

UNIVERSIDAD DE GRANADA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**DISEÑO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN
POLIGONALES DISCRETOS Y EXTENDIDOS CON
LIGANDOS PIRIMIDINOLATO PUENTE. ESTUDIO
DE SUS PROPIEDADES COMO RECEPTORES
MOLECULARES.**

TESIS DOCTORAL

ELISA BAREA MARTÍNEZ

Granada, Diciembre de 2004

*DISEÑO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN POLIGONALES
DISCRETOS Y EXTENDIDOS CON LIGANDOS PIRIMIDINOLATO
PUENTE. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES COMO RECEPTORES
MOLECULARES.*

Memoria presentada por Elisa M^a Barea Martínez para aspirar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas.

Granada, Diciembre de 2004

Elisa M^a Barea Martínez

Los directores de la Tesis

Dr. Jorge Rodríguez Navarro
Profesor Titular de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

Dr. Juan Manuel Salas Peregrín
Catedrático de Química Inorgánica
de la Universidad de Granada

AGRADECIMIENTOS

Me resulta difícil expresar en pocas líneas mi gratitud a todas las personas que, a lo largo de estos tres años, me han prestado su apoyo, consejo, colaboración y ánimo para completar esta Tesis. Gracias, sobre todo, a los que habéis hecho posible que me sienta cada día feliz e ilusionada con mi trabajo. Así es más fácil avanzar.

Gracias a mis directores de Tesis, Prof. Dr. Jorge Rodríguez Navarro y Prof. Dr. Juan Manuel Salas Peregrín, por su sabia y generosa dedicación. Vuestra comprensión y cariño quedan mucho más allá de las páginas de este trabajo.

Mi agradecimiento es también para el Prof. Dr. Miguel Quirós Olazábal, la Prof. Dra. M^a Purificación Sánchez Sánchez y la Prof. Dra. M^a Angustias Romero Molina, por su paciente disposición a ayudarme y por su afectuosa cercanía.

No puedo olvidar tampoco al Prof. Dr. Bernhard Lippert, de la Universidad de Dortmund, por acogerme en su grupo de investigación y enriquecerme con sus certeros consejos. Igualmente, agradezco a su grupo de investigación, especialmente a Pablo, que hicieron más llevadera mi estancia lejos de casa.

Asimismo, me siento muy afortunada por haber tenido la oportunidad de compartir mi tiempo con el Prof. Dr. Norberto Masciocchi, de la Universidad de Insubria, y con el Prof. Dr. Angelo Sironi, de la Universidad de Milán. Gracias por vuestro desprendido interés y por vuestro entusiasmo. Gracias también a ti, Simona, por tu generosa ayuda y por tu amistad.

Gracias al Prof. Dr. Manuel Sánchez Moreno y a su grupo de investigación por la realización de los ensayos biológicos de los metalocalix[n]arenos sintetizados frente al parásito *Crytosporidium parvum*.

Agradezco también su colaboración a los Técnicos del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. En particular, gracias a D^a Bendición Funes Martín, a D. Alí Haidour Benamin, a D^a. M^a Esther Honorato Gutiérrez, a D. Alfredo Molina Quesada, a D. José Romero Garzón, a D. Miguel Ángel Salas Peregrín y a D^a Elena Villafranca Sánchez, por su simpatía y eficiencia.

Antonio, Migue, Jesús, Carlos, María, Carmen, Nati y Bea: no creáis que me había olvidado de vosotros. Trabajar todos los días con vosotros ha sido una experiencia inolvidable. Gracias por vuestra alegría y por vuestra amistad.

Antonio, gracias por estar siempre junto a mí y compartir mis ilusiones. Gracias por hacerme feliz.

Gracias a mis padres, Elisa y Eduardo, y a mi hermana, Mari Tere, por vuestro apoyo incondicional, comprensión y cariño. Sin vosotros este reto tendría menos sentido.

Finalmente, agradezco al Ministerio de Educación Cultura y Deporte su ayuda económica a través de una beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU), al Ministerio de Ciencia y Tecnología por financiar los proyectos BQU-2001-2955-CO2-01, HA-2000-0035, HI-2003-0081 y a la Junta de Andalucía por aportar fondos al grupo FQM-195.

***A mis padres,
a Mari Tere,
a Antonio***

Abreviaturas

- 2-Hpymo:** 2-hidroxipirimidina
2-Hdmpymo: 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina
2-Hnitropymo: 2-hidroxi-5-nitropirimidina
4-Hpymo: 4-hidroxipirimidina
4-Hnitropymo: 4-hidroxi-5-nitropirimidina
AE: análisis elemental
AMP: adenosina 5'-monofosfato
CMP: citidina 5'-monofosfato
D₂O: agua deuterada
DNA: ácido desoxirribonucleico
DRX: difracción de rayos X
DRXP: difracción de rayos X en polvo
DSC: calorimetría diferencial de barrido
en: etilendiamina (1,2-etanodiamina)
GMP: guanosina 5'-monofosfato
IR: infrarrojo
MeOD: metanol deuterado
RMN: resonancia magnética nuclear
RNA: ácido ribonucleico
***R,R*-dach:** (1*R*,2*R*)-1,2-diaminociclohexano
***S,S*-dach:** (1*S*,2*S*)-1,2-diaminociclohexano
TG: termogravimetría
TMA: tetrafluoroborato de tetrametilamonio
TMP: timidina 5'-monofosfato
Tol: tolueno
UV-vis: ultravioleta visible



ÍNDICE



ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Antecedentes y situación actual del tema de investigación.....	9
2.2. Estrategia de síntesis	16
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	23
3.1. Justificación	23
3.2. Objetivos.....	23
4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	25
4.1. Receptores enantioselectivos de aniones: Metalocalix[n]arenos quirales con ligandos pirimidinolato puente	25
4.1.1. Introducción.....	25
4.1.2. Estructuras cristalinas	27
4.1.3. Estudios de ¹ H RMN	32
4.1.4. Estudio de las propiedades como receptores	39
4.1.5. Actividad biológica: resultados preliminares	43
4.1.5.1. Metodología experimental.....	43
4.1.5.2. Discusión de los resultados obtenidos.....	45
4.1.6. Conclusión preliminar.....	48
4.2. Compuestos de coordinación poliméricos con ligandos pirimidinolato puente e iones Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ y Ag ⁺ . Síntesis, estructura y propiedades físico-químicas	51
4.2.1. Introducción.....	51
4.2.2. Antecedentes. Compuestos de coordinación poliméricos: derivados de la 2- Hpymo.....	53
4.2.2.1. Estructuras cristalinas	54

4.2.2.2. Propiedades espectroscópicas	58
4.2.2.3. Estabilidad térmica.....	64
4.2.2.4. Propiedades magnéticas.....	65
4.2.2.5. Propiedades de óptica no lineal (ONL)	69
4.2.3. Compuestos de coordinación del ligando 2-Hnitropymo con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+	70
4.2.3.1. Estructuras cristalinas	72
4.2.3.2. Propiedades espectroscópicas	81
4.2.3.3. Estabilidad térmica.....	87
4.2.3.4. Propiedades magnéticas.....	91
4.2.4. Compuestos de coordinación poliméricos derivados del ligando 4-Hpymo con los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ . Estudio de sus propiedades estructurales, térmicas y magnéticas	94
4.2.4.1. Estructuras cristalinas	95
4.2.4.2. Propiedades espectroscópicas	104
4.2.4.3. Estabilidad térmica.....	109
4.2.4.4. Propiedades magnéticas.....	111
4.2.5. Conclusión preliminar.....	115
4.3. Compuestos de coordinación poliméricos nanoporosos de Cu^{2+} con propiedades adsorbentes sólido-líquido y sólido-gas. Compuestos mineralomiméticos de filosilicatos y zeolitas.....	119
4.3.1. Introducción.....	119
4.3.2. Antecedentes. Compuestos de coordinación tridimensionales con estructura tipo sodalita. Propiedades receptoras.....	121
4.3.2.1. Estructuras cristalinas	122
4.3.2.2. Propiedades espectroscópicas	125
4.3.2.3. Propiedades adsorbentes	127
4.3.2.4. Propiedades magnéticas.....	132
4.3.3. Compuestos de coordinación mineralomiméticos de filosilicatos y zeolitas. Reconocimiento de pares iónicos en disolución	135
4.3.3.1. Estructuras cristalinas	136
4.3.3.2. Propiedades espectroscópicas	149
4.3.3.3. Estabilidad térmica.....	156
4.3.3.4. Propiedades receptoras	158

4.3.3.5. Propiedades magnéticas.....	169
4.3.4. Conclusión preliminar.....	175
5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....	177
5.1. Conclusiones	177
5.2. Perspectivas del trabajo de investigación.....	181
6. BIBLIOGRAFÍA.....	183
ANEXO I	
ANEXO II	
ANEXO III	
ANEXO IV	
ANEXO V	
ANEXO VI	



1. RESUMEN



DISEÑO DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN POLIGONALES DISCRETOS Y EXTENDIDOS CON LIGANDOS PIRIMIDINOLATO PUENTE. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES COMO RECEPTORES MOLECULARES.

1. RESUMEN

La presente memoria de Tesis Doctoral pretende conseguir un doble objetivo: **i)** de un lado, realizar una aproximación inorgánica a la Química Supramolecular de los calixarenos a través de compuestos de coordinación cíclicos que actúan como ligandos de iones metálicos duros y como receptores de aniones; **ii)** y, de otro lado, intentar el acercamiento a una Química del Estado Sólido “blanda” mediante reacciones sólido-sólido, transiciones de fase sólido-sólido y fenómenos superficiales de adsorción sólido-gas y sólido-líquido en compuestos de coordinación poliméricos.

A continuación, se exponen los resultados de la síntesis, caracterización estructural, estudio de las propiedades espectroscópicas, térmicas, magnéticas y receptoras tanto de compuestos de coordinación polinucleares cíclicos discretos como de polímeros bi- y tridimensionales.

La estrategia de síntesis diseñada para la obtención de los compuestos de coordinación mencionados anteriormente se basa en procesos de autoasociación espontánea entre los ligandos pirimidínicos simples 2-hidroxi pirimidina (2-Hpymo), 4,6-dimetil-2-hidroxi pirimidina (2-Hdmpymo), 2-hidroxi-5-nitropirimidina (2-Hnitropymo) y 4-hidroxi pirimidina (4-Hpymo) e iones metálicos o entidades metálicas que presenten una geometría adecuada.

Así, por ejemplo, la combinación de iones metálicos planocuartados *cis*-diaminodiacuapaladio(II) con dos posiciones bloqueadas -donde la diamina es el ligando quiral *R,R*-1,2-diaminociclohexano (*R,R*-dach) o *S,S*-1,2-diaminociclohexano (*S,S*-dach)- y derivados *n*-pirimidinolato simples que proporcionen ángulos de enlace de 120° -tales como la 2-Hpymo, 4-Hpymo y 2-

Hdmpymo- conduce a la formación de especies cíclicas de tipo metalocalix[n]areno (n=4, 6).

De esta forma, se han obtenido metalocalix[4]arenos del tipo $[a_2PdL]_4(NO_3)_4$ (**1R**: $a_2=R,R$ -dach, LH=2-Hpymo; **1S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hpymo; **2R**: $a_2=R,R$ -dach, LH=2-Hdmpymo; **2S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hdmpymo; **4R**: $a_2=R,R$ -dach, LH=4-Hpymo; **4S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=4-Hpymo) con los ligandos 2-Hpymo, 4-Hpymo y 2-Hdmpymo. En cambio, sólo se han aislado metalocalix[6]arenos de fórmula $[a_2PdL]_6(NO_3)_6$ (**3R**: $a_2=R,R$ -dach, LH: 2-Hdmpymo; **3S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hdmpymo) en presencia del ligando 2-Hdmpymo.

Estos compuestos polinucleares se han estudiado mediante espectroscopía 1H RMN y difracción de RX en monocristal. Dichos estudios han puesto de manifiesto que, en todos los casos, los ligandos pirimidínicos presentan un modo de coordinación N^1,N^3 -exobidentado y que la formación de las especies tetranucleares se ve favorecida termodinámicamente. De hecho, los experimentos de 1H RMN muestran la conversión de los complejos hexanucleares $[a_2Pd(2-dmpymo)]_6(NO_3)_6$ en los sistemas tetranucleares $[a_2Pd(2-dmpymo)]_4(NO_3)_4$ después de un proceso de calentamiento.

Asimismo, de forma análoga a lo que ocurre en los calix[n]arenos orgánicos, estos sistemas son capaces de interactuar con iones metálicos duros coordinándose a estos a través de los oxígenos exocíclicos de los anillos pirimidínicos. Por tanto, también ha sido posible aislar los aductos $\{La[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_7$ (**1R@La** y **1S@La**) y $\{Na[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_5$ (**1R@Na** y **1S@Na**).

Por otro lado, se ha realizado un estudio de las propiedades como receptores moleculares de los metalocalix[n]arenos sintetizados frente a mononucleótidos en disolución acuosa. Así, se ha comprobado que sólo tiene lugar una interacción supramolecular significativa entre el AMP y los metalocalix[4]arenos $[(dach)Pd(2-dmpymo)]_4(NO_3)_4$ (**2R** y **2S**). Además, debe destacarse que dicho reconocimiento molecular es enantioselectivo.

Por lo demás, la reacción del ión Ag^+ y el ligando 2-Hnitropymo ha conducido a la formación de compuestos con estructuras en forma de cadenas monodimensionales o hélices, mientras que la reacción de metales con un número de coordinación elevado y que no presenten posiciones de enlace bloqueadas -tales como Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} - con los derivados pirimidínicos 2-Hpymo, 2-Hnitropymo y 4-Hpymo ha dado lugar a compuestos de mayor dimensionalidad.

La funcionalización adecuada de los ligandos pirimidínicos permite modular las propiedades físico-químicas de los sistemas que se desea sintetizar. Por este motivo, se han hecho reaccionar los ligandos 2-Hnitropymo y 4-Hpymo con sales de Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ . En todos los casos, se obtuvieron compuestos microcristalinos, cuyas propiedades estructurales (DRXP), espectroscópicas (IR, UV-vis), térmicas (análisis TG y DSC) y magnéticas se estudiaron en comparación con las de los compuestos $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**7_c**), $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**8**), $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9·H₂O**), $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_x$ (**9_a**) y $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_n$ (**9_c**), que ya habían sido previamente estudiados por nuestro grupo de investigación y Masciocchi y col.

En todos los casos, las unidades monoméricas de estos complejos $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**10·H₂O** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **11·H₂O** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **14·H₂O** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$), **15·H₂O** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$)) se encuentran interconectadas mediante una red tridimensional de enlaces de hidrógeno.

El tratamiento térmico de **10·H₂O**, **11·H₂O**, **14·H₂O** y **15·H₂O** a 120°C , 180°C , 150°C y 150°C , respectivamente, conduce a la deshidratación de los monómeros iniciales y a la obtención de las especies anhidras amorfas $[\text{M}(\text{L})_2]_x$ (**10_a** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **11_a** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **14_a** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$), **15_a** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$)). **10_a** sufre un proceso de recristalización al enfriarse y se transforma en la especie microcristalina $[\text{Co}(2\text{-nitropymo})_2]_n$ (**10_c**). Igualmente, el calentamiento de **14_a** y **15_a** por encima de 320°C y 388°C , respectivamente, conlleva un cambio de fase y la obtención de los compuestos

cristalinos $[M(4\text{-pymo})_2]_n$ (**14_c** ($M=\text{Co}^{2+}$), **15_c** ($M=\text{Ni}^{2+}$)). Debe destacarse que los sistemas $[M(L)_2(\text{H}_2\text{O})_4]/[M(L)_2]_{x/n}$ pueden interconvertirse reversiblemente mediante procesos de deshidratación/hidratación.

El compuesto **10_c** posee una estructura laminar en la que la coordinación del metal es del tipo MN_3O y los ligandos 2-nitropymo tienen dos modos de coordinación diferentes (N^1, N^3 -exobidentado y N^1, O^2 -exobidentado). A diferencia del complejo anterior, **14_c** y **15_c** se caracterizan por que cristalizan en una red tridimensional en la que los centros metálicos presentan una geometría *pseudooctaédrica* donde los ligandos 4-pymo se coordinan en un modo N^1, O^4 -exobidentado y existen interacciones auxiliares $M \cdots N_3$.

Asimismo, la reacción de los ligandos 2-Hnitropymo y 4-Hpymo con sales de Zn^{2+} proporciona los complejos $[\text{Zn}(2\text{-nitropymo})_2]_n$ (**12**), isomorfo de **10_c**, y $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**), caracterizado por poseer una red estructural no descrita hasta ahora en la que cada ión Zn^{2+} posee un entorno tetraédrico N_3O que genera una red tridimensional R-3c en la que los ligandos 4-pymo actúan con dos modos de coordinación distintos (N^1, N^3 -exobidentado y N^1, O^4 -exobidentado).

El complejo $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ (**13·NH₃**) también se ha obtenido al hacer reaccionar el ligando 2-Hnitropymo y sales de Ag^+ . Dicho compuesto está formado por cadenas monodimensionales en las que los centros metálicos se encuentran coordinados a una molécula de amoníaco y a dos ligandos con un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. De nuevo, el tratamiento térmico de este compuesto por encima de 175°C permitió aislar una nueva fase cristalina con estructura helicoidal del tipo $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**).

El comportamiento magnético de **6** es singular porque presenta un fenómeno de ladeamiento de *spin* que conlleva un ordenamiento ferromagnético de este material por debajo de la temperatura crítica $T_C=23$ K. Por tanto, **6** puede considerarse como un imán molecular. De hecho, los estudios de histéresis magnética a 4.8 K proporcionaron valores de campo

coercitivo (H_{coer}) y magnetización remanente (M_{rem}) de 3900 G y 279 $\text{cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

Por último, se han sintetizado compuestos de coordinación nanoporosos al hacer reaccionar los ligandos 2-Hpymo y 4-Hpymo con sales de Cu^{2+} en medio agua/amoníaco. Asimismo, se han estudiado sus propiedades estructurales (DRX en monocristal y DRXP), espectroscópicas (IR, UV-vis), térmicas (análisis TG y DSC), adsorbentes y magnéticas.

La reacción entre el ligando 2-Hpymo y sales de Cu^{2+} conduce a la formación de una fase trigonal $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17_R**) con estructura tipo sodalita distorsionada en la que los ligandos 2-pymo presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado y actúan de puente entre dos centros de Cu^{2+} adyacentes. Por otra parte, la reacción entre el ligando 4-Hpymo y sales de Cu^{2+} da lugar a la formación tanto de una especie monomérica $[\text{Cu}(4\text{-pymo})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**18·NH₃**) como de un compuesto polimérico $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$ ($m \sim 0\text{-}4$) (**18_C**) -isomorfo de las fases cúbicas del ligando 2-pymo-. En las unidades monoméricas de **18·NH₃**, los iones Cu^{2+} poseen una geometría octaédrica elongada en la que los ligandos 4-pymo se coordinan a los centros metálicos de forma monodentada a través del N_1 . La formación exclusiva de **18_C** es posible si se lleva a cabo la misma reacción pero empleando como base trietilamina en lugar de amoníaco. Debe destacarse que las características estructurales de los compuestos **17_R** y **18_C** son independientes de la posición del átomo de oxígeno en el anillo pirimidínico, pero la forma, el tamaño, la hidrofiliidad y la afinidad de las cavidades por moléculas huésped son claramente diferentes en ambos complejos.

Los compuestos **17_R** y **18_C**, debido a su naturaleza porosa, presentan interesantes propiedades de adsorción sólido-gas (N_2 y H_2O) y sólido-líquido (pares iónicos en disolución). Los estudios de adsorción sólido-líquido muestran que **17_R** actúa como receptor de pares iónicos en disolución. La polaridad del disolvente y la naturaleza de los huéspedes influyen decisivamente en dichos procesos, que conllevan un gran número de transiciones de fase secuenciales. Por tanto, **17_R** adsorbe selectivamente pares

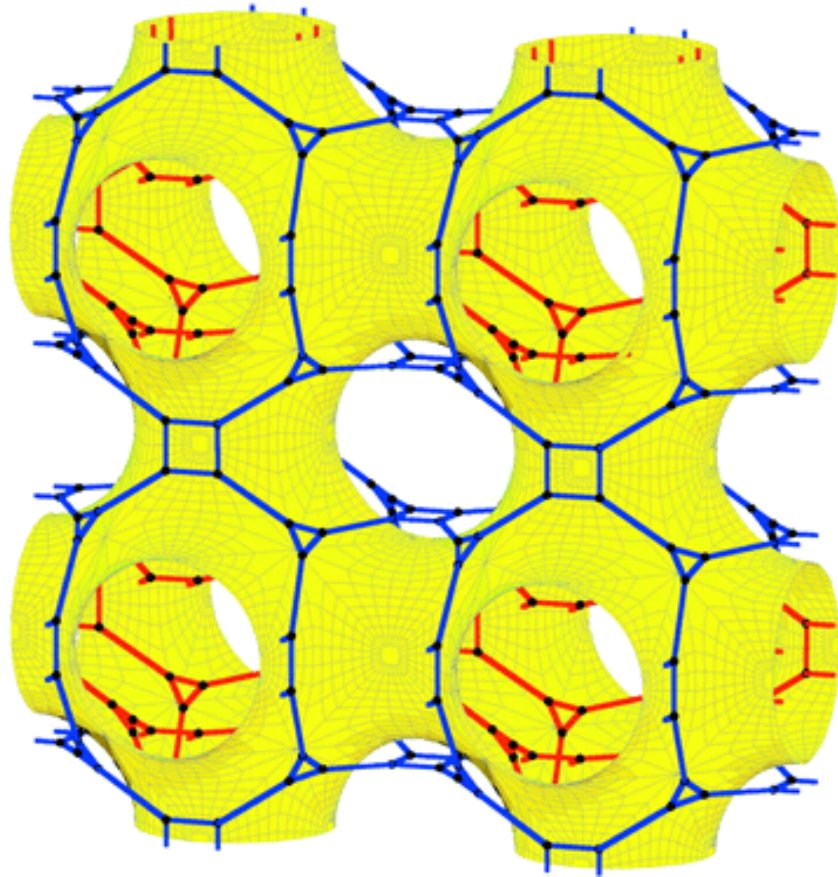
iónicos MClO_4 ($\text{M}=\text{NH}_4^+$, CH_3NH_3^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) en medio acuoso y da lugar a las fases cúbicas $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MClO}_4)_{n/3} \cdot 4/3n\text{H}_2\text{O}$ (**17_c@MClO₄**) con estructura tipo sodalita no distorsionada. Este proceso de adsorción se extiende a un mayor número de pares iónicos MNO_3 ($\text{M}=\text{NH}_4^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}), cuando se reduce ligeramente la polaridad del disolvente (mezclas $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$). En este caso, también se obtienen fases cúbicas del tipo $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MNO}_3)_{n/2} \cdot 0.5n\text{MeOH}/\text{EtOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m \sim 0.25n-1n$) (**17_c@MNO₃**), en las que los huéspedes se encuentran ocluidos en la cavidades de las cajas- β de la estructura. Además, en presencia de pares iónicos MNO_3 que contengan cationes voluminosos ($\text{M}=\text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}), el proceso de inclusión controlado cinéticamente que da lugar a **17_c@MNO₃** es seguido de una mayor incorporación del correspondiente nitrato, por lo que se obtiene una serie de especies rómbicas isomorfas $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MNO}_3)_{n/2} \cdot 0.5n\text{MeOH}/\text{EtOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m \sim 0.25n-1n$) (**17_o@MNO₃**) con estructura tipo moscovita. En ellas, los ligandos 2-pymo también tienen un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado y actúan de puente entre dos centros metálicos adyacentes. Igualmente, los cationes heterometálicos se encuentran coordinados a cuatro oxígenos exocíclicos de cuatro ligandos 2-pymo distintos, así como a una molécula de agua y a dos aniones nitrato puente. En todos los casos, estas transiciones de fase son reversibles y puede regenerarse la especie **17_R** original. Así, el tratamiento de las fases **17_o@MNO₃** con el 18-éter[6]corona da lugar a una fase rómbica vacía **17_o**, que se convierte en la fase **17_R** original al suspenderla en agua.

Por otra parte, el tratamiento térmico de **17_R** y **18_c** a 60°C y 140°C , respectivamente, da lugar a la formación de las fases cúbicas evacuadas $[\text{Cu}(\text{L})_2]_n$ ($\text{L}=2\text{-pymo}$ (**17_c'**), $\text{L}=4\text{-pymo}$ (**18_c'**)), cuyas características estructurales son similares a **17_c@MNO₃** y **18_c**. Asimismo, el calentamiento de **18·NH₃** a 110°C genera una fase amorfa del tipo $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_x$ (**18_a'**), que muestra un análisis químico y propiedades espectroscópicas análogas a la especie deshidratada **18_c'**. De nuevo, los sistemas $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ ó

$[M(4\text{-pymo})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_n / [\text{Cu}(\text{L})_2]_n$ pueden interconvertirse reversiblemente mediante procesos de deshidratación/hidratación.

Al igual que en **6**, el comportamiento magnético de las especies **17_o@KNO₃** y **17_o@RbNO₃** es llamativo, puesto que presenta un fenómeno de ladeamiento de *spin* debido a un efecto de interacción antisimétrica. En estos casos, la magnitud del ordenamiento ferromagnético es menor que en **6** y no se observa histéresis magnética.

2. INTRODUCCIÓN



2. INTRODUCCIÓN

2.1. Antecedentes y situación actual del tema de investigación

En la actualidad, uno de los campos de investigación más innovadores y que parece ofrecer mayores posibilidades de aplicación práctica es la **Química Supramolecular**. El concepto “*Química Supramolecular*” fue introducido por J.M. Lehn (Premio Nobel de Química en 1987) en 1978, al señalar que “*así como existe el campo de la Química Molecular, basado en el enlace covalente, existe el campo de la Química Supramolecular: la Química de la unión entre las moléculas a través de los enlaces intermoleculares*”. En otros términos, se ha definido también la Química Supramolecular como “*la Química más allá de las moléculas, que estudia las entidades organizadas de alta complejidad que resultan de la asociación de dos o más moléculas mediante enlaces intermoleculares no covalentes*”.¹

Recientemente, dentro de la Química Supramolecular, se ha desarrollado una nueva línea de investigación denominada “*autoensamblaje supramolecular*”. El término *autoensamblaje* designa la aplicación del reconocimiento molecular para controlar la construcción de nuevas supramoléculas de forma autoconsistente, generándose espontáneamente una arquitectura supramolecular bien definida a partir de sus componentes. El ensamblaje supramolecular supone la asociación espontánea de muchos componentes para generar supramoléculas oligomoleculares discretas o ensamblajes polimoleculares extendidos (polímeros monodimensionales, capas moleculares, etc.).^{1b}

En los últimos años, se han realizado numerosos trabajos de investigación que ponen de manifiesto la extraordinaria importancia de los metales de transición en procesos de autoasociación que conducen a la formación de nanoestructuras o compuestos de coordinación poliméricos.^{1,2,3} Esta estrategia de síntesis ha permitido la obtención de asociaciones supramoleculares del tamaño de pequeñas proteínas (Figura 2.1.1).⁴

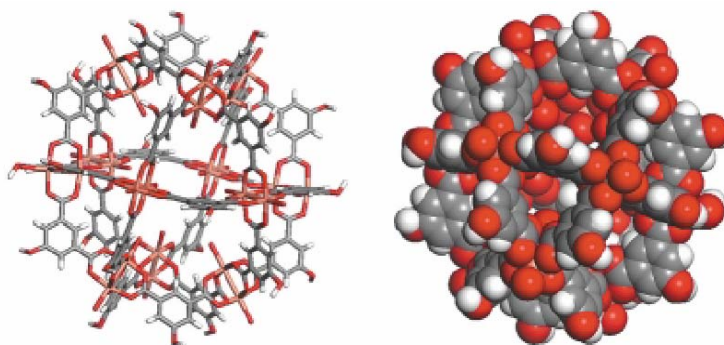


Figura 2.1.1. Estructura cristalina del compuesto $[(\text{DMSO})(\text{MeOH})\text{Cu}_2(\text{BDC-5-OH})_2]_{12}$ (BDC-5-OH=1,3-dicarboxi-5-hidroxibenceno), formado mediante un proceso espontáneo de autoasociación.⁴

Igualmente, en fechas recientes, se han publicado interesantes artículos acerca de las propiedades de estos sistemas como receptores moleculares, así como de su aplicación en campos tan diversos como catálisis,⁵ sensores químicos, farmacología,^{1,2,6} etc.

Asimismo, es preciso destacar la relevancia del empleo de compuestos tipo cápsula molecular^{7a} (Figura 2.1.2), capaces de actuar como receptores biomiméticos, de estabilizar especies altamente reactivas en su interior y de llevar a cabo reacciones selectivas confinadas en el interior de sus cavidades (Figura 2.1.3).^{7b} En este contexto, la introducción de quiralidad en estos sistemas permite que los procesos descritos anteriormente se realicen de forma **enantioselectiva**, algo fundamental desde un punto de vista biológico.⁸

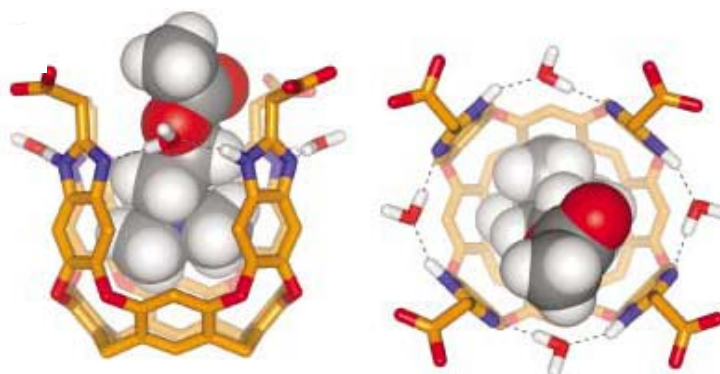


Figura 2.1.2. Modelo molecular de un receptor biomimético de acetilcolina sintetizado por Rebek y col. La inclusión de dicho aminoácido tiene lugar en agua con una alta estabilidad termodinámica y cinética.^{7a}

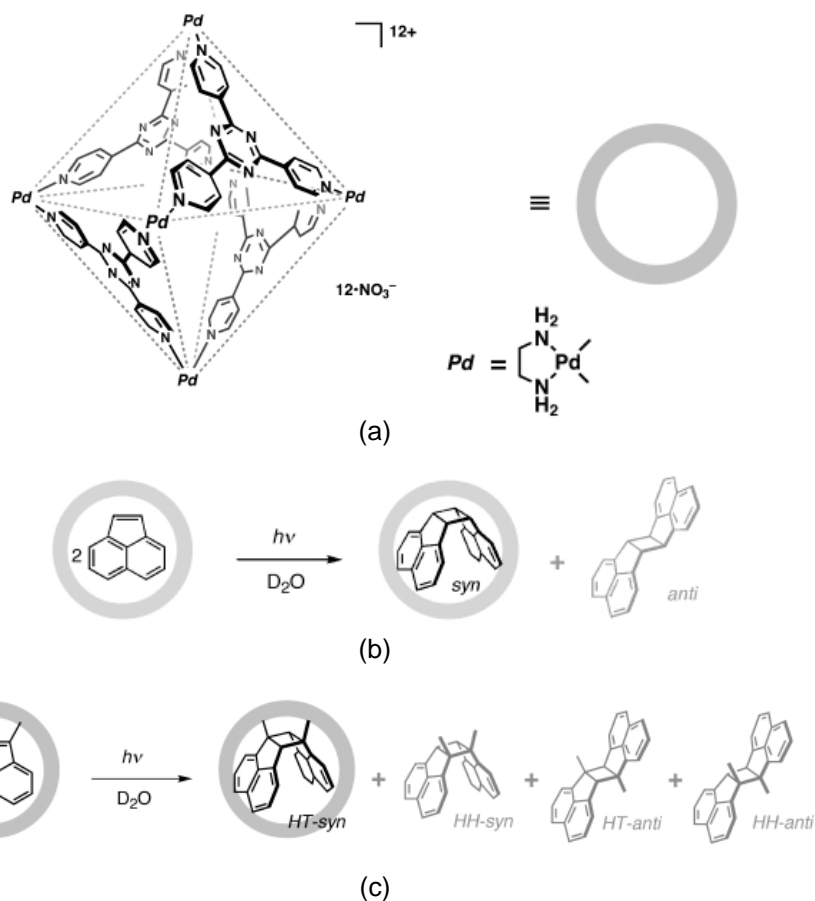


Figura 2.1.3. Fotodimerización estereoselectiva de olefinas en el interior de un compuesto tipo cápsula molecular (a). (b) Formación del dímero *syn* del acenaftileno. (c) Obtención del dímero cabeza-cola *syn* del metilacenaftileno. El rendimiento de esta reacción es superior al 98%.^{7b}

Entre los compuestos tipo cápsula molecular más simples y, a la vez, más versátiles se encuentran los calixarenos. Éstos son compuestos orgánicos cíclicos que poseen cavidades bien definidas (Figura 2.1.4 (a)). Esta característica, ha motivado que se estudien en detalle sus propiedades, estudio que ha revelado su gran versatilidad como receptores moleculares y como ligandos.^{9,10} De hecho, la importancia de estos macrociclos como receptores moleculares ha despertado un gran interés por la búsqueda de otros sistemas análogos cuyas propiedades amplíen y mejoren las de los calixarenos orgánicos clásicos. Una alternativa interesante es la formación de compuestos de coordinación cíclicos (Figura 2.1.4 (b)).^{1,2,3,11} En estos sistemas, la presencia de iones metálicos aumenta en gran medida su funcionalidad, debido a las propiedades catalíticas, espectroscópicas y estereoquímicas intrínsecas de aquellos.^{12,13}

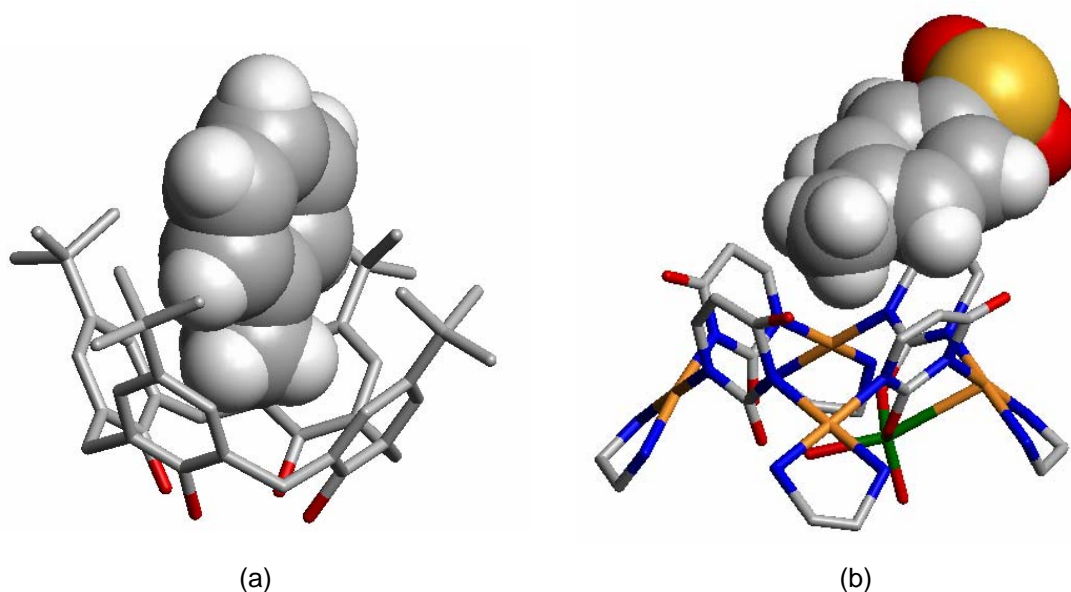


Figura 2.1.4. Estructuras cristalinas de un calix[4]areno^{9a} (a) y del metalocalix[4]areno, [(en)₄Pt₄(uracilato)₄Zn(H₂O)₂](Tol-SO₃)NO₃·nH₂O^{11c} (b). En ambos casos, se observa la inclusión preferente del fragmento de tolueno en la cavidad hidrofóbica del macrociclo en conformación tipo cono (**Cinc**; **Platino**; **Azufre**; **Carbono**; **Nitrógeno**; **Oxígeno**).

Los sistemas de reconocimiento y catálisis en fase homogénea anteriormente mencionados presentan el inconveniente de que requieren procesos laboriosos de separación, bien del sistema receptor-huésped o bien del catalizador, una vez que ha tenido lugar el proceso de reconocimiento molecular o la reacción catalítica. Por esta razón, es de gran interés llevar a cabo este tipo de procesos en fase heterogénea.

Como consecuencia de todo lo dicho, en los últimos cincuenta años, se ha producido un notable avance en la investigación sobre sólidos porosos, que ha dado lugar a un gran número de aplicaciones de los mismos, con repercusión directa en procesos industriales y en nuestra vida doméstica. Compuestos inorgánicos de naturaleza porosa como los aluminosilicatos constituyen un claro ejemplo de cuanto se ha dicho, en la medida en que sus múltiples aplicaciones en campos diversos (cambio iónico, adsorción, catálisis heterogénea...^{14,15}) son de un interés tecnológico creciente. Estos materiales se caracterizan por su cristalinidad, propiedad que les confiere una gran homogeneidad en su estructura porosa que favorece la difusión de moléculas de un tamaño determinado (Figura 2.1.5). La polaridad, la forma y el tamaño de

los poros determinan que exista selectividad con respecto a los huéspedes que pueden ser incorporados. Una vez que éstos se encuentran en el interior de las cavidades, pueden sufrir transformaciones químicas. Algunos ejemplos de lo anterior son procesos a gran escala industrial como la fragmentación catalítica de hidrocarburos de alto peso molecular y la isomerización del xileno.^{14,15} El cambio iónico es otra propiedad de estos compuestos con incidencia en productos de uso común, como detergentes y suavizantes.

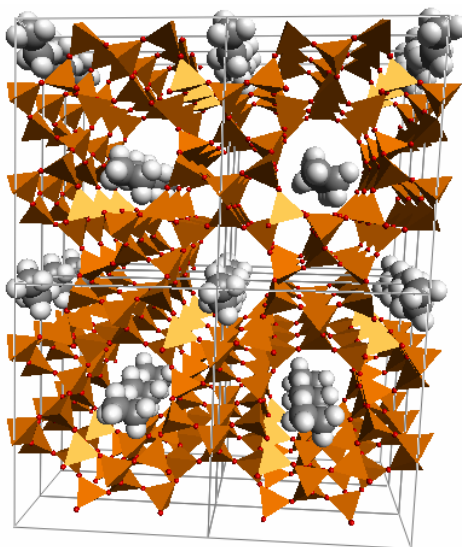


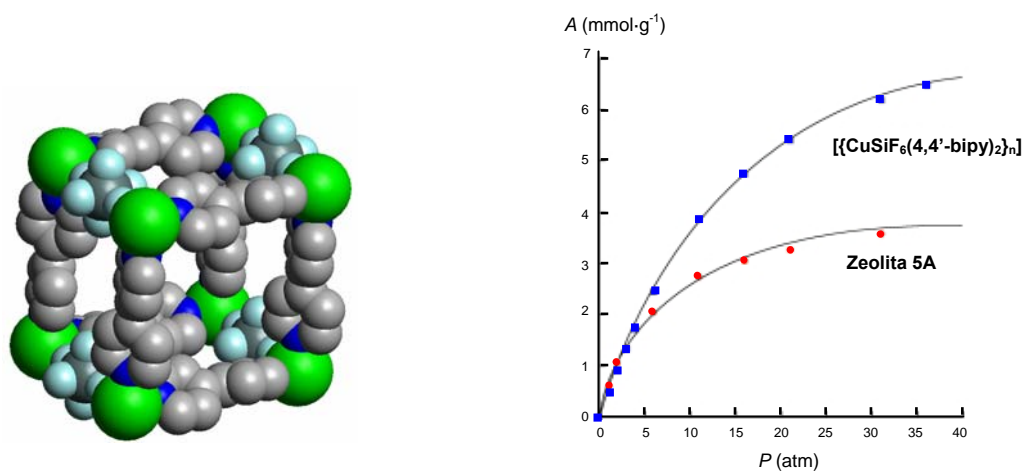
Figura 2.1.5. Estructura cristalina de la zeolita ZSM-5. Se puede observar en ella la presencia de moléculas de etano en el interior del esqueleto poroso.

No obstante todo lo expuesto, estos materiales clásicos poseen también limitaciones inherentes a la rigidez y a la naturaleza aniónica del esqueleto del aluminosilicato, la dificultad en su funcionalización y la ausencia de homoquiralidad. La utilidad práctica de este tipo de materiales ha despertado un inusitado interés por la búsqueda de otros que mejoren sus propiedades. Fruto de este esfuerzo ha sido la obtención de compuestos de coordinación poliméricos, en algunas ocasiones microporosos, constituidos por iones metálicos y ligandos orgánicos puente.¹⁶ Algunos trabajos de investigación pioneros de autores como Robson,¹⁷ Moore,¹⁸ Yaghi¹⁹, Zaworotko²⁰, Fujita²¹ y Kitagawa²² reflejaron la diversidad de estructuras y propiedades que poseen estos compuestos. En principio, la gran variedad de iones metálicos y las infinitas posibilidades de diseño de ligandos permite obtener materiales con propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas, catalíticas y de intercambio

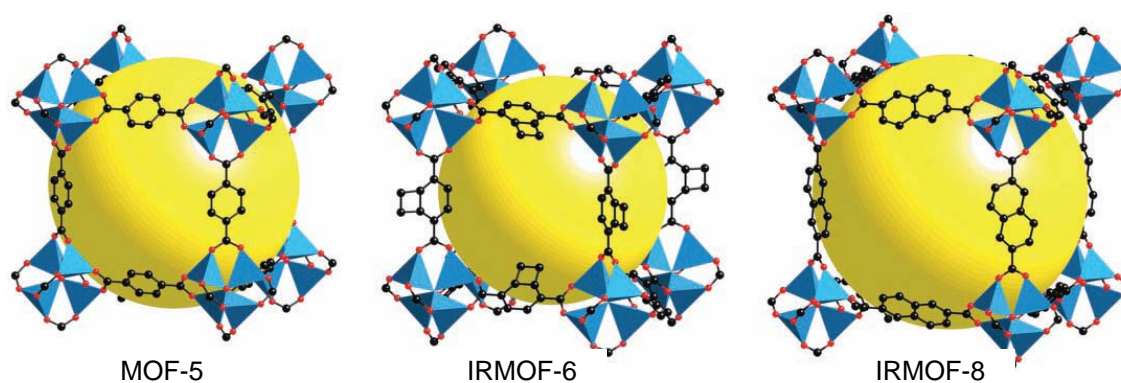
iónico muy interesantes.²³ La geometría de los iones metálicos, las condiciones de cristalización y la presencia de agentes con “efecto plantilla” son circunstancias que condicionan decisivamente el proceso de formación de estos compuestos.

El hecho de que estos sistemas sean microporosos ha supuesto un reto en el desarrollo de este campo de investigación, en la medida en que la presencia de cavidades y canales de diverso tamaño en dichos materiales los hacen aptos para ser utilizados en aplicaciones similares a las de las zeolitas y filosilicatos (adsorción,²⁴ catálisis,^{8b,21} sensores...²⁵). Pero, a todo ello, sus peculiares propiedades añaden nuevos usos (Figura 2.1.6). El que dichos materiales sean cristalinos es un factor importante, por cuanto esto se traduce en reproducibilidad en su síntesis y propiedades.

En este nuevo tipo de compuestos, el esqueleto estructural no tiene por qué ser aniónico, sino que puede ser diseñado para que sea catiónico, neutro o aniónico. Además, la geometría de los bloques estructurales que constituyen el esqueleto poroso, lejos de verse limitada a ser una geometría tetraédrica, vendrá determinada por la geometría de los iones metálicos y los ligandos orgánicos empleados. Por lo demás, las propiedades inherentes a los residuos orgánicos -como la baja acidez de tipo Lewis- y las características propias de los centros metálicos van a determinar las propiedades estructurales y funcionales del material resultante, que diferirán considerablemente de las zeolitas y arcillas. Hay que destacar que, con la introducción del residuo orgánico, es posible el aprovechamiento de propiedades -como la quiralidad- de las que carecen las zeolitas y arcillas. Sin embargo, es al mismo tiempo imprescindible que características propias de los compuestos anteriores, como la inclusión reversible de moléculas huésped y la estabilidad térmica de la red porosa, se conserven en estos nuevos materiales.



(a)



(b)

Figura 2.1.6. (a) Estructura cristalina del polímero $[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipy})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_n$ ($4,4'\text{-bipy}=4,4'$ -bipiridina) y comparación de las isothermas de adsorción de metano a 23°C de dicho compuesto y la zeolita 5A (**Cobre**; **Carbono**; **Nitrógeno**; **Silicio**; **Flúor**). La cantidad de metano adsorbida a alta presión por el polímero ($6.5 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a 36 atm) es considerablemente mayor que la adsorbida por la zeolita 5A ($3.7 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ a 36 atm).²² (b) Fragmentos cúbicos de las estructuras cristalinas extendidas de los compuestos MOF-5 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$, BDC=1,4-dicarboxibenceno), IRMOF-6 ($[\text{Zn}_4\text{O}(\text{R}_6\text{-BDC})_3]_n$, $\text{R}_6\text{-BDC}$ =ciclobutil-1,4-dicarboxibenceno) y IRMOF-8 ($[\text{Zn}_4\text{O}(2,6\text{-NDC})_3]_n$, 2,6-NDC=2,6-dicarboxinaftaleno). En cada una de las esquinas de los cubos, se puede observar un cluster de $[\text{OZn}_4(\text{CO}_2)_6]$ que se coordina al correspondiente derivado carboxílico del ligando orgánico puente (Zn, poliedros azules; O, esferas rojas; C, esferas negras). Las esferas amarillas representan las esferas de mayor tamaño que podrían alojarse en las cavidades sin interactuar con los radios de van der Waals de los átomos del esqueleto estructural. Estos compuestos pueden almacenar a temperatura ambiente y 10 bares de presión ~ 1.9 (MOF-5), 4.2 (IRMOF-6) y 9.1 (IRMOF-8) moléculas de H_2 por fórmula unidad. La capacidad de dichos materiales para almacenar hidrógeno a temperatura ambiente es comparable con la capacidad mostrada por nanotubos carbonosos a temperaturas criogénicas.^{23e,24a}

En la presente memoria de Tesis Doctoral, se exponen los resultados de la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades como receptores moleculares de compuestos polinucleares cíclicos análogos a los calix[n]arenos orgánicos, así como de polímeros bi- y tridimensionales miméticos de aluminosilicatos.

2.2. Estrategia de síntesis

La estrategia de síntesis diseñada para la obtención de los compuestos poliméricos y macrocíclicos se basa en procesos de autoasociación espontánea entre ligandos pirimidínicos simples (Figura 2.2.1) e iones metálicos o entidades metálicas que presenten una geometría adecuada (Esquema 2.2.1).

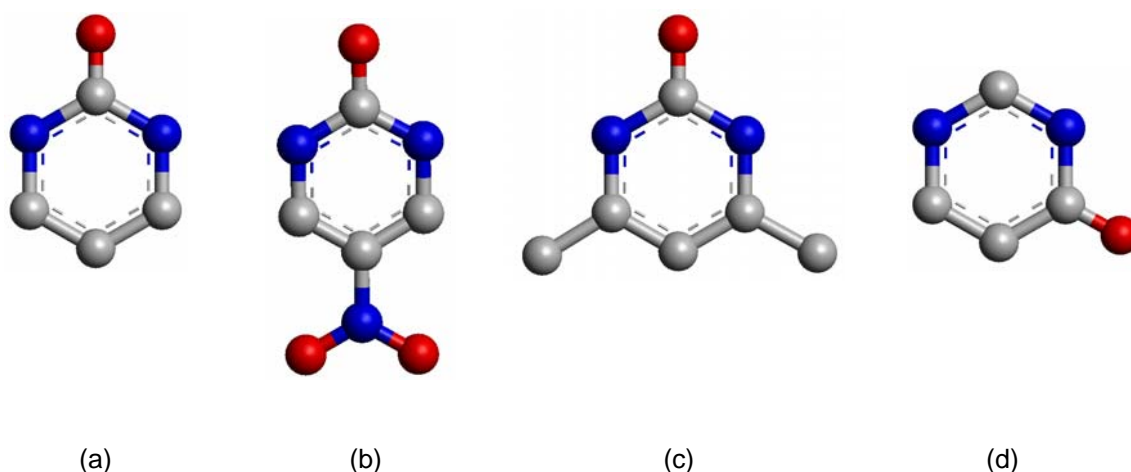
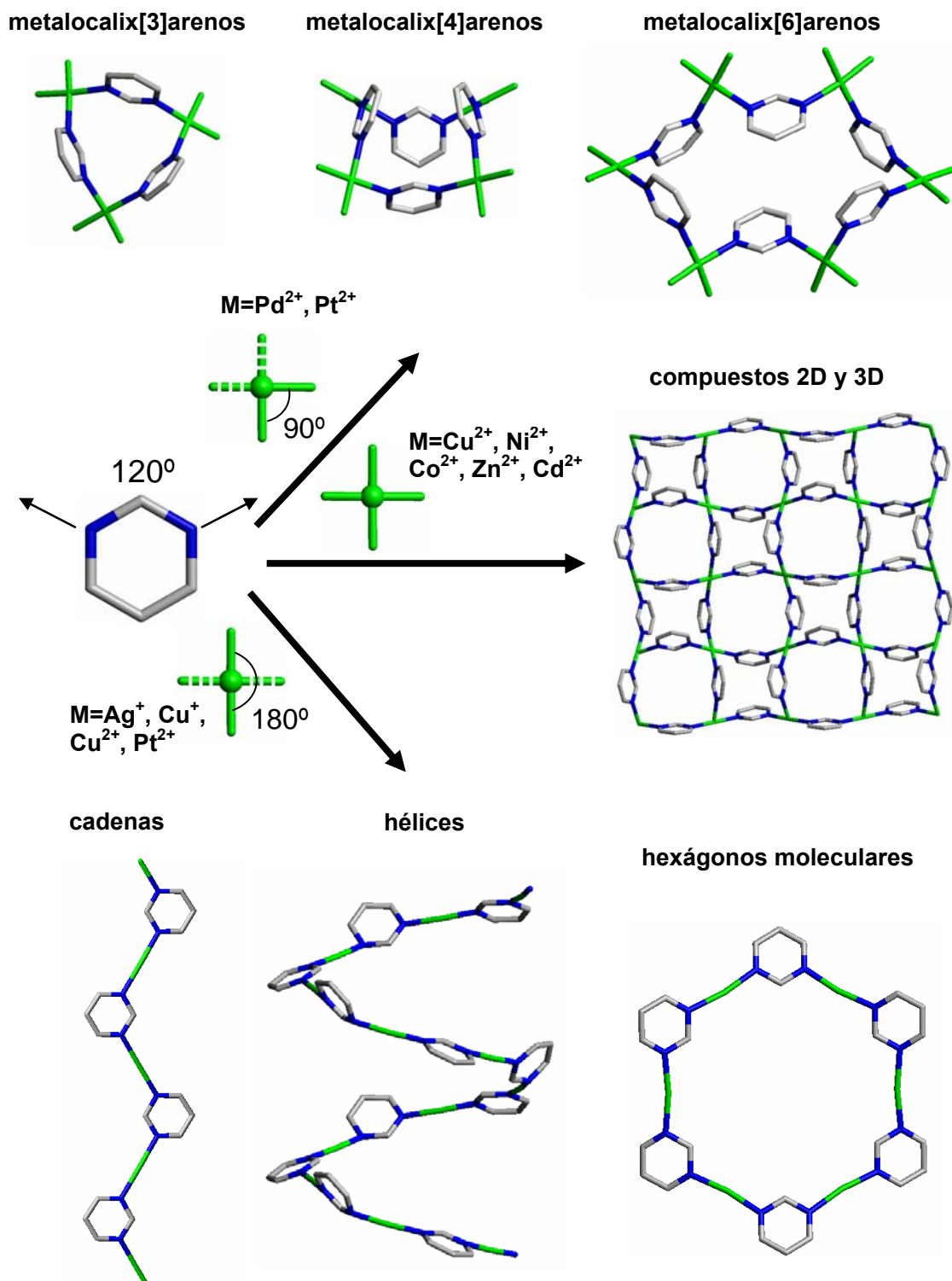


Figura 2.2.1. Ligandos pirimidínicos. (a) 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo). (b) 2-hidroxi-5-nitropirimidina (2-Hnitropymo). (c) 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina (2-Hdmpymo). (d) 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo) en sus formas desprotonadas. (Carbono; Nitrógeno; Oxígeno).

Así, por ejemplo, la combinación de fragmentos metálicos que den lugar a ángulos de enlace de 90° y ligandos orgánicos que proporcionen ángulos de enlace de 120° puede conducir a la formación de especies cíclicas de tipo metalocalix[n]areno ($n=3, 4, 6$).^{11,26,27}



Esquema 2.2.1. Estructuras que pueden formarse mediante procesos de autoasociación espontánea entre ligandos pirimidínicos y distintos fragmentos metálicos. (Metal; Carbono; Nitrógeno).

Esto se puede llevar a la práctica haciendo reaccionar iones metálicos, con geometría planocuadrada (d^8) y con al menos dos posiciones de coordinación en *cis* libres, y derivados pirimidínicos (Figura 2.2.1).^{26a,e,g-i,n,27} De esta forma, se podría considerar que los metilenos y las entidades fenólicas de los calixarenos orgánicos son sustituidos por fragmentos metálicos y ligandos pirimidínicos, respectivamente, en este nuevo tipo de compuestos.

En el trabajo de investigación de esta memoria, se muestra cómo la estrategia descrita anteriormente para construir metalocalix[n]arenos permite controlar el tamaño y la funcionalización de sus cavidades escogiendo fragmentos metálicos y derivados pirimidínicos adecuados, lo que abre una nueva vía para el estudio de las propiedades de estos sistemas como receptores. En nuestro caso, la formación de los metalocalix[n]arenos ($n=4, 6$)²⁸ se ha llevado a cabo mediante un proceso de autoasociación que tiene lugar entre fragmentos metálicos del tipo $cis-[a_2Pd(H_2O)_2]^{2+}$ ($a_2=R,R$ -1,2-diaminociclohexano (*R,R*-dach) ó *S,S*-1,2-diaminociclohexano (*S,S*-dach)) y derivados pirimidínicos simples, tales como 2-hidroxi pirimidina (2-Hpymo), 4-hidroxi pirimidina (4-Hpymo) y 4,6-dimetil-2-hidroxi pirimidina (2-Hdmpymo) (Figura 2.2.1).

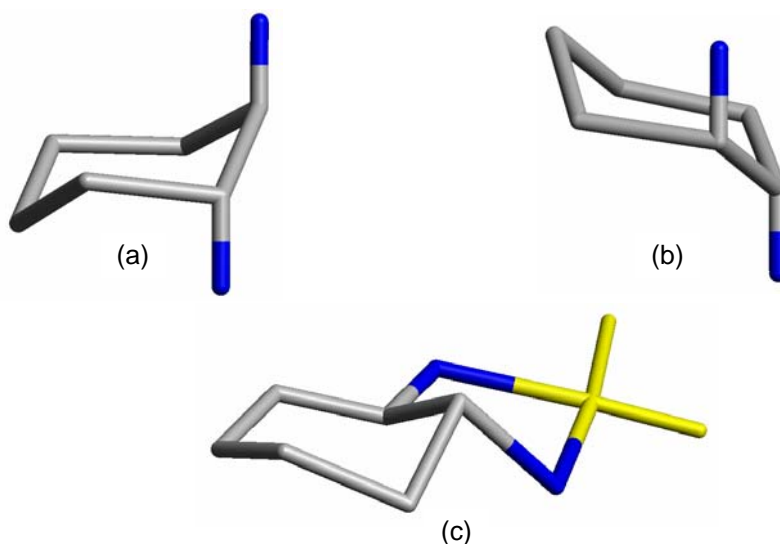


Figura 2.2.2. Ligandos auxiliares. (a) *R,R*-1,2-diaminociclohexano (*R,R*-dach). (b) *S,S*-1,2-diaminociclohexano (*S,S*-dach). (c) Ión Pd^{2+} (amarillo) con dos posiciones en *cis* bloqueadas por el ligando auxiliar *R,R*-dach.

Por otra parte, es posible obtener compuestos enantioméricamente puros si se emplean los ligandos *R,R*-dach ó *S,S*-dach coordinados a dos de las posiciones en *cis* de los fragmentos metálicos (Figura 2.2.2). La naturaleza quirral y catiónica de los complejos resultantes determina que posean propiedades adecuadas para actuar como receptores de huéspedes aniónicos quirales. En este sentido, el reconocimiento selectivo de sistemas aniónicos como el DNA/RNA y sus fragmentos es la llave para el desarrollo de enzimas artificiales con actividad tipo nucleasa y antitumoral.^{1c,29,30} Por ello, este tipo de compuestos aislados pueden presentar un gran interés de tipo terapéutico (antitumorales) y como agentes retrovirales.³¹

Por otra parte, la reacción de un fragmento metálico que proporcione ángulos de enlace de 180° (Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Pt^{2+}), y derivados pirimidínicos conduce a la formación de compuestos con una gran variedad estructural (Esquema 2.2.1), entre los que cabe destacar hexágonos moleculares,^{32c,e,g} cadenas monodimensionales^{32b,h} y hélices (Figura 2.2.3).^{32a,d,e}

Igualmente, si los metales empleados poseen un número de coordinación elevado y no presentan posiciones de enlace bloqueadas (por ejemplo, metales con geometría tetraédrica, planocuadrada u octaédrica, tales como Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), se pueden obtener compuestos de mayor dimensionalidad, bi- o tridimensionales,^{24g,33} que en algunos casos tienen naturaleza nanoporosa (Figura 2.2.4). Con el objetivo de diseñar nuevos polímeros de coordinación bi- y tridimensionales con propiedades estructurales, térmicas, magnéticas y adsorbentes interesantes, hemos hecho reaccionar iones Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} con los derivados pirimidínicos: 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo), 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo), 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina (2-Hdmpymo) y 2-hidroxi-5-nitropirimidina (2-Hnitropymo) (Figura 2.2.1). Así, es necesario destacar la naturaleza mineralomimética de algunos de los compuestos obtenidos. La analogía de estos materiales con arcillas y zeolitas no sólo se debe a su estructura sino también a sus propiedades como receptores.

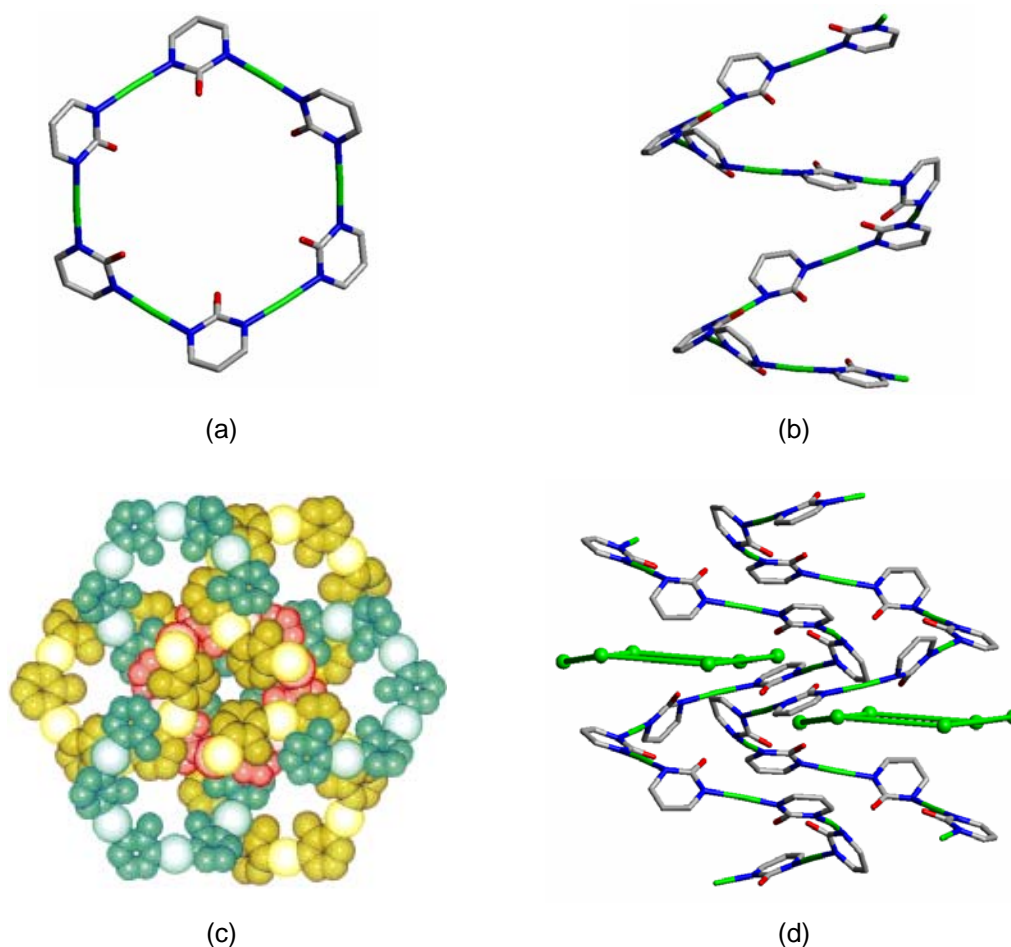


Figura 2.2.3. Estructura de la única fase cristalina constituida por oligómeros cíclicos y polímeros helicoidales formados por los mismos fragmentos monoméricos (**Cobre**; **Carbono**; **Nitrógeno**; **Oxígeno**). (a) Macrociclos hexaméricos $[\{\text{Cu}(\text{2-pymo})_2\}_6]$. (b) Porción de una de las hélices $[\{\text{Cu}(\text{2-pymo})_2\}_n]$. (c) Empaquetamiento de dicho compuesto en el plano [001]. Las hélices de distinta polaridad se muestran con diferentes colores (amarillo y verde). Las cavidades alojan a los hexámeros huéspedes (rojo). (d) Representación esquemática de dos hélices con diferente polaridad y dos hexágonos $[\{\text{Cu}(\text{2-pymo})_2\}_6]$.^{32e}

La síntesis de compuestos neutros 3D con estructura tipo zeolita sodalita de fórmula $[\text{CuL}_2]_n$ ($\text{L}=\text{2-pymo}^{24g,33b}$ o 4-pymo^{33d}) es un claro ejemplo de lo dicho anteriormente. Las características estructurales de estos compuestos son independientes de la posición del átomo de oxígeno en el anillo pirimidínico, pero la forma, el tamaño, la hidrofiliidad y la afinidad de las cavidades por moléculas huésped son claramente diferentes. Experimentalmente, se observa una serie de transiciones de fase en el esqueleto estructural de $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_n$, que son inducidas por la inclusión de huéspedes y dependen tanto de la naturaleza de los mismos como de la polaridad del disolvente.

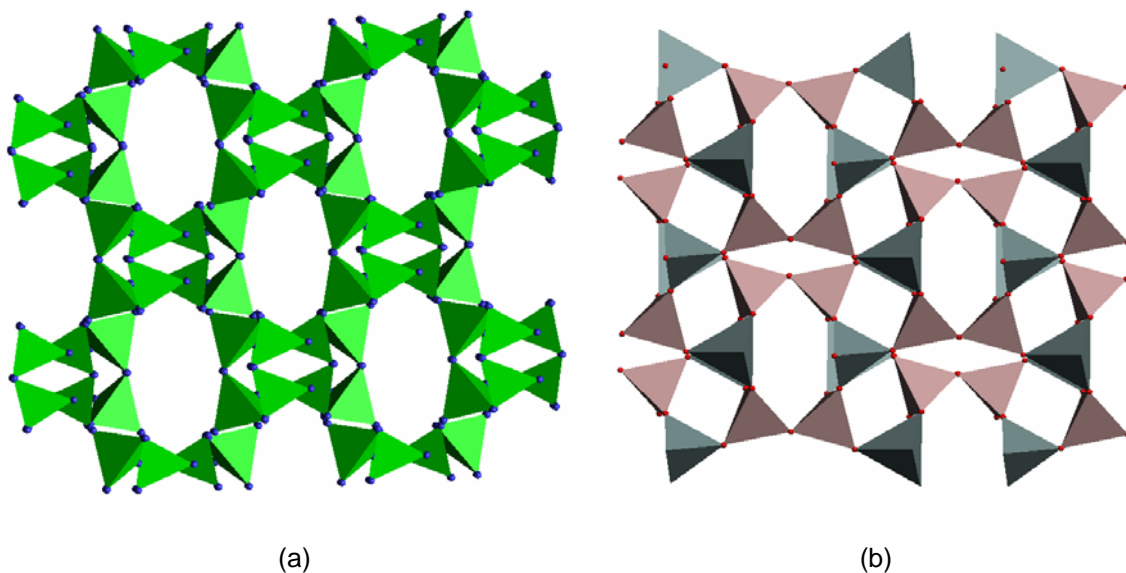


Figura 2.2.4. (a) Empaquetamiento del compuesto $[\text{Cu}(\text{pirimidina})_2]\text{BF}_4$ en el plano ab . Como se puede observar en la figura, éste posee una estructura similar al feldespato. Los vértices de los poliedros se encuentran situados en los centroides de los anillos de pirimidina. Los cationes Cu^+ (situados en el centro de cada tetraedro), las moléculas de disolvente y los aniones BF_4 han sido omitidos por claridad.^{33g} (b) Estructura de la albita. Dicho feldespato, al igual que $[\text{Cu}(\text{pirimidina})_2]\text{BF}_4$, está constituido por anillos elípticos conectados por anillos de cuatro miembros. Los cationes de Na^+ que compensan la carga de la estructura se encontrarían alojados en los huecos hexagonales (**Silicio**; **Aluminio**).

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS



3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

El interés que entraña el estudio de compuestos de coordinación capaces de dar interacciones de tipo supramolecular radica en el gran potencial de aplicación de los mismos en ciertas áreas como la catálisis, la electrónica molecular, el diseño de sensores, el almacenamiento de gases, etc. Tal como se ha demostrado en los últimos años, es posible diseñar y sintetizar numerosos complejos controlando la forma, el tamaño, las propiedades físicas y las dimensiones de sus cavidades internas.

Como consecuencia lógica de lo anterior, estos compuestos, “*análogos de los silicatos y de los calix[n]arenos orgánicos*” y poseedores de nuevas e interesantes propiedades, han abierto un sugerente campo de investigación en la síntesis y empleo de nuevos materiales de fácil diseño con los que sea factible cubrir o mejorar aspectos no comprendidos por la propia naturaleza de los silicatos porosos y de los calix[n]arenos clásicos.

3.2. Objetivos

1. Se va a proceder a la síntesis y caracterización estructural de metacalix[n]arenos constituidos por iones metálicos Pd^{2+} ; derivados n-pirimidinolato simples, tales como 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo), 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo) y 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina (2-Hdmpymo) y diaminas quirales como el (1*R*,2*R*)-1,2-diaminociclohexano (*R,R*-dach) y el (1*S*,2*S*)-1,2-diaminociclohexano (*S,S*-dach). Asimismo, se sintetizarán y caracterizarán estructuralmente compuestos de coordinación poliméricos bi- y tridimensionales formados por iones metálicos (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) y derivados n-pirimidinolato como 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo), 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo) y 2-hidroxi-5-nitropirimidina (2-Hnitropymo).

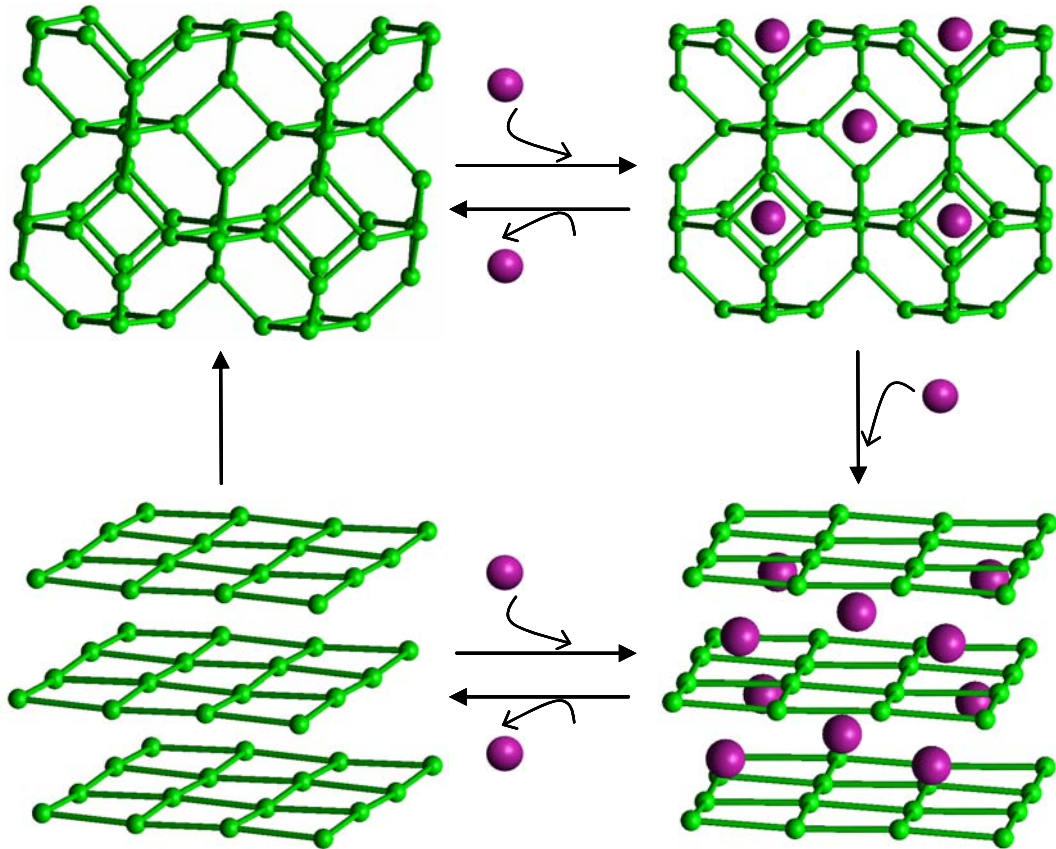
2. La caracterización estructural de los complejos aislados se llevará a cabo mediante análisis elemental, termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido, técnicas espectroscópicas (IR, UV-vis y RMN) y difracción de RX en monocristal y/o polvo. Igualmente, se realizarán medidas de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en aquellos compuestos que contengan centros metálicos con electrones desapareados que puedan presentar interacciones magnéticas.

3. En el caso de los metalocalix[n]arenos, se estudiarán sus propiedades como receptores de mononucleótidos (AMP, CMP, TMP, GMP) en medio acuoso mediante espectroscopía ^1H RMN. El mencionado estudio se ha realizado, en parte, gracias a la Acción Integrada Hispano-Alemana “**Estudio de las interacciones de tipo *host-guest* entre metalocalix[n]arenos y fragmentos de DNA**”, en colaboración con el Prof. Bernhard Lippert de la Universidad de Dortmund (Alemania).

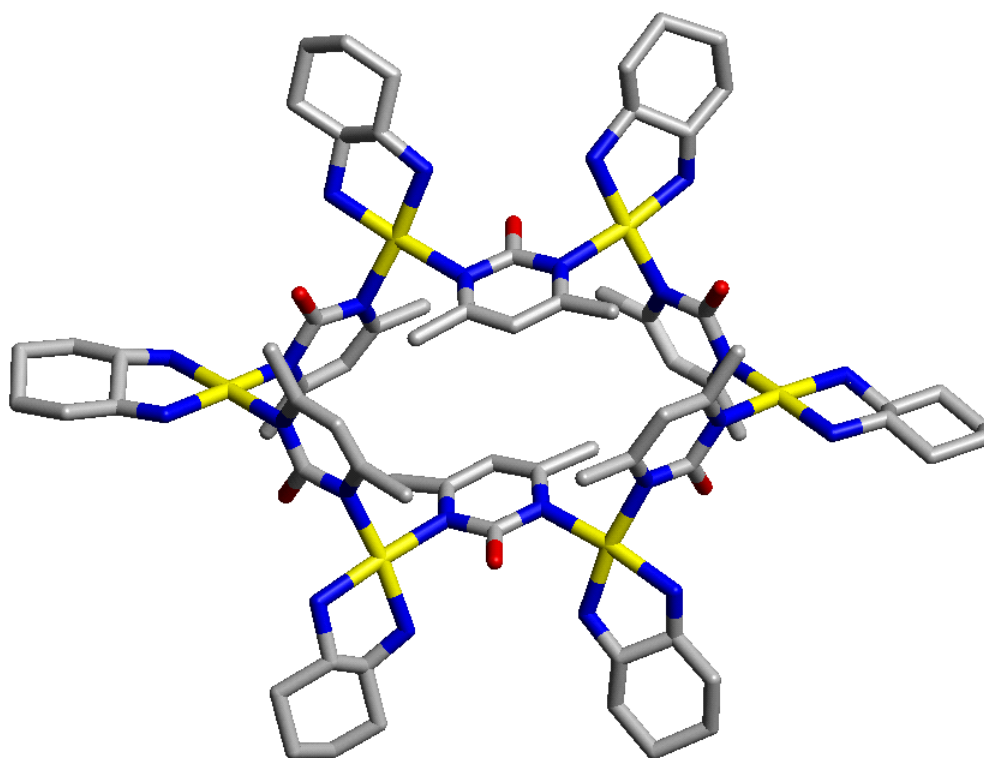
4. Ensayar la actividad biológica de los metalocalix[n]arenos obtenidos frente al parásito *Cryptosporidium parvum* con el objeto de estudiar si existe una correlación entre la estructura de dichos compuestos y su actividad biológica. Este estudio se ha llevado a cabo en colaboración con el Prof. Manuel Sánchez del Departamento de Parasitología de la Universidad de Granada.

