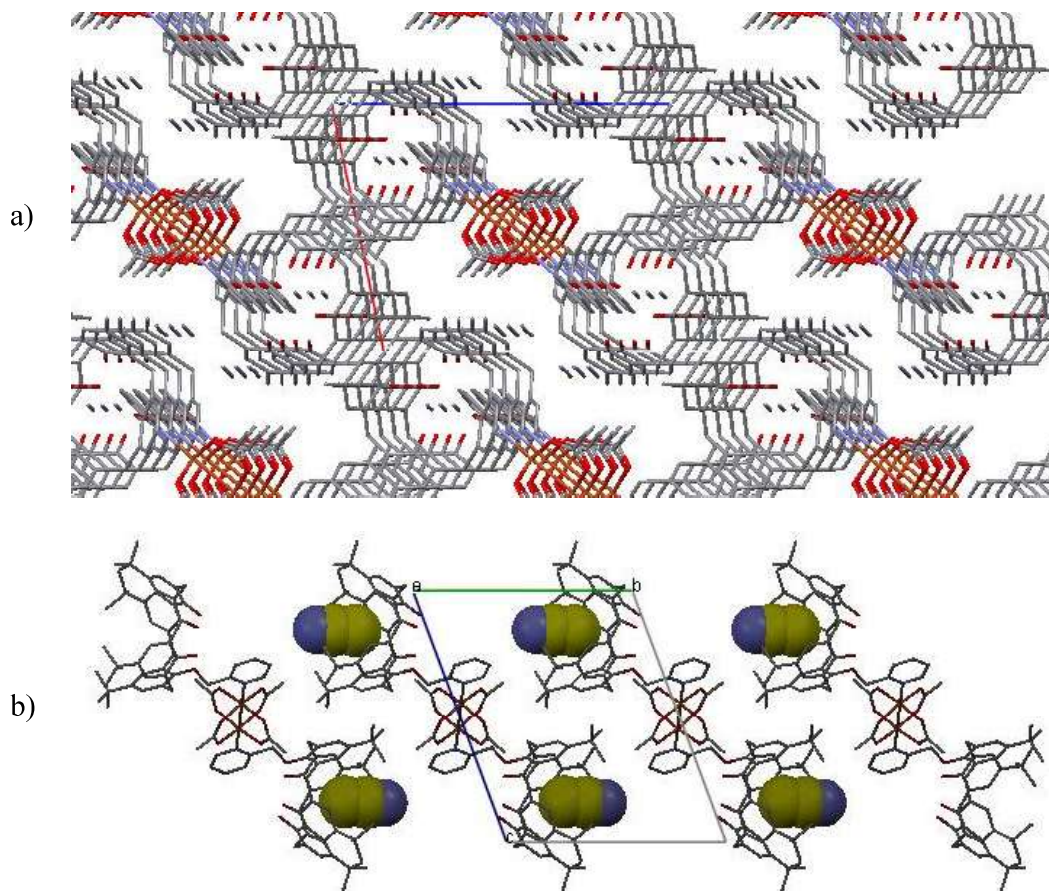


Figura 48. Esquema de numeración, diagrama ORTEP (30% de probabilidad) del dímmero  $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{Py})_2(\text{AcO})_4]$  (se eliminaron los H para mayor claridad).

Algunas distancias [Å] y ángulos de enlace [°] seleccionados			
Cu(1) O(5)	1.944(4)	O(5) Cu(1) O(7)#1	90.29(16)
Cu(1) O(7)#1	1.960(4)	O(5) Cu(1) O(6)# 1	167.85(16)
Cu(1) O(6)#1	1.963(4)	O(7)#1 Cu(1) O(6)#1	89.58(17)
Cu(1) O(8)	1.972(4)	O(5) Cu(1) O(8)	89.55(17)
Cu(1) N(1)	2.197(4)	O(7)#1 Cu(1) O(8)	167.51(16)
Cu(1) Cu(1)#1	2.6375(13)	O(6)#1 Cu(1) O(8)	87.97(17)
		O(5) Cu(1) N(1)	95.78(16)
		O(7)#1 Cu(1) N(1)	98.03(16)
		O(6)#1 Cu(1) N(1)	96.26(16)
		O(8) Cu(1) N(1)	94.42(16)
		O(5) Cu(1) Cu(1)#1	82.28(12)
		O(7)#1 Cu(1) Cu(1)#1	84.78(12)
		O(6)#1 Cu(1) Cu(1)#1	85.60(12)
		O(8) Cu(1) Cu(1)#1	82.82(12)
		N(1) Cu(1) Cu(1)#1	176.62(13)

**Tabla 9. Algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados del compuesto [Cu<sub>2</sub>(C4Py)<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub>].**

La red cristalina de este compuesto es bastante interesante ya que se forman canales gracias a las cavidades de los calixarenos (Figura 49) donde los acetonitrilos de cristalización están alojados. Debido a la presencia de un centro de simetría en la molécula, se observa que una de las cavidades del dímero corre a lo largo de una dirección mientras que la otra cavidad que conforma al compuesto corre en dirección contraria (Figura 49).



**Figura 49. a) Se muestran los canales formados a lo largo del eje b por la cavidad de los calixarenos en donde se encuentran moléculas de acetonitrilo alojadas. b) se muestra los canales que corren en direcciones opuestas. Moléculas de acetonitrilo en verde.**

Este compuesto tiene un gran potencial para formar redes de inclusión ya que puede ser considerado como un koilato por que cumple con las condiciones de tener, al menos, dos cavidades a  $180^\circ$ . En este caso, a diferencia de los propuestos por Hosseini,<sup>4,5</sup> estos koilatos tienen un “escalón”, que permitiría formar nuevos tipos de redes moleculares tipo escalera con el conector adecuado, el cual puede ser una molécula neutra que sea capaz de interactuar con la cavidad principalmente por fuerzas de Van der Waals (Figura 50).



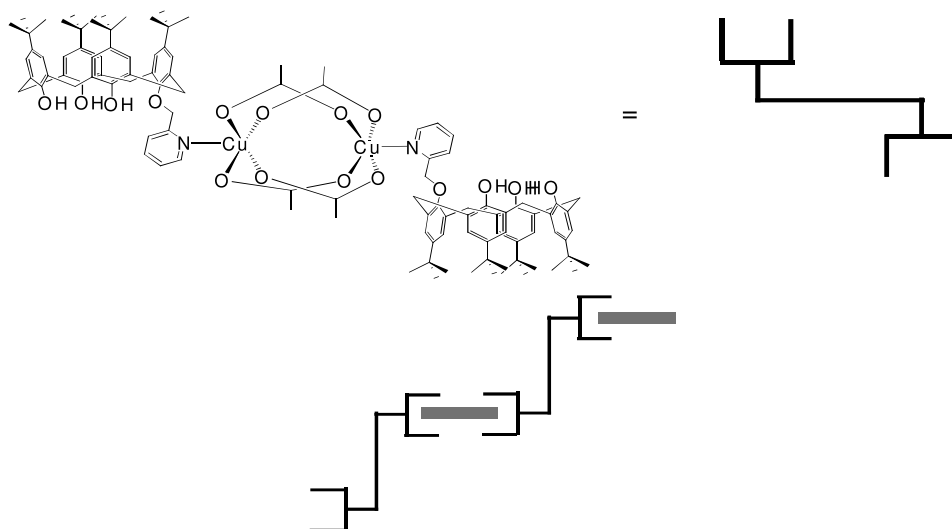


Figura 50. Posible formación de una red de inclusión del koilato  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$ .

Para determinar la estabilidad del complejo dinuclear, se obtuvo la constante de formación mediante titulaciones espectrofotométricas al disolver el ligante en acetonitrilo con concentración conocida y agregar una solución titulante de acetato de cobre disuelta en el mismo disolvente. El procedimiento se repitió para 3 concentraciones diferentes y posteriormente se analizaron los datos con el programa HYPERQUAD,<sup>46</sup> para obtener un valor de  $\text{Log } \beta_{\text{Cu}_2\text{L}_2} = 11.57$  (desviación estándar: 0.074;  $\chi^2 = 11.6$  confiabilidad del 95%). Como punto de comparación, en la literatura<sup>20</sup> se reporta una constante de formación para un ligante muy parecido, ya que se encuentra dieterificado en posiciones distales con 4-metilpiridil (Ver sección 1.2.1) que forma un compuesto dinuclear de cobre con  $\text{Log } \beta_{\text{Cu}_2\text{L}} = 7.92$ .

## 5.6 Síntesis y caracterización del compuesto $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-OAc})_4\}_n$ .

El polímero de coordinación se obtuvo al disolver en acetonitrilo el ligante  $\text{C4(Py)}_2\text{d}$  y agregarle gota a gota y con agitación constante una solución de acetato de cobre en el mismo disolvente (Figura 45). Al ir agregando la sal de cobre a la solución del ligante se observaba que el color cambia de azul turquesa hasta tomar un color verdoso al final de la adición. Después de unos minutos se observa la aparición de un precipitado verde, el cual se filtra y se lava con hexano. Se obtiene un rendimiento del 91 %.

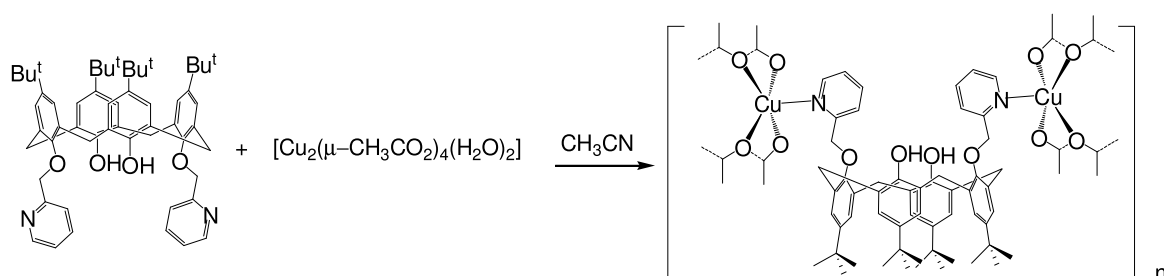


Figura 51 Síntesis del compuesto  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-OAc})_4\}_n$

El producto fue caracterizado por IR en pastilla de KBr (Figura 52), donde se observan las bandas 3410 ( $\nu$  O-H), 2959, 2908, 2869 ( $\nu$   $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1717 ( $\nu$   $\text{N}=\text{C}$  del anillo piridínico), 1625 ( $\nu_{\text{asim}}$   $\text{C}=\text{O}$ ), 1434 ( $\nu_{\text{sim}}$   $\text{C}=\text{O}$ ); otras bandas significativas aparecen en 1199, 1028 y 683  $\text{cm}^{-1}$ . En este caso también se observa que la diferencia en la posición de las bandas pertenecientes al estiramiento asimétrico y simétrico del carbonilo (191  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponde con un modo de coordinación de tipo puente.

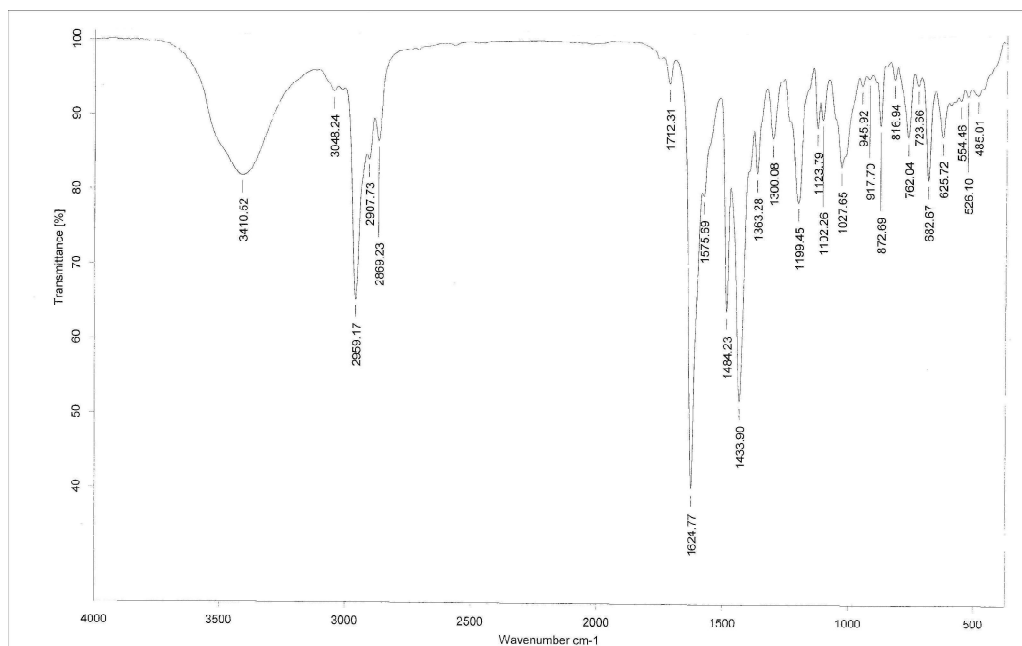


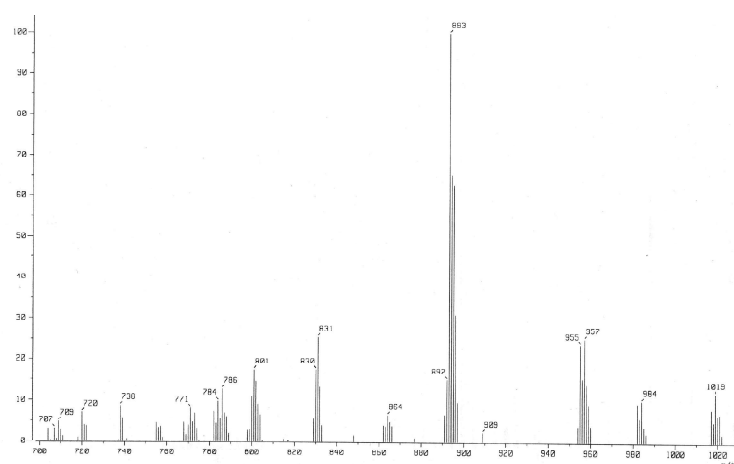
Figura 52. Espectro de IR del compuesto  $\{Cu_2[\mu-C4(Py)_2d](\mu-AcO)_4\}_n$ .