5. Estudiar la naturaleza nanoporosa de los compuestos poliméricos bi- y tridimensionales que hayan sido perfectamente caracterizados. Para ello, se analizarán sus propiedades como adsorbentes de gases y como receptores de pares iónicos en disolución. Este estudio ha sido, en parte, fruto de la Acción Integrada Hispano-Italiana “**Diseño, Caracterización estructural y Estudio de las propiedades como receptores moleculares de compuestos de coordinación polinucleares de naturaleza nanoporosa**”, en colaboración con el Prof. Norberto Masciocchi de la Universidad de Insubria (Italia).

4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS



4.1. Receptores enantioselectivos de aniones: Metalocalix[n]arenos quirales con ligandos pirimidinolato puente.



4. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

4.1. Receptores enantioselectivos de aniones: Metalocalix[n]arenos quirales con ligandos pirimidinolato puente^{28, i}

4.1.1. Introducción

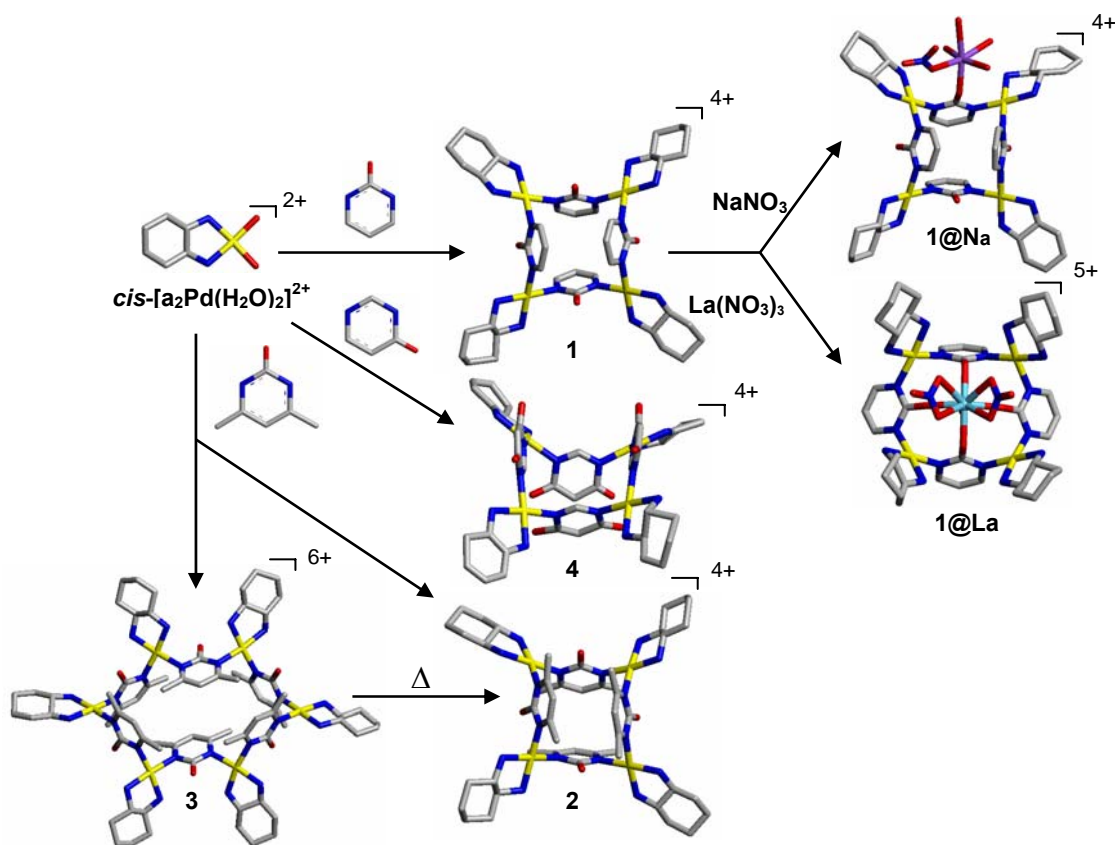
Como se indicó en la introducción de esta memoria, en los últimos años se ha despertado un gran interés por la obtención de compuestos de coordinación cíclicos -análogos a los calixarenos orgánicos- con interesantes propiedades como receptores moleculares, catalizadores, fármacos, etc. Por este motivo, nuestro trabajo de investigación se centró en la síntesis, caracterización estructural, estudio de las propiedades como receptores y de la actividad biológica de complejos polinucleares cíclicos enantioméricamente puros con ligandos pirimidinolato puente.

Estos metalocalix[n]arenos se obtuvieron mediante un proceso de autoasociación espontáneo entre acuocomplejos del tipo *cis*-diaminodiacuapaladio(II) donde la diamina es un ligando quiral -*R,R*-1,2-diaminociclohexano (*R,R*-dach) o *S,S*-1,2-diaminociclohexano (*S,S*-dach)- y derivados *n*-pirimidinolato, simples, tales como la 2-hidroxipirimidina (2-Hpymo), 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina (2-Hdmpymo) y 4-hidroxipirimidina (4-Hpymo) (Esquema 4.1.1).

Bajo las condiciones descritas anteriormente, se pudieron aislar en todos los casos cristales adecuados para su estudio por difracción de RX en monocristal. Se obtuvieron metalocalix[4]arenos del tipo $[a_2PdL]_4(NO_3)_4$ (**1R**: $a_2=R,R$ -dach, LH=2-Hpymo; **1S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hpymo; **2R**: $a_2=R,R$ -dach,

ⁱ Véase el artículo original en el Anexo I.

LH=2-Hdmpymo; **2S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hdmpymo; **4R**: $a_2=R,R$ -dach, LH=4-Hpymo; **4S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=4-Hpymo) con los ligandos 2-Hpymo, 4-Hpymo y 2-Hdmpymo. En cambio, sólo se aislaron metalocalix[6]arenos de fórmula $[a_2PdL]_6(NO_3)_6$ (**3R**: $a_2=R,R$ -dach, LH: 2-Hdmpymo; **3S**: $a_2=S,S$ -dach, LH=2-Hdmpymo) en presencia del ligando 2-Hdmpymo. Además, la cristalización de los compuestos **1R** y **1S** en presencia de un exceso de $La(NO_3)_3$ ó $NaNO_3$ permitió la obtención en estado sólido de aductos del tipo $\{La[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_7$ (**1R@La** y **1S@La**) y $\{Na[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_5$ (**1R@Na** y **1S@Na**), respectivamente. Todos los compuestos fueron caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopía IR y espectroscopía de 1H RMN. Asimismo, algunos de ellos también fueron caracterizados por difracción de RX.



Esquema 4.1.2. Procesos de formación de los metalocalix[n]arenos: $[(dach)Pd(2-pymo)]_4(NO_3)_4$ (**1**), $[(dach)Pd(4-pymo)]_4(NO_3)_4$ (**4**), $[(dach)Pd(2-dmpymo)]_4(NO_3)_4$ (**2**), $[(dach)Pd(2-dmpymo)]_6(NO_3)_6$ (**3**), $\{Na[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_5$ (**1@Na**), $\{La[(dach)Pd(2-pymo)]_4\}(NO_3)_7$ (**1@La**). (Paladio; Sodio; Lantano; Carbono; Nitrógeno; Oxígeno).

4.1.2. Estructuras cristalinas

Se obtuvieron cristales adecuados para ser estudiados por difracción de rayos-X en todos los casos, pero sólo se midieron y caracterizaron mediante esta técnica cristales correspondientes a las muestras de los complejos **1S**, **1S@Na**, **2S**, **3S** y **4R**. Una selección de los parámetros cristalinos de dichos compuestos aparece resumida en la Tabla 4.1.1.

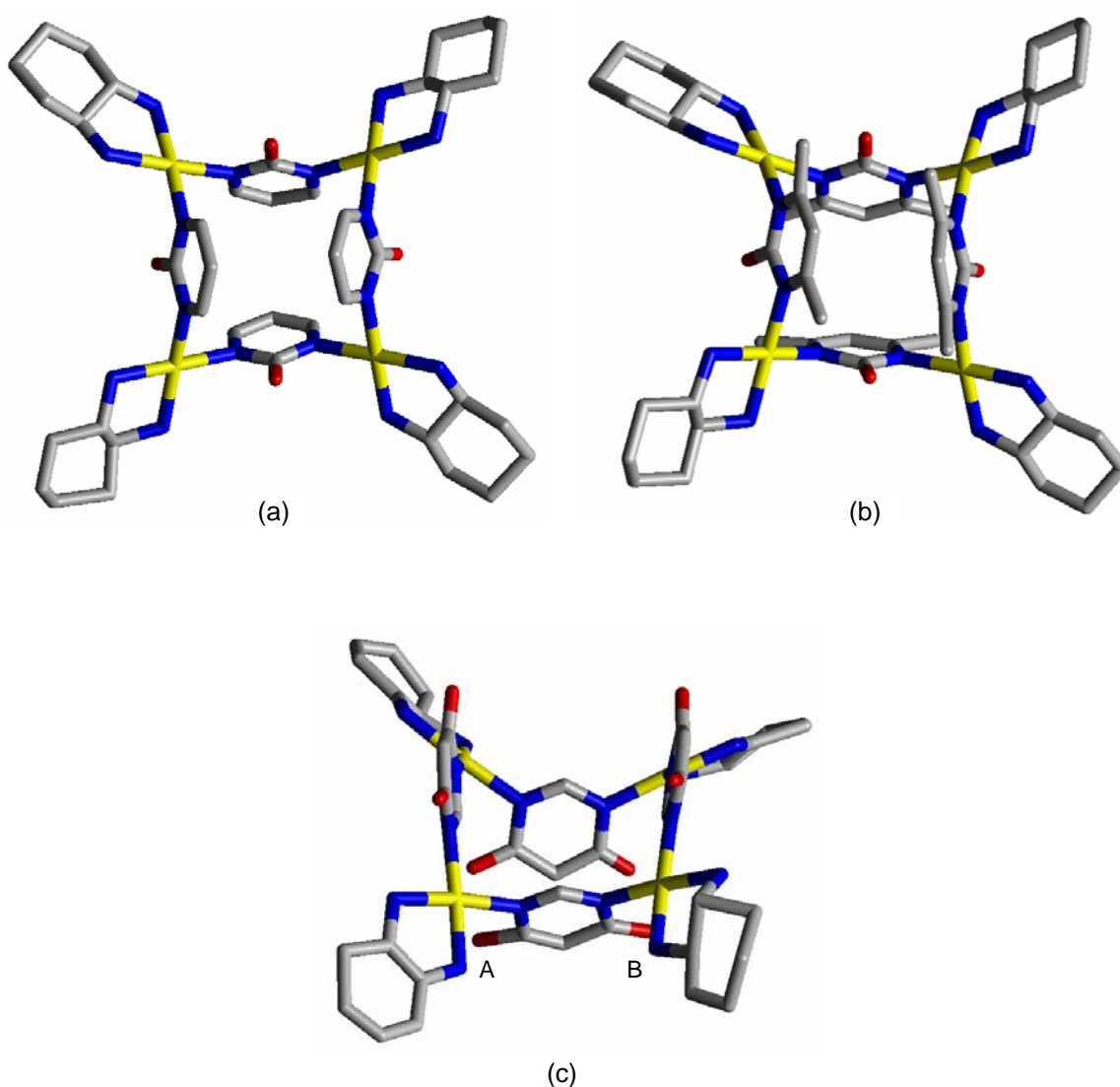


Figura 4.1.1. (a) Perspectiva del catión $[(dach)Pd(2-pymo)]_4^{4+}$ en **1S'** (véase explicación posterior). (b) Geometría del catión $[(dach)Pd(2-dmpymo)]_4^{4+}$ en **2S**. (c) Catión $[(dach)Pd(4-pymo)]_4^{4+}$ (Estructura **4R**). El desorden encontrado en el compuesto **4R** no permite una asignación inequívoca de los oxígenos exocíclicos de las pirimidinas, que pueden estar localizados en posición A ó B en cada anillo de pirimidina.

Tabla 4.1.1. Datos cristalográficos de los compuestos **1S'**, **1S@Na**, **2S**, **3S** y **4R**.

Compuesto	1S'	1S@Na	2S	3S	4R
Fórmula	Pd ₅ C ₄₆ H ₁₁₄ N ₂₄ O ₃₈	Pd ₄ C ₄₀ H ₈₈ N ₂₁ O ₂₉ Na	Pd ₄ C ₄₈ H ₁₀₄ N ₂₀ O ₂₆	Pd ₆ C ₇₂ H ₁₈₆ N ₃₀ O ₅₄	Pd ₄ C ₄₀ H ₉₂ N ₂₀ O ₂₈
M _r	2143.64	1775.93	1803.15	2974.96	1726.97
Sistema cristalino	monoclínico	rómbico	cúbico	monoclínico	triclínico
Grupo espacial	C2	C222 ₁	P2 ₁ 3	P2 ₁	P1
a [Å]	35.08(7)	32.38(5)	36.727(3)	18.324(4)	13.869(3)
b [Å]	9.37(2)	35.77(5)	36.727(3)	14.291(3)	15.533(3)
c [Å]	29.72(6)	30.43(4)	36.727(3)	23.343(3)	18.033(4)
α [°]	90	90	90	90	111.46(3)
β [°]	91.28(3)	90	90	95.71(3)	103.65(3)
γ [°]	90	90	90	90	92.95(3)
V [Å ³]	9769	35242	49571	6082	3472
Z	4	16	24	2	2
ρ _{calcd} [mg/m ⁻³]	1.43	1.32	1.45	1.39	1.65
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	0.98	0.88	0.93	0.94	1.11
T (K)	293(2)	293(2)	173(2)	293(2)	293(2)
Tamaño del cristal [mm]	0.25×0.15×0.10	0.32×0.27×0.20	0.36×0.25×0.21	0.25×0.20×0.15	0.30×0.25×0.20
2θ _{max} [°]	54	56	50	56	56
Reflns. medidas	20581	200435	505553	23261	15633
Reflns. únicas	11315	41024	29186	23261	15633
Reflns. obs	4562	31662	24101	10855	6931
Parámetros ref.	787	1413	1437	1244	700
R _f ^[a]	0.083	0.119	0.077	0.048	0.098
wR ^{2[b]}	0.27	0.34	0.224	0.114	0.314
Goodness of fit	0.879	1.279	1.053	0.827	1.023
Residuos [eÅ ⁻³]	1.22/-1.20	2.060/-2.055	1.590/-0.700	0.940/-0.420	1.476/-1.253

$$^{[a]}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^{[b]}wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Debe destacarse que el cristal escogido del compuesto **1S** no es representativo de la muestra porque los datos de análisis elemental y el espectro de ^1H RMN no son acordes con la presencia en la estructura cristalina de cationes $[(\text{dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ además de las especies tetranucleares $[(\text{S,S-dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4^{4+}$ (véase explicación posterior). Por este motivo, a partir de ahora, designaré dicha estructura cristalina como **1S'**.

Las especies **1S'**, **1S@Na**, **2S** y **4R** están constituidas por cationes cíclicos tetranucleares del tipo $[(\text{dach})\text{Pd}(\text{pymo-}N^1, N^3)]_4^{4+}$ (**1S'**, S,S-dach, 2-Hpymo; **1S@Na**, S,S-dach, 2-Hpymo; **2S**, S,S-dach, 2-Hdmpymo; **4R**, R,R-dach, 4-Hpymo), contraiones nitrato y moléculas de agua de hidratación (como se indicó anteriormente, la estructura **1S'** también contiene cationes $[(\text{dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$).

En las figuras 4.1.1 (a), (b) y (c) se pueden observar distintas perspectivas de los cationes $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo-}N^1, N^3)]_4^{4+}$, $[(\text{S,S-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo-}N^1, N^3)]_4^{4+}$ y $[(\text{dach})\text{Pd}(4\text{-pymo-}N^1, N^3)]_4^{4+}$. Los análisis de RX muestran que el modo de coordinación de los derivados pirimidínicos en estos compuestos es de tipo puente a través de los átomos donadores N_1 y N_3 , en todos los casos e independientemente de la funcionalización de la pirimidina, lo que conduce a la formación de metalocalix[4]arenos.

En **1S'** y en **1S@Na**, los cuatro centros de Pd se encuentran en un mismo plano formando un cuadrado casi perfecto. Sin embargo, en **2S** y **4R** los átomos de Pd constituyen un cuadrado ligeramente plegado a lo largo de la diagonal en el que el ángulo diedro es de 14° , aproximadamente. En todos los casos, los lados de los cuadrados miden alrededor de 5.8 \AA (Tabla 4.1.2). La geometría de los anillos pirimidínicos es similar a la que muestran otros compuestos que contienen ligandos análogos y que exhiben el mismo modo de coordinación.^{11,24g,32b,33b,d} En los compuestos mencionados anteriormente, los anillos pirimidínicos se disponen de forma no coplanar al plano definido por los átomos de Pd, lo que da lugar a una conformación 1,3-alternada semejante a la observada previamente en compuestos similares como $[(\text{en})\text{Pt}(\text{uracilato})]_4(\text{NO}_3)_4$ ^{11a} y $[(\text{en})\text{M}(2\text{-pymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ ^{26g}

Tabla 4.1.2. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos **1S'**, **1S@Na**, **2S**, **3S** y **4R**.

Distancias de enlace (Å) ^[a]					
	1S'	1S@Na	2S	3S	4R
Pd...Pd	5.83	5.80	5.74	5.77	5.82
Pd-N(pymo)	2.05(1)	2.03(1)	2.04(1)	2.05(1)	2.05(1)
Pd-N(dach)	2.05(1)	2.02(1)	2.04(1)	2.05(1)	2.05(1)
O-Na		2.21(1)			

Ángulos de enlace (°) ^[a]					
N(pymo)-Pd-N(pymo)	88.4(4)	89.5(4)	91.4(4)	94.0(3)	92.7(4)
N(dach)-Pd-N(dach)	84.3(4)	84.3(4)	84.1(4)	83.2(3)	84.5(5)
N(dach)-Pd-N(pymo)	93.7(5)	93.1(3)	91.2(5)	91.4(3)	91.4(5)

^[a] Media.

Es de destacar, asimismo, el desorden encontrado en el compuesto **4R**, que no permite una localización inequívoca del oxígeno exocíclico de las pirimidinas (véase figura 4.1.1 (c)). Este desorden se debe a la asimetría del ligando 4-Hpymo que conduce a la formación de un gran número de especies diferentes en las que los átomos de oxígeno pueden localizarse en posición A ó B en cada anillo pirimidínico (véase apartado 4.1.3).

La estructura cristalina del complejo **1S@Na** constituye un ejemplo muy interesante de la capacidad de los metalocalix[n]arenos para interactuar con iones metálicos (Figura 4.1.2). En este tipo de compuestos, se siguen manteniendo las principales características estructurales de los cationes tetranucleares [(S,S-dach)Pd(2-pymo)]₄⁴⁺, tales como la conformación 1,3-alternada. Además, en este caso, aparecen dos iones Na hidratados por cada unidad asimétrica formada por dos cationes tetranucleares [(S,S-dach)Pd(2-pymo)]₄⁴⁺ cristalográficamente independientes. Sin embargo, sólo uno de los dos metales alcalinos interactúa directamente con uno de los metalocalix[4]arenos. Dicha interacción se establece entre el ión Na y el oxígeno exocíclico de uno de los ligandos pirimidínicos. Este hecho concuerda con la debilidad de las interacciones Na-metalocalix[4]areno, que no se observan en disolución (véase apartado 4.1.3).

Además de los compuestos tetranucleares descritos anteriormente, ha sido posible también la síntesis de complejos hexanucleares cuya estructura cristalina contiene cationes hexanucleares cíclicos [(dach)Pd(2-dmpymo- N^1, N^3)] $_6^{6+}$ (**3S**, S,S-dach, 2-Hdmpymo) (Figura 4.1.3).

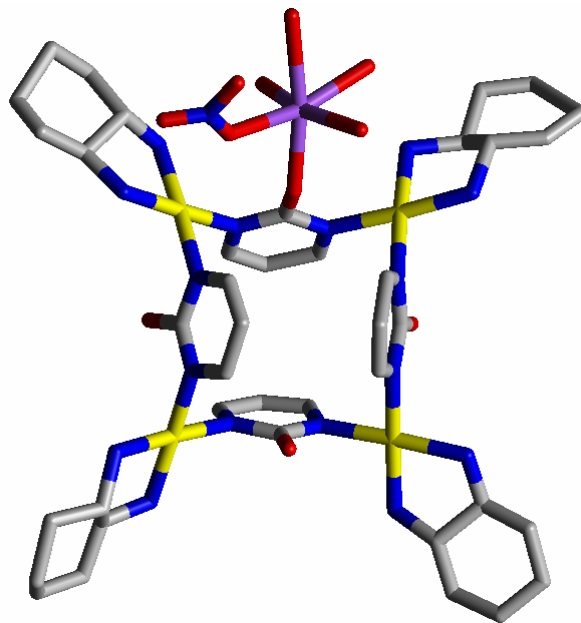


Figura 4.1.2. Estructura cristalina del catión {Na[(dach)Pd(2-pymo)] $_4$ } $^{5+}$. Se puede observar cómo en el complejo **1S@Na** se mantienen las principales características estructurales del catión [(dach)Pd(2-pymo)] $_4^{4+}$, tales como la conformación 1,3-alternada de los ligandos pirimidínicos.

En la figura 4.1.3, se muestran dos perspectivas de la estructura del catión **3S**. Como era de esperar, la coordinación de los ligandos pirimidínicos a los átomos de Pd tiene lugar a través de los átomos donadores N_1 y N_3 . En este caso, los seis centros de Pd se encuentran en un mismo plano y generan un hexágono distorsionado cuya distancia más larga (Pd $_3$ -Pd $_6$) es alrededor de 13.9 Å y la más corta es de unos 8.2 Å. Este plegamiento de la molécula puede explicarse teniendo en cuenta las interacciones de tipo hidrofóbico que se establecen entre los grupos metilo y los electrones π de los anillos pirimidínicos separados por una distancia aproximada de 3.2 Å. En estos metalocalix[6]arenos, de modo similar a lo que ocurre en el caso de los metalocalix[4]arenos, dichos anillos pirimidínicos no son coplanares al plano

definido por los seis átomos metálicos Pd₆ y muestran una conformación 1,3,5-alternada.

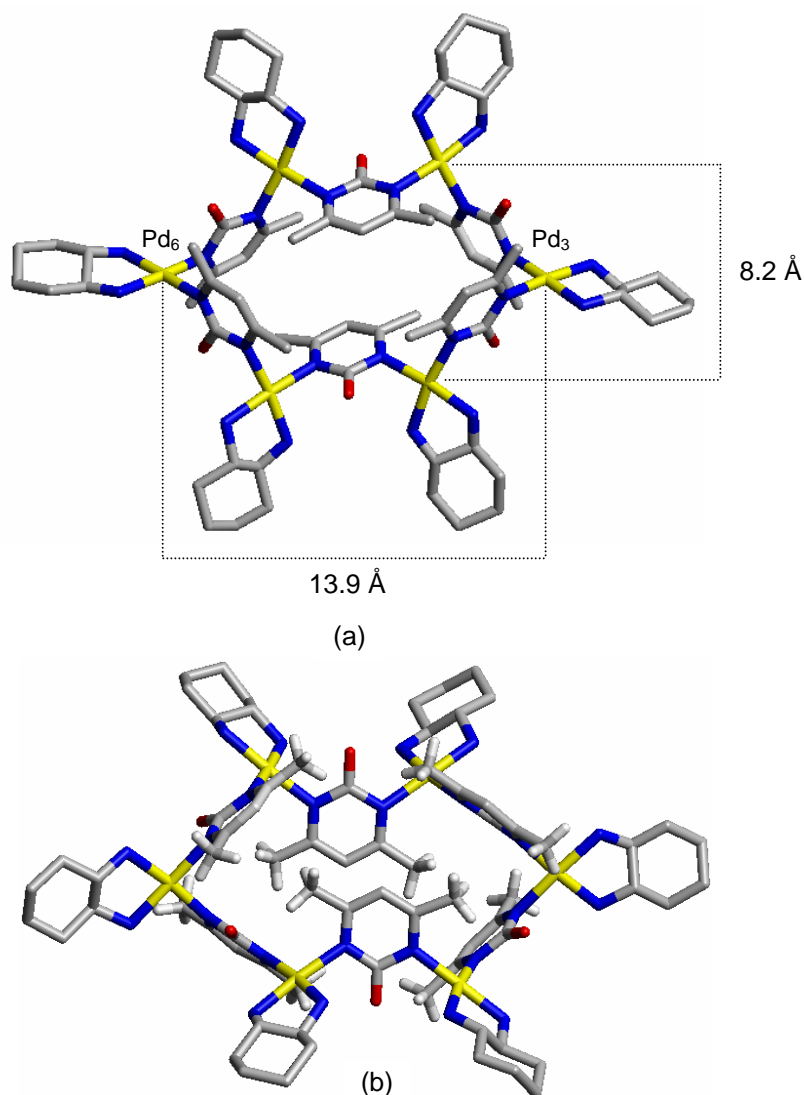
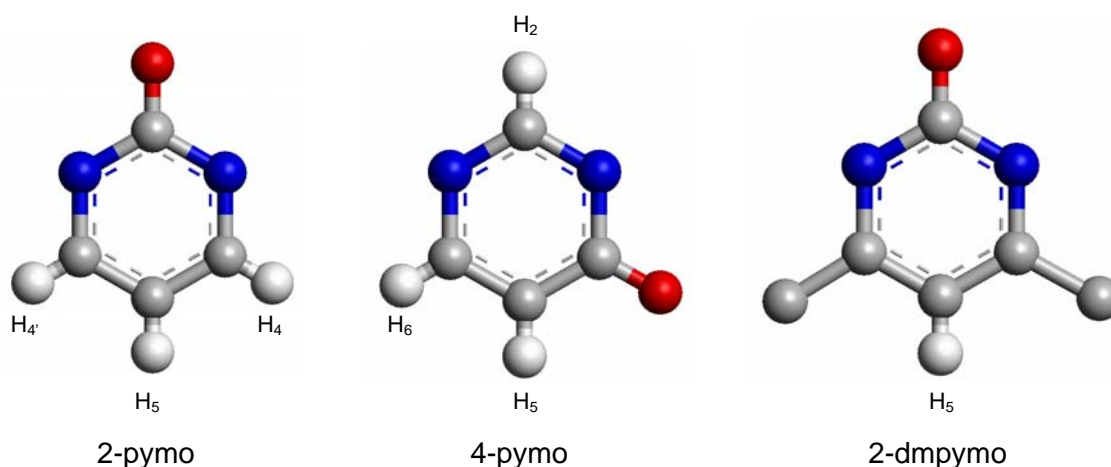


Figura 4.1.3. Dos perspectivas del catión [(dach)Pd(2-dmpymo)]₆⁶⁺ en la estructura cristalina de **3S**. Los seis átomos de Pd generan un hexágono distorsionado, en el que la distancia más larga (Pd₃-Pd₆) es, aproximadamente, 13.9 Å y la más corta es de unos 8.2 Å. En (b), se puede apreciar el plegamiento de la molécula debido a las interacciones hidrofóbicas que se establecen entre los grupos metilo y los electrones π de los anillos de pirimidina.

4.1.3. Estudios de ¹H RMN

Los estudios de ¹H RMN llevados a cabo en estos sistemas (Esquema 4.1.3, Figura 4.1.4 y Tabla 4.1.3) han puesto de manifiesto la complejidad del

efecto que tiene la funcionalización del anillo de pirimidina en el proceso de formación de los metalocalix[n]arenos.



Esquema 4.1.3. Nomenclatura de los protones aromáticos de los anillos pirimidínicos en los ligandos desprotonados.

En la reacción que se da entre $[(dach)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ (complejos enantioméricamente puros $[(R,R-dach)Pd(H_2O)_2]^{2+}$ o $[(S,S-dach)Pd(H_2O)_2]^{2+}$) y el ligando 2-Hpymo, en medio acuoso, tiene lugar la formación cuantitativa de los compuestos tipo **1** (**1R** ó **1S**) como única especie. Sin embargo, la misma reacción realizada en presencia de 2-Hdmpymo lleva a la producción de dos especies cíclicas diferentes (tipo **2** (**2R** ó **2S**) y tipo **3** (**3R** ó **3S**)) cuyos espectros coinciden con los de las especies aisladas **2S** y **3S**, respectivamente. Finalmente, en el caso del ligando asimétrico 4-Hpymo, tiene lugar una reacción análoga -aunque mucho más compleja- debido a la formación de varias especies tetranucleares en el medio de reacción (véase explicación posterior).

Los espectros de 1H RMN de todos los compuestos aislados ponen de manifiesto el modo de coordinación de los ligandos pirimidínicos a través de los átomos de nitrógeno N_1 y N_3 , así como la quiralidad introducida por los ligandos auxiliares, que provoca la pérdida de la equivalencia original entre las dos mitades de los anillos aromáticos.

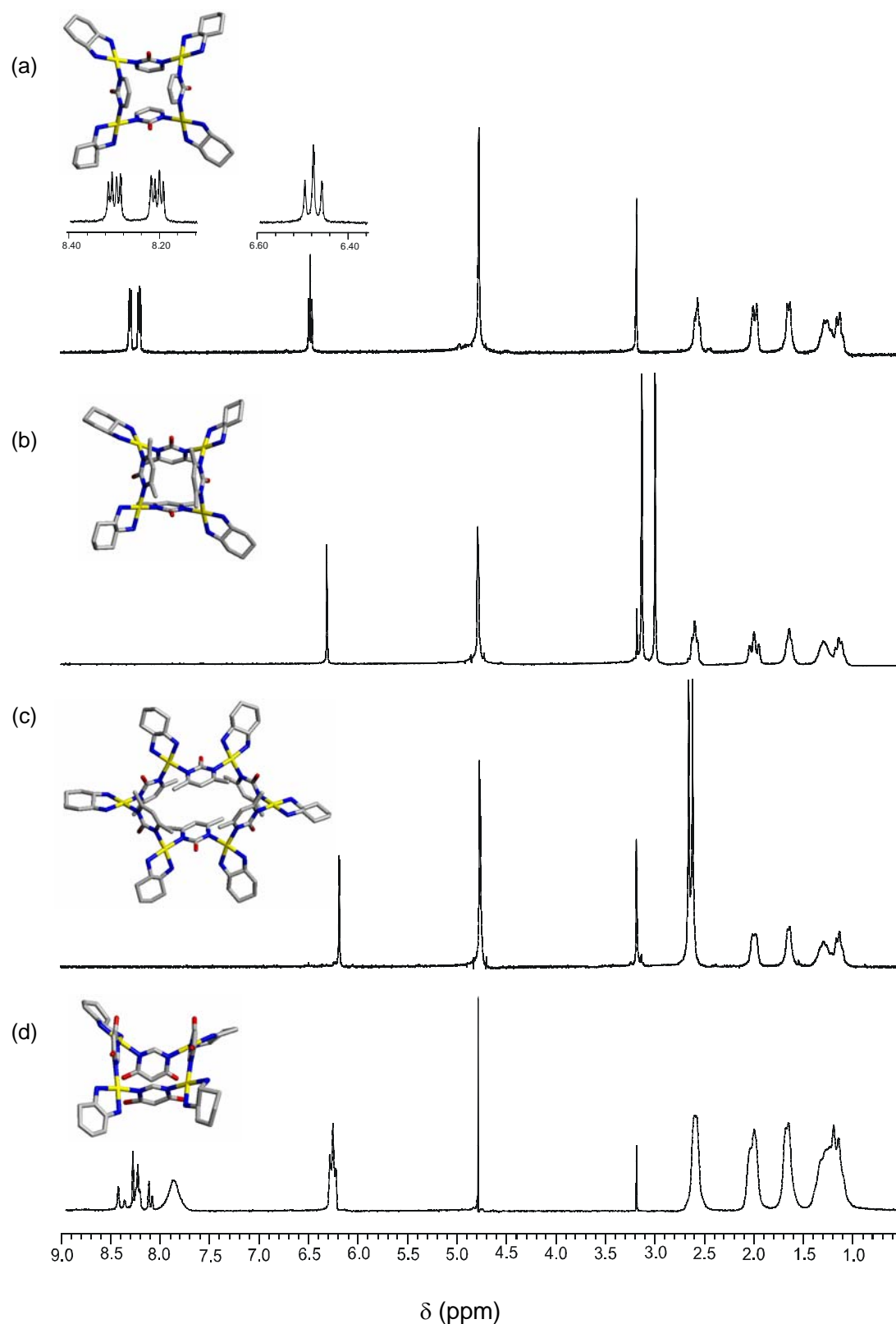


Figura 4.1.4. Espectros ^1H RMN de los distintos metalocalix[n]arenos sintetizados. (a) $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*R,R*: **1R**; *S,S*: **1S**). (b) $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*R,R*: **2R**; *S,S*: **2S**). (c) $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_6(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*R,R*: **3R**; *S,S*: **3S**). (d) $[(\text{dach})\text{Pd}(4\text{-pymo})]_4(\text{NO}_3)_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*R,R*: **4R**; *S,S*: **4S**).

Tabla 4.1.3. Señales de los espectros ^1H RMN (200 MHz). Desplazamientos químicos (ppm) y constantes de acoplamiento (Hz) de los protones aromáticos de los ligandos protonados y los compuestos **1R**, **1S**, **2R**, **2S**, **3R**, **3S**, **4R**, **4S** y **5** (D_2O a 295 K, $\text{pH}^* 6^{[a]}$).

Compuestos	H_2	$\text{H}_4, \text{H}_{4'}$	H_5	H_6	Me, Me'
2-Hpymo·HCl		8.72 ($J_{4,5}=5.9$)	7.05 ($J=5.9$)		
2-Hdmpymo·HCl			6.77		2.58
4-Hpymo·HCl			6.81 ($J_{5,6}=6.9$)	8.09 ($J=6.9$)	
1R, 1S		8.20, 8.30 ($J_{4,5} = 5.6,$ $J_{4,4'} = 2.7$)	6.47 ($J = 5.6$)		
2R, 2S			6.31		3.00, 3.13
3R, 3S			6.18		2.61, 2.65
4R, 4S	8.12, 8.15, 8.25, 8.27, 8.28, 8.32, 8.40, 8.47		6.25, 6.28, 6.31	7.90	
5	8.36		6.53 ($J_{5,6} = 6.9$)	8.02 ($J = 6.9$)	

^[a] pH^* denota la lectura del pH-metro sin corregir en D_2O .

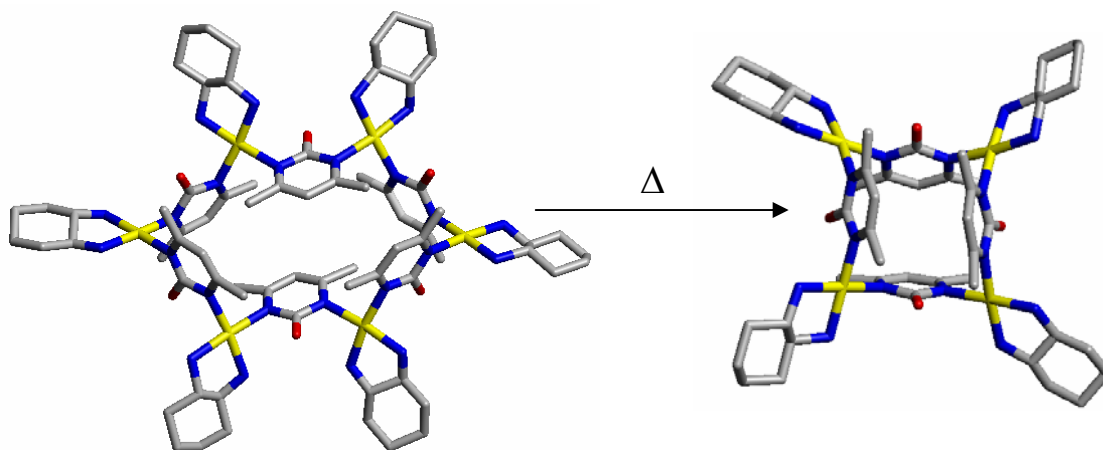
En la reacción llevada a cabo con el ligando 2-Hpymo para dar lugar a las especies tetranucleares **1**, el reemplazamiento de los protones ácidos de los átomos de nitrógeno en $2\text{-H}_2\text{pymo}^+$, debido a la coordinación de estos últimos a los centros de Pd^{2+} , provoca un desplazamiento significativo de los protones aromáticos de 2-pymo a campo alto. Por otra parte, la quiralidad introducida por los ligandos “*dach*” provoca la pérdida de la equivalencia entre los protones H_4 y $\text{H}_{4'}$ de la 2-pymo, por lo que aparecen señales diferentes para dichos protones (Tabla 4.1.3). Los desplazamientos observados para los protones aromáticos del anillo pirimidínico en los compuestos tipo **1** en comparación con el ligando 2-Hpymo libre protonado son: $\text{H}_4, \text{H}_{4'}$ (-0.52, -0.42 ppm) y H_5 (-0.58 ppm).

En el caso de $2\text{-H}_2\text{dmpymo}^+$, se generan dos especies diferentes: una tetranuclear y otra hexanuclear. Las especies tetranucleares de tipo **2** muestran

un desplazamiento a campo alto de la señal correspondiente al H₅ (-0.46 ppm) y un desplazamiento a campo bajo y la consecuente pérdida de equivalencia entre los dos metilos Me y Me' (+0.42, +0.55 ppm). Para las especies hexanucleares de tipo **3** se observa un mayor desplazamiento a campo alto de las resonancias de los protones H₅ (-0.59 ppm) y un pequeño desplazamiento a campo bajo de las resonancias de los metilos Me, Me' (+0.03, +0.08). El mayor desplazamiento de los grupos metilo³⁴ a campo bajo en **2** es fruto de su localización sobre el plano de coordinación del metal. Esto supone que el N₁ se encuentra coordinado a un ión d⁸.³⁵ Puede ser incluso, indicativo de una débil interacción M...H³⁶ (hay un contacto corto M...H de alrededor de 2.6 Å). Este tipo de interacción puede ser descrita como una interacción de “tres-centros cuatro-electrones”³⁷ M...H-C, en contraposición con las interacciones agósticas clásicas de “tres-centros dos-electrones”. En el caso de los compuestos **3**, el menor desplazamiento a campo bajo de los metilos se explica teniendo en cuenta la disposición de los mismos sobre el plano de los anillos de pirimidina (la separación entre los metilos y el plano de los anillos de pirimidina es de unos 3.2 Å). Esta situación conlleva un gran apantallamiento de los grupos metilo debido a los orbitales π de los ligandos pirimidínicos. Este efecto contrarresta el desapantallamiento producido por las interacciones M...H-C, que también se encuentran presentes en este caso.

En los compuestos **1**, **2** y **3**, se observa la presencia de un solo grupo de señales para las distintas resonancias de los protones aromáticos de las pirimidinas. Este hecho pone de manifiesto la equivalencia de todas las unidades aromáticas en disolución. Los experimentos que se realizaron a distintas temperaturas (entre 70°C en D₂O; -50°C en MeOD) no mostraron ninguna variación en los espectros ¹H RMN de dichas sustancias, lo que resulta acorde con una conformación altamente flexible para **1** y muy rígida para los metalocalix[n]arenos **2** y **3**. En el caso de los compuestos **3**, es interesante resaltar que las experiencias llevadas a cabo a alta temperatura muestran la conversión de **3** en los complejos entrópicamente más favorecidos **2** (Esquema 4.1.4). Este proceso se completa después de calentar a 60°C durante aproximadamente 6h; en cambio, a temperatura ambiente no se observa ninguna variación con el tiempo del espectro de ¹H RMN, lo que

sugiere que este proceso de transformación no se da en estas condiciones. Por otra parte, hay que destacar que es posible aislar las especies hexanucleares **3** en estado sólido como producto principal cuando la cristalización tiene lugar a partir de disoluciones diluidas.



Esquema 4.1.4. Conversión del metalocalix[6]areno (**3S**) en el metalocalix[4]areno (**2S**) termodinámicamente favorecido.

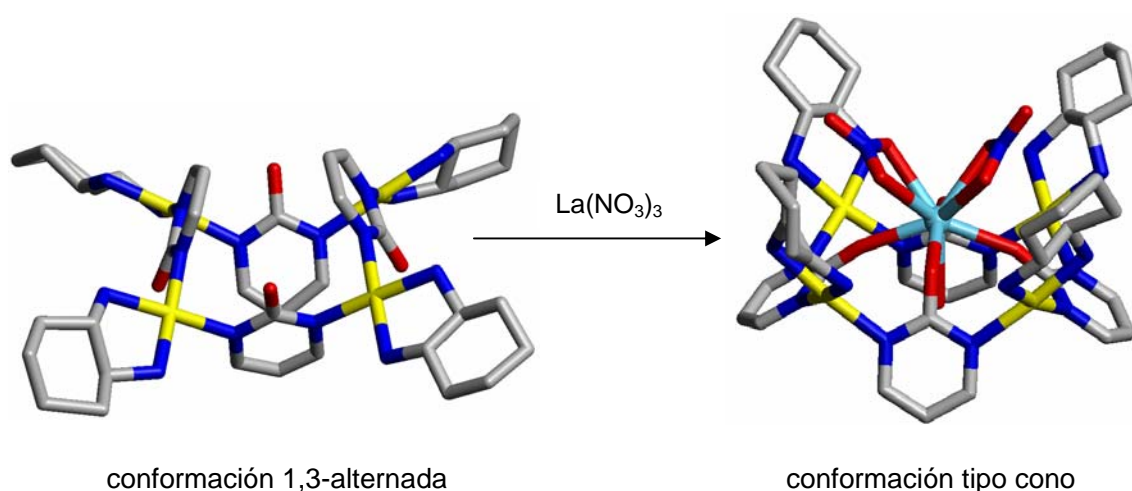
En el caso de los complejos del ligando asimétrico 4-Hpymo, se pueden observar varios grupos de señales para los distintos protones aromáticos en su espectro de ^1H RMN, lo que sugiere la existencia de diferentes especies que forman parte de un mismo cristal. El primer grupo de resonancias de protones aromáticos, en el rango 6.20-6.38 ppm, se debe a los protones H_5 . Los protones H_6 aparecen como una señal ancha en la región 7.76-8.05, mientras que los protones H_2 presentan ocho señales entre 8.11-8.50 ppm. El motivo por el que se generan todos estos productos son las diferentes posibilidades de orientación relativa de los oxígenos exocíclicos de las unidades pirimidínicas.

Esta situación se simplifica bastante cuando llevamos a cabo, a escala de RMN, la misma reacción empleando $[(\text{en})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ en lugar de $[(\text{dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ para bloquear dos posiciones en *cis* de los átomos de Pd. En este supuesto, sólo se observa la aparición de una única especie (**5**).

En otro orden de cosas, la presencia de oxígenos exocíclicos en los derivados pirimidínicos nos llevó a explorar el comportamiento de estos compuestos como ligandos de iones metálicos duros. La adición de sales de

lantano sobre disoluciones acuosas de **1**, **2**, **3** ó **4** no tiene ningún efecto sobre los espectros de ^1H RMN. Esto es coherente con una interacción muy débil o inexistente entre los iones La^{3+} y los oxígenos exocíclicos de los metalocalix[n]arenos en disolventes polares como agua y metanol. Sin embargo, es destacable la obtención de los aductos **1R@La** y **1S@La** en estado sólido y con buenos rendimientos, cuando se añaden sales de La^{3+} a disoluciones de **1R** ó **1S**.

Esto supone un cambio desde una conformación del metalocalix[4]areno 1,3-alternada a una tipo cono después de que se produzca la coordinación del La (Esquema 4.1.5). Frente a lo anterior, los compuestos **2** y **3** no forman aductos con La^{3+} en estado sólido, lo que podría deberse a la conformación alternada de los oxígenos exocíclicos y a los grupos metilo voluminosos de las pirimidinas que no permitirían la rotación en torno al eje del enlace Pd-N. Este hecho puede explicar el bajo rendimiento obtenido en la síntesis del compuesto $\{\text{Gd}[(\text{en})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4\}(\text{NO}_3)_7$ (Figura 4.1.5),^{26h} estrechamente relacionado con los anteriores. Además, la capacidad que poseen los oxígenos exocíclicos de los anillos pirimidínicos para coordinarse a iones duros se confirma en la estructura cristalina del compuesto **1S@Na**, que muestra dicha interacción con un catión de Na. En este caso, la interacción producida no conlleva un cambio en la conformación del metalocalix[4]areno.



Esquema 4.1.5. Esquema del cambio del metalocalix[4]areno desde una conformación 1,3-alternada a una conformación tipo cono después de que se produzca la coordinación del La^{3+} . En la figura se muestra la estructura propuesta para las especies **1@La**.

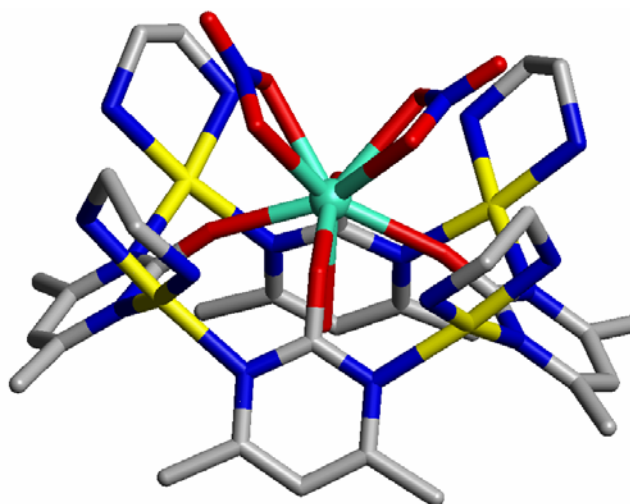


Figura 4.1.5. Estructura del compuesto $\{Gd[(en)Pd(2-dmpymo)]_4\}(NO_3)_7$ (Gadolinio).^{26h}

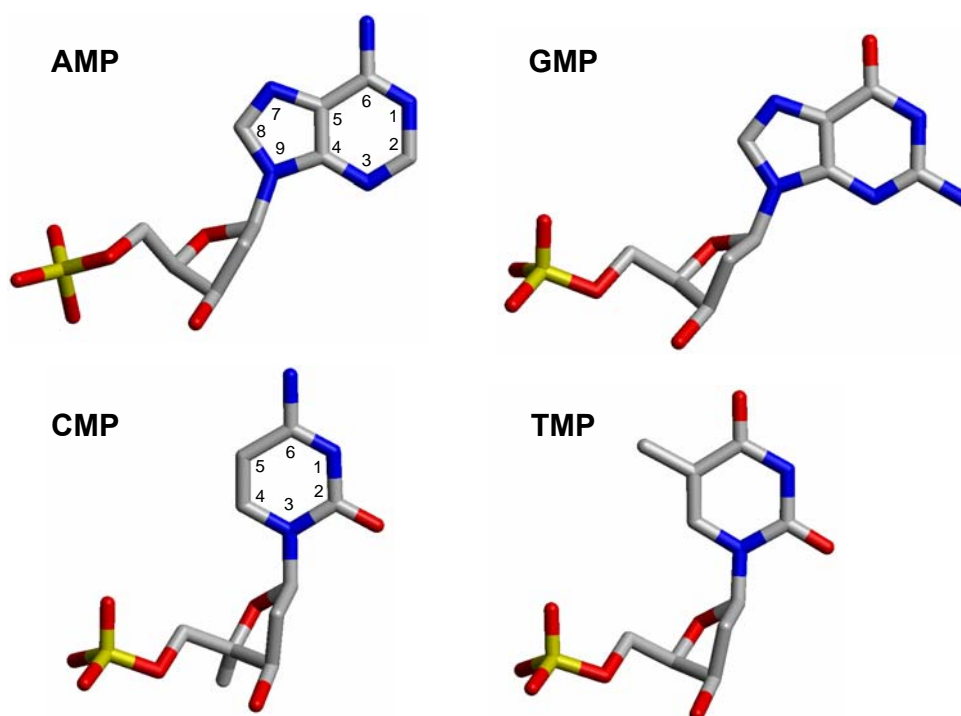
Los resultados obtenidos muestran el efecto de la simetría y de los impedimentos estéricos introducidos por los ligandos 1,2-diaminociclohexano en este tipo de complejos. En este sentido, también hay que resaltar que, en el caso del ligando 2-Hdmpymo, se pueden aislar dos especies cíclicas de distinta nuclearidad, metalocalix[6]arenos (**3**) y metalocalix[4]arenos (**2**), así como la formación de un gran número de especies en el caso de los metalocalix[4]arenos que contienen 4-Hpymo.

4.1.4. Estudio de las propiedades como receptores

Los ácidos nucleicos (DNA, RNA y sus fragmentos) poseen una especial relevancia biológica. Dada su naturaleza aniónica, las interacciones con iones metálicos son de una gran importancia tanto en la estabilización de su estructura³⁸ como en la regulación de su funcionalidad.^{39,40,41}

La naturaleza catiónica y quiral de los metalocalix[n]arenos sintetizados nos motivó a investigar su comportamiento como receptores moleculares de mononucleótidos (Esquema 4.1.6) en disolución acuosa mediante espectroscopía ¹H RMN, como un primer estadio para el estudio de una posible actividad de tipo nucleasa²⁹ y/o una interacción similar a la de los compuestos *cis*-Pt³⁹ pero con mayor selectividad. El estudio de las propiedades de estos

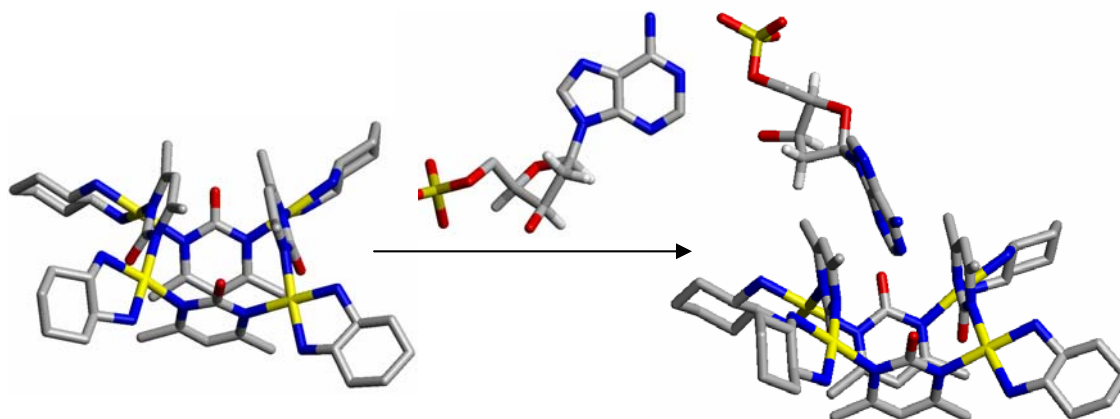
sistemas como receptores de mononucleótidos muestra que los procesos de reconocimiento sólo tienen lugar entre los metalocalix[4]arenos **2R** y **2S** y la adenosina-5'-monofosfato (AMP) (Esquema 4.1.7). Sin embargo, no se dan interacciones de tipo supramolecular con otros mononucleótidos como la guanosina-5'-monofosfato (GMP), timidina-5'-monofosfato (TMP) y citidina-5'-monofosfato (CMP). Este resultado sugiere una importante contribución de las interacciones hidrofóbicas de los anillos aromáticos en los procesos de reconocimiento.³⁸



Esquema 4.1.6. Mononucleótidos empleados para estudiar las propiedades de los metalocalix[n]arenos sintetizados como receptores enantioselectivos (Fósforo). La numeración de los mismos se ha realizado de acuerdo con la nomenclatura bioquímica.

Los estudios de ^1H RMN muestran claramente la naturaleza enantioselectiva de las interacciones supramoleculares entre los receptores **2** y el AMP. En la figura 4.1.6, se puede observar el efecto en el espectro de ^1H RMN de la adición de AMP sobre una disolución que contiene simultáneamente los dos isómeros $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ y $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ en relación 1:1. Estas experiencias dejaron patente que la adición de un exceso de AMP (relación 1:4) conlleva la separación de las señales correspondientes a los H_5 de los dos isómeros (Figura 4.1.6 (b)), así

como un desplazamiento a campo alto de las señales de los protones H₅ de los dos metalocalix[4]arenos y un desplazamiento a campo bajo de las resonancias de los protones H₂ y H₈ del AMP (véase la asignación de los protones en el esquema 4.1.3). Los desplazamientos observados son: -0.05 ppm y -0.04 ppm para los protones H₅ de los isómeros *R,R* y *S,S*, respectivamente, y +0.03 ppm (H₂) y +0.02 ppm (H₈) para los protones aromáticos del AMP. El hecho de que se produzca la separación de las resonancias pertenecientes al H₅ al añadir AMP sobre la disolución responde a la diferente afinidad del *R,R* y el *S,S* metalocalix[4]areno por el AMP. Las interacciones hidrofóbicas establecidas entre el AMP y los metalocalix[4]arenos deben producirse preferentemente entre el anillo de purina del primero y los anillos pirimidínicos de dichos compuestos cíclicos -y no entre dichas bases púricas y los residuos quelatos diaminas donde están situados los centros quirales-. Como consecuencia de esto, el pequeño efecto enantiomérico puede deberse a la separación entre el sitio de reconocimiento y los centros quirales.



Esquema 4.1.7. Proceso de reconocimiento que tiene lugar entre los metalocalix[4]arenos **2R** y **2S** y la adenosina-5'-monofosfato (AMP).

Para establecer de forma inequívoca la interacción enantioselectiva, se procedió a la adición de un exceso del isómero *R,R*, que permitió la asignación de los dos diastereoisómeros formados (Figura 4.1.6 (c)).

Es interesante resaltar que los compuestos **1R**, **1S**, **4R** y **4S**, estrechamente relacionados con los anteriores, no muestran interacciones supramoleculares significativas con el AMP. Este comportamiento es atribuible

al mayor tamaño de la cavidad de los sistemas **2R** y **2S** en comparación con los anteriores, dada la presencia de sustituyentes metilo en los anillos de pirimidina. Esta situación es similar a la mostrada por los calix[n]arenos orgánicos puesto que, en este caso, aquellos compuestos con sustituyentes en la parte superior del cáliz (p. ej. grupos tertbutilo) poseen propiedades como receptores moleculares más eficientes que los que no se encuentran sustituidos.⁹ Es asimismo destacable que dichas interacciones con el AMP tampoco tienen lugar con los metalocalix[6]arenos [*R,R* ó (*S,S*-dach)Pd(2-dmpymo)]₆(NO₃)₆ -que deberían poseer cavidades de tamaño mayor que los metalocalix[4]arenos-. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el plegamiento de la molécula debido a las interacciones intramoleculares establecidas entre los grupos metilo y los electrones π de las pirimidinas.

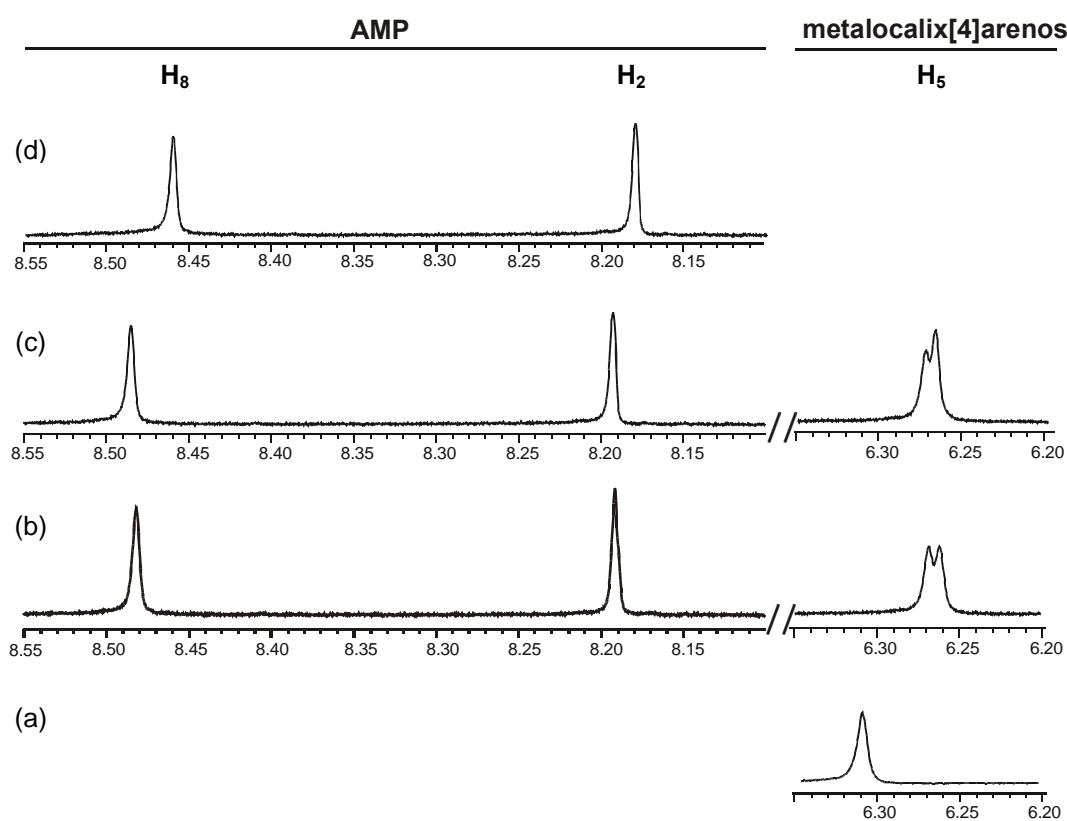


Figura 4.1.6. (a) Señal del protón H₅ correspondiente a una disolución que contiene [(*R,R*-dach)Pd(2-dmpymo)]₄(NO₃)₄ y [(*S,S*-dach)Pd(2-dmpymo)]₄(NO₃)₄ en proporción 1:1. (b) Separación de las señales correspondientes a los H₅ de los dos enantiómeros como consecuencia de la adición de AMP (1:4). (c) La adición de un exceso del isómero *R,R* permite una asignación inequívoca de los dos diastereoisómeros. (d) Resonancias pertenecientes a los protones H₈ y H₂ del AMP libre (pH* 6).

En todos los casos, se ha observado que el AMP reacciona con los correspondientes metalocalix[n]arenos induciendo un proceso de descomposición de los mismos que se completa en unas 24 horas y que conduce a la formación de especies del tipo [(R,R ó S,S-dach)Pd(AMP)₂]. Un proceso de descomposición similar se observa también en presencia del resto de mononucleótidos estudiados (CMP, GMP, TMP). Este hecho tendría implicaciones en una posible acción biológica altamente selectiva.

4.1.5. Actividad biológica: resultados preliminares

La efectividad de muchos derivados pirimidínicos sobre protozoos como *Leishmania*, *Phytomonas*, *Trypanosoma* o *Plasmodium*⁴² nos llevó a realizar ensayos de actividad biológica “*in vitro*” de los compuestos **1R**, **1S**, **2R**, **2S**, **3R**, **3S** y **4R** frente al parásito *Cryptosporidium parvum*, en colaboración con el Departamento de Parasitología de la Universidad de Granada.

4.1.5.1. Metodología experimental

Para llevar a cabo este estudio, se partió de disoluciones “stock” de 2 mg/ml de los compuestos mencionados anteriormente, que se diluyeron hasta concentraciones finales de 1 µg/ml, 10 µg/ml y 100 µg/ml en medio RPMI sin suero.

El parásito *C. parvum* se cultivó en células HCT-8 de adenocarcinoma ileocecal humano. Dichas células se mantuvieron en cultivos continuos en medio RPMI suplementado con un 10% de suero fetal bovino inactivado, a una temperatura de 37°C y en presencia de un 5% de CO₂. Los cultivos confluentes se tripsinizaron con EDTA-Tripsina durante 20 minutos a 37°C. A continuación, se situaron 50.000 células en cada pocillo, que previamente había sido cubierto con microcristales de una placa de microtitulación.

Los ooquistes de *Cryptosporidium parvum* se obtuvieron de las heces de terneros neonatos infectados de forma natural. La purificación de los mismos se llevó a cabo mediante el empleo de gradientes de bromuro potásico⁴³ y su posterior conservación, hasta ser utilizados, se hizo en solución de PBS a 4°C.

Los esporozitos de *C. parvum* fueron obtenidos mediante digestión de los ooquistes siguiendo la técnica desarrollada por Robertson y colaboradores en 1993.⁴⁴

A continuación, los cultivos celulares se infectaron con los esporozitos empleando una relación parásito:célula de 10:1, aproximadamente. El cultivo de *C. parvum* sobre las células HCT-8 se realizó según la metodología descrita por Rosales y colaboradores.⁴⁵ La interacción parásito-célula se llevó a cabo en medio RPMI en ausencia de suero bovino durante seis horas. Posteriormente, los cultivos se lavaron y los compuestos ensayados (**1R**, **1S**, **2R**, **2S**, **3R**, **3S** y **4R**) se volvieron a suspender en RPMI al 2.5% de suero fetal bovino. La concentración final fue de 100 µg/ml, 10 µg/ml y 1 µg/ml. Los cultivos infectados se mantuvieron en presencia de dichos compuestos durante 18 horas. Tras este período de tiempo, se lavaron con RPMI (sin suero) y se tuvieron otras 24 horas en medio RPMI con 2.5% de suero fetal bovino inactivado. Simultáneamente, los cultivos control (no tratados) para cada compuesto y a las distintas concentraciones se mantuvieron en medio RPMI con 2.5% de suero fetal bovino inactivado durante el mismo tiempo.

Por último, se sacrificaron los cultivos fijándolos con metanol y se extrajeron los cristales, que fueron teñidos mediante tinción de “*Alcian-blue giemsa*”.⁴⁶ El estudio de dichos cultivos mediante el empleo de un microscopio óptico permitió el cálculo del porcentaje de inhibición de la parasitación según la fórmula:

$$\% \text{ IP} = \frac{\text{C-P}}{\text{C}} 100$$

% IP = % de inhibición en el proceso de parasitación

C = cultivos control

P = cultivos en presencia de los compuestos ensayados

4.1.5.2. Discusión de los resultados obtenidos

Cryptosporidium es un patógeno entérico del hombre y de los animales, considerado desde hace algunos años como un parásito emergente de amplia repercusión en la salud pública.⁴⁷ En individuos inmunocompetentes, produce una afección caracterizada por el desarrollo de un proceso diarreico de dos semanas de duración. En cambio, en el caso de individuos inmunodeprimidos (enfermos de SIDA, niños desnutridos de países en vías de desarrollo, etc.), la enfermedad se hace crónica y puede extenderse por todo el organismo. Se considera que este parásito es el responsable del 20% de las diarreas infantiles y afecta a un 24% de pacientes de SIDA.

La transmisión de este coccidio se produce, como en otros muchos casos, por vía fecal-oral. De este modo, el agua y los alimentos contaminados constituyen un vehículo de contagio, que se ve agravado por la gran resistencia de los ooquistes a los tratamientos de cloración del agua potable y a los sistemas de filtración habituales. La importancia de este hecho se refleja en que se han producido alrededor de dieciséis brotes de criptosporidiosis por consumo de agua potable en Europa (trece en Gales e Inglaterra, uno en España, uno en Croacia, uno en Suecia), catorce brotes en América del norte, cuatro en Canadá y dos en Japón. Igualmente, son muy numerosos los brotes asociados al contacto con aguas destinadas al uso recreativo, unos veinte solamente en Estados Unidos, producidos en su mayoría en piscinas.

Durante los últimos años, se han intentado desarrollar distintos tratamientos que permitan combatir esta enfermedad. Para ello, algunos agentes quimioterapéuticos, tales como espiramicina, lactato de halofuginona, eflornitina, sinefungina y paromomicina se han ensayado “*in vivo*”, si bien muy pocos han ofrecido resultados prometedores. Sin embargo, no se han realizado ensayos clínicos o toxicológicos posteriores de los mismos.⁴⁸ Muy pocos han sido los ensayos “*in vitro*”, debido a la dificultad que presenta el cultivo “*in vitro*” de este coccidio sobre células. En todo caso, de ellos se han obtenido resultados muy dispares, incluso utilizando el mismo agente quimioterapéutico.⁴⁹ La imposibilidad de obtener un tratamiento adecuado ha

conducido al ensayo de antivirales,⁵⁰ algunos de los cuales han conseguido disminuir la multiplicación del parásito. Los herbicidas dinitroanilínicos, muchos de ellos con conocida actividad frente a parásitos como *Trypanosoma* o *Leishmania*, también ofrecen resultados alentadores frente a la criptosporidiosis. Los mejores resultados se han obtenido “*in vitro*” con pendimetalin^{50a} o “*in vivo*” con orizalina^{49b}. Dichos herbicidas tienen una actividad a nivel de la tubulina, que difiere en los aminoácidos de eucariotas y mamíferos, por lo que ejercen una toxicidad selectiva. El principal problema que presentan estos herbicidas dinitroanilínicos es su baja solubilidad en agua, lo que ha provocado que se realicen multitud de ensayos con el objetivo de obtener derivados más solubles.

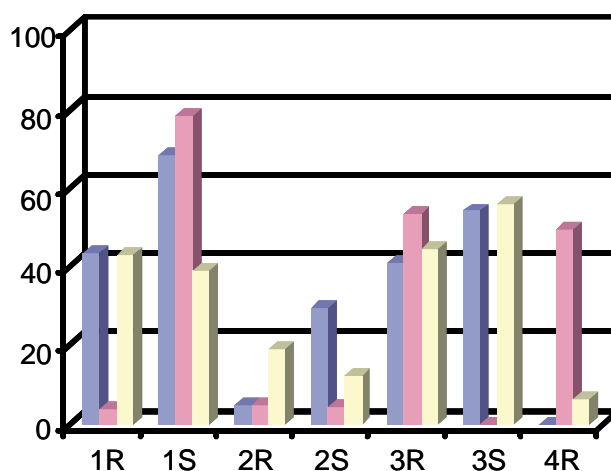
De acuerdo con todo lo expuesto, es patente la importancia de este parásito y el interés que suscita el estudio de la criptosporidiosis. Resulta, pues, llamativo el hecho de que, desde el descubrimiento del parásito en 1907 y hasta la actualidad, no se haya desarrollado un tratamiento efectivo contra esta enfermedad, cuyos efectos sobre pacientes de SIDA y niños inmunodeprimidos son gravísimos. De ahí el interés de los nuevos ensayos realizados con los metalocalix[n]arenos sintetizados, cuyos resultados se muestran en la figura 4.1.7.

Los complejos ensayados no indujeron alteraciones ni produjeron ningún tipo de citotoxicidad aparente en las células. Todos ellos inhibieron en mayor o menor medida el desarrollo del parásito aunque no consiguieron su erradicación de los cultivos. Los complejos más efectivos han sido los isómeros *S,S* del tetrámero [(dach)Pd(2-pymo)]₄(NO₃)₄ y del hexámero [(dach)Pd(2-dmpymo)]₆(NO₃)₆. En ambos casos se supera el 50% de inhibición de la parasitación. En concreto, el tetrámero inhibió casi un 80 % de la parasitación a una concentración de compuesto de 10 µg/ml. Los isómeros *R,R* de los compuestos anteriores tienen también una actividad interesante. En el caso del compuesto [(*R,R*-dach)Pd(2-pymo)]₄(NO₃)₄, se supera el 40% de inhibición a concentraciones de 1 y 100 µg/ml de complejo mientras que el compuesto [(*R,R*-dach)Pd(2-dmpymo)]₆(NO₃)₆ supera el 50% de la inhibición de la parasitación para una concentración del mismo de 10 µg/ml.

Concentración (µg/ml)	1	10	100
Compuesto	% IP	% IP	% IP
1R	43.5	4.0	42.8
1S	68.3	78.2	39.3
2R	4.8	4.7	19.1
2S	29.4	4.3	12.4
3R	41.2	53.3	44.3
3S	54.2	-	55.9
4R	0.0	49.4	6.4

(a)

% IP = % de inhibición de la parasitación



(b)

Figura 4.1.7. Efecto de los compuestos **1R**, **1S**, **2R**, **2S**, **3R**, **3S** y **4R** sobre *C. parvum*. (a) Tabla en la que se muestra el % de inhibición de la parasitación para concentraciones de 100 µg/ml, 10 µg/ml y 1 µg/ml de cada uno de los compuestos ensayados. (b) Diagrama de barras comparativo de los resultados obtenidos.

En conclusión, los ensayos preliminares de la actividad biológica “*in vitro*” frente al parásito *Cryptosporidium parvum* demuestran que estos complejos son tan eficaces o más que muchos de los agentes quimioterapéuticos que se emplean actualmente en clínica, tales como la paromomicina o la pirimetamina, que ofrecieron un 46 y 78 % de inhibición de la parasitación, respectivamente.^{49c}

4.1.6. Conclusión preliminar

En este trabajo de investigación, se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización estructural de complejos polinucleares cíclicos enantioméricamente puros análogos a los calixarenos orgánicos. La formación de especies tetranucleares se ve favorecida termodinámicamente, lo que puede deberse a razones entrópicas al igual que ocurre en los calix[n]arenos clásicos.

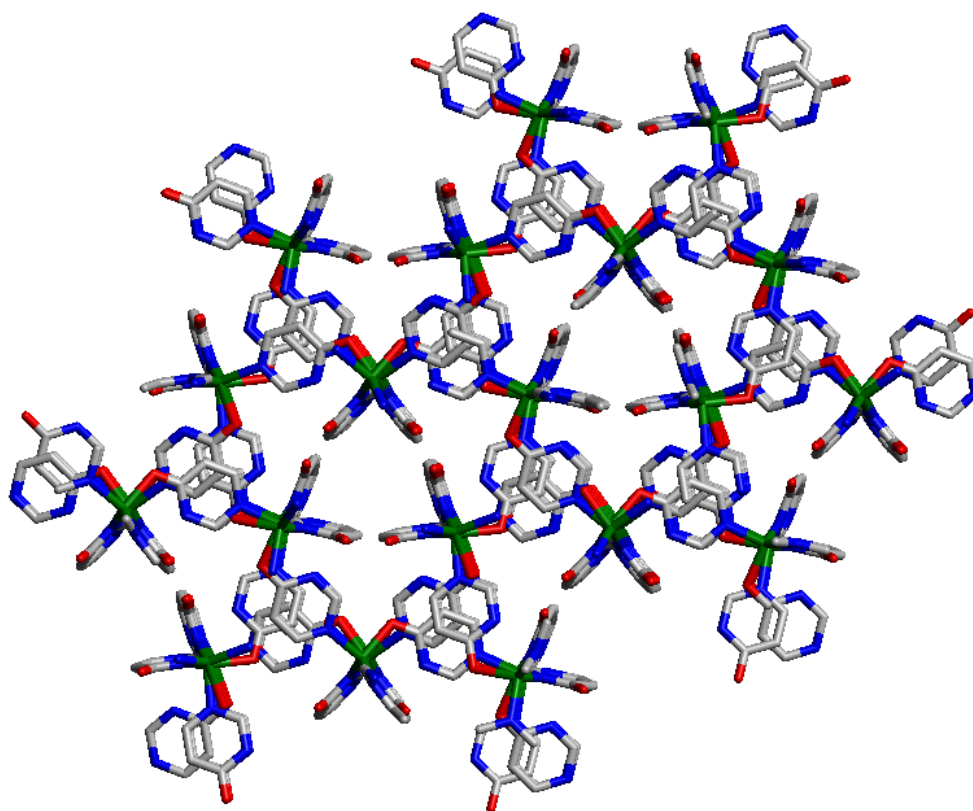
La presencia de oxígenos exocíclicos en los derivados pirimidínicos nos llevó a explorar el comportamiento de estos compuestos como ligandos de iones metálicos duros. Es destacable la obtención de los aductos $\{\text{La}[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4\}(\text{NO}_3)_7$ (**1R@La** y **1S@La**) en estado sólido, lo que supone un cambio desde una conformación del metalocalix[4]areno 1,3-alternada a una tipo cono después de que se produzca la coordinación del La. Además, la capacidad que poseen los oxígenos exocíclicos de los anillos pirimidínicos para coordinarse a iones duros se confirma en la estructura cristalina del compuesto $\{\text{Na}[(\text{S,S-dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4\}(\text{NO}_3)_5$ (**1S@Na**), que muestra dicha interacción con un catión de Na. En este caso, la interacción producida no conlleva un cambio en la conformación del metalocalix[4]areno.

Por otra parte, se ha realizado un extenso estudio de las propiedades como receptores de los metalocalix[n]arenos sintetizados frente a mononucleótidos en disolución acuosa. Se ha comprobado que sólo tiene lugar una interacción supramolecular significativa entre el AMP y los metalocalix[4]arenos $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4\}(\text{NO}_3)_4$ (**2R** y **2S**). Este proceso de reconocimiento de los metalocalixarenos frente a mononucleótidos, previo a la reacción de entrecruzamiento, puede abrir nuevas expectativas para el empleo de estos compuestos como fármacos capaces de interactuar selectivamente con los ácidos nucleicos.

Además, se ha ensayado la actividad biológica “*in vitro*” de los complejos $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4\}(\text{NO}_3)_4$ (**1R**, **1S**), $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4\}(\text{NO}_3)_4$ (**2R**, **2S**), $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_6\}(\text{NO}_3)_6$ (**3R**, **3S**) y $[(\text{R,R-dach})\text{Pd}(4\text{-pymo})]_4\}(\text{NO}_3)_4$ (**4R**)

frente al parásito *Cryptosporidium parvum*. Los resultados preliminares obtenidos empleando concentraciones muy bajas (1 $\mu\text{g/ml}$) de dichos compuestos han puesto de manifiesto que **1R**, **1S**, **3R** y **3S** inhiben de forma acusada el proceso de parasitación en los cultivos tratados, mientras que el porcentaje de inhibición de las especies **2R**, **2S** y **4R** es mucho menor. Finalmente, hay que destacar que la actividad mostrada por los isómeros S,S es aparentemente mayor que la mostrada por los isómeros R,R.

**4.2. Compuestos de coordinación
poliméricos con ligandos pirimidinato
puente e iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ .
Síntesis, estructura y propiedades
físico-químicas.**



4.2. Compuestos de coordinación poliméricos con ligandos pirimidinato puente e iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ . Síntesis, estructura y propiedades físico-químicas^{32h,g, 33a,e,f, ii,iii}

4.2.1. Introducción

Los compuestos de coordinación poliméricos de ligandos nitrogenados muestran propiedades muy interesantes, tales como una alta estabilidad térmica^{33f} y características magnéticas,⁵¹ adsorbentes,^{16,24} ópticas,⁵² termocrómicas⁵³ y catalíticas.^{16,21,24}

Dada la naturaleza polimérica de estos sistemas, la obtención de monocristales aptos para ser estudiados por métodos de difracción de rayos X convencionales -difracción de rayos X en monocristal- es difícil. En algunos casos, los investigadores emplean métodos de cristalización sofisticados (técnicas de difusión,⁵⁴ síntesis hidrotermal,⁵⁵ etc.) con el objetivo de solucionar el problema anteriormente planteado. Sin embargo, en muchas ocasiones, esto no es posible por diferentes motivos: **i)** los cristales aislados se degradan rápidamente, **ii)** son de tamaño muy pequeño, **iii)** se encuentran formando maclas, o **iv)** es necesario emplear un método de síntesis -como las reacciones sólido-sólido- incompatible con la obtención de monocristales. En todos estos casos, los compuestos microcristalinos pueden caracterizarse mediante métodos *ab initio* de Difracción de Rayos X en Polvo (DRXP). En los últimos años, se ha demostrado que esta técnica permite obtener una información estructural de estos materiales que, aunque limitada, no sería posible obtener de otra forma.⁵⁶

A continuación, en esta sección del trabajo de investigación, se presentan los resultados que se han obtenido al estudiar los complejos que

ⁱⁱ Véanse los artículos originales en los Anexos II, III y IV.

ⁱⁱⁱ Los aspectos relacionados con los métodos de síntesis, así como la instrumentación utilizada, se detallan en los artículos originales de los anexos.

forman los ligandos 2-Hpymo, 2-Hnitropymo y 4-Hpymo con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ .^{32g,h,33a,c,e,f}

Los resultados muestran el marcado efecto que posee la posición del oxígeno exocíclico de la pirimidina, así como la presencia de un sustituyente electronatrayente -como es el grupo nitro- sobre las propiedades físico-químicas de los complejos aislados. Asimismo, quedará patente la adecuación de los métodos de DRXP para la caracterización estructural de los compuestos sintetizados.

4.2.2. Antecedentes. Compuestos de coordinación poliméricos: derivados de la 2-Hpymo.^{32h,g, 33e,f}

Los estudios previos sobre complejos del ligando 2-Hpymo realizados por el Prof. Masciocchi y col.,^{32g,33f} y por nuestro grupo de investigación^{32h,33e} nos llevaron a sintetizar y caracterizar nuevos compuestos de coordinación empleando otros derivados pirimidínicos como, la 4-Hpymo y la 2-Hnitropymo. De esta forma, hemos podido llevar a cabo un estudio comparativo de las características estructurales, espectroscópicas, térmicas y magnéticas de todos los compuestos aislados.

La reacción del ligando 2-Hpymo con sales de Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ en medio acuoso y en presencia de una base, como amoníaco, permite la obtención de los correspondientes complejos poliméricos $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**), $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**8**) y $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (**9·H₂O**) con un alto rendimiento. El tratamiento térmico de **7·H₂O** y **9·H₂O** a 200°C y 110°C, respectivamente, conduce a la obtención de nuevas especies anhidras amorfas $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_x$ (**7_a**) y $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_x$ (**9_a**), que por encima de 315°C (**7_a**) y 150°C (**9_a**) sufren un proceso de recristalización transformándose en los compuestos $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**7_c**) y $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_6$ (**9_c**).

Es interesante destacar que el complejo **9_c** también puede obtenerse por síntesis directa -al hacer reaccionar AgNO_3 y 2-Hpymo- HNO_3 disueltos en acetonitrilo-, o bien agitando **9·H₂O** en una disolución de ortoformiato de trietilo anhidro. Este proceso es reversible puesto que la agitación de **9_c** en acetona húmeda permite aislar de nuevo el polímero original **9·H₂O**.^{32g}

4.2.2.1. Estructuras cristalinas

En todos los casos, las reacciones entre los iones Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ y el ligando 2-Hpymo conducen a la formación de compuestos de coordinación microcristalinos de una gran diversidad estructural, que fueron estudiados mediante DRXP a diferentes temperaturas.

*Estructura de los complejos $[M(2\text{-pymo})_2]_n$ ($M=\text{Co}^{2+}$ (**6**) y Zn^{2+} (**8**)).* Los compuestos isomorfos $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**) y $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**8**) se caracterizan por ser especies poliméricas con estructura tridimensional adamantada. En estos compuestos, los centros metálicos presentan una geometría tetraédrica como resultado de la coordinación de cuatro átomos de nitrógeno de cuatro anillos pirimidínicos distintos (Figura 4.2.1 (a)). Los ligandos 2-pymo presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado y actúan como puente entre dos centros metálicos separados por una distancia de 5.65 (Co) ó 5.70 Å (Zn) (Figura 4.2.1 (b)).

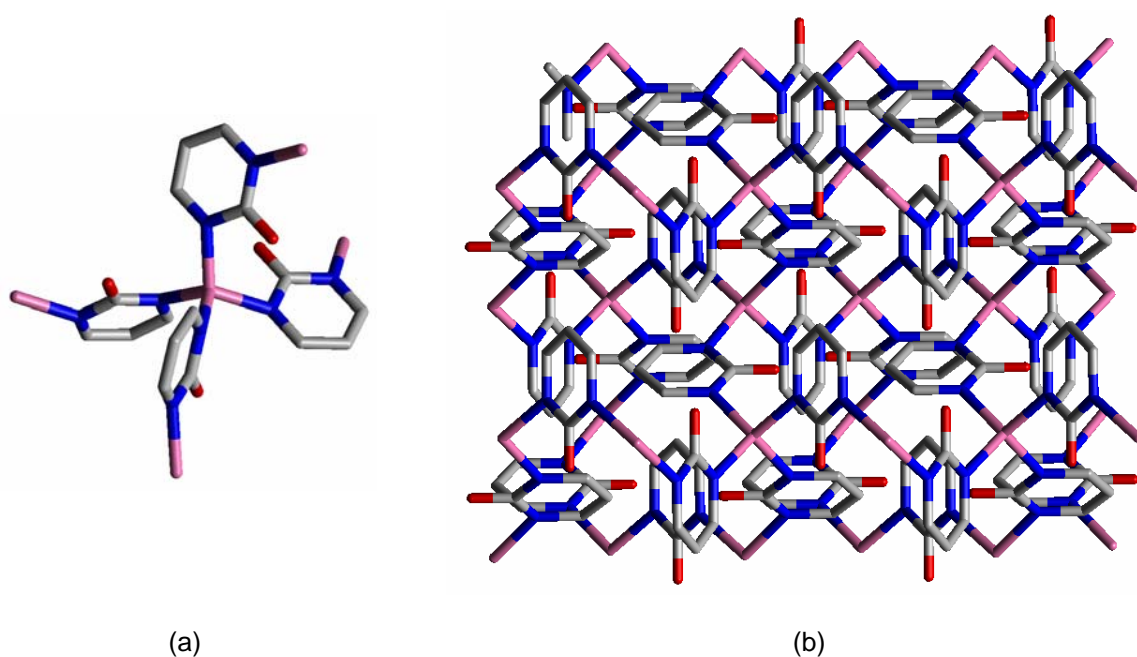


Figura 4.2.1. (a) Geometría tetraédrica de los centros metálicos de Co^{2+} en el compuesto $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**). (b) Empaquetamiento de la estructura (**Cobalto**).

Estructura de los complejos $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**) y $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2]_n$ (**7_c**). A diferencia de los complejos anteriores, el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**) se caracteriza por tener una estructura bidimensional en la que los iones Ni^{2+} presentan una geometría octaédrica debido a la coordinación de cuatro átomos de nitrógeno de cuatro pirimidinas diferentes que se localizan en posición ecuatorial y de dos átomos de oxígeno de dos moléculas de agua en posición axial. Las moléculas de agua adicionales ocupan los huecos de la estructura y establecen enlaces de hidrógeno con los oxígenos de los anillos pirimidínicos coordinados ($\text{O}\cdots\text{H}=3.0 \text{ \AA}$). De nuevo, el modo de coordinación de los ligandos 2-pymo es N^1, N^3 -exobidentado y la separación entre los iones Ni^{2+} es de 6.33 \AA . Por tanto, el esqueleto estructural del compuesto **7·H₂O** puede describirse como láminas bidimensionales neutras formadas por cuadrados de $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2]_n$, en las que dos moléculas de agua se coordinan en posición *trans* a cada átomo de Ni e interaccionan mediante enlaces de hidrógeno intramoleculares con los oxígenos de las pirimidinas coordinadas a los centros metálicos ($\text{O}\cdots\text{H}=2.51$ - 2.58 \AA) (Figura 4.2.2).

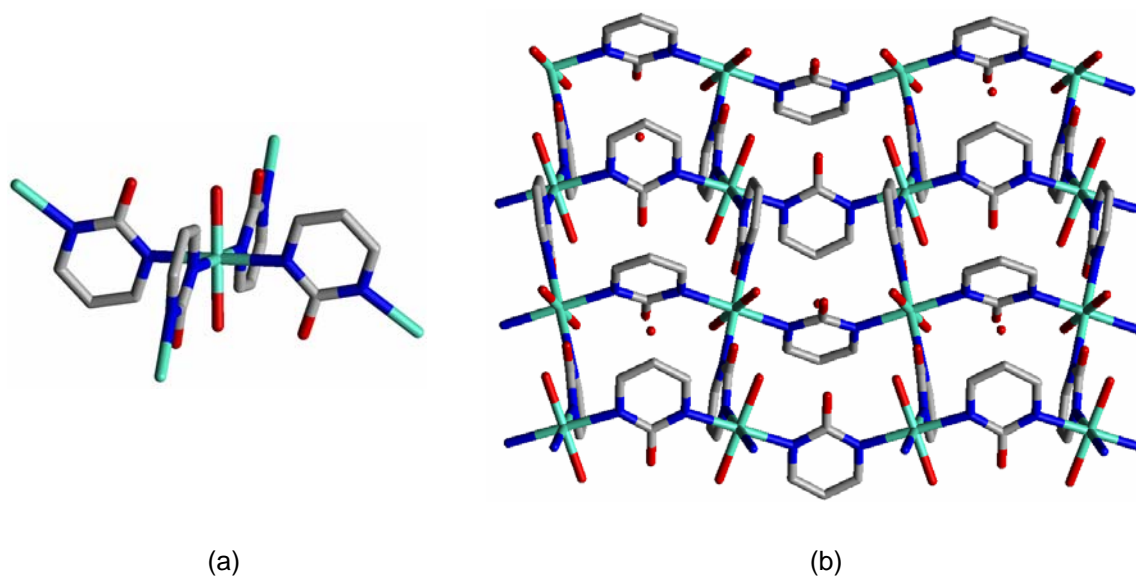


Figura 4.2.2. (a) Geometría octaédrica de los iones Ni^{2+} en el compuesto $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**). Los centros metálicos están coordinados por cuatro ligandos 2-pymo en posición ecuatorial y por dos moléculas de agua en posición axial, que establecen enlaces de hidrógeno intramoleculares con los oxígenos exocíclicos de las pirimidinas. (b) Perspectiva de una de las láminas del complejo (**Níquel**).

Por otra parte, el calentamiento de $7 \cdot H_2O$ a $200^\circ C$ produce su deshidratación y transformación en el compuesto amorfo $[Ni(2-pymo)_2]_x$ (7_a), que sufre un proceso de recristalización por encima de $315^\circ C$, que, a su vez, da lugar a la obtención de la especie polimérica tridimensional $[Ni(2-pymo)_2]_n$ (7_c). Dicha reorganización estructural por etapas se justifica considerando que la pérdida de agua en $7 \cdot H_2O$ deja sitios de coordinación libres que requieren una energía de activación que permita la reorganización de la fase amorfa 7_a en la fase cristalina tridimensional 7_c . La geometría de coordinación de cada ión Ni^{2+} se puede describir como cromóforos *cis*- NiN_4O_2 . En este caso, los centros metálicos están coordinados a los átomos de nitrógeno de cuatro anillos pirimidínicos diferentes y a dos oxígenos de dos de los ligandos coordinados previamente a través de sus nitrógenos. Por tanto, los derivados pirimidínicos puente muestran simultáneamente un modo de coordinación N^1 -monodentado y N^3, O^2 -bidentado (Figura 4.2.3).

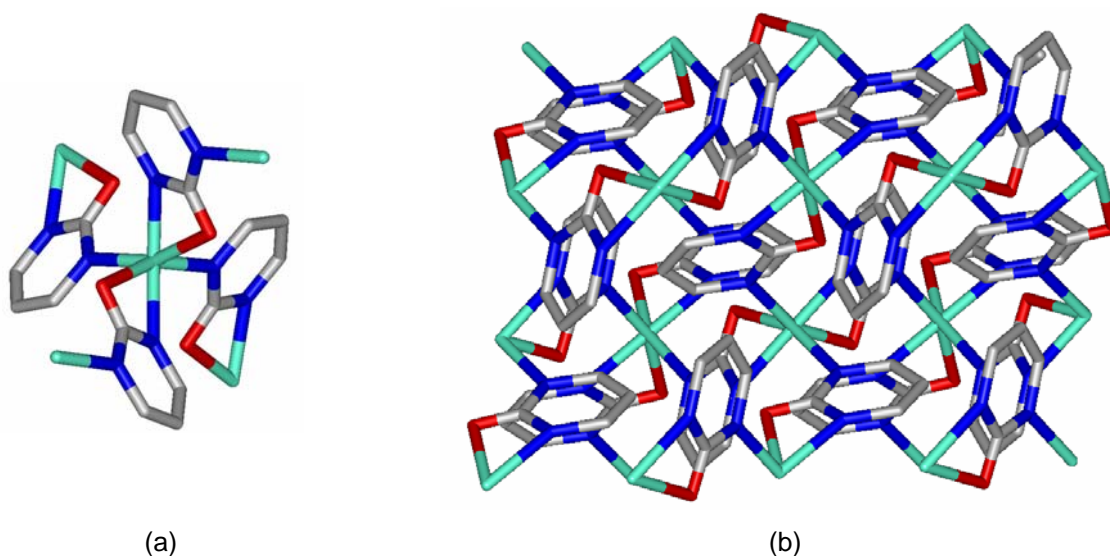


Figura 4.2.3. (a) Geometría de los fragmentos *cis*- NiN_4O_2 del compuesto $[Ni(2-pymo)_2]_n$ (7_c). (b) Empaquetamiento de la estructura. En él se puede observar cómo los ligandos 2-pymo muestran un modo de coordinación N^1 -monodentado y N^3, O^2 -bidentado simultáneamente.

Estructura de los complejos $[Ag(2-pymo)]_n \cdot 2nH_2O$ ($9 \cdot H_2O$) y $[Ag(2-pymo)]_6$ (9_c). La estructura de $9 \cdot H_2O$ está formada por cadenas infinitas en zig-zag en la dirección del eje *b*, en las que se alternan átomos de Ag y ligandos 2-pymo (Figura 4.2.4 (a)). Los ligandos 2-pymo presentan un modo de

coordinación N^1, N^3 -exobidentado y se encuentran coordinados a centros metálicos de Ag^+ que presentan una geometría lineal. Las distancias de enlace Ag-N (2.116 (3) Å) son similares a las encontradas en otros complejos como el $[Ag(NH_3)_2]^+$.⁵⁷ Por otra parte, los contactos entre los iones metálicos y los átomos de oxígeno, tanto de los ligandos como de las moléculas de agua, son largos (el más corto es $Ag \cdots O_w = 3.136$ Å), por lo que las interacciones entre ellos no van a ser muy importantes. Sin embargo, los centros de Ag interaccionan entre sí en la dirección [1 0 0] ($Ag \cdots Ag = 3.302$ Å) generando filas de átomos de Ag a lo largo del eje *a* (Figura 4.2.4 (b)).

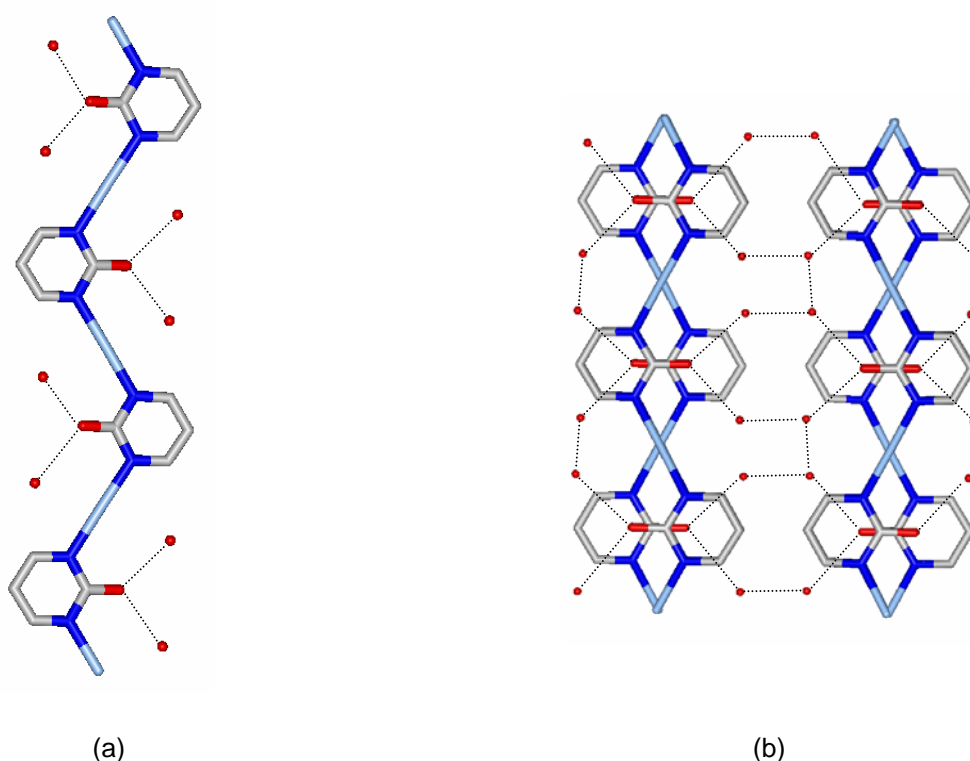


Figura 4.2.4. (a) Una de las cadenas poliméricas del compuesto $[Ag(2-pymo)]_n \cdot 2nH_2O$ (**9**·**H₂O**) que se extiende a lo largo del eje *b*. (b) Empaquetamiento de las cadenas. En la figura, se observa cómo cada una de las moléculas de agua interacciona mediante enlaces de hidrógeno con un oxígeno carbonílico y con dos moléculas de agua adyacentes. De esta forma, cada cadena interacciona con cadenas vecinas en las direcciones [0 0 1] y [1 0 1] (Plata).

Al igual que ocurre en el complejo **7**·**H₂O**, el calentamiento de **9**·**H₂O** a 110°C produce su deshidratación y transformación en el compuesto amorfo $[Ag(2-pymo)]_x$ (**9_a**), que sufre un cambio de fase por encima de 150°C que da lugar a la obtención de la especie hexamérica $[Ag(2-pymo)]_6$ (**9_c**) (Figura 4.2.5).

La unidad asimétrica de este compuesto está formada por dos cationes Ag^+ y dos ligandos 2-pymo cristalográficamente independientes. Los iones Ag^+ se encuentran situados en los vértices de un hexágono irregular ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}=6.117(6)$ Å y $\text{Ag}\cdots\text{Ag}=5.909(5)$ Å) y están coordinados por los átomos de nitrógeno N_1 y N_3 de los ligandos 2-pymo, que actúan de un modo N^1, N^3 -exobidentado. Dichos centros metálicos también establecen contactos cortos de tipo aurofílico con moléculas vecinas ($\text{Ag}\cdots\text{Ag}=2.962(2)$ Å y $3.061(5)$ Å). Asimismo, debe destacarse que la conformación de los seis ligandos 2-pymo es no coplanar y da lugar a ángulos diedros entre los anillos pirimidínicos adyacentes de 20 ó 70°.

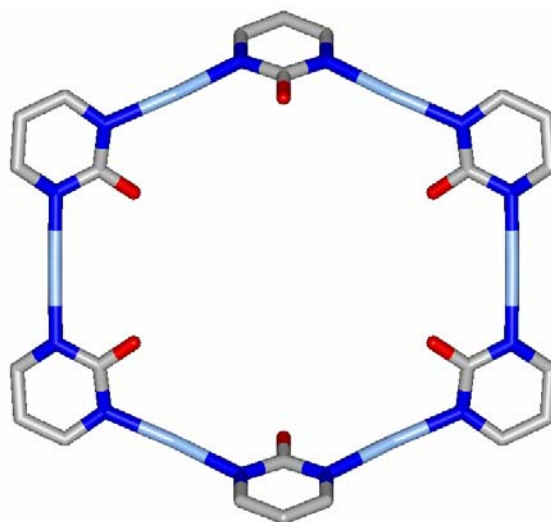


Figura 4.2.5. Estructura del hexámero $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_6$ (**9c**).

4.2.2.2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopía IR. Los espectros IR de los complejos **6**, **7**· H_2O , **7c**, **8**, **9**· H_2O y **9c** (Figuras 4.2.6 y 4.2.7) muestran la versatilidad de coordinación del ligando 2-pymo. Además, es posible justificar el modo de coordinación de este ligando en los complejos sintetizados según la posición a la que aparece la banda de absorción del enlace $\text{C}=\text{O}$ ($\nu(\text{CO})$).

Así, los compuestos **6** y **8** muestran la banda $\nu(\text{CO})$ a números de onda relativamente altos (1627 y 1630 cm^{-1} , respectivamente) (Figura 4.2.6) y

próximos a la posición de dicha banda en el ligando 2-Hpymo libre en su forma cetónica (1647 cm^{-1} en estado sólido y 1644 cm^{-1} en disolución acuosa).⁵⁸ Este hecho se debe a una probable distribución de la densidad electrónica del enlace C=O similar a la del ligando 2-Hpymo libre monoprotonado como consecuencia del modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado de los anillos pirimidínicos y, por tanto, a la ausencia de interacciones entre los oxígenos exocíclicos y los centros metálicos.

Sin embargo, el complejo **7·H₂O** exhibe la banda de absorción $\nu(\text{CO})$ a 1607 cm^{-1} (Figura 4.2.6). El desplazamiento de dicha señal hacia un número de onda más bajo se debe a la existencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinadas a los iones Ni^{2+} y los grupos carbonílicos de los ligandos pirimidínicos. Además, este compuesto presenta dos bandas de absorción anchas centradas a ~ 2950 y $\sim 2250\text{ cm}^{-1}$, que son típicas de especies que poseen enlaces de hidrógeno *intra-* o *intermoleculares* fuertes.

El tratamiento térmico de **7·H₂O** conlleva la pérdida de las moléculas de agua que se encuentran coordinadas y de las alojadas en las cavidades, así como una reorganización de la estructura para dar lugar al compuesto **7_c**. Como consecuencia de lo anterior, en el espectro IR de **7_c**, se observa la desaparición de las señales debidas a los enlaces de hidrógeno *intramoleculares* y un desplazamiento de la banda $\nu(\text{CO})$ a un número de onda aún menor de 1591 cm^{-1} (Figura 4.2.6), que puede justificarse teniendo en cuenta la presencia de enlaces M-O=C en este complejo.

Asimismo, el complejo **9·H₂O** presenta la banda de absorción $\nu(\text{CO})$ a 1591 cm^{-1} (Figura 4.2.7). Al igual que se indicó en casos anteriores, el desplazamiento de esta señal hacia un número de onda más bajo con respecto a la posición de dicha banda en el ligando 2-Hpymo libre en su forma cetónica se debe a la presencia de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y los grupos carbonílicos de los ligandos 2-pymo.

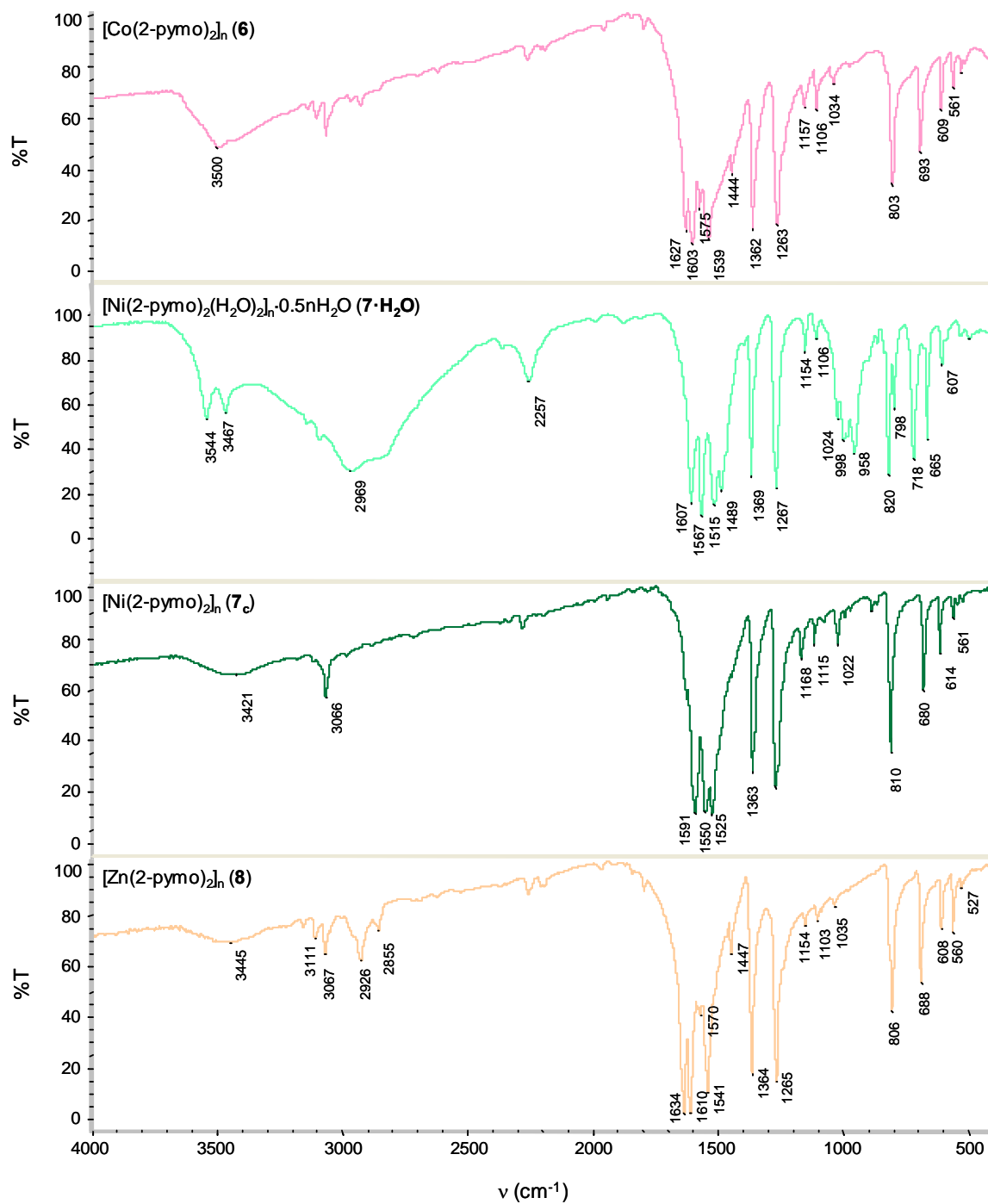


Figura 4.2.6. Espectros IR de los compuestos **6**, **7·H₂O** y **7**.

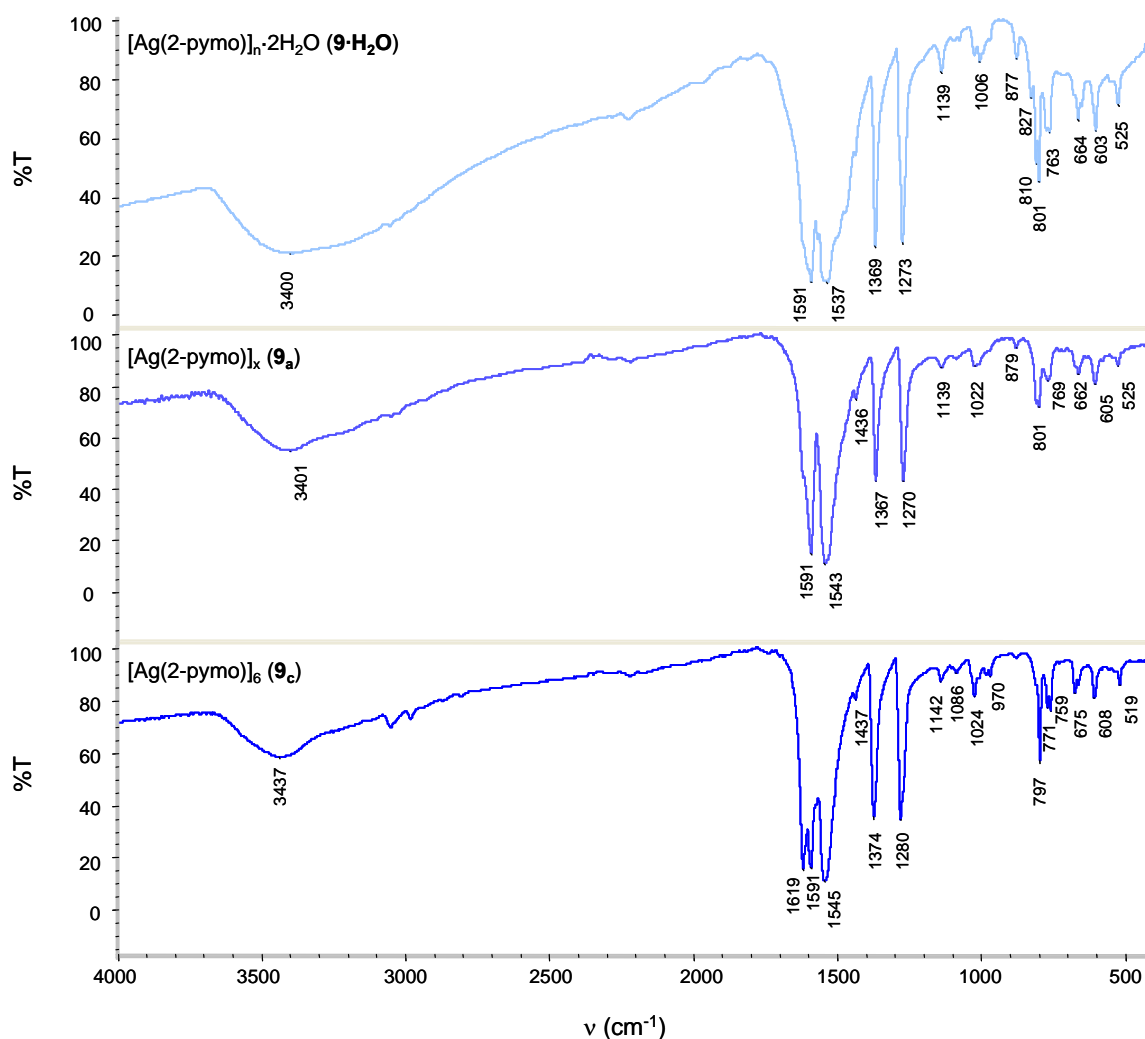


Figura 4.2.7. Espectros IR de los compuestos $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$, $\mathbf{9}_a$ y $\mathbf{9}_c$. Los compuestos $\mathbf{9}_a$ y $\mathbf{9}_c$ se obtuvieron al calentar $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ a 90°C y 180°C durante 50 minutos y 1.5 horas, respectivamente.

El calentamiento de $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ entre $80\text{-}110^\circ\text{C}$ da lugar a la obtención del compuesto amorfo $\mathbf{9}_a$, en cuyo espectro IR se puede observar que la banda situada a 3400 cm^{-1} es mucho menos intensa y ancha que en $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$, lo que indica la pérdida de las moléculas de agua de hidratación y, por tanto, la desaparición de los enlaces de hidrógeno. En $\mathbf{9}_a$, la banda de tensión del enlace C=O se sitúa, de nuevo, a 1591 cm^{-1} . El hecho de que esta banda aparezca en la misma posición que en $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ puede justificarse suponiendo que los enlaces de hidrógeno establecidos en el complejo hidratado son débiles. Por otra parte, el calentamiento de $\mathbf{9}\cdot\mathbf{H}_2\mathbf{O}$ a 180°C permitió aislar el compuesto cristalino $\mathbf{9}_c$. En el espectro IR de este complejo, se observan dos bandas $\nu(\text{CO})$ a 1619 cm^{-1} y 1591 cm^{-1} , que se deben a la existencia de dos

ligandos 2-pymo cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica de **9_c**.

Espectroscopía electrónica. El espectro electrónico de la especie de Co^{2+} **6** es típico de una especie tetraédrica (Figura 4.2.8). De hecho, la muestra posee un color púrpura intenso característico de compuestos en los que los centros metálicos presentan este tipo de geometría. En dicho espectro aparecen claramente las bandas correspondientes a las transiciones ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (ν_2) y ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (ν_3), mientras que la banda correspondiente a la transición ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (ν_1) no se observa puesto que aparece en la región del infrarrojo cercano. Debe destacarse que para complejos tetraédricos, la posición de la primera banda ν_1 coincide con el valor de Δ_t . Sin embargo, no se observa dicha banda en el espectro electrónico, por lo que Δ_t se calculó empleando el método de Dou (Tabla 4.2.1).⁷³

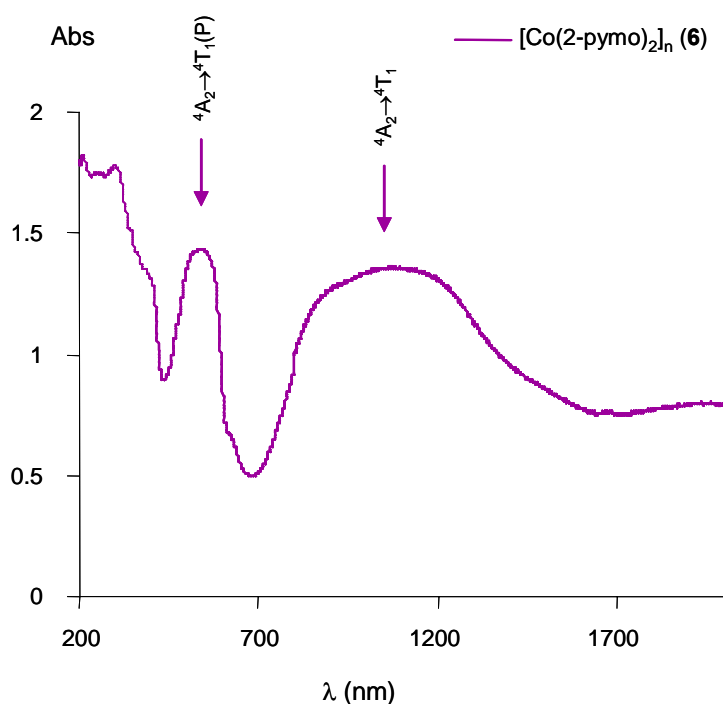


Figura 4.2.8. Espectro electrónico del compuesto **6**.

Tabla 4.2.1. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm^{-1}), así como valores de Δ_t (cm^{-1}) y B (cm^{-1}) calculados mediante el método de Dou⁷³ para el compuesto **6**. La posición de la banda ν_1 se estimó empleando el método de Dou debido a su difícil identificación (valor en azul).

Compuesto	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (ν_1)	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (ν_2)	${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (ν_3)	Δ_t	B
6	5500	9345	18480	5500	755

Los espectros electrónicos de los sistemas **7·H₂O** y **7_c** (Figura 4.2.9) son típicos de especies de Ni^{2+} con ambientes octaédricos similares. En ellos, se observan las bandas correspondientes a las transiciones ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$ (ν_1), ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$ (ν_2) y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3). En **7_c**, debe destacarse que la posición de la banda ν_3 se ha calculado mediante el método de Dou⁷³ puesto que ésta aparece como un hombro muy próximo a la banda de transferencia de carga. Por otra parte, la asimetría de la banda ν_2 se debe a un mecanismo de acoplamiento *spin*-órbita que será explicado con detalle en el apartado 4.2.3.2. Sin embargo, se pueden observar claras diferencias entre los espectros de **7·H₂O** y **7_c**. Por una parte, se produce un desplazamiento de las bandas de absorción **d-d** (reflejado por un cambio de color apreciable de la muestra desde verde-azulado a verde), además de un aumento en la intensidad de las mismas. Estas modificaciones se manifiestan en los valores de Δ_o de 9615 y 8810 cm^{-1} (Tabla 4.2.2), encontrados para **7·H₂O** y **7_c** respectivamente, teniendo en cuenta que para una configuración d^8 el valor de Δ_o coincide con la primera transición (ν_1). La diferencia entre ambos valores, así como la variación de la intensidad y forma de dichas bandas **d-d**, puede atribuirse a un cambio en el ambiente de coordinación desde una geometría octaédrica (Figura 4.2.2) a una geometría *pseudooctaédrica* (4+2) (Figura 4.2.3).

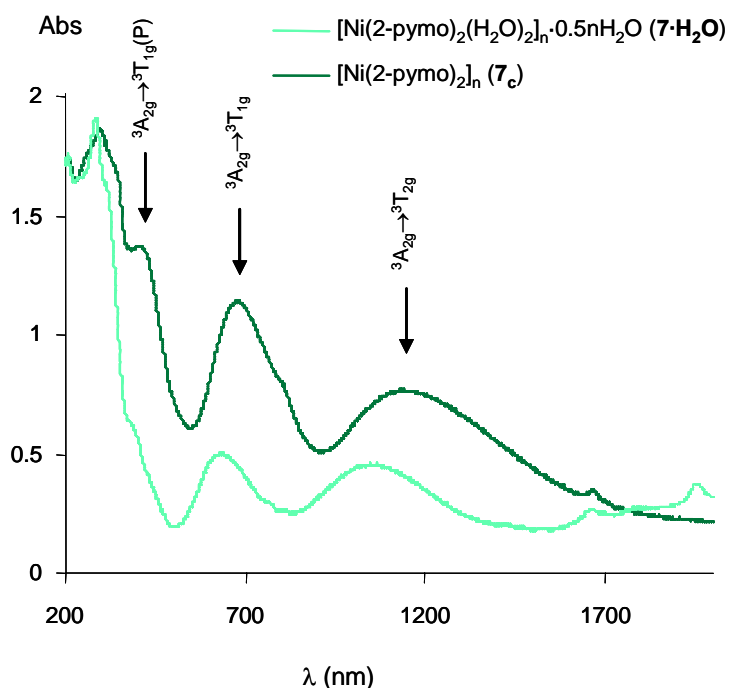


Figura 4.2.9. Espectros electrónicos de los compuestos **7·H₂O** y **7_c**. El compuesto **7_c** se obtuvo al calentar **7·H₂O** en N₂ a 350°C.

Tabla 4.2.2. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm⁻¹), así como valores de Δ_o (cm⁻¹) -en este caso, el valor de Δ_o coincide con la primera banda de absorción (ν_1)- y B (cm⁻¹) - calculados mediante el método de Dou- para los compuestos **7·H₂O** y **7_c**. La banda ν_3 (**7·H₂O**) se calculó también mediante el método de Dou (valores en azul).⁷³

Compuesto	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (ν_2)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3)	Δ_o	B
7·H₂O	9615	15870	27600	9615	975
7_c	8810	14815	24570	8810	864

4.2.2.3. Estabilidad térmica

Los compuestos **6**, **7_c** y **8** se caracterizan por poseer una estabilidad térmica extremadamente alta, si consideramos que se trata de compuestos de coordinación con ligandos orgánicos, puesto que descomponen a temperaturas superiores a 550°C en atmósfera de N₂. La estructura tridimensional tipo diamante de estos materiales, así como la baja tendencia del Co, Ni y, especialmente, del Zn a dar reacciones redox, son factores que influyen en

gran medida en la alta estabilidad de estas fases cristalinas. Sin embargo, el compuesto **9_c** descompone (a plata metálica) a una temperatura de 300°C, temperatura mucho inferior a la de los complejos anteriormente mencionados. La estructura discreta de **9_c**, así como la mayor tendencia de la Ag a dar reacciones redox, justifican este hecho.

4.2.2.4. Propiedades magnéticas

La variación del producto $\chi_M T$ (χ_M =susceptibilidad molar por átomo metálico) con la temperatura para los compuestos **7·H₂O**, **7_c** y **6** se muestra en las Figuras 4.2.10 y 4.2.11, respectivamente.

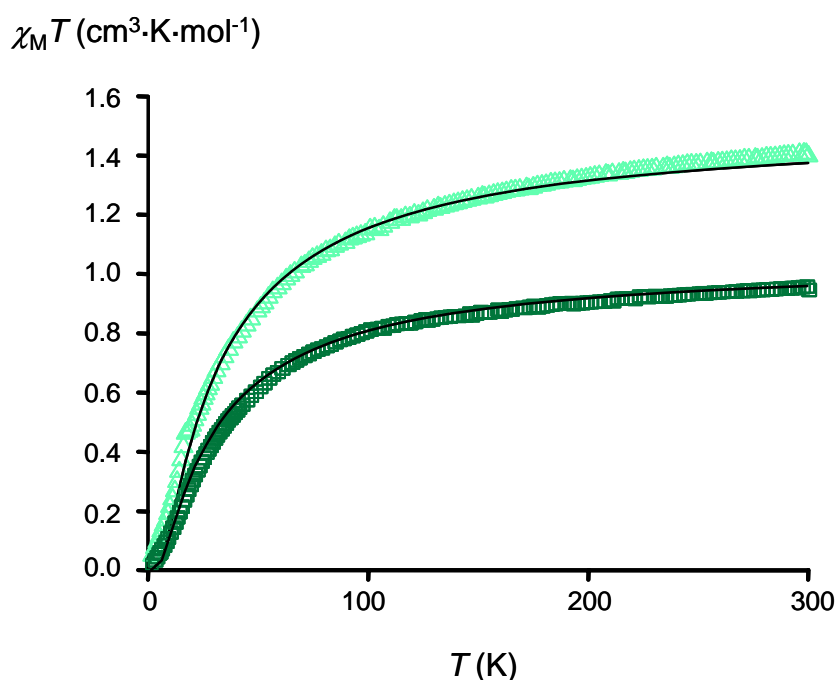


Fig. 4.2.10. Gráficas de $\chi_M T$ vs T de los compuestos **7·H₂O** (Δ) y **7_c** (\square) en el rango de temperatura de 2-300 K y en presencia de un campo magnético externo de 10 kG. Las líneas representan los valores calculados usando la ecuación 4.2.2.

En el caso de los derivados de Ni^{2+} (**7·H₂O** y **7_c**), se observa que el valor de $\chi_M T$ decrece a medida que disminuye la temperatura. Este comportamiento se debe a las interacciones antiferromagnéticas que tienen lugar entre los centros metálicos y que se transmiten a través de los puentes 2-pymo. El

tratamiento de los datos magnéticos se ha realizado según un modelo de tipo Heisenberg laminar cuadrado,⁵⁹ considerándose el Hamiltoniano de *spin* definido en la ecuación 4.2.1 -donde i,j hace referencia a los pares de *spines* de los centros metálicos adyacentes-. La ecuación 4.2.2 es adecuada para describir la dependencia a alta temperatura de la susceptibilidad magnética de un sistema del tipo mencionado, como es el caso de **7·H₂O**. Asimismo, dicha ecuación puede utilizarse como aproximación teórica al comportamiento de la curva de $\chi_M T$ a alta temperatura en el complejo **7_c** porque, aunque éste presenta una mayor dimensionalidad que **7·H₂O**, ambos compuestos pueden considerarse localmente similares en la conectividad de cada ión Ni²⁺, que se encuentra rodeado de otros cuatro centros metálicos a los que se une a través de ligandos 2-pymo puente.

Ecuación 4.2.1
$$H = \sum_{nn} JS_i S_j$$

Ecuación 4.2.2
$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{J \left(3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \right)}$$

$$\theta = \frac{kT}{JS(S+1)}$$

- $g \rightarrow$ Factor de Landé
- $\mu_B \rightarrow$ Magnetón de Bohr
- $N \rightarrow$ Número de *spines* en la red
- $C_n \rightarrow$ Coeficientes mostrados en la Tabla 4.2.3
- $J \rightarrow$ Parámetro de intercambio entre los centros metálicos
- $S \rightarrow$ *Spin*
- $k \rightarrow$ Constante de Boltzman
- $T \rightarrow$ Temperatura

Tabla 4.2.3. Coeficientes C_n para la ecuación 4.2.2 calculados según el formalismo de Rushbrooke y Wood⁶⁰ para diferentes valores de *spin* S.

S	1/2	1	3/2	2	5/2	∞
C₁	4	4	4	4	4	4
C₂	2.667	1.834	1.600	1.500	1.448	1.333
C₃	1.185	0.445	0.304	0.252	0.228	0.178
C₄	0.149	0.224	0.249	0.258	0.262	0.267
C₅	-0.191	0.132	0.132	0.124	0.119	0.104
C₆	0.001	0.019	0.013	0.015	0.017	0.022

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación 4.2.2 proporciona valores de g de 2.45(1) y 2.043(2), así como de J de -7.15(3) y -7.04(5) cm^{-1} para los compuestos **7**· H_2O y **7**, respectivamente.

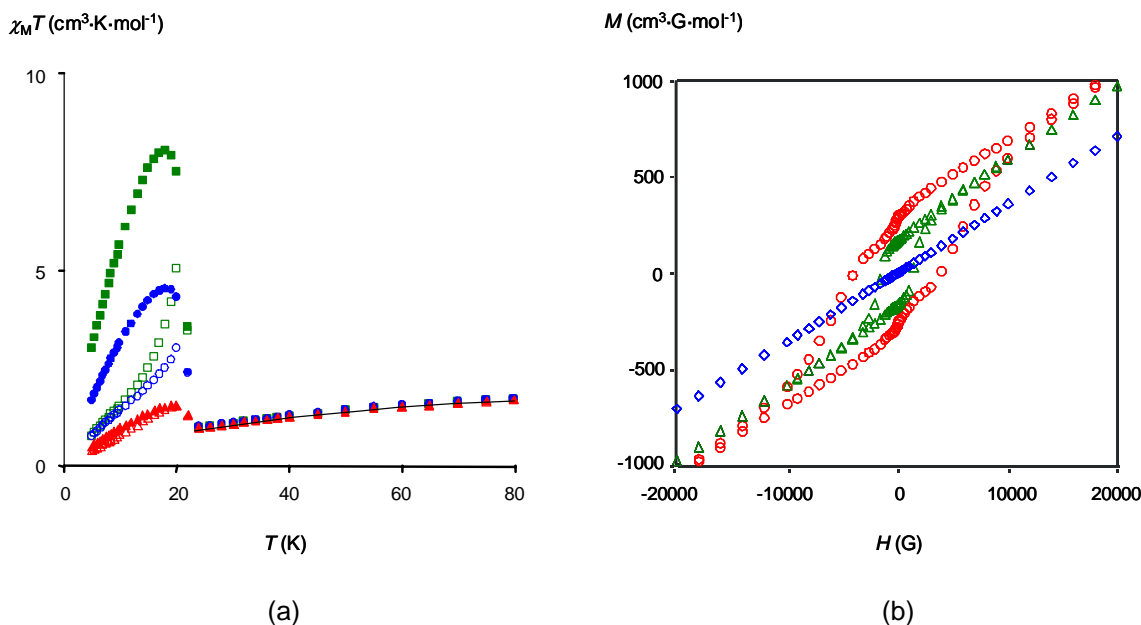


Figura 4.2.11. (a) Curvas de $\chi_M T$ para el compuesto **6** a diferentes campos magnéticos aplicados (0.5 kG, \square ; 1 kG, \circ ; 5kG, \triangle) en el rango de temperatura de 2-80 K. Los símbolos rellenos representan el proceso de enfriamiento de la muestra en presencia del campo magnético correspondiente. Los símbolos vacíos corresponden al enfriamiento de **6** en ausencia de campo magnético y su posterior calentamiento aplicando un campo magnético externo. La línea representa los valores teóricos de $\chi_M T$ calculados con la ecuación 4.2.2. (b) Curvas de histéresis magnética de **6** a 5 K (\circ), 20 K (\triangle) y 30 K (\diamond).

Por otra parte, el compuesto **6** muestra un comportamiento magnético más complejo. En este caso, $\chi_M T$ decrece al disminuir la temperatura hasta un valor de $T_c=23$ K (T_c =temperatura crítica). A temperaturas inferiores, $\chi_M T$ aumenta y alcanza un máximo a aproximadamente 20 K (Figura 4.2.11). El comportamiento a alta temperatura de la susceptibilidad magnética se debe a las interacciones antiferromagnéticas que se producen entre los centros de Co^{2+} y que se transmiten a través de los puentes N^1, N^3 -2-pymo. Al igual que en el caso anterior, la ecuación 4.2.2 también puede utilizarse para describir su comportamiento magnético a alta temperatura puesto que, en **6**, cada ión Co^{2+} se encuentra rodeado de otros cuatro centros metálicos conectados por cuatro

puentes 2-pymo. El ajuste de los datos experimentales a la ecuación 4.2.2 es satisfactorio y proporciona un valor de g de 2.202(5) y de J de $-3.51(3) \text{ cm}^{-1}$.

Sin embargo, el comportamiento más interesante se da a temperaturas inferiores a la temperatura crítica, cuando se observa un cambio claro en la tendencia de la curva de variación del producto $\chi_M T$ con la temperatura. Este resultado es acorde con un fenómeno de ladeamiento de *spin* (“*spin-canting*”),^{61,62} que da lugar a un ordenamiento ferromagnético por debajo de 23 K. Los estudios llevados a cabo aplicando diferentes campos magnéticos (0.5 kG, 1 kG, 5 kG) (Figura 4.2.11 (a)) muestran que, por debajo de dicha temperatura, el comportamiento magnético de **6** es claramente dependiente de la magnitud del campo externo aplicado. Asimismo, el comportamiento es diferente si el proceso de enfriamiento de la muestra se realiza en presencia o ausencia de campo magnético. En el primer caso, se alcanza un máximo alrededor de 20 K; en el segundo caso, cuando se inicia el proceso de calentamiento y se aplica de nuevo un campo magnético externo, se observa que la curva $\chi_M T$ alcanza un máximo justo por debajo de 23 K, lo que significa que a dicha temperatura tiene lugar un ordenamiento magnético de tipo ferromagnético típico de sistemas con fenómenos de ladeamiento de *spin*.^{61,62}

Para confirmar la naturaleza ferromagnética de dicho fenómeno, se llevaron a cabo estudios de magnetización aplicando un campo magnético variable a diferentes temperaturas (5 K, 10 K, 20 K, 30 K) (Figura 4.2.11 (b)). Las medidas realizadas muestran la formación de ciclos de histéresis típicos de un material ferromagnético. A una temperatura de 5 K, se obtuvieron valores de campo coercitivo y magnetización remanente de $H_{\text{coer}}=3900 \text{ G}$ y $M_{\text{rem}}=279 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. La magnetización más alta obtenida a 5 K y a un campo aplicado de 70000 G es de $2903 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$, que es mucho menor que el valor de saturación teórica de $22300 \text{ cm}^3 \cdot \text{G} \cdot \text{mol}^{-1}$,⁶³ lo que es típico en sistemas con ladeamiento de *spin*. A medida que la temperatura aumenta y se aproxima al valor de T_c el área de los ciclos de histéresis disminuye significativamente. Así, a 20 K se observa un ciclo de histéresis muy reducido y, a 30 K, dicho ciclo desaparece, lo que de nuevo confirma que la temperatura a la que ocurre el ordenamiento ferromagnético es 23 K.

El peculiar comportamiento magnético de **6** se debe a varios factores, entre los que debe destacarse: **i)** la naturaleza electrónica de los puentes 2-pymo, **ii)** la estructura no centrosimétrica del complejo, y **iii)** la anisotropía magnética de los centros metálicos de Co^{2+} . Se ha observado que los efectos de polarización de *spin* en anillos aromáticos son un medio eficiente para determinar la interacción magnética entre especies con electrones desapareados.⁶⁴ De hecho, el ligando pirimidina ha demostrado ser un transmisor eficiente de las interacciones ferromagnéticas en compuestos laminares de Co^{2+} .⁶⁵ Por tanto, la naturaleza no centrosimétrica de **6** y la anisotropía magnética de los centros de Co^{2+} son factores importantes que permiten que una interacción anisotrópica oriente los *spines* perpendicularmente en el estado “diamagnético”, lo que conduce a un ordenamiento tridimensional ferromagnético a baja temperatura.

4.2.2.5. Propiedades de óptica no lineal (ONL)

Los compuestos **6**, **7_c** y **8** se caracterizan por cristalizar en grupos espaciales no centrosimétricos y por contener fragmentos aromáticos dipolares de simetría C_{2v} con electrones π deslocalizados. Teniendo en cuenta estas características y el reciente desarrollo de multiplicadores de frecuencia basados en sistemas con fragmentos de simetría C_{2v} ,⁶⁶ se consideraron este tipo de compuestos como unos candidatos ideales para estudiar sus propiedades de óptica no lineal.⁶⁷ Las medidas preliminares ($\lambda_{\text{exc}}=1064$ nm) mediante la técnica de Kurtz-Perry⁶⁸ han mostrado una eficiencia moderada de generación del segundo armónico de 5, 8 y 0.2 % (se empleó la urea como estándar) para los complejos **6**, **7·H₂O** y **8**, respectivamente.

4.2.3. Compuestos de coordinación del ligando 2-Hnitropymo con los iones metálicos Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y $\text{Ag}^{+33a, iv}$

Como se ha demostrado en los casos expuestos anteriormente, los compuestos de coordinación con ligandos pirimidinolato presentan una amplia variedad de propiedades, tales como una gran riqueza estructural, alta estabilidad térmica y propiedades magnéticas inusuales. Por todo ello, es de un gran interés modular dichas propiedades mediante la funcionalización adecuada de los ligandos pirimidínicos empleados. Con este objetivo, nos hemos centrado en el estudio de los complejos del ligando 2-Hnitropymo (Figura 2.2.1). Dicho ligando posee un sustituyente electronatrayente en posición 5, que va a modificar las propiedades electrónicas del heterociclo sin alterar su simetría ni, por tanto, su tendencia a actuar como ligando puente entre dos centros metálicos.

Además, según los antecedentes expuestos en el apartado anterior, las propiedades de óptica no lineal (generación de armónicos de segundo orden) de los sistemas no centrosimétricos derivados del ligando 2-Hpymo no mostraron una actividad satisfactoria.^{33f} Con el fin de intentar mejorar las propiedades de óptica no lineal de estos sistemas y teniendo en cuenta que el ligando 2-Hpymo puede transformarse, no sin cierta dificultad, en su correspondiente 5-nitro derivado,⁶⁹ procedimos a su síntesis.

El ligando 2-Hnitropymo puede considerarse un derivado nitroaromático altamente dipolar relacionado con la urea y sus derivados cíclicos, que han demostrado ser unos de los cromóforos orgánicos con propiedades de óptica no lineal (ONL) más efectivas.⁶⁷ Por tanto, los compuestos de coordinación del ligando 2-Hnitropymo no centrosimétricos y de alta estabilidad térmica son candidatos óptimos para presentar actividad de ONL y, por tanto, un gran potencial de aplicación práctica.

^{iv} Véase el artículo original en el Anexo II.

La reacción del ligando 2-Hnitropymo con sales de Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} en medio acuoso y en presencia de trietilamina dio lugar, en todos los casos, a la obtención de compuestos microcristalinos. Bajo estas condiciones, se aislaron las fases hidratadas de Co^{2+} ($\mathbf{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y Ni^{2+} ($\mathbf{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$), con fórmula molecular $[\text{M}(\text{2-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. El calentamiento de $\mathbf{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\mathbf{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$ por encima de 120°C y 180°C , respectivamente, produjo la deshidratación de los monómeros iniciales y la obtención de las especies anhidras amorfas $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2]_x$ ($\mathbf{10}_a$) y $[\text{Ni}(\text{2-nitropymo})_2]_x$ ($\mathbf{11}_a$). La primera de ellas, sufre un proceso de recristalización al enfriarse y se transforma en la especie microcristalina $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2]_n$ ($\mathbf{10}_c$). La fase anhidra $\mathbf{10}_c$ también puede sintetizarse mediante reacción directa entre el ligando 2-Hnitropymo y sales de Co^{2+} en etanol, así como por molturación mecánica del monómero inicial $\mathbf{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Igualmente, la reacción del mencionado ligando pirimidínico y sales de Zn^{2+} proporcionó el complejo $[\text{Zn}(\text{2-nitropymo})_2]_n$ ($\mathbf{12}$) isomorfo de $\mathbf{10}_c$. Debe destacarse que la agitación en agua del compuesto anhidro $\mathbf{10}_c$, así como la exposición al aire de $\mathbf{11}_a$, conduce a la transformación reversible de éstos en los monómeros originales $\mathbf{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $\mathbf{11}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Por otra parte, se empleó una metodología de síntesis ligeramente distinta para obtener el complejo de Ag^+ y la 2-Hnitropymo. En este caso, se llevó a cabo la reacción en medio acuoso pero se empleó amoníaco como base, por lo que se obtuvo un precipitado microcristalino de color blanco de fórmula $[\text{Ag}(\text{2-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ ($\mathbf{13}\cdot\text{NH}_3$). El tratamiento térmico de este compuesto por encima de 175°C permitió aislar una nueva fase del tipo $[\text{Ag}(\text{2-nitropymo})]_n$ ($\mathbf{13}$). Esta fase también pudo obtenerse mediante la suspensión de $\mathbf{13}\cdot\text{NH}_3$ en agua y su posterior filtrado y secado a temperatura ambiente.

Es preciso destacar que todos los compuestos sintetizados, exceptuando los derivados de Ag^+ ($\mathbf{13}\cdot\text{NH}_3$ y $\mathbf{13}$), cristalizaron en grupos espaciales centrosimétricos, por lo que sólo se estudiará en un futuro las propiedades de óptica no lineal en estos dos últimos complejos.

4.2.3.1. Estructuras cristalinas

Los compuestos microcristalinos $10 \cdot H_2O$, 10_c , $11 \cdot H_2O$, 12 , $13 \cdot NH_3$ y 13 fueron caracterizados mediante métodos *ab initio* de DRXP. Una selección de los parámetros cristalinos, así como de las distancias de enlace de los compuestos, se presentan en las Tablas 4.2.4 y 4.2.5, respectivamente. Los espectros de DRXP se muestran en la figura 4.2.12.

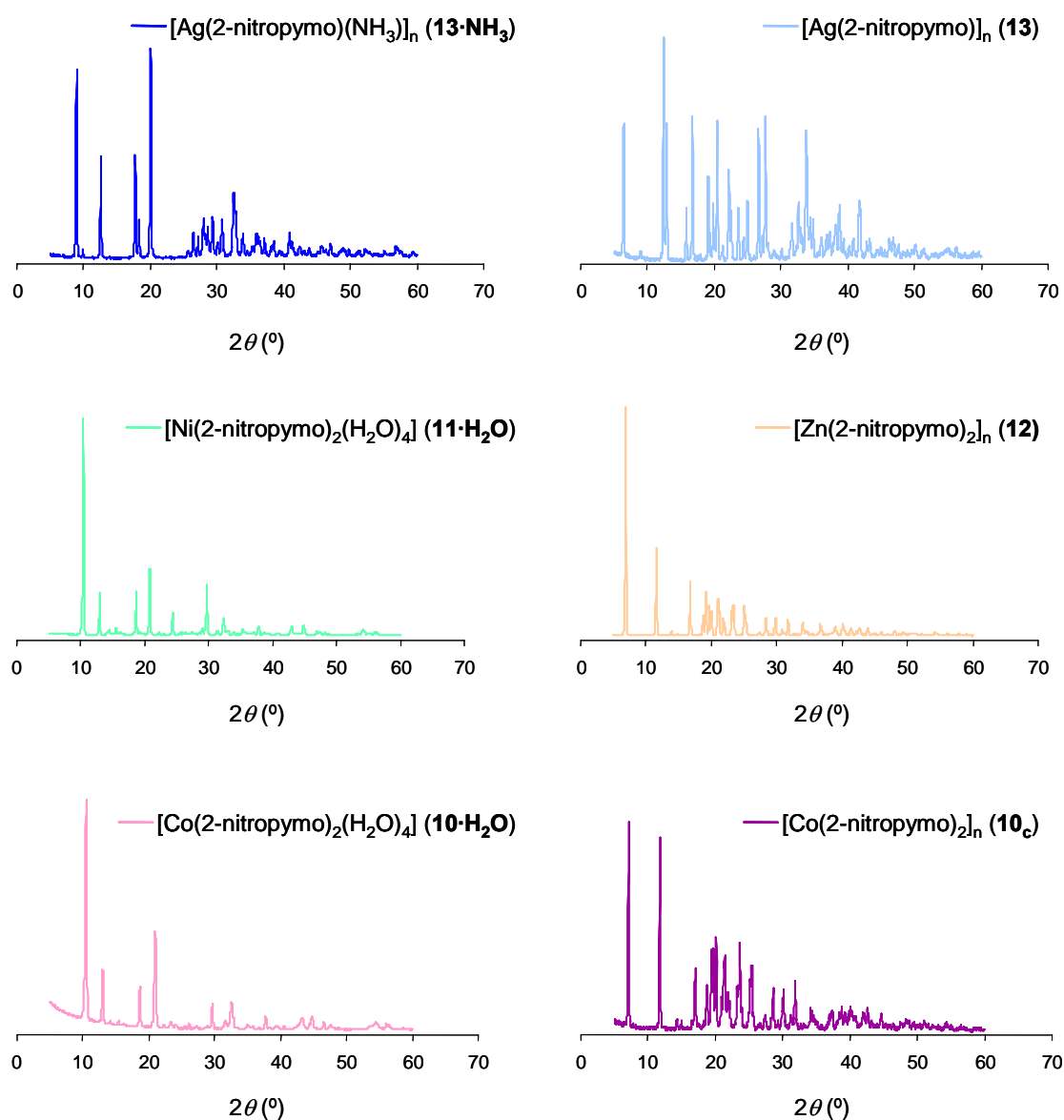


Figura 4.2.12. (a) Diagramas de DRXP de las especies $10 \cdot H_2O$, 10_c , $11 \cdot H_2O$, 12 , $13 \cdot NH_3$ y 13 . En la figura, se puede observar que los compuestos $10 \cdot H_2O$ y $11 \cdot H_2O$, así como 10_c y 12 son isomorfos. El compuesto 10_c caracterizado estructuralmente por DRXP se obtuvo por síntesis directa. Debe tenerse en cuenta que los picos situados a 8.97, 17.85 y 20.09°, que aparecen en el difractograma del compuesto 13 , corresponden a la especie de partida $13 \cdot NH_3$.

Tabla 4.2.4. Datos cristalográficos de los compuestos **10·H₂O**, **10_c**, **11·H₂O**, **12**, **13·NH₃** y **13**.

Compuesto	10·H₂O	11·H₂O	10_c	12	13·NH₃	13
Fórmula	CoC ₈ H ₁₂ N ₆ O ₁₀	NiC ₈ H ₁₂ N ₆ O ₁₀	CoC ₈ H ₄ N ₆ O ₆	ZnC ₈ H ₄ N ₆ O ₆	AgC ₄ H ₅ N ₄ O ₃	AgC ₄ H ₂ N ₃ O ₃
M _r	411.1	410.9	339.1	345.6	264.98	247.95
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico	rómbico	rómbico	rómbico	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a	Pcab	Pcab	Fdd2	P2 ₁
a [Å]	7.6207(10)	7.5030(7)	24.8865(19)	25.3228(8)	19.9757(7)	5.6038(2)
b [Å]	11.5332(10)	11.4658(8)	9.6718(7)	9.6270(3)	39.3895(5)	8.3385(3)
c [Å]	8.6717(5)	8.7506(5)	9.4462(6)	9.4320(3)	3.5390(1)	13.7456(5)
α [°]	90	90	90	90	90	90
β [°]	101.193(7)	101.781(8)	90	90	90	93.333(3)
γ [°]	90	90	90	90	90	90
V [Å ³]	747.3(1)	736.9(1)	2273.7(3)	2299.3(1)	2784.6(2)	641.2(1)
Z	2	2	8	8	16	2
ρ _{calcd} [mg/m ⁻³]	1.826	1.852	1.981	1.996	2.528	2.569
μ (Cu-K _α) [cm ⁻¹]	96.8	26.0	123.1	34.3	23.1	25.0
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
2θ _{intervalo} [°]	5-105	5-105	5-105	5-105	5-105	5-105
N _{datos}	5000	5000	5000	5000	5000	5000
N _{obs}	858	845	1303	1318	487	812
R _p ^[a] , R _{wp} ^[b]	0.076, 0.101	0.121, 0.166	0.097, 0.126	0.098, 0.128	0.086, 0.108	0.073, 0.093
R _B ^[c]	4.17	8.86	3.65	3.45	5.87	3.79
χ ² ^[d]	4.01	7.86	1.26	1.98	1.55	1.55

[a] $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i y_{i,o}$. [b] $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$. [c] $R_p = \sum_n ||I_{n,o}| - |I_{n,c}| / \sum_i |I_{n,o}|$. [d] $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{obs} - N_{par})$. $y_{i,o}$ y $y_{i,c}$ son las intensidades observadas y calculadas en el punto i del perfil, respectivamente. $I_{n,o}$ y $I_{n,c}$ son las intensidades observadas y calculadas para la reflexión de Bragg n . N_{datos} es el número de puntos observados. N_{obs} es el número de puntos de picos teóricos en el rango considerado y N_{par} es el número de puntos de los parámetros refinados. Las pesadas estadísticas (w_i) se han tomado como $1/y_{i,o}$.

Tabla 4.2.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace en los compuestos **10·H₂O**, **10_c**, **11·H₂O**, **12**, **13·NH₃**, **13**.

Distancias de enlace (Å)						
	10·H₂O	10_c	11·H₂O	12	13·NH₃	13
M···M^[a]		5.799(9) ^[j] - 4.846(10) ^[k]		5.81(4) ^[j] - 4.814(8) ^[k]	6.208(3)	3.136(3) 5.649(6) 5.708(6)
M-N	2.192(9) ^{[b],[c]}	2.027(10) ^[f]	2.101(12) ^{[b],[c]}	1.989(6) ^[f]	2.226(7)	2.092(12) ^[f]
M-O		2.029(24)		2.009(18)		
M-O_w	2.130(17) ^{[c],[d]} 2.296(2) ^{[d],[e]}		2.034(20) ^{[c],[d]} 2.379(18) ^{[c],[e]}			
M-N_{NH3}					2.403(20)	
N_{NH3}···O					3.045(20) ^[l] 3.113(19) ^[m] 3.193(21) ^[m]	
Ángulos de enlace (°)						
N-M-N		101.0(7)- 108.0(7) ^[i]		103.4(5)- 111.3(3) ^[i]	126.8(4)	166.0(5)- 161.2(7) ^[i]
N-M-O		109.1(7)- 118.6(6) ^[i]		111.7(4)- 112.9(4) ^[i]		
N-M-O_w	95.0(5) ^[g] - 87.1(4) ^[h]		81.4(6) ^[g] - 91.4(6) ^[h]			
N-M-N_{NH3}					105.0(5)- 126.6(5) ^[i]	

^[a] Separaciones metal-metal.

^[b] M₁-N₁; ^[c] Átomo metálico con índice de ocupación mayor (M₁); ^[d] M₁-O_{w1}; ^[e] M₁-O_{w2}.

^[f] Distancia de enlace M-N media.

^[g] N₁-M₁-O_{w1}; ^[h] N₁-M₁-O_{w2}.

^[i] Intervalo de los ángulos de enlace.

^[j] puente μ -N¹,N³; ^[k] puente μ -N¹,O².

^[l] O=oxígeno exocíclico; ^[m] O=oxígeno del grupo nitro.

*Estructura de los complejos [M(2-nitropymo)₂(H₂O)₄] (M=Co²⁺(**10·H₂O**), Ni²⁺(**11·H₂O**)).* Los compuestos **10·H₂O** y **11·H₂O** se caracterizan por estar constituidos por unidades *trans*-octaédricas del tipo M₁(N₁)₂(O_w)₄ (M₁, véase explicación posterior; N₁, átomos de nitrógeno de los ligandos 2-nitropymo coordinados; O_w, átomos de oxígeno de las moléculas de agua coordinadas). Los iones metálicos se encuentran situados en centros de inversión y están coordinados de forma monodentada por dos ligandos 2-nitropymo y cuatro moléculas de agua (Figura 4.2.13 (a)).

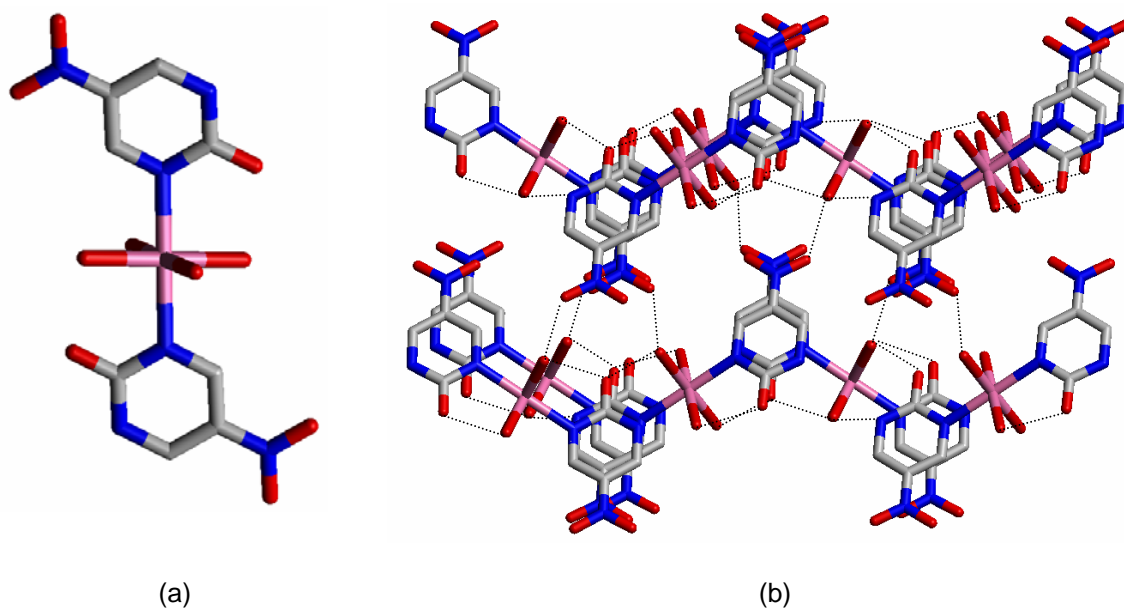


Figura 4.2.13. (a) Estructura cristalina de la especie mononuclear $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($10 \cdot \text{H}_2\text{O}$). (b) Empaquetamiento de la estructura en la dirección $[1\ 0\ 0]$. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno (Carbono; Nitrógeno; Oxígeno; Cobalto).

Hay que destacar que la distancia de enlace $\text{M}_1\text{-N}_1$ no se restringió durante el proceso de refinamiento final y alcanzó valores de 2.192(9) y 2.101(12) Å para $10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos para las especies $[\text{M}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{33\text{c,e}}$ (véase apartado 4.2.4) y para otros fragmentos $\text{M}(\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ publicados en la Base de Datos Cristalográficos de Cambridge. Como se discutirá a continuación, existe un gran paralelismo entre los complejos del ligando 2-Hnitropymo y sus análogos $[\text{M}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Estos últimos compuestos están constituidos por unidades mononucleares que interaccionan entre sí a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno, por lo que pueden ser descritos como polímeros tridimensionales formados por enlaces no covalentes. De igual forma, en el caso de los compuestos $10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$, se observa la formación de enlaces de hidrógeno en los que participan las moléculas de agua coordinadas al centro metálico, los grupos nitro en posición 5 y el átomo de nitrógeno N_3 de la pirimidina.

Los difractogramas de rayos X en polvo de los compuestos $10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $11 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Figura 4.2.12) sugieren la presencia de un desorden “condicionado” en

las estructuras de dichas especies. De hecho, los centros metálicos se encuentran parcialmente desordenados en dos posiciones: una mayoritaria (M_1 , la única que se ha mencionado hasta ahora por claridad) y otra minoritaria (M_2). Los centros M_2 están formados por unidades *trans*-octaédricas del tipo $M_2(N_3)_2(O_w)_4$, en las que los metales M_2 se encuentran rodeados por dos átomos de nitrógeno pirimidínicos (la interacción se produce a través de los átomos N_3) y cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a cuatro moléculas de agua en posición ecuatorial.

Básicamente, se puede considerar que las unidades $[M(2\text{-nitropymo})_2(H_2O)_4]$ se sitúan en dos posiciones distintas, M_1 y M_2 , sin que tenga lugar un cambio significativo en su estereoquímica y en el empaquetamiento de la estructura. Además, teniendo en cuenta los valores de ocupancia refinados para M_2 (0.19 (**10**· H_2O) y 0.35 (**11**· H_2O)), los centros M_1 y M_2 no pueden considerarse estrictamente equiprobables ni isoenergéticos. De hecho, la posición y orientación de las dos entidades 2-nitropymo y de las cuatro moléculas de agua están influidas por el centro metálico mayoritario, M_1 .

Por otra parte, los anillos aromáticos de 2-nitropymo se apilan en la dirección del eje *a* con una separación entre sus centros de masas de $a/2$ (3.81 y 3.75 Å para **10**· H_2O y **11**· H_2O , respectivamente). El hecho de que dichos anillos pirimidínicos se encuentren casi eclipsados y la separación entre los mismos superior a 3.4 Å está de acuerdo con la presencia de interacciones de apilamiento π - π débiles.

En la Figura 4.2.13 (b), se pueden observar las “cadenas” formadas debido a las interacciones por enlaces de hidrógeno en la dirección del eje *b*. Además, estas cadenas se encuentran bien separadas en la dirección del eje *c*, lo que justifica la orientación preferencial observada experimentalmente en la dirección [0 0 1]. Esto justifica una exfoliación perpendicular a dicha dirección.