El análisis elemental del compuesto se presenta en la Tabla 10, el cuál corresponde con una estructura polimérica donde los acetatos funcionan como puente entre los dos iones cobre(II) y cada uno de ellos se encuentra coordinado a un nitrógeno del anillo piridínico en la posición axial, formando así una cadena polimérica.

Elemento	% Teórico	% Exp	% error
C	64.36	63.51	1.338
H	6.58	6.85	3.941
N	2.35	2.34	0.427

Tabla 10. Análisis elemental calculado para el monómero  $\{Cu_2[\mu-C4(Py)_2d](\mu-AcO)_4\}$ .

En el caso de la espectrometría de masas esta se obtuvo utilizando como matriz  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la técnica utilizada fue FAB(+). En este espectro se observa las señales correspondientes a los fragmentos  $[\text{Cu}_2(\text{C4}(\text{Py})_2\text{d})(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^{3+}$  en 1019 m/z,  $[\text{Cu}_2(\text{C4}(\text{Py})_2\text{d})]^{4+}$  en 957 m/z y  $[\text{Cu}(\text{C4}(\text{Py})_2\text{d})]^{2+}$  en 893 m/z (Figura 53). Esto demuestra que al menos bajo las condiciones de la cámara de ionización la formación del polímero es reversible.



**Figura 53. Espectro de masas del compuesto  $[\text{Cu}_2[\mu\text{-C4}(\text{Py})_2\text{d}](\mu\text{-AcO})_4]_n$ .**

El espectro de RPE en polvo en banda X y a temperatura ambiente (Figura 54) de este compuesto muestra un estado triplete bien resuelto cuyas constantes se muestran en la Tabla 11 al igual que en el caso del compuesto dimérico  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$  los parámetros son los esperados para compuestos diméricos de tipo acetato, además también al disminuir la temperatura se observa que las señales correspondientes al estado triplete disminuyen de intensidad, al llegar a 7 K éstas desaparecen, pero aun así existe señales con constantes  $A_{\parallel}=14.33$ ,  $g_{\parallel}=2.34$  y  $g_{\perp}=2.07$  (Figura 54), que se debe a impurezas monoméricas. La señal que se observa en campo medio (164.05 mT) en esta temperatura se debe a la transición prohibida  $\Delta M_s=\pm 2$  que indica un acoplamiento débil entre los iones cobre<sup>47</sup>. Debido a que este compuesto es muy poco soluble en casi todos

los disolventes a excepción de THF, lo cual también comprueba su estructura polimérica, los espectros de RPE fueron obtenidos en este disolvente. En la Figura 55 se muestran los espectros a varias temperaturas, en los cuales se puede observar que a temperaturas altas el estado triplete, que corresponde a las resonancias en  $g_{z1}=13.70$  y  $g_{z2}=1.44$  ( $T=293$  K) coexiste con el estado singulete. Al ir disminuyendo la temperatura se observa el mismo fenómeno que con el dímero, el estado triplete desaparece, indicando esto un comportamiento antiferromagnético. Estos valores nos indican que el compuesto tiene una geometría axial ya que al igual que el dímero  $g_{||} > g_{\perp}$ , es decir la geometría alrededor del ion cobre es de tipo pirámide de base cuadrada.

$H_{z1}$ (mT), g	$H_{z2}$ (mT), g	$H_{x,y}$ (mT), g	$g_{  }$	$D(\text{cm}^{-1})$	$ J $ ( $\text{cm}^{-1}$ )
49.48, 13.65	588.71, 1.15	464.17, 1.45	2.11	0.28	426

Tabla 11. Parámetros obtenidos de la simulación del espectro de RPE a temperatura ambiente del complejo  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-AcO})_4\}_n$

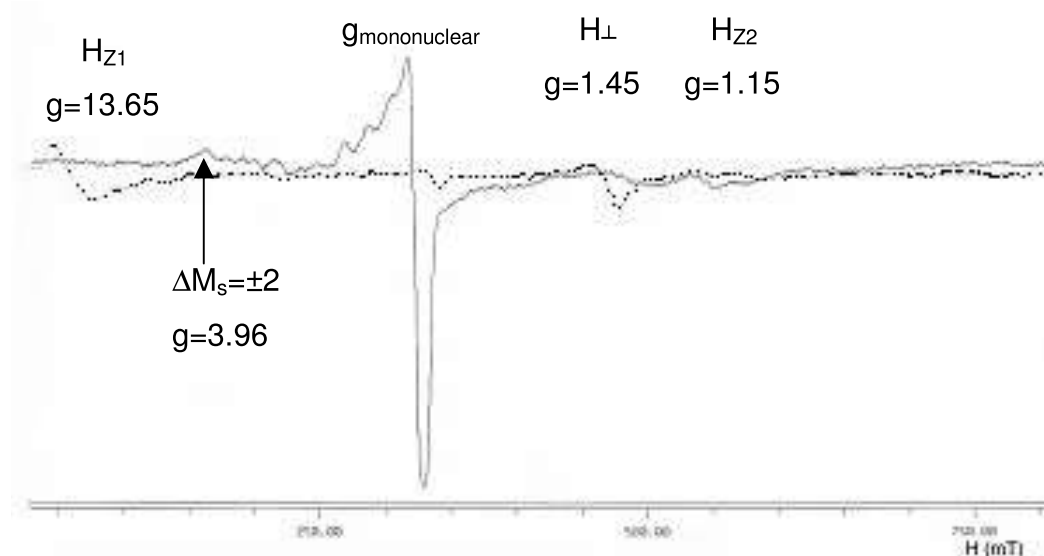
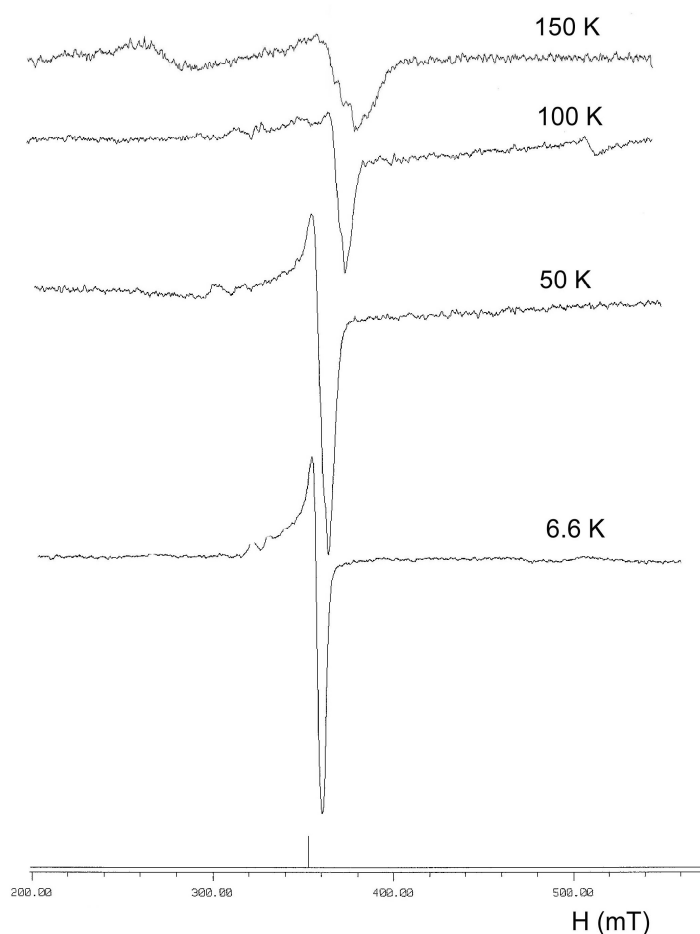


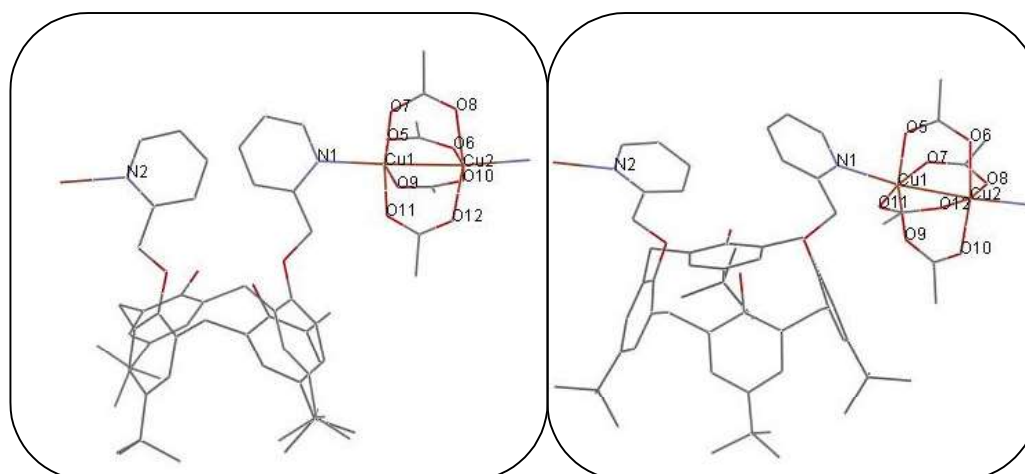
Figura 54. Línea punteada: Espectro de RPE banda X de polvo a temperatura ambiente. Línea continúa: Espectro de RPE banda X en polvo a 7 K.



**Figura 55. Espectros de RPE a Temperatura variable, banda X, del compuesto  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-AcO})_4\}_n$ .**

Se lograron obtener buenos cristales para determinar la estructura por medio de rayos-X, al evaporar lentamente y a temperatura ambiente una solución del compuesto en THF/*n*-hexano 1:1. En la Figura 56 se muestra el esquema de numeración de la unidad asimétrica adquirida a temperatura ambiente y en la Tabla 12 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados. En esta estructura se comprueba la naturaleza polimérica del compuesto en donde cada átomo de cobre con una geometría de pirámide de base cuadrada se encuentra unido a cuatro oxígenos provenientes del acetato formando la base de

la pirámide con una distancia promedio de 1.96 Å, los cuales funcionan como ligantes puente con otro átomo de cobre; la posición apical se encuentra ocupada por el nitrógeno proveniente de una de las piridinas del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d con una distancia de enlace de 2.25 Å, el cual actúa como puente con otra unidad dimérica de acetato de cobre. La distancia entre los cobres es de 2.66 Å, la cual es común en compuestos diméricos de acetato. En esta estructura se puede observar que no existe ninguna molécula de disolvente dentro de la cavidad de los calixarenos sino sólo moléculas de solvatación (THF) que estabilizan la red cristalina (Figura 57). Al igual que en la estructura del dímero se observan canales formados por las cavidades del calixareno (Figura 58), los cuales tienen un volumen potencial total para moléculas de disolvente de 482.5 Å<sup>3</sup>, lo cual se comprobó al obtener la estructura cristalina por medio de rayos-X a 173 K (Figura 59). En la Figura 56 se muestra el esquema de numeración de la unidad asimétrica mientras que en la Tabla 13 se presentan algunos valores de distancias y ángulos de enlace seleccionados. En esta estructura la distancia de enlace promedio entre los átomos de oxígeno y el cobre es de 1.97 Å y la distancia Cu-N<sub>Py</sub> es de 2.27 Å, comparando estos valores con los de la estructura adquirida a temperatura ambiente, no hay ningún cambio significativo en la estructura del dímero de cobre.



**Figura 56. Izquierda: Esquema de numeración del complejo [Cu<sub>2</sub>(μ-C4(Py)<sub>2</sub>d)(μ -AcO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> adquirida a 294 K. Derecha: Esquema de numeración del complejo [Cu<sub>2</sub>(μ-C4(Py)<sub>2</sub>d)(μ -AcO)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> adquirida a 173 K.**

Algunas distancias [Å] y ángulos de enlace [°] seleccionados			
Cu1 O11	1.93(6)	O11 Cu1 O7	170.8(3)
Cu1 O7	1.94(6)	O11 Cu1 O9	90.9(3)
Cu1 O9	1.98(6)	O7 Cu1 O9	89.4(3)
Cu1 O5	1.98(7)	O11 Cu1 O5	89.3(3)
Cu1 N1	2.25(7)	O7 Cu1 O5	87.8(3)
Cu1 Cu2	2.66(16)	O9 Cu1 O5	163.2(3)
		O11 Cu1 N	198.2(3)
		O7 Cu1 N1	90.9(3)
		O9 Cu1 N1	96.8(3)
		O5 Cu1 N1	99.9(3)
		O6 Cu2 O10	170.5(3)
		O6 Cu2 O12	89.5(3)
		O10 Cu2 O12	90.6(3)
		O6 Cu2 O8	87.4(3)
		O10 Cu2 O8	89.6(3)
		O12 Cu2 O8	162.5(3)
		O6 Cu2 N2	96.9(3)
		O10 Cu2 N2	92.2(3)
		O12 Cu2 N2	104.2(3)
		O8 Cu2 N2	93.3(3)

Tabla 12. Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C}_4(\text{Py})_2\text{d})(\mu\text{-AcO})_4]_n$  a 294 K



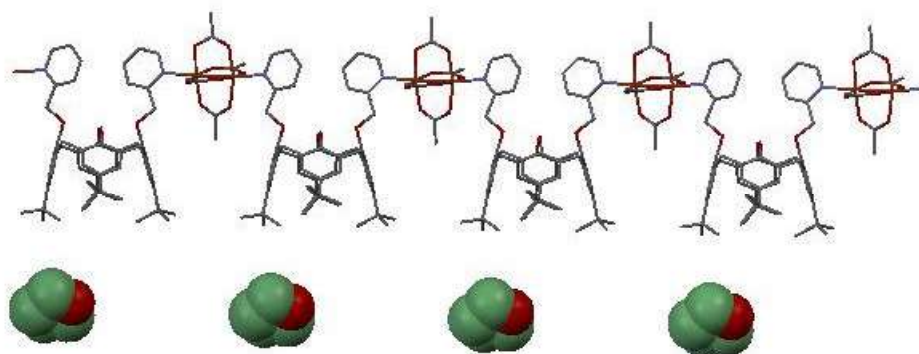


Figura 57. Estructura cristalina del polímero de coordinación  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d})(\mu\text{-AcO})_4]_n$  adquirida a temperatura ambiente con moléculas de THF en color verde. Se eliminaron los átomos de H para mayor claridad.