*Estructura de los complejos $[M(2\text{-nitropymo})_2]_n$ ($M=Co^{2+}$ (**10**_c) y Zn^{2+} (**12**)).* Las especies isomorfas **10**_c y **12** contienen un ión metálico en una posición general cristalográficamente independiente, así como dos ligandos 2-nitropymo

cristalográficamente independientes que muestran modos de coordinación distintos. Una de las unidades 2-nitropymo está contenida en el plano ac y se coordina de un modo N^1, N^3 -exobidentado a dos centros metálicos separados 5.80 Å. El otro ligando, situado en el plano $(2\ 0\ 1)$, posee un modo de coordinación N^1, O^2 -exobidentado y actúa de puente entre dos iones metálicos situados a 4.82 Å. Según lo anterior, cada centro metálico muestra una geometría de coordinación tetraédrica ligeramente distorsionada del tipo MN_3O (Figura 4.2.14 (a)).

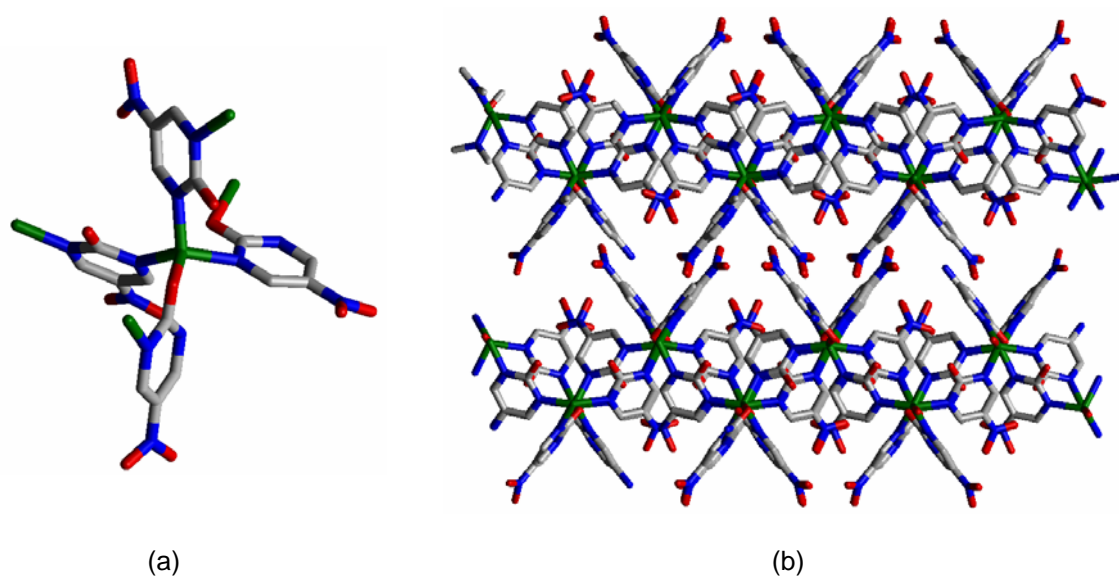


Figura 4.2.14. (a) Geometría tetraédrica distorsionada de los iones Zn^{2+} en el compuesto $[Zn(2\text{-nitropymo})_2]_n$ (**12**). (b) Empaquetamiento de **12** en la dirección $[0\ 1\ 0]$. En la figura, se puede observar la ausencia de ligandos 2-nitropymo que actúen de puentes en la dirección del eje a (**Cinc**).

La ausencia de ligandos 2-nitropymo que actúen de puentes en la dirección a conduce a la formación de láminas plegadas bidimensionales paralelas al plano bc (Figura 4.2.14 (b) y 4.2.15). Experimentalmente, en los diagramas de DRXP, se observa una orientación preferencial en la dirección $[1\ 0\ 0]$, lo que justifica su fácil exfoliación perpendicular a dicha dirección. El esqueleto de las láminas está constituido por centros metálicos unidos a ligandos 2-nitropymo que actúan como puente. Las láminas plegadas están formadas por mallas rectangulares, en las que los iones metálicos se sitúan en los vértices y los ligandos, en los lados de las mismas (Figura 4.2.15). Desde un punto de vista topológico, este tipo de láminas también se han observado en

los compuestos $[M(4\text{-pymo})_2]_n$ ($M=\text{Co}^{2+33e}$ y Ni^{2+33c}), aunque en estos últimos los iones metálicos son coplanares y los ligandos 4-pymo presentan un único modo de coordinación (véase apartado 4.2.4).

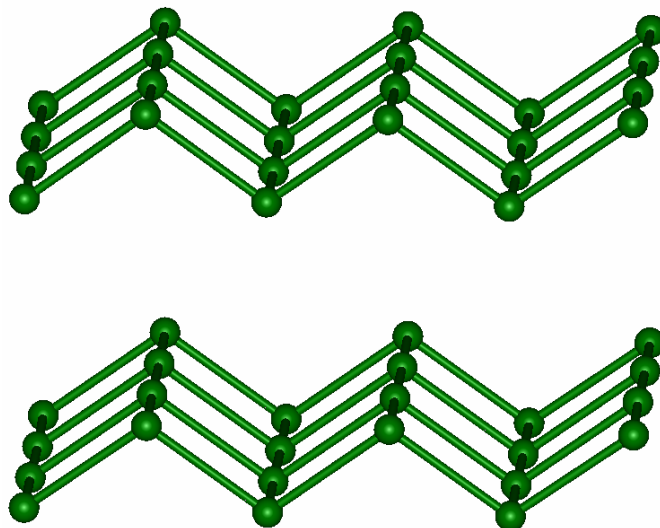


Figura 4.2.15. Perspectiva de las láminas plegadas de iones Zn^{2+} en la dirección $[0\ 1\ 0]$ y sus puentes N^1, N^3 - y N^3, O^2 -2-nitropymo (**Cinc**).

Por otra parte, como se verá posteriormente en el apartado 4.2.4, la especie $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n^{33c}$ presenta una estereoquímica del tipo MN_3O al igual que **10_c** y **12**. Por el contrario, el ligando 2-pymo suele mostrar preferentemente un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado -como ocurre en los complejos isomorfos $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_n$ ($M=\text{Co}^{2+}$ y Zn^{2+}),^{33f} que presentan una estructura tridimensional adamantada-

*Estructura de los complejos $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ (**13·NH₃**) y $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**).* La unidad asimétrica de la especie **13·NH₃** contiene un ión metálico en posición general, un ligando 2-nitropymo y una molécula de NH_3 . Los ligandos pirimidínicos actúan de puente entre dos iones Ag^+ ($\text{Ag}^+\cdots\text{Ag}^+=6.208(3)\text{ \AA}$) y presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. Cada centro metálico está coordinado por dos ligandos 2-nitropymo y por una molécula de NH_3 , por lo que muestra una estereoquímica trigonal ligeramente distorsionada del tipo AgN_3 (Figura 4.2.16). Las distancias de enlace $\text{Ag-N}_{\text{nitropymo}}$ -no restringidas durante el refinamiento final- poseen valores de

2.266(6) y 2.185(7) Å, lo que está de acuerdo con las distancias halladas en compuestos análogos, como por ejemplo el complejo $[\text{Ag}(2\text{-pymo})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.^{32h}

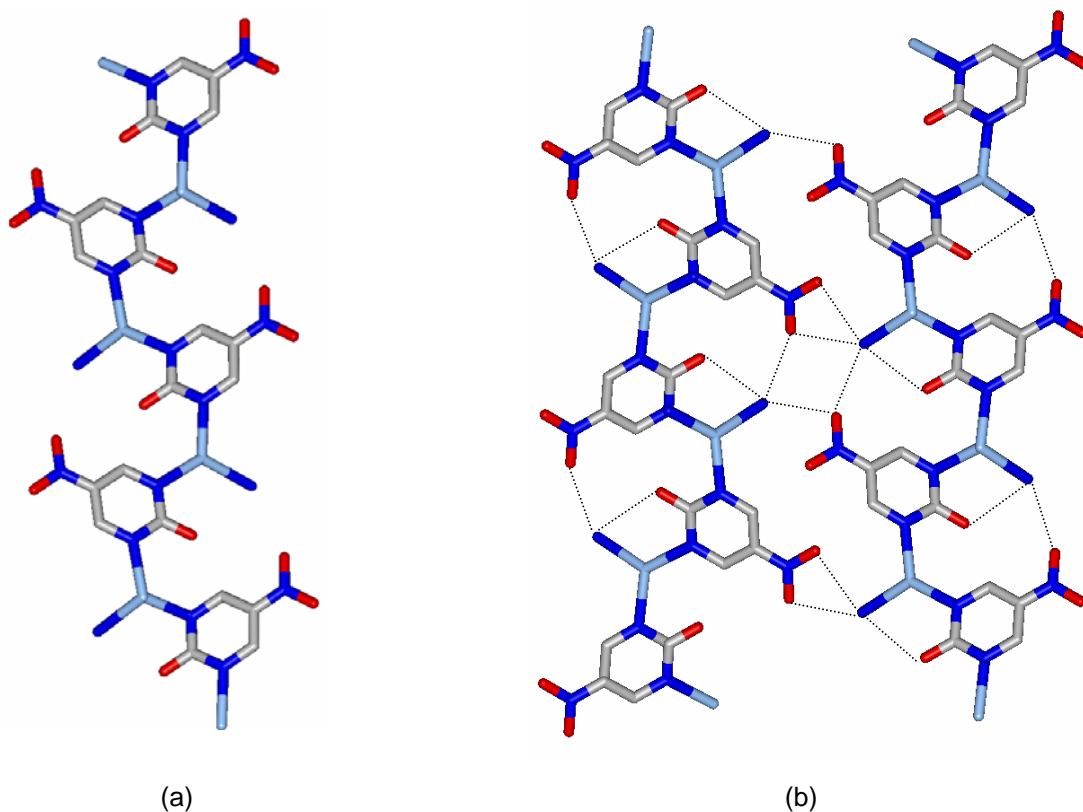


Figura 4.2.16. (a) Cadena en zig-zag del compuesto $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ (**13·NH₃**). (b) Empaquetamiento de la estructura. En la figura, se pueden observar los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de NH_3 y los oxígenos de los grupos nitro adyacentes (Plata).

El empaquetamiento de la estructura se muestra en la figura 4.2.16 (b). En ella, se pueden observar cadenas monodimensionales en zig-zag con ejes de traslación paralelos a la dirección $[1\ 0\ 3]$. A lo largo de dicha dirección, las cadenas se apilan dando lugar a interacciones de tipo π - π entre los anillos aromáticos, que pueden justificarse teniendo en cuenta la distancia de 3.54 Å hallada entre los centros de masas de los anillos pirimidínicos. Este tipo de empaquetamiento también se observa en el complejo análogo $[\text{Ag}(2\text{-pymo})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.^{32h}

Por otra parte, cada una de las moléculas de NH_3 da lugar a interacciones por enlaces de hidrógeno con el oxígeno exocíclico de un ligando

2-nitropymo ($N-H\cdots O=3.045(20)$ Å) y con dos átomos de oxígeno de dos grupos 2-nitropymo adyacentes ($N-H\cdots O=3.113(19)$ Å y $3.193(21)$ Å) (Figura 4.2.16 (b)).

Como se mencionó anteriormente, el tratamiento térmico de $\mathbf{13}\cdot\text{NH}_3$ por encima de 175°C o la suspensión del mismo en agua y posterior evaporación de ésta a temperatura ambiente permitió aislar una nueva fase del tipo $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**). La unidad asimétrica de la especie **13** está formada por dos iones Ag^+ cristalográficamente independientes situados a $3.136(3)$ Å -esta distancia sugiere contactos de tipo aurofílico entre los centros metálicos-⁷⁰ y dos ligandos 2-nitropymo cristalográficamente independientes que presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado y que actúan de puente entre dos iones Ag^+ separados $5.649(6)$ Å ó $5.708(6)$ Å (Figura 4.2.17). Por otra parte, cada ión metálico muestra una esteoquímica lineal del tipo AgN_2 ligeramente distorsionada con un ángulo N-Ag-N que oscila entre 161.2 - 166.0° . De nuevo, es preciso destacar que las distancias de enlace Ag-N ($1.992(12)$, $2.136(12)$, $2.113(13)$, $2.128(10)$ Å) -no restringidas durante el refinamiento final- alcanzaron valores similares a los obtenidos para los compuestos análogos descritos anteriormente.

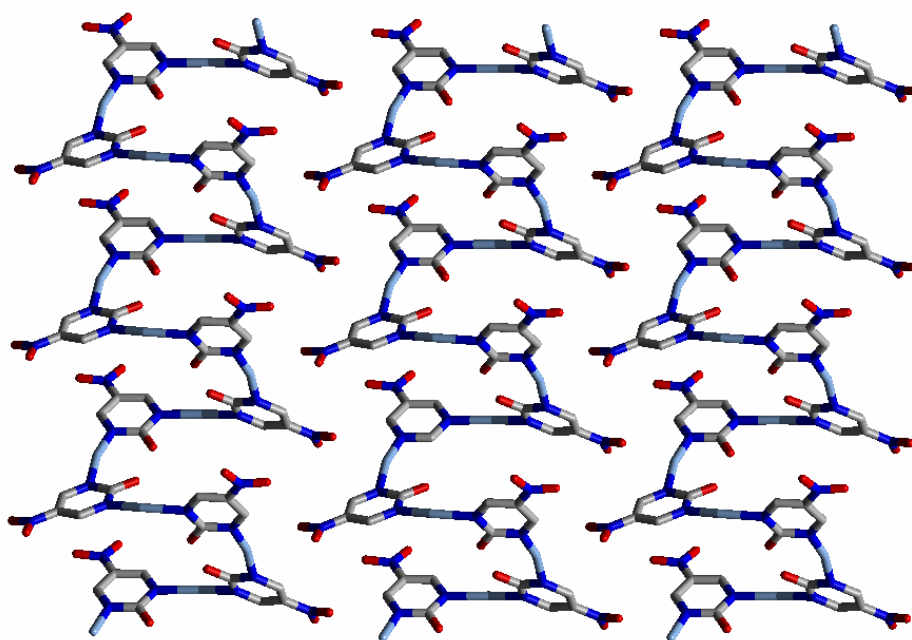


Figura 4.2.17. Cadenas helicoidales del compuesto $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**). En la figura, se puede observar que el paso de la hélice es 4 (Plata).

Por tanto, en este caso, la geometría de los centros metálicos y el modo de coordinación de los ligandos 2-nitropymo dan lugar a la formación de un polímero monodimensional helicoidal cuyo eje de traslación es paralelo a b y en el que el paso de la hélice es 4 (Figura 4.2.17). Dentro de cada hélice, se establecen contactos entre los iones Ag^+ y los oxígenos exocíclicos de los ligandos pirimidínicos en un rango de 2.91-3.01 Å.

Las hélices se empaquetan perpendicularmente al eje c , apilándose a una distancia de 5.61 Å. Este hecho, junto con la dirección de crecimiento de las hélices, justifica la orientación preferencial a lo largo de la dirección $[1\ 0\ 0]$ observada en los DRXP y la exfoliación de **13** perpendicular a dicha dirección.

4.2.3.2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopía IR. En los espectros IR de los complejos aislados, se pone de manifiesto la presencia del sustituyente nitro del ligando 2-nitropymo, debido a la existencia de una banda muy intensa situada alrededor de $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ (1342 (**10**·**H₂O**), 1328 (**10_c**), 1336 (**11**·**H₂O**), 1333 (**11_a**), 1331 (**12**), 1336 (**13**·**NH₃**) y 1336, 1312 cm^{-1} (**13**)).

Además, en estos espectros IR, se ven reflejados los cambios estructurales que tienen lugar en los compuestos **10**·**H₂O** y **11**·**H₂O** al sufrir un proceso de deshidratación. Las especies **10**·**H₂O** y **11**·**H₂O** presentan las bandas $\nu(\text{CO})$ a 1610 cm^{-1} y 1604 cm^{-1} , respectivamente. La posición de estas bandas se justifica debido al modo de coordinación monodentado de los ligandos 2-nitropymo y a la existencia de interacciones por enlaces de hidrógeno entre los oxígenos exocíclicos y las moléculas de agua (Figura 4.2.18). El compuesto anhidro **10_c**, al igual que su isomorfo **12**, presenta varias bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace C=O ($\nu(\text{CO})$) centradas a 1644 y 1604 cm^{-1} (**10_c**) y 1654 y 1611 cm^{-1} (**12**) (Figura 4.2.18), que ponen de manifiesto los dos modos de coordinación distintos (N^1, N^3 -exobidentado y N^1, O^2 -exobidentado) del ligando 2-nitropymo en estos

compuestos. Las bandas situadas a un mayor número de onda (centradas a 1644 cm^{-1} (**10_c**) y 1654 cm^{-1} (**12**)) corresponden a los oxígenos exocíclicos no coordinados de los ligandos 2-nitropymo, que poseen un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. Mientras tanto, el conjunto de bandas centradas a 1604 cm^{-1} y 1611 cm^{-1} sugieren un debilitamiento del enlace C=O debido a la coordinación de los oxígenos de los ligandos de un modo N^1, O^2 -exobidentado.

Por otra parte, en el espectro IR del compuesto amorfo **11_a**, se observa una banda ancha, similar a la observada en **7_c**, centrada a 1597 cm^{-1} correspondiente a $\nu(\text{CO})$. La posición de dicha banda prácticamente no varía con respecto a la posición de la misma en **11·H₂O**. Esto puede atribuirse a la presencia de un modo de coordinación N^1, O^2 -bidentado en el compuesto **11_a**, en el que, aunque las moléculas de agua se encuentran ausentes y consecuentemente no existen enlaces de hidrógeno entre ellas y los oxígenos exocíclicos, la participación de dicho oxígeno exocíclico en la coordinación del metal supondría el debilitamiento del enlace C=O y, por tanto, el desplazamiento de la banda $\nu(\text{CO})$ a un número de onda menor que el esperado para un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. Como consecuencia de lo anterior, en el compuesto **11_a**, los ligandos 2-nitropymo deben presentar simultáneamente un modo de coordinación N^3 -monodentado y N^1, O^2 -bidentado^{33f} lo que daría lugar a una geometría octaédrica de los centros metálicos (véase la discusión de la espectroscopía electrónica).

El complejo **13·NH₃** presenta la banda de absorción $\nu(\text{CO})$ a 1591 cm^{-1} (Figura 4.2.18). En el espectro IR del compuesto **13**, se puede observar que la banda situada a 3400 cm^{-1} es mucho menos intensa y ancha que en **13·H₂O**, lo que indica la pérdida de las moléculas de amoníaco coordinadas a los átomos de Ag y, por tanto, la desaparición de los enlaces de hidrógeno. Asimismo, en **13**, la banda de tensión del enlace C=O se sitúa a 1590 cm^{-1} , es decir, prácticamente no varía con respecto a su posición en **13·NH₃** (1591 cm^{-1}) lo que implicaría que los enlaces de hidrógeno establecidos en este compuesto son débiles.

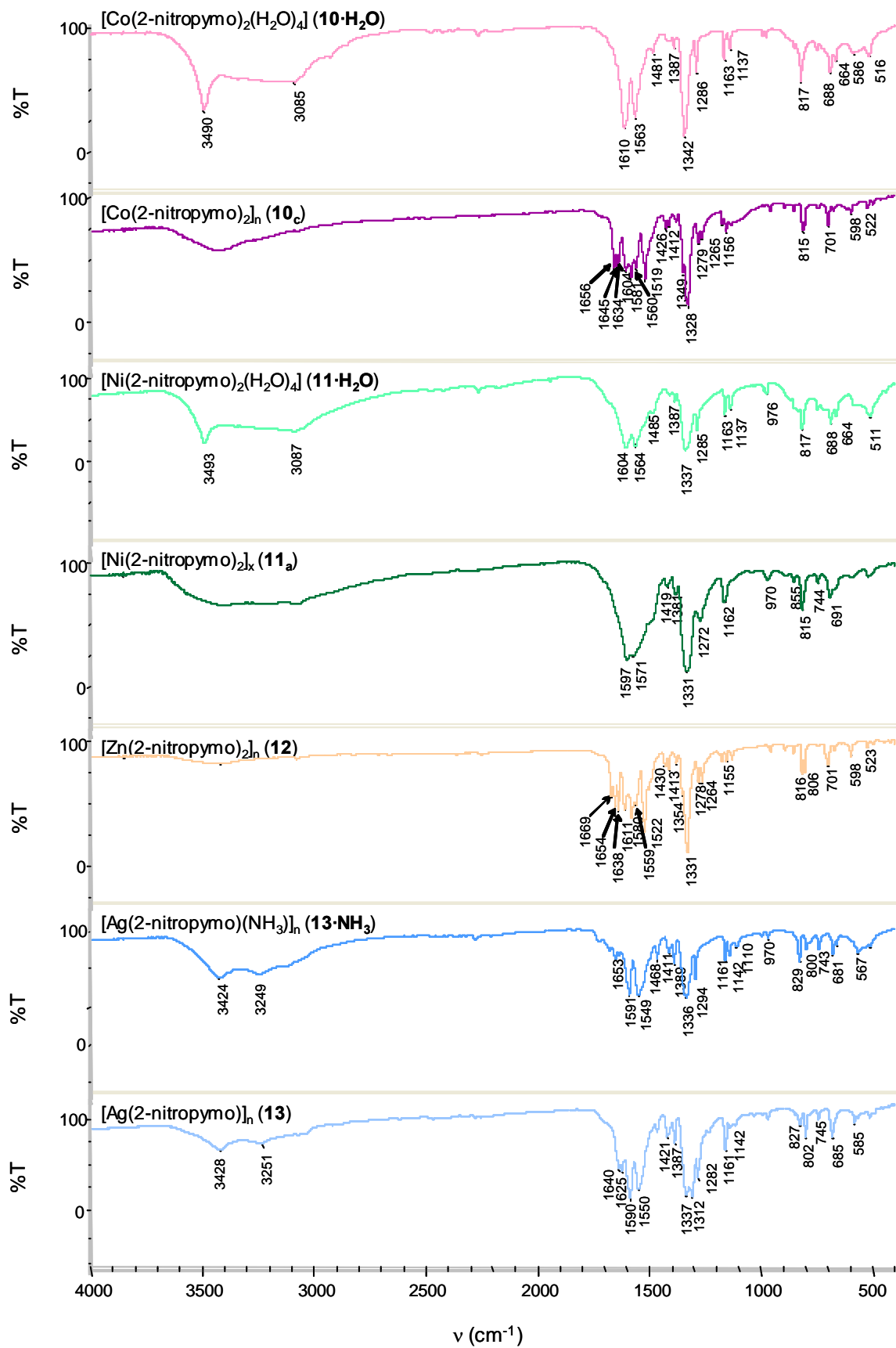


Figura 4.2.18. Espectros IR de los compuestos 10-H₂O, 10_c, 11-H₂O, 11_a, 12, 13-NH₃ y 13.

Por otra parte, debe destacarse que la banda debida al grupo nitro aparece desdoblada en **13** (1336, 1312 cm^{-1}) lo que es coherente con la presencia de dos ligandos 2-nitropymo cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica de dicho compuesto.

Espectroscopía electrónica. Los espectros electrónicos de **10·H₂O** y **10_c** son típicos de especies octaédricas y tetraédricas, respectivamente (Figura 4.2.19). La muestra hidratada **10·H₂O** es de color rosa pálido (color típico de cromóforos N_2O_4 octaédricos de Co^{2+}), mientras que **10_c** presenta un color púrpura mucho más intenso. Este hecho implica un cambio desde una geometría de coordinación de los centros metálicos octaédrica en **10·H₂O** a tetraédrica en **10_c**, que se ve reflejado en una variación significativa en el perfil de los espectros, así como en un aumento de la intensidad de las bandas al pasar de la especie hidratada (**10·H₂O**) a la anhidra (**10_c**). En el espectro de **10·H₂O**, se pueden observar las bandas correspondientes a las transiciones ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1) y ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3), mientras que la transición ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (ν_2) es muy débil y aparece como un hombro (véase la asignación en la Figura 4.2.19).

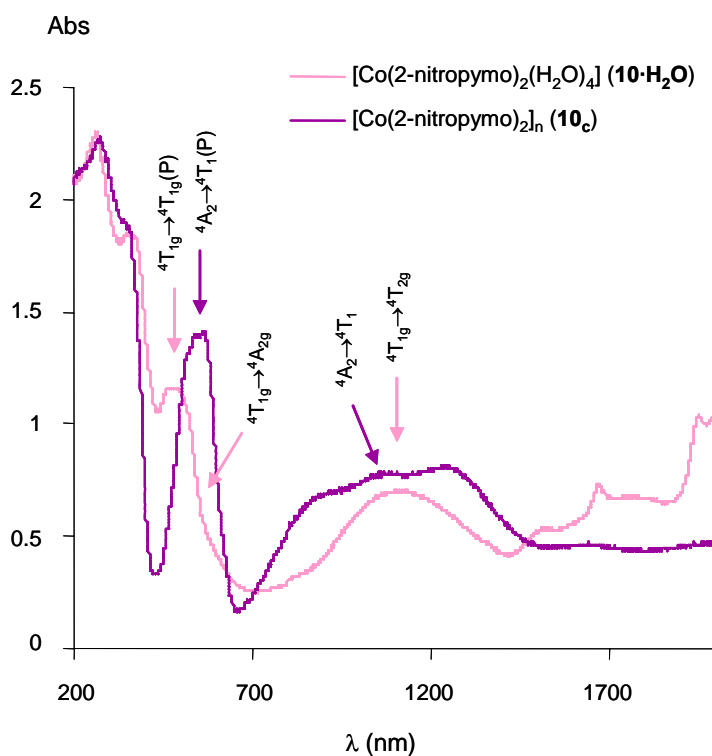


Figura 4.2.19. Espectros electrónicos de los compuestos **10·H₂O** y **10_c**.

Por otra parte, en el espectro de **10_c**, aparecen claramente las bandas correspondientes a las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (ν_2) y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_3), mientras que la banda correspondiente a la transición ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (ν_1) no se observa porque aparece en la región del infrarrojo cercano. Debe destacarse que las transiciones ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (ν_2) y ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_3) son bandas múltiples situadas en la región del visible y que permiten que se lleve a cabo una clara distinción entre los derivados octaédricos y tetraédricos de Co^{2+} . En el caso del compuesto **10·H₂O**, los valores de desdoblamiento del campo octaédrico (Δ_o) y del parámetro de Racah (B) calculados según el método de Dou⁷³ se muestran en la Tabla 4.2.6. Por otra parte, para los complejos tetraédricos, la posición de la primera banda ν_1 coincide con el valor de Δ_t . Sin embargo, como se mencionó anteriormente, no se observa dicha banda en el espectro electrónico, por lo que Δ_t se calculó empleando el método de Dou.⁷³ Dado que las transiciones ν_2 y ν_3 aparecen como bandas múltiples se empleó un valor promedio de la posición de éstas para calcular Δ_t y B.

Tabla 4.2.6. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm^{-1}), así como valores de Δ_o , Δ_t (cm^{-1}) y B (cm^{-1}) calculados mediante el método de Dou⁷³ para los compuestos **10·H₂O** y **10_c**. La posición de la banda ν_2 en **10·H₂O** y ν_1 en **10_c** se estimó empleando el método de Dou debido a su difícil identificación (valores en azul).

Compuesto	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_2)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3)	Δ_o	B
10·H₂O	8850	18920	21230	10070	907
	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (ν_1)	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (ν_2)	${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ (ν_3)	Δ_t	B
10_c	5460	8100 9360 11060	17590 20000	5460	865

Los espectros electrónicos de los sistemas **11·H₂O** y **11_a** (Figura 4.2.20) son típicos de especies de Ni^{2+} con ambientes octaédricos similares.⁷⁴ En ellos, se pueden observar las bandas correspondientes a las transiciones ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1) y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (ν_2), mientras que la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3) se observa como un pequeño hombro muy próximo a la banda de transferencia de carga en **11·H₂O** y es imperceptible en **11_a**. Por este motivo, la posición de dicha

banda en **11_a** se calculó empleando el método de Dou. En ambos casos, la asimetría de la banda ν_2 se debe a un mecanismo de acoplamiento *spin*-órbita. En **11_a**, incluso puede observarse con bastante claridad un desdoblamiento de dicha banda (Figura 4.2.20). Este hecho se justifica teniendo en cuenta que el estado 1E_g se encuentra muy próximo en energía a $^3T_{1g}$, por lo que tiene lugar una interacción entre ambos estados que da lugar a la aparición de una banda doble donde la transición prohibida por la regla de selección de *spin* o de Laporte ($^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$) roba intensidad a la transición permitida por dicha regla ($^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$). No es correcto asignar una componente del doblete a la transición prohibida $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$ y la otra, a la permitida $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}$, puesto que ambas se mezclan por el mecanismo de acoplamiento *spin*-órbita.⁷¹ Según el diagrama de Tanabe-Sugano, la banda $^3A_{2g} \rightarrow ^1E_g$, prohibida por la regla de selección de *spin* o de Laporte, se encontraría situada a 12600 y 12800 cm^{-1} en **11·H₂O** y **11_a**, respectivamente. Debe destacarse, por tanto, que la posición de la banda ν_2 en **11·H₂O** calculada mediante el método de Dou es un valor promedio.

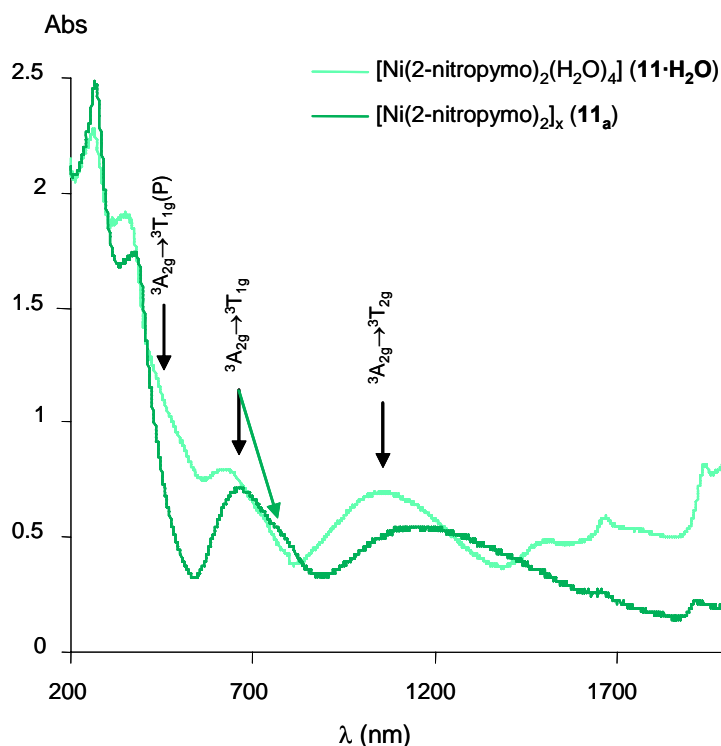


Figura 4.2.20. Espectros electrónicos de los compuestos **11·H₂O** y **11_a**. El compuesto **11_a** se obtuvo al calentar **11·H₂O** en aire a 200°C. En la figura, se puede observar el desdoblamiento de la banda ν_2 de **11_a** (flecha verde).

Por otra parte, se produce un desplazamiento de las bandas de absorción **d-d** (reflejado por un cambio de color apreciable de la muestra desde verde-azulado a verde), al pasar de la especie **11·H₂O** a **11_a**. Teniendo en cuenta que, para una configuración d^8 , el valor de Δ_o coincide con la primera transición (ν_1), los valores de Δ_o y B se muestran en la Tabla 4.2.7.

Tabla 4.2.7. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm^{-1}), así como valores de Δ_o (cm^{-1}) -en este caso, el valor de Δ_o coincide con la primera banda de absorción (ν_1)- y B (cm^{-1}) - calculados mediante el método de Dou- para los compuestos **11·H₂O** y **11_a**. Las bandas ν_2 (**11·H₂O**) y ν_3 (**11_a**) se calcularon también mediante el método de Dou (valores en azul).⁷³

Compuesto	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (ν_2)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3)	Δ_o	B
11·H₂O	9480	14970	23935	9480	700
11_a	8690	14925 12980	22785	8690	711

4.2.3.3. Estabilidad térmica

El comportamiento térmico de los sistemas **10·H₂O**, **11·H₂O**, **12** y **13·NH₃** se estudió mediante análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido. En el caso de los compuestos análogos **10·H₂O** y **11·H₂O**, las cuatro moléculas de agua coordinadas se pierden a 120°C (**10·H₂O**) y 180°C (**11·H₂O**) en un único proceso endotérmico ($\Delta H = -198 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**10·H₂O**), $\Delta H = -181 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**11·H₂O**)) (Figura 4.2.21). En el caso del compuesto de Co^{2+} , dicha deshidratación conduce a la formación de una fase anhidra amorfa del tipo $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2]_x$ (**10_a**) (4.2.23) que sufre un proceso de recristalización al enfriarse que da lugar a la obtención de la nueva especie cristalina $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2]_n$ (**10_c**). Por otra parte, el complejo **11·H₂O** se transforma en un compuesto amorfo del tipo $[\text{Ni}(\text{2-nitropymo})_2]_x$ (**11_a**) cuando tiene lugar su deshidratación (4.2.23). El complejo **13·NH₃** experimenta la pérdida de las moléculas de NH_3 coordinadas a los centros metálicos en un único proceso endotérmico ($\Delta H = -37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto) a 160°C. A continuación, se observa un proceso exotérmico a 175°C ($\Delta H = 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de

compuesto), que corresponde con un cambio de fase que da lugar a la obtención de la nueva especie cristalina $[\text{Ag}(\text{2-nitropymo})]_n$ (**13**) (Figura 4.2.21 y 4.2.22).

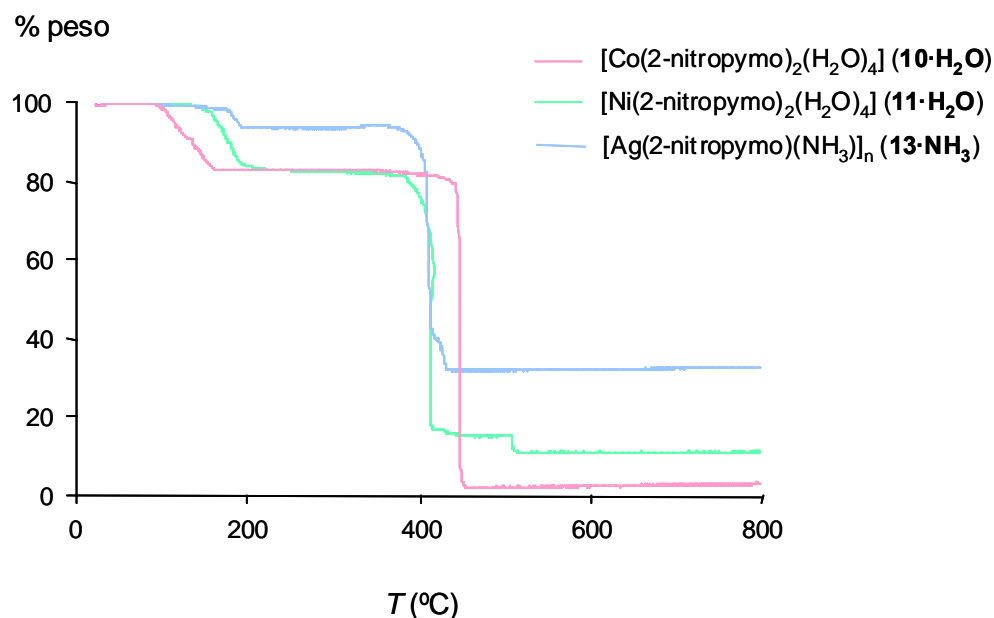


Figura 4.2.21. Diagramas TG de los compuestos **10·H₂O**, **11·H₂O** y **13·NH₃**. Estos diagramas se realizaron en aire con una rampa de calentamiento de 20°/min.

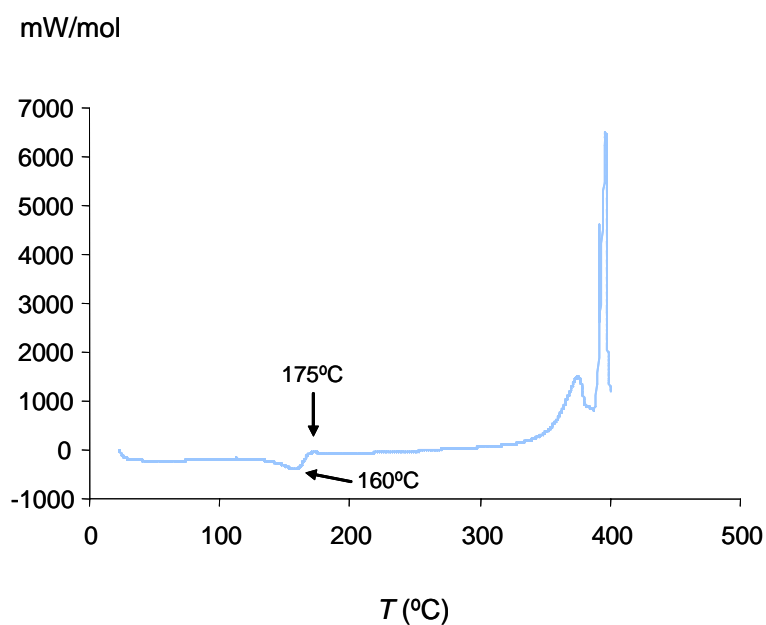
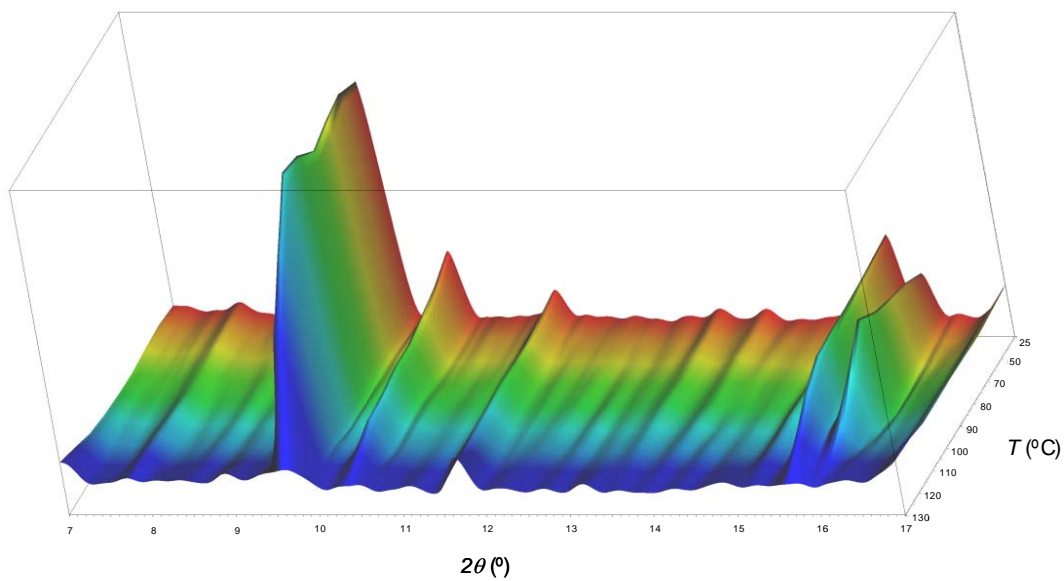
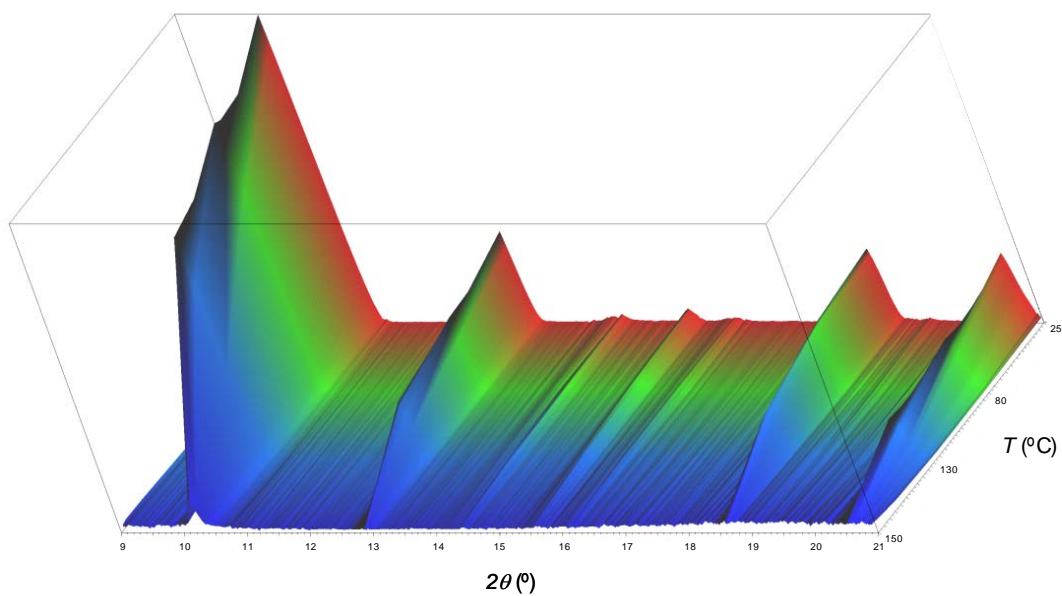


Figura 4.2.22. Diagrama DSC del compuesto $[\text{Ag}(\text{2-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ (**13·NH₃**). En la figura, se puede observar un proceso endotérmico a 160°C debido a la pérdida de amoníaco, así como un proceso exotérmico a 175°C como consecuencia del cambio de fase que conduce a la obtención de $[\text{Ag}(\text{2-nitropymo})]_n$ (**13**). Estos diagramas se realizaron en aire con una rampa de calentamiento de 10°/min.



(a)



(b)

Figura 4.2.23. Diagramas tridimensionales en los que se muestran los difractogramas de RXP de las especies $[\text{Co}(\text{2-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($10 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y $[\text{Ni}(\text{2-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($11 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en el rango de $7\text{-}17^\circ$ y $9\text{-}21^\circ$, respectivamente, a temperatura variable. Se puede observar que, a medida que la temperatura es mayor, ambos compuestos se transforman en fases amorfas.

Por otra parte, no hay diferencias muy significativas en la estabilidad térmica de las especies **10_c** y **12**, que presentan temperaturas de descomposición muy altas de ~460°C (**10_c**) y ~490°C (**12**). En cambio, los compuestos **11_a** y **13·NH₃** son menos estables térmicamente que los anteriores y sufren procesos de descomposición a ~420°C y ~410°C, respectivamente.

De nuevo, estos resultados confirman la inusualmente elevada estabilidad térmica de los compuestos análogos obtenidos con el ligando 2-pymo^{33f} ($T_{\text{des}}=560$ y 550°C para $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ y $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$, respectivamente), así como la estabilidad térmica similar que poseen los complejos aislados con el ligando 4-pymo^{33c,e} ($T_{\text{des}}=470$ y 388°C para $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ y $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_n$, respectivamente) (Véase apartado 4.2.4). Debe destacarse que, en todos los casos, las especies de Ni^{2+} descomponen a temperaturas inferiores que los complejos de Co^{2+} . Además, en estos últimos, la tendencia que siguen las temperaturas de descomposición de las especies $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$, $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ y $[\text{Co}(2\text{-nitropymo})_2]_n$ (560, 470 y 460°C , respectivamente) no se puede relacionar con la de los valores de V/Z (235, 225 y 284 \AA^3 , respectivamente). Este hecho sugiere que hay que tener en cuenta otros factores para explicar la baja estabilidad térmica de los sistemas derivados de la 2-nitropymo y de la 4-pymo. Por tanto, los efectos electrónicos debidos a la naturaleza polarizante del grupo nitro en el ligando 2-nitropymo, así como la asimetría inducida por el oxígeno exocíclico en la 4-pymo deben facilitar la activación del anillo de pirimidina durante el proceso de descomposición. La naturaleza bidimensional de los complejos de la 2-nitropymo y de la 4-pymo frente a la naturaleza tridimensional de los de la 2-pymo debe influir significativamente en la menor estabilidad térmica de los primeros.

Por otra parte, como se indicó anteriormente, el complejo **12** posee una temperatura de descomposición bastante elevada (490°C) en comparación con el resto de compuestos obtenidos con el mismo ligando. En cualquier caso, dicha temperatura de descomposición es inferior a la del material altamente estable $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (570°C) aunque muy superior a la de la especie $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (285°C).

4.2.3.4. Propiedades magnéticas

Para los compuestos **10·H₂O** y **11·H₂O**, se realizaron medidas de la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente. Los valores de $\chi_M T$ (χ_M =susceptibilidad molar por átomo metálico) se muestran en la tabla 4.2.8. Como se puede observar, los valores de $\chi_M T$ para **10·H₂O** y **11·H₂O** son típicos de complejos con tres y dos electrones desapareados, respectivamente, si se comparan con los valores teóricos suponiendo un valor de $g=2.00$. En el caso del compuesto **10·H₂O**, el valor experimental observado es mayor que el teórico para un complejo con tres electrones desapareados. Este hecho se puede justificar teniendo en cuenta el acoplamiento *spin*-órbita típico de un estado fundamental $^4T_{1g}$.

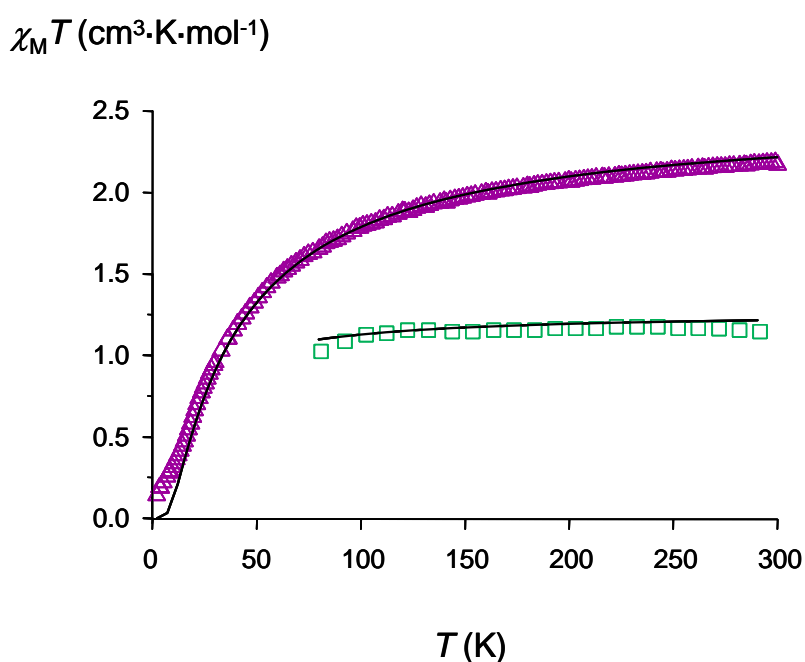


Fig. 4.2.24. Gráfica de $\chi_M T$ vs T de los compuestos **10_c** (∇) y **11_a** (\square) en el rango de temperatura de 2-300 K y 80-290 K y en presencia de un campo magnético externo de 10 kG y 18 kG, respectivamente. Las líneas representan los valores calculados usando la ecuación 4.2.2.

Tabla 4.2.8. Valores de $\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$) y μ_{eff} (MB) a temperatura ambiente para los compuestos **10**·H₂O y **11**·H₂O. Los valores teóricos suponiendo $g=2.00$ se muestran entre paréntesis.

Compuesto	T (K)	H (kG)	$\chi_M T$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$)	μ_{eff} (MB)
10 ·H ₂ O	292.92	18	2.67 (1.87)	4.62
11 ·H ₂ O	291.87	18	1.19 (1.00)	3.09

Por otra parte, la variación del producto $\chi_M T$ con la temperatura para **10**_c y **11**_a se muestra en la Figura 4.2.24. En el caso de **10**_c, se observa que el valor de $\chi_M T$ decrece progresivamente a medida que disminuye la temperatura. Teniendo en cuenta que el estado fundamental electrónico de **10**_c es ⁴A₂, este comportamiento es debido a las interacciones antiferromagnéticas que tienen lugar entre los centros metálicos Co²⁺ y que se transmiten a través de los puentes 2-nitropymo. Sin embargo, en **11**_a, los valores de $\chi_M T$ son constantes hasta una temperatura de 100 K por debajo de la cual comienzan a disminuir. Este hecho es indicativo de una interacción antiferromagnética más débil entre los iones Ni²⁺.

Tabla 4.2.9. Valores de g y J (cm^{-1}) para los compuestos **10**_c y **11**_a obtenidos al ajustar los datos experimentales a la ecuación 4.2.2.

	10 _c	11 _a
g	2.30(1)	2.24(1)
J (cm^{-1})	-4.82(2)	-3.00(40)

El tratamiento de los datos magnéticos se ha realizado según un modelo de tipo Heisenberg laminar cuadrado (véase apartado 4.2.2.4). La ecuación 4.2.2 es adecuada para describir la dependencia a alta temperatura de la susceptibilidad magnética de un sistema bidimensional, como es el caso de **10**_c. Asimismo, dicha ecuación puede utilizarse como aproximación teórica al comportamiento de la curva de $\chi_M T$ a alta temperatura en el complejo **11**_a porque, aunque éste pueda presentar una mayor dimensionalidad que **10**_c, ambos compuestos pueden considerarse localmente similares en la conectividad de cada centro metálico.

El ajuste de los datos experimentales a la ecuación 4.2.2 proporciona los valores de g y J mostrados en la tabla 4.2.9. El valor de J de **10_c** es similar al obtenido para el compuesto $[\text{Co}(\text{2-pymo})_2]_n^{33\text{f}}$ ($J=-3.51(3) \text{ cm}^{-1}$), en el que los ligandos 2-pymo también actúan de un modo N^1, N^3 -exobidentado, mientras que dicho valor es mayor que el del sistema $[\text{Co}(\text{4-pymo})_2]_n^{33\text{e}}$ ($-1.73(2) \text{ cm}^{-1}$) (véase apartado 4.2.4.4), en el que los ligandos 4-pymo presentan un modo de coordinación N^1, O^4 -exobidentado con interacciones largas $\text{Co}\cdots\text{N}$ auxiliares. Debe destacarse también que, en contraposición a $[\text{Co}(\text{2-pymo})_2]_n$, en **10_c** no es posible observar el fenómeno de ladeamiento de *spin* debido a la naturaleza centrosimétrica de este sistema.

Por otra parte, el valor de J de **11_a** es similar al del compuesto $[\text{Ni}(\text{4-pymo})_2]_n^{33\text{c}}$ (-4.11 cm^{-1}) y menor que el hallado para $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2]_n^{33\text{f}}$ ($-7.05(5) \text{ cm}^{-1}$). Sin embargo, estos tres valores son del mismo orden, lo que justifica la hipótesis ya discutida de la naturaleza polimérica de **11_a**.

4.2.4. Compuestos de coordinación poliméricos derivados del ligando 4-Hpymo con los iones Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} . Estudio de sus propiedades estructurales, térmicas y magnéticas.^{33c,e, v}

En este apartado, una vez estudiados los complejos de Co^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} con los ligandos 2-Hpymo y 2-Hnitropymo, nos centraremos en los compuestos de coordinación del ligando 4-Hpymo. Éste difiere de los anteriores en la posición del oxígeno exocíclico, que, en este caso, se sitúa en posición *para* en relación al nitrógeno N_1 . Como consecuencia de esto, este ligando se caracteriza por ser asimétrico y por poseer una disposición espacial de los átomos donadores y unas propiedades electrónicas que le confieren una mayor versatilidad de coordinación que los ligandos anteriormente mencionados. Como se demostrará en las secciones sucesivas, el ligando 4-Hpymo tiene una mayor tendencia a coordinarse a través del oxígeno exocíclico que la 2-Hpymo, debido al mayor carácter básico de éste, dando lugar, preferentemente, a un modo de coordinación N^1, O^4 -exobidentado.

La reacción del ligando 4-Hpymo con sales de Co^{2+} y Ni^{2+} en medio acuoso y en presencia de hidróxido sódico permite la obtención de los complejos isomorfos $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**14·H₂O**) y $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**15·H₂O**). El tratamiento térmico de **14·H₂O** y **15·H₂O** por encima 150°C conduce a la deshidratación de los monómeros iniciales. Las especies anhidras resultantes $[\text{M}(4\text{-pymo})_2]_x$ (**14_a** y **15_a**) son amorfas por debajo de 320°C (**14_a**) y 388°C (**15_a**), temperaturas a las cuales se transforman en los materiales cristalinos casi isomorfos **14_c** y **15_c**.

Por otra parte, para obtener el complejo de Zn^{2+} y la 4-Hpymo, se empleó una metodología de síntesis distinta. En este caso, se llevó a cabo una reacción sólido-sólido entre ZnO y un exceso de 4-Hpymo a 140°C. Hay que destacar que la temperatura de reacción empleada es inferior al punto de fusión del ligando 4-Hpymo (164.5°C), lo que hace que este proceso sea un claro ejemplo de una reacción sólido-sólido entre dos reactivos. El ligando en

^v Véase el artículo original en los Anexos III y IV.

exceso se eliminó y se obtuvo un sólido microcristalino de color blanco-crema de fórmula $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**).

4.2.4.1. Estructuras cristalinas

En todos los casos, se obtuvieron compuestos microcristalinos que fueron caracterizados mediante métodos *ab initio* de DRXP. Una selección de las distancias y ángulos de enlace, así como de los parámetros cristalinos de los compuestos **14·H₂O**, **14_c**, **15·H₂O**, **15_c** y **16** aparecen resumidos en las Tablas 4.2.10 y 4.2.11, respectivamente. Los diagramas de DRXP se muestran en la figura 4.2.25.

*Estructura de los complejos $[\text{M}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$ (**14·H₂O**), Ni^{2+} (**15·H₂O**)).* Los compuestos **14·H₂O** y **15·H₂O** son isomorfos. Ambos están constituidos por unidades mononucleares en las que los iones presentan una geometría *pseudooctaédrica* al estar coordinados por cuatro moléculas de agua en las posiciones ecuatoriales y por dos ligandos 4-Hpymo, de un modo monodentado a través de sus átomos de nitrógeno N₁, en las posiciones axiales (Figura 4.2.26 (a)). A continuación, se detalla únicamente la estructura de la especie $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**14·H₂O**), puesto que la del complejo de Ni (**15·H₂O**) es análoga.

El compuesto **14·H₂O** fue obtenido como un precipitado microcristalino de color rosa pálido típico de cromóforos N_2O_4 octaédricos de Co^{2+} . Los complejos mononucleares de simetría D_{4h} están constituidos por unidades *trans*-octaédricas de $\text{Co}(\text{N}_1)_2(\text{O}_w)_4$ (N₁=átomos de nitrógeno de la 4-Hpymo coordinados; O_w=oxígenos de las moléculas de agua coordinadas), en las que los iones Co^{2+} se encuentran situados en centros de inversión cristalográficos. Entre las moléculas de **14·H₂O** se establece una extensa red de enlaces de hidrógeno en la que participan los átomos de oxígeno de las moléculas de agua (O_{2w}, O_{3w}), que interaccionan con los ligandos 4-pymo a través del átomo de nitrógeno, N₃, y del oxígeno, O₄, no coordinados (O_{3w}-H...N₃=2.736 Å; O_{3w}-H...O₄=2.730 Å; O_{2w}-H...O₄=2.812 Å; O_{2w}-H...O₄=2.844 Å) (Figura 4.2.26 (b)).

Estos enlaces intermoleculares han permitido la identificación de la posición del átomo de nitrógeno N₃ de forma inequívoca y, por tanto, se pudo descartar la hipótesis de un posible desorden en el fragmento de 4-pymo. Asimismo, es preciso destacar que la distancia M-N₁ -dicha distancia no se restringió durante el refinamiento final- posee un valor de 2.159 Å, que es similar a la distancia de enlace hallada en otros fragmentos Co(N)₂(H₂O)₄ publicados en la Base de Datos cristalográficos de Cambridge.

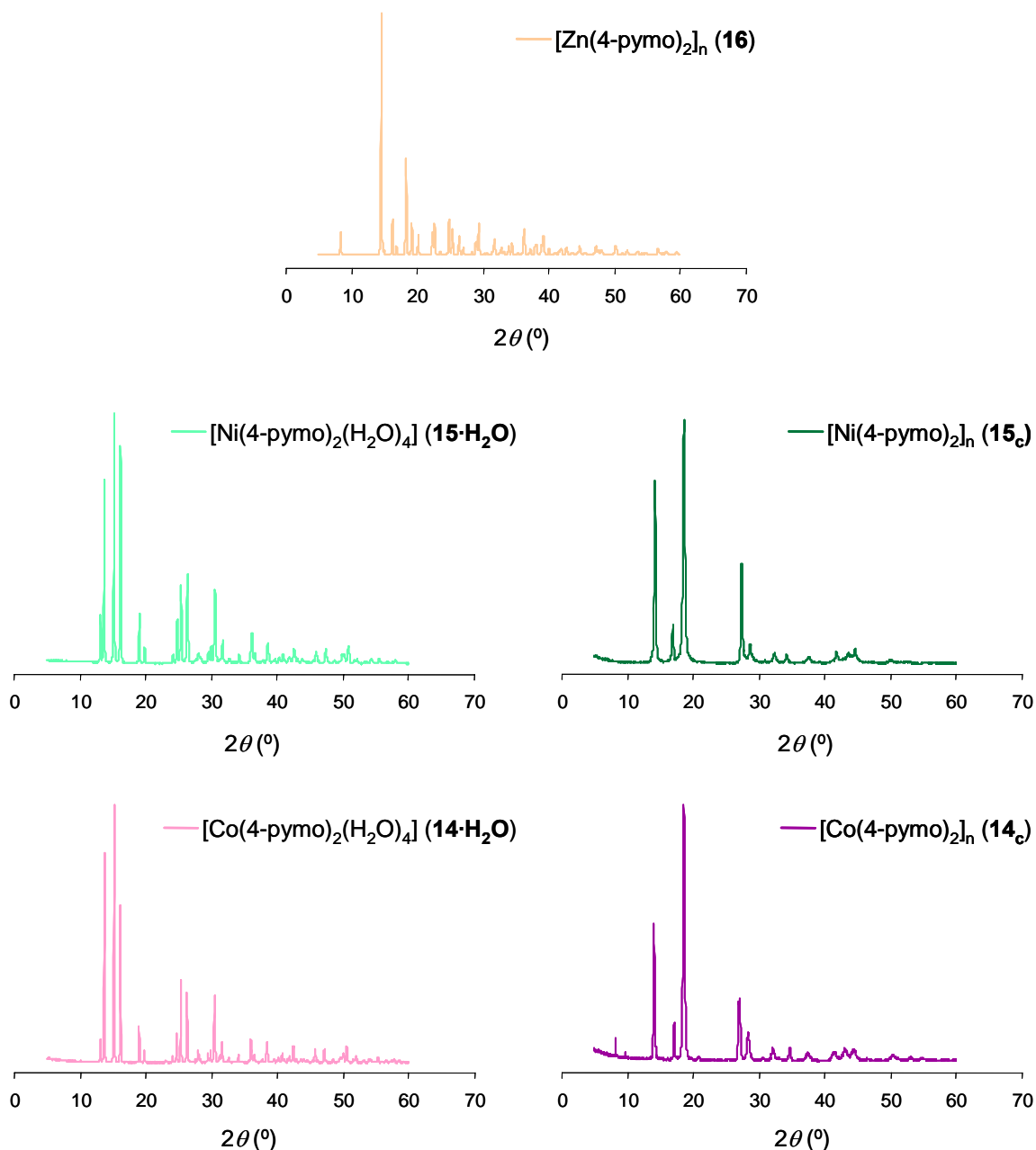


Figura 4.2.25. (a) Difractogramas de rayos X en polvo de las especies **14·H₂O**, **14_c**, **15·H₂O**, **15_c**, **16**. En la figura, se puede observar que los compuestos **14·H₂O** y **15·H₂O**, así como **14_c** y **15_c** son isomorfos.

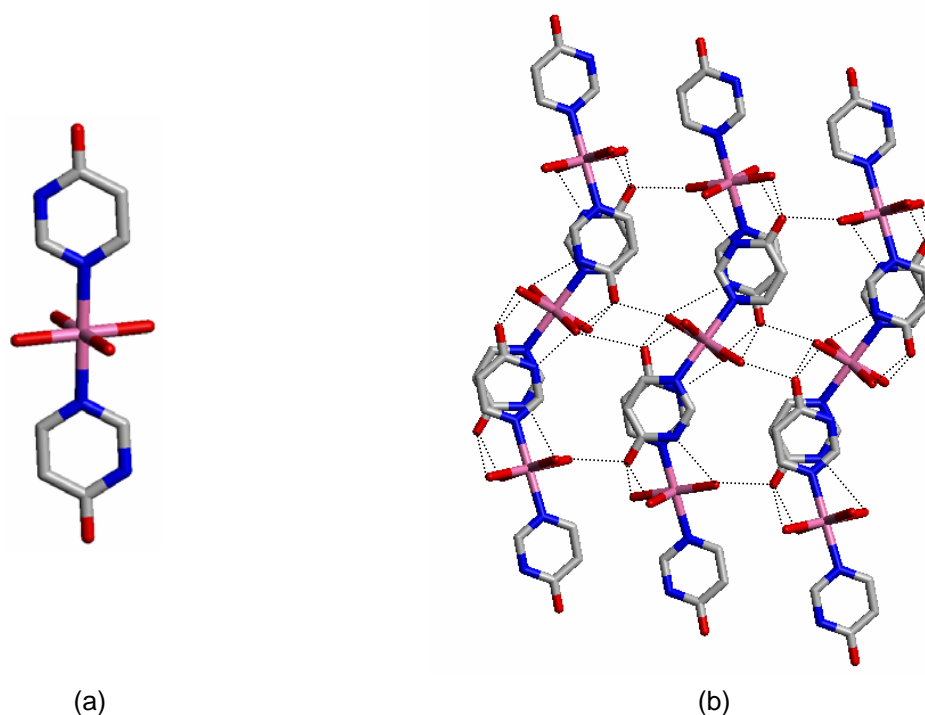


Figura 4.2.26. (a) Estructura cristalina de la especie mononuclear $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($14 \cdot \text{H}_2\text{O}$). (b) Empaquetamiento de la estructura en la dirección $[0\ 0\ 1]$. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno establecidos (Carbono; Nitrógeno; Oxígeno; Cobalto).

Tabla 4.2.10. Selección de distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace de los compuestos $14 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 14_c , $15 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 15_c y 16 .

Distancias de enlace (Å)					
	$14 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14_c	$15 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15_c	16
M...M^[a]		6.572(1), ^[e] 6.621(1) ^[f]		6.514(1)	5.716(1), 7.043(2)
M-N	2.159(3)	2.042(27), ^[e] 2.040(25) ^[f]	2.084(3)	1.969(17)	2.013(8) ^k
M-O		2.200(39), ^[e] 2.204(41) ^[f]		2.082(17)	2.023(1)
M-O_w	2.100 ^[b]		2.100 ^[b]		
M...N₃		2.281(30), ^[e] 2.330(27) ^[f]		2.287(12)	
Ángulos de enlace ($^\circ$)					
N-M-N		91.9(1) ^[g] -92.08(2) ^[h]		91.3(7)	106.0(1)-121.1(1) ^[l]
N-M-O		108.1(7) ^[i] -108.2(7) ^[i]		107.7(3)	94.5(1)-114.3(1) ^[l]
N-M-O_w	91.3(2) ^[c] -89.3(4) ^[d]		90.0(3) ^[c] -91.5(4) ^[d]		

^[a] Interacciones metal-metal.

^[b] La unidad $\text{M}(\text{O}_w)_2$ cristalográficamente independiente se trató como un cuerpo rígido ($\text{M}-\text{O}_w=2.100$ Å, $\text{N}_1-\text{M}-\text{O}_w=90.0^\circ$).

^[c] $\text{N}_1-\text{M}-\text{O}_{w1}$; ^[d] $\text{N}_1-\text{M}-\text{O}_{w2}$.

^[e] Distancia de enlace en la dirección del eje a ; ^[f] Distancia de enlace en la dirección del eje b .

^[g] $\text{N}_{1a}-\text{Co}-\text{N}_{3b}$; ^[h] $\text{N}_{1b}-\text{Co}-\text{N}_{3a}$; ^[i] $\text{N}_{1a}-\text{Co}-\text{O}_{1b}$; ^[j] $\text{N}_{1b}-\text{Co}-\text{O}_{1a}$; ^[k] Media; ^[l] Intervalo de ángulos de enlace.

Tabla 4.2.11. Datos cristalográficos de los compuestos **14·H₂O**, **14_c**, **15·H₂O**, **15_c** y **16**.

Compuesto	14·H ₂ O	14 _c	15·H ₂ O	15 _c	16
Fórmula	CoC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₆	CoC ₈ H ₆ N ₄ O ₂	NiC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₆	NiC ₈ H ₆ N ₄ O ₂	ZnC ₈ H ₆ N ₄ O ₂
M _r	321.18	249.12	320.91	248.85	255.54
Sistema cristalino	rómbico	rómbico	rómbico	tetragonal	trigonal
Grupo espacial	Pcab	Imma	Pcab	I4 ₁ /amd	R3c
a [Å]	13.5233(4)	6.5720(8)	13.4276(4)	6.5141(7)	21.0415(4)
b [Å]	12.9617(3)	6.6209(8)	12.9033(5)	6.5141(7)	21.0415(4)
c [Å]	6.7925(2)	20.688(2)	6.7550(2)	20.931(3)	11.4294(2)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90	120
V [Å ³]	1190.6	900.2	1170.4	888.2	4832.3
Z	4	4	4	4	18
ρ _{calcd} [mg/m ³]	1.792	1.839	1.776	2.148	1.743
μ (Cu-K _α) [cm ⁻¹]	116.4	148.9	27.3	33.4	34.2
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
2θ _{intervalo} [°]	10-105	12-82	10-105	10-80	5-105
N _{datos}	4750	3500	4750	3500	5000
N _{obs}	676	187	668	89	559
R _p ^[a] , R _{wp} ^[b]	0.089, 0.116	0.091, 0.116	0.087, 0.113	0.073, 0.099	0.064, 0.083
R _B ^[c]	0.032	0.081	0.070	0.031	0.025
χ ² ^[d]	1.84	1.89	3.21	2.02	2.02

^[a] $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i y_{i,o}$. ^[b] $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$. ^[c] $R_B = \sum_n ||I_{n,o}| - |I_{n,c}| / \sum_n |I_{n,o}|$. ^[d] $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{obs} - N_{par})$. $y_{i,o}$ y $y_{i,c}$ son las intensidades observadas y calculadas en el punto i del perfil, respectivamente; $I_{n,o}$ y $I_{n,c}$ son las intensidades observadas y calculadas para la reflexión de Bragg n ; N_{datos} es el número de puntos observados; N_{obs} es el número de puntos de picos teóricos en el rango considerado y N_{par} es el número de puntos de los parámetros refinados. Las pesadas estadísticas (w) se han tomado como $1/y_{i,o}$.

Según lo expuesto anteriormente, como consecuencia de la formación de una red extendida de enlaces de hidrógeno en **14·H₂O** y **15·H₂O**, estos compuestos pueden considerarse polímeros tridimensionales generados por interacciones no covalentes. De acuerdo con esto, la precipitación inmediata de estos complejos puede deberse **i)** al establecimiento de tres enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno exocíclicos de las pirimidinas (O₄) -que, por tanto, mostrarán una coordinación tetraédrica- y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua (O_w) vecinas, así como **ii)** a la presencia de dos enlaces de hidrógeno por cada molécula de agua coordinada y un enlace de hidrógeno por cada nitrógeno N₃ (Figura 4.2.26 (b)).

En la figura 4.2.26 (b), se pueden observar apilamientos de anillos aromáticos cuyos centros de masas están separados una distancia de 3.40 Å, distancia típica de interacciones π-π. El hecho de que estos anillos pirimidínicos se encuentren casi eclipsados y la corta distancia de separación entre los mismos sugiere la existencia de interacciones de apilamiento π-π, que son reforzadas por la presencia de un gran número de enlaces de hidrógeno y, probablemente, por interacciones dipolares establecidas entre los ligandos 4-pymo adyacentes. El que dichas interacciones de apilamiento estén presentes se pone de manifiesto también en los estudios de DRXP, puesto que se observa una orientación preferencial a lo largo de la dirección [0 0 1], lo que indica una rotura fácil o bien un crecimiento pobre de los cristales en la dirección del eje c, perpendicular a los anillos aromáticos de pirimidina.

*Estructura de los complejos [M(4-pymo)₂]_n (M=Co²⁺(**14_c**), Ni²⁺(**15_c**)).* La transformación de las especies **14·H₂O** y **15·H₂O** en las correspondientes especies cristalinas **14_c** y **15_c** conlleva, además de la pérdida de todas las moléculas de agua, modificaciones importantes en la estereoquímica de los centros metálicos y en el modo de coordinación de los ligandos 4-pymo. Estas modificaciones se reflejan en un cambio desde una geometría octaédrica (**14·H₂O** y **15·H₂O**) a una geometría *pseudo*octaédrica 4+2, en la que los iones metálicos se encuentran enlazados a cuatro ligandos 4-pymo diferentes (**14_c** y **15_c**), cuyo modo de coordinación pasa de ser N¹-monodentado (**14·H₂O** y **15·H₂O**) a N¹, O⁴-exobidentado (**14_c** y **15_c**).

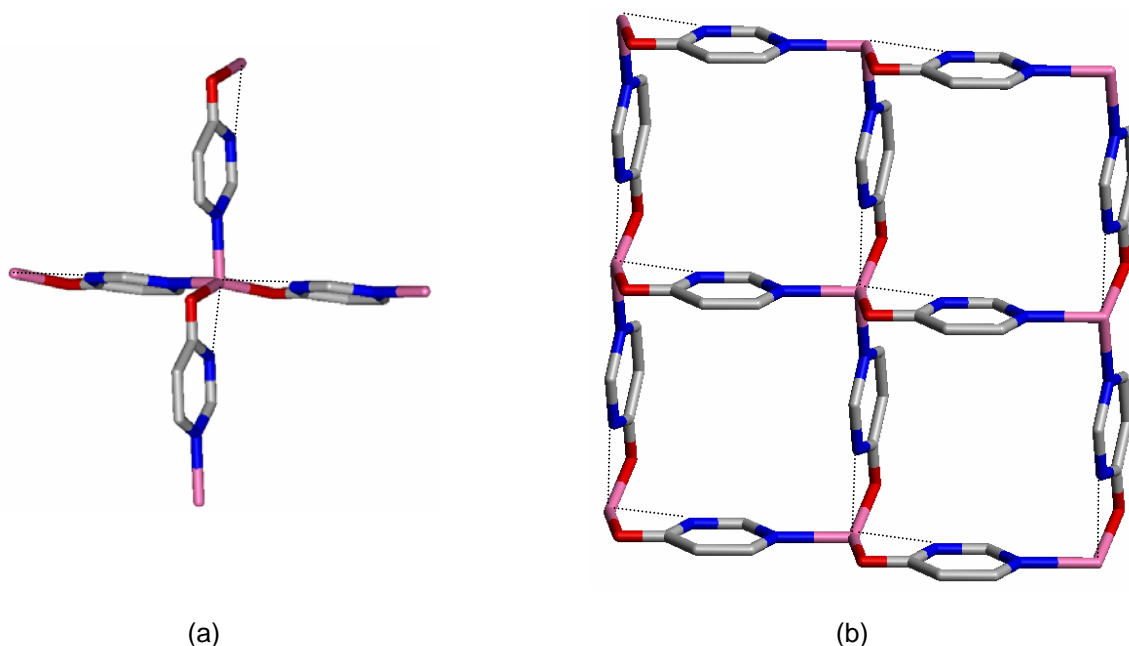


Figura 4.2.27. (a) Geometría *pseudooctaédrica* de los iones Co^{2+} en el compuesto $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**14_c**). (b) Perspectiva de la red bidimensional. El desorden de los ligandos 4-pymo se ha omitido por claridad. Las líneas discontinuas representan los contactos auxiliares $\text{Co}\cdots\text{N}_{3a}$ (2.281 Å) y $\text{Co}\cdots\text{N}_{3b}$ (2.330 Å) (**Cobalto**).

Como consecuencia de lo anterior, las estructuras de **14_c** y **15_c** están constituidas por láminas bidimensionales infinitas, que forman una red de cuadrados que se apilan en la dirección del eje *c* en una disposición ladeada. Los centros metálicos se sitúan en los nodos de la red $\text{-Co}\cdots\text{Co}=6.572$ Å (en la dirección del eje *a*) y 6.621 Å (a lo largo del eje *b*) y $\text{Ni}\cdots\text{Ni}=6.514$ Å (en ambas direcciones)- y los ligandos 4-pymo, que se coordinan a estos en un modo *N¹,O⁴-exobidentado*, ocupan los lados de los retículos. Como se verá posteriormente, la distancia $\text{M}\cdots\text{M}$ en **14_c** y **15_c** es significativamente menor que en el derivado de Zn^{2+} (**16**). Este hecho puede explicarse por la presencia de contactos auxiliares $\text{Co}\cdots\text{N}_{3a}$ (2.281 Å), $\text{Co}\cdots\text{N}_{3b}$ (2.330 Å) y $\text{Ni}\cdots\text{N}_3$ (2.287 Å), que hacen que cada centro metálico se encuentre en un entorno *4+2* en lugar de estrictamente *tetracoordinado* (Figura 4.2.27 (a)).

Además, debe destacarse que el compuesto **14_c** cristaliza en el grupo espacial *Imma*, que pertenece al sistema rómbico, mientras que el complejo **15_c** lo hace en el grupo *I4₁/amd* del sistema tetragonal. Como consecuencia de lo anterior, la estructura de **14_c** puede describirse como una red casi periódica

en el plano ab (casi tetragonal) con una simetría local ortorrómbica ($a \neq b$), en contraposición con **15_c**, que presenta una red perfectamente periódica en dicho plano ($a=b$).