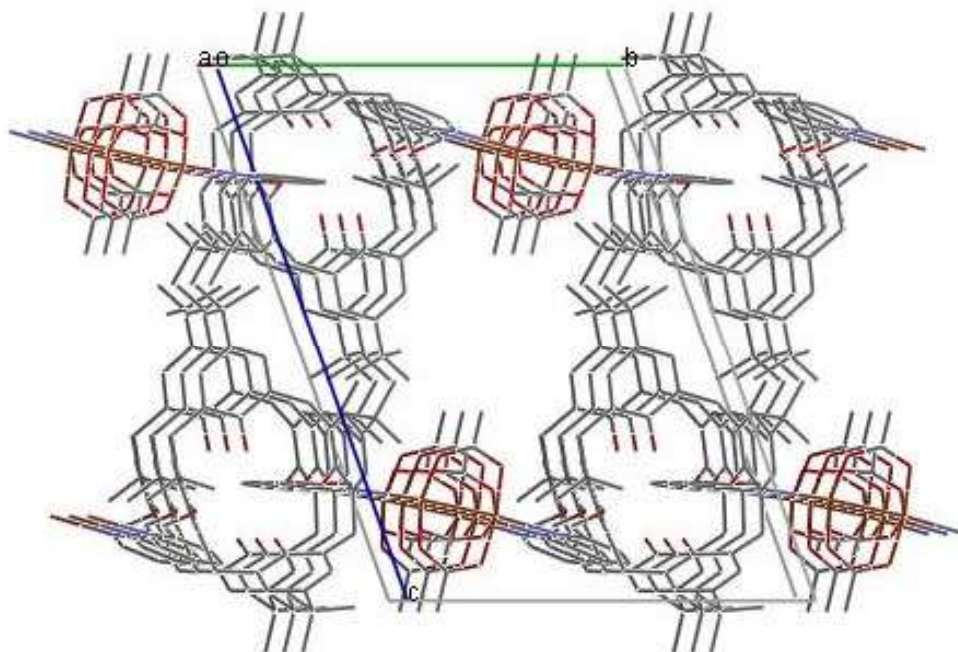
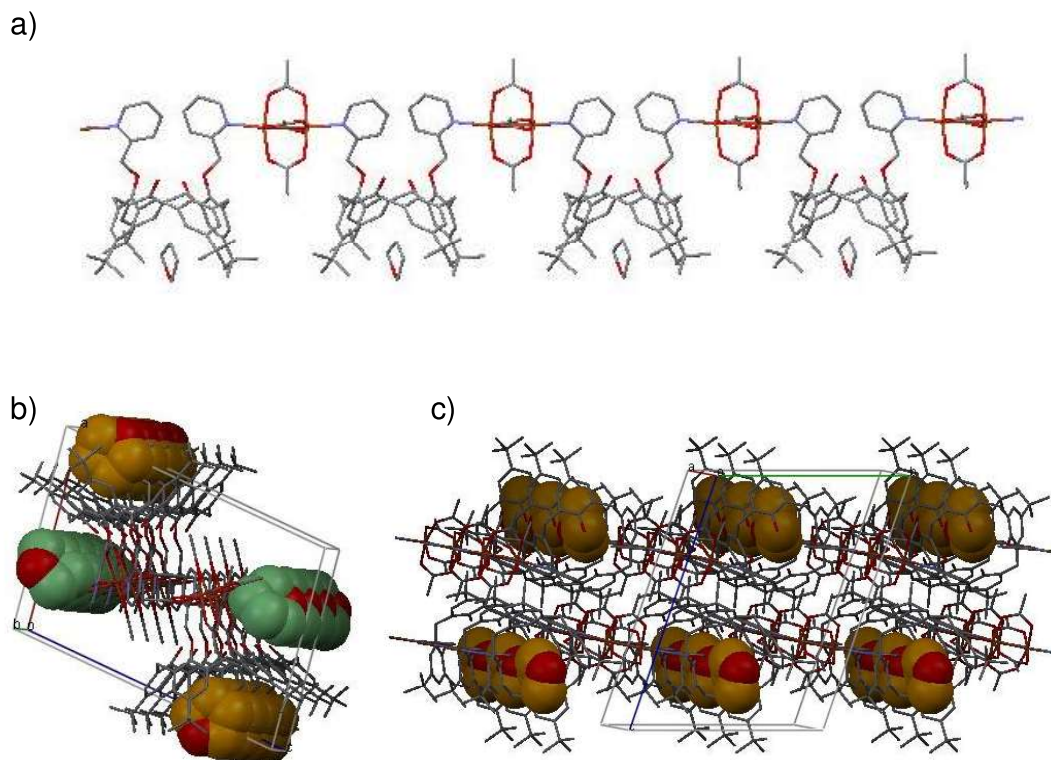


Figura 58. Canales formados por las cavidades de los calixarenos que conforman el polímero de coordinación en la estructura adquirida a temperatura ambiente. Se eliminaron los átomos de H para mayor claridad.

Algunas distancias [Å] y ángulos de enlace [°] seleccionados			
Cu1 O11	1.950(2)	O11 Cu1 O7	169.13(9)
Cu1 O7	1.957(2)	O11 Cu1 O9	90.47(10)
Cu1 O9	1.975(2)	O7 Cu1 O9	90.29(10)
Cu1 O5	1.986(2)	O11 Cu1 O5	87.99(10)
Cu1 N1	2.267(2)	O7 Cu1 O5	88.29(10)
Cu1 Cu2	2.6470(9)	O9 Cu1 O5	163.95(9)
		O11 Cu1 N1	97.38(9)
		O7 Cu1 N1	92.96(9)
		O9 Cu1 N1	103.82(9)
		O5 Cu1 N1	92.21(9)
		O10 Cu2 O6	169.78(8)
		O10 Cu2 O12	90.02(10)
		O6 Cu2 O12	88.68(10)
		O10 Cu2 O8	90.18(9)
		O6 Cu2 O8	88.39(10)
		O12 Cu2 O8	164.62(8)
		O10 Cu2 N2	99.59(8)
		O6 Cu2 N2	90.62(8)
		O12 Cu2 N2	98.38(9)
		O8 Cu2 N2	96.74(8)

Tabla 13. Datos cristalográficos del compuesto  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d})(\mu\text{-AcO})_4]_n$  a 173 K



**Figura 59. a) Estructura cristalina del polímero de coordinación adquirida a 173 K donde se observan moléculas de THF en las cavidades de los calixarenos. b) En color amarillo moléculas de THF dentro de la cavidad y en verde fuera de la cavidad. c) Vista a lo largo del eje b donde se observan los canales ocupados por moléculas de THF.**

## 5.7 Síntesis y caracterización del compuesto $\{\text{Cu}_2[\text{C4(Py)}_2\text{s}]_2(\mu\text{-AcO})_4\}$

Este compuesto fue sintetizado al disolver el ligante  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$  en acetonitrilo/ $\text{CHCl}_3$ ; por otra parte se disolvió el acetato de cobre en este mismo disolvente, así se agregó gota a gota y con agitación constante la solución del ligante a la de la sal de cobre, observándose que el color de la solución se oscurecía conforme se adicionaba el cobre hasta al final de la adición la coloración era verde (Figura 60). Para aislar este compuesto se evaporó todo el disolvente con calentamiento hasta obtener un polvo cristalino verde, el cual fue lavado con agua y hexano hirviendo.

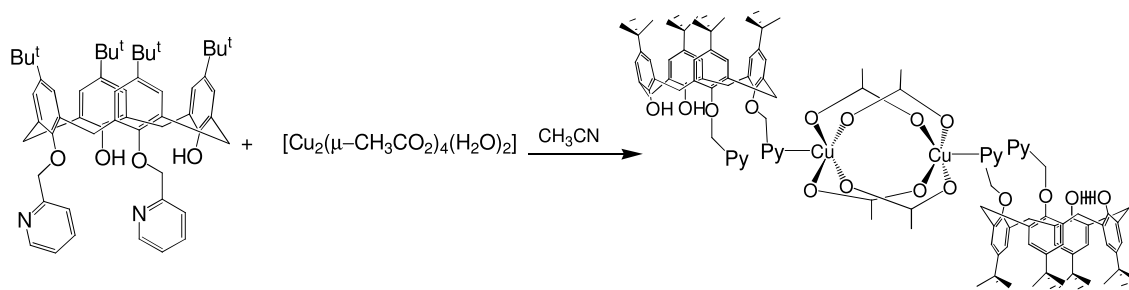
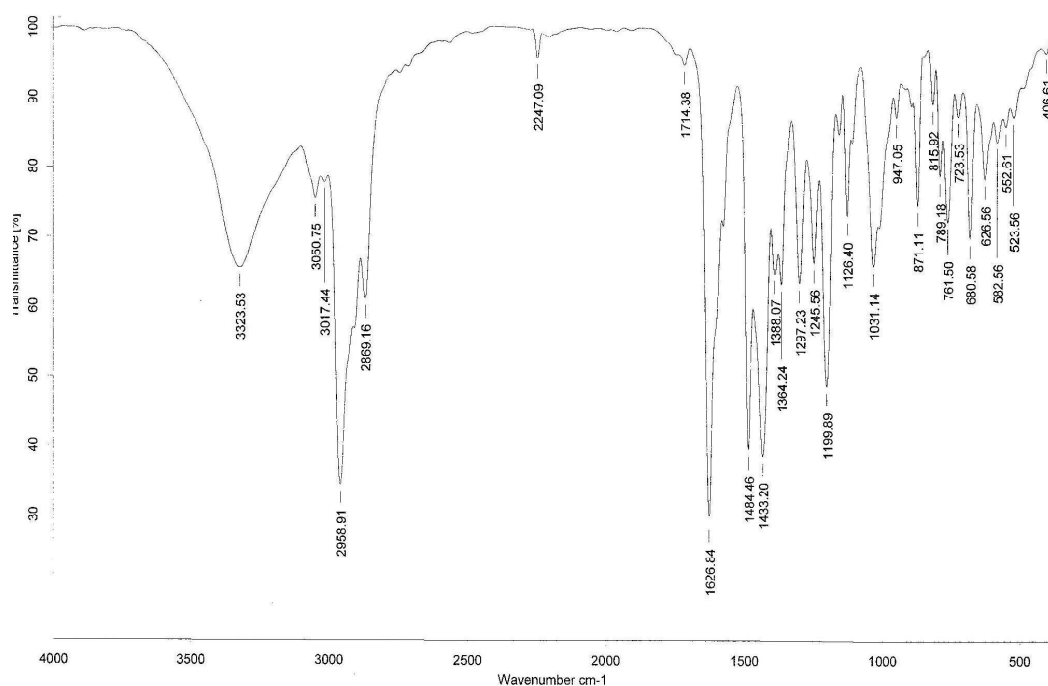


Figura 60. Síntesis del compuesto  $\{\text{Cu}_2[\text{C4(Py)}_2\text{s}]_2(\mu\text{-AcO})_4\}$

Se obtuvo el espectro de IR en pastilla de KBr observándose las señales en 3323 ( $\nu$  O-H), 2959, 2869 ( $\nu$   $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1714 ( $\text{N}=\text{C}$  del anillo piridínico), 1627 ( $\nu_{\text{asim}}$   $\text{C}=\text{O}$ ), 1433 ( $\nu_{\text{sim}}$   $\text{C}=\text{O}$ ); otras bandas intensas aparecen en 1200 y 1031  $\text{cm}^{-1}$ . De acuerdo con la diferencia entre las bandas correspondientes al estiramiento simétrico y asimétrico de los carboxilatos ( $194 \text{ cm}^{-1}$ ) puede decirse que el modo de coordinación de éstos es de tipo puente, y que sólo existe un tipo de estos iones, es decir todos son equivalentes por simetría, lo cual concuerda con la estructura propuesta.



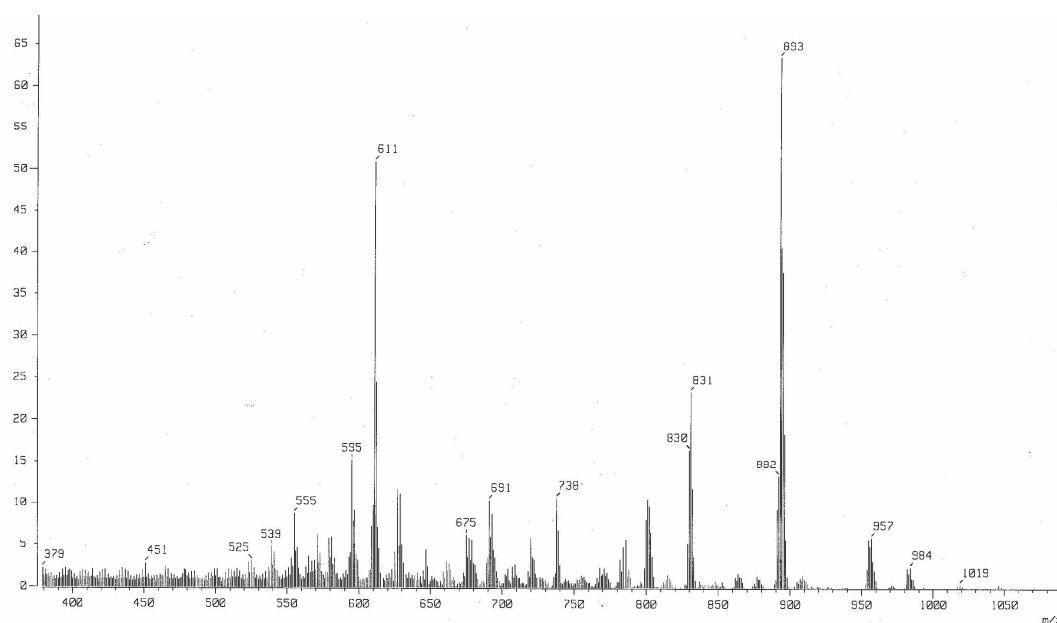
**Figura 61. Espectro de IR del compuesto  $\{Cu_2[C4(Py)_2s]_2(\mu-AcO)_4\}$**

El análisis elemental se presenta en la Tabla 14, el cual corresponde con la estructura propuesta.

Elemento	% Teórico	% Exp	% error
C	70.96	70.68	0.394
H	7.20	7.28	1.111
N	3.66	3.66	0.000

**Tabla 14. Análisis elemental calculado para  $\{Cu_2[C4(Py)_2s]_2(\mu-AcO)_4\} \cdot 2.5CH_3CN$**

La espectrometría de masas se obtuvo utilizando la técnica de FAB(+), utilizando como matriz  $CHCl_3$ , donde se pueden detectar los fragmentos  $[Cu_2(C4(Py)_2s)(CH_3CO_2)]^{3+}$  en 1019 m/z,  $[Cu_2(C4(Py)_2s)]^{4+}$  en 957 m/z y  $[Cu(C4(Py)_2s)]^{2+}$  en 893 m/z.



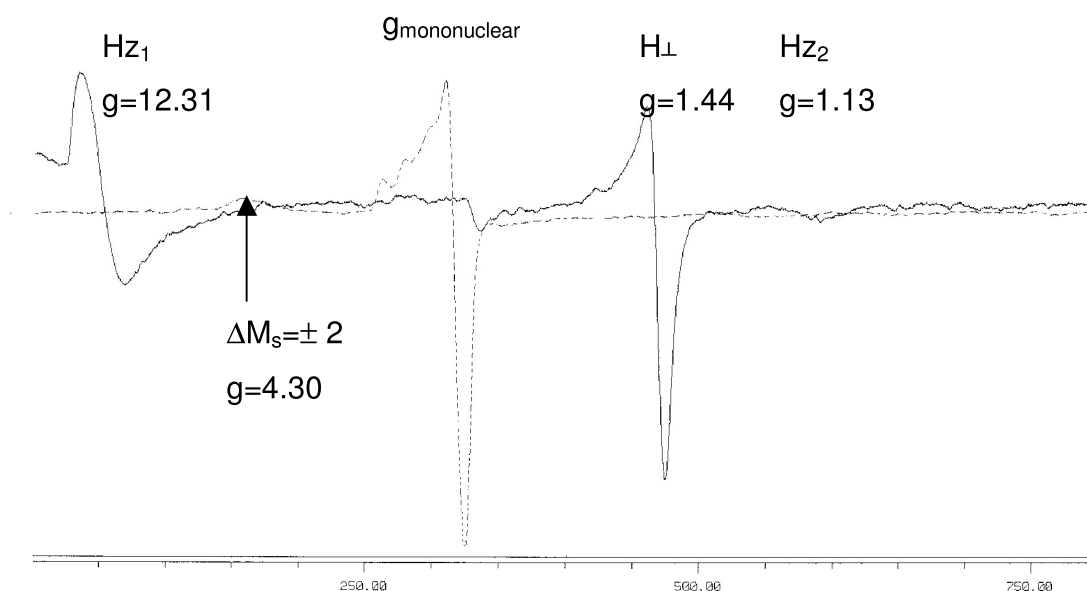
**Figura 62. Espectro de masas del compuesto  $\{\text{Cu}_2[\text{C4}(\text{Py})_2\text{s}]_2(\mu\text{-AcO})_4\}$ .**

Se obtuvo el espectro de RPE (Figura 63) a temperatura variable en estado sólido observándose el mismo comportamiento que el de los compuestos anteriores, ya que a temperatura ambiente se observan las señales correspondientes a un estado triplete bien definido cuyas constantes se muestran en la Tabla 15 estos valores indican que el compuesto tiene una geometría axial ya que  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . El valor J fue obtenido al suponer una distancia entre los iones cobre de 2.64 Å. Este compuesto al igual que los anteriores tiene un comportamiento magnético del tipo antiferromagnético ya que a altas temperaturas coexisten los estados triplete y singulete, al ir disminuyendo la temperatura la señal del estado triplete desaparece; a 7 K sólo se observa la señal de un sistema  $S=1/2$  que corresponde a impurezas monoméricas y tiene las constantes  $A_{\parallel} = 15.74$ ,  $g_{\parallel} = 2.28$  y  $g_{\perp} = 2.07$ ., sin embargo se observa la transición prohibida  $\Delta M_s = \pm 2$  que aparece en 150.87 mT. Con estos datos podemos inferir que la estructura de este compuesto es un dímero, debido a que las constantes obtenidas son similares a la de los compuestos anteriormente mencionados, con una geometría de pirámide de base cuadrada donde la base de ésta es ocupada

por oxígenos proveniente de los acetatos puente mientras que en la posición axial se encuentra coordinada una de las piridinas del ligante, que a pesar de ser potencialmente bidentado sólo se coordina monodentadamente esto puede deberse a que existe un gran impedimento estérico.

$H_{z1}$ (mT), g	$H_{z2}$ (mT), g	$H_{x,y}$ (mT), g	$g_{\parallel}$	$D(\text{cm}^{-1})$	$ J $ ( $\text{cm}^{-1}$ )
54.83, 12.30	596.23, 1.13	467.2, 1.44	2.07	0.27	416

**Tabla 15. Parámetros obtenidos de la simulación del espectro de RPE a temperatura ambiente del complejo  $\{\text{Cu}_2[\text{C4}(\text{Py})_2\text{S}]_2(\mu\text{-AcO})_4\}$**



**Figura 63. Línea continua: espectro de RPE a temperatura ambiente. Línea punteada: espectro de RPE a 7 K**

## 5.8 Síntesis y caracterización del compuesto $\{\text{Ru}[\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^+]\text{Cl}_2\} \cdot \text{MeOH}$

Este compuesto fue sintetizado al disolver en metanol el ligante  $\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^+$  y agregar a la solución  $\text{HCl}$ . Por otra parte se disolvió el  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en la mínima cantidad de metanol. Así esta última solución se agregó gota a gota y con agitación constante a la solución del ligante, observándose un cambio de color café oscuro a naranja (Figura 64). Así al terminar de añadir toda la sal de rutenio, la mezcla de reacción se puso en reflujo durante 3 horas. Al término de este tiempo, se dejó la mezcla enfriar y se evaporó la solución a temperatura ambiente, después de un día existía un precipitado café rojizo el cual se filtró y se lavo con agua destilada y 40 mL de n-hexano hirviendo. Se obtuvo un 65 % de rendimiento.

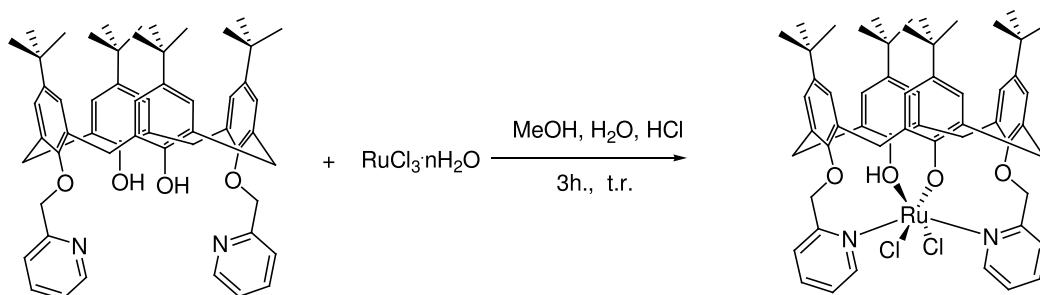
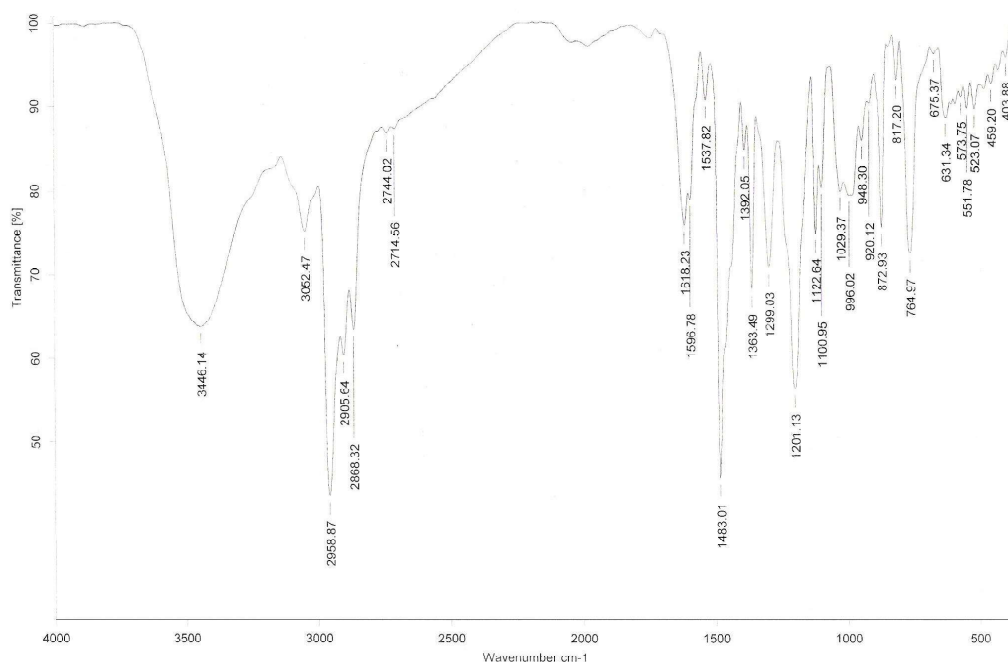


Figura 64. Síntesis del compuesto  $\{\text{Ru}[\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^+]\text{Cl}_2\} \cdot \text{MeOH}$

Se obtuvo el IR en pastilla de  $\text{KBr}$  (Figura 65), donde se observan las bandas 3446 ( $\nu$  O-H), 2959, 2906, 2868 ( $\nu$   $\text{CH}_3$  y  $\text{CH}_2$ ), 1618 ( $\nu$   $\text{N}=\text{C}$  piridina), otras bandas intensas aparecen en 3052, 1483, 1201 y  $765 \text{ cm}^{-1}$ . La banda correspondiente al estiramiento del enlace O-H es bastante ancha indicando la existencia de puentes de hidrógeno que probablemente este formándose entre el protón de uno de los fenoles del calixareno con el oxígeno eterificado vecino.





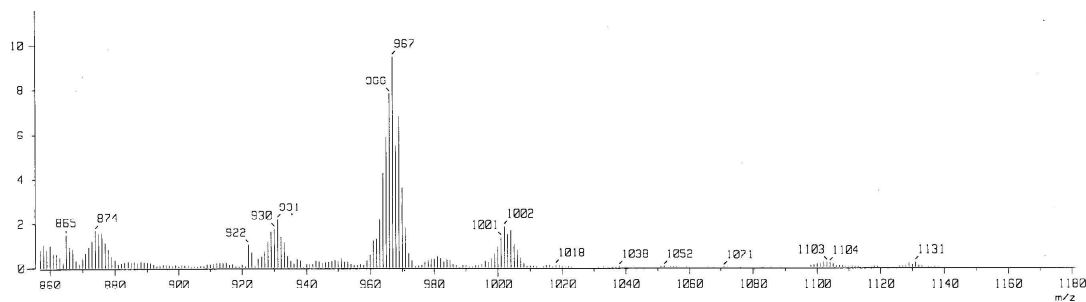
**Figura 65. Espectro de IR del compuesto  $\{Ru[C4(Py)_2d^1]Cl_2\} \cdot CH_3OH$**

El análisis elemental se presenta en la Tabla 16, el cual concuerda bien con la fórmula propuesta.

Elemento	% Teórico	% Exp	% error
C	66.20	66.74	0.816
H	6.73	7.09	5.349
N	2.71	2.95	8.856

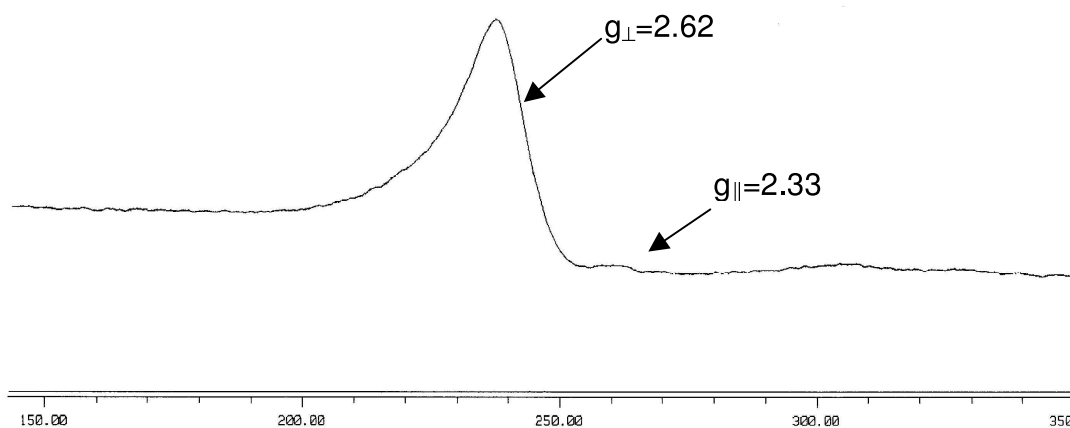
**Tabla 16 Análisis elemental calculado para  $\{Ru[C4(Py)_2d^1]Cl_2\} \cdot CH_3OH$**

En el caso de la espectrometría de masas, la cual se obtuvo utilizando la técnica de FAB(+) utilizando como matriz  $CHCl_3$  (Figura 66), se observan los picos correspondientes a los fragmentos  $\{Ru[C4(Py)_2d]Cl_2\}^+$  en 1002 m/z,  $\{Ru[C4(Py)_2d]Cl\}^{2+}$  en 967 m/z y  $\{Ru[C4(Py)_2d]\}^{3+}$  en 931 m/z, los cuales cumplen con el patrón isotópico de una molécula con 2 átomos de cloro y uno de rutenio. Así con estos datos se confirma que en la esfera de coordinación del metal existen dos cloruros coordinados.