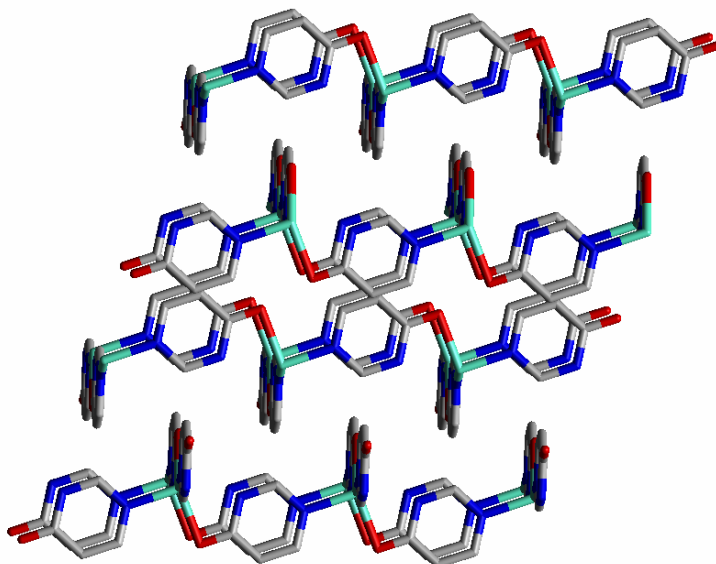


Figura 4.2.28. Empaquetamiento cristalino de $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**15_c**). En la figura, se ha dibujado la estructura disminuyendo la simetría cristalina desde el grupo espacial $I4_1/amd$ al $I1$. Este hecho implica una secuencia periódica (no es la única), aunque arbitraria, de las láminas en la dirección del eje c (Níquel).

Por otra parte, los compuestos **14_c** y **15_c** muestran desorden en la orientación de los ligandos 4-pymo. Dicho desorden no es arbitrario puesto que se ve condicionado por requerimientos estéricos locales. Como consecuencia de esto, **i**) en cada una de las láminas y debido a razones estereoquímicas, todos los ligandos 4-pymo se encuentran rigurosamente ordenados dando lugar a una secuencia cabeza-cola de puentes N,O en cada una de las direcciones a o b ; **ii**) cada uno de los lados de la red es independiente y puede o no adoptar la misma polaridad que los lados adyacentes; además, **iii**) la pérdida de la coherencia en la orientación de 4-pymo se debe también al desorden en el apilamiento de las capas a lo largo del eje c (Figura 4.2.28).

Asimismo, los parámetros de la celdilla rómbica de **14_c** y de la celdilla tetragonal de **15_c** son similares a los del compuesto análogo $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**).^{33f} Este último cristaliza en el grupo espacial $I4_2c$ y se caracteriza por

poseer una red tridimensional adamantada no interpenetrada, en la que los metales se encuentran tetraédricamente coordinados a ligandos 2-pymo ordenados, que actúan en un modo N^1, N^3 -exobidentado. Es sorprendente que la especie **14_c** no sea isoestructural con el compuesto $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$, sobre todo si se tiene en cuenta que los derivados de Cu^{2+} , $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ y $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$,^{24g,33b,d} son isomorfos (véase apartado 4.3) y cristalizan en el grupo espacial cúbico $Pn\text{-}3m$. Sin embargo, como se vio en el apartado 4.2.2.1, el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ presenta una estructura bidimensional constituida por láminas de cuadrados $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_4$, en los que los derivados pirimidínicos muestran un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. En contraposición con **14_c** y **15_c**, en el complejo $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$, las láminas se encuentran eclipsadas, lo que implica la formación de canales en la dirección del eje *c*, en los que se alojan moléculas de agua no coordinadas.

*Estructura del complejo $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**).* La estructura de **16** es una de las más llamativas descritas en esta sección. En ella, se pueden observar dos ligandos 4-pymo cristalográficamente independientes coordinados a un ión Zn^{2+} . Uno de dichos ligandos presenta un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado ($\text{Zn}\cdots\text{Zn}=5.716 \text{ \AA}$), como el descrito para el compuesto **8**, mientras que el otro muestra un modo de coordinación N^1, O^4 -exobidentado ($\text{Zn}\cdots\text{Zn}=7.043 \text{ \AA}$) (Figura 4.2.29). Por tanto, cada ión Zn posee un entorno tetraédrico N_3O que genera una red tridimensional $R\text{-}3c$ (Figura 4.2.30).

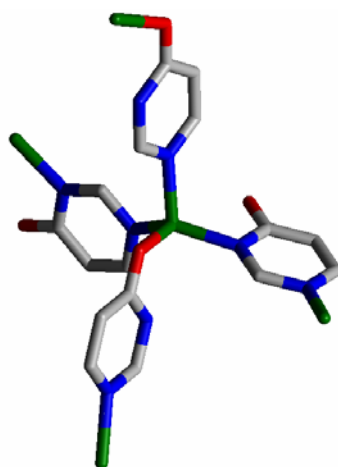


Figura 4.2.29. Geometría tetraédrica de los iones Zn^{2+} en el compuesto $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**).

Es interesante destacar que los ligandos 4-pymo coordinados a los iones Zn^{2+} generan junto con estos columnas paralelas a lo largo del eje c con formulación $[\text{Zn}(4\text{-pymo})]_n^{n+}$. Dichas columnas se interconectan a través de puentes- N^1, O^4 en el plano ab , dando lugar a una red tridimensional (Figura 4.2.30 (b)). Desde un punto de vista supramolecular y sin considerar la naturaleza y orientación de los ligandos 4-pymo, la estructura de **16** puede idealizarse como una red sin precedentes,⁷² construida por nodos de geometría tetraédrica conectados entre sí. Por tanto, queda patente que las formas isoméricas $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ y $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ poseen esqueletos estructurales muy distintos. Por un lado, el compuesto **8** presenta una estructura tridimensional adamantada, mientras que **16** está formado por una red no descrita hasta ahora.

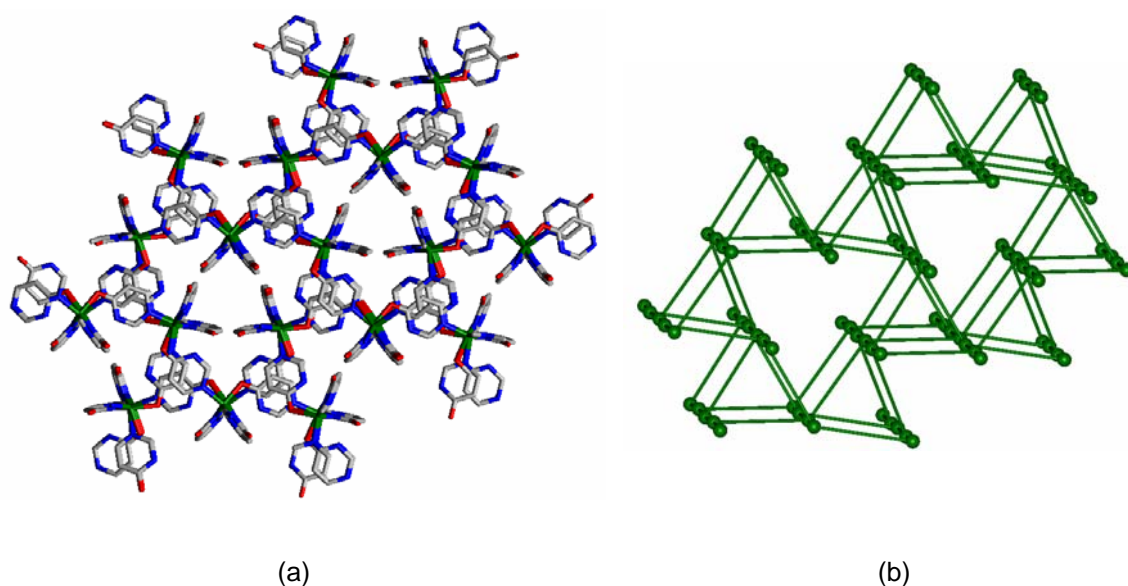


Figura 4.2.30. (a) Empaquetamiento cristalino de $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**) en el grupo espacial $R\text{-}3c$ visto a lo largo de la dirección $[0\ 0\ 1]$. (b) Perspectiva de la red supramolecular de iones Zn^{2+} y sus puentes N^1, N^3 - y N^1, O^4 -4-pymo en el plano ab . En esta figura, se pueden observar columnas de átomos de Zn unidos mediante puentes N^1, N^3 -4-pymo en la dirección del eje c y puentes N^1, O^4 -4-pymo en el plano ab (Cinc).

4.2.4.2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopía IR. Los espectros IR muestran los cambios estructurales que tienen lugar en los compuestos **14·H₂O** y **15·H₂O** durante su tratamiento térmico. En dichos espectros IR (Figura 4.2.31), se observa un ligero desplazamiento a mayor número de onda de las bandas correspondientes a la vibración de tensión del enlace C=O ($\nu(\text{CO})$) cuando tiene lugar la deshidratación de **14·H₂O** y **15·H₂O**. Este hecho se justifica por la existencia de interacciones por enlaces de hidrógeno entre los oxígenos exocíclicos y las moléculas de agua en **14·H₂O** y **15·H₂O**.

Asimismo, debe destacarse que el número de onda al que aparece $\nu(\text{CO})$ es considerablemente menor en las especies **14_{a,c}** y **15_{a,c}** ($\sim 1610 \text{ cm}^{-1}$) que en el compuesto $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$ (1635 cm^{-1}), que presenta un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado. Por otra parte, la transformación de las especies anhidras amorfas (**14_a** y **15_a**) en las correspondientes fases cristalinas (**14_c** y **15_c**) implica únicamente el estrechamiento de las bandas de absorción.

En el caso del compuesto **16**, la presencia de dos bandas a 1638 y 1607 cm^{-1} en el espectro IR (Figura 4.2.31) pone de manifiesto la coexistencia de dos modos de coordinación distintos (N^1, N^3 -exobidentado y N^1, O^4 -exobidentado) del ligando 4-pymo. La banda situada a un mayor número de onda (1638 cm^{-1}) corresponde a los oxígenos exocíclicos no coordinados de los ligandos 4-pymo que poseen un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado, mientras que la banda situada a 1607 cm^{-1} sugiere un debilitamiento del enlace C=O debido a la coordinación de los oxígenos de los ligandos con un modo de coordinación N^1, O^4 -exobidentado.

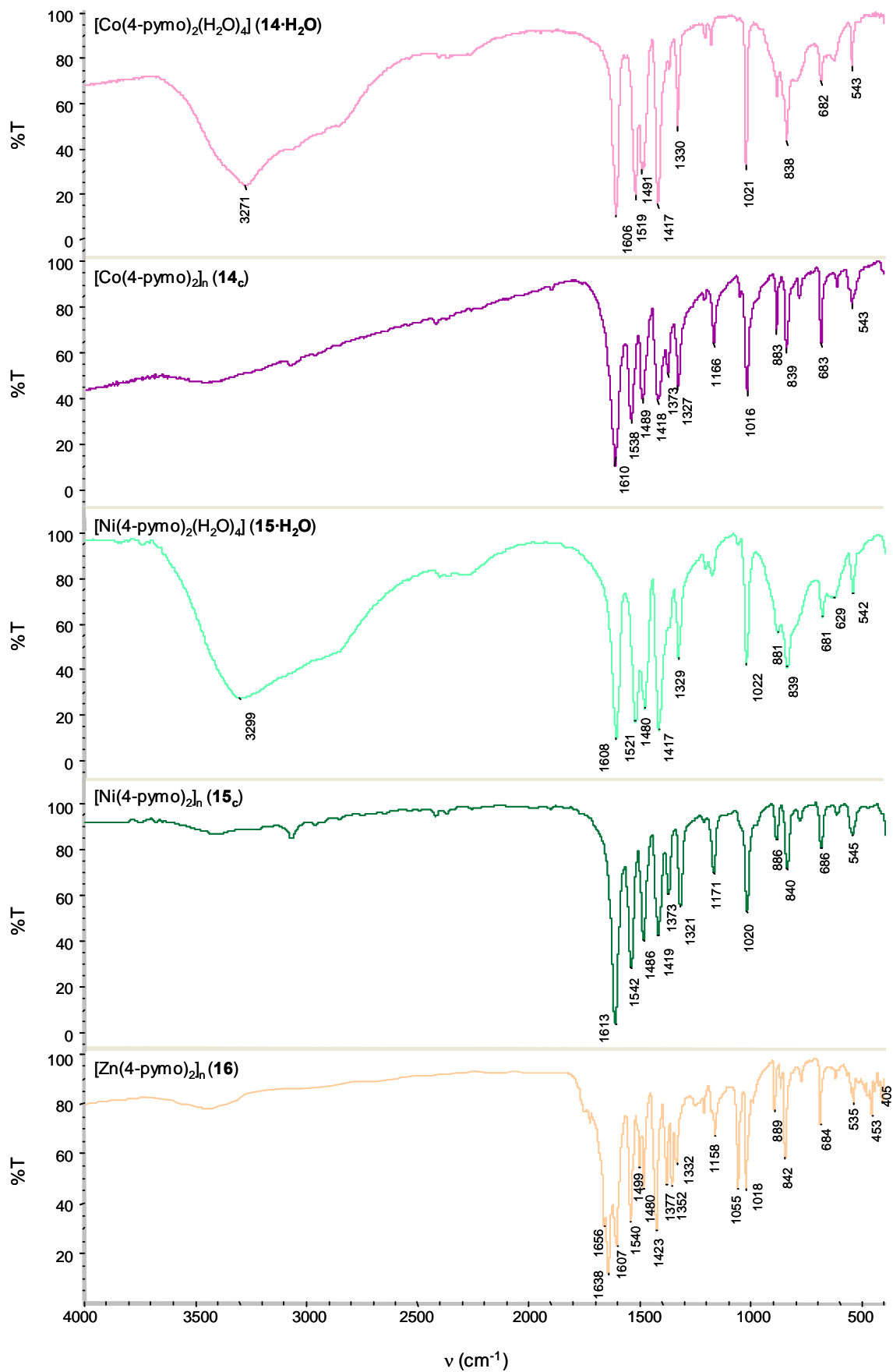


Figura 4.2.31. Espectros IR de los compuestos $14\cdot\text{H}_2\text{O}$, 14_c , $15\cdot\text{H}_2\text{O}$, 15_c y 16 .

Espectroscopía electrónica. Los espectros electrónicos también ponen de manifiesto los cambios estructurales que tienen lugar durante el tratamiento térmico de los complejos sintetizados. Los espectros electrónicos de las especies de Co^{2+} $\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{14}_a$ y $\mathbf{14}_c$ son típicos de especies octaédricas y *pseudooctaédricas* (Figura 4.2.32). El proceso de deshidratación de $\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$ conlleva un cambio en la intensidad del color de la muestra, que pasa de ser rosa pálido (color típico de cromóforos N_2O_4 octaédricos de Co^{2+}) a púrpura, lo que implica un cambio desde una geometría de coordinación de los centros metálicos octaédrica en $\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a *pseudooctaédrica* (4+2) en $\mathbf{14}_c$. Este hecho se ve reflejado en los espectros por un desplazamiento de las bandas de absorción hacia mayores valores de longitud de onda, así como por un aumento de su intensidad al pasar de la especie hidratada ($\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$) a las especies anhidras ($\mathbf{14}_a$ y $\mathbf{14}_c$).

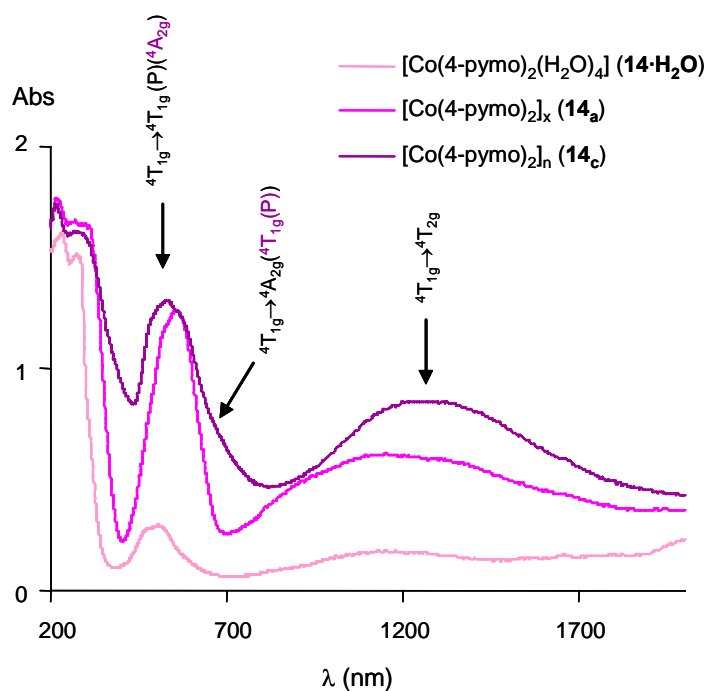


Figura 4.2.32. Espectros electrónicos de los compuestos $\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{14}_a$ y $\mathbf{14}_c$. Los compuestos $\mathbf{14}_a$ y $\mathbf{14}_c$ se obtuvieron al calentar $\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 150°C ($\mathbf{14}_a$) y 340°C ($\mathbf{14}_c$) en atmósfera de N_2 . Debe destacarse que, en el caso de $\mathbf{14}_a$, las bandas ν_2 y ν_3 corresponden a las transiciones ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ y ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$, respectivamente.

En los espectros de las especies **14·H₂O** y **14_c**, se pueden observar claramente las bandas correspondientes a las transiciones ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) y ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3), mientras que la transición ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_2) es muy débil y aparece como un hombro (véase la asignación en la Figura 4.2.32). En el caso de **14_a**, las bandas ν_2 y ν_3 son asignadas a las transiciones ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ y ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, respectivamente. Esto se puede justificar estudiando el diagrama de Tanabe-Sugano para una especie d^7 de alto *spin*. Según lo anterior y teniendo en cuenta que el valor de Dq/B para **14_a** es ~ 1.4 , se observa que para dicho valor de Dq/B el nivel excitado ${}^4A_{2g}$ posee mayor energía que ${}^4T_{1g}(P)$.

Por otra parte, la banda de transferencia de carga sufre un ensanchamiento y un desplazamiento a menor energía -desde 43480 cm^{-1} (**14·H₂O**) a 35700 cm^{-1} (**14_a** y **14_c**)-, que es indicativo de la formación de un material polimérico.^{33d} Las bandas de menor energía de los espectros electrónicos de **14_a** y **14_c**, debidas a las transiciones **d-d**, son muy similares en forma y energía, lo que significa que ambos complejos tienen una naturaleza análoga (Figura 4.2.32). Los valores del desdoblamiento del campo octaédrico (Δ_o) y del parámetro de Racah (B), calculados según el método de Dou,⁷³ se muestran en la Tabla 4.2.12.

Tabla 4.2.12. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm^{-1}), así como valores de Δ_o (cm^{-1}) y B (cm^{-1}) calculados mediante el método de Dou⁷³ para los compuestos **14·H₂O**, **14_a** y **14_c**. La posición de la banda ν_2 también fue estimada empleando el método de Dou porque aparece como un hombro muy débil de difícil identificación (valores en azul).

Compuesto	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_2)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3)	Δ_o	B
14·H₂O	8680	18530	19960	9840	830
14_c	7935	16965	18975	9025	810
Compuesto	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_2)	${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (ν_3)	Δ_o	B
14_a	8680	18420	17950	9740	690

Los espectros electrónicos de los sistemas **15·H₂O**, **15_a** y **15_c** (Figura 4.2.33) son típicos de especies de Ni^{2+} con ambientes octaédricos similares.⁷⁴ En ellos, se pueden observar las bandas correspondientes a las transiciones

${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1), ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (ν_2) y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3). La asimetría de la banda ν_2 se debe a un mecanismo de acoplamiento *spin*-órbita, que ha sido explicado en el apartado 4.2.3.2. Sin embargo, se pueden observar claras diferencias entre los espectros de **15·H₂O** y **15_a**. Por una parte, se produce un desplazamiento de las bandas de absorción **d-d** (reflejado por un cambio de color apreciable de la muestra desde verde-azulado a verde), además de un aumento en la intensidad de las mismas. Estas modificaciones se manifiestan en los valores de Δ_o de 9540 y 8800 cm^{-1} , encontrados para **15·H₂O** y **15_a** respectivamente, teniendo en cuenta que, para una configuración d^8 , el valor de Δ_o coincide con la primera transición (ν_1). La diferencia entre ambos valores, así como la variación de la intensidad y forma de dichas bandas **d-d**, puede atribuirse a un cambio en el ambiente de coordinación desde una geometría octaédrica a una geometría *pseudooctaédrica* (4+2) (Figura 4.2.28). Los valores de Δ_o y B se muestran en la Tabla 4.2.13

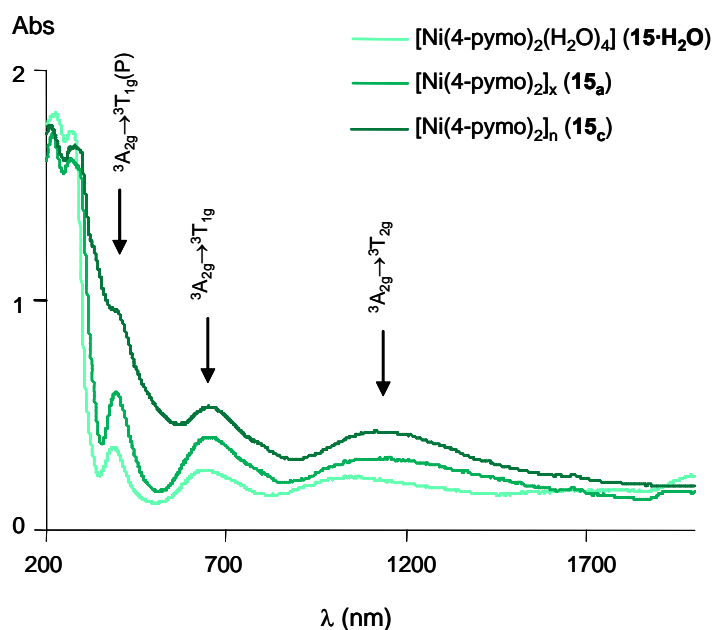


Figura 4.2.33. Espectros electrónicos de los compuestos **15·H₂O**, **15_a** y **15_c**. Los compuestos **15_a** y **15_c** se obtuvieron al calentar **15·H₂O** en atmósfera de N₂ a 150°C (**15_a**) y 380°C (**15_c**).

Tabla 4.2.13. Posiciones de las bandas de absorción ν_1 , ν_2 , ν_3 (cm^{-1}), así como valores de Δ_o (cm^{-1}) -en este caso, el valor de Δ_o coincide con la primera banda de absorción (ν_1)- y B (cm^{-1}) - calculados mediante el método de Dou-⁷³ para los compuestos **15·H₂O**, **15_a** y **15_c**.

Compuesto	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ (ν_1)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (ν_2)	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3)	Δ_o	B
15·H₂O	9540	15625	25770	9540	850
15_a	8770	15340	25380	8770	960
15_c	8800	15100	25520	8800	948

4.2.4.3. Estabilidad térmica

El comportamiento térmico de los sistemas **14·H₂O** y **15·H₂O** se estudió mediante análisis termogravimétrico (Figura 4.2.34) y de calorimetría diferencial de barrido (Figura 4.2.35), que pusieron de manifiesto la gran semejanza entre ambos complejos. De hecho, en ambos casos, las cuatro moléculas de agua coordinadas se pierden a 150°C en un único proceso endotérmico ($\Delta H = -272$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**14·H₂O**), $\Delta H = -205$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**15·H₂O**)) (Figura 4.2.35).

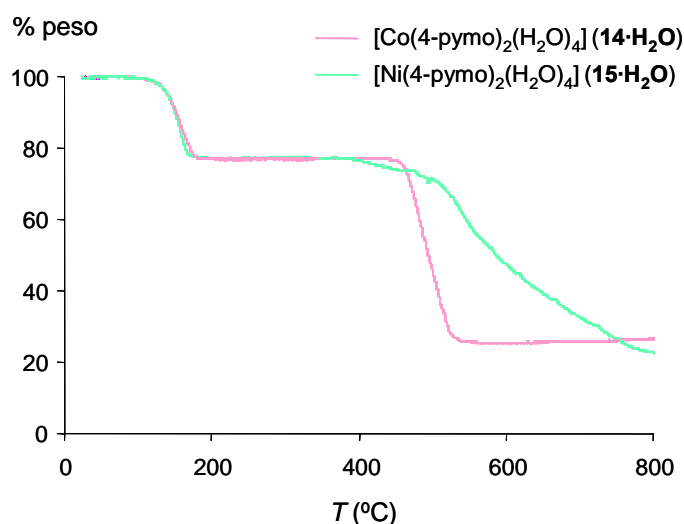


Figura 4.2.34. Diagramas TG de los compuestos **14·H₂O** y **15·H₂O**. Se puede observar la pérdida de las cuatro moléculas de H₂O de coordinación a 150°C, así como los procesos de descomposición que se inician a 470°C (**14·H₂O**) y 390°C (**15·H₂O**). Estos diagramas se realizaron en aire con una rampa de calentamiento de 20°/min.

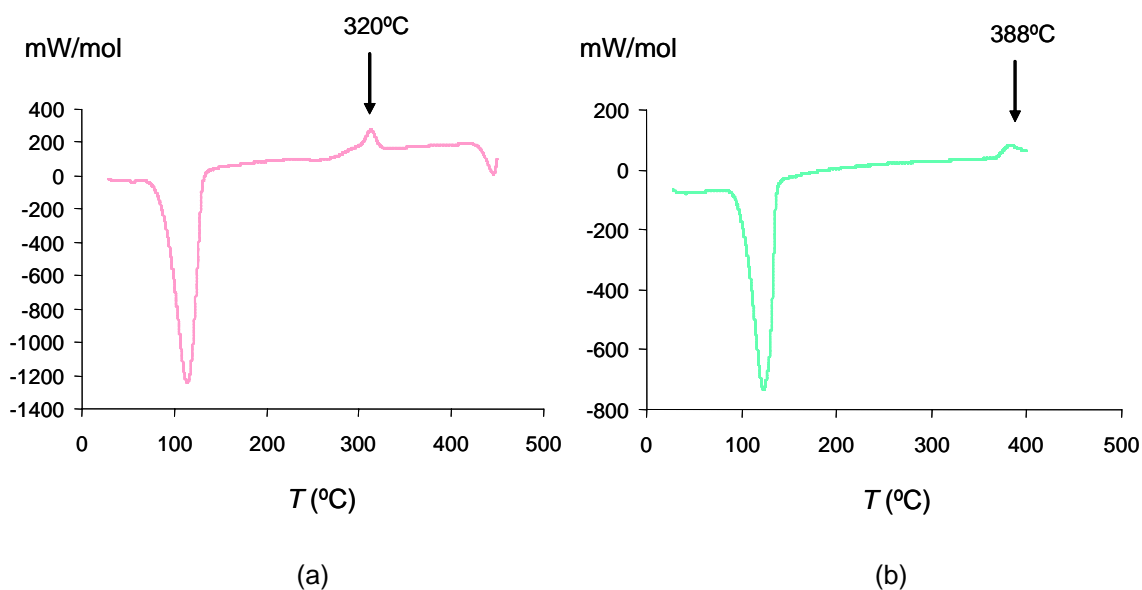


Figura 4.2.35. Diagramas DSC de los compuestos $[\text{Co}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (a) y $[\text{Ni}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ($\mathbf{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$) (b). En la figura, se pueden observar los procesos exotérmicos de recristalización a 320°C ($\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y 388°C ($\mathbf{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$). Estos diagramas se realizaron en atmósfera de N_2 y con una rampa de calentamiento de $10^\circ/\text{min}$.

Dicha deshidratación conduce a la formación de fases anhidras amorfas del tipo $[\text{M}(\text{4-pymo})_2]$ ($\mathbf{14}_a$ y $\mathbf{15}_a$), que se transforman por encima de 320°C ($\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y 388°C ($\mathbf{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$) para dar lugar a las especies $\mathbf{14}_c$ y $\mathbf{15}_c$. Estos cambios de fase son procesos exotérmicos (Figura 4.2.35) con entalpías de $\sim -29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\mathbf{14}\cdot\text{H}_2\text{O}$) y $\sim -9.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\mathbf{15}\cdot\text{H}_2\text{O}$).

Sin embargo, hay diferencias muy significativas en la estabilidad térmica de las especies microcristalinas obtenidas. Por una parte, el compuesto $\mathbf{14}_c$ es estable térmicamente hasta una temperatura muy superior a la temperatura a la que tiene lugar su recristalización ($T_{\text{des}} \sim 470^\circ\text{C}$). En cambio, el complejo $\mathbf{15}_c$ es mucho menos estable térmicamente debido a que el comienzo del proceso de recristalización del mismo solapa con su descomposición, dando lugar a la formación de NiO como producto final (los análisis elementales y térmicos mostraron la existencia de un 6% de NiO en la muestra). Como consecuencia de ello, no es posible obtener $\mathbf{15}_c$ como un producto 100% puro. La presencia de la impureza de NiO en la muestra cristalina no se pone de manifiesto en los

estudios de DRXP, lo que puede deberse a que el NiO se encuentre altamente disperso.

Según lo dicho anteriormente, el compuesto $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ puede considerarse, al igual que $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ ($T_{\text{des}} \sim 560^\circ\text{C}$), como un material muy estable térmicamente. Sin embargo, la estabilidad térmica de $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_n$ es significativamente menor, puesto que muestra una temperatura de descomposición aproximadamente 200°C menor que su análogo $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$.^{33f}

La menor estabilidad térmica de los sistemas $[\text{M}(4\text{-pymo})_2]_n$ en comparación con sus análogos $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_n$ queda aún más patente en el caso de $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**). Este compuesto posee una temperatura de descomposición de 285°C (alrededor de 300°C menor que la de $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$). En este caso, la baja estabilidad térmica puede deberse parcialmente a la baja eficiencia de empaquetamiento de este sistema, reflejada en el alto valor de $V/Z=268$.

Asimismo, hay que tener en cuenta otros efectos adicionales para explicar la baja estabilidad térmica de los sistemas derivados de la 4-pymo en comparación con los complejos de la 2-pymo. Por ejemplo, la naturaleza asimétrica del ligando 4-pymo puede facilitar la activación del anillo pirimidínico por los iones metálicos durante el proceso de descomposición.

4.2.4.4. Propiedades magnéticas

La variación del producto $\chi_M T$ con la temperatura para los compuestos **14**·H₂O, **14**_a, **14**_c, **15**·H₂O y **15**_a se muestra en la Figura 4.2.36. En todos los casos, se observa que el valor de $\chi_M T$ (χ_M =susceptibilidad magnética molar por átomo metálico) decrece a medida que disminuye la temperatura. Los datos magnéticos de la especie **15**_c no se han incluido porque no fue posible aislar esta fase pura (véase apartado 4.2.4.3).

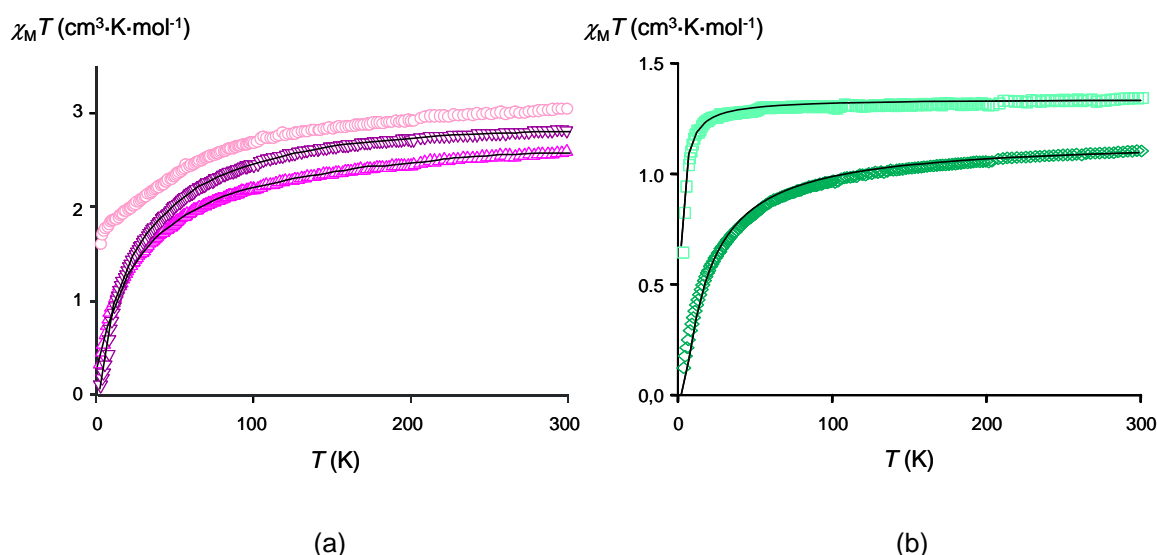


Figura 4.2.36. Curvas de $\chi_M T$ vs T para los compuestos **14·H₂O** (\square), **14_a** (Δ), **14_c** (∇) (a) y **15·H₂O** (\square), **15_a** (\diamond) (b), en el rango de temperatura de 2-300 K y a 10 kG. Las líneas representan los valores teóricos de $\chi_M T$ calculados con la ecuación 4.2.2.

En el compuesto **14·H₂O**, los valores decrecientes de $\chi_M T$ al disminuir la temperatura se atribuyen a acoplamiento *spin-órbita* de los centros de Co^{2+} octaédricos magnéticamente aislados (término electrónico del estado fundamental T), mientras que, en **14_a** y **14_c**, se deben fundamentalmente a un fuerte intercambio antiferromagnético entre los centros metálicos *pseudooctaédricos* que tiene lugar a través de los puentes 4-pymo (Figura 4.2.36 (a)).

Por otra parte, en la Figura 4.2.36 (b), se aprecia que los valores de $\chi_M T$ son mayores para el compuesto **15·H₂O** que para **15_a**. En el caso de **15·H₂O**, los valores de $\chi_M T$ son prácticamente constantes por encima de 60 K. A esa temperatura comienzan a disminuir bruscamente, lo que pone de manifiesto la presencia de interacciones antiferromagnéticas intermoleculares entre los monómeros $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$. Por el contrario, los valores de $\chi_M T$ del compuesto **15_a** decrecen de forma progresiva, lo que resulta acorde con la naturaleza polimérica de éste, que implica una interacción antiferromagnética mayor entre los centros metálicos *pseudooctaédricos*.

El comportamiento magnético de **15·H₂O** se ajusta a la ley de Curie-Weiss,⁷⁵ en el rango de temperatura de 50 a 300 K y proporciona un valor de temperatura de Weiss de -2.15 K. Esto puede deberse a las interacciones antiferromagnéticas intermoleculares débiles que se transmiten a través de los enlaces de hidrógeno establecidos entre las moléculas de agua coordinadas y los átomos N₃ y O₄ de las unidades de pirimidina. Este resultado muestra también la eficiencia de los puentes 4-pymo para transmitir información magnética, incluso a través de enlaces no covalentes.

El tratamiento de los datos magnéticos de los compuestos **14_a**, **14_c** y **15_a** se ha realizado según un modelo de tipo Heisenberg laminar cuadrado,⁵⁹ considerándose el Hamiltoniano de *spin* definido en la ecuación 4.2.1 del apartado 4.2.2.4. Debe destacarse que se ha aplicado dicho tratamiento a **15_a**, a pesar de ser una fase amorfa cuya estructura se desconoce, suponiendo que este compuesto posee una naturaleza similar a la fase cristalina **15_c**, como ponen de manifiesto los espectros IR y electrónicos discutidos en el apartado 4.2.4.3. Asimismo, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos y teniendo en cuenta que el compuesto **15·H₂O** puede considerarse un material extendido en virtud de los enlaces de hidrógeno establecidos, se han ajustado los datos magnéticos de este complejo según la ecuación 4.2.2. Los valores de *g* y *J* obtenidos para todos los compuestos se muestran en la tabla 4.2.14.

Tabla 4.2.14. Valores de *g* y *J* (cm⁻¹) obtenidos al ajustar los datos magnéticos de **14_a**, **14_c**, **15·H₂O** y **15_a** a la ecuación 4.2.2.

	14_a	14_c	15·H₂O	15_a
<i>g</i>	2.368(3)	2.35(1)	2.304(1)	2.143(1)
<i>J</i> (cm⁻¹)	-1.73(1)	-1.73(2)	-0.313(5)	-4.11(3)

Los valores de los parámetros de intercambio *J* son relativamente bajos en **14_a** y **14_c**. Este hecho puede deberse a la longitud de los puentes N¹,O⁴-4-pymo entre los centros de Co²⁺ adyacentes. El elevado valor de *g* puede ser consecuencia de las interacciones residuales Co···N₃, que dan lugar a una geometría *pseudooctaédrica* de los iones Co²⁺. Ésta sería responsable de cierto acoplamiento *spin*-órbita y ello explicaría el ajuste deficiente de los datos

magnéticos a la ecuación 4.2.2. La similitud de los valores de g y J obtenidos para **14_a** y **14_c** es una prueba más de su naturaleza análoga.

En el caso de **15_a**, el valor del parámetro de intercambio J es mayor en valor absoluto que el hallado para **14_a** y **14_c**. Esta observación se justifica debido a la mayor participación de los átomos N_3 en la coordinación de los iones Ni^{2+} , lo que da lugar a un entorno octaédrico de los centros metálicos, tal como se puso de manifiesto al discutir su estructura y su espectro electrónico. Como se verá posteriormente, el modo de coordinación N^1, N^3 de los ligandos pirimidínicos es responsable de acoplamientos magnéticos mucho mayores que los anteriores en los compuestos $[Cu(2-pymo)_2]_n^{24g}$ (**17c**) ($J=-36\text{ cm}^{-1}$), $[Cu(2-pymo)_2]_n \cdot (MNO_3)_{n/2}$ (**17c@MNO₃**) ($J=-60\text{ cm}^{-1}$) y $[Cu(4-pymo)_2]_n^{33d}$ (**18c**) ($J=-44\text{ cm}^{-1}$) (véase apartado 4.3.3.5).

Finalmente, los datos magnéticos ajustados para **15·H₂O** según la ecuación 4.2.2 proporcionaron valores de g y J razonables, si se considera una pequeña interacción antiferromagnética transmitida entre los centros metálicos adyacentes a través de los enlaces de hidrógeno.

4.2.5. Conclusión preliminar

El ligando 2-Hnitropymo, en su forma desprotonada, se ha utilizado por primera vez para sintetizar compuestos de coordinación. En los complejos obtenidos, se ha observado que el ligando 2-nitropymo tiende a coordinarse, por lo menos, a través de uno de sus átomos de nitrógeno (especies $[\text{Co}(2\text{-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**10·H₂O**) y $[\text{Ni}(2\text{-nitropymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**11·H₂O**)), pudiéndose ampliar este modo por la coordinación del otro átomo de nitrógeno (modo N^1, N^3 -exobidentado) (especies $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})(\text{NH}_3)]_n$ (**13·NH₃**) y $[\text{Ag}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**)) o por la coordinación del átomo de oxígeno (modo de coordinación N^1, O^2 -exobidentado), como ocurre en los complejos $[\text{Co}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**10_c**) y $[\text{Zn}(2\text{-nitropymo})]_n$ (**12**). Además, en todas las especies, el grupo nitro no participa en la coordinación, lo que está de acuerdo con su baja basicidad de Lewis. Desafortunadamente, de todas la especies sintetizadas, únicamente los compuestos **13·NH₃** y **13** cristalizaron en grupos espaciales no centrosimétricos, por lo que sólo se estudiarán en un futuro las propiedades de óptica no lineal de estos últimos.

Por otra parte, aunque los ligandos 2-Hpymo, 2-Hnitropymo y 4-Hpymo son aparentemente muy simples y parecidos entre sí, dan lugar a una gran variedad de arquitecturas moleculares. De hecho, el ligando asimétrico 4-Hpymo puede actuar:

- i) en un modo N -monodentado, como en los compuestos $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**14·H₂O**) y $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**15·H₂O**);
- ii) en un modo N^1, N^3 -exobidentado, como en el compuesto $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**16**);
- iii) o bien en un modo N^1, O^4 -exobidentado, -como es el caso de los complejos $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**14_c**) y $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**15_c**), obtenidos por tratamiento térmico de los anteriores-.

El ligando simétrico 2-Hpymo tiene tendencia a mostrar un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado, como se demuestra en las especies $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**), $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**8**) y $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**), así como un modo N^3, O^2 -bidentado en el compuesto $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**7_c**).

Todos los ejemplos presentados permiten realizar otra serie de consideraciones relacionadas con el tipo de centro metálico que se coordina a los distintos ligandos pirimidinolato:

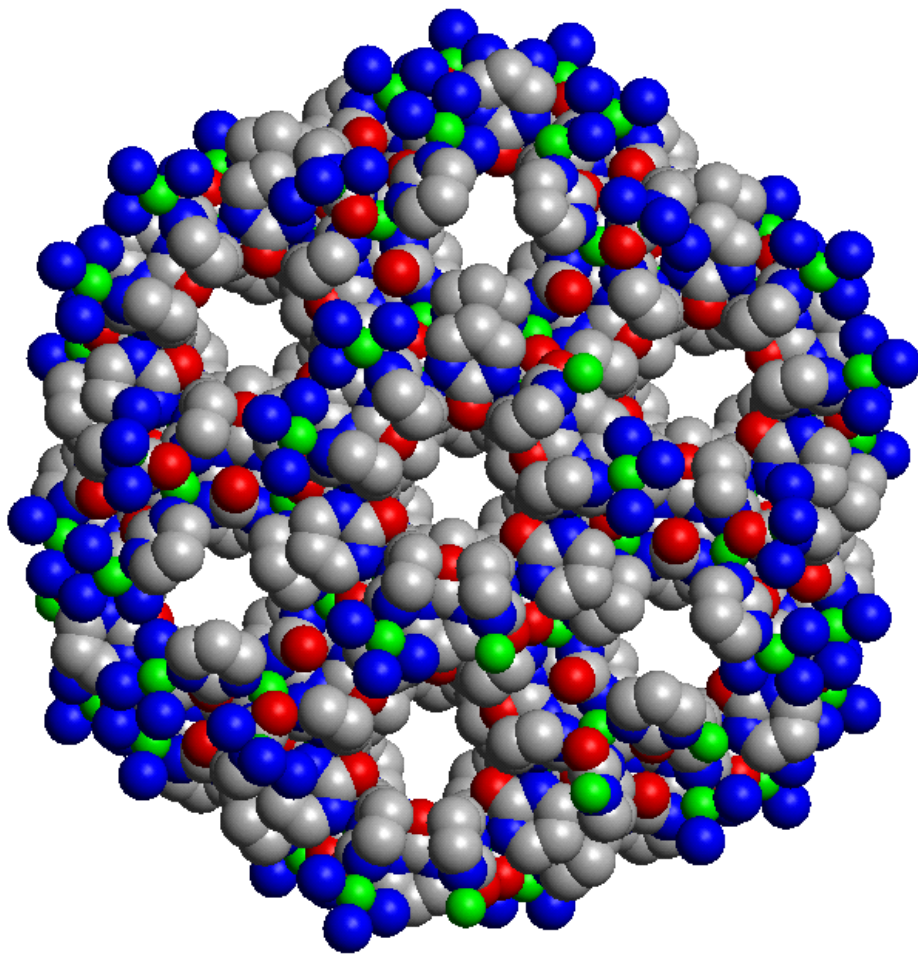
- i) No ha sido posible aislar especies de Zn^{2+} hidratadas ni modificando la posición del oxígeno exocíclico ni la sustitución en el anillo pirimidínico. De hecho, los iones Zn^{2+} tienen indiscutiblemente preferencia por mostrar una coordinación tetraédrica en lugar de octaédrica con este tipo de ligandos, lo que impide la coordinación de otros ligandos como el agua.
- ii) Los oxígenos exocíclicos de los ligandos pirimidínicos tienden a coordinarse a los iones Zn^{2+} y Co^{2+} . Ejemplos de lo anterior son los compuestos **10_c**,^{33a} **12**,^{33a} **14_c**^{33e} y **16**,^{33c} que presentan estructuras muy diferentes. En los tres primeros casos, se observa una estructura laminar, mientras que el último posee una estructura tridimensional no interpenetrada.

Las diferentes estructuras que resultan de los distintos modos de coordinación son responsables de una amplia variedad de propiedades espectroscópicas y magnéticas de los compuestos sintetizados. En este sentido, es necesario destacar el comportamiento magnético de la especie **6**, que presenta un fenómeno de ladeamiento de *spin* debido a la estructura cristalina no centrosimétrica de este compuesto y al efecto de polarización de *spin* de los ligandos 2-pymo, que actúan en un modo N^1, N^3 -exobidentado.

Finalmente, la caracterización de los compuestos expuestos en este apartado demuestra la gran importancia del uso de varias técnicas experimentales -espectroscópicas, magnéticas y estructurales- con el fin de

estudiar las propiedades físico-químicas de una serie de complejos mono- y polinucleares. La resolución de estructuras mediante métodos *ab initio* de DRXP es claramente la única herramienta que permite obtener información estructural valiosa, imposible de conocer de otra forma, en los casos en los que la obtención de monocristales no es factible.

4.3. Compuestos de coordinación nanoporosos de Cu^{2+} con propiedades adsorbentes sólido-líquido y sólido gas. Compuestos mineralomiméticos de filosilicatos y zeolitas.



4.3. Compuestos de coordinación poliméricos nanoporosos de Cu^{2+} con propiedades adsorbentes sólido-líquido y sólido-gas. Compuestos mineralomiméticos de filosilicatos y zeolitas.^{24g,}

33b,d, vi,vii

4.3.1. Introducción

Compuestos inorgánicos de naturaleza porosa como los aluminosilicatos son de gran interés tecnológico por sus aplicaciones en campos diversos: cambio iónico, adsorción, catálisis heterogénea...^{14,15} Sin embargo, estos materiales clásicos poseen limitaciones inherentes a la rigidez y a la naturaleza aniónica del esqueleto del aluminosilicato, a la dificultad en su funcionalización y a la ausencia de homoquiralidad. La utilidad práctica de este tipo de materiales ha despertado un inusitado interés por la búsqueda de otros que mejoren sus propiedades. Fruto de este esfuerzo ha sido la obtención de compuestos de coordinación nanoporosos.¹⁶ En principio, la gran variedad de iones metálicos y las infinitas posibilidades de diseño de ligandos permite obtener materiales con propiedades estructurales, magnéticas, catalíticas y de intercambio iónico inusuales. La geometría de los iones metálicos, las condiciones de cristalización y la presencia de agentes con “efecto plantilla” son decisivos en el proceso de formación de estos compuestos.

El desarrollo de agentes receptores selectivos de aniones, especialmente en disolventes polares como el agua, es particularmente importante debido al posible uso de estos compuestos para aminorar el impacto ambiental que supone la presencia de aniones en aguas residuales.^{76,77} Este problema todavía no ha sido resuelto con éxito,⁷⁷ sobre todo si lo comparamos con el extraordinario desarrollo de la Química supramolecular de cationes. Además, es preciso destacar que la mayoría de

^{vi} Véanse los artículos originales en los Anexos V y VI.

^{vii} Los aspectos relacionados con los métodos de síntesis, así como la instrumentación utilizada, se detallan en los artículos originales de los anexos.

los procesos de reconocimiento de aniones se producen en fase homogénea, por lo que resultaría muy interesante poder llevar a cabo dichos procesos en fase heterogénea. Por este motivo, con el objetivo de diseñar compuestos de coordinación bi- y tridimensionales con nuevas propiedades estructurales, térmicas, magnéticas y adsorbentes, se hicieron reaccionar sales de Cu^{2+} con los derivados pirimidínicos 2-Hpymo y 4-Hpymo. De esta forma, se aislaron especies bi- y tridimensionales con estructura tipo moscovita y sodalita, respectivamente.

Es interesante resaltar la naturaleza mineralomimética de todos los complejos metálicos aislados. Como se verá a continuación, la analogía de estos compuestos con aluminosilicatos laminares y zeolitas no sólo se debe a su estructura sino también a sus propiedades como adsorbentes.

4.3.2. Antecedentes. Compuestos de coordinación tridimensionales con estructura tipo sodalita. Propiedades receptoras.^{24g}

La reacción de sales de CuX_2 ($\text{X}=\text{Cl}^-$, $(\text{SO}_4^{2-})_{1/2}$) con el ligando 2-Hpymo en agua/amoniaco da lugar a la obtención de una fase hidratada polimérica del tipo $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17_R**).^{33b}

Experimentalmente, se observa que esta fase cristalina posee una estructura flexible puesto que sufre una serie de transiciones de fase inducidas por la inclusión de huéspedes y que dependen tanto de la naturaleza de los mismos como de la polaridad del disolvente. Dichas transiciones de fase son reversibles puesto que la fase **17_R** original puede regenerarse (véase apartado 4.3.2.2).

La adsorción selectiva sólido-líquido de **17_R** de pares iónicos que contienen amonio o cationes alcalinos y aniones “cúbicos” (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) en disolución acuosa ha sido estudiada por nuestro grupo de investigación.^{24g} Estos estudios pusieron de manifiesto la formación de una serie de especies isomorfas cúbicas del tipo $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MB})_{n/3} \cdot 4/3n\text{H}_2\text{O}$ (**17_c@MB**) ($\text{M}=\text{NH}_4^+$, CH_3NH_3^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ; $\text{B}=\text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^-), en las que los iones Cu^{2+} definen una estructura tipo sodalita no distorsionada y los pares iónicos se encuentran incluidos en las cajas- β de dicha estructura. En los siguientes apartados, se van a describir las propiedades espectroscópicas y estructurales de estos materiales, así como los procesos de adsorción selectiva sólido-líquido y sólido-gas que tienen lugar en los mismos.

4.3.2.1. Estructuras cristalinas

Estructura del compuesto $[Cu(2-pymo)_2]_n \cdot (NH_4ClO_4)_{n/3} \cdot 4/3nH_2O$ ($17c@NH_4ClO_4$). La estructura cristalina de $17c@NH_4ClO_4$ se resolvió mediante difracción de RX en monocristal. Este compuesto cristaliza en el grupo altamente simétrico Pn-3m del sistema cúbico y su estructura consiste en una red tridimensional porosa del tipo $[Cu(N^1, N^3-2-pymo)_2]_n$ con aniones perclorato, cationes amonio y moléculas de agua ocluidas en las cavidades.

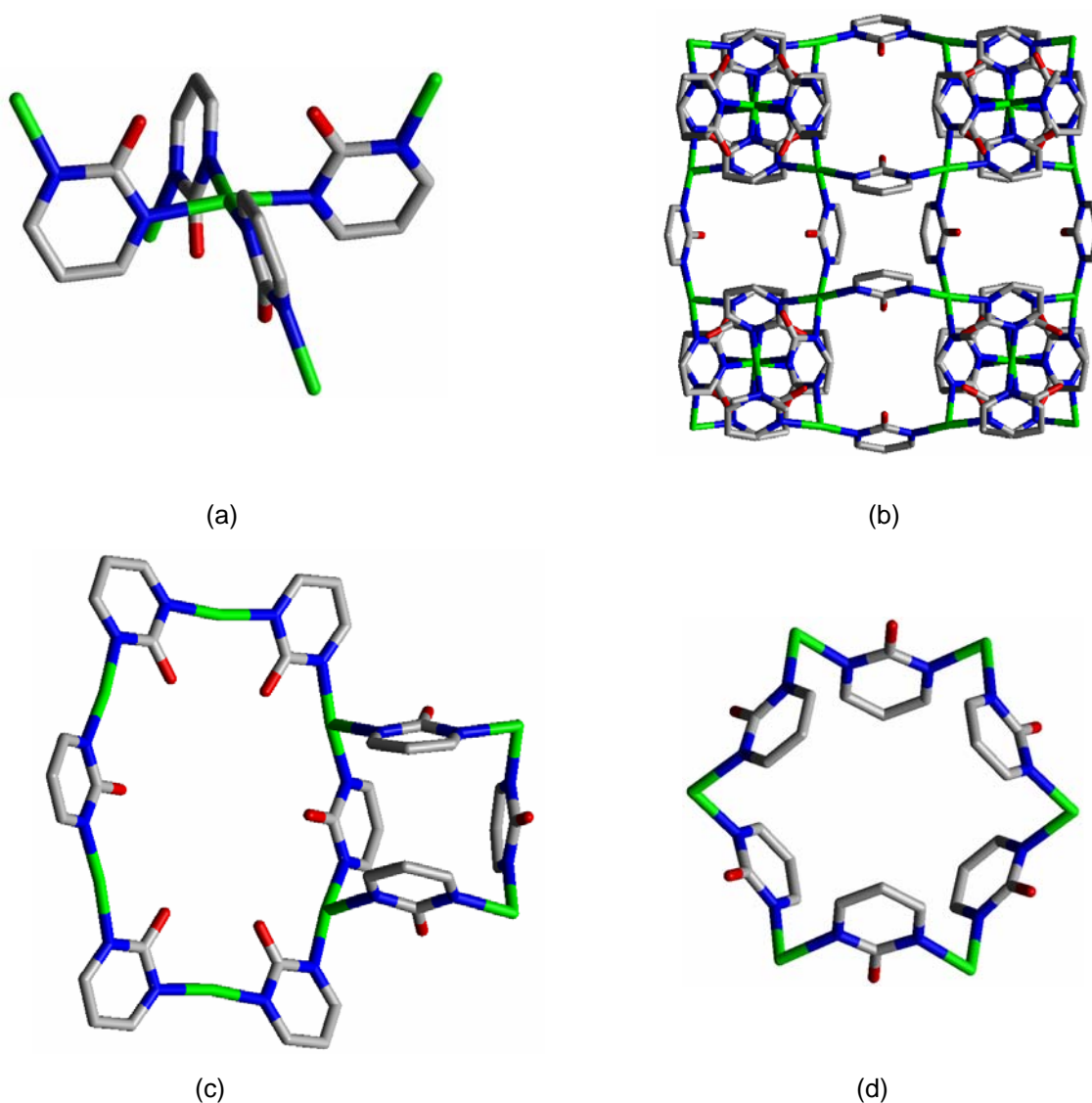


Figura 4.3.1. (a) Unidad básica que genera la estructura tridimensional en $17c@NH_4ClO_4$. (b) Perspectiva del esqueleto tridimensional $[Cu(2-pymo)_2]_n$. (c) y (d) Distintos motivos estructurales que dan lugar a la formación de la estructura tridimensional tipo sodalita. (c) Hexágono molecular y caja tetranuclear. (d) Caja hexanuclear análoga a un calix[6]areno (Cobre).

Los centros de Cu^{2+} se localizan en la intersección de tres ejes cristalográficos binarios, mientras que los planos de simetría intersectan los ligandos 2-pymo a través de los átomos O_2 , C_2 y C_5 . El esqueleto estructural $[\text{Cu}(\text{N}^1, \text{N}^3\text{-2-pymo})_2]_n$ (Figura 4.3.1 (b)) está generado por iones Cu^{2+} con una geometría plano-cuadrada distorsionada, que se coordinan a cuatro átomos de nitrógeno de cuatro anillos pirimidínicos distintos, que actúan de puente entre dos centros metálicos adyacentes ($\text{Cu-N}=1.99 \text{ \AA}$, $\text{Cu}\cdots\text{Cu}=5.54 \text{ \AA}$) (Figura 4.3.1 (a)). De esta forma, se generan cajas tetra- y hexanucleares análogas a calix[n]arenos ($n=4, 6$), así como hexágonos moleculares planos (Figura 4.3.1 (c) y (d)). Estos tres motivos estructurales dan lugar a la formación de un esqueleto tridimensional tipo sodalita altamente simétrico, que puede actuar como receptor de pequeños sistemas iónicos y moléculas huésped (Figura 4.3.2) (véase apartado 4.3.2.3).

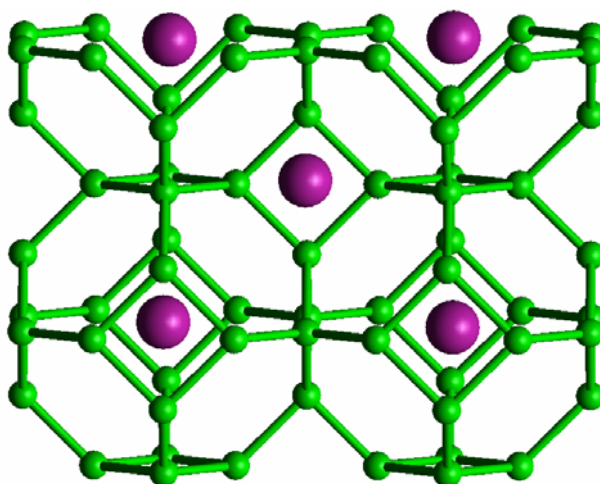


Figura 4.3.2. Esqueleto tridimensional tipo sodalita de los compuestos isomorfos $\mathbf{17_c@MB}$. Este esqueleto estructural se ha dibujado empleando las coordenadas de los átomos de Cu de la estructura cristalina de $\mathbf{17_c@NH_4ClO_4}$. Los huéspedes se han representado como esferas de color púrpura.

El esqueleto estructural $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ en $\mathbf{17_c@NH_4ClO_4}$ puede considerarse una estructura abierta. Dicho esqueleto supone alrededor del 80% del volumen total de la celdilla unidad, mientras que el 20% restante es volumen de poros intracristalinos ocupados con iones perclorato y amonio, así como por moléculas de agua.

Los poros de la estructura poseen un diámetro de $\sim 8.1 \text{ \AA}$ y están definidos por hexágonos moleculares $[\text{Cu}(2\text{-pymo})]_6$ que albergan un catión amonio y dos moléculas de agua que interaccionan por enlaces de hidrógeno con los oxígenos exocíclicos de los ligandos pirimidínicos (Figura 4.3.3). Por otra parte, cada uno de estos poros conecta dos cavidades de $\sim 300 \text{ \AA}^3$ de volumen, en las cuales se encuentran ocluidos dos aniones perclorato que establecen enlaces de hidrógeno a través de tres de sus oxígenos con las moléculas de agua y el catión amonio presentes en los canales hexagonales (Figura 4.3.3). Como se discutirá posteriormente, las moléculas huésped, al igual que en otros ejemplos de la literatura,⁷⁸ juegan un papel muy importante en la estabilización de la estructura.

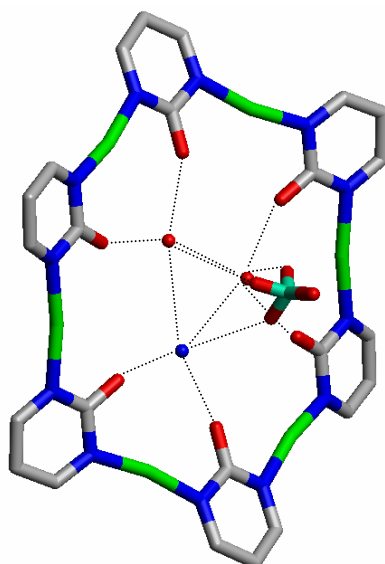


Figura 4.3.3. Centros de reconocimiento molecular: ventanas hexagonales. Hexágono molecular $[\text{Cu}(2\text{-pymo})]_6$ del compuesto $17\text{c}@NH_4\text{ClO}_4$. En la figura, se puede observar un catión amonio, dos moléculas de agua y un anión perclorato, que interaccionan mediante enlaces de hidrógeno entre sí y con los oxígenos exocíclicos de los ligandos 2-pymo.

Existen pocos ejemplos de estructuras tridimensionales generadas por reacción de derivados pirimidínicos simples e iones metálicos que no presenten posiciones de enlace bloqueadas. Un ejemplo de este tipo es el compuesto $\{[\text{Cu}(\text{pirimidina})_2]^+\}_n$, que posee una estructura similar al feldespato con amplias cavidades que alojan aniones BF_4^- (véase apartado 2.2).^{33g} Además, es necesario resaltar que, en contraposición a la mayoría de los polímeros

obtenidos a partir de ligandos orgánicos nitrogenados, el compuesto **17_C@NH₄ClO₄** posee un esqueleto neutro que, sorprendentemente, es capaz de albergar huéspedes polares en sus cavidades.

4.3.2.2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopía IR. Los espectros IR de las especies **17_R** y **17_C@MB** son similares entre sí y algunos ejemplos se muestran en la figura 4.3.4.

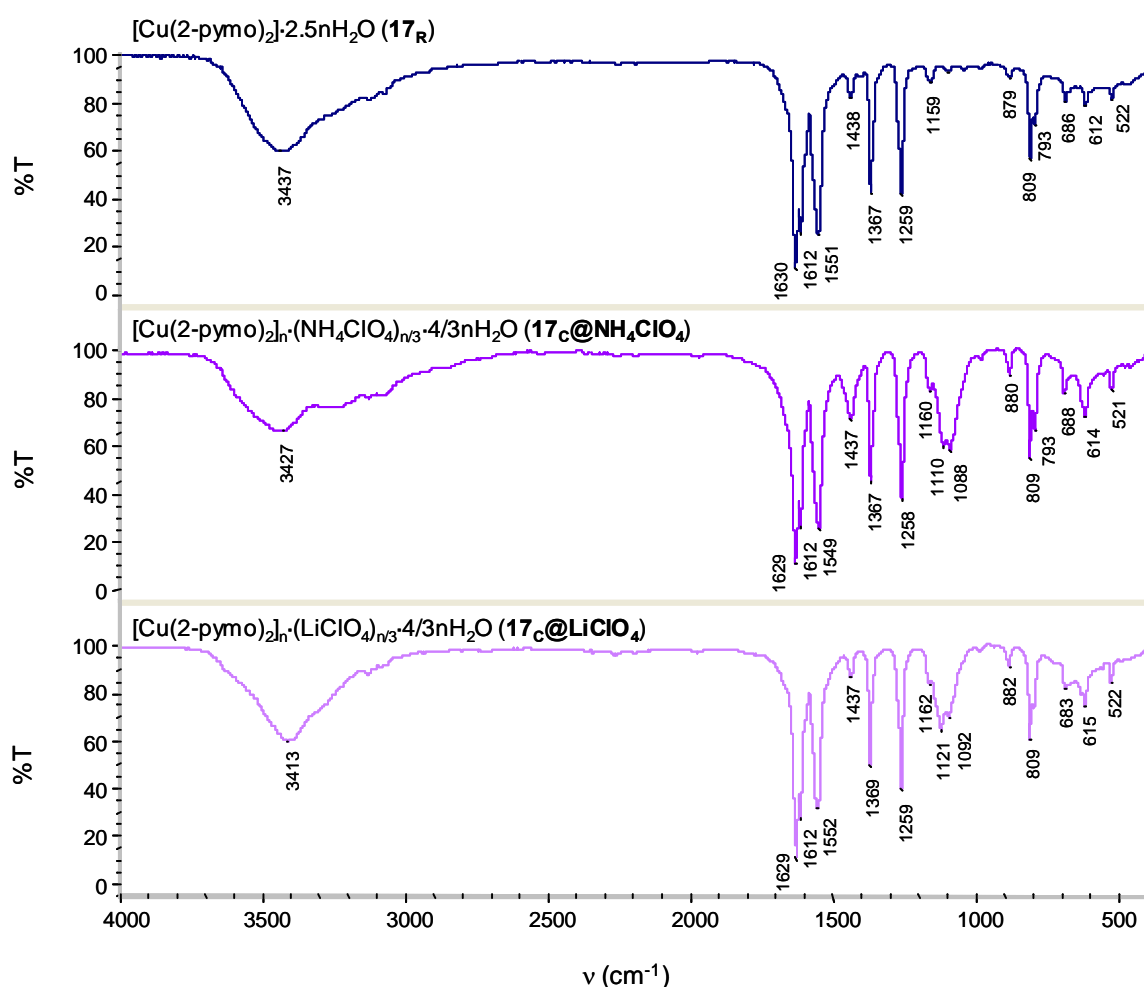


Figura 4.3.4. Espectros IR de las especies **17_R**, **17_C@NH₄ClO₄** y **17_C@LiNH₄ClO₄**.

La diferencia más significativa entre ellos es la presencia de las bandas de absorción debidas a los aniones ClO_4^- ($\sim 1120 \text{ cm}^{-1}$), BF_4^- ($\sim 1033 \text{ cm}^{-1}$) y PF_6^- ($\sim 832 \text{ cm}^{-1}$), en el caso de los compuestos **17_C@MClO₄**, **17_C@MBF₄** y

17_C@MPF₆, respectivamente. Además, en los espectros IR de los complejos que albergan sales del catión amonio (**17_C@NH₄B**), se observa que la banda situada a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ es más ancha que para las especies que contienen sales de cationes alcalinos. Por otra parte, el número de onda al que aparece $\nu(\text{CO})$ ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$) en todos estos compuestos es típico de especies que presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado (Figura 4.3.4).

Espectroscopía electrónica. Para centros metálicos con configuración d^1 o d^9 , como es el caso del Cu^{2+} (d^9), el espectro electrónico pone de manifiesto las diferencias de energía entre los orbitales **d**, del complejo. Además, en el caso de metales con configuración d^9 la energía de estas bandas depende, no sólo de la energía de los orbitales **d** sino también de los efectos de repulsión interelectrónica. Los espectros electrónicos de **17_R**, **17_C@NH₄ClO₄** y **17_C@LiClO₄** se muestran en la figura 4.3.5. Como se puede observar en ella, el perfil de todos los espectros es muy similar debido a la naturaleza análoga de los compuestos. Los máximos de absorción correspondientes a la transición $d \rightarrow d$ aparecen en la tabla 4.3.1.

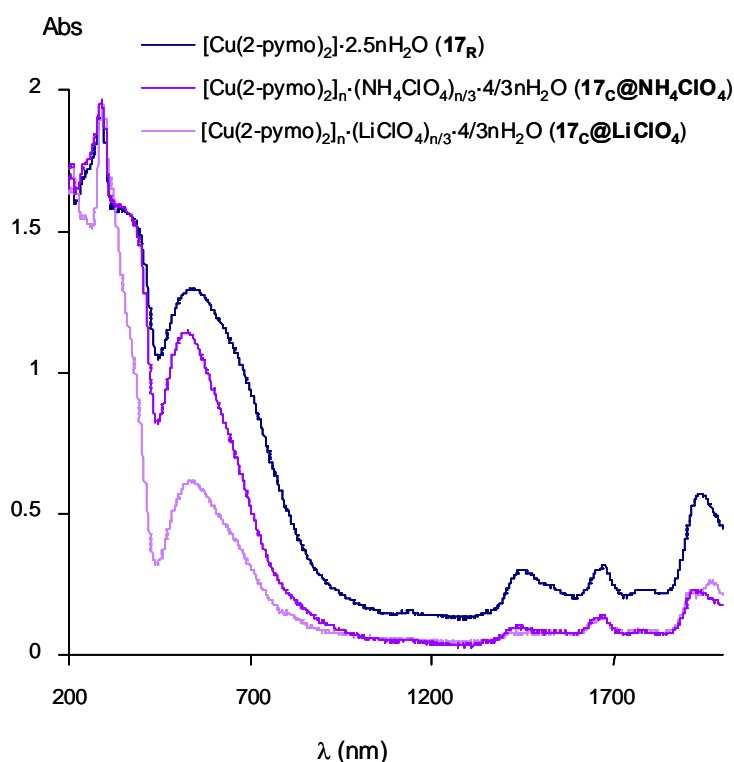


Figura 4.3.5. Espectros electrónicos de **17_R**, **17_C@NH₄ClO₄** y **17_C@LiClO₄**.

Tabla 4.3.1. Máximos de absorción para la transición $d \rightarrow d$ (cm^{-1}) para los compuestos 17_R , $17_C@NH_4ClO_4$ y $17_C@LiClO_4$.

Compuesto	$d \rightarrow d$ (ν)
17_R	18500
$17_C@NH_4ClO_4$	19220
$17_C@LiClO_4$	18735

4.3.2.3. Propiedades adsorbentes

Los estudios de DRXP pusieron de manifiesto que los complejos del tipo $17_C@MB$ son isomorfos y altamente cristalinos, mientras que la especie 17_R es menos cristalina y posee un patrón de difracción ligeramente distinto (Figura 4.3.6) (la estructura de este compuesto fue determinada por métodos *ab initio* de DRXP posteriormente (véase apartado 4.3.3.1).^{33b} Por este motivo, 17_R se caracterizó espectroscópicamente y, además, se estudió la naturaleza microporosa de dicha fase 17_R evacuada (17_C). Finalmente, se analizaron los procesos de interconversión entre 17_R y los aductos $17_C@MClO_4$.

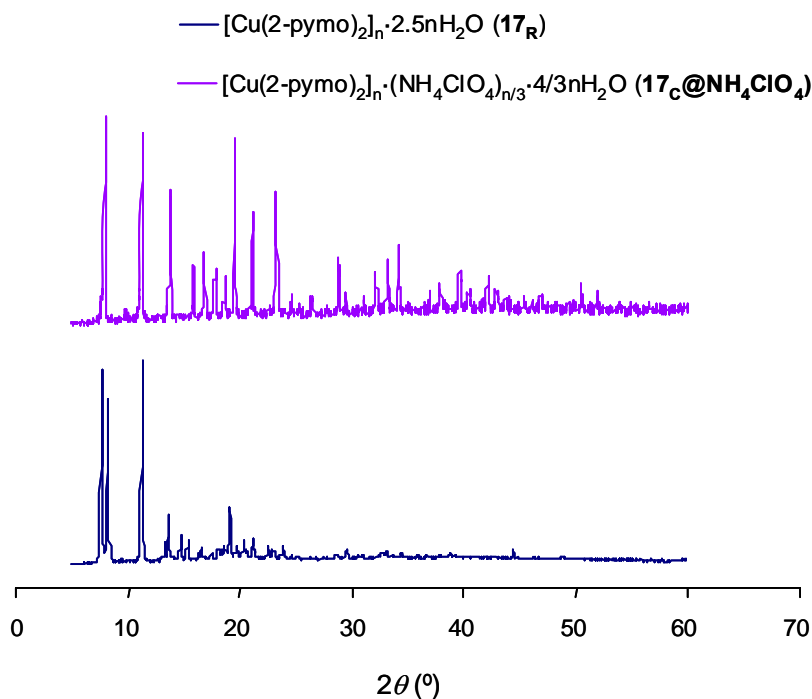


Figura 4.3.6. Diagramas de DRXP de las especies 17_R y $17_C@NH_4ClO_4$.

Adsorción de gases. La naturaleza porosa de **17c** (fase **17R** evacuada) se estudió mediante adsorción de N_2 a 77 K. La isoterma de adsorción de este compuesto es de tipo I (según la clasificación de Brunauer y col.),⁸² lo que está de acuerdo con un material microporoso en el que todos los poros se encuentran llenos en la zona de bajas presiones relativas (Figura 4.3.7).

El análisis de dicha isoterma muestra que la superficie específica de este compuesto, calculada aplicando el método de BET,⁷⁹ es de $\sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Asimismo, debe destacarse que los estudios de adsorción de N_2 a 77 K realizados sobre el compuesto **17c@NH₄ClO₄** deshidratado demostraron que éste no se comporta como un material poroso debido a la presencia de huéspedes NH_4ClO_4 ocluidos en los poros.

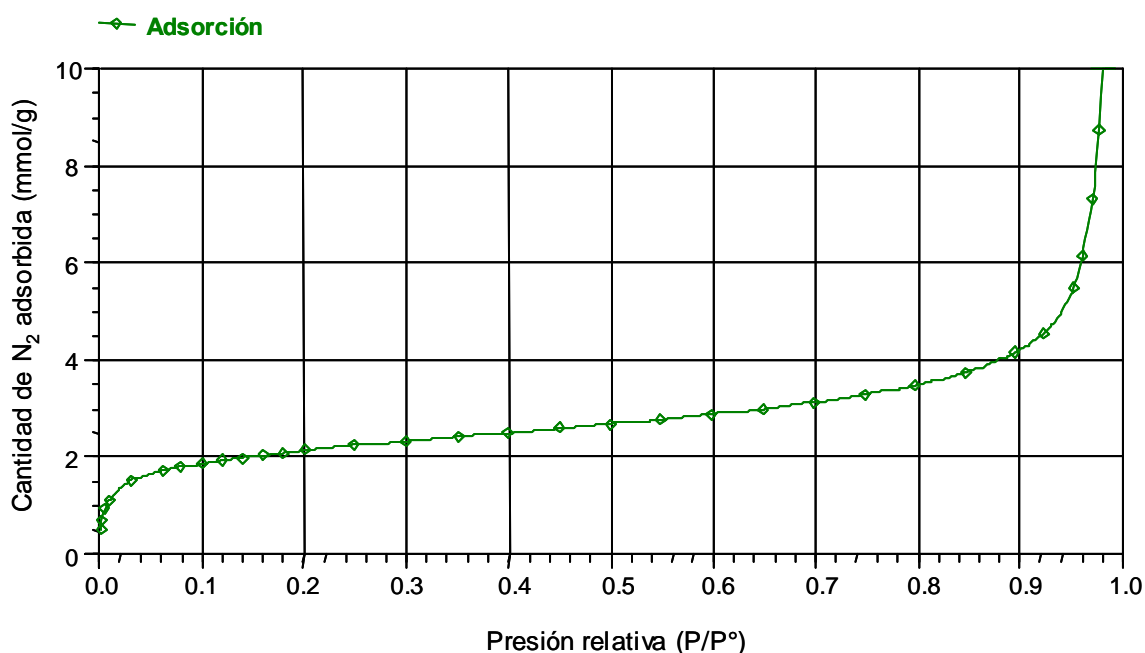


Figura 4.3.7. Isotherma de adsorción de N_2 a 77 K para el compuesto **17c**.

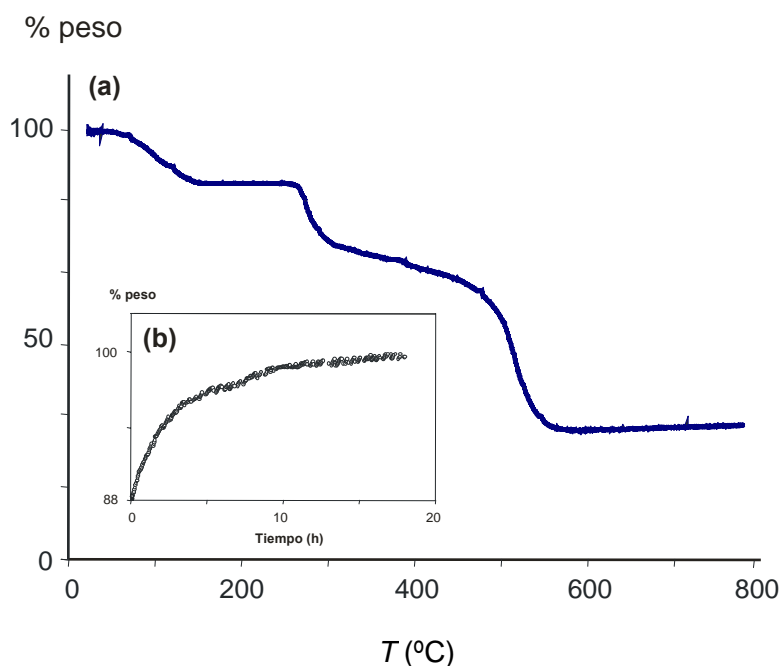


Figura 4.3.8. (a) Diagrama TG del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17_R**). (b) Adsorción reversible de H_2O a 25°C al exponer **17_R** a aire húmedo.

Otra prueba de la naturaleza microporosa de **17_R** es la pérdida reversible de las moléculas de agua alojadas en los poros. El análisis térmico de **17_R** muestra un proceso de deshidratación que tiene lugar en el rango de $50\text{-}140^\circ\text{C}$ (Figura 4.3.8 (a)). Este compuesto es estable hasta 250°C y la exposición de dicha fase **17_R** deshidratada a 25°C en aire húmedo regenera la fase hidratada original (Figura 4.3.8 (b)).

Asimismo, el calentamiento de **17_c@NH₄ClO₄** a 100°C durante 24 horas conlleva la pérdida de amoníaco y la obtención de un material ácido activado del tipo **17_c@HClO₄** (Figura 4.3.9 (c)), que posee la misma estructura cristalina que el complejo de partida. Este proceso también es reversible y la exposición de **17_c@HClO₄** a una corriente de NH_3 gaseoso regenera **17_c@NH₄ClO₄** (Figura 4.3.9 (d)). Este comportamiento es una prueba más de la analogía entre **17_c@NH₄ClO₄** y las zeolitas sintéticas que contienen aminas orgánicas protonadas, puesto que al igual que en ellas, la eliminación del residuo orgánico por tratamiento térmico conlleva la formación del material activado acídicamente así como la creación de amplias cavidades.^{80,81}

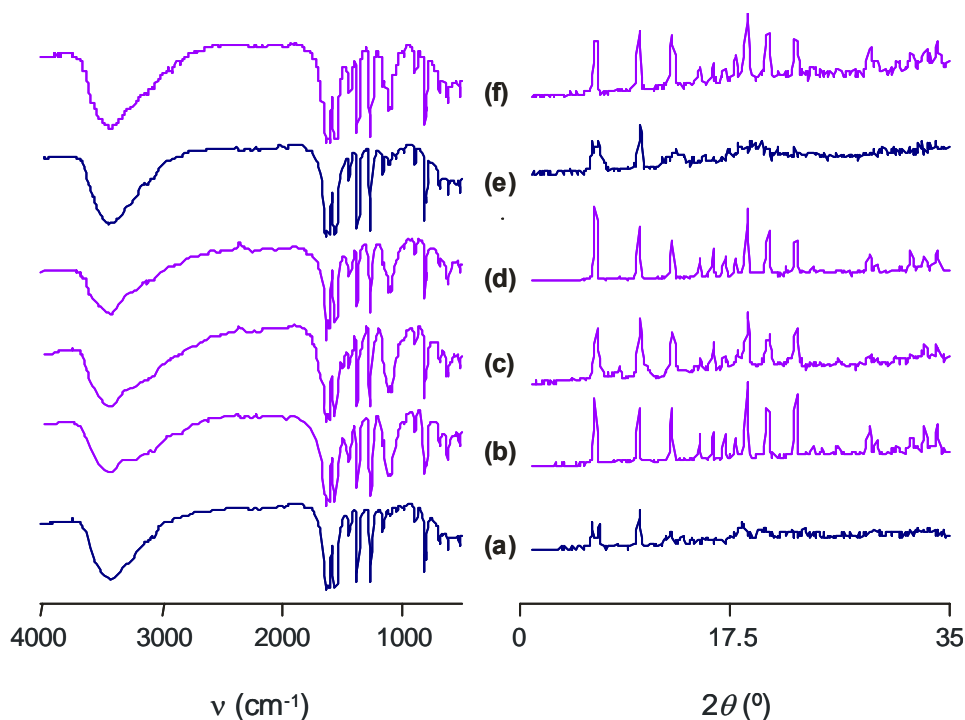


Figura 4.3.9. Propiedades receptoras del compuesto 17_R frente a NH_4ClO_4 . IR y difractogramas de RX en polvo de 17_R (a) y $17_C@NH_4ClO_4$ (b). (c) El compuesto $17_C@NH_4ClO_4$ pierde NH_3 cuando se calienta a 100°C y da lugar a la especie $17_C@HClO_4$. Se puede observar una ligera pérdida de la cristalinidad del compuesto (ensanchamiento de los picos), pero no se produce ningún cambio de fase. (d) La exposición de $17_C@HClO_4$ a vapores de NH_3 regenera $17_C@NH_4ClO_4$. (e) La desorción de NH_4ClO_4 por agitación de $17_C@NH_4ClO_4$ en agua desionizada da lugar a la fase 17_R . (f) El proceso anterior es reversible puesto que la exposición de 17_R a una disolución 0.1 M de NH_4ClO_4 permite aislar de nuevo $17_C@NH_4ClO_4$.^{24g}

Adsorción de sales. La síntesis directa de compuestos del tipo $17_C@MB$ en presencia de disoluciones de percloratos de metales del grupo 1 en agua/amoniaco da lugar a la obtención tanto de las fases puras $17_C@MClO_4$ como de las fases mixtas $17_C@M_x(\text{NH}_4)_{1-x}ClO_4$. El compuesto $17_C@LiClO_4$ se obtiene como una fase pura en la que las cavidades se encuentran ocupadas por LiClO_4 . Sin embargo, en el caso de los metales Na^+ , K^+ y Rb^+ , se obtienen compuestos en los que las cavidades albergan tanto sales $MClO_4$ como NH_4ClO_4 . En el caso del K^+ y del Rb^+ , la ocupación de las cavidades por parte de ambos cationes es de aproximadamente el 50%, mientras que para el Na^+ es del 10%. Por otra parte, se estudió bajo las mismas condiciones la adsorción

de CsClO_4 , así como de percloratos del grupo 2 y de lantánidos y se comprobó que, en ninguno de estos casos, se ocluían los cationes citados.

Asimismo, se estudiaron las propiedades de adsorción sólido-líquido de la especie $\mathbf{17_R}$ en presencia de disoluciones de percloratos de aminas y de metales del grupo 1. Estos estudios demostraron que, cuando $\mathbf{17_R}$ se expone a disoluciones de percloratos MClO_4 ($\text{M}=\text{NH}_4^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ y Rb^+) durante 48 horas, se produce un cambio de fase que conduce a la obtención de los correspondientes compuestos del tipo $\mathbf{17_C@MClO}_4$. Este proceso de oclusión reversible de sales sigue una isoterma de adsorción de tipo V (según la clasificación de Brunauer y col.)⁸² con histéresis (Figura 4.3.10).⁸² Este tipo de comportamiento es típico de un proceso de adsorción en el que tiene lugar una transición de fase inducida por la presencia de huéspedes.⁸³ Por otra parte, la afinidad de $\mathbf{17_R}$ por percloratos de metales del grupo 1 no sigue la tendencia esperada según sus radios iónicos. De hecho, el orden preferente de oclusión es el siguiente: $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+$. Este resultado se justifica teniendo en cuenta las diferentes energías de hidratación de estos cationes.⁸⁴ Según esto, los cationes Li^+ y Na^+ deben difundir hidratados a través de los poros, mientras que los cationes K^+ y Rb^+ , que poseen energías de hidratación más bajas que los anteriores, probablemente difundan no hidratados.

Además, se realizaron estudios de adsorción competitivos entre distintas sales y se comprobó que la presencia de disoluciones de LiClO_4 , KClO_4 y RbClO_4 en una concentración 50 mM facilitan la incorporación de NaClO_4 . Por tanto, este resultado está de acuerdo con que el proceso de inclusión de huéspedes en $\mathbf{17_R}$ es cooperativo.

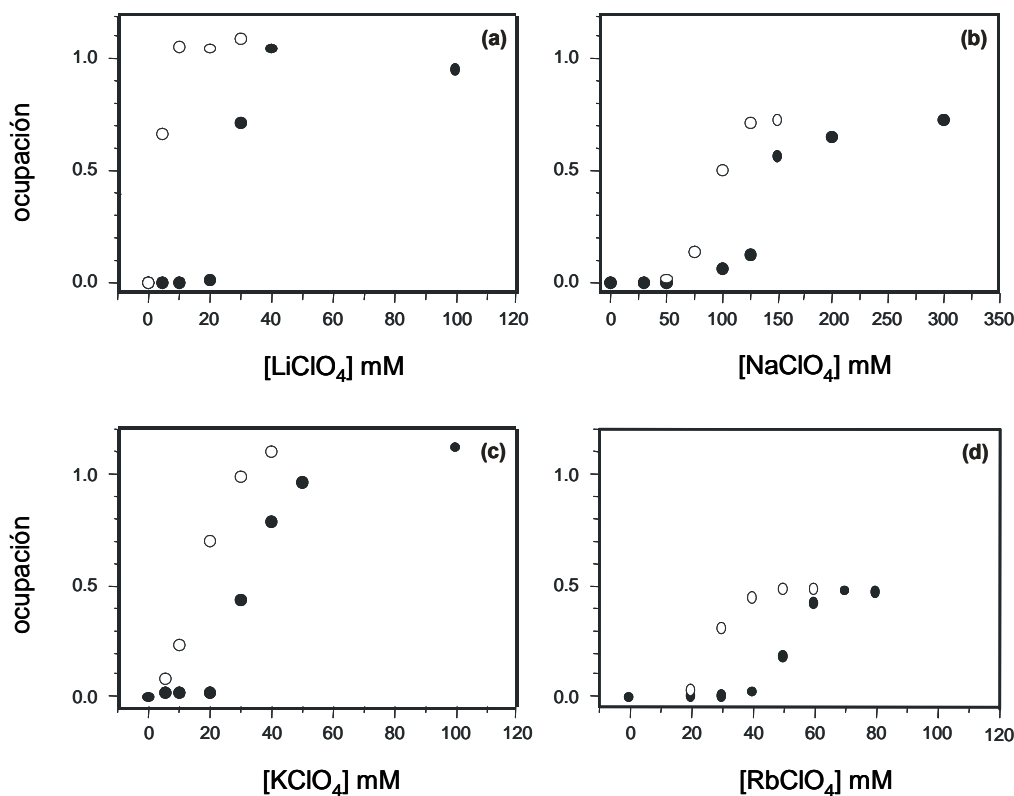
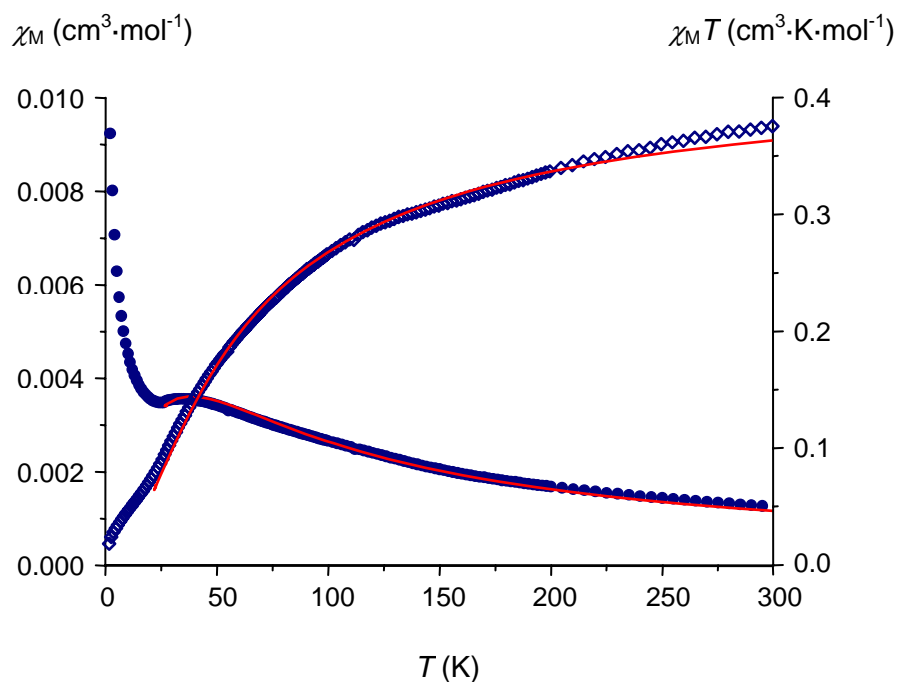


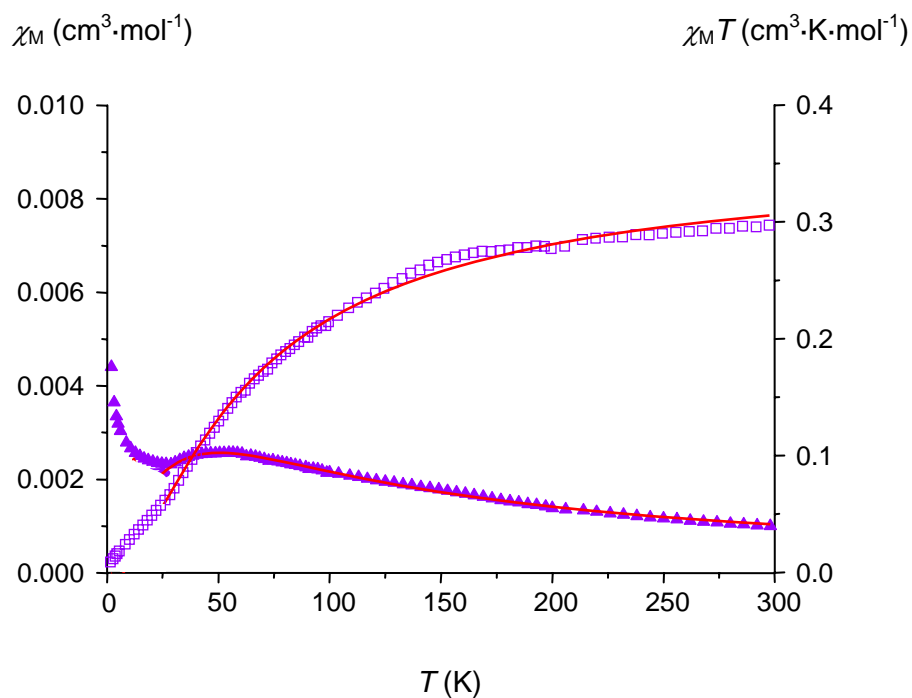
Figura 4.3.10. Isotermas de adsorción de $MClO_4$ ($M=Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$) a 298 K para la especie **17_R**: (a) $LiClO_4$, (b) $NaClO_4$, (c) $KClO_4$, (d) $RbClO_4$. Las esferas vacías representan el proceso de desorción. Debe destacarse que, en el caso de $RbClO_4$, sólo se alcanza una ocupación parcial de los huecos de la estructura lo que puede justificarse teniendo en cuenta el mayor volumen del catión Rb^+ .

4.3.2.4. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de **17_R** y **17_c@NH₄ClO₄** están de acuerdo con la naturaleza polimérica de estos compuestos. La dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética para **17_R** y **17_c@NH₄ClO₄** muestra un máximo alrededor de 40 y 50 K, respectivamente, que es característico de un fuerte intercambio antiferromagnético entre los centros de Cu^{2+} (Figura 4.3.11). Este hecho también se pone de manifiesto en el decrecimiento progresivo del producto $\chi_M T$ a medida que disminuye la temperatura (Figura 4.3.11).



(a)



(b)

Figura 4.3.11. Curvas de χ_M y $\chi_M T$ vs T para el compuesto (a) **17_R** (\bullet (χ_M), \diamond ($\chi_M T$)) y (b) **17_C@NH₄ClO₄** (\blacktriangle (χ_M), \square ($\chi_M T$)) (b), en el rango de temperatura de 2-300 K y a un campo magnético externo de 10 kG. Las líneas rojas representan los valores teóricos de χ_M y $\chi_M T$ calculados con la ecuación 4.2.2.

En el rango de 25-300 K, el comportamiento térmico de la susceptibilidad magnética de ambas especies puede describirse según un modelo de tipo Heisenberg laminar cuadrado (véase apartado 4.2.2.4). La ecuación 4.2.2 es adecuada para describir la dependencia a alta temperatura de la susceptibilidad magnética de **17_R** y **17_C@NH₄ClO₄** porque, aunque estos complejos son tridimensionales, esta ecuación tiene en cuenta la conectividad adecuada de cada centro de Cu²⁺.

Los valores de *g* y *J* obtenidos del ajuste de los datos magnéticos a la ecuación 4.2.2 se muestran en la tabla 4.3.2. Como se puede observar, dichos parámetros son similares entre sí lo que confirma la naturaleza análoga de ambos compuestos. Además, tanto en **17_R** como en **17_C@NH₄ClO₄**, vuelve a demostrarse que las interacciones magnéticas se transmiten eficazmente a través de los puentes 2-pymo.

Tabla 4.3.2. Valores de *g* y *J* (cm⁻¹) obtenidos al ajustar los datos magnéticos de **17_R** y **17_C@NH₄ClO₄** a la ecuación 4.2.2.

	17_R	17_C@NH₄ClO₄
<i>g</i>	2.122(3)	1.985(4)
<i>J</i> (cm⁻¹)	-31.50(22)	-36.21(20)

4.3.3. Compuestos de coordinación mineralomiméticos de filosilicatos y zeolitas. Reconocimiento de pares iónicos en disolución.^{33b,d, viii}

Una vez estudiados los compuestos anteriores, se llevó a cabo un análisis más detallado de la selectividad de la especie **17_R** en procesos de adsorción sólido-líquido de pares iónicos, así como un estudio en profundidad de la naturaleza estructural de dicho complejo y de los aductos resultantes.

La estructura de **17_R** se resolvió mediante métodos *ab initio* de DRXP. Estos estudios revelaron que **17_R** consiste en una fase trigonal con estructura tipo sodalita distorsionada. Además, la deshidratación de **17_R** conlleva una transición de fase similar a la que sufre dicha especie cuando se agita en presencia de disoluciones de determinadas sales MB (M=NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ y Rb⁺; B=ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻). Por tanto, el calentamiento de la fase trigonal hidratada **17_R** por encima de 60-70°C permite aislar una fase cúbica microcristalina con estructura tipo sodalita no distorsionada del tipo [Cu(2-pymo)₂]_n (**17_C**).^{33b}

Por otra parte, la capacidad de **17_R** de encapsular reversiblemente moléculas huésped en sus cavidades se extiende a un mayor número de pares iónicos con aniones NO₃⁻ (*D*_{3h}) cuando la polaridad del disolvente se reduce ligeramente (mezclas de MeOH/H₂O o EtOH/H₂O). En estos casos, se obtiene también una fase cúbica con estructura tipo sodalita del tipo [Cu(2-pymo)₂]_n·(MNO₃)_{n/3}·mH₂O (m~0.5n-2n) (**17_C@MNO₃**) (M=NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺, Er³⁺). Además, en el caso de nitratos de cationes voluminosos, tienen lugar una serie de transiciones de fase mucho más llamativas. Los estudios de DRXP muestran que existe un primer proceso de adsorción controlado cinéticamente por el que se obtiene la fase cúbica, seguido de la incorporación de n/6 moles de MNO₃ adicionales, que da lugar a una nueva serie isomorfa rómbica del tipo [Cu(2-pymo)₂]_n·(MNO₃)_{n/2}·0.5nMeOH/EtOH·mH₂O (m~0.25n-1n) (**17_O@MNO₃**) (M=Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺, Er³⁺).^{33b}

^{viii} Véanse los artículos originales en los Anexos V y VI.

Las transiciones de fase que se han mencionado anteriormente son reversibles puesto que la fase trigonal original puede regenerarse en todos los casos (véase apartado 4.3.3.4). Si los sistemas **17_O@KNO₃** ó **17_O@RbNO₃** se ponen a reflujo en MeOH en presencia del 18-éter[6]corona, se obtiene una fase rómbica vacía [Cu(2-pymo)₂]_n·2.2nH₂O (**17_O**), que puede transformarse en la fase **17_R** original al suspenderla en agua durante unas horas.

Asimismo, con el fin de estudiar el efecto de la funcionalización del anillo pymo, se hicieron reaccionar sales de Cu²⁺ con el ligando 4-Hpymo en agua/amoniaco. Esta reacción conduce a la formación tanto de una especie monomérica [Cu(4-pymo)(NH₃)₂(H₂O)₂] (**18·NH₃**) como de un compuesto polimérico [Cu(4-pymo)₂·mH₂O]_n (m~0-4) (**18_C**),^{33d} isomorfo de las fases cúbicas del ligando 2-pymo. La formación exclusiva de **18_C** es posible si se lleva a cabo la misma reacción pero empleando como base trietilamina. Debe destacarse que las características estructurales de los compuestos **17_R** y **18_C** son independientes de la posición del átomo de oxígeno en el anillo pirimidínico, pero la forma, el tamaño, la hidrofiliidad y la afinidad de las cavidades por pares iónicos son claramente diferentes en ambos complejos. Por otra parte, el tratamiento térmico de **18_C** a 140°C en aire o la exposición del mismo a MeOH seco da lugar a la formación de una fase cúbica anhidra [Cu(4-pymo)₂]_n (**18_{C'}**), que posee unas características estructurales similares a **18_C**. Este proceso es reversible puesto que la rehidratación de **18_{C'}** conduce de nuevo a la obtención de **18_C**. Asimismo, el calentamiento de **18·NH₃** a 110°C en aire genera una fase amorfa del tipo [Cu(4-pymo)₂]_x (**18_{a'}**), que muestra el mismo análisis químico y propiedades espectroscópicas que la especie deshidratada **18_{C'}**.

4.3.3.1. Estructuras cristalinas

Los compuestos microcristalinos **17_R** y **17_{C'}** fueron caracterizados mediante métodos *ab initio* de DRXP. Por otra parte, en el caso de **17_C@LiNO₃**, **17_C@NH₄NO₃**, **17_O@RbNO₃**, **18·NH₃** y **18_C**, se obtuvieron cristales adecuados para ser estudiados por difracción de RX en monocristal. Una

selección de los parámetros cristalinos, así como de las distancias y ángulos de enlace de estos compuestos, se presentan en las Tablas 4.3.3, 4.3.4 y 4.3.5. Los diagramas de DRXP se muestran en la figura 4.3.12.

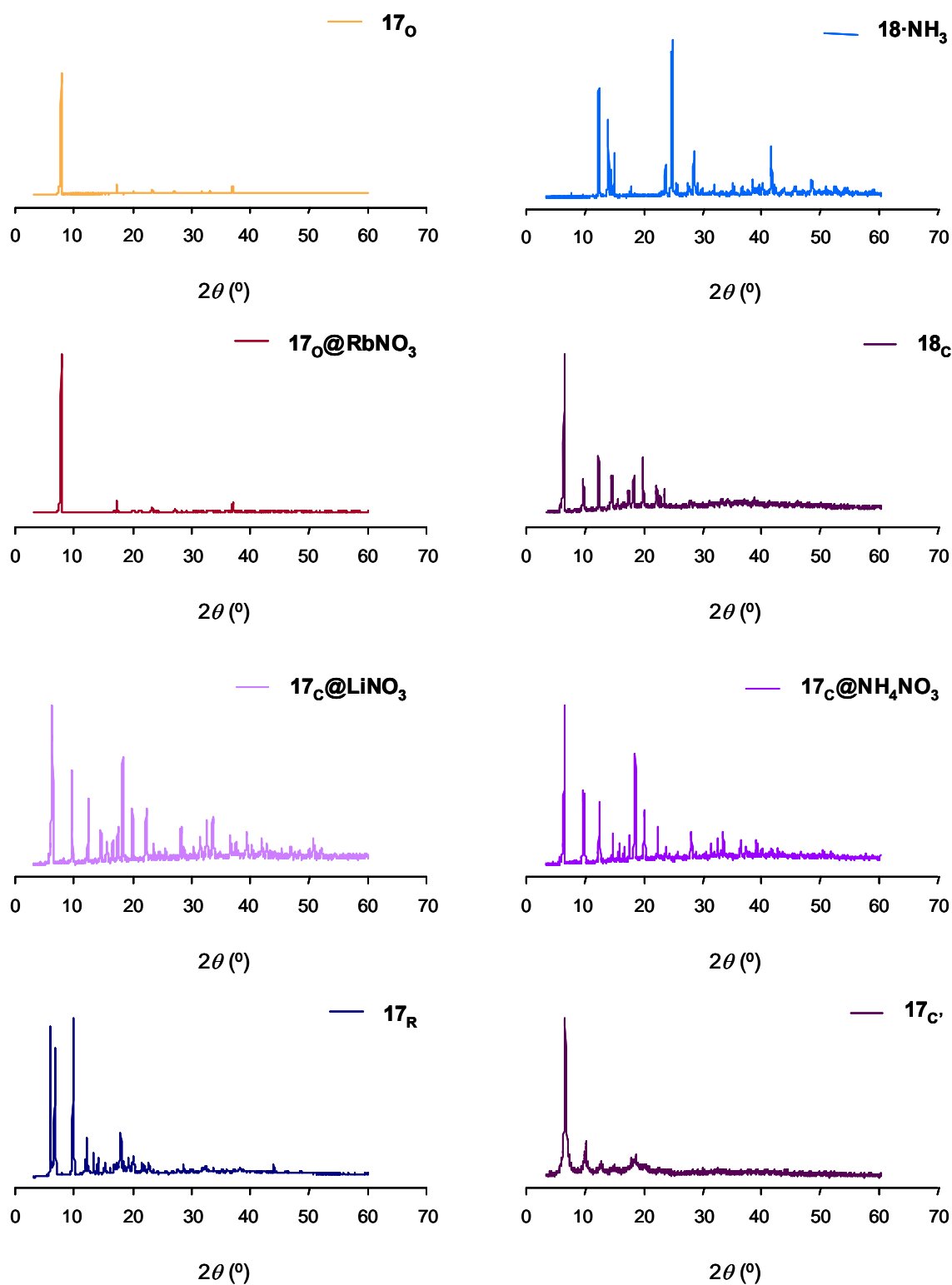


Figura 4.3.12. Diagramas de DRXP de **17_R**, **17_c'**, **17_c@LiNO₃**, **17_c@NH₄NO₃**, **17_o@RbNO₃**, **17_o**, **18-NH₃** y **18_c**. El compuesto **17_c'** se obtuvo al calentar **17_R** a 100°C durante 1 hora en aire.

Tabla 4.3.3. Datos cristalográficos de DRX en monocristal de los compuestos **17_c@LiNO₃**, **17_c@NH₄NO₃**, **17_o@RbNO₃**, **18·NH₃** y **18_c**.

Compuesto	17_c@LiNO₃	17_c@NH₄NO₃	17_o@RbNO₃	18·NH₃	18_c
Fórmula	CuLi _{0.33} C ₈ H _{8.67} N _{4.33} O _{4.33}	CuC ₈ H _{8.67} N _{4.67} O _{3.67}	CuRb _{0.5} C _{8.5} H ₉ N _{4.5} O _{4.5}	CuC ₈ H ₁₆ N ₆ O ₄	CuC ₈ H ₁₄ N ₄ O ₈
M _r	300.7	292.4	352.5	323.8	325.8
Sistema cristalino	cúbico	cúbico	rómbico	monoclínico	cúbico
Grupo espacial	Pn-3m	Pn-3m	Pna2 ₁	P2 ₁ /c	Pn-3m
a [Å]	15.65(5)	15.67(5)	18.78(2)	7.189(1)	15.7540(4)
b [Å]	15.65(5)	15.67(5)	11.02(1)	13.833(2)	15.7540(4)
c [Å]	15.65(4)	15.67(4)	11.45(1)	6.954(1)	15.7540(4)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	116.225(9)	90
γ [°]	90	90	90	90	90
V [Å ³]	3831.2(2)	3847.9(2)	2370.0(2)	620.4(1)	3910.0(2)
Z(Cu)	12	12	8	2	12
ρ _{calcd} [mg/m ⁻³]	1.60	1.55	2.03	1.73	1.66
μ (Mo-K _α) [mm ⁻¹]	1.73	1.72	3.91	1.78	1.71
T (K)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
Tamaño del cristal [mm]	0.15×0.15×0.15	0.10×0.10×0.10	0.20×0.15×0.10	0.25×0.20×0.15	0.15×0.15×0.15
2θ _{max} [°]	57	58	56	65	56
Reflns. medidas	23395	5314	12542	2894	5524
Reflns. únicas	925	865	4776	2243	888
Reflns. obs	738	256	3840	1840	225
Parámetros ref.	57	58	343	120	44
R ₁ ^[a]	0.063	0.081	0.063	0.029	0.249
wR ² ^[b]	0.18	0.23	0.178	0.072	0.612
Goodness of fit	1.117	0.967	1.077	1.072	1.833
Residuos [eÅ ⁻³]	1.133/-0.177	0.063/-0.005	3.306/-1.881	0.417/-0.265	1.093/-0.579

$$^{[a]}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad ^{[b]}wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}$$

Tabla 4.3.4. Datos cristalográficos de DRXP de los compuestos **17_R** y **17_C**.

Compuesto	17_R	17_C ^[d]
Fórmula	CuC ₈ H ₈ N ₄ O ₃	CuC ₈ H ₆ N ₄ O ₂
M _r	271.72	253.71
Sistema cristalino	trigonal	cúbico
Grupo espacial	R-3m	Pn-3m
a [Å]	23.040(2)	15.07
b [Å]	23.040(2)	15.07
c [Å]	25.140(2)	15.07
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	120	90
V [Å ³]	11557.4(2)	3422.5
Z	36	12
ρ _{calcd} [mg/m ⁻³]	1.405	
μ (Cu-K _α) [cm ⁻¹]	23.4	
T (K)	298(2)	298(2)
2θ _{intervalo} [°]	7-70	7-70
N _{datos}	3150	
N _{obs}	466	
R _p ^[a] , R _{wp} ^[b]	0.043, 0.057	
R _B ^[c]	0.022	
χ ² ^[d]	2.23	

^[a] $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i y_{i,o}$. ^[b] $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$. ^[c] $R_B = \sum_n |I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum_n I_{n,o}$. ^[d] $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{obs} - N_{par})$. $y_{i,o}$ y $y_{i,c}$ son las intensidades observadas y calculadas en el punto i del perfil, respectivamente; $I_{n,o}$ y $I_{n,c}$ son las intensidades observadas y calculadas para la reflexión de Bragg n ; N_{datos} es el número de puntos observados; N_{obs} es el número de puntos de picos teóricos en el rango considerado y N_{par} es el número de puntos de los parámetros refinados. Las pesadas estadísticas (w) se han tomado como $1/y_{i,o}$.

^[d] De la especie **17_C** sólo se determinaron los parámetros de la celdilla unidad.

Tabla 4.3.5. Selección de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los compuestos **17_R**, **17_C**, **17_C@LiNO₃**, **17_C@NH₄NO₃**, **17_O@RbNO₃**, **18·NH₃** y **18_C**.

Distancias de enlace (Å)							
	17_R ^[b]	17_C	17_C@LiNO₃	17_C@NH₄NO₃	17_O@RbNO₃	18·NH₃	18_C
Cu...Cu ^[a]	5.34(17)-5.65(13)	5.34 ^[g]	5.5322(2)	5.5403(2)	5.4696(16), 5.5542(16), 5.7191(16), 5.7349(16)		5.57
Cu-N	1.988(12) ^[c] , 1.894(1) ^[d]	1.984(3)	1.972(8)	1.999(8) ^[i]	1.993(8) ^[j]	2.020(1)	1.97(2)
Cu-O_w						2.511(1)	2.76(3)
Cu-N_{NH3}						2.018(1)	
N_{NH3}-O₄						2.952(2) ^[p] , 2.963(2) ^[q]	
O_w-O₄						2.776(2)	
Li-O_w			1.901(11) ^[h]				
Rb-O_w					2.980(8)		
Rb-O₂					2.830(6) ^[k]		
Rb-O_{NO3}					3.101(8) ^[l] , 3.434(7) ^[m]		
Ángulos de enlace (°)							
N-Cu-N	73.7(11)-96.6(53) ^[e] , 97.2(16) ^[f]	89.6(2), 91.6(2)	89.4(5), 91.5(5)	90.0(3) ^[n] , 90.1(3) ^[o]		180	94.9(9)
N-Cu-O_w						86.17(5), 93.83(5)	
N-Cu-N_{NH3}						89.52(5), 90.48(5)	
N_{NH3}-Cu-O_w						85.06(6), 94.94(6)	

^[a] Separaciones metal-metal.

^[b] Los ligandos 2-pymo se trataron como cuerpos rígidos (C-C y C-N=1.40 Å, C-O=1.25 Å; C-H=0.95 Å; ángulos del anillo=120°).

^[c] Valor promedio Cu₁-N; ^[d] valor promedio Cu₂-N.

^[e] N-Cu₁-N; ^[f] N-Cu₂-N.

^[g] Los átomos de Cu están en posiciones especiales impuestas por simetría. Como consecuencia, el valor de la distancia intermetálica no tiene estadístico.

^[h] Valor promedio.

^[i] Valor promedio Cu₁-N; ^[j] valor promedio Cu₂-N.

^[k] Valor promedio Rb-O₂.

^[l] Valor promedio Rb-O_{NO3} del anión nitrato coordinado de forma bidentada; ^[m] Rb-O_{NO3} del anión nitrato coordinado de modo monodentado.

^[n] N-Cu₁-N; ^[o] N-Cu₂-N.

^[p] -x, y-1/2, -z+3/2; ^[q] x+1, -y+1/2, z+1/2.

Sistema $\text{Cu}^{2+}/2\text{-pymo}$

Estructura del compuesto $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17_R**). La estructura cristalina de **17_R** se resolvió mediante métodos *ab initio* de DRXP. Estos estudios pusieron de manifiesto que se trata de una fase trigonal con una estructura sodalita ligeramente distorsionada. Este compuesto cristaliza en el grupo espacial R-3m de menor simetría que el grupo Pn-3m, en el que cristalizan las fases cúbicas de tipo **17_C@MB**. El esqueleto estructural de **17_R** consiste en una red tridimensional flexible del tipo $[\text{Cu}(N^1, N^3\text{-2-pymo})_2]_n$ con moléculas de agua ocluidas en las cavidades.

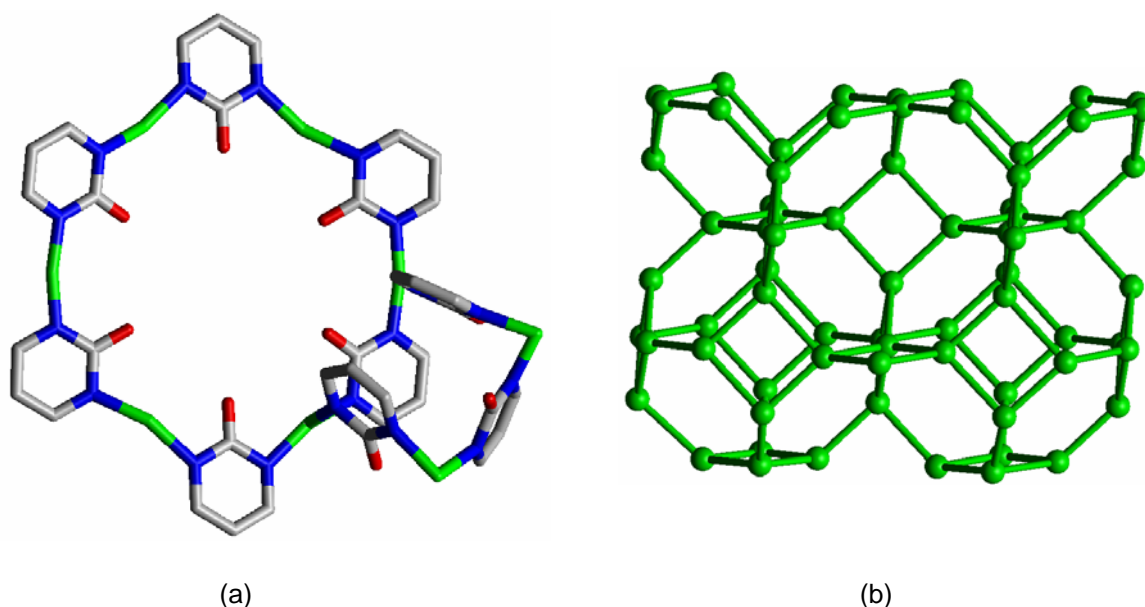


Figura 4.3.13. (a) Ventana hexagonal irregular $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_6]$ y caja tetranuclear del compuesto **17_R**. (b) Esqueleto tridimensional tipo sodalita distorsionada de **17_R**. Este esqueleto estructural se ha dibujado empleando las coordenadas de los átomos de Cu de la estructura cristalina.

Al igual que en **17_C@NH₄ClO₄**, dicho esqueleto estructural está generado por iones Cu^{2+} con una geometría plano-cuadrada distorsionada que se coordinan a cuatro átomos de nitrógeno de cuatro anillos pirimidínicos distintos que actúan de puente entre dos centros metálicos adyacentes ($\text{Cu-N}=1.988(12)\text{-}1.894(1)\text{ \AA}$). En este caso, la unidad asimétrica está formada por dos cationes Cu^{2+} y tres ligandos 2-pymo cristalográficamente independientes (dos de los cuales están contenidos en planos de simetría). Al igual que en

17_C@NH₄ClO₄, se generan cajas tetra- y hexanucleares análogas a calix[n]arenos (n=4, 6), así como ventanas hexanucleares planas (Figura 4.3.13 (a)), que, en este caso, se caracterizan porque no son regulares (Cu...Cu=5.34-5.65 Å). Como consecuencia de lo anterior, se genera una red tridimensional tipo sodalita distorsionada (Figura 4.3.13 (b)). Esta red no es rígida y puede actuar como receptora de pequeños sistemas iónicos y moléculas huésped (véase apartado 4.3.3.4).

Estructura del compuesto [Cu(2-pymo)₂]_n (17_C). Esta especie microcristalina de color azul oscuro se obtuvo al deshidratar **17_R** calentando por encima de 60-70°C. De esta forma, se aisló una fase cúbica vacía **17_C**, cuyo esqueleto estructural es similar a las fases cúbicas **17_C@MB** que albergan pares iónicos en sus cavidades. Debido a esta similitud, sólo se determinaron los parámetros de la celdilla unidad de esta fase cúbica anhidra. Debe destacarse que el proceso de deshidratación de **17_R** para dar lugar a **17_C**, conlleva una contracción del volumen de la celdilla unidad ($\Delta V_m = -35 \text{ \AA}^3$) debida a la pérdida de las moléculas de agua alojadas en los huecos hexagonales. Además, este hecho se ve reflejado en las distancias Cu...Cu de las ventanas hexagonales (Cu...Cu=5.34 Å), que son menores que las observadas para las fases cúbicas del tipo **17_C@MB** (Cu...Cu=5.54 Å).

Estructura de los compuestos [Cu(2-pymo)₂]_n·(LiNO₃)_{n/3}·4/3nH₂O y [Cu(2-pymo)₂]_n·(NH₄NO₃)_{n/3}·2/3nH₂O (17_C@LiNO₃ y 17_C@NH₄NO₃). Ambos complejos poseen una estructura cúbica tipo sodalita no distorsionada similar a la descrita para el compuesto **17_C@NH₄ClO₄**, sintetizado previamente por nuestro grupo de investigación^{24g} y descrito en el apartado 4.3.2. Los estudios de difracción de RX en monocristal revelaron la presencia de moléculas de agua y pares iónicos LiNO₃ o NH₄NO₃ ocluidos en los huecos hexagonales regulares (Cu...Cu=5.54 Å) (Figura 4.3.14).

En el caso de **17_C@LiNO₃**, cada catión Li⁺ se encuentra coordinado a cuatro moléculas de agua (Figura 4.3.14 (a)). Este resultado está de acuerdo con nuestra hipótesis de que los cationes alcalinos Li⁺ y Na⁺ deben difundir hidratados a través de los canales hexagonales, mientras que los cationes más

voluminosos K^+ y Rb^+ , que poseen energías de hidratación menores que los anteriores, deben difundir no hidratados (véase apartado 4.3.2.3).^{24g} Asimismo, el compuesto $17_c@NH_4NO_3$ posee un catión amonio, dos moléculas de agua y un anión nitrato ocluidos en las cavidades hexagonales (Figura 4.3.14 (b)).

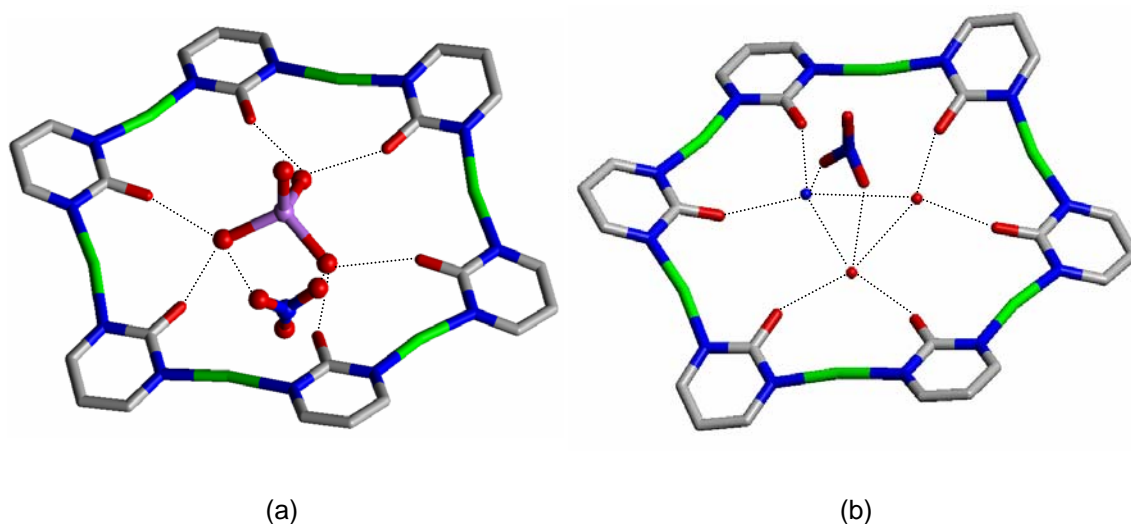


Figura 4.3.14. Ventanas hexagonales $[Cu(2-pymo)]_6$ de los compuestos $17_c@LiNO_3$ (a) y $17_c@NH_4NO_3$ (b). En la figura, se pueden observar los enlaces de hidrógeno que se establecen entre los centros receptores y los huéspedes (Litio).

Por otra parte, deben destacarse los enlaces de hidrógeno que se establecen entre los huéspedes y el receptor. En $17_c@LiNO_3$, los iones $[Li(H_2O)_4]^+$ actúan como donadores de enlaces de hidrógeno, mientras que los oxígenos de los aniones nitrato y los oxígenos exocíclicos de los anillos pirimidínicos actúan como receptores (Figura 4.3.14 (a)). De la misma forma, en $17_c@NH_4NO_3$ se establecen este tipo de interacciones entre las moléculas de agua y el catión amonio alojados en las ventanas hexagonales y los oxígenos exocíclicos de los ligandos 2-pymo (Figura 4.3.14 (b)).

Además, en ambos casos, cada anión nitrato sólo establece enlaces de hidrógeno a través de dos de sus oxígenos, mientras que en la especie $17_c@NH_4ClO_4$, los aniones perclorato interaccionan por enlaces de hidrógeno a través de tres de sus oxígenos. Este hecho justifica la mayor afinidad de 17_R por pares iónicos que contengan aniones perclorato en disolución acuosa (véase apartado 4.3.3.4).

Estructura del compuesto $[Cu(2-pymo)_2]_n \cdot (RbNO_3)_{n/2} \cdot n/2 MeOH \cdot n/2 H_2O$ ($17_o@RbNO_3$). Un estudio de RX convencional llevado a cabo sobre $17_o@RbNO_3$ puso de manifiesto que se trata de un material laminar rómbico con una estructura relacionada con la de aluminosilicatos laminares del tipo moscovita (Figura 4.3.15). De hecho, dicho compuesto cristaliza en el grupo espacial $Pna2_1$ y está constituido por láminas reticulares $[Cu(2-pymo)_2]_n$ con pares iónicos $RbNO_3$ interlaminares (Figura 4.3.16).

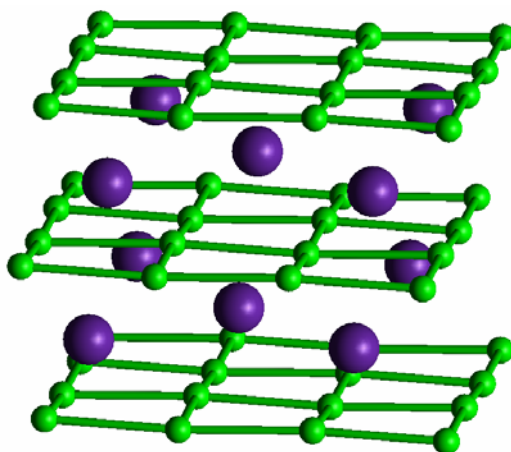


Figura 4.3.15. Esqueleto bidimensional tipo moscovita de $17_o@RbNO_3$. Este esqueleto estructural se ha dibujado empleando las coordenadas de los átomos de Cu y de Rb de la estructura cristalina (**Rubidio**).

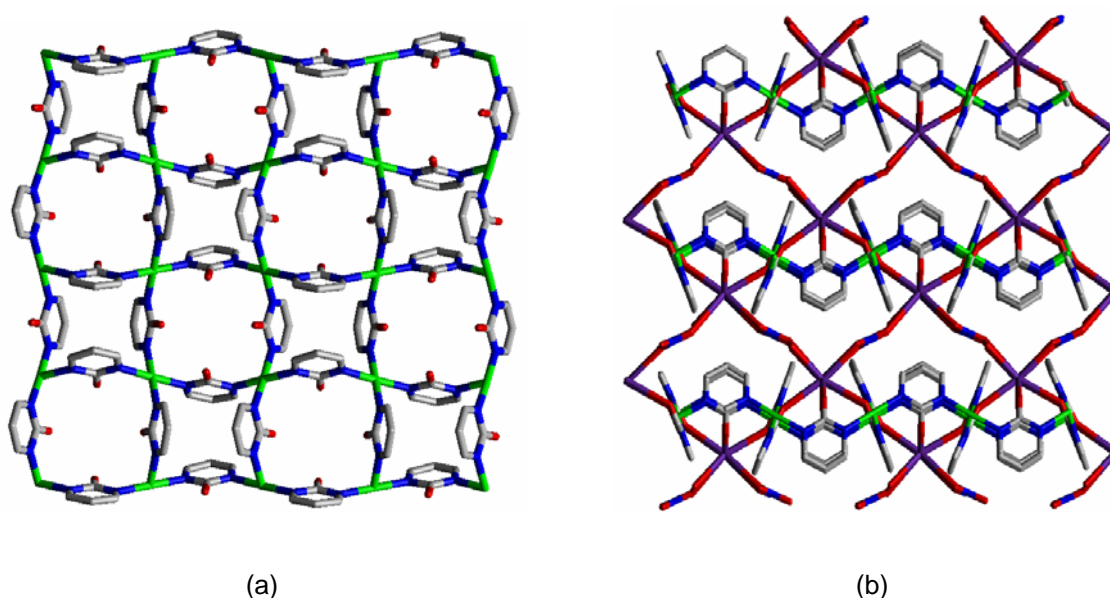


Figura 4.3.16. (a) Lámina bidimensional neutra $[Cu(2-pymo)_2]_n$. (b) Empaquetamiento de la estructura del compuesto $17_o@RbNO_3$. En ella, se pueden observar los pares iónicos $RbNO_3$ interlaminares.

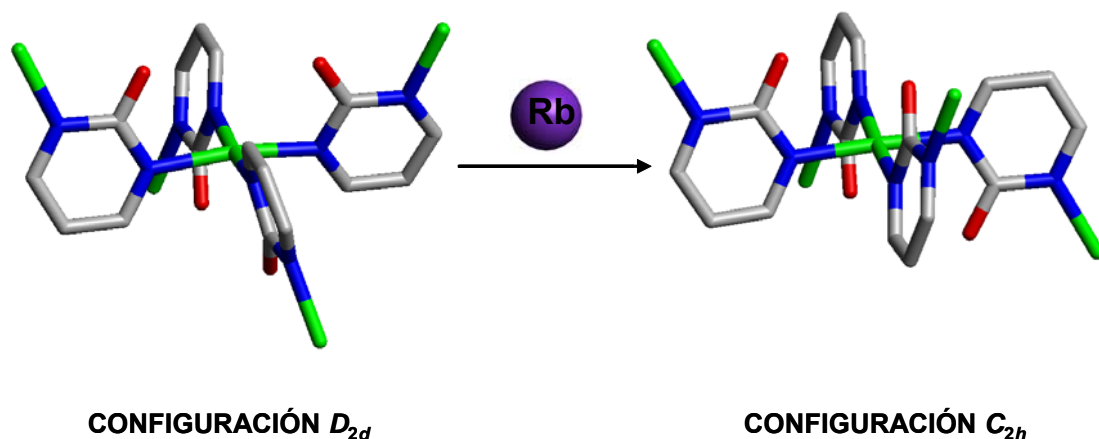


Figura 4.3.17. Orientación de los ligandos en las unidades $\text{Cu}(2\text{-pymo})_4$. Se observa la reorientación de los mismos al producirse el cambio desde la fase cúbica ($17_{\text{c}}@_{\text{MB}}$) a la rómbica ($17_{\text{o}}@_{\text{MB}}$).

En este compuesto, al igual que en 17_{R} , 17_{C} y $17_{\text{c}}@_{\text{MB}}$, los ligandos 2-pymo presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado ($\text{Cu-N}=1.999(8)$ - $1.993(8)$ Å) y actúan de puente entre dos centros de Cu^{2+} adyacentes. Sin embargo, la orientación de dichos ligandos en las unidades $\text{Cu}(2\text{-pymo})_4$ varía con respecto a la hallada en los complejos mencionados anteriormente. En aquellos compuestos con estructura tipo sodalita, los ligandos 2-pymo se disponen en una orientación D_{2d} , mientras que en la especie $17_{\text{o}}@_{\text{RbNO}_3}$ se produce una reorientación de dichos ligandos que da lugar a una configuración C_{2h} alrededor del centro metálico (Figura 4.3.17).

Asimismo, debe destacarse que los cationes Rb^+ interlaminares están coordinados a los oxígenos exocíclicos de cuatro ligandos pirimidínicos, que forman un motivo estructural análogo a un metalocalix[4]areno en conformación tipo cono (Figura 4.3.18). La forma en la que se encuentran coordinados los iones Rb^+ a los oxígenos exocíclicos de los ligandos 2-pymo es similar a la hallada en un complejo de Gd^{3+} publicado por nuestro grupo de investigación (véase figura 4.1.5).^{26h} Además, cada uno de los cationes Rb^+ se encuentra también coordinado a una molécula de agua, así como a dos aniones nitrato, uno de los cuales actúa de forma monodentada y el otro lo hace de un modo bidentado. Ambos aniones nitrato actúan de puente entre dos cationes Rb^+ interlaminares adyacentes. Otra característica relevante de $17_{\text{o}}@_{\text{RbNO}_3}$ es el

reconocimiento de metanol por parte de la cavidad superior de los metallocalix[4]arenos en conformación tipo cono que se generan en dicha estructura (Figura 4.3.18).

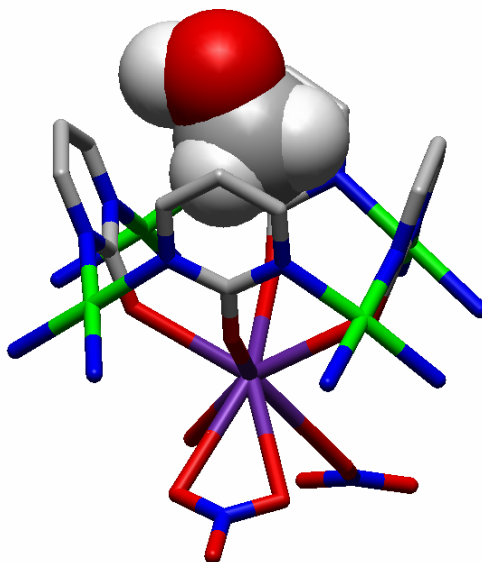


Figura 4.3.18. Motivos estructurales tipo metallocalix[4]areno en conformación tipo cono. El catión Rb^+ está coordinado a los oxígenos exocíclicos de cuatro ligandos 2-pymo diferentes, a una molécula de agua y a dos aniones nitrato, uno de los cuales actúa de un modo monodentado y el otro, de un modo bidentado. Asimismo, se observa el reconocimiento de MeOH en la cavidad superior.

Sistema $\text{Cu}^{2+}/4\text{-pymo}$

Estructura del compuesto $[\text{Cu}(4\text{-pymo})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\mathbf{18}\cdot\text{NH}_3$). Se trata de un complejo mononuclear en el que el átomo de Cu^{2+} está situado en un centro de inversión (Figura 4.3.19 (a)). El ligando 4-pymo actúa en un modo N^1 -monodentado y la distancia de enlace Cu-N es de 2.020(1) Å. El poliedro de coordinación del Cu^{2+} es un octaedro con elongación Jahn-Teller, en el que las moléculas de agua se sitúan en las posiciones apicales (2.511(1) Å) y las moléculas de amoníaco ($\text{Cu}-\text{N}_{\text{NH}_3}=2.018(1)$ Å) y los ligandos 4-pymo ocupan las posiciones ecuatoriales. La configuración de todos los ligandos alrededor del centro metálico es *trans*. Esta estructura cristalina se estabiliza adicionalmente por una red extensa de enlaces de hidrógeno *intermoleculares*, que se establecen entre los oxígenos exocíclicos O_4 y las moléculas de agua y amoníaco de monómeros vecinos (Figura 4.3.19 (b)).

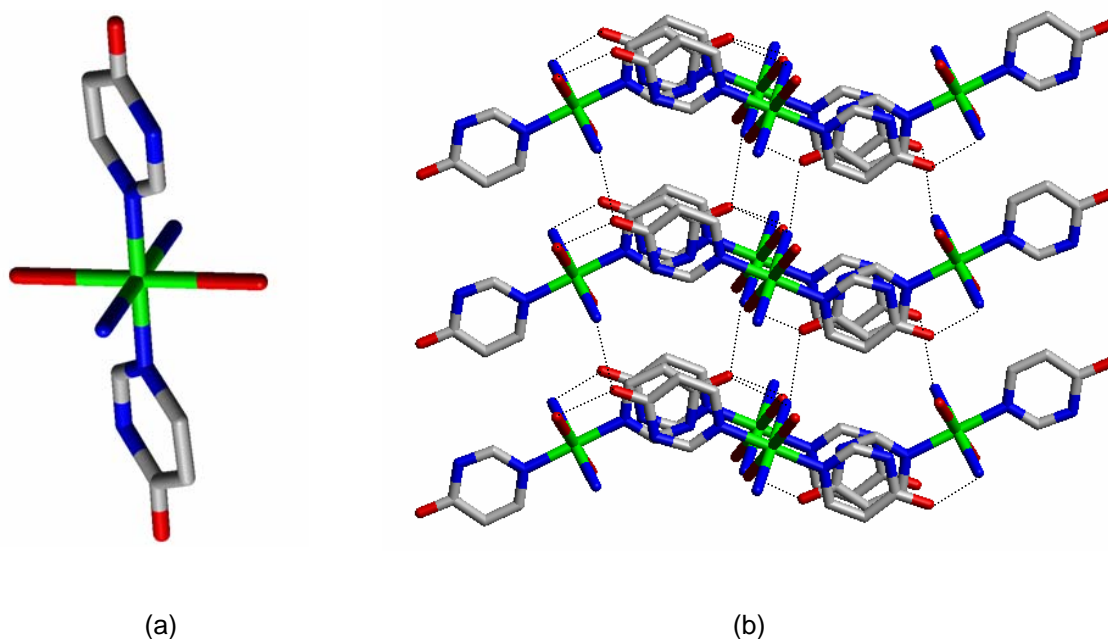


Figura 4.3.19. (a) Estructura cristalina de la especie mononuclear $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\mathbf{18}\cdot\text{NH}_3$). (b) Empaquetamiento de la estructura en la dirección $[0\ 0\ 1]$. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno establecidos.

Estructura del compuesto $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2\cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$ ($\mathbf{18c}$). Estudios de DRXP preliminares confirmaron que este complejo es isomorfo de las fases cúbicas aisladas previamente con el ligando 2-pymo ($\mathbf{17c}$ y $\mathbf{17c@MB}$). De hecho, los análisis por difracción de RX en monocristal confirmaron que $\mathbf{18c}$ posee una estructura tridimensional tipo sodalita análoga a $\mathbf{17c@MB}$ (Figura 4.3.20).

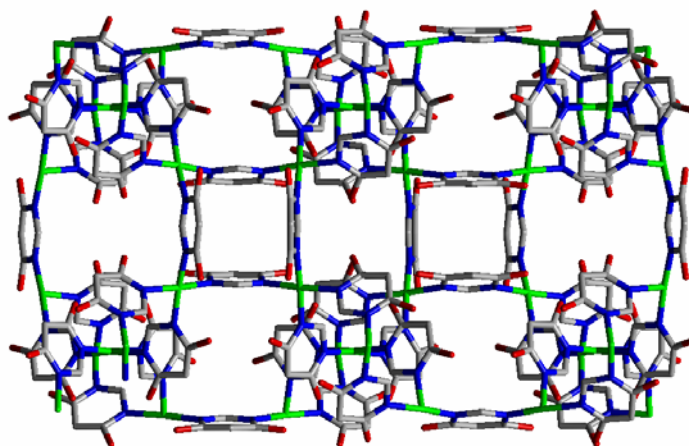


Figura 4.3.20. Empaquetamiento de la estructura $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2\cdot m(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\mathbf{18c}$). Las moléculas de agua no han sido incluidas.

El polímero **18c** se caracteriza por poseer una estructura sodalita no distorsionada *per se* en ausencia de moléculas huésped que estabilicen dicha estructura no distorsionada, como ocurría en el caso de **17c@MB**. Dicho compuesto aloja dos tipos de moléculas de agua en sus cavidades: **i)** por una parte, moléculas de agua coordinadas débilmente a los centros metálicos; y, **ii)** por otra parte, moléculas de agua enclatradas que interaccionan con las moléculas de agua “coordinadas” y con los oxígenos exocíclicos de los ligandos 4-pymo. Por tanto, cada centro metálico de Cu^{2+} puede describirse como un cromóforo CuN_4O con geometría piramidal cuadrada elongada con una molécula de agua débilmente coordinada en posición apical ($\text{Cu-O}_w=2.76(3)$ Å) y con el átomo de Cu desplazado con respecto al plano N_4 , como indica su parámetro térmico elevado (debe tenerse en cuenta que dicho desplazamiento fuera del plano provoca que la distancia Cu-O_w real sea, aproximadamente, de 2.5-2.6 Å) (Figura 4.3.21). Sin embargo, la elevada simetría del cristal no permite asignar una configuración inequívoca en torno al centro metálico. Como consecuencia de esto, debe suponerse que, cuando la molécula de agua se coordina a uno de los lados del plano basal CuN_4 , los dos oxígenos exocíclicos de los ligandos adyacentes deben localizarse en el lado opuesto. Por tanto, existe un desorden “condicionado”, que hace que los oxígenos exocíclicos de los anillos pirimidínicos se encuentren orientados aleatoriamente en el cristal. En otras palabras, se puede considerar que el proceso de autoasociación entre los iones Cu^{2+} y los ligandos 4-pymo no dirige la formación de una estructura rigurosamente ordenada.

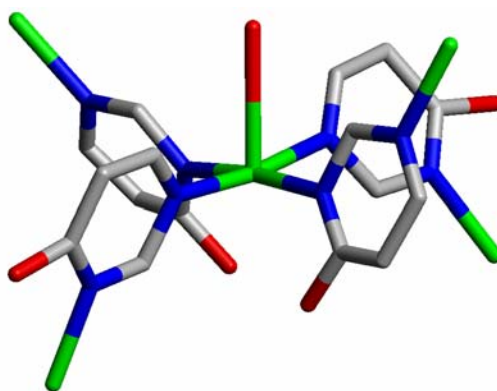


Figura 4.3.21. Unidad básica idealizada que genera la estructura tridimensional $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**18c**). La geometría del centro de Cu^{2+} es piramidal cuadrada.

Por otra parte, el esqueleto estructural $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$ al igual que en $\mathbf{17c@NH_4ClO_4}$, constituye el 80% del volumen total del cristal, mientras que el 20% restante es debido a los poros ocupados por moléculas de agua. Las cavidades de $\mathbf{18c}$ están definidas por ventanas hexagonales $[\text{Cu}(4\text{-pymo})]_6$ (Figura 4.3.22 (a)) con una apertura máxima de $\sim 4.8 \text{ \AA}$ si se tienen en cuenta los radios de van der Waals (Figura 4.3.22 (b)). De esta forma, se generan huecos con forma tetraédrica y un volumen aproximado de 300 \AA^3 . En principio, esta característica le conferiría a la especie $\mathbf{18c}$ evacuada propiedades receptoras (véase apartado 4.3.3.4).

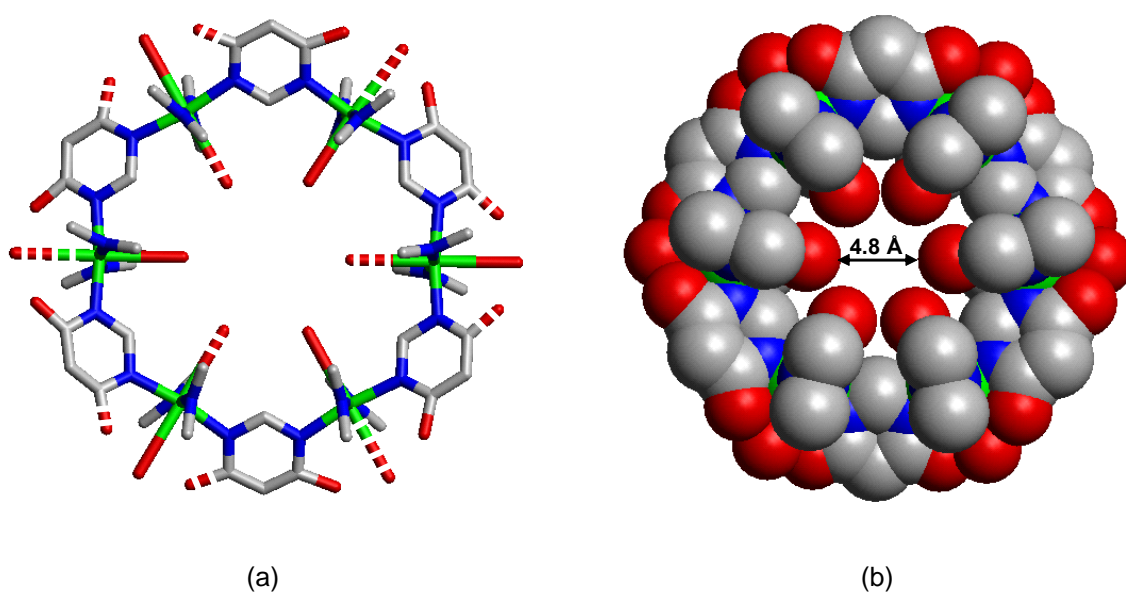


Figura 4.3.22. (a) Hexágono molecular $[\text{Cu}(4\text{-pymo})]_6$, que define las cavidades en $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\mathbf{18c}$). Las moléculas de agua y los oxígenos exocíclicos O_4 tienen factores de ocupación de 0.5 debido a la localización ambigua de los mismos en el grupo espacial altamente simétrico Pn-3m . (b) Representación de los poros hexagonales con esferas de van der Waals.

4.3.3.2. Propiedades espectroscópicas

Espectroscopía IR. El espectro IR de la especie cúbica evacuada $\mathbf{17c}$ es análogo al de la fase romboédrica $\mathbf{17R}$. La única diferencia significativa entre ambos espectros es la banda de absorción del agua, situada a 3400 cm^{-1} , que se encuentra ausente en el compuesto deshidratado $\mathbf{17c}$. Por otra parte, los

espectros IR de las especies $17_c@MNO_3$ son similares a los hallados para $17_c@MCIO_4$, $17_c@MBF_4$ y $17_c@MPF_6$. Debe destacarse que, en $17_c@MNO_3$, la banda de absorción debida a los aniones nitrato es muy estrecha y aparece situada a $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.3.23). Asimismo, en los espectros IR de los complejos que albergan sales del catión amonio ($17_c@NH_4B$), se observa que la banda situada a $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ es más ancha que para las especies que contienen sales de cationes alcalinos. El número de onda al que aparece $\nu(CO)$ ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$) en todos estos compuestos es típico de compuestos que presentan un modo de coordinación N^1, N^3 -exobidentado (Figura 4.3.23).

Los espectros IR de los complejos isomorfos rómbicos $17_o@MNO_3$ son similares entre sí. En ellos, debe destacarse la presencia de bandas en la región de $3065\text{-}2940\text{ cm}^{-1}$ debidas a los enlaces C-H pertenecientes a los metilos alifáticos de las moléculas de metanol. Al igual que ocurre en $17_c@MNO_3$, en $17_o@MNO_3$, la presencia de aniones nitrato se pone de manifiesto por la banda estrecha situada a $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.3.23). Igualmente, se observa un desplazamiento a mayor frecuencia de la banda $\nu(CO)$ ($\sim 1664\text{ cm}^{-1}$) con respecto a las fases cúbicas ($\sim 1630\text{ cm}^{-1}$). Esto puede justificarse teniendo en cuenta que la coordinación de los oxígenos exocíclicos a los átomos heterometálicos en $17_o@MNO_3$ produce una menor disminución de la densidad electrónica del enlace C=O que en el caso de las fases cúbicas en las que dichos átomos de oxígeno interaccionan por enlaces de hidrógeno con moléculas de agua. Por otra parte, el espectro IR de la especie rómbica vacía 17_o es similar al de los sistemas $17_o@MNO_3$. Sin embargo, como se esperaba, en este complejo no aparece la banda debida a la presencia de aniones nitrato.

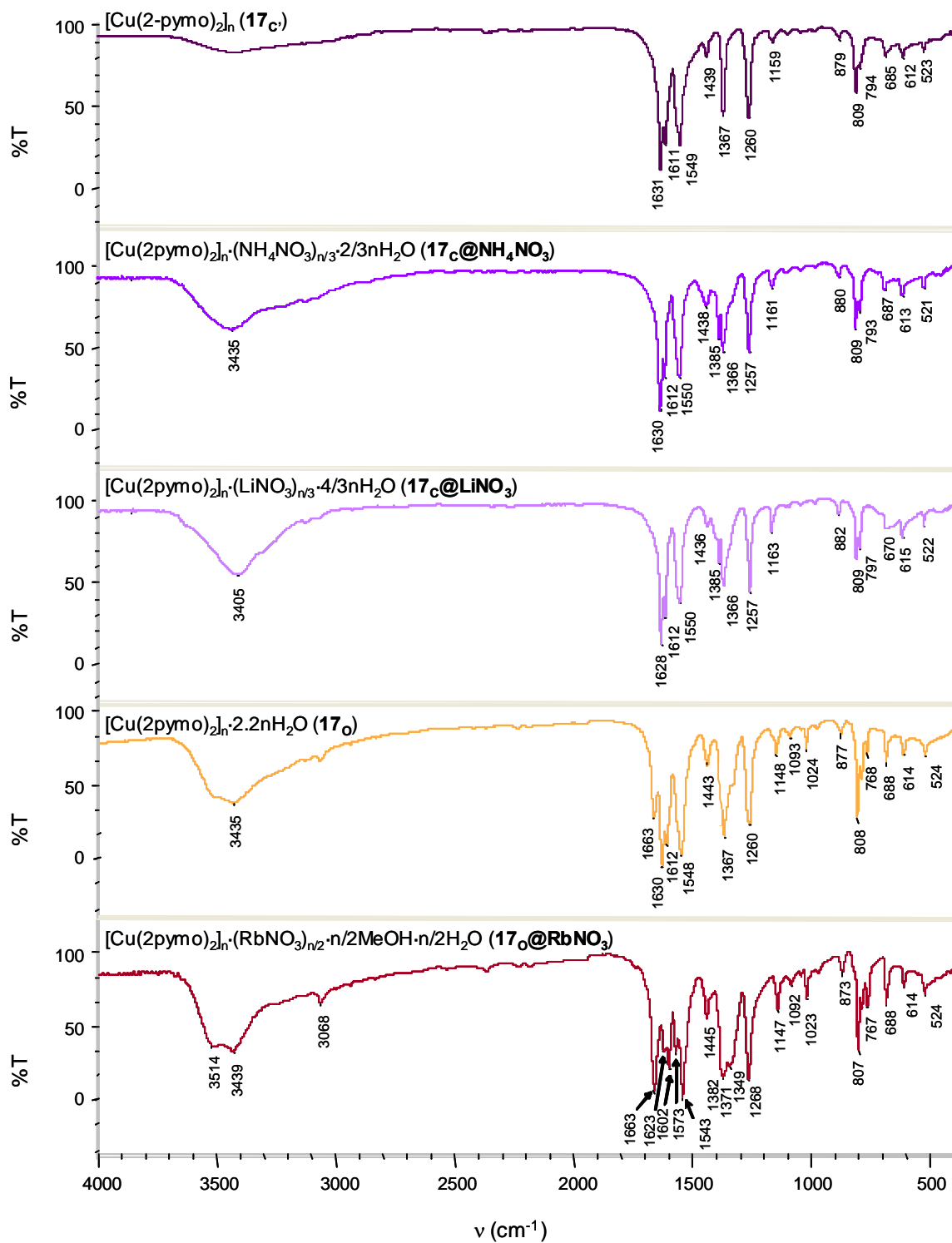


Figura 4.3.23. Espectros IR de los compuestos 17_c , $17_c @ \text{NH}_4\text{NO}_3$, $17_c @ \text{LiNO}_3$, 17_o y $17_o @ \text{RbNO}_3$.

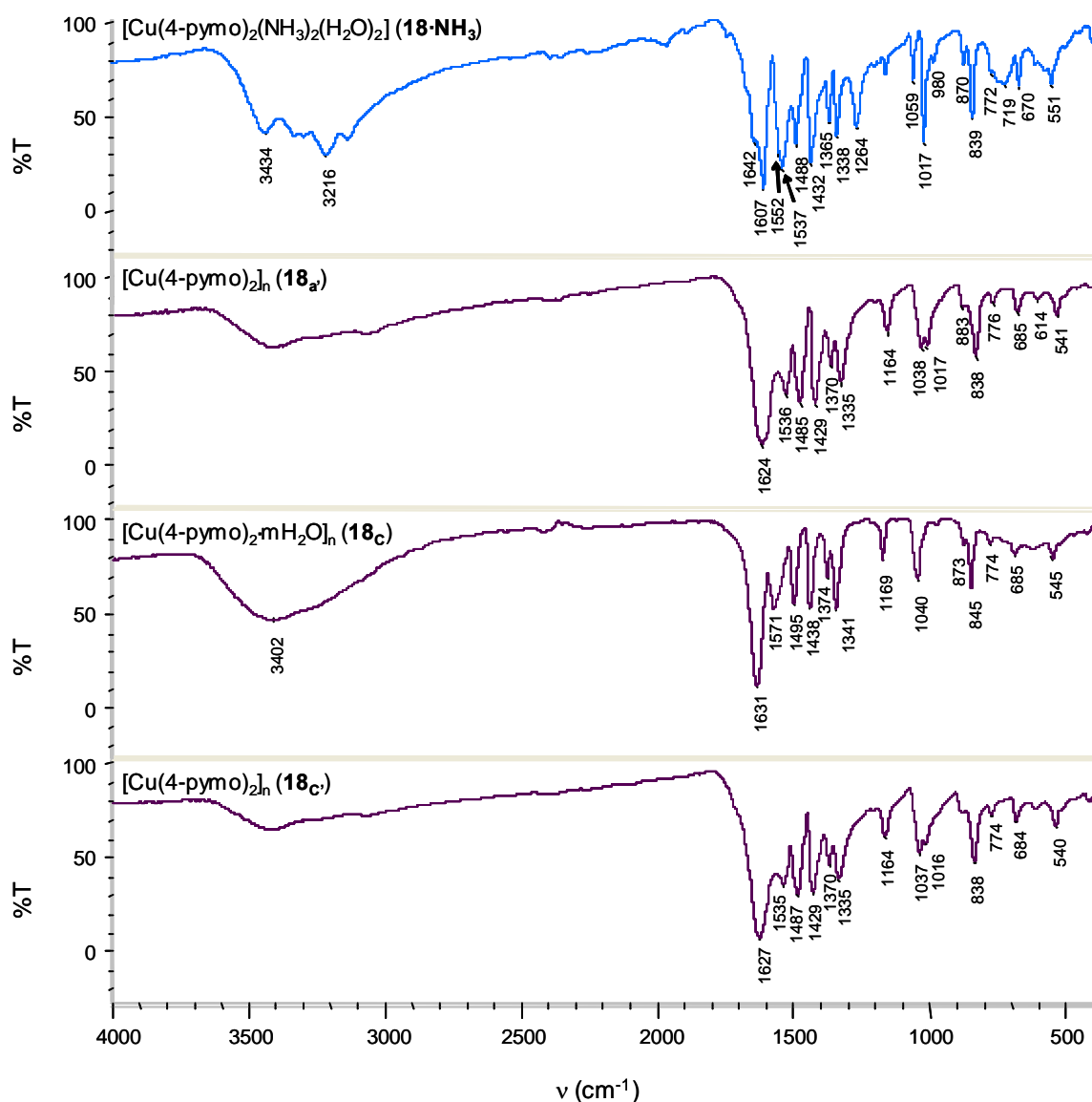


Figura 4.3.24. Espectros IR de los compuestos **18-NH₃**, **18_a**, **18_c** y **18_{c'}**. Las especies **18_a** y **18_{c'}** se obtuvieron al calentar **18-NH₃** y **18_c**, respectivamente, a 100°C durante 2 horas.