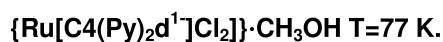


**Figura 66. Espectro de masas del compuesto  $\{\text{Ru}[\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^1]\text{Cl}_2\} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$**

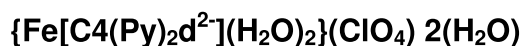
Para comprobar el estado de oxidación del metal se obtuvo un espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en el cual se observa las bandas demasiado anchas por lo que se pudo asignar que el estado de oxidación del metal es  $\text{Ru}^{3+}$  y que la conformación del calixareno es de tipo cono, ya que a pesar de lo ancho de las señales es posible distinguir todavía dos tipos de metilenos puente. Así se tomó el espectro de RPE en polvo y en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Figura 67), en ambos casos se observa claramente el patrón de un sistema con simetría axial<sup>48</sup> con  $g_{\perp}=2.62$  y  $g_{\parallel}=2.33$ , lo cual concuerda con la estructura propuesta.



**Figura 67. Espectro de RPE Banda X en vidrio de  $\text{CHCl}_3$  del compuesto**



## 5.9 Síntesis y caracterización del compuesto



Este compuesto fue sintetizado al agregarle a una solución de perclorato de hierro (III) en metanol poco a poco y con agitación constante una solución de ligante C4(Py)<sub>2</sub>d en 5 mL de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 1:1 (Figura 68), observándose un cambio de color naranja claro hasta al final de la adición la solución tomaba un color azul muy oscuro. Se dejó la mezcla de reacción en agitación por 24 horas. Después de este tiempo de reacción existía un precipitado azul correspondiente al producto. El cuál se filtró y se lavó con agua y hexano hirviendo obteniéndose 72 % de rendimiento.

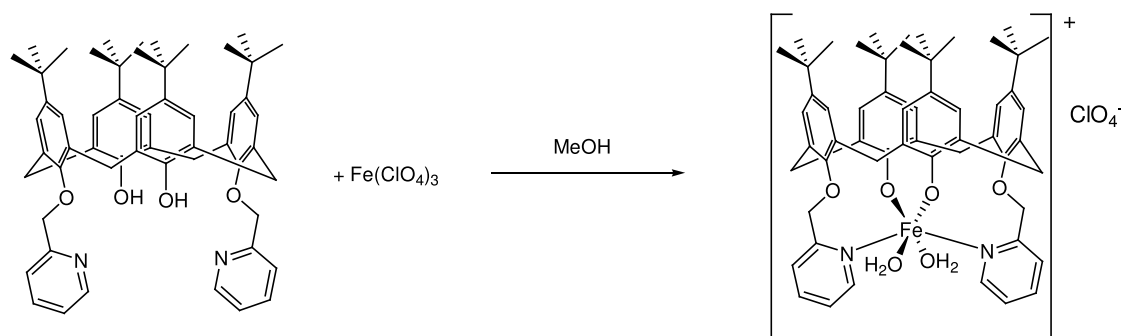
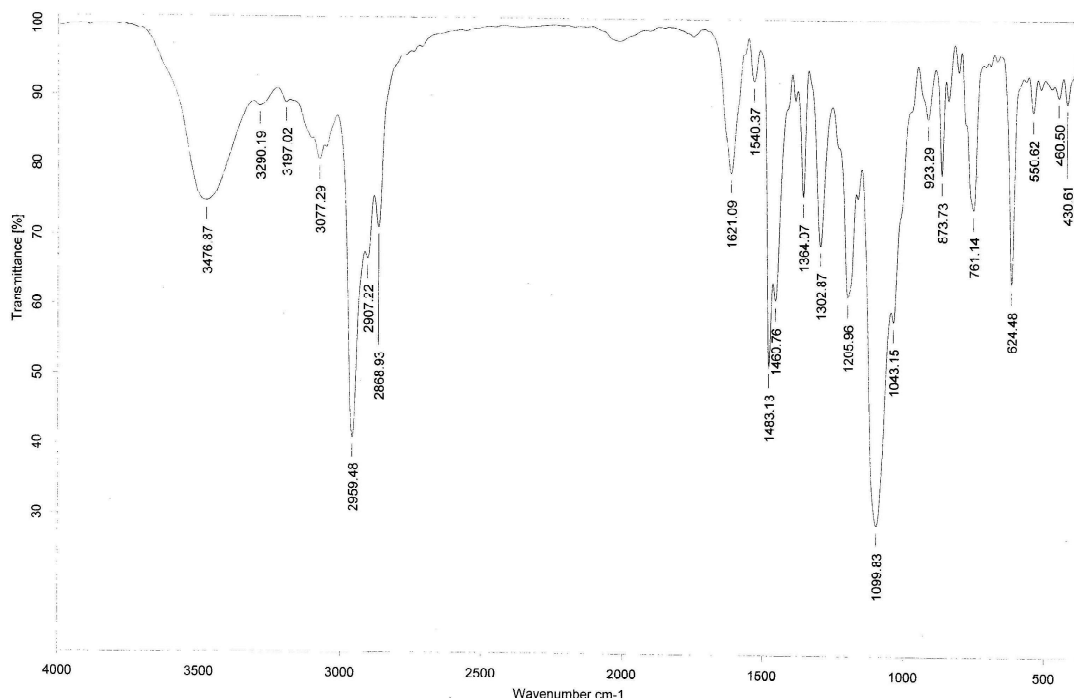


Figura 68. Síntesis del compuesto  $\{\text{Fe}[\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^{2-}](\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

El producto fue caracterizado por IR en pastilla de KBr (Figura 69) donde se observan las bandas 3477 ( $\nu$  O-H), 2959, 2907, 2869 ( $\nu$  CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub>), 1621 ( $\nu$  N=C de piridina), 1100 y 625 (O-Cl de perclorato iónico),<sup>49</sup> 551 ( $\nu$  Fe-O),<sup>49</sup> 460 ( $\nu$  Fe-N),<sup>49</sup> otras bandas intensas aparecen en 3077, 1483 cm<sup>-1</sup>.



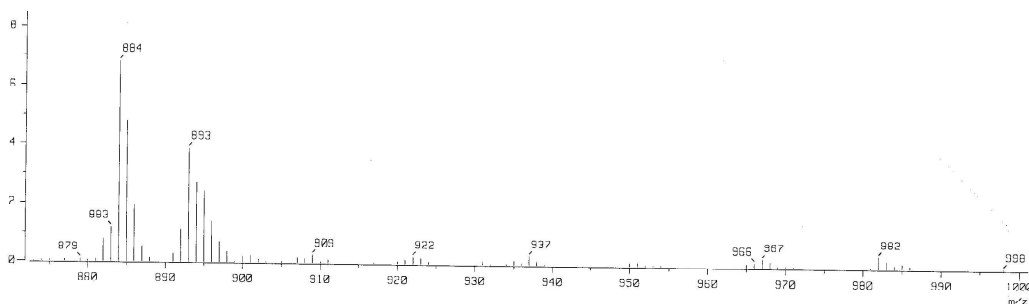
**Figura 69. Espectro de IR del compuesto  $\{Fe[C4(Py)_2d^2]\}(H_2O)_2\}(ClO_4) 2(H_2O)$**

El análisis elemental se presenta en la Tabla 17, el cual corresponde con la estructura propuesta.

Elemento	% Teórico	% Exp	% error
C	63.66	63.51	0.236
H	6.87	6.85	0.291
N	2.65	2.34	11.70

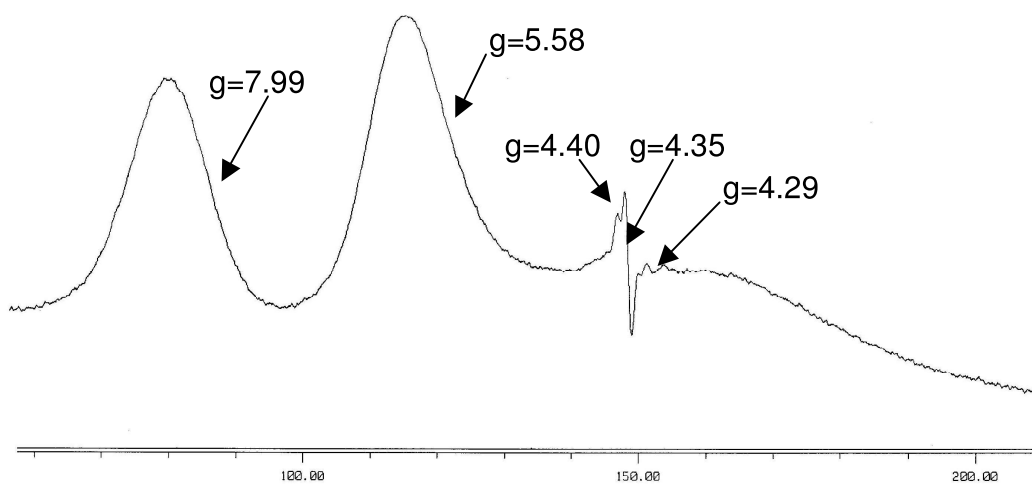
**Tabla 17. Análisis elemental calculado para  $\{Fe[C4(Py)_2d^2]\}(H_2O)_2\}(ClO_4) 2(H_2O)$**

La espectrometría de masas utilizando la técnica de FAB(+) y como matriz  $CHCl_3$  (Figura 70) nos muestra las señales correspondientes a las especies  $[Fe(C4(Py)_2d)(ClO_4)]$  en  $982m/z$ ,  $[Fe(C4(Py)_2d)]^+$  en  $884 m/z$ .

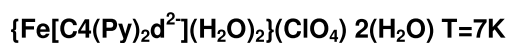


**Figura 70. Espectro de masas del compuesto  $\{\text{Fe}[\text{C4}(\text{Py})_2\text{d}^2\text{]}(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4) 2(\text{H}_2\text{O})$**

Se obtuvo el espectro de RPE en polvo a temperatura ambiente y no se observó ninguna señal, así se obtuvo el espectro en vidrio de  $\text{CHCl}_3$  a 7.14 K (Figura 71) donde se pueden observar las señales de un compuesto con simetría rómbica y de alto espín ( $S=5/2$ ),<sup>50</sup> ya que se observan las señales en  $g=7.99$ , 5.58, 4.40, 4.35, 4.29. Este tipo de espectro concuerda con la estructura propuesta.



**Figura 71. Espectro de RPE banda X en vidrio de  $\text{CHCl}_3$  del compuesto**

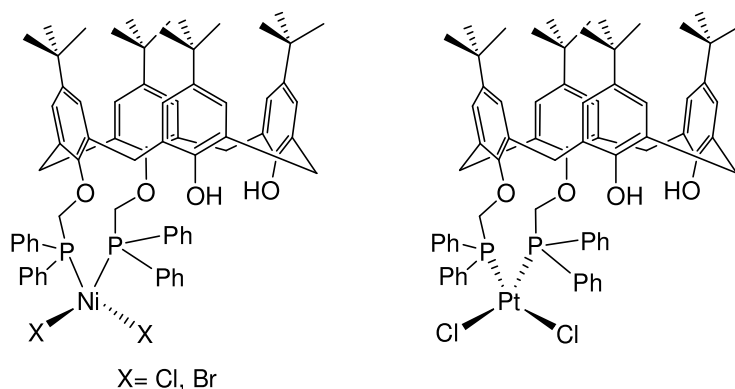


## 5.10 Análisis de Resultados

Los ejemplos que existen en la literatura de compuestos de coordinación con ligantes derivados de calix[4]arenos monoeterificados son nulos, es por esta razón que el compuesto sintetizado en este trabajo,  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$ , es importante ya que es el primero caracterizado estructuralmente. Con esto también se comprueba la capacidad de interacción del ligante monodentado C4Py con  $\text{Cu}^{2+}$ , para dar lugar a especies discretas, las cuales a su vez podrán ser extendidas en especies politópicas para ser empleadas como tectones en la formación de redes de inclusión (koilatos), ya que se comprobó que este compuesto es capaz de alojar en la cavidad del calix[4]areno una molécula de acetonitrilo. A pesar de que se sabe que los calix[4]arenos tienen esta última propiedad y el fenómeno ha sido estudiado con anterioridad, lo interesante en este caso particular es poder observar las nuevas propiedades que confiere a una red de inclusión un koilato con propiedades magnéticas.

En el caso de los ligantes disustituídos el menos estudiado es el sustituido *syn* o en posiciones fenólicas (1,2). El grupo de Matt<sup>51</sup> sintetizó un derivado eterificado en posiciones *syn* de calix[4]areno y fosfinas, el cual utilizó como ligante para  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Pt}^{2+}$ , observando que el ligante se comportaba como bidentado en ambos casos. El compuesto de platino adopta una geometría cuadrada con los ligantes fosfinas en posición *cis*, mientras que el compuesto de Ni adopta una geometría de tetraedro distorsionado. En ambos compuestos el centro metálico se encuentra fuera de eje de la cavidad del calix[4]areno (Figura 72). En contraste, el ligante sintetizado en este trabajo con grupos picolilos en posiciones *syn* (1,2)  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$  actúa como ligante monodentado al coordinarse al dímero de acetato de cobre, a pesar de ser potencialmente bidentado. Esto puede deberse a un gran impedimento estérico, el cual puede comprobarse al analizar el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del ligante  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$  ya que los grupos metileno que unen a la piridina y al oxígeno fenólico del calixareno son diasterotópicos, lo cual indica que no hay rotación libre a lo largo del enlace C-O(fenólico) ó del enlace C-C(piridínico); además, al igual que los compuestos sintetizados por el grupo de Matt los centros

metálicos se encuentran fuera del eje que forma la cavidad de los calixarenos. Este compuesto es importante para analizar la reactividad de este tipo de ligantes frente a metales de transición, ya que son muy pocos los ejemplos reportados.

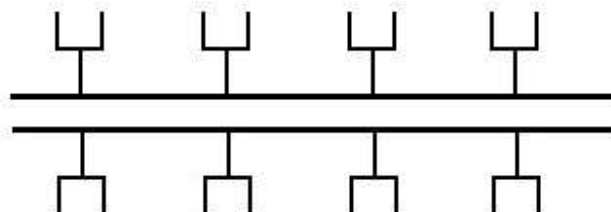


**Figura 72. Complejos de Ni<sup>2+</sup> y Pt<sup>2+</sup> con un derivado eterificado en posiciones *syn* de calix[4]areno y fosfinas.**

Los ligantes derivados de calix[4]areno eterificados en posiciones distales (1,3) son los más estudiados, debido a que su síntesis es más sencilla. Es por esto que existe un mayor número de compuestos de coordinación con este tipo de ligantes que con los anteriormente expuestos. Incluso, la reactividad en estos ligantes ha sido estudiada por el grupo de Matt,<sup>52</sup> ya que este tipo de compuestos pueden actuar como ligantes mono ó bidentados. Esto depende de la esfera de coordinación del metal que interactúa con estos ligantes, ya que si existen dos ligantes lábiles en posiciones adyacentes, este ligante derivado de calix[4]areno actuará como bidentado, permitiendo que el centro metálico se sitúe por encima de la cavidad del macrociclo. Sin embargo si se ocupa una materia prima con grupos menos lábiles, el ligante se coordinará como puente entre varios centros metálicos, actuando como monodentado y colocando a los metales fuera del eje de la cavidad. En particular ligantes derivados en posiciones distales con grupos piridina y calix[4]areno son los más utilizados (ver sección 2.2.1.1) como ligantes frente a Cu<sup>+</sup>. Sin embargo existen pocos ejemplos de complejos de cobre (II) y este tipo de ligantes reportados en la literatura, e incluso la caracterización de estos compuestos se basa en análisis espectrales sin poderlos caracterizar

estructuralmente; esto se puede deber a que al utilizar sales de cobre con aniones no coordinantes tales como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ó  $\text{ClO}_4^-$  crea especies sumamente reactivas por lo que es difícil su purificación y por lo tanto la cristalización. Por lo expuesto anteriormente, el compuesto sintetizado en este trabajo  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-OAc})_4\}_n$  aporta información valiosa sobre la reactividad de estos ligantes ya que se logró obtener un polímero de coordinación que combina las propiedades ya conocidas del calix[4]areno como anfitrión de moléculas orgánicas y las propiedades magnéticas que aporta el esqueleto del dímero de acetato de cobre. Regularmente este tipo de especies se forman bajo condiciones sumamente fuertes como altas presiones y temperaturas, pero este compuesto fue sintetizado bajo condiciones suaves, es decir a temperatura ambiente y sin calentamiento. El tipo de arreglo cristalino que se observa en los datos cristalográficos adquiridos a temperatura ambiente muestra canales formados por las cavidades de los calixarenos vacíos, los cuales tienen un gran potencial para formar complejos de inclusión. Dicho potencial fue verificado al adquirir la estructura de rayos-X a baja temperatura, donde cada cavidad del calixareno aloja una molécula de THF. El átomo de oxígeno del THF apunta hacia fuera de la cavidad probablemente debido a las interacciones tipo  $\text{CH}\cdots\pi$  entre los grupos metileno del THF y la nube  $\pi$  de los anillos aromáticos del calixareno. Otra característica interesante de la red cristalina es que todas las cavidades de los calixarenos que forman la cadena del polímero apuntan en la misma dirección, y una cadena vecina se acomoda de manera inversa, creando una estructura novedosa (Figura 73). Este tipo de polímeros de coordinación son capaces de atrapar gases en sus cavidades por lo que la aplicación de este tipo de compuestos puede ser en procesos ambientales, almacenamiento de gases, separación y catálisis.<sup>53</sup>





**Figura 73. Estructura simplificada del acomodo de las cadenas en la red cristalina del polímero de coordinación  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-OAc})_4\}_n$ .**

Con respecto a las estructuras cristalinas de los complejos de cobre,  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-OAc})_4]$  y  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-OAc})_4\}_n$ , los arreglos cristalinos son diferentes a los ya reportados con ligantes derivados de calix[4]arenos y cobre (II), (ver sección 2.2.1.1). En el caso de la estructura del grupo de White,<sup>35</sup> en la red cristalina se observan dos unidades independientes del complejo con diferentes parámetros de enlace, aunque las diferencias son mínimas. Estas unidades vecinas se encuentran orientadas perpendicularmente una con respecto a otra, lo cual impide que se formen canales a lo largo de la red cristalina; a pesar de esto se observan moléculas de disolvente alojadas en las cavidades. En el caso del compuesto sintetizado por el grupo de Rao,<sup>36</sup> tampoco se observa la formación de canales en la red cristalina, pero en este caso se atribuye a que la piridina que se encuentra en la posición apical en la esfera de coordinación de cobre tiene interacciones tipo  $\text{C-H}\cdots\pi$  con los grupos terbutilos del borde superior del calix[4]areno, donde el donador  $\pi$  es la piridina.

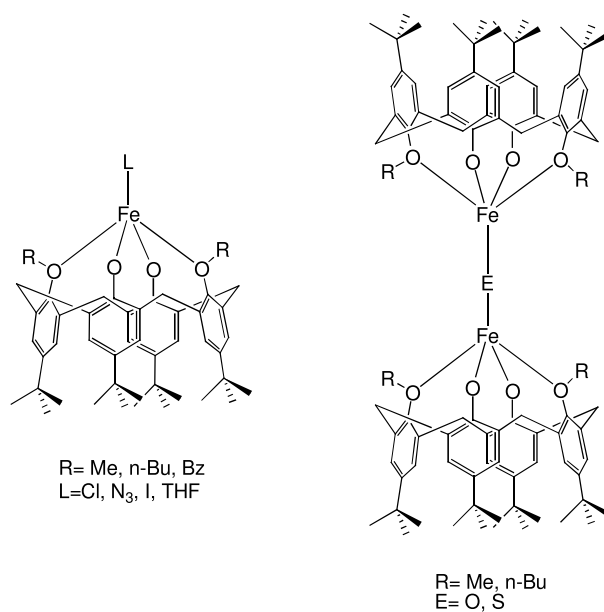
Aunado a esto, los compuestos de cobre obtenidos en este trabajo tienen un gran potencial como sistemas modelos funcionales de enzimas, ya que los compuestos dinucleares de cobre(II) tienen un gran potencial para simular enzimas de cobre del tipo III, las cuales son enzimas que en su sitio activo presentan dos iones cobre (II) acoplados antiferromagnéticamente y por lo tanto silenciosos en espectroscopía de RPE.<sup>54</sup> Es factible plantear que los compuestos sintetizados en este trabajo puedan tener actividad de tipo catecolasa o tirosinasa,

ya que en su esfera de coordinación existen átomos donadores por oxígeno y nitrógeno  $sp^2$ , además de que dichos ligantes son lábiles y pueden ser intercambiados fácilmente por el sustrato para que ocurra la catálisis. Entre dichos modelos existen en la literatura varios ejemplos de complejos dinucleares de  $Cu^{2+}$ , en cuya esfera de coordinación están presentes ligantes puente acetato.<sup>55</sup>

Existen pocos ejemplos de compuestos de rutenio y calix[4]areno con donadores por nitrógeno, los ejemplos reportados en la literatura son con derivados con donadores de fósforo,<sup>24,25,26</sup> mientras que con donadores por nitrógeno los más estudiados son con derivados de bipyridina. Esto establece al compuesto  $\{Ru[C4(Py)_2d^-]Cl_2\} \cdot MeOH$ , sintetizado como parte de este trabajo, como un nuevo tipo de complejo. Además el método de síntesis es poco usual, ya que permite utilizar cloruro de rutenio como materia prima logrando un buen rendimiento y la formación de un solo producto. A pesar que el rutenio no es un metal presente en sistemas vivos, se ha utilizado para sintetizar modelos inorgánicos de enzimas de hierro como la hidrogenasa y la metano monooxigenasa.<sup>56</sup> En el caso de los modelos de esta última, los complejos de rutenio presentan en su esfera de coordinación ligantes con donadores por oxígeno como acetatos y por nitrógeno como piridinas. Es por estas razones que el compuesto de rutenio sintetizado en este trabajo tiene potencial para simular a esta enzima, a pesar de no ser un complejo dinuclear como en las metaloenzimas, estas especies pueden formarse en solución al activar el oxígeno molecular. Además el complejo reportado en este trabajo presenta ligantes piridina y fenolatos en su esfera de coordinación; estos últimos ligantes son capaces de donar una gran densidad electrónica a los centros metálicos permitiendo la estabilización de especies con altos números de oxidación, las cuales al parecer son la especie activa.<sup>56b</sup>

Los ligantes derivados de calix[4]areno que se han utilizado para formar complejos con hierro se encuentran eterificados en las posiciones distales, sin embargo los sustituyentes utilizados son grupos alquilo, sin propiedades donadoras,<sup>57</sup> como bencilo, metilo ó trimetilsilil,<sup>57</sup> que permiten controlar la carga del

ligante. En dichos casos se obtienen especies monoméricas y diméricas, en las que el centro metálico se encuentra coordinado a los cuatro oxígenos fenólicos y un quinto ligante lábil como disolvente se encuentra en la posición axial de una pirámide de base cuadrada (Figura 74). Asimismo el centro metálico se encuentra encima de la cavidad del calix[4]areno. En el caso del compuesto sintetizado en este trabajo  $\{Fe[C4(Py)_2d^2](H_2O)_2\}(ClO_4) \cdot 2(H_2O)$ , la esfera de coordinación del  $Fe^{3+}$  tiene una geometría octaédrica, ocupada por dos ligantes fenolatos provenientes del esqueleto del calixareno, dos ligantes piridina, provenientes de los “brazos” del calixareno y dos moléculas de disolventes, todos en posiciones *cis*. Al igual que el compuesto de rutenio, el complejo de hierro tiene un gran potencial para simular la enzima metano monooxigenasa por las razones anteriormente expuestas.



**Figura 74. Ejemplos de compuestos de coordinación con  $Fe^{2+}$  (izquierda) y  $Fe^{3+}$  (derecha) y ligantes derivados de calix[4]areno.**

## 6. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar los nuevos compuestos de coordinación con ligantes derivados de calix[4]areno y cobre(II):  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-AcO})_4]$ ,  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-AcO})_4\}_n$  y  $\{\text{Cu}_2[\text{C4(Py)}_2\text{s}](\mu\text{-AcO})_4\}$ . Estos compuestos pueden ser considerados como tectones moleculares que podrán formar nuevas redes de inclusión con propiedades magnéticas gracias a la estructura dimérica de acetato de cobre presente en dichos bloques.

Se logró caracterizar estructuralmente a los compuestos  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-AcO})_4]$  y  $\{\text{Cu}_2[\mu\text{-C4(Py)}_2\text{d}](\mu\text{-AcO})_4\}_n$ , arrojando información importante para la química de este tipo de compuestos ya que en la literatura es muy poca la información sobre complejos con ligantes derivados de calix[4]areno y cobre (II). En el caso particular del complejo  $[\text{Cu}_2(\text{C4Py})_2(\mu\text{-AcO})_4]$ , son importantes los resultados obtenidos ya que en nuestro conocimiento es el único reportado en la literatura con este tipo de ligantes monodentados de calix[4]areno. El modo de coordinación que se obtuvo en estos compuestos es diferente a los ya reportados con  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que en éstos el centro metálico se coordina a los ligantes derivados de calixareno por encima de la cavidad, en cambio en los compuestos sintetizados en este trabajo los centros metálicos se enlazan fuera de la cavidad de los calixarenos, dejando libre la cavidad en la cual se alojan moléculas de disolvente, dando lugar a tectones politópicos. Este fenómeno puede ser aprovechado para formar redes de inclusión con conectores adecuados, obteniéndose nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que incorporen la capacidad de los calix[4]areno como anfitriones de moléculas orgánicas y las propiedades magnéticas del dímero de acetato de cobre.

A pesar de ser potencialmente bidentado, el compuesto  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$  se comportó como un ligante monodentado al coordinarse al conector lineal  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$ , dando lugar a un dímero similar al obtenido con el ligante monotópico  $\text{C4Py}$ . El comportamiento de  $\text{C4(Py)}_2\text{s}$  se debe probablemente al impedimento estérico que existe para la coordinación de un segundo grupo  $[\text{Cu}_2(\mu\text{-AcO})_4]$  al

estar el calix[4]areno sustituido en posiciones adyacentes. En cambio el compuesto C4(Py)<sub>2</sub>d, que está disustituido pero en posiciones alternadas, no presenta tal impedimento lo cual lo posibilita para actuar como un conector ditópico frente al mismo bloque lineal [Cu<sub>2</sub>(μ-AcO)<sub>4</sub>].