Por otra parte, los espectros de **18-NH₃** y **18_c** ponen de manifiesto las diferencias estructurales que existen entre ambos compuestos (Figura 4.3.24). De hecho, la variación en la localización y la anchura de las bandas se debe al distinto modo de coordinación que los ligandos 4-pymo muestran en **18-NH₃** (modo N^1 -monodentado) y **18_c** (modo N^1, N^3 -exobidentado). Asimismo, la banda de absorción $\nu(\text{CO})$ se localiza a 1607 cm^{-1} en el compuesto monomérico **18-NH₃** y a 1630 cm^{-1} en el polímero **18_c**. Esto se debe, probablemente, a que en **18-NH₃** se establece una red extensa de enlaces de hidrógeno *intermoleculares* entre los oxígenos exocíclicos y las moléculas de

agua coordinadas a los centros metálicos, lo que da lugar a un mayor debilitamiento del enlace C=O que en **18_c**. Asimismo, en el espectro de **18·NH₃**, se observan dos bandas atribuidas a los ligandos amoníaco situadas a 1264 y 720 cm⁻¹, que desaparecen en **18_c**. El espectro IR de la especie cúbica evacuada **18_c'** es análogo al de **18_c**. La única diferencia significativa entre ambos espectros es la banda de absorción del agua, situada a 3400 cm⁻¹, que se encuentra ausente en el compuesto deshidratado **18_c'**. Igualmente, es preciso destacar que el espectro IR de la especie **18_a'**, obtenida al calentar **18·NH₃**, es similar al de **18_c** lo que corrobora que ambos compuestos poseen la misma naturaleza polimérica (Figura 4.3.24).

Espectroscopía electrónica. Como se explicó en el apartado 4.3.2.2, en los complejos con centros metálicos con configuración d⁹, como es el caso del Cu²⁺, el espectro electrónico sólo pone de manifiesto las diferencias de energía entre los orbitales **d** del complejo. Los espectros electrónicos de **17_c@NH₄NO₃**, **17_c@LiNO₃**, **17_o@RbNO₃** y **17_o** se muestran en la figura 4.3.25. Como se puede observar en ella, el perfil de los espectros **17_c@NH₄NO₃** y **17_c@LiNO₃** es similar dada la naturaleza análoga de estos compuestos. Lo mismo ocurre en el caso de las especies **17_o@RbNO₃** y **17_o**. Debe destacarse que la posición del máximo de absorción de la banda debida a la transición **d**→**d** se desplaza hacia mayor energía en **17_o@RbNO₃** (20000 cm⁻¹) y **17_o** (18975 cm⁻¹) con respecto a la posición del mismo en **17_c@NH₄NO₃** (18735 cm⁻¹) y **17_c@LiNO₃** (18500 cm⁻¹). Esto se justifica suponiendo que la geometría planocuadrada de los centros de Cu²⁺ en **17_c@NH₄NO₃** y **17_c@LiNO₃** se encuentra ligeramente más distorsionada que en **17_o@RbNO₃** y **17_o**. Además, en **17_o@RbNO₃**, la banda **d**→**d** aparece desdoblada lo que está de acuerdo con las distintas posibilidades de transiciones electrónicas en una geometría planocuadrada.

Por otra parte, los espectros electrónicos de **18·NH₃**, **18_c**, **18_a'** y **18_c'** (Figura 4.3.26) presentan una banda ancha a ~17000 cm⁻¹ (**18·NH₃** y **18_c**) y ~14000 cm⁻¹ (**18_a'** y **18_c'**) debida a la transición **d**→**d**. Además, en el caso de **18_a'**, **18_c** y **18_c'**, se observa una banda de transferencia de carga ancha e

intensa entre $32000\text{-}23000\text{ cm}^{-1}$, lo que puede atribuirse a la naturaleza polimérica de estos sistemas. Es interesante resaltar que los espectros electrónicos de **18_a'** y **18_c'** son muy parecidos entre sí. La única diferencia significativa entre los espectros de **18_a'**, **18_c'** y **18·NH₃**, **18_c'**, es la posición del máximo de absorción de la banda de la transición **d**→**d**. En **18_a'** y **18_c'** dicho máximo de absorción se encuentra desplazado hacia una menor energía (14230 cm^{-1}). Esto sugiere una mayor modificación del ambiente químico de los centros de Cu^{2+} debido al proceso de deshidratación, lo que probablemente conduce a un cromóforo CuN_4 planocadrado con distorsión tetraédrica. Por otra parte, los compuestos **18·NH₃** y **18_c** presentan máximos de absorción a $\sim 17210\text{ cm}^{-1}$, lo que está de acuerdo con una geometría **4+2** y **4+1** de los centros metálicos, respectivamente. Los máximos de absorción correspondientes a la transición **d**→**d** para estos sistemas aparecen en la tabla 4.3.6.

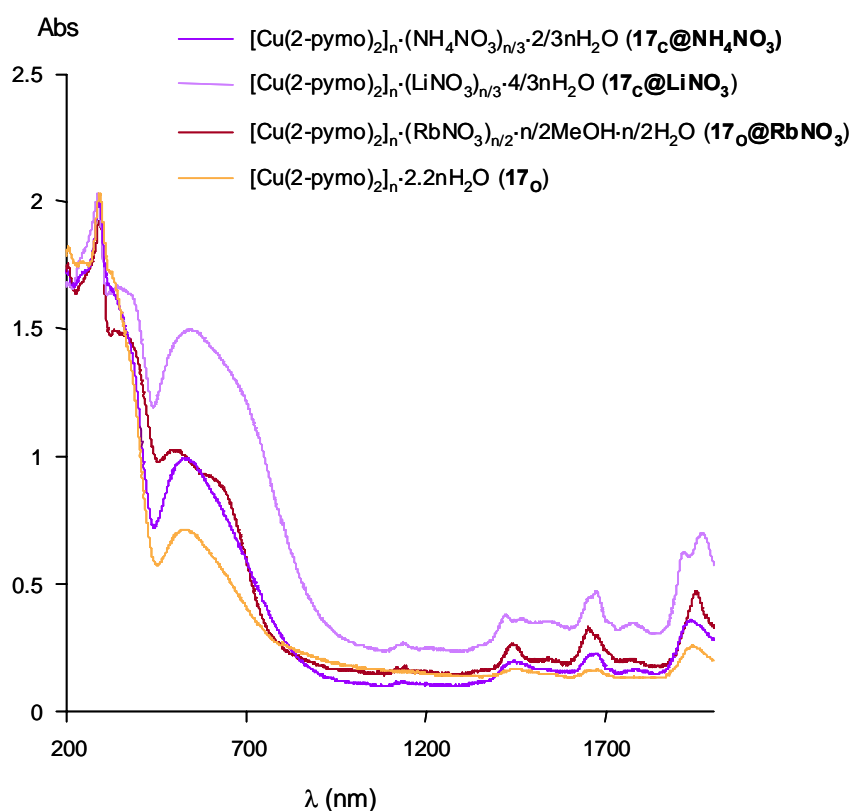


Figura 4.3.25. Espectros electrónicos de **17_c@NH₄NO₃**, **17_c@LiNO₃**, **17_o@RbNO₃** y **17_o**.

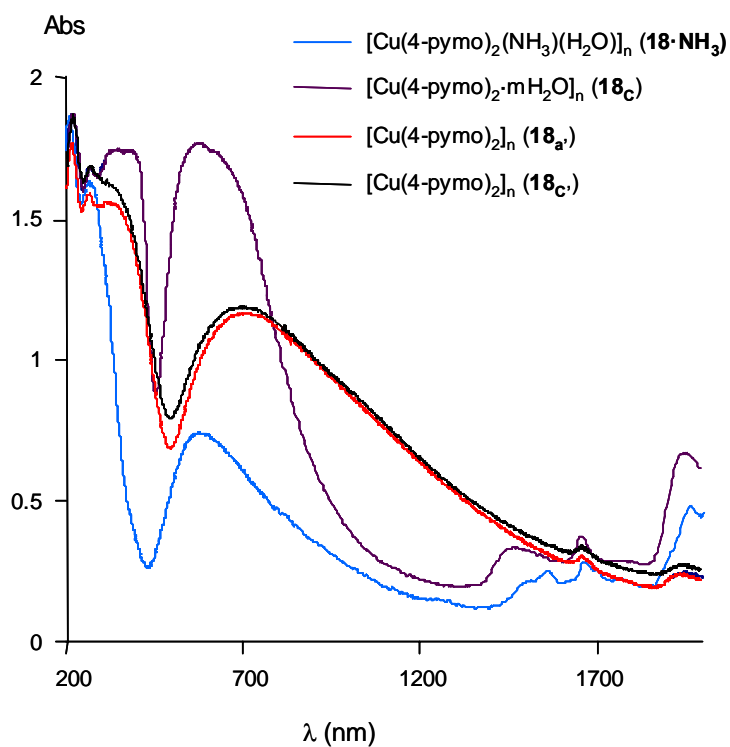


Figura 4.3.26. Espectros electrónicos de **18·NH₃**, **18_c**, **18_{a'}** y **18_{c'}**.

Tabla 4.3.6. Máximos de absorción de la transición **d→d** (cm⁻¹) para los compuestos **17_c@NH₄NO₃**, **17_c@LiNO₃**, **17_o@RbNO₃**, **17_o**, **18·NH₃**, **18_{a'}**, **18_c** y **18_{c'}**.

Compuesto	d→d (ν)
17_c@NH₄NO₃	18735
17_c@LiNO₃	18500
17_o@RbNO₃	20000
17_o	16440
18·NH₃	17210
18_{a'}	14230
18_c	17210
18_{c'}	14230

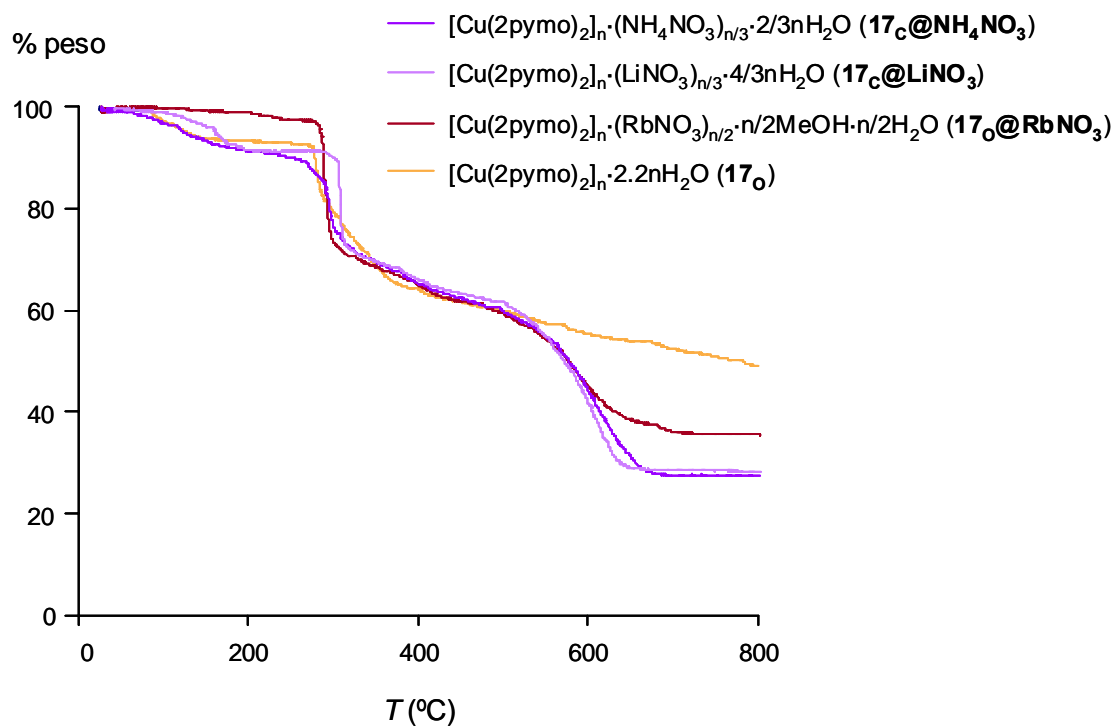
4.3.3.3. Estabilidad térmica

El comportamiento térmico de los sistemas **17_c@NH₄NO₃**, **17_c@LiNO₃**, **17_o@RbNO₃**, **17_o**, **18·NH₃** y **18_c** se estudió mediante análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. En el caso de los compuestos análogos **17_c@NH₄NO₃** y **17_c@LiNO₃**, la pérdida de las moléculas de agua de hidratación ocurre en un único proceso endotérmico, que tiene lugar entre ~80°C y ~120°C ($\Delta H = -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**17_c@NH₄NO₃**), $\Delta H = -83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**17_c@LiNO₃**)) (Figura 4.3.27 (a)). Ambos complejos son estables hasta una temperatura de ~270°C.

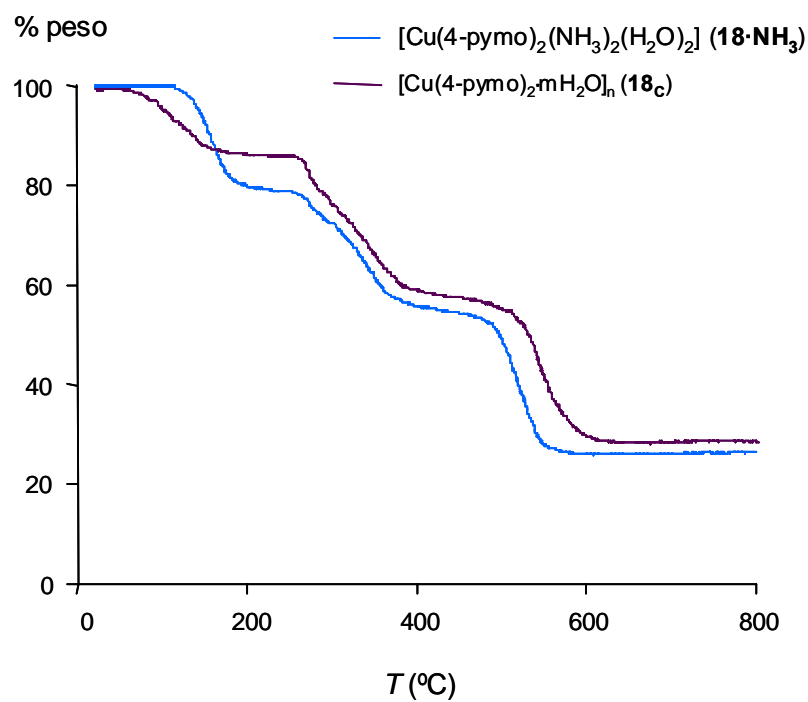
En **17_o@RbNO₃** y **17_o**, se observa también la eliminación de las moléculas de metanol y agua en un único proceso endotérmico en el intervalo de 40°C-100°C ($\Delta H = -9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**17_o@RbNO₃**), $\Delta H = -60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto (**17_o**)). La descomposición de las especies evacuadas resultantes comienza a 270°C (**17_o@RbNO₃**) y 240°C (**17_o**) (Figura 4.3.27 (a)).

En el caso de **18·NH₃**, la deshidratación y, por tanto, la pérdida de los ligandos NH₃ empieza a 90°C y se completa a ~200°C ($\Delta H = -165 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto). El compuesto resultante **18_a**, es estable en aire hasta 270°C, temperatura a la cual se inicia el proceso de pirólisis de los anillos pirimidínicos. Sin embargo, en **18_c**, la deshidratación se produce a una temperatura mucho menor que en **18·NH₃** (~40°C) y finaliza a 160°C ($\Delta H = -40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ de compuesto). A partir de 250°C, tiene lugar la descomposición de **18_c**, que se prolonga hasta los 550°C para obtenerse CuO como producto final de descomposición (Figura 4.3.27 (b)).

Debe destacarse que la estabilidad térmica de los compuestos descritos anteriormente (~250°C) es significativamente menor que la de los complejos [Co(2-pymo)₂]_n (**6**), [Ni(2-pymo)₂]_n (**7_c**) y [Zn(2-pymo)₂]_n (**8**), que descomponen a temperaturas superiores a 550°C.^{33f} Este hecho puede deberse tanto a la menor eficiencia de empaquetamiento de los sistemas Cu²⁺/2-pymo como a la mayor tendencia del ión Cu²⁺ a experimentar reacciones redox.



(a)



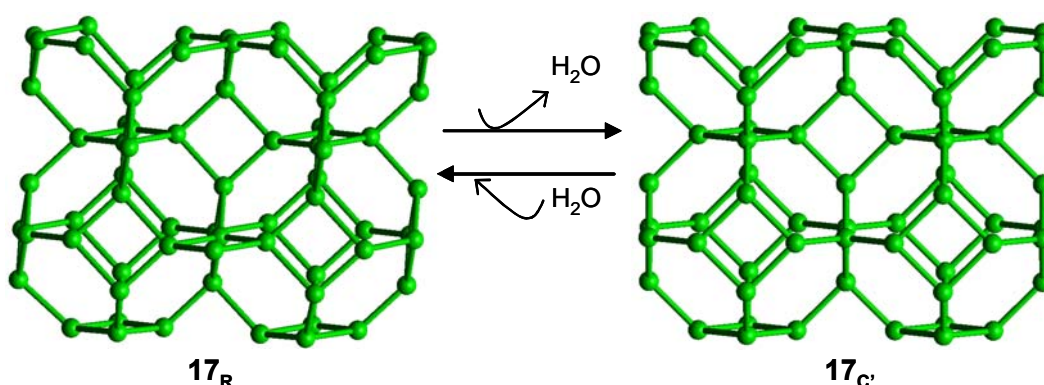
(b)

Figura 4.3.27. Diagramas TG de los compuestos (a) $17_{\text{c}}@_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$, $17_{\text{c}}@_{\text{LiNO}_3}$, $17_{\text{o}}@_{\text{RbNO}_3}$, 17_{o} y (b) $18 \cdot \text{NH}_3$, 18_{c} . Estos diagramas se realizaron en aire con una rampa de calentamiento de $20^\circ/\text{min}$. Debe destacarse que el residuo de 17_{o} es mayor del esperado porque la muestra se encontraba contaminada con CuO .

4.3.3.4. Propiedades receptoras

Procesos de hidratación-deshidratación. Se han estudiado los procesos de hidratación-deshidratación de 17_R y 18_C , en este último caso, tanto en muestras en polvo como en monocristal.

El calentamiento de 17_R entre 60-70°C conlleva la eliminación de las moléculas de agua alojadas en las cavidades y la consecuente transformación de ésta en una fase cúbica evacuada $17_{C'}$ ($\Delta V_m = -35 \text{ \AA}^3$) (Esquema 4.3.1).



Esquema 4.3.1. Deshidratación de 17_R para dar lugar a la fase cúbica $17_{C'}$. Dicho proceso es reversible y la exposición de $17_{C'}$ a un ambiente húmedo o su agitación en agua regenera la fase romboédrica original.

Este hecho se pone de manifiesto en los diagramas de DRXP registrados en el rango 2θ de 6-12° a diferentes temperaturas (25-100°C). En la figura 4.3.28, se observa cómo, a medida que aumenta la temperatura, se produce una convergencia progresiva de los picos 110 y 012, presentes en la fase trigonal, en la reflexión 110 de la fase cúbica. El proceso de coalescencia ocurre a 60°C. La fase cúbica $17_{C'}$, obtenida por tratamiento térmico de 17_R , se caracteriza por poseer un volumen de celdilla menor ($V=3422 \text{ \AA}^3$, $a=15.07 \text{ \AA}$) que las fases cúbicas análogas $17_{C'@MB}$ ($V_m \sim 3833 \text{ \AA}^3$, $a \sim 15.65 \text{ \AA}$) que alojan pares iónicos en sus cavidades. Esta contracción de la celdilla unidad se debe a la ausencia de huéspedes en $17_{C'}$. El proceso de deshidratación descrito es reversible y la rehidratación de $17_{C'}$ da lugar a la fase trigonal original 17_R .

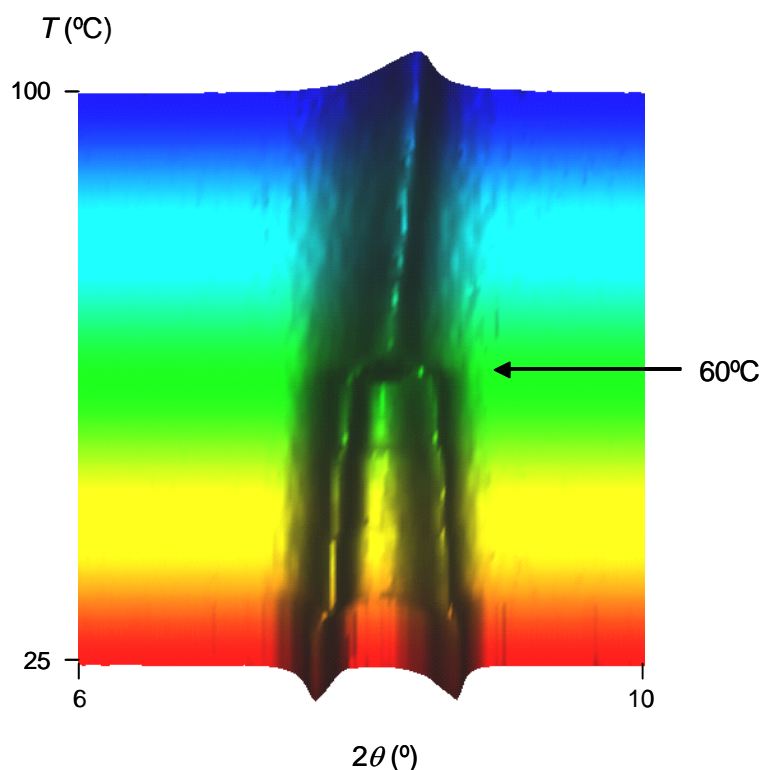


Figura 4.3.28. Diagramas de DRXP a temperatura variable en el rango de 6-10°. En la figura, se observa la convergencia progresiva de los picos 110 y 012 de **17_R** en la reflexión 110 de **17_C**. La secuencia de calentamiento permite que, a cada temperatura, se alcance el equilibrio completamente. La coalescencia tiene lugar a 60°C.

En el caso de **18_C**, el calentamiento de monocristales en el rango de 50-140°C no afecta a sus características de forma y brillo. Sin embargo, se observa una constricción de la celdilla unidad cúbica hasta que el parámetro *a* alcanza un valor de 15.18 Å debido a la pérdida de agua (Figura 4.3.29). En estas condiciones, se obtiene el compuesto evacuado [Cu(4-pymo)₂]_n (**18_{C'}**), que posee una naturaleza similar al compuesto de partida hidratado. El hecho anterior se contrapone a lo que ocurre en el caso de **17_R**, en el que el proceso de deshidratación implica un cambio en el sistema cristalino. Asimismo, cuando los cristales se tratan con MeOH seco, tiene lugar un proceso de deshidratación análogo y se obtiene de nuevo la fase **18_{C'}**. Por otra parte, después de calentar **18_C** durante unos minutos a 140°C en aire, el color de la muestra cambió desde azul oscuro a azul claro. Este hecho implica que el cromóforo de Cu²⁺ varía ligeramente debido a la pérdida de las interacciones axiales Cu...O.

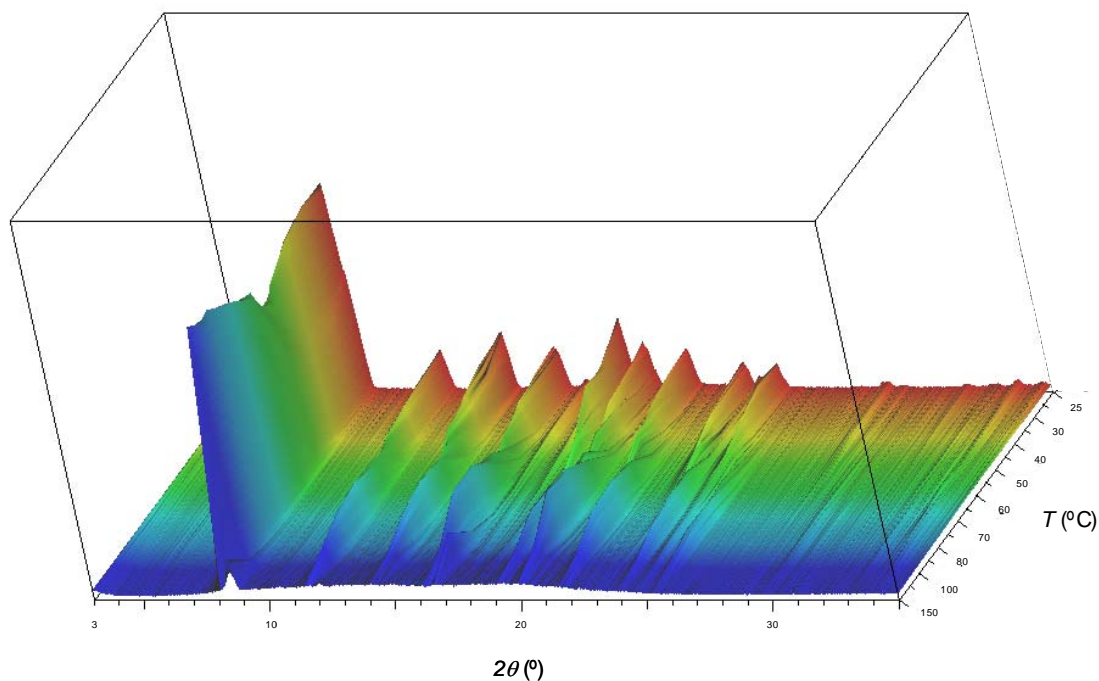


Figura 4.3.29. Diagrama tridimensional, en el que se muestran los diagramas de DRXP a temperatura variable correspondientes a la transformación de la especie $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$ (**18c**) en la fase anhidra $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**18c'**) en el rango de 5-35°. Se puede observar que, a medida que la temperatura es mayor, se produce un desplazamiento de las señales hacia un mayor ángulo, lo que está de acuerdo con la deshidratación de la muestra y la consiguiente constricción de la celdilla unidad.

Para estudiar la evolución de la red cúbica durante el proceso de rehidratación, se registraron difractogramas de RX en polvo sobre la muestra calentada en intervalos de 20 min a 27°C y 60% de humedad relativa. En la figura 4.3.30, se observa la variación del parámetro a desde 15.50 (fase deshidratada) a 15.85 Å (fase hidratada). El valor asintótico de a se obtiene después de 7 horas. Este comportamiento es reversible y puede explicar los elevados factores térmicos de los átomos en estas muestras debido, probablemente, a la distribución no homogénea de las moléculas de agua en los poros con la consecuente distorsión de la celdilla unidad promedio. Durante los procesos de hidratación y deshidratación, los picos de los difractogramas de RX en polvo de las especies **18c** y **18c'** mantienen sus valores originales de FWHMs (*full width at half maximum*=anchura de los picos a la altura media), lo que implica que dichos procesos no destruyen ni modifican significativamente la cristalinidad de las muestras. Además, los estudios de DRXP que se han

realizado en diferentes muestras y bajo distintas condiciones han mostrado la variabilidad de los límites superior e inferior del parámetro a que han alcanzado valores de 15.96 Å y 15.20 Å. Como consecuencia de ello, también se observa variación en el volumen de la celda unidad (4065 frente 3511 Å³), que puede llegar a ser un 4% mayor (o un 10% menor) que en los monocristales descritos anteriormente. Por tanto, este estudio térmico muestra que la correcta formulación de esta clase de compuestos que se comportan como esponjas reversibles es $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$, donde m puede tener un valor desde 0 (especie evacuada) hasta 3 (formulación intermedia de una muestra estable a temperatura ambiente) o 4. Debe destacarse que los compuestos **17_R** y **18_C** muestran una afinidad comparable por moléculas de agua.

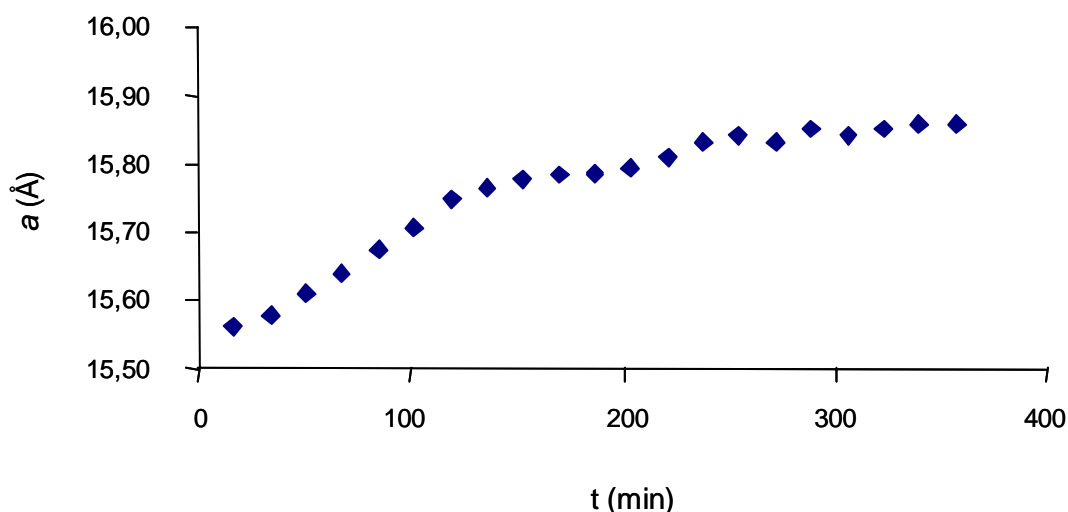


Figura 4.3.30. Evolución con el tiempo del parámetro a de la celda de la especie $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**18_C**) para dar lugar a $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$ (**18_C**) tras un proceso de rehidratación a temperatura ambiente.

Adsorción de gases. Los experimentos de adsorción de N_2 muestran que el comportamiento de **17_C** y **18_C** es muy diferente, a pesar de que ambos compuestos poseen características estructurales análogas.

Estos estudios muestran una isoterma de tipo I (según la clasificación de Brunauer y col.)⁸² en ambos casos, pero la adsorción de N_2 por parte de **18_C** es mucho menor (la quinta parte) que la cantidad de N_2 adsorbida por **17_C** (Figura 4.3.31). Este resultado puede atribuirse a la diferente forma de las cavidades

en ambos compuestos. De hecho, en **17_C**, existen seis oxígenos exocíclicos orientados hacia el centro de las ventanas hexagonales planas, mientras que las cavidades hexagonales tipo calix[6]areno y las cajas- β resultantes no contienen oxígenos. En **18_C**, los oxígenos exocíclicos O₄ están orientados hacia el interior de estas cajas- β que, consecuentemente, poseen un espacio más reducido y, además, se convierten en huecos hidrofílicos. Por tanto, el diferente comportamiento de **17_C** y **18_C** en el proceso de adsorción de N₂ puede deberse al mayor volumen de esta molécula con respecto a la molécula del agua, por lo que se puede considerar que **18_C** se comporta como un filtro molecular H₂O/N₂. Además, el cambio de polaridad de los canales también provoca que los efectos ácido-base sean un factor predominante en las propiedades receptoras de **17_C** y **18_C**, como se demuestra claramente en la baja afinidad de **18_C** por sales inorgánicas.

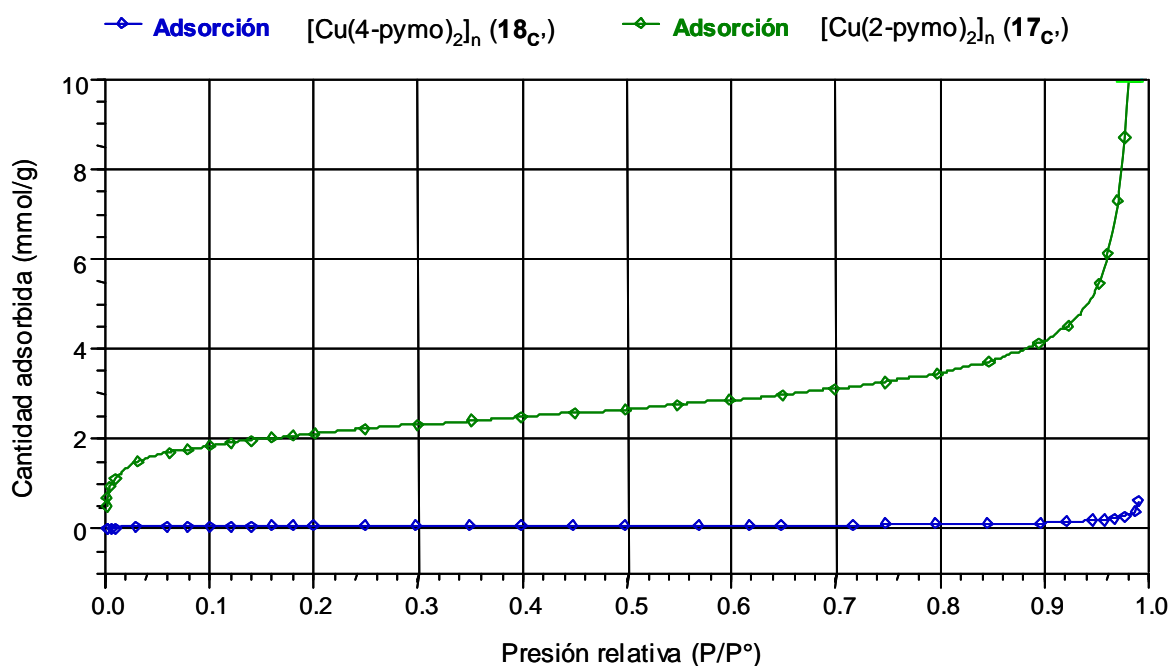
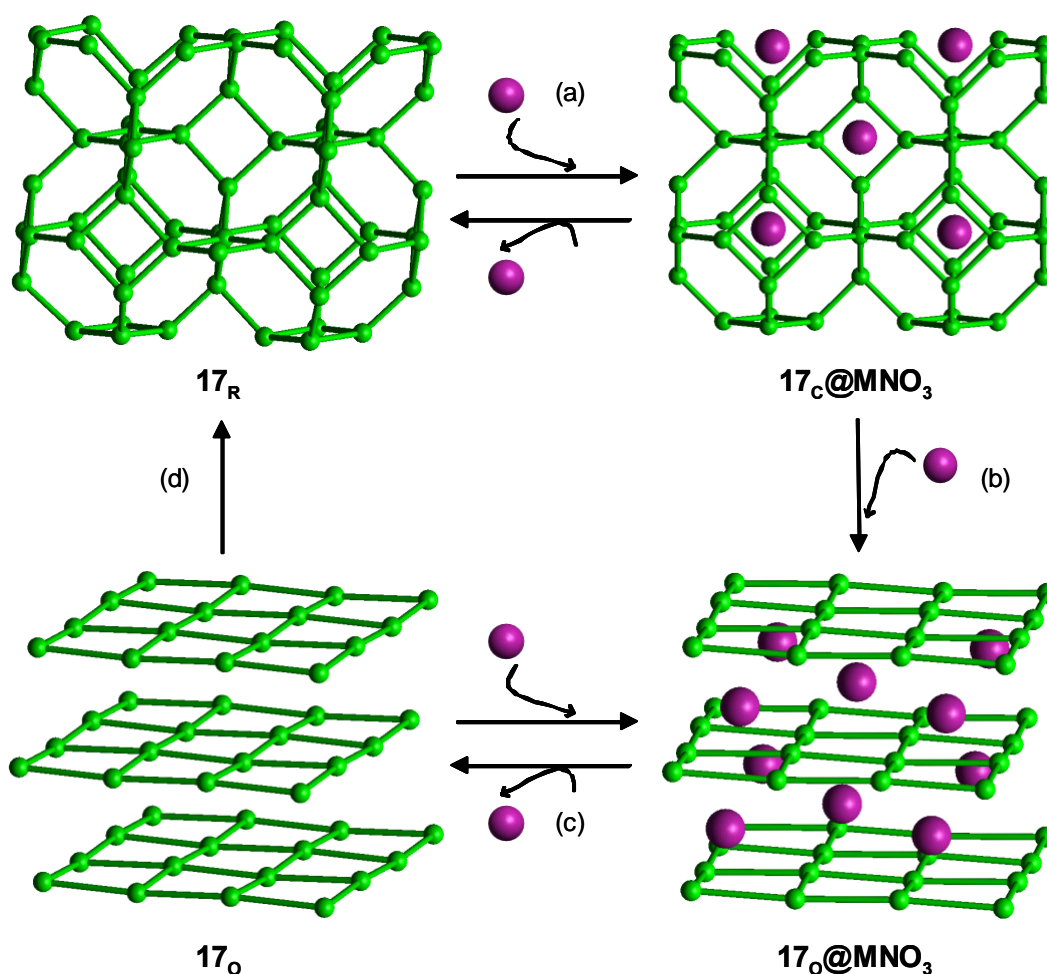


Figura 4.3.31. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K para los compuestos **17_C** y **18_C**.

Adsorción de sales. Los estudios de adsorción de sales llevados a cabo con el sistema **18_C** han puesto de manifiesto que éste no presenta propiedades adsorbentes frente a sales en disolución, lo que puede deberse a la irregularidad de la forma de los poros de este compuesto. De hecho, no se ha

observado oclusión de sales, incluso en disolventes menos polares como MeOH y que, por tanto, son menos competitivos que el agua.

Sin embargo, 17_R ha mostrado unas interesantes propiedades adsorbentes frente a determinados pares iónicos en disolución. Estos procesos de adsorción sólido-líquido son responsables de una amplia variedad de transiciones de fase inducidas por la presencia de huéspedes que dependen de la polaridad del disolvente y de la naturaleza de los huéspedes (Esquema 4.3.2).



Esquema 4.3.2. Transiciones de fase inducidas por la oclusión de huéspedes MnO_3 . (a) Incorporación de $n/3$ moles de MnO_3 ; (b) incorporación adicional de $n/6$ moles de MnO_3 ; (c) eliminación de $n/2$ moles de MnO_3 ; (d) agitación en agua. Los huéspedes se han representado como esferas de color púrpura.

Como se explicó en el apartado 4.3.2.3, la selectividad del polímero **17_R** por pares iónicos con amonio o cationes alcalinos y aniones cúbicos (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) tiene lugar en disolución acuosa y conduce a las fases cúbicas **17_C@MB**. Este proceso se extiende a un mayor número de pares iónicos con aniones nitrato (Figura 4.3.32), cuando se reduce ligeramente la polaridad del disolvente y se emplean mezclas $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ o $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ (Esquema 4.3.2 (a)).

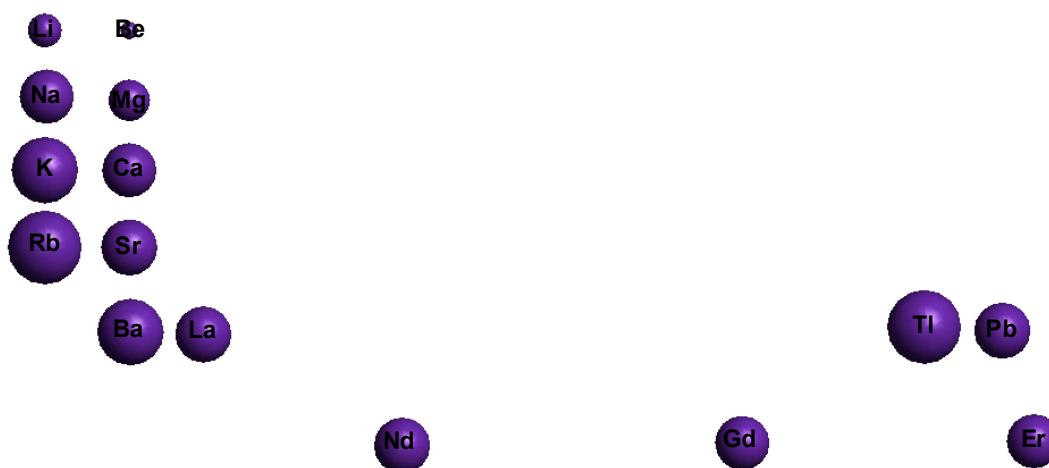


Figura 4.3.32. Representación de los radios iónicos de los elementos que dan lugar a la formación de las fases isomorfas cúbicas del tipo **17_C@MNO₃**.

Por tanto, según lo anterior, los aniones juegan un papel decisivo en la estabilización de la estructura. De hecho, estos huéspedes aniónicos han de cumplir una serie de requisitos de carga y tamaño. Si comparamos los valores de la energía libre de Gibbs del proceso de hidratación de los aniones perclorato ($\Delta G = -430$ kJ/mol) y nitrato ($\Delta G = -300$ kJ/mol), se esperaría un proceso de reconocimiento preferencial de estos últimos en un disolvente competitivo como el agua. Sin embargo, experimentalmente, se observa lo contrario. Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta los enlaces de hidrógeno que establecen los huéspedes. Los aniones perclorato y otros aniones “cúbicos” disponen de tres grupos aceptores con una geometría adecuada para interactuar mediante la formación de tres enlaces de hidrógeno simultáneos con las moléculas de agua o aminas protonadas ocluidas en las cavidades hexagonales (Figura 4.3.33 (a)). En el caso de los aniones nitrato, sólo se establecen dos enlaces de hidrógeno (Figura 4.3.33

(b)). Por este motivo, el reconocimiento de nitratos sólo tiene lugar en disolventes menos competitivos que el agua que favorezcan las interacciones por enlaces de hidrógeno entre estos y el sistema receptor. Por otra parte, los aniones SO_4^{2-} y SiF_6^{2-} poseen una geometría adecuada para ser reconocidos. Sin embargo, su mayor carga y, por tanto, mayor energía de hidratación no permite su incorporación.

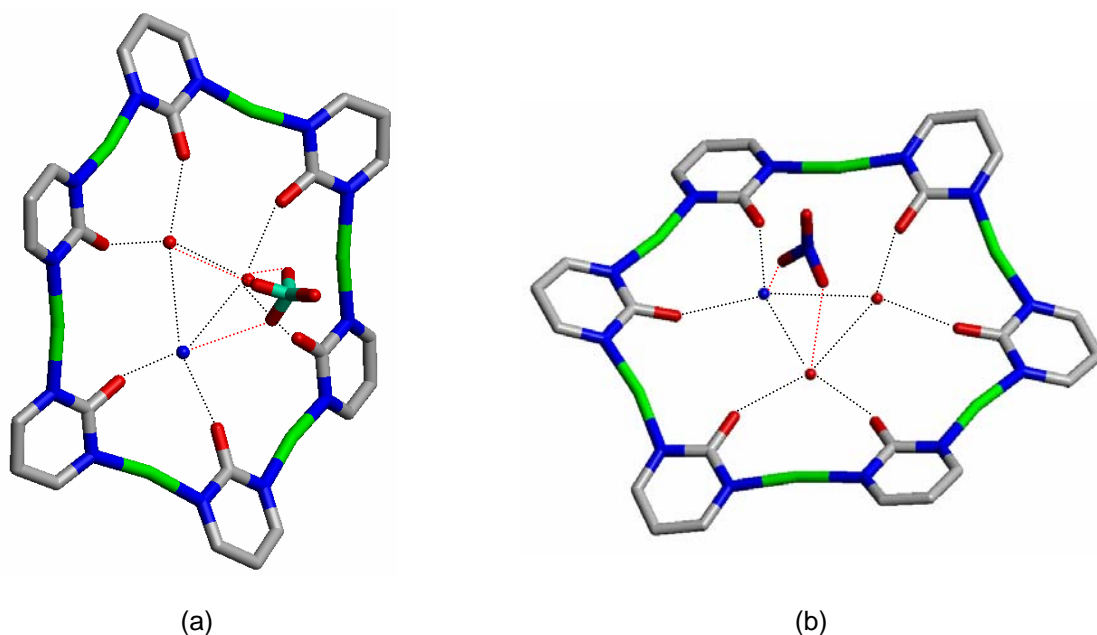


Figura 4.3.33. Centros de reconocimiento. Se observa que el anión perclorato establece tres enlaces de hidrógeno (enlaces en rojo) (a), mientras que el anión nitrato sólo establece dos (b).



Figura 4.3.34. Representación de los radios iónicos de los elementos que pueden dar lugar a la formación de las fases isomorfas rómbicas del tipo $17_o@MNO_3$ (esferas naranjas). La inclusión de LiNO_3 , $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ o $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ da lugar a la formación de las fases cúbicas $17_c@MNO_3$ que no evolucionan a los correspondientes compuestos laminares.

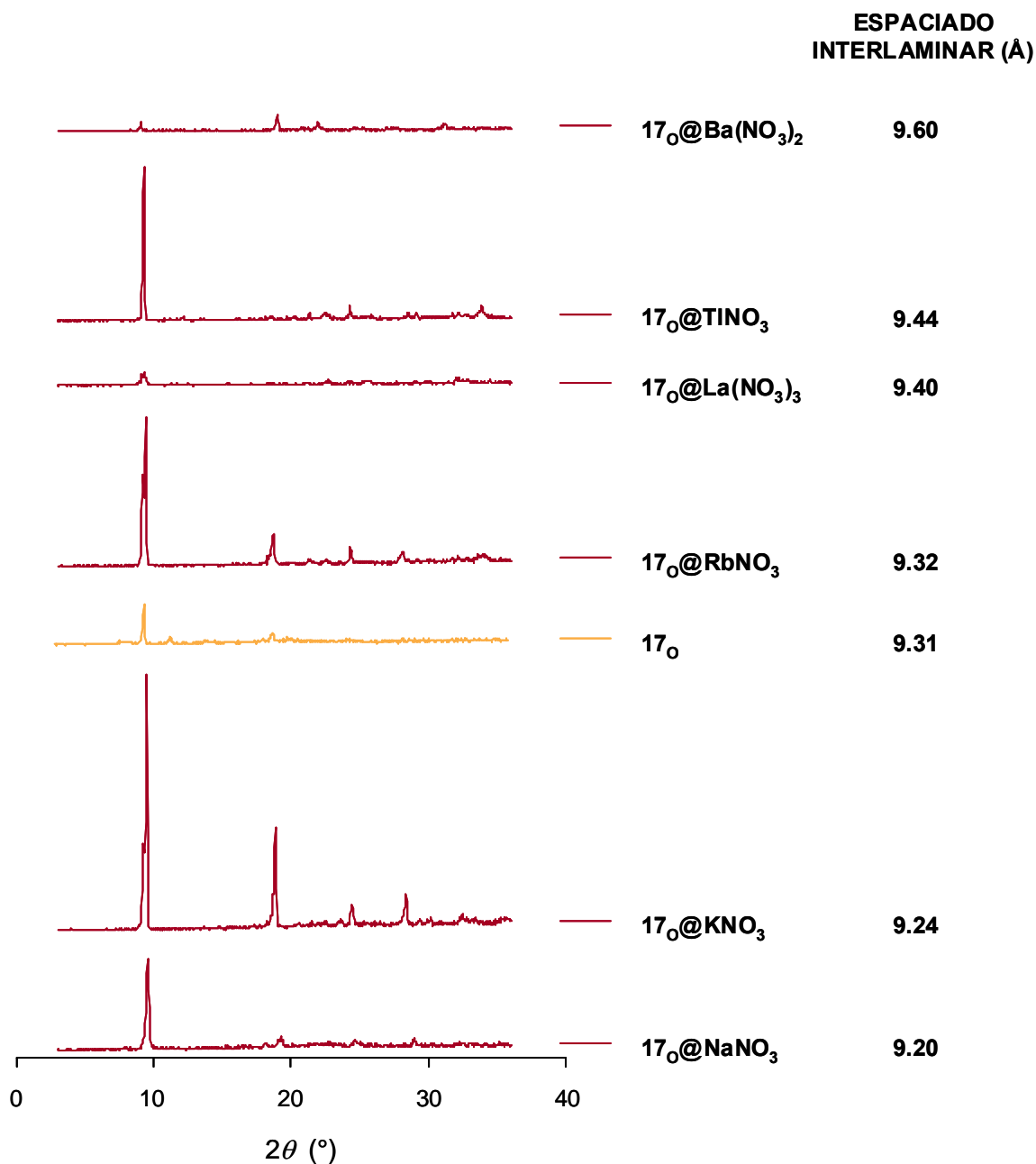


Figura 4.3.35. Difractogramas de DRXP de los compuestos isomorfos rómbicos del tipo **17_O@MNO₃**. En la figura, se observa un desplazamiento de las reflexiones 2 0 0 y 4 0 0 a menor ángulo debido al aumento del espaciado interlaminar.

Otro cambio estructural mucho más llamativo tiene lugar cuando **17_R** se expone a disoluciones de nitratos de cationes voluminosos MNO₃ (M=Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, La³⁺, Nd³⁺, Gd³⁺, Er³⁺) en H₂O/MeOH. Es interesante destacar que este proceso sólo ocurre cuando el radio iónico del catión es mayor de 0.95 Å. Por ejemplo, si se considera el primer grupo de la tabla periódica, este nuevo cambio de fase tiene lugar a partir del Na⁺, cuyo radio

iónico es 0.95 Å, y en el segundo grupo desde el Ca^{2+} que posee un radio iónico de 0.99 Å (Figura 4.3.34).

En estos casos, la adsorción $n/3$ moles de MNO_3 en la fase romboédrica 17_R para dar lugar a la especie cúbica $17_C@MNO_3$ (Esquema 4.3.2 (a)) es seguida por una incorporación adicional de $n/6$ moles del correspondiente nitrato que conduce a la formación de nuevos materiales laminares rómbicos $17_O@MNO_3$ con estructura tipo moscovita (Esquema 4.3.2 (b)). Como se puede observar en los difractogramas de DRXP que se muestran en la figura 4.3.35, todos los sistemas aislados son isomorfos. Además, a medida que el catión interlaminares es más voluminoso, el espaciado entre las láminas y, por tanto, el parámetro a de la celdilla (perpendicular a éstas) es cada vez mayor: 18.40 (Na^+), 18.48 (K^+), 18.63 (1_O), 18.64 (Rb^+), 18.80 (La^{3+}), 18.88 (Tl^+) y 19.20 Å (Ba^{2+}).

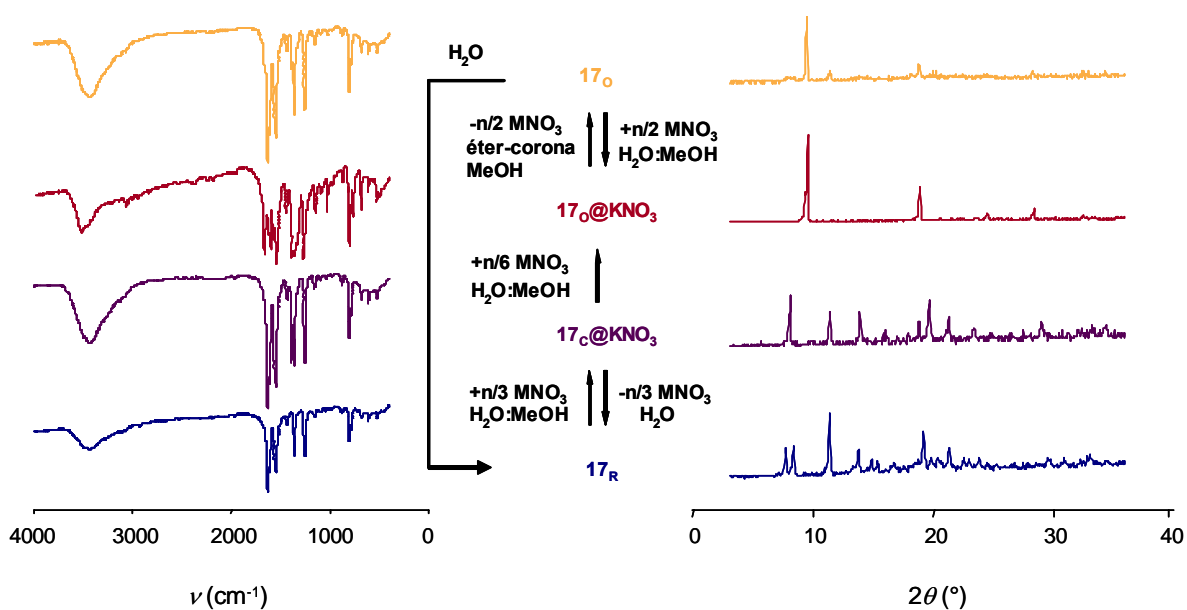


Figura 4.3.36. Diagramas de DRXP y espectros IR que ponen de manifiesto los cambios de fase que experimenta 17_R en presencia de una disolución de KNO_3 en $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$. Como se observa algunas transformaciones son reversibles.

A pesar de estos cambios estructurales inducidos por la presencia de los huéspedes, la fase 17_R original puede regenerarse de nuevo. Por ejemplo, si $17_O@KNO_3$ ó $17_O@RbNO_3$ se ponen a reflujo en MeOH y en presencia del 18-éter[6]corona, dicho éter-corona captura los cationes K^+ o Rb^+ , por lo que se

eliminan los huéspedes y se obtiene una fase rómbica **17_O** vacía (Esquema 4.3.2 (c)), que puede transformarse en **17_R** al agitarla en agua durante unas horas (Esquema 4.3.2 (d) y Figura 4.3.36). La reorganización estructural desde el compuesto laminar **17_O** al esqueleto tridimensional **17_R** implica un aumento del volumen molar de 25 Å³ como consecuencia de la incorporación de moléculas de agua en las cavidades de las cajas-β y en los canales de la estructura tipo sodalita.

Implicaciones estructurales de los cambios de fase. Debe destacarse que, a pesar de los cambios estructurales explicados anteriormente, siempre se mantiene el modo de coordinación *N¹,N³-exobidentado* del ligando 2-pymo. El proceso reversible desde la fase romboédrica **17_R** a las cúbicas **17_C@MNO₃** o **17_C** no implica la rotura de enlaces en el esqueleto estructural sino sólo una ligera deformación de las cajas-β de la estructura sodalita. Cuando se produce la incorporación de n/3 moles de MNO₃ o la pérdida de las moléculas de agua alojadas en las cavidades de **17_R**, se observan las siguientes modificaciones estructurales:

- i) Los tres ligandos 2-pymo cristalográficamente independientes en R-3m (dos de los cuales están contenidos en planos de simetría) se desplazan ligeramente y pasan a ser equivalentes en el grupo Pn-3m.
- ii) Las ventanas hexagonales irregulares en **17_R** (Cu...Cu=5.34-5.65 Å) se convierten en regulares (Cu...Cu=5.54 Å en **17_C@MNO₃** y Cu...Cu=5.34 Å en la fase anhidra **17_C**).

Por el contrario, la transición desde **17_C@MNO₃** a la fase rómbica **17_O@MNO₃** implica una compleja reorganización que, probablemente, es inducida por el efecto plantilla del catión metálico. Esta transformación implica:

- i) Un proceso concertado de rotura de enlaces de los hexágonos planos de la estructura sodalita para dar lugar a cuadrados.

- ii) Además de esta rotura de enlaces, se produce una reorientación de los ligandos pirimidínicos desde una configuración D_{2d} de los motivos $\text{Cu}(2\text{-pymo})_4$ en la fase cúbica a una configuración C_{2h} en la fase rómbica (Figura 4.3.17).

Estos cambios estructurales dan lugar a la formación de metalocalix[4]arenos en conformación tipo cono con los heterometales coordinados a los oxígenos exocíclicos de las pirimidinas.

4.3.3.5. Propiedades magnéticas

La variación de χ_M , así como del producto $\chi_M T$ (χ_M =susceptibilidad magnética molar por átomo metálico), con la temperatura para los compuestos **17_o@KNO₃**, **17_o@RbNO₃** y **18_c** se muestran en las Figuras 4.3.37 y 4.3.39, respectivamente.

Los compuestos **17_o@KNO₃** y **17_o@RbNO₃** poseen un comportamiento magnético peculiar. En estos casos, $\chi_M T$ decrece al disminuir la temperatura hasta que se alcanza un valor de $T_c \sim 35$ K (T_c =temperatura crítica). A temperaturas inferiores, $\chi_M T$ aumenta y alcanza un máximo aproximadamente a 19 K (Figura 4.3.37). Este efecto también se observa en la gráfica de χ_M vs T (Figura 4.3.37). En ella, la variación de χ_M con la temperatura es típica de un compuesto antiferromagnético hasta que se observa un cambio de tendencia de la curva a $T_c \sim 35$ K. Por debajo de este valor de temperatura, χ_M aumenta bruscamente hasta alcanzar, de nuevo, un máximo a 19 K. Es necesario destacar que el comportamiento tanto de $\chi_M T$ como χ_M por debajo de la temperatura crítica ($T_c \sim 35$ K) es claramente dependiente del campo magnético externo aplicado.

El comportamiento a alta temperatura de la susceptibilidad magnética se debe al predominio de las interacciones antiferromagnéticas que se producen entre los centros de Cu^{2+} y que se transmiten a través de los puentes N^1, N^3 -2-

pymo. Al igual que en los casos descritos en apartados anteriores, la ecuación 4.2.2 también puede utilizarse para describir el comportamiento magnético a alta temperatura de $17_0@KNO_3$ y $17_0@RbNO_3$, puesto que, en estos compuestos, cada ión Cu^{2+} se encuentra rodeado de otros cuatro centros metálicos conectados por cuatro puentes 2-pymo, lo que define un sistema bidimensional de *spines* de tipo Heisenberg. El ajuste de los datos experimentales a la ecuación 4.2.2 proporciona los valores de g (2.091(3) ($17_0@KNO_3$) y 2.044(4) ($17_0@RbNO_3$)) y de J (-63.08(20) cm^{-1} ($17_0@KNO_3$) y -62.52(30) cm^{-1} ($17_0@RbNO_3$)), que se muestran en la tabla 4.3.7.

Sin embargo, el comportamiento magnético más interesante se da a temperaturas inferiores a dicha temperatura crítica, cuando se observa un cambio claro en la tendencia de la curva de variación de χ_M y $\chi_M T$ con la temperatura. Este resultado es acorde con un fenómeno de ladeamiento de *spin* (“*spin-canting*”),^{61,62} que es responsable de un pequeño ordenamiento ferromagnético por debajo de 35 K. Los estudios llevados a cabo aplicando diferentes campos magnéticos (0.1 kG, 1 kG, 5 kG, 10 kG) (Figura 4.3.37) muestran que, por debajo de dicha temperatura, el comportamiento magnético de $17_0@KNO_3$ y $17_0@RbNO_3$ es claramente dependiente de la magnitud del campo externo aplicado, al igual que se observa en el compuesto **6** descrito con anterioridad en esta memoria.

La estructura no centrosimétrica del complejo conlleva que opere un nuevo efecto de interacción antisimétrica, que es el origen de la pequeña interacción ferromagnética observada. Dicha interacción antisimétrica tiende a orientar los *spines* vecinos perpendiculares unos a otros, mientras que la interacción isotrópica tiende a orientarlos en direcciones paralelas o antiparalelas. En el caso de materiales antiferromagnéticos, la interacción antisimétrica conduce a un ladeamiento de *spin* en el estado “diamagnético”, que da lugar a un ordenamiento magnético con una débil magnetización espontánea. Esta interacción de naturaleza antisimétrica no se anula, como ocurre en la mayoría de los complejos, debido precisamente a que $17_0@KNO_3$ y $17_0@RbNO_3$ poseen estructuras no centrosimétricas.

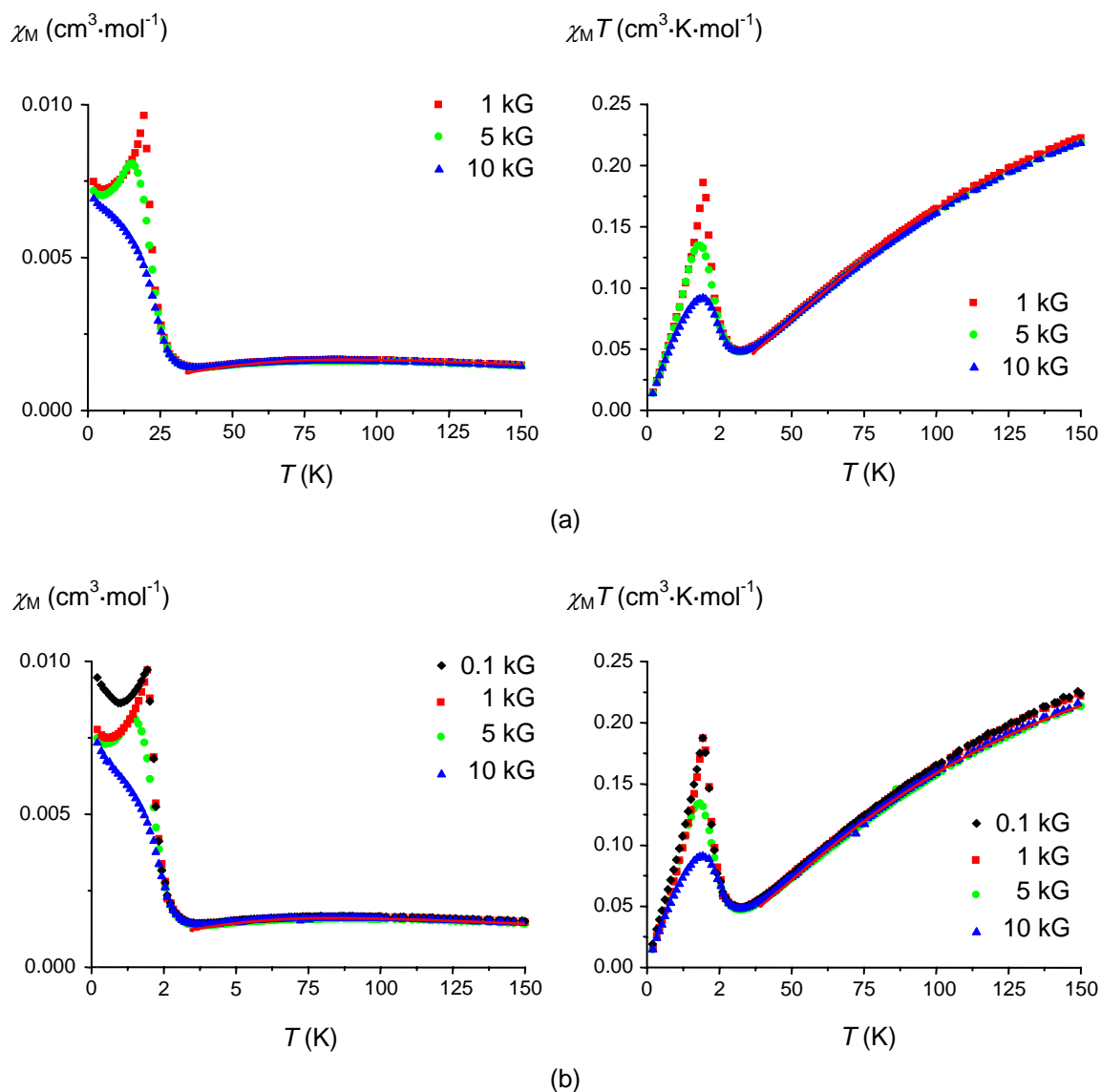


Figura 4.3.37. Curvas de χ_M y $\chi_M T$ vs T para los compuestos $17_{\text{O}}@KNO_3$ (a) y $17_{\text{O}}@RbNO_3$ (b) a diferentes campos magnéticos aplicados en el rango de temperatura de 2-150 K. Las líneas rojas representan los valores teóricos de $\chi_M T$ calculados con la ecuación 4.2.2.

Para confirmar la naturaleza ferromagnética de dicho fenómeno, se llevaron a cabo estudios de magnetización aplicando un campo magnético variable a diferentes temperaturas (2 K, 20 K, 40 K, 120 K) (Figura 4.3.38). Frente a lo que ocurre en **6**, las medidas realizadas en $17_{\text{O}}@KNO_3$ y $17_{\text{O}}@RbNO_3$ no muestran la formación de ciclos de histéresis que confirmen el ordenamiento ferromagnético en dichos complejos, lo que podría deberse a una magnitud pequeña del ordenamiento ferromagnético típico de sistemas de Cu^{2+} con ladeamiento de *spin*.

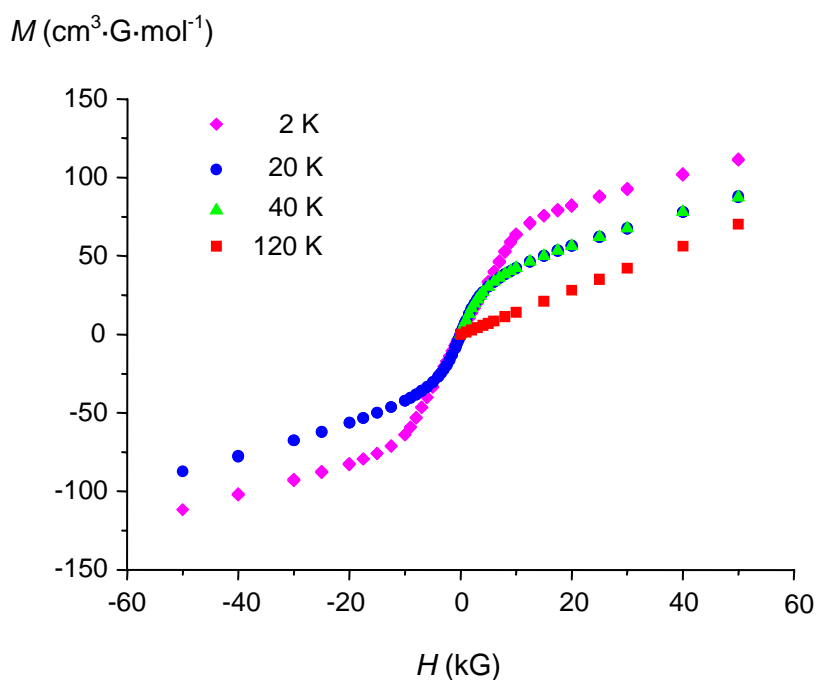


Figura 4.3.38. Curvas de magnetización frente al campo magnético aplicado (M vs H) de $17\text{O}@KNO_3$ a 2 K (\blacklozenge), 20 K (\bullet), 40 K (\blacktriangle) y 120 K (\blacksquare).

Las propiedades magnéticas de 18c están igualmente de acuerdo con su naturaleza polimérica. De hecho, la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética muestra un máximo alrededor de 60 K, que es característico de un fuerte intercambio antiferromagnético entre los centros de Cu^{2+} . Esto también se pone de manifiesto en el decrecimiento progresivo del producto $\chi_M T$ a medida que disminuye la temperatura (Figura 4.3.39). Al igual que en 17R y $17\text{c}@NH_4ClO_4$, el comportamiento magnético de 18c , en el rango de 40-300 K, puede describirse según un modelo de tipo Heisenberg laminar cuadrado (véase apartado 4.2.2.4) porque, aunque éste complejo es tridimensional, esta ecuación tiene en cuenta la conectividad adecuada de cada centro paramagnético.

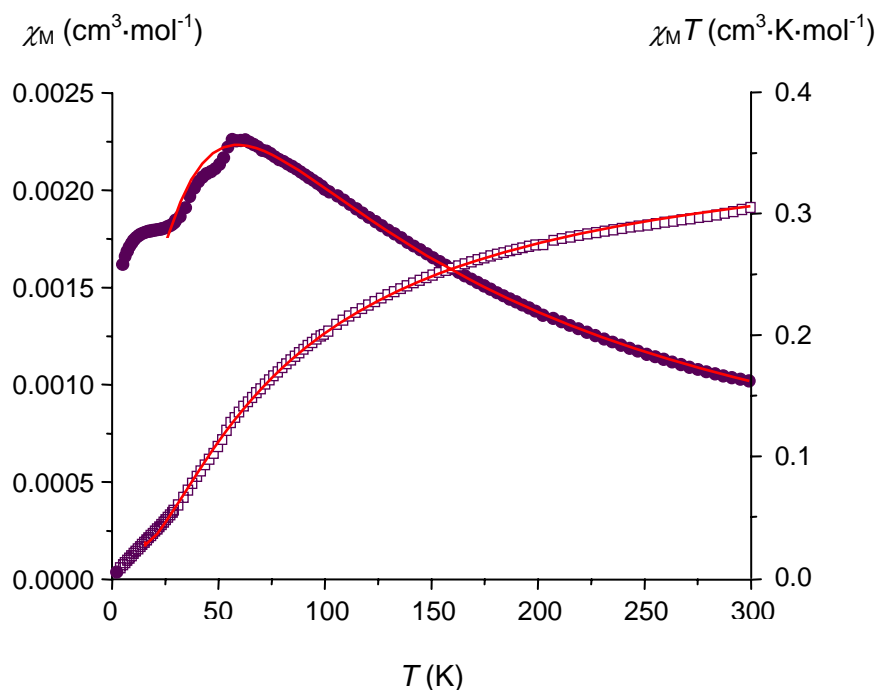


Figura 4.3.39. Curvas de χ_M y $\chi_M T$ vs T para el compuesto **18c** (\bullet (χ_M), \square ($\chi_M T$)) en el rango de temperatura de 2-300 K y a 10 kG. Las líneas rojas representan los valores teóricos de χ_M y $\chi_M T$ calculados con la ecuación 4.2.2.

Los valores de g y J obtenidos del ajuste de los datos magnéticos a la ecuación 4.2.2 se muestran en la tabla 4.3.7. Como se puede observar, dichos parámetros son similares a los obtenidos para los complejos $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17_R**) y $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{n/3} \cdot 4/3n\text{H}_2\text{O}$ (**17_C@NH₄ClO₄**).^{24g} Este hecho confirma, de nuevo, que las interacciones magnéticas se transmiten eficazmente a través de los puentes n-pymo ($n=2, 4$). Sin embargo, debe destacarse que el parámetro de intercambio J hallado para **17_R** ($J=-31.50(22)$ cm^{-1}) es ligeramente menor que el de los compuestos **17_C@NH₄ClO₄** ($J=-36.21(20)$ cm^{-1}) y **18c** ($J=-43.36(16)$ cm^{-1}), lo que puede atribuirse a una geometría de los centros metálicos ligeramente distinta, con la consecuente diferente interacción entre los orbitales magnéticos de los centros metálicos y los ligandos pymo. De hecho, en las especies **17_O@MNO₃**, en las que los centros metálicos adoptan una geometría planocuadrada no distorsionada, se observan los mayores valores de intercambio magnético ($J=-63.08(20)$ cm^{-1} (**17_O@KNO₃**) y $J=-62.52(30)$ cm^{-1} (**17_O@RbNO₃**)). En estos casos, el electrón desapareado debe encontrarse en el orbital $d_{x^2-y^2}$, que

interacciona fuertemente con los puentes 2-pymo. Sin embargo, en las fases cúbicas **17_R**, **17_C@NH₄ClO₄** y **18_C**, los centros de Cu²⁺ poseen una geometría planocuadrada distorsionada (**17_R**, **17_C@NH₄ClO₄**) y de pirámide de base cuadrada (**18_C**), por lo que la probabilidad de encontrar el electrón desapareado en dicho orbital es menor y, por tanto, se produce una disminución del valor de la interacción de intercambio magnética.

Tabla 4.3.7. Tabla comparativa de los valores de g y J (cm⁻¹) obtenidos al ajustar los datos magnéticos de **17_R**, **17_C@NH₄ClO₄**, **17_O@KNO₃**, **17_O@RbNO₃** y **18_C** a la ecuación 4.2.2.

	17_R	17_C@NH₄ClO₄	17_O@KNO₃	18_O@RbNO₃	18_C
g	2.122(3)	1.985(4)	2.091(3)	2.044(4)	2.005(2)
J (cm⁻¹)	-31.50(22)	-36.21(20)	-63.08(20)	-62.52(30)	-43.36(16)

4.3.4. Conclusión preliminar

Todos los compuestos caracterizados en este capítulo poseen naturaleza mineralomimética bien con estructuras cúbicas tipo sodalita ($[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n(\text{MNO}_3)_{n/3}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**17c@MNO₃**), $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**17c'**), $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}]_n$ (**18c**) y $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_n$ (**18c'**)) y tipo sodalita distorsionada ($[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n\cdot 2.5n\text{H}_2\text{O}$ (**17R**)), o bien con estructuras rómbicas laminares ($[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n(\text{MNO}_3)_{n/2}\cdot 2.2n\text{H}_2\text{O}$ (**17o**) y $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n(\text{MNO}_3)_{n/2}\cdot n/2\text{MeOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**17o@MNO₃**)), que pueden considerarse análogas a filosilicatos como el talco -que posee láminas neutras y es capaz de adsorber sustancias lipofílicas neutras- o la moscovita -que aloja iones metálicos entre las capas cargadas negativamente-.⁸⁵

Por otra parte, es interesante resaltar el carácter neutro de los esqueletos de **17R** y **17o**, que, sin embargo, son capaces de ocluir selectivamente huéspedes altamente polares, lo que difiere de otros compuestos de coordinación extendidos que contienen ligandos con átomos *N*-donores.

Los resultados muestran la importancia de la polaridad del disolvente en los procesos de reconocimiento o cambio de fase pertinentes. Se ha demostrado que **17R** reconoce sales metálicas de aniones "cúbicos" MB ($\text{B}=\text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^-) en disolución acuosa, mientras que el reconocimiento de nitratos sólo tiene lugar en disolventes menos competitivos, tales como MeOH o EtOH, que refuerzan las propiedades aceptoras y coordinantes de los nitratos y los oxígenos pirimidínicos. En ninguno de los casos, la eliminación de los huéspedes implica el colapso del esqueleto estructural. Como consecuencia de lo anterior, la estructura dinámica que exhibe el sistema **17** (**17R** y todos los aductos formados a partir del mismo) es característica de un sólido poroso de tercera generación según la clasificación de Kitagawa.^{16r}

Asimismo, se ha demostrado que el proceso de autoasociación que conduce a la formación de los esqueletos tridimensionales tipo sodalita **17R**, **17c** y **18c** es independiente de la posición del oxígeno exocíclico en los anillos

pirimidínicos, puesto que, en ambos casos, el modo de coordinación de los ligandos 4-pymo y 2-pymo es N^1, N^3 -exobidentado. Sin embargo, la localización de dicho oxígeno exocíclico influye decisivamente en las propiedades adsorbentes de este tipo de materiales debido a las modificaciones tanto estéricas como electrónicas de los centros receptores.

El comportamiento magnético de las especies $17_{\text{O}}@KNO_3$ y $17_{\text{O}}@RbNO_3$ es singular, puesto que presenta un fenómeno de ladeamiento de *spin*. Dicho comportamiento se favorece en las estructuras no centrosimétricas de dichas fases cristalinas, que hacen que opere un efecto de interacción antisimétrica que es el origen del pequeño ordenamiento ferromagnético observado.

Por último, se ha llevado a cabo un complejo análisis estructural de todas las fases sintetizadas, que ha sido posible gracias al empleo de técnicas de difracción de RX convencionales y no convencionales (tanto en monocristales como en muestras en polvo) junto con diversas técnicas espectroscópicas, térmicas y de análisis de susceptibilidad magnética. La combinación de estas técnicas experimentales permite llegar a comprender sistemas complejos con propiedades físico-químicas peculiares. De acuerdo con lo anterior, los métodos de DRXP, que no son habituales en la caracterización de compuestos de coordinación, son una herramienta necesaria para resolver problemas tales como las transiciones y metaestabilidad de fases cristalinas, etc, o, incluso, para el estudio de especies poliméricas intratables de otra manera.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN



5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

5.1. Conclusiones

En esta memoria de Tesis Doctoral, tal como se planteó al inicio de la misma, se ha pretendido realizar una aproximación inorgánica a la Química supramolecular de los calixarenos a través de los ejemplos descritos de compuestos de coordinación cíclicos que actúan como ligandos de iones metálicos duros y como receptores de aniones. Por otra parte, se ha pretendido también, un acercamiento a una Química del Estado Sólido “blanda” a través de los ejemplos descritos de reacciones sólido-sólido, transiciones de fase sólido-sólido y fenómenos superficiales de adsorción sólido-gas y sólido-líquido, que no son habituales en los trabajos de investigación de Química de la Coordinación “clásicos”.

A continuación, se procede a exponer algunas de las conclusiones y resultados más destacados de este trabajo de investigación.

La estrategia de síntesis diseñada para construir los compuestos de coordinación descritos en esta memoria es muy simple. En todos los casos, se han hecho reaccionar ligandos pirimidinolato -tales como la 2-hidroxipirimidina (2-pymo), 4,6-dimetil-2-hidroxipirimidina (2-dmpymo), 2-hidroxi-5-nitropirimidina (2-nitropymo) y 4-hidroxipirimidina (4-pymo)-, e iones metálicos de diversas geometrías. Sin embargo, la riqueza estructural y variedad funcional de los compuestos de coordinación, discretos y extendidos aislados, es sorprendente.

En este sentido deben destacarse algunos complejos cuyas propiedades son especialmente llamativas:

1. En primer lugar, se procedió a la síntesis de compuestos polinucleares cíclicos enantioméricamente puros con los ligandos 2-Hpymo, 2-Hdmpymo, 4-

Hpymo y fragmentos metálicos $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ y $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. De esta forma, se obtuvieron metalocalix[4]arenos del tipo $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})_4](\text{NO}_3)_4$ (**1R**, **1S**), $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})_4](\text{NO}_3)_4$ (**2R**, **2S**) y $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(4\text{-pymo})_4](\text{NO}_3)_4$ (**4R**), así como metalocalix[6]arenos $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})_6](\text{NO}_3)_6$ (**3R**, **3S**), que sólo pudieron aislarse con el ligando 2-dmpymo. Asimismo, ha sido posible sintetizar los aductos $\{\text{La}[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})_4](\text{NO}_3)_7$ (**1R@La** y **1S@La**) y $\{\text{Na}[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})_4](\text{NO}_3)_5$ (**1R@Na** y **1S@Na**). Este resultado pone de manifiesto la posibilidad de controlar el tamaño y la funcionalización de las cavidades de estos compuestos escogiendo fragmentos metálicos y derivados pirimidínicos adecuados.

El estudio de las propiedades como receptores de los metalocalix[n]arenos sintetizados frente a mononucleótidos en disolución acuosa ha mostrado que sólo tiene lugar una interacción supramolecular significativa entre el AMP y los metalocalix[4]arenos $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})_4](\text{NO}_3)_4$ (**2R** y **2S**); interacción que es, además, enantioselectiva.

2. Por otra parte, se han sintetizado y caracterizado nuevos complejos empleando otros derivados pirimidínicos, como la 2-Hnitropymo y la 4-Hpymo y los metales de transición Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ . De esta forma, hemos podido llevar a cabo un estudio comparativo de las características estructurales, térmicas y magnéticas de todos los compuestos aislados y de las especies $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**6**), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$ (**7·H₂O**), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**7_c**), $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**8**), $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**9·H₂O**), $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_x$ (**9_a**) y $[\text{Ag}(2\text{-pymo})]_n$ (**9_c**), estudiadas anteriormente por el Prof. Masciocchi y col. y nuestro grupo de investigación.

Así, se han aislado los compuestos $[\text{M}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**10·H₂O** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **11·H₂O** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **14·H₂O** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$), **15·H₂O** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$)), que, por tratamiento térmico, experimentan una serie de transformaciones de fase sólido-sólido, que dan lugar a nuevas especies poliméricas amorfas $[\text{M}(\text{L})_2]_x$ (**10_a** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **11_a** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=2\text{-nitropymo}$), **14_a** ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$), **15_a** ($\text{M}=\text{Ni}^{2+}$, $\text{L}=4\text{-pymo}$)) y

cristalinas $[M(L)_2]_n$ (**10_c** (M=Co²⁺, L=2-nitropymo), **14_c** (M=Co²⁺, L=4-pymo), **15_c** (M=Ni²⁺, L=4-pymo)). Igualmente, se han obtenido los complejos $[Zn(L)_2]_n$ (**12** (L=2-nitropymo), **16** (4-pymo)) y $[Ag(2\text{-nitropymo})(NH_3)]_n$ (**13·NH₃**). Este último, de nuevo, se transforma en una nueva fase microcristalina del tipo $[Ag(2\text{-nitropymo})]_n$ (**13**) cuando se calienta.

De todos los compuestos anteriormente mencionados, es necesario resaltar la gran variedad de esqueletos estructurales que resultan de los distintos modos de coordinación de los ligandos 2-nitropymo y 4-pymo. Se ha observado que ambos ligandos tienden a coordinarse, por lo menos, a través de uno de sus átomos de nitrógeno (**10·H₂O**, **11·H₂O**, **14·H₂O** y **15·H₂O**), pudiéndose ampliar este modo por la coordinación del otro átomo de nitrógeno (modo *N¹,N³-exobidentado*) (**13·NH₃**, **13** y **16**) o por la coordinación del átomo de oxígeno exocíclico que, en el caso del ligando 2-nitropymo, da lugar a un modo de coordinación *N¹,O²-exobidentado* (**10_c** y **12**) y, en el de la 4-pymo, a un modo *N¹,O⁴-exobidentado* (**14_c**, **15_c** y **16**).

Todos estos sistemas poseen una gran riqueza estructural, espectroscópica y magnética. Por ello, debe destacarse la estructura del compuesto **16**, que presenta una red no descrita hasta ahora construida por nodos de geometría tetraédrica conectados entre sí. Asimismo, la especie **6** muestra un comportamiento magnético peculiar, puesto que presenta un fenómeno de ladeamiento de *spin* debido a la estructura cristalina no centrosimétrica de este compuesto y a la anisotropía magnética de los iones Co²⁺.

3. Por último, se sintetizaron compuestos de coordinación nanoporosos al hacer reaccionar los ligandos 2-Hpymo y 4-Hpymo con sales de Cu²⁺. Dichos complejos presentan bien estructuras cúbicas tipo sodalita ($[Cu(2\text{-pymo})_2]_n(MNO_3)_{n/3}\cdot mH_2O$ (**17_c@MNO₃**), $[Cu(2\text{-pymo})_2]_n$ (**17_c**), $[Cu(4\text{-pymo})_2\cdot mH_2O]_n$ (**18_c**) y $[Cu(4\text{-pymo})_2]_n$ (**18_c**)) y tipo sodalita distorsionada ($[Cu(2\text{-pymo})_2]_n\cdot 2.5nH_2O$ (**17_R**)), o bien estructuras rómbicas laminares ($[Cu(2\text{-pymo})_2]_n\cdot 2.2nH_2O$ (**17_o**) y $([Cu(2\text{-pymo})_2]_n(MNO_3)_{n/2}\cdot n/2MeOH\cdot mH_2O$ (**17_o@MNO₃**)), relacionadas con el talco y la moscovita, respectivamente. La

naturaleza mineralomimética de los mismos con las zeolitas y los filosilicatos no sólo se limita a su estructura, sino también a sus propiedades receptoras, puesto que estos materiales poseen una gran variedad de propiedades adsorbentes sólido-líquido y sólido-gas.

Los estudios realizados muestran que **17_R** actúa como receptor de pares iónicos en disolución. La polaridad del disolvente y la naturaleza de los huéspedes influyen decisivamente en dichos procesos, que dan lugar a una gran variedad de transiciones de fase. Así, **17_R** adsorbe selectivamente pares iónicos MNO_3 en medio $H_2O/MeOH$ o $H_2O/EtOH$ y da lugar a fases cúbicas del tipo **17_C@MNO₃** ($M=NH_4^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}). En el caso de pares iónicos MNO_3 que contengan cationes voluminosos ($M=Na^+$, K^+ , Rb^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+}), se obtiene también una serie isomorfa laminar rómbica **17_O@MNO₃**. En todos los casos, estas transiciones de fase son reversibles y puede regenerarse la especie **17_R** de partida sin que se produzca el colapso del esqueleto estructural. Así, el tratamiento de las fases **17_O@MNO₃** con el 18-éter[6]corona da lugar a una fase rómbica vacía **17_O** que se convierte en la fase **17_R** original al suspenderla en agua.

Igualmente, el comportamiento magnético de las especies **17_O@KNO₃** y **17_O@RbNO₃** es peculiar, en la medida en que se observa un fenómeno de ladeamiento de *spin*, que es responsable de un pequeño ordenamiento de naturaleza ferromagnética.

Por último, debe destacarse que, en el trabajo de investigación realizado en esta Tesis Doctoral, se han empleado conjuntamente varias técnicas experimentales -analíticas (AE, TG y DSC), estructurales (DRX monocristal y DRXP), espectroscópicas (IR, UV-vis, 1H RMN), magnéticas, adsorción de N_2 etc.- que han permitido la caracterización de las propiedades físico-químicas de los complejos sintetizados. Además, el análisis estructural mediante métodos no convencionales *ab initio* de DRXP es, en algunos casos, la única herramienta que permite obtener información estructural, imposible de conocer de otra forma, cuando la obtención de monocristales no es factible.

5.2. Perspectivas del trabajo de investigación

1. El extenso estudio de las propiedades como receptores de los metalocalix[n]arenos sintetizados frente a mononucleótidos en disolución acuosa (AMP, CMP, TMP y GMP) ha puesto de manifiesto que sólo tiene lugar una interacción supramolecular significativa entre el AMP y los metalocalix[4]arenos [(dach)Pd(2-dmpymo)]₄(NO₃)₄ (**2R** y **2S**). Sin embargo, en todos los casos, se observan reacciones de entrecruzamiento entre los distintos metalocalix[n]arenos y los mononucleótidos ensayados. Este resultado nos ha llevado a investigar la posible interacción de los compuestos [(dach)Pd(2-pymo)]₄(NO₃)₄ (**1R**, **1S**), **2R**, **2S** y [(dach)Pd(2-dmpymo)]₆(NO₃)₆ (**3R**, **3S**) frente a DNA (DNA lineal de timo de ternera), en colaboración con el Prof. Félix Zamora, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma de Madrid.

Los estudios preliminares que se están llevando a cabo en la actualidad con estos compuestos revelan que se produce una interacción selectiva y secuencial entre estos y el DNA. En un futuro cercano, evaluaremos la relevancia biológica de estos resultados.

2. Por otra parte, como se indicó en el apartado 4.2.3, se van a estudiar las propiedades de óptica no lineal (ONL) de los compuestos no centrosimétricos [Ag(2-nitropymo)(NH₃)]_n (**13·NH₃**) y [Ag(2-nitropymo)]_n (**13**), en colaboración con los profesores Norberto Masciocchi (Universidad de Insubria, Italia) y Elena Cariati (Universidad de Milán, Italia). Asimismo, se pretende sintetizar otros derivados pirimidínicos -como, por ejemplo, la 4-hidroxi-5-nitropirimidina (4-nitropymo)- para seguir estudiando el efecto de la funcionalización del anillo pirimidínico en las propiedades estructurales, espectroscópicas, magnéticas, de ONL etc. de los compuestos de coordinación que se obtengan. En el caso de que se aislaran complejos no centrosimétricos y con alta estabilidad térmica, estos se podrían considerar candidatos óptimos para poseer propiedades de ONL de segundo orden, así como comportamientos de ladeamiento de *spin*.

3. Finalmente, con el objetivo de diseñar el tamaño y la forma de las cavidades y canales de materiales de tipo poroso, se ha pensado en la posibilidad del empleo de sistemas con ligandos mixtos. Con este fin, estamos estudiando la formación de compuestos de coordinación con ligandos mixtos, combinando los ligandos pirimidínicos 2-Hpymo, 4,6-Hdmpymo, 2-Hnitropymo y 4-Hpymo con otros ligandos de diferente carga, tamaño, geometría y flexibilidad. De esta forma, podrían modularse las propiedades resultantes de los complejos obtenido.



6. BIBLIOGRAFÍA



6. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) J. Ribas, “*Química de Coordinación*”, Ediciones Omega, Barcelona, **2001**;
(b) J. M. Lehn, “*Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*”, VCH,
Weinheim, **1995**; (c) F. Vögtle, “*Supramolekulare Chemie*”, Teubner, Stuttgart,
1992.
2. (a) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebeck, Jr. *Angew. Chem. Int. Ed.*
2002, *41*, 1488; (b) M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T.
Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Comm.* **2001**, 509; (c) G. F. Swiegers, T. J.
Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483; (d) R. W. Saalfrank, E. Uller, D.
Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding*, Berlín, **2000**, *96*, 149; (e) S. Leininger, B.
Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853; (f) D. L. Caulder, K. N.
Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975; (g) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**,
4, 19; (h) V. L. Pecoraro, A. L. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang,
J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83.
3. Véase: Special issue of *PNAS* (Supramolecular Chemistry and Self-
Assembly), **2002**, *99*, (8).
4. A. J. Petrella, N. J. Roberts, D. C. Craig, C. L. Raston, R. N. Lamb, *Chem.*
Comm. **2003**, 1014.
5. (a) G. A. Ardizzoia, S. Brenna, S. Cenini, G. LaMonica, N. Masciocchi, A.
Maspero, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2003**, *204-205*, 333. (b) F. Adrian, M. I.
Burguete, J. M. Fraile, J. I. García, J. García, E. García-España, S. V. Luis, J.
A. Mayoral, A. J. Royo, M. C. Sánchez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2347.
6. (a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *PNAS* **2002**, *99*, 4837; (b) Y.
Kubota, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *PNAS* **2002**, *99*, 4854.
7. (a) F. Hof, L. Trembleau, E. C. Ullrich, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed.*
2003, *42*, 3150; (b) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Kusukawa, M. Fujita,
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41* (8), 1347; (c) F. Escarti, C. Miranda, L.

Lamarque, J. Latorre, E. García-España, M. Kumar, V. J. Aran, P. Navarro, *Chem. Comm.* **2002**, 936; (d) J. L. Atwood, L. J. Barbour, M. J. Hardiem, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 3; (e) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6311; (f) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1019; (g) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1397.

8. (a) S. J. Lee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4554. (b) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982.

9. (a) G. Andretti, R. Ungaro, A. Pochini, *J. C. S. Chem. Comm.* **1979**, 1005; (b) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; (c) V. Bohmer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 713; (d) A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1713; (e) J. Rebeck, Jr. *Chem. Comm.* **2000**, 637; (f) L. Pirondini, F. Bertolini, B. Cantadori, F. Ugozzoli, C. Massera, E. Dalcanale, *PNAS* **2002**, 99, 4911. (g) M. H. K. Ebbing, M. J. Villa, J. M. Valpuesta, P. Prados, J. de Mendoza, *PNAS* **2002**, 99, 4962.

10. (a) C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 165, 93; (b) Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1044.

11. (a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, B. Lippert, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1992**, 1385; (b) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 616; (c) J. A. R. Navarro, M. B. L. Janik, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 426.

12. (a) H. Abourahman, A. W. Coleman, B. Moulton, B. Trather, P. Shahgaldian M. J. Zaworotko, *Chem Comm.* **2001**, 2380. (b) B. Moulton, J. Lu, A. Mondal, M. J. Zaworotko, *Chem. Comm.* **2001**, 863. (c) J. Lu, A. Mondal, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2113.

13. (a) K. Yamanary, I. Fukuda, T. Kawamoto, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, R. Arakawa, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5611; (b) K. Yamanary, S.

Yamamoto, R. Ito, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, R. Arakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2268; (c) R. Balchtiar, H. Chen, S. Ogo, R. H. Fish, *Chem. Comm.* **1997**, 3135; (d) M. A. Shipman, C. Price, A. E. Gibson, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4371.

14. (a) L. Smart, E. Moore, “*Solid State Chemistry*”, Chapman&Hall, Londres, **1992**; (b) J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, “*Inorganic Chemistry*”, Harper Collins College Publishers, New York, **1993**.

15. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.

16. Véase i.e.: (a) S. Kitawaga, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; (b) H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2004**, *427*, 523; (c) D. V. Soldatov, *J. Inclusion Phenom.* **2004**, *48*, 3; (d) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781; (e) S. L. Stuart, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276; (f) S. Kitagawa, S. Masaoka, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *246*, 73; (g) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629; (h) M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3052; (i) B. Moulton, M. J. Zaworotko. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 117. (j) S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568; (k) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1288; (l) M. Eddaoui, d. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319; (m) M. J. Zaworotko, *Nature*, **1999**, *402*, 242; (n) P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; (o) A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovakii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155; (p) C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1431; (q) O. M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T. L. Groy, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 474; (r) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, *71*, 1739.

-
17. (a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962; (b) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546; (c) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727.
18. (a) D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600; (b) G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, *374*, 792.
19. O. M. Yaghi, G. M. Li, H. L. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703.
20. S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2127.
21. M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.
22. M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1725.
23. (a) M. Du, Y. M. Guo, S. T. Chen, X. H. Bu, S. R. Batten, J. Ribas, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1287; (b) X. H. Bu, M. L. Tong, H. C. Chang, S. Kitagawa, S. R. Batten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 192; (c) D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 32; (d) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 428; (e) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoui, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, *300*, 1127; (f) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, *295*, 469; (g) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, **2000**, *408*, 447; (h) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, J. Enslin, P. Gütllich, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 552; (i) S. W. Keller, S. Lopez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6306.

24. (a) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666; (b) T. K. Maji, K. Uemura, H. Chang, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3269; (c) K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3817; (d) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, *423*, 705; (e) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *428*; (f) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science*, **2002**, *298*, 2358; (g) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383; (h) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2082; (i) M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1391; (j) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140.

25. (a) O. Reynes, F. Maillard, J. C. Moutet, G. Royal, E. Saint-Aman, G. Stanciu, J. P. Dutasta, I. Gosse, J. C. Mulatier, *J. Organometallic Chem.* **2001**, *637-639*, 356. (b) P. D. Beer, J. Cadman, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *205*, 131.

26. (a) M. A. Galindo, S. Galli, J. A. R. Navarro, M. A. Romero, *Dalton Trans.* **2004**, 2780; (b) M. A. Galindo, M. A. Romero, J. A. R. Navarro, M. Quirós, *Dalton Trans.* **2004**, 1563; (c) S. Y. Yu, H. Huang, H. B. Liu, Z. N. Chen, R. B. Zhang, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 686; (d) Z. Q. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1956; (e) Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3967; (f) R. D. Schnebeck, E. Freisinger, F. Glhahe, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1381; (g) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2301; (h) J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *Chem. Comm.* **2000**, 235; (i) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 147; (j) R. D. Schnebeck, E. Freisinger, B. Lippert, *Chem. Comm.* **1999**, 675; (k) R. D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 119; (l) H. Rauter, I. Mutikainen, M. Blomberg, C. J. L. Lock, P. AmoOchoa, E.

Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrando, E. Chiarparin, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1296.

27. (a) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185-186, 653; (b) *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 222, 219.

28. E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, M. Willermann, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4414.

29. (a) M. González-Álvarez, G. Alzuet, J. Borrás, L. D. Agudo, J. M. Montejó-Bernardo, S. García-Granda, V. Moreno, M. J. Prieto, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 86, 238. (b) J. A. Aguilar, A. B. Descalzo, P. Díaz, V. Fusi, E. García-España, S. V. Luis, M. Micheloni, J. A. Ramírez, P. Romani, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **2000**, 6, 1187.

30. E. García-España, A. Bianchi, K. Bowman-James, “*Supramolecular Chemistry of Anions*”, Wiley and Sons, **1997**.

31. J. Sessler, V. Kral, T. V. Shishkanova, P. A. Gale, *PNAS* **2002**, 99, 4848.

32. (a) T. Ishida, L. M. Yang, T. Nogami, *Chem. Letters* **2003**, 32, 1018; (b) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, M. Willermann, *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, 318, 166; (c) J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1059; (d) T. Ezuhara, K. Endo, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279; (e) N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, A. Sironi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3366; (f) C. V. K. Sharma, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **1998**, 215; (g) N. Masciocchi, E. Corradi, M. Moret, G. A. Ardizzoia, A. Maspero, G. LaMonica, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5648; (h) M. Quirós, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 1236.

33. (a) E. Barea, M. A. Romero, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, enviado; (b) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126,

3014; (c) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 473; (d) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 3051; (e) N. Masciocchi, S. Galli, A. Sironi, E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2153; (f) N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, A. Maspero, A. Sironi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2507; (g) S. W. Keller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 247.

34. J. A. R. Navarro, M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3277.

35. J. A. R. Navarro, M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, J. el Bahraoui, J. Molina, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7829.

36. (a) R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, D. R. Parnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511-1521. (b) A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1812-1817. (c) G. Frommer, F. Lianza, A. Albinati, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2434-2439.

37. T. Kawamoto, Y. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2427-2432.

38. W. Saenger, "*Principles of Nucleic Acid Structure*", Springer-Verlag, New York, **1984**.

39. "*Cisplatin: Chemistry and Biochemistry of a Leading Anticancer Drug*", B. Lippert (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.

40. (a) M. Vallet, J. Faus, E. García-España, J. Moratal, "*Introducción a la Química Bioinorgánica*", Síntesis, Madrid, **2003**; (b) S. J. Casas, V. Moreno, A. Sánchez, J. L. Sánchez, J. Sordo, "*Química Bioinorgánica*", Síntesis, Madrid, **2002**.

41. (a) M. Pérez-Cabre, G. Cervantes, V. Moreno, M. J. Prieto, J. M. Pérez, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 510; (b) I. Meistermann, V. Moreno, M. J. Prieto, E. Moldrheim, E. Sletten, S. Khalid, P. M. Rodger, J. C. Peberdy, C. J. Isaac, A. Rodger, M. J. Hannon, *PNAS*, **2002**, *99*, 5069; (c) N. Lomadze, E. Gogritchiani, H. J. Schneider, M. Albelda, J. Aguilar, E. García-España, S. V. Luis, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7801; (d) G. B. Onoa, G. Cervantes, V. Moreno, M. J. Prieto, *Nucl. Acid Res.* **1998**, *26*, 1473.

42. (a) R. Mele, M. A. Gómez, F. Tosini, E. Pozio, *Int. J. Parasitol.* **2003**, *33*, 757; (b) F. Luque, C. Fernández-Ramos, E. Entrala, M. J. Rosales, J. M. Salas, C. Navarro, M. Sánchez-Moreno, *Toxicol. In vitro* **2000**, *14*, 487; (c) L. J. J. Smeijsters, F. F. J. Franssen, L. Naesens, E. Vries, A. Holy, J. Balazarini, E. Clercq, J. P. Overdulve, *Int. J. Antimicrob. Agents.* **1999**, *12*, 53; (d) W. Sirawaraporn, R. Sertsrivanich, R. Booth, C. Hansch, R. A. Neal, V. Santi, *Mole. Biochem. Parasitol.* **1988**, *31*, 79.

43. E. Entrala, J. M. Molina-Molina, M. J. Rosales, M. Sánchez Moreno, C. Mascaró, *Vet. Parasitol.* **2000**, *92*, 223.

44. L. J. Robertson, A. T. Campbell, H. V. Smith, *Parasitol.* **1993**, *106*, 13.

45. M. J. Rosales, J. Cifuentes, C. Mascaró, *Parasitol.* **1993**, *76*, 209.

46. M. J. Rosales, C. Mascaró, T. Arnedo, J. J. Castilla, *Acta Tropica.* **1994**, *56*, 371.

47. Institute of Medicine, *Emerging infections: microbial threats to health in the US.* **1992**, Washington DC. National Academic Press.

48. (a) R. Fayer, W. Ellis, *J. Parasitol.* **1993**, *79*, 771; (b) J. E. Rosenblatt, *Mayo Clin. Proc.* **1992**, *67*, 276; (c) P. Brasseur, D. Lemeteil, J. J. Ballet, *Agents Chemother.* **1992**, *37*, 889.

49. (a) L. Khalifa, M. J. Rosales, C. Mascaró, J. Karolak, N. Bsiri, P. Brouant, J. Barbe, *Arzn. Fors.* **2000**, *50*, 163; (b) A. Armson, B. P. Meloni, J. A. Reynoldson, R. C. A. Thompson, *FEMS Microb. Lett.* **1999**, *178*, 227; (c) L. Khalifa, M. J. Rosales, C. Mascaró, *Med. J. Infec. Parasit.* **1998**, Dis. XIII, 84; (d) J. M. Arrowood, J. R. Mead, L. T. Xie, X. D. You, *FEMS Microb. Lett.* **1996**, *136*, 245; (e) M. J. Arrowood, L. T. Xie, T. I. Long, M. R. Hurd, *J. Eukaryotic microb.* **1994**, *41*, 23S; (f) L. Favennec, M. Bernard, E. Comby, D. Lemeteil, J. J. Ballet, P. Brasseur, *J. Eukaryotic microb.* **1994**, *41*, 39S; (g) V. McDonald, R. Stables, D. C. Warhurst, M. R. Barer, D. A. Blewett, H. D. Chapman, G. M. Connolly, P. L. Chiodini, K. P. W. J. McAdam, *Ant. Agent. Chemother.* **1990**, *34*, 1498.

50. (a) R. Mele, M. A. Gómez, F. Tosini, E. Pozio, *Int. J. Parasitol.* **2003**, *33*, 757; (b) K. M. Woods, S. J. Upton, *FEMS Microb. Lett.* **1998**, *168*, 59.

51. O. Khan, C. Jay, *Science*, **1998**, *279*, 44.

52. M. E. Thompson, W. C. Chiang, L. K. Myers, C. A. Langhoff, "Nonlinear Optics and Materials", Vol. 1497, pág. 423, SPIE Proceedings, Bellingham, **1991**.

53. M. Verelst, L. Sommier, P.O. Lecante, A. Mosset, O. Khan, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 980.

54. (a) L. G. Beauvais, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12096; (b) E. Colacio, R. Kivekäs, F. Lloret, M. Sundberg, J. Suárez-Varela, M. Bardají, A. Laguna, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5141; (c) M. J. Zaworotko, *Chem. Comm.* **2001**, 1.

55. (a) E. Colacio, J. M. Domínguez-Vera, F. Lloret, A. Rodríguez, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6962; (b) P. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638; (c) R. V. Evans, R. -E. Xiong, Z. Wang, G. K. Wong, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 536.

-
56. (a) S. Galli, N. Masciocchi, A. Sironi, *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, 65, 693; (b) W. I. F. David, K. Shankland, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, “*Structure Determination from Powder Diffraction Data*”, Oxford University Press, New York, **2002**. (c) N. Masciocchi, M. Moret, P. Cariati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. La Monica, S. Cenini, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7668.
57. U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Kristallogr.* **1992**, 207.
58. (a) J. Smets, A. Destexhe, L. Adamowicz, G. Maes, *J. Phys. Chem. A.* **1998**, 102, 8157; (b) A. Albert, E. Spinner, *J. Am. Chem. Soc. A*, **1960**, 1221.
59. M. E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids*, **1970**, 31, 101.
60. G. S. Rushbrooke, P. J. Wood, *Molec. Phys.* **1958**, 1, 257.
61. O. Kahn, “*Molecular Magnetism*”, VCH, Nueva York, **1993**.
62. (a) S. J. Rettig, V. Sánchez, A. Storr, R. C. Thompson, J. Trotter, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **2000**, 3931; (b) S. J. Rettig, R. C. Thompson, J. Trotter, S. Xia, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1360.
63. R. L. Carlin, “*Magnetochemistry*”, Springer-Verlag, Berlín, **1986**.
64. I. Fernández, R. Ruíz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, M. C. Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3039.
65. F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruíz, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 135.
66. (a) H. Le Bozec, T. Renouard, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 229 ; (b) C. R. Moylan, S. Ermer, S. M. Lovejoy, I. H. McComb, D. S. Leung, R. Wortmann, P. Krdmer, R. J. Twieg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12950.

-
67. J. F. Nicoud, R. J. Twieg, *“Non Linear Optical Properties of Organic Molecules and Liquid Crystals”*, (pág. 268), Academic Press, New York, **1987**.
68. S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798.
69. I. Wempfen, H. U. Blank, J. J. Fox, *J. Heterocyclic Chem.* **1969**, 6, 593.
70. M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, M. P. Sánchez, J. Molina, J. Elbakraoui, R. Faure, *J. Mol. Struct.* **1995**, 354, 189.
71. A. B. P. Lever, *“Inorganic Electronic Spectroscopy”*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
72. (a) M. O’Keeffe, B. G. Hyde, *“Crystal Structures I: Patterns and Symmetry”*, Mineral. Soc. Am, Washington, **1996**; (b) A. F. Wells, *“Further Studies of Three-dimensional Nets”*, ACA monograph, 8, **1979**; (c) A. F. Wells, *“Three-dimensional Nets and Polyhedra”*, Wiley, New York, **1977**.
73. Y. Dou, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67, 134.
74. S. Orihuela, M. P. Sánchez, M. Quirós, D. Martín, R. Faure, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2477.
75. F. E. Mabbs, D. J. Machin, *“Magnetism and Transition Metal Complexes”*, Chapman and Hall, London, **1973**.
76. (a) A. Sfriso, B. Pavon, *Environ. Technol.* **1994**, 15, 1; (b) K. S. Betts, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 245A.
77. (a) C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10438; (b) C. V. Krishnamohan Sharma, S. T. Griffin, R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **1998**, 215; (c) M. Staffilani, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, R. K. Juneja, R. S. Burkhalter, *J. Am. Chem.*

Soc. **1997**, 119, 6324; (d) P. D. Beer, M. Shade, *Chem. Comm.* **1997**, 2377; (e) K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem.* **1996**, 118, 9567.

78. (a) C. S. Campos-Fernández, R. Clérarc, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3477; (b) B. Hasenknopf, J. M. Lehn, N. Boumediene, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, B. Kneisel, D. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10956.

79. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.

80. (a) U. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 502; (b) A. Corma, H. García, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1381; (c) A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 3269.

81. C. N. R. Rao, S. Natarajan, S. Neeraj, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 2810; (b) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *Science*, **1997**, 278, 2080.

82. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Demings, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.

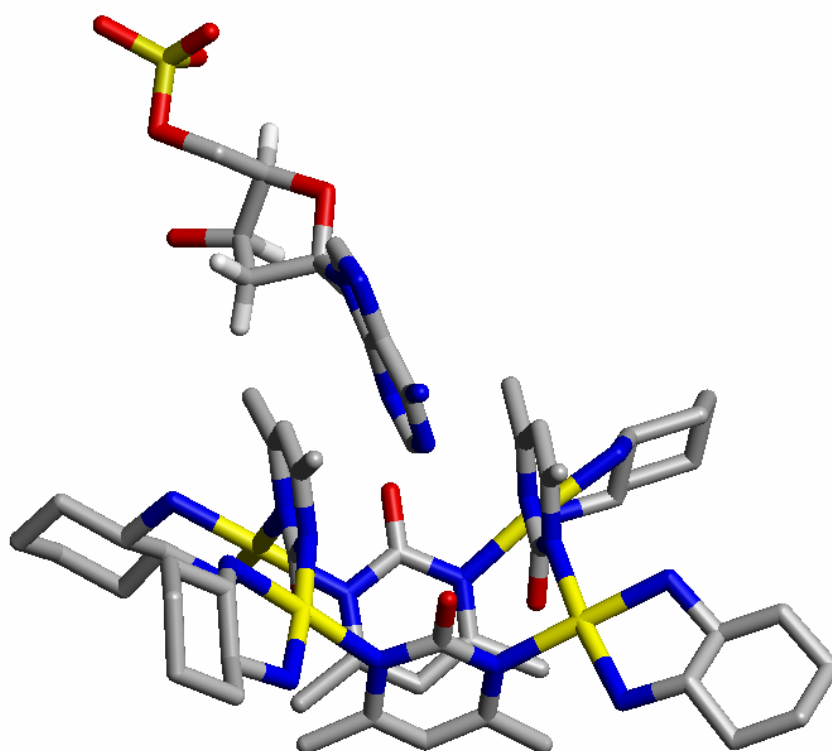
83. S. Brunauer, L. E. Copeland, "*Handbook of Physics*", McGraw-Hill, New York, **1997**.

84. Y. Marcus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 2995.

85. A. Putnis, "*Introduction to Mineral Sciences*", Cambridge University Press, Cambridge, **1992**.

ANEXO I

Chiral Pyrimidine Metallacalixarenes: Synthesis, Structure and Host-Guest Chemistry.



Chem. Eur. J. **2003**, *9*, 4414-4421.

Chiral Pyrimidine Metallacalixarenes: Synthesis, Structure and Host – Guest Chemistry

Elisa Barea,^[a] Jorge A. R. Navarro,^{*[a]} Juan M. Salas,^{*[a]} Miguel Quirós,^[a] Michael Willermann,^[b] and Bernhard Lippert^{*[b]}

Abstract: A set of enantiomerically pure cyclic multinuclear complexes with the formula $cis-[a_2PdL]_n^{n+}$ [$a_2 = (R,R)$ -1,2-diaminocyclohexane (R,R -dach), (S,S)-1,2-diaminocyclohexane (S,S -dach); $n = 4, 6$; LH = 2-hydroxypyrimidine (2-Hpymo), 4,6-dimethyl-2-hydroxypyrimidine (2-Hdmpymo) and 4-hydroxypyrimidine (4-Hpymo)] were obtained by reaction of $cis-[a_2Pd(H_2O)_2]^{2+}$ and LH in aqueous media. The polynuclear complexes were studied by 1H NMR spectroscopy and X-ray crystallography. These studies revealed that

the $N1,N3$ -bridging mode exhibited by the pyrimidine moieties is ideally suited for formation of inorganic analogues of calixarenes (metallacalixarenes) in a self-assembly process. The most stable species are the tetranuclear metallacalix[4]arenes, which are obtained in all cases. Hexanuclear species, namely, $[a_2Pd(2-dmpymo)]_6^{6+}$, were also isolated

and fully characterised. 1H NMR experiments show conversion of $[a_2Pd(2-dmpymo)]_6^{6+}$ to $[a_2Pd(2-dmpymo)]_4^{4+}$ on heating. Analogously to organic calixarenes, these systems are also capable of incorporating hard metal ions at the oxo surface. Additionally, investigations on the receptor properties of these metallacalixarenes towards mononucleotides showed that enantioselective recognition processes occur in aqueous media.

Keywords: calixarenes • host – guest systems • molecular recognition • N,O ligands • palladium

Introduction

Transition-metal ions have been shown to be extremely important in self-assembly processes leading to discrete nanosized species or infinite coordination polymers.^[1, 2] Small-protein-sized molecules have been synthesised in this way,^[3] and there are numerous reports on exciting host – guest chemistry of such systems and interesting applications relevant to sensing and catalysis, among others.^[2, 4] Molecular capsules have also been used to stabilise highly reactive species (“ship-in-a-bottle” synthetic strategies) and for carrying out selective reactions in the confined space of a capsule.^[5, 6] In this context, implementation of chirality in these systems is of added value since it permits an entry to

enantioselective processes, which are fundamental to many biological applications.^[7]

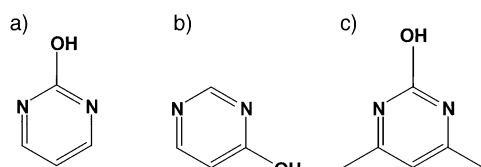
Calixarenes, cyclic compounds possessing well-structured cavities, have been the subject of considerable attention due to their versatile behaviour as molecular receptors and ligands for metal ions.^[8, 9] The interest in these systems has also drawn attention to the formation of coordination compounds analogous to calixarenes,^[10] which considerably extend the properties of classic organic calixarenes as a result of the catalytic, spectroscopic and stereochemical properties intrinsic to metal ions.^[3, 11]

A successful strategy for forming metallamacrocycles closely related to calix[n]arenes is the combination of a metal entity with 90° bond angles and an organic ligand providing 120° bond angles. This situation is ideally met by d^8 square-planar metal fragments and pyrimidine derivatives,^[12] which respectively replace the methylene and phenol moieties of organic calixarenes.

Here we show how this strategy to build novel metallacalix[n]arenes easily allows us engineer their size and functionalisation by the appropriate choice of pyrimidine derivative and metal fragment. Thus, formation of metallacalix[n]arenes ($n = 4, 6$) is easily achieved by a self-assembly process involving $cis-[a_2Pd(H_2O)_2]^{2+}$ ($a_2 = (R,R)$ -1,2-diaminocyclohexane (R,R -dach), S,S -1,2-diaminocyclohexane (S,S -dach)) metal fragments and simple hydroxypyrimidine derivatives (Scheme 1). This simple strategy offers a way of

[a] Prof. Dr. J. A. R. Navarro, Prof. Dr. J. M. Salas, E. Barea, Prof. Dr. M. Quirós
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Av. Fuentenueva S/N, 18071 Granada (Spain)
Fax: (+34)958248526
E-mail: jarn@ugr.es, jsalas@ugr.es

[b] Prof. Dr. B. Lippert, Dr. M. Willermann
Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund
Otto-Hahn-Strasse 6, 44221 Dortmund (Germany)
Fax: +(49)231-755-3797
E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de



Scheme 1. a) 2-Hydroxypyrimidine (2-Hpymo), b) 4(3H)-pyrimidone (4-Hpymo), c) 4,6-dimethyl-2-hydroxypyrimidine (2-Hdmpymo).

controlling the size and functionalisation of the metallacalix[*n*]arene cavities, which results in a rich playground for host–guest chemistry. Furthermore, we can produce enantiomerically pure systems by means of *R,R*-dach or *S,S*-dach chelating ligands attached to the metal atoms.

We have also explored their behaviour as molecular hosts, for which their cationic and chiral nature makes them suitable as enantiospecific hosts for anionic guests. In this context, selective molecular recognition of DNA/RNA and their fragments is a key step in the development of selective catalysts for phosphodiester cleavage.^[1a, 13] Thus, we also studied the host–guest chemistry of enantiomerically pure metallacalix[*n*]arenes with mononucleotides in aqueous media.

Results and Discussion

Synthesis: $[a_2PdL]_4(NO_3)_4$ (**1a**: $a_2 = R,R$ -dach, LH = 2-hydroxypyrimidine (2-Hpymo); **1b**: $a_2 = S,S$ -dach, LH = 2-Hpymo; **2a**: $a_2 = R,R$ -dach, LH = 4,6-dimethyl-2-hydroxypyrimidine (2-Hdmpymo); **2b**: $a_2 = S,S$ -dach, LH = 2-Hdmpymo; **4a**: $a_2 = R,R$ -dach, LH = 4-hydroxypyrimidine (4-Hpymo); **4b**: $a_2 = S,S$ -dach, LH = 4-Hpymo) were prepared by reaction of $[a_2Pd(H_2O)_2](NO_3)_2$ and LH in aqueous solution.

$[a_2PdL]_6(NO_3)_6$ (**3a**: $a_2 = R,R$ -dach, LH = 2-Hdmpymo; **3b**: $a_2 = S,S$ -dach, LH = 2-Hdmpymo) were obtained from dilute solutions of **2a** and **2b**, respectively. Under these conditions, the corresponding $[a_2PdL]_n(NO_3)_n$ compounds were isolated as suitable crystals for single-crystal X-ray diffraction after slow evaporation at room temperature. All compounds were characterised by elemental analyses, single-crystal X-ray diffraction and ¹H NMR spectroscopy. Additionally, recrystallisation of these complexes in presence of an excess of $La(NO_3)_3$ and $NaNO_3$ permitted isolation in the solid state of adducts of the types $\{La[(dach)PdL]_4(NO_3)_7\}$ (**1c** and **1d**) and $\{Na[(dach)PdL]_4(NO_3)_5\}$ (**1e** and **1f**) only for L = 2-pymo.

Crystal structures of 1b', 1f, 2b, 3b and 4a: Suitable crystals for X-ray analysis were obtained for all compounds, but only crystals of **1b**, **1f**, **2b**, **3b** and **4a** were fully characterised by this technique. In the case of **1b**, the crystal selected for X-ray analyses was not representative of the sample, as it contained mononuclear $[(S,S\text{-dach})Pd(H_2O)_2]^{2+}$ in addition to tetranuclear $[(S,S\text{-dach})Pd(2\text{-pymo})]_4(NO_3)_4$ (see below). For this reason, we denote this compound as **1b'**.

A selection of crystal and structure refinement parameters for these compounds is summarised in Table 1. All these systems crystallise in noncentrosymmetric space groups, which is consistent with their chiral nature.

Compounds **1b'**, **1f**, **2b** and **4a** consist of tetranuclear cyclic $[(dach)Pd(pymo-N1,N3)]_4^{4+}$ (**1b'**, *S,S*-dach, 2-Hpymo; **1f**, *S,S*-dach, 2-Hpymo; **2b**, *S,S*-dach, 2-Hdmpymo; **4a**, *R,R*-dach, 4-Hpymo) cations, nitrate counterions and water molecules of hydration.

Perspective views of cations $[(R,R\text{-dach})Pd(2\text{-pymo-N1,N3})]_4^{4+}$, $[(S,S\text{-dach})Pd(2\text{-dmpymo-N1,N3})]_4^{4+}$ and $[(R,R\text{-dach})Pd(4\text{-pymo-N1,N3})]_4^{4+}$ are depicted in Figure 1 a, b and

Table 1. Crystallographic data for **1b'**, **1f**, **2b**, **3b** and **4a**.

Compound	1b'	1f	2b	3b	4a
Empirical formula	$Pd_4C_{46}H_{114}N_{24}O_{38}$	$Pd_4C_{40}H_{88}N_{21}O_{29}Na$	$Pd_4C_{48}H_{104}N_{20}O_{26}$	$Pd_6C_{72}H_{186}N_{30}O_{54}$	$Pd_4C_{40}H_{92}N_{20}O_{28}$
M_r	2143.64	1775.93	1803.15	2974.96	1726.97
crystal system	monoclinic	orthorhombic	cubic	monoclinic	triclinic
space group	<i>C</i> 2	<i>C</i> 22 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 3	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 1
<i>a</i> [Å]	35.08(7)	32.38(5)	36.727(3)	18.324(4)	13.869(3)
<i>b</i> [Å]	9.37(2)	35.77(5)	36.727(3)	14.291(3)	15.533(3)
<i>c</i> [Å]	29.72(6)	30.43(4)	36.727(3)	23.343(3)	18.033(4)
α [°]	90	90	90	90	111.46(3)
β [°]	91.28(3)	90	90	95.71(3)	103.65(3)
γ [°]	90	90	90	90	92.95(3)
<i>V</i> [Å ³]	9769	35242	49571	6082	3472
<i>Z</i>	16	16	24	2	2
ρ_{calcd} [Mg/m ⁻³]	1.43	1.32	1.45	1.39	1.65
μ (MoK α) [mm ⁻¹]	0.98	0.88	0.93	0.94	1.11
<i>T</i> [K]	293(2)	293(2)	173(2)	293(2)	293(2)
crystal size [mm]	0.25 × 0.15 × 0.10	0.32 × 0.27 × 0.20	0.36 × 0.25 × 0.21	0.25 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.25 × 0.20
2 θ_{max} [°]	54	56	50	56	56
reflns. collected	20581	200435	505553	23261	15633
independent rflns.	11315	41024	29186	23261	15633
reflns. obsd	4562	31662	24101	10855	6931
parameters refined	787	1413	1437	1244	700
R_1 ^[a]	0.083	0.119	0.077	0.048	0.098
wR_2 ^[b]	0.27	0.34	0.224	0.114	0.314
goodness of fit	0.879	1.279	1.053	0.827	1.023
residuals [e Å ⁻³]	1.22/–1.20	2.060/–2.055	1.590/–0.700	0.940/–0.420	1.476/–1.253

[a] $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$. [b] $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)]^{1/2}$.

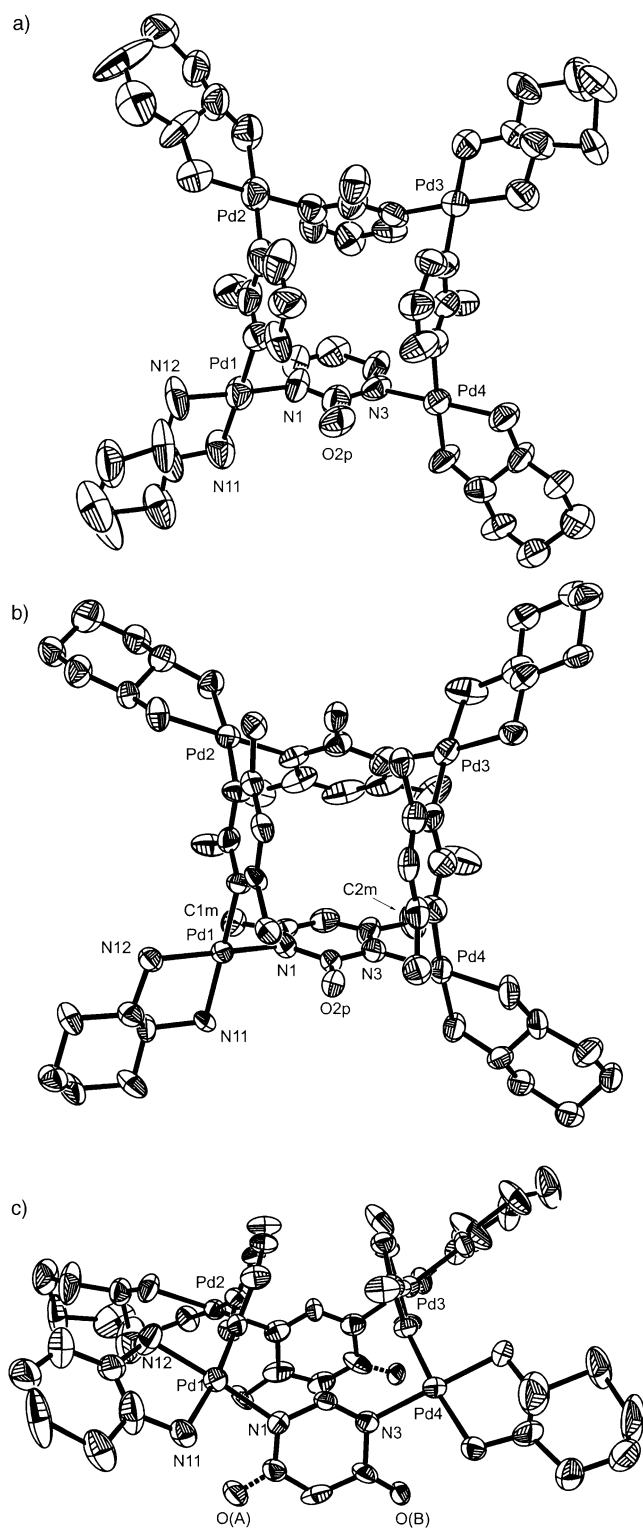


Figure 1. a) Perspective view of the cation $[(dach)Pd(2-pymo)]_4^{4+}$ in the crystal structure of **1b'**. b) Perspective view of the cation $[(dach)Pd(2-dmpymo)]_4^{4+}$ in the crystal structure of **2b**. c) View of the cation $[(dach)Pd(4-pymo)]_4^{4+}$ in the crystal structure of **4a**. Disorder in **4a** prevented unequivocal location of the exocyclic oxygen atoms of pyrimidine moieties, which can be located in position A or B in each pyrimidine ring.

c, respectively. X-ray analyses show that, regardless of pyrimidine functionalisation, an *N1,N3*-bridging mode is present in all cases and leads to a metallacalix[4]arene. In **1b'** and **1f**, the four Pd centres lie on a nearly perfect square

plane, whereas in **2b** and **4a** the Pd atoms form a square folded along the diagonal with a dihedral angle of about 14° (Table 2). In all cases, the square sides measure about 5.8 Å.

Table 2. Selected average bond lengths [Å] and angles [$^\circ$] for **1b'**, **1f**, **2b**, **3b** and **4a**.

	1b'	1f	2b	3b	4a
Pd...Pd'	5.83(1)	5.80(1)	5.77(1)	5.77(1)	5.82(1)
Pd-N(pymo)	2.05(1)	2.03(1)	2.04(1)	2.05(1)	2.05(1)
Pd-N(dach)	2.07(1)	2.02(1)	2.04(1)	2.05(1)	2.05(1)
Na-O		2.21(1)			
N(pymo)-Pd-N(pymo)	88.4(4)	89.5(4)	91.4(4)	94.0(3)	92.7(4)
N(dach)-Pd-N(dach)	84.3(4)	84.3(4)	84.1(4)	83.2(3)	84.5(5)
N(dach)-Pd-N(pymo)	93.7(5)	93.1(3)	91.2(5)	91.4(3)	91.4(5)

The geometry of the pyrimidine moieties is similar to that found in other compounds containing related ligands exhibiting the same bridging coordination mode.^[14] In all cases, the pyrimidine rings are not coplanar with the Pd₄ plane and display a 1,3-alternating arrangement similar to that previously found in $[(en)Pt(uracilate)]_4(NO_3)_4$ ^[10] and $[(en)M(2-pymo)]_4(NO_3)_4$ ^[15] metallacalix[4]arenes. As expected, the dach ligands are responsible for the homochiral nature of the cyclic cations.

For compound **4a**, significant disorder prevents unequivocal location of the exocyclic oxygen atoms of the pyrimidine moieties (see Figure 1 c). This disorder is due to the asymmetry of the 4-Hpymo ligand, which leads to formation of several species in which the oxygen atoms can be located in position A or B in each pyrimidine ring (see Figure 1 c).

The crystal structure of **1f** is an interesting example of the ability of metallacalix[*n*]arenes to interact with additional metal ions.^[16] In this case, the overall features of tetranuclear cations $[(S,S-dach)Pd(2-pymo)]_4^{4+}$, such as 1,3-alternating conformation, are maintained (Figure 2). Additionally, two

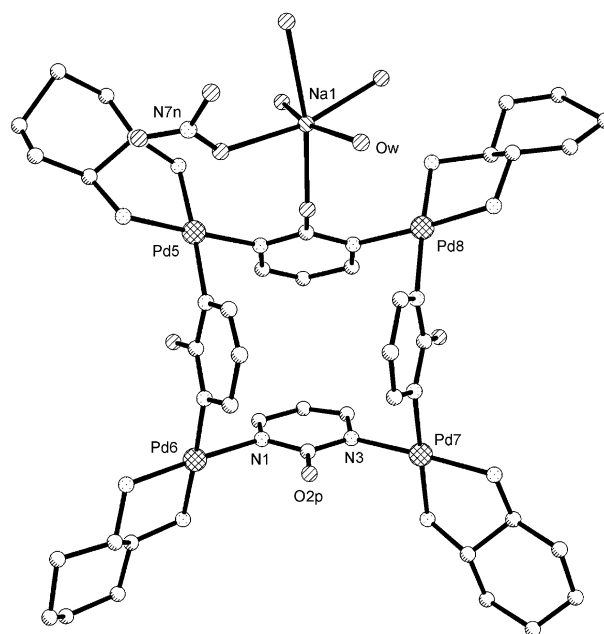


Figure 2. View of the structure of **1f**. The cation $[(dach)Pd(2-pymo)]_4^{4+}$ with an Na ion coordinated to the exocyclic oxygen atom of a pyrimidine moiety is depicted.

hydrated Na ions are found in the asymmetric unit composed of two crystallographically independent tetranuclear $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-pymo})]_4^{4+}$ cations. Nevertheless, only one of the two alkali metal ions directly interacts with a metallacalix[4]-arene. This interaction occurs between the alkali metal ion and one exocyclic pyrimidine oxygen atom. This is consistent with the weakness of alkali metal–metallacalix[4]arene interactions, which are not observed in solution (see below).

In contrast to the above complexes, compound **3b** contains hexanuclear cyclic $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo-N1,N3})]_6^{6+}$ ions. A view of the structure of **3b** is shown in Figure 3. As expected, Pd binding occurs at the N1 and N3 donor atoms of the pyrimidine ring. In this case, the six Pd centres lie on a plane (mean deviation of ca. 0.01 Å) generating a distorted hexagon 8.2 Å wide and 13.9 Å long. The folding of the molecule can be explained in terms of hydrophobic interactions between the methyl groups and the π electrons of the pyrimidine moieties, which are separated by about 3.2 Å. This

novel geometry is also responsible for a separation of adjacent Pd centres similar to that found in previous tetranuclear species (Table 2).^[10] Analogous to the above-mentioned metallacalix[4]arenes, the pyrimidine rings are not coplanar with the Pd₆ plane and show a 1,3,5-alternating arrangement.

¹H NMR studies: ¹H NMR studies on these compounds (Table 3) show the complex effect of pyrimidine functionalisation on the process of metallacalix[*n*]arene formation. Thus, in the 1:1 reaction between $[(\text{dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (enantiomerically pure $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ or $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$) and symmetric 2-Hpymo in aqueous media, quantitative formation of a single species **1** (**1a** or **1b**) is observed. However, if 2-Hdmpymo is used instead of 2-Hpymo, this reaction leads to the formation of two cyclic species **2** and **3** (**2a** or **2b** and **3a** or **3b**, respectively). Fresh solutions of compounds **2b** and **3b** gave the same spectrum as **2** and **3**, respectively. Finally, in the case of an asymmetric 4-Hpymo ligand, the analogous reaction is further complicated, and several tetranuclear species are generated (see below).

The ¹H NMR spectra of all compounds isolated are indicative of a N1,N3-bridging coordination mode of the pyrimidine ligands. Thus, replacement of acidic protons at the endocyclic basic nitrogen atoms in 2-H₂pymo⁺ is responsible for a significant high-field shift of the aromatic protons of 2-pymo. The chirality of the auxiliary ligand provokes the loss of the original equivalence of the two halves of the aromatic ring, and two signals then appear for H4 (Table 3).

In the case of 2-H₂dmpymo⁺, two different species are generated. Tetranuclear **2** species show a high-field shift of the H5 resonance and a downfield shift and concomitant loss of the original equivalence of methyl groups. In the case of **3**, a larger high-field shift of H5 and slight downfield shifts of methyl resonances are observed. The large downfield shift for the methyl groups^[17] in **2** is a consequence of their location over the metal coordination plane when a square-planar d⁸ metal center^[18] binds to the endocyclic nitrogen atoms of 2-dmpymo. This observation could also be indicative of a weak M...H interac-

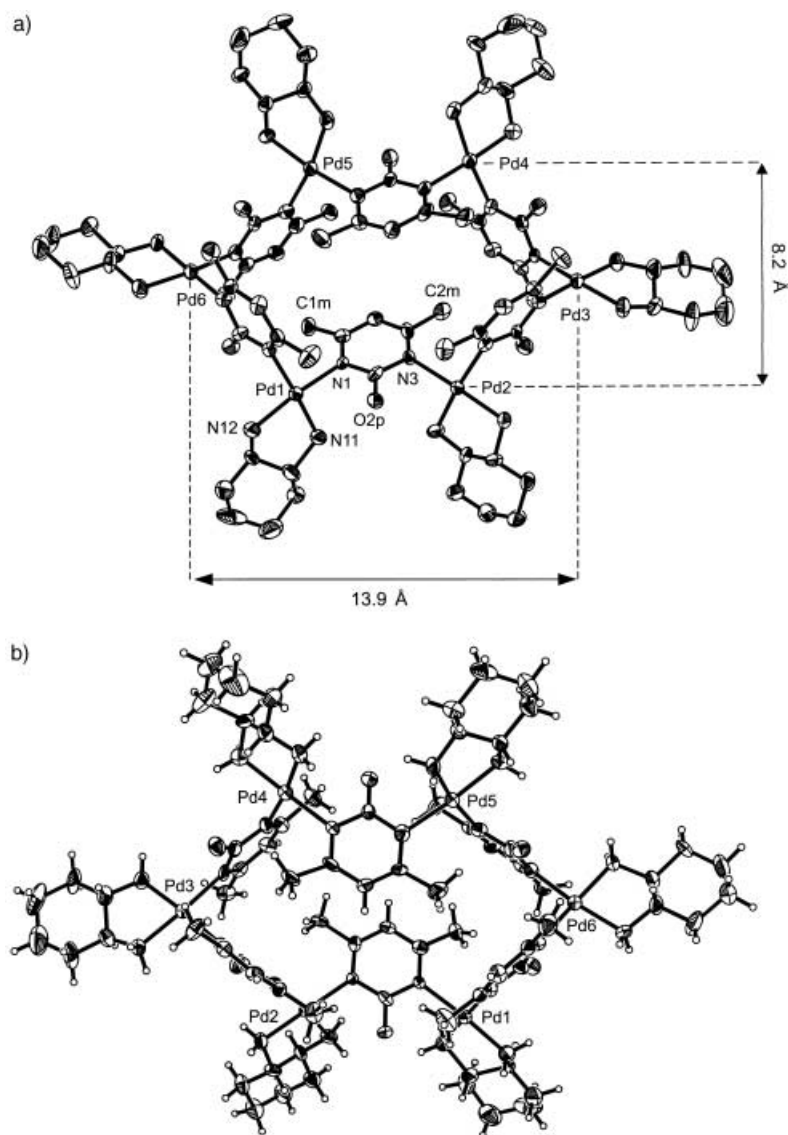


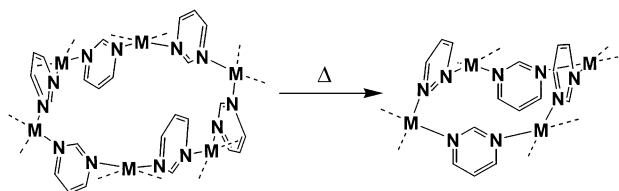
Figure 3. Two perspective views of the cation $[(\text{dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_6^{6+}$ in the crystal structure of **3b**. Folding of the molecule due to hydrophobic interactions between the methyl groups and the π electrons of the pyrimidine moieties is evident (b).

Table 3. ^1H NMR (200 MHz) chemical shifts [ppm] in the aromatic region and coupling constants [Hz] for compounds **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **4a**, **4b** and **5** (D_2O at 295 K, $\text{pH}^* 6$).

Compound	H2	H4, H4	H5	H6	Me, Me'
2-Hpymo · HCl		8.72 ($J_{4,5} = 5.9$)	7.05 ($J = 5.9$)		
2-Hdmpymo · HCl			6.77		2.58
4-Hpymo · HCl	9.26		6.81 ($J_{5,6} = 6.9$)	8.09 ($J = 6.9$)	
1a , 1b		8.20, 8.30 ($J_{4,5} = 5.6$, $J_{4,4'} = 2.7$)	6.47 ($J = 5.6$)		
2a , 2b			6.31		3.00, 3.13
3a , 3b			6.18		2.61, 2.65
4a , 4b	8.12, 8.15, 8.25, 8.27, 8.28, 8.32, 8.40, 8.47		6.25, 6.28, 6.31	7.90	
5	8.36		6.53 ($J_{5,6} = 6.9$)	8.02 ($J = 6.9$)	

tion^[19] ($\text{M}\cdots\text{H}$ separation of ca. 2.6 Å), which can be described as a three-centre, four-electron $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interaction,^[20] in contrast to the classical three-centre, two-electron agostic interactions. For **3**, the lower downfield shifts of the methyl resonances can be explained by the disposition of methyl groups over the pyrimidine rings (separation of methyl and pyrimidine plane is ca. 3.2 Å). This situation implies significant shielding of the methyl groups because of the π orbitals of the pyrimidine ligand, which counteracts the anisotropic effect of $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ interactions, which are also present in this case.

The presence of a single set of resonances in **1**, **2** and **3** for the pyrimidine signals indicates the equivalence of all aromatic moieties in solution. Indeed, variable-temperature experiments (up to 70 °C in D_2O ; -50 °C in MeOD) did not indicate any change in the basic features of the spectra, in agreement with highly conformationally flexible metallacalix[*n*]arenes. In the case of **3**, experiments at higher temperatures showed slow conversion of hexanuclear **3** cations into the entropically favoured tetranuclear complexes **2** (Scheme 2). This process is complete after heating at 60 °C



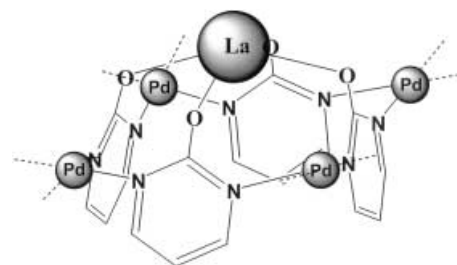
Scheme 2. Conversion of metallacalix[6]arene to metallacalix[4]arene.

for about 6 h; however, at room temperature, there is no appreciable change in the ^1H NMR resonances with time. Nevertheless, if crystallisation takes place from dilute solutions, the hexanuclear species **3** are isolated in the solid state as main products. This behaviour can be related to a concentration dependence similar to that found by Fujita et al. for tetrameric and a trimeric cyclic systems.^[21] We are aware that other factors can also influence the distribution.^[22]

Another characteristic feature of the NMR spectra of **1**, **2** and **3** is the loss of the original equivalence of the two halves of the pyrimidine moieties as a consequence of the asymmetry introduced by the dach ligands at the metal centres (Table 3).

The presence of exocyclic oxygen atoms at the pyrimidine moieties prompted us to explore their behaviour as ligands for hard metal ions. Thus, addition of lanthanum salts to aqueous

solutions of **1**, **2**, **3** and **4** does not have any effect on the ^1H NMR spectra, which rules against any appreciable interaction between the La^{III} ions and the oxo surface of the metallacalixarenes in polar solvents such as water and methanol. However, when lanthanum salts were added to solutions containing **1a** or **1b**, **1c** and **1d**, adducts (Scheme 3)

Scheme 3. Proposed structure for **1c** and **1d**.

were obtained as solids in good yields, and this implies a conformational change from 1,3-alternating to a cone conformation on binding lanthanum. In contrast, neither **2** nor **3** give any adduct with La^{III} in the solid state, which may be related to their alternating orientation of the exocyclic oxygen atoms and the sterically hindered rotation about the Pd–N bonds due to the bulky methyl substituents and diaminocyclohexane. This fact may explain the low yield obtained in the synthesis of related $\{\text{Gd}[(\text{en})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})_4](\text{NO}_3)_7\}$.^[23] Additionally, the capability of the exocyclic pyrimidine oxygen atoms to coordinate metal ions is confirmed in the crystal structure of **1f**, which shows an interaction with a sodium cation. In contrast to lanthanum adducts, interaction with sodium does not imply any conformational change to a cone conformation.

In the case of the asymmetric ligand 4-Hpymo, the observation of several sets of signals indicates the generation of different species. As discussed above, these are also present in a single crystal. The first set of resonances of aromatic protons, in the range $\delta = 6.20\text{--}6.38$ ppm, belongs to H5 protons (Table 3). H6 appears as a broad signal in the $\delta = 7.76\text{--}8.05$ ppm region, whereas for H2 eight signals between $\delta = 8.11$ and 8.50 ppm are observed. This is explained by the different possibilities for the relative orientation of the exocyclic oxygen atoms of the pyrimidine moieties in **4**.

We simplified this situation by performing the same reaction on an NMR scale with ethylenediamine instead of

1,2-diaminocyclohexane as blocking ligand. In this case, a single species **5** is observed in the ^1H NMR studies.

These results show the effect of the asymmetry and the steric hindrance introduced by exocyclic substituents on *dach* in the complexes. In this regard, the possibility of isolating two species should be noted, namely metallacalix[6]arene **3** and metallacalix[4]arene **2**, as well as formation of multiple species in the case of metallacalix[4]arenes containing 4-py-mo.

Host–guest chemistry: The cationic and chiral nature of these systems prompted us to study their host–guest chemistry towards biologically relevant anionic guests. The properties of these materials as molecular receptors of mononucleotides were investigated in aqueous solution by means of ^1H NMR spectroscopy. The experiments show that significant molecular recognition processes only take place between metallacalix[4]arenes **2a** and **2b** and adenosine 5'-monophosphate (AMP). Guanosine 5'-monophosphate (GMP), thymidine 5'-monophosphate (TMP) and cytidine 5'-monophosphate (CMP) are not recognised, which points to a significant contribution of hydrophobic interactions in the recognition process.^[24]

The ^1H NMR experiments clearly show the enantioselective nature of supramolecular interactions between **2** and AMP. Figure 4 shows the effect of adding AMP to a solution containing $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ and $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ enantiomers (1:1 ratio) on the ^1H NMR spectra. These experiments showed that addition of an excess of AMP (1:4 ratio) splits the H5 signals of the

metallacalix[4]arene (Figure 4b). The resulting high-field shifts of the H5 protons of the metallacalix[4]arenes and the downfield shifts of the AMP H8 and H2 protons is attributable to a supramolecular interaction. The observed shifts are $\Delta\delta = -0.05$ and -0.04 for the H5 resonances of the *R,R* and *S,S* isomers, respectively. The H8 and H2 AMP resonances are shifted by $\Delta\delta = +0.03$ and $+0.01$, respectively. The splitting of the metallacalix[4]arene H5 signals is due to the slightly different affinities of the *R,R* and *S,S* enantiomers for AMP (the relatively small enantiomeric effect can be related to the separation between the recognition site and the chiral centres).

Addition of a larger quantity of the *R,R* isomer permits unequivocal assignment of the respective diastereoisomers (Figure 4c).

In contrast to **2a** and **2b**, closely related **1a** and **1b** do not show any significant supramolecular interactions with AMP. We attribute this different behaviour to a change in size and polarity of the cavity of **2a** and **2b** as a consequence of the methyl substituents. This closely resembles the host–guest chemistry of classical calix[*n*]arenes, for which rings substituted on the upper rim (e.g., with *tert*-butyl groups) have richer receptor properties than unsubstituted rings.^[8] Interestingly, these interactions also do not take place with metallacalix[6]arenes $[(R,R \text{ or } S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_6(\text{NO}_3)_6$, despite the fact that they are assumed to have wider cavities. This fact can be explained by the folding of the molecule due to hydrophobic intramolecular interactions between the methyl groups and the π electrons of the pyrimidine moieties (see above).

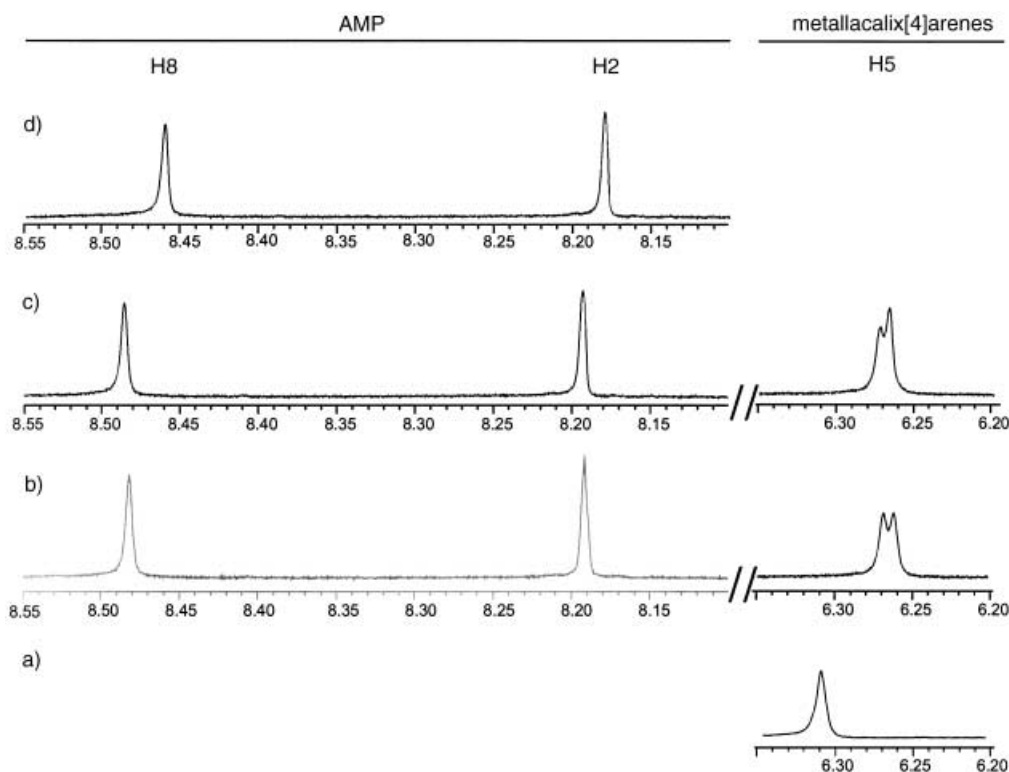


Figure 4. a) H5 signal for a solution containing $[(R,R\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ and $[(S,S\text{-dach})\text{Pd}(2\text{-dmpymo})]_4(\text{NO}_3)_4$ enantiomers (1:1 ratio). b) Splitting of metallacalix[4]arene H5 signal due to the addition of AMP (1:4 ratio). c) Addition of a larger quantity of the *R,R*-isomer permits unequivocal assignment of the respective diastereoisomers. d) H8 and H2 signals of free AMP (pH* 6).

In all cases, AMP induces decomposition of the cyclic structure of the metallacalix[*n*]arenes over several hours to give complexes of the type [(*R,R* or *S,S*-dach)Pd(AMP)]₂. Analogous processes are also observed with the other mononucleotides.

Conclusion

Enantiomerically pure cyclic polynuclear complexes with different nuclearities have been synthesised. The tetranuclear species are clearly thermodynamically favoured, which can be explained by considering entropic reasons. This is similar to organic calixarenes, for which calix[4]arenes are also the most favoured species.

The recognition of mononucleotides by metallacalixarenes followed by cross-linking reactions may open the possibilities of employing metallacalixarenes as selective metal-based DNA-binding drugs.

Experimental Section

Materials and methods: 2-Hydroxypyrimidine·HCl (2-Hpymo·HCl), (1*R*,2*R*)-1,2-diaminocyclohexane·L-tartaric acid (*R,R*-dach·L-tartaric acid) and (1*S*,2*S*)-1,2-diaminocyclohexane·D-tartaric acid (*S,S*-dach·D-tartaric acid) purchased from Aldrich, were converted to the corresponding HNO₃ adducts by anion exchange. 4,6-Dimethyl-2-hydroxypyrimidine (2-Hdmpymo), 4(3*H*)-pyrimidone (4-Hpymo), and monosodium salts of adenosine 5'-monophosphate (AMP), thymidine 5'-monophosphate (TMP), cytidine 5'-monophosphate (CMP) and guanosine 5'-monophosphate (GMP) were used as received (Aldrich). Potassium tetrachloropalladate was supplied by Johnson Matthey. [(en)PdCl₂], [(*R,R*-dach)PdCl₂] and [(*S,S*-dach)PdCl₂] were prepared by standard methods.^[25]

Synthesis of [a₂PdL]₄(NO₃)₄ (1a: a₂ = *R,R*-dach, LH = 2-Hpymo; 1b: a₂ = *S,S*-dach, LH = 2-Hpymo; 2a: a₂ = *R,R*-dach, LH = 2-Hdmpymo; 2b: a₂ = *S,S*-dach, LH = 2-Hdmpymo; 4a: a₂ = *R,R*-dach, LH = 4-Hpymo; 4b: a₂ = *S,S*-dach, LH = 4-Hpymo): [a₂PdCl₂] (4 mmol) was added to an aqueous solution of AgNO₃ (1.36 g, 8 mmol) in water (30 mL), and the suspension was stirred in the dark at 40 °C overnight. The resulting mixture was kept at 4 °C for 1 h before the AgCl precipitate was filtered off. A solution of LH in water (4 mmol in 20 mL) was added to the filtrate and, after raising the pH to 5.5 by means of 1 M NaOH, the mixture was allowed to react at 60 °C for 6 h. Subsequent concentration of the solution to 15 mL by rotary evaporation gave the corresponding [a₂PdL]₄(NO₃)₄ compounds after seven days at room temperature.

[(dach)Pd(2-pymo)]₄(NO₃)₄·nH₂O (n = 14; *R,R*: 1a, *S,S*: 1b): Elemental analysis (%) calcd for Pd₄C₄₀H₉₆N₂₀O₃₀ (1763.00): C 27.25, H 5.49, N 15.73; found: C 27.28, H 5.77, N 15.57. Yield 53%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.49–2.70 (m, 2H; dach), 6.47 (t, J_{5,4} = J_{5,4'} = 5.6 Hz, 1H; H₅), 8.20 (dd, J_{4,4'} = 2.7 Hz, 1H; H₄), 8.30 ppm (dd, 1H; H₄).

[(dach)Pd(2-dmpymo)]₄(NO₃)₄·nH₂O (n = 10; *R,R*: 2a, *S,S*: 2b): Elemental analysis (%) calcd for Pd₄C₄₈H₁₀₄N₂₀O₂₆ (1803.15): C 31.97, H 5.81, N 15.54; found: C 31.86, H 6.19, N 15.68. Yield 50%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.49–2.70 (m, 2H; dach), 3.00 (s, 3H; Me), 3.13 (s, 3H; Me'), 6.31 ppm (s, 1H; H₅).

[(dach)Pd(4-pymo)]₄(NO₃)₄·nH₂O (n = 12; *R,R*: 4a, *S,S*: 4b): Elemental analysis (%) calcd for Pd₄C₄₀H₉₂N₂₀O₂₈ (1726.97): C 27.82, H 5.37, N 16.22; found: C 27.88, H 5.89, N 16.62. Yield 53%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.49–2.70 (m, 