Así mismo, estos compuestos presentan un gran potencial como sistemas modelos de enzimas de cobre tipo III ya que presentan en su estructura dos iones cobre (II) cercanos entre sí, acoplados antiferromagnéticamente y en su esfera de coordinación presentan ligantes lábiles que permitirán el intercambio con el posible sustrato para que suceda la transferencia electrónica.

También se logró observar el comportamiento versátil del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d ya que al coordinarlo con metales como Fe<sup>3+</sup> y Ru<sup>3+</sup>, que presentan una estereoquímica y acidez diferente a la de cobre, se comportó como un ligante tipo “garra” (“claw” en inglés) al coordinarse tanto a los nitrógenos piridínicos como a los oxígenos provenientes de los fenoles del esqueleto del calix[4]areno. Estos compuestos son novedosos ya que en el caso de los ligantes derivados de calixarenos que se coordinan a Fe reportados en la literatura, no están funcionalizados con grupos donadores, por lo que en la esfera de coordinación del metal sólo existen oxígenos provenientes de los fenoles del calix[4]areno y de moléculas de disolvente o contraiones. Aunado a esto el compuesto reportado de Fe en este trabajo tiene un gran potencial para simular la enzima metano monooxigenasa ya que en su esfera de coordinación existen grupos piridínicos y fenolatos, los cuales permitirán estabilizar altos estados de oxidación en el metal por la gran transferencia electrónica que éstos proveen. El complejo análogo de rutenio es importante por las mismas razones expuestas para el complejo de hierro.

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

### 7.1 Equipos y Reactivos

#### 7.1.1 Reactivos

Los reactivos presentados en la siguiente tabla se utilizaron como fueron recibidos

2-(clorometil)piridina	98% aldrich
Ácido Clorhídrico	Grado técnico
Acetato de cobre (II)	98% Aldrich
Bromoacetato de tert-butilo	97% Fluka
Carbonato de potasio	99% Sigma-Aldrich
Cloruro de Rutenio (III)	Aldrich
Hidróxido de bario	Grado técnico
Hidruro de sodio	95% Aldrich
Perclorato de hierro (III)	Grado técnico
<i>p-t</i> -butilcalix[4]areno	97% Fluka

#### 7.1.2 Disolventes

Para las reacciones de síntesis de los ligantes en atmósfera inerte se utilizó Acetona (99.5% Sigma-Aldrich) y DMF (99% Fluka), las cuales fueron secadas con malla molecular, y destilada bajo atmósfera inerte en el caso de acetona, la DMF se destiló a presión reducida, el THF se seco bajo atmósfera de nitrógeno con sodio y benzofenona y se destiló bajo atmósfera inerte. Para el resto de la síntesis y recristalizaciones los disolventes utilizados fueron: Acetonitrilo 99.5% HPLC Karal, Cloroformo 99.8% Karal, Diclorometano 99.6% Sigma-Aldrich, Hexano Grado técnico, Metanol Grado técnico, los cuales fueron utilizados como

se recibieron. En el caso de disolvente deuterado para RMN se empleo  $\text{CDCl}_3$  99.8% D, 0.1% (v/v) TMS, Aldrich, y se uso como se recibió.

### 7.1.3 Equipos

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron adquiridos a 20 °C en un espectrómetro Jeol eclipse que opera a 300 y 75 MHz respectivamente.

En el caso de espectrometría de masas se utilizó un espectrómetro Jeol JMS-SX-102<sup>a</sup> que opera con un voltaje acelerado de 10 kV, utilizando átomos de xenon a 6 keV.

Los análisis elementales se obtuvieron en Galbraith Laboratories (Knoxville, TN, EUA).

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 203-B en el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de RPE fueron adquiridos en tubos de cuarzo en un espectrómetro que opera en banda X (9.4 GHz) con una modulación de campo de 100KHz con una cavidad cilíndrica (modo  $\text{TE}_{011}$ ). La medición externa del campo magnético estático se realizó con gaussómetro de precisión Jeol ES-FC5. Para las mediciones de baja temperatura se empleó una unidad controladora de temperatura variable ITC<sup>503</sup> (Oxford). La adquisición y manipulación de los espectros se realizó por medio del programa de computación ESPRIT-382, v1.916.

Los puntos de fusión fueron adquiridos con un aparato Mel-Temp marca Electrothermal, y no fueron corregidos.

## 7.2 Síntesis

### 7.2.1 Síntesis del ligante C4Py

A 0.50 g de *p-t*-butilcalix[4]areno (0.77 mmol) se agregan aproximadamente 20 mL de DMF seco, todo en atmósfera de  $\text{N}_2$ . A esta suspensión se agrega en sólido, poco a poco y con agitación constante 0.38 g de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (2.19 mmol), se

agita por 10 minutos. Después de este tiempo se agrega en sólido el clorhidrato de 2-clorometilpiridina (0.22 g, 1.32 mmol), y se calienta a 70° C por 20 horas. Al finalizar el tiempo de reacción la mezcla se deja enfriar y se filtra, la solución se transvasa a un matraz Erlenmeyer, donde se enfría en un baño de hielo, se adicionan de 2-5mL de MeOH, después se agrega hielo poco a poco, esto para asegurarse que el tamaño del precipitado sea suficientemente grande para poder filtrarlo sin que se pase. Una vez que la precipitación es cuantitativa con el hielo, se agrega aproximadamente el doble de volumen inicial con agua. Así una vez derretido el hielo se filtra el precipitado, el cual se debe secar perfectamente. Una vez seco el precipitado se disuelve en la mínima cantidad de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2-5 mL aproximadamente), posteriormente se agrega poco a poco y con agitación MeOH hasta observar una precipitación cuantitativa, así se filtra y el precipitado es el ligante deseado, las aguas madres se enfrían y es posible seguir obteniendo un poco del ligante de éstas.

### **7.2.2 Síntesis del ligante C4(Py)<sub>2</sub>d.**

En atmósfera de N<sub>2</sub>, se añaden a 20 mL de acetona 1g de *p-t* butilcalix[4]areno (1.44 mmol), a esta suspensión se añaden 1.5 g de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14 mmol) se deja agitando por aproximadamente media hora. Después de este tiempo se añade clorhidrato de 2-clorometilpiridina (0.52 g, 3.17 mmol) en sólido, y aproximadamente 0.01 g de KI, así la mezcla se calienta a reflujo por 20 horas. Una vez transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se deja enfriar y se filtra. El precipitado se lava con acetona, y a la solución se evapora todo el disolvente. Posteriormente se añaden de 5-10 mL de MeOH, y se deja agitando por aproximadamente 30 minutos. Así se filtra y las aguas madres se dejan enfriar para posteriormente obtener mas precipitado y seguir con el mismo procedimiento. El precipitado se deja secar perfectamente. Así por ultimo el precipitado se recrystaliza de n-hexano hirviendo. Al enfriar y evaporarse se obtienen cristales del ligante deseado.



### 7.2.3 Síntesis del ligante C4(Py)<sub>2</sub>s.

A una suspensión de *p-t*-butilcalix[4]areno (0.74 g, 1.14 mmol) en 20 mL de DMF se agrega NaH (0.24 g, 10 mmol) y se deja en agitación por 5 horas, posteriormente se agrega el clorhidrato de 2-clorometilpiridina (0.36 g, 2.2 mmol) en sólido y se calienta a aproximadamente 70 °C por 3 horas. Después del tiempo de reacción la mezcla se deja enfriar y se filtra. El precipitado se lava con acetona. Se añaden 5 mL de MeOH, y la solución se transvasa a un matraz Erlenmeyer, en el cual se enfría con un baño de hielo y se va añadiendo hielo poco a poco, para asegurarse que el tamaño del precipitado sea grande y pueda filtrarse, una vez que la precipitación es cuantitativa se filtra y el precipitado se seca perfectamente. Posteriormente se disuelve en aproximadamente 5-10 mL de CHCl<sub>3</sub> se transvasa un matraz bola, en el cual se añaden aproximadamente 1 g de gel de sílice. Se evapora el disolvente a presión reducida y el gel se seca perfectamente. Posteriormente se monta una columna en seco (aproximadamente 40 mL de gel de sílice) y el compuesto adsorbido en gel de sílice se coloca hasta el final de la columna. Así la columna se empaqueta con 100 mL de *n*-hexano, los cuales se desechan. Después el eluyente es 10% de Acetato de etilo en *n*-hexano y se corre hasta que deja de salir la primera fracción que corresponde al producto monosustituido, después la mezcla se aumenta a 35% de acetato de etilo en *n*-hexano y se usa hasta que salga la 2 fracción que corresponde al producto disustituido distal, por último se aumenta a 40-45% de acetato de etilo hexano, esta fracción es el ligante deseado. Así se evapora el disolvente y se lava con *n*-hexano.

### 7.2.4 Síntesis del ligante C4(Py)<sub>2</sub><sup>d</sup>(CO<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub><sup>d</sup>

Este compuesto se obtuvo al disolver en THF seco, en atmósfera de N<sub>2</sub>, el ligante C4(Py)<sub>2</sub><sup>d</sup> (0.25 g, 0.39 mmol), y se agregó 2 equivalentes de NaH (0.02 g,

0.85 mmol). Esta mezcla se dejó agitando durante 1 hora. Después de este tiempo se agregó el bromoacetato de *t*-butilo (0.125 mL, 0.85 mmol). Así la mezcla de reacción se dejó en reflujo con agitación por aproximadamente 14 horas después de este tiempo de reacción, se dejó enfriar la mezcla la cual se filtró. A la mezcla de reacción se evaporó todo el disolvente, se dejó secando, y se agregó CHCl<sub>3</sub>, posteriormente se agregó 1 g de gel de sílice y se evaporó el disolvente en atmósfera reducida. Se montó una columna en seco (40 mL de gel de sílice) y el compuesto adsorbido se colocó hasta el final de ésta. La columna se empaco con 100mL de *n*-hexano, el cual se desecha. Posteriormente se aumento la polaridad al eluyente con 10% de acetato de etilo en *n*-hexano, donde se obtiene la primera fracción que es el compuesto deseado, se obtuvieron 9.21 mg (0.087 mmol, 22.3 % rendimiento).

### 7.2.5 Síntesis del compuesto [Cu<sub>2</sub>(C4Py)<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub>]

El ligante (0.20 g, 0.27 mmol) se disolvió en aproximadamente 5 mL de cloroformo y se agregó el mismo volumen de acetonitrilo, posteriormente se le agregó gota a gota y con agitación constante una solución de acetato de cobre (0.05 g, 0.27 mmol) en 5 mL acetonitrilo. Al ir agregando la solución de cobre a la del ligante se observaba un cambio en la coloración pasando de azul turquesa a verde. Una vez terminada la adición se filtra la mezcla y se deja evaporándose lentamente a temperatura ambiente obteniéndose cristales de este compuesto en 75% de rendimiento (0.17 g. 0.10 mmol).

### 7.2.6 Síntesis del compuesto {Cu<sub>2</sub>[μ -C4(Py)<sub>2</sub>d](μ-OAc)<sub>4</sub>}<sub>n</sub>

Se disuelve el ligante en 5 mL de acetonitrilo (0.06 g, 0.07 mmol), a esta mezcla se le agrega gota a gota y con agitación constante una solución de acetato de cobre (0.01 g, 0.07 mmol) en 5 mL de acetonitrilo. Al ir agregando la sal de cobre a la del ligante la solución tomaba un color verde intenso. Al final de la

adición se observa la aparición de un precipitado verde, el cual se filtra y se lava con n-hexano hirviendo y agua (91% de rendimiento, 0.04 g, 0.03 mmol).

### **7.2.7 Síntesis del compuesto $\{\text{Cu}_2[\text{C4(Py)}_2\text{s}]_2(\text{AcO})_4\}$**

A una solución de ligante (0.05 g, 0.06 mmol) en 5 ml de acetonitrilo/ $\text{CHCl}_3$  (1:1) se adicionó una solución de acetato de cobre (0.01 g, 0.06 mmol) en 5 mL de acetonitrilo gota a gota y con agitación constante. Al ir añadiendo la sal de cobre se observaba un cambio de verde turquesa a verde bandera. Cuando la adición fue completada, se evaporó el disolvente con calentamiento, obteniéndose un polvo cristalino verde, el cual se lavo con agua y n-hexano hirviendo (0.04 g, 0.02 mmol, 69 % rendimiento).

### **7.2.8 Síntesis del compuesto $\{\text{Ru}[\text{C4(Py)}_2\text{d}^*]\text{Cl}_2\}\cdot\text{MeOH}$**

Se disuelven el ligante (0.21 g, 0.25 mmol) en 25mL de metanol, a esta solución se agregan 5 mL de HCl 3N. A esta solución se le agrega gota a gota y con agitación constante una solución de  $\text{RuCl}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  en 5 mL de metanol. Al agregar la sal de rutenio se observa un inmediato cambio de color de café a naranja. Así al terminar la adición se deja en reflujo la mezcla por 3 horas. Después de este tiempo de reacción se deja enfriar y se deja evaporar el disolvente obteniéndose un polvo café-rojizo, el cual se filtra y se lava con agua destilada y hexano hirviendo (0.17 g, 0.16 mmol, 65% rendimiento).

### **7.2.9 Síntesis del compuesto $\{\text{Fe}[\text{C4(Py)}_2\text{d}^*](\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{ClO}_4)\cdot 3(\text{H}_2\text{O})$**

A una solución de perclorato de hierro en 5 mL de metanol (0.05 g, 0.12 mmol) se agrega gota a gota y con agitación constante una solución de ligante en 5 mL de una mezcla  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:1. Esta mezcla se deja en agitación por un

día después del cual se observa la aparición de un precipitado azul, el cual es el producto deseado (0.09 g, 0.09 mmol), en un 72% de rendimiento.

## APÉNDICE A

Datos cristalográficos.

	<b>C4(Py)<sub>2</sub>d</b>	<b>C4(Py)<sub>2</sub><sup>d</sup>(CO<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub><sup>d</sup></b>	<b>[Cu<sub>2</sub>(C4Py)<sub>2</sub>(μ-OAc)<sub>4</sub>]</b>
Fórmula	C <sub>58</sub> H <sub>69</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>68</sub> H <sub>86</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>116</sub> H <sub>146</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub>
Peso fórmula	872.16	1059.39	2007.47
F(000)	1880	1144	1070
Tamaño crist. (mm)	0.35×0.26×0.11	0.40×0.38×0.32	0.36×0.30×0.10
Hábito cristalino	Prisma	Prisma	Prisma
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P <sub>21/n</sub>	P <sub>-1</sub>	P <sub>-1</sub>
<i>a</i> (Å)	13.6706(7)	14.2191(8)	12.599(1)
<i>b</i> (Å)	16.4243(8)	14.4870(8)	14.151(1)
<i>c</i> (Å)	22.9039(12)	17.5203(10)	17.666(1)
α (°)	90.00	80.1780(10)	68.686(1)
β (°)	96.9280(10)	80.0020(10)	76.872(1)
γ (°)	90.00	63.1340(10)	83.526(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	5105.1(4)	3153.1(3)	2855.9(3)
<i>Z</i>	4	2	1
ρ <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.135	1.116	1.167
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.070	0.072	0.435
Radiación MoKα (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart	Bruker Smart	Bruker Smart
θ min/max (°)	1.53/25.00	1.58/25.00	1.62/25.00
Reflexiones	8991	11093	10041
Datos/restr/parámetros	8991/222/650	11093/1153/813	10041/99/749
Corrección absorc.	ninguna	ninguna	analítica
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1012	0.1903	0.1441
<i>R</i>	0.0434	0.0956	0.0734
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.0754	0.2379	0.1516
Goodness-of-fit en F <sup>2</sup>	0.809	0.975	0.925
Picos max/min (e Å <sup>-3</sup> )	0.136/-0.147	0.696/-0.274	0.847/-0.367

	[Cu <sub>2</sub> (μ-C4(Py) <sub>2</sub> d) <sub>2</sub> (μ-OAc) <sub>4</sub> ] (T=294 K)	[Cu <sub>2</sub> (μ-C4(Py) <sub>2</sub> d) <sub>2</sub> (μ-OAc) <sub>4</sub> ] (T=173 K)
Fórmula	C <sub>68</sub> H <sub>86</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	C <sub>148</sub> H <sub>196</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>29</sub>
Peso fórmula	1266.47	2749.38
F(000)	1340	1460
Tamaño crist. (mm)	0.20×0.14×0.13	0.18×0.25×0.28
Hábito cristalino	Prisma	Prisma
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P -1	P -1
<i>a</i> (Å)	13.902(4)	14.013(4)
<i>b</i> (Å)	14.267(4)	14.173(4)
<i>c</i> (Å)	20.413(5)	19.940(5)
α (°)	69.90(4)	109.89(2)
β (°)	77.60(4)	99.89(2)
γ (°)	88.27(4)	91.33(2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	3709.2(17)	3654.4(17)
<i>Z</i>	2	1
ρ <sub>calc</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.134	1.249
μ (mm <sup>-1</sup> )	0.629	0.645
Radiación MoKα (Å)	0.71073	0.71073
Difractómetro	Bruker Smart	Bruker Smart
θ min/max (°)	2.04/25.00	1.48/25.40
Reflexiones	30591	13383
Datos/restr/parámetros	13017/914/964	13383/936/1143
Corrección absorc.	multi-scan	analítica
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1250	0.0731
<i>R</i>	0.0677	0.0487
<i>R</i> <sub>w</sub>	0.1668	0.1231
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.988	0.945
Picos max/min (e Å <sup>-3</sup> )	0.387/-0.399	1.064/-0.352

---

## 7. REFERENCIAS

- <sup>1</sup> a) Gutsche, C. D. *Calixarenes*; Royal Society of Chemistry: London, **1989**. b) Gutsche, C. D. *Calixarenes Revisited*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **1998**.
- <sup>2</sup> Lieberman R.L., Rosenzweig A.C., *Nature*, **2005**, (434), 177.
- <sup>3</sup> Merckx M., Kopp D.A., Sazinsky M.H., Blazyk J.L., Müller J., Lippard S.J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, (40), 2782.
- <sup>4</sup> Hosseini M. W., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, (38), 313.
- <sup>5</sup> Hosseini, M.W., De Cian A., *Chem. Commun.*, **1998**, 727.
- <sup>6</sup> Jeunesse C., Armspach D., Matt D., *Chem. Commun.*, **2005**, 5603.
- <sup>7</sup> Gutsche D.C., Xie D., *J. Org. Chem.*, **1998**, (63) 9270.
- <sup>8</sup> a) Molenveld P., Engbersen J.F.J., Kooijman H., Spek A.L. Reinhoudt D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, (120), 6726. b) Molenveld P., Engbersen J.F.J., Reinhoudt D.N., *J. Org. Chem.*, **1999**, (64) 6337.
- <sup>9</sup> Lehn J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, (27), 89.
- <sup>10</sup> a) Wolf K.L., Frahm H., Harms H., *Z. Pys. Chem. Abt.* **1937**, (B36), 17. b) Wolf, K.L., Dunken H., Merkel K. *Z. Pys. Chem. Abt.*, **1940**, (46), 287. c) Wolf K.L., Wolff R., *Angew. Chem.*, **1949**, (61), 191.
- <sup>11</sup> Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L., *Inorganic Chemistry. Principles of structure and reactivity*. **1993**, 4<sup>th</sup> ed., HarperCollins College Publishers., N.Y., EUA.
- <sup>12</sup> Moet-Ner M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, (105), 4906.; Moet-Ner M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, (106), 1257.
- <sup>13</sup> Jeffrey G.A., *An introduction to hydrogen bonding*, **1997**, Oxford University Press, N.Y., EUA.
- <sup>14</sup> Hunter C.A., Sanders J.K.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, (112), 5525.
- <sup>15</sup> Lindoy L.F., Atkinson I.M., *Self-assembly in Supramolecular Systems*. Monographs in supramolecular chemistry, **2000**, RSC Cambridge University Press, UK.
- <sup>16</sup> Lehn J.-M., *Struct. Bonding (Berlin)*, **1973**, (16), 1.
- <sup>17</sup> Böhmer V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, (34), 713
- <sup>18</sup> Izatt R.M., Lamb J.D., Hawkins R.T., Brown P.R., Izatt S.R., Christensen J.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, (105), 1782.
- <sup>19</sup> Pappalardo S., *J. Org. Chem.* **1995**, (60), 4576.
- <sup>20</sup> Prodi L., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1959.
- <sup>21</sup> a) Shinkai S., Koreishi H., Mori S., Sone T., Manabe O., *Chem. Lett.*, **1985**, 1033. b) Shinkai S., Mori S., Koreishi H., Tsubaki T., Manabe O., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, (108), 2409.

- 
- <sup>22</sup> Olmstead M.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, (107), 8087.
- <sup>23</sup> Wieser C., *Coord. Chem. Rev.*, **1997**, (165), 93.
- <sup>24</sup> Sliwa W., *J. Inclusion. Phenom. Macrocyclic Chem.* **2005**, (52), 13.
- <sup>25</sup> Steyer S. Jeunesse C., Matt D., Welter R., Wesolek M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4264.
- <sup>26</sup> Jeunesse C. Dieleman C., Steyer S., Matt D., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 881.
- <sup>27</sup> Floriani C., Jacoby D., Chiesi-Villa A., Guasini C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, (28), 1376.
- <sup>28</sup> Cotton A. F., et al. "Advanced inorganic chemistry", 6a edición, **1999**, Ed. Wiley-interscience, USA.
- <sup>29</sup> Regnouf de Vains, J.B., Lamartine R., Fenet B., Bavoux C., Thozef, A. Perrin M., *Helv. Chim. Acta*, **1995**, (78), 1607.
- <sup>30</sup> Clainche, L. L., Giorgi M., Reinaud, O., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1931.
- <sup>31</sup> Cao Y.U., Zheng Q.Y., Chen C.F., Hu H.M., Huang Z.T., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, (357), 316.
- <sup>32</sup> Creaven B.S., Gernon T.L., McCormac T., McGinley J., Moore A.M., Toftlund H., *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, (358), 2661.
- <sup>33</sup> Danil de Namor A.F., Aguilar-Cornejo A., Soualhi R., Shehab M., Nolan D.B., Ouazzani N., Mandi L., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, (109), 14735.
- <sup>34</sup> a) Arena G., Contino A., Longo E., Sciotto D., Sgarlata C., Spoto G., **2003**, (44), 5415. b) Arena G., Bonomo, R.P., Contino A., Sgarlata C., Spoto G., Tabbi, G., *Dalton Trans.*, **2004**, 3205.
- <sup>35</sup> Mislin G., Graf E., Hossini M.W., Bilyk A., Hall A.K., Harrowfield J.M., Selton B.W., White A. H., *Chem. Commun.*, **1999**, 373.
- <sup>36</sup> Dey M., Rao C.P., Guionneau P., *Inorg. Chem. Comm.*, **2005**, (8), 998.
- <sup>37</sup> Iwamoto K., Shimizu H., Araki K., Shinkai S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, (115), 3997.
- <sup>38</sup> a) Shinkai S., Fujimoto K., Otsuka T., Ammon H.L., *J. Org. Chem.*, **1992**, (57), 1516. b) Pappalardo S., Giunta L., Foti M., Ferguson G., Gallagher J.F., Kaitner B., *J. Org. Chem.*, **1992**, (57), 2611.
- <sup>39</sup> Ferguson G., Gallagher J.F., Giunta L., Neri P., Pappalardo S., Parisi M., *J. Org. Chem.*, **1994**, (59), 42.
- <sup>40</sup> Spek A.L., *J. Appl. Cryst.*, **2003**, (36), 7.
- <sup>41</sup> Nakamoto D., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part B: application in coordination, and bioinorganic chemistry.*, **1997** 5<sup>th</sup> edition, Wiley-Interscience publication, N.Y., USA
- <sup>42</sup> Angelov S., Rabu P., Panissod P., Drillon M., *Inorg. Chim. Acta.*, **2001**, (326), 13.
- <sup>43</sup> Cejudo R., Alzuet G., Borrás J., Liu-González M., Sanz-Ruiz F., *Polyhedron*, **2002**, (21), 1057.
- <sup>44</sup> Bencini A., Gatteschi D., *EPR of exchange coupled systems*, **1990**, Ed. Springer-Verlag, Berlin, Alemania.



- 
- <sup>45</sup> Skorda K., Papaefstathiou G.S., Vafiadis, A., Lithoxidou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Psycharis V., Bakalbassis E., Tangoulis V., Perlepes S.P., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, (326), 53.
- <sup>46</sup> a) Sabatini, A., Vacca A., Gans P., *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, (120), 339., b) Sabatini, A., Vacca A., Gans P., *Hyperquad 2000*, V2.1(N.T.), 2000.
- <sup>47</sup> Ibopishak, O. S.; Damayanti M., Rajen N.S., Hemakumar R. K. S., Mohapatra M., Kadam R.M., *Polyhedron*, **2005**, (24), 909.
- <sup>48</sup> a) Cotton F. A., Torralba R. C., *Inorg. Chem.*, **1991**, (30), 2196 b)Galardon E., Le Maux P., Paul C., Poriel C , Simonneaux G., *J. Organometall. Chem.*, **2001**, (629), 145.
- <sup>49</sup> Madhua N.T, Radhakrishnan P.K., Grunert M, Weinberger P, Linert W, *Thermochimica acta*, **2003**, (407), 73.
- <sup>50</sup> Simaan A.J., Banse F., Girerd J., Wiegardt K., Eckhard B., *Inorg. Chem.*, **2001**, (40), 6538.
- <sup>51</sup> Khun P., Jeunesse C., Sémeril D., Matt D., Lutz P., Welter R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4602.
- <sup>52</sup> Jeunesse C., Armspach D., Matt D., *Chem. Comm.*, **2005**, 5603.
- <sup>53</sup> Navarro, J.A.R., Barea E., Salas J.M., Masciocchi N., Galli S., Sironi A., Ania C.O., Parra J.B., *Inorg. Chem.*, **2006**, (45), 2397.
- <sup>54</sup> Lippard S.J., Berg J.M., *Principles of Bioinorganic chemistry*, **1994**, University Science Books, Mill Valley CA.
- <sup>55</sup> Algunos ejemplos: a) Neves A., Rossi L.M., Vencato I., Drago V., Haase W., Werner R., *Inorg. Chim. Acta.*, **1998**, (281), 111., b) Fernandes C, Neves A., Boroluzzi A.J., Mangrich A.S., Rentschler E., Szpoganicz B., Schwingel E., *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, (320), 12., c) Gentshev P., Lüken M., Möller N., Rompel A., Krebs B., *Inorg. Chem. Comm.*, **2001**, (4), 753. d) Mukherjee J., Mudherjee R., *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, (337), 429.
- <sup>56</sup> a) Justice A.K., Link R.C., Rauchfuss T.B., Wilson S.R., *J.A.C.S.*, **2004**, (126), 13214., b) Hussain A., Shukla R.S., Thorat R.B., Padhiyar H.J., Bhatt K.N., *Journal of molecular catalysis A: chemical*, **2003**, (193), 1.
- <sup>57</sup> a) Zeller J., Koenig S., Radius U., *Inorganica Chimica Acta.*, **2004**, (357), 1813. b) Esposito V., Solari E., Florián C., *Inorg. Chem.*, **2000**, (39), 2604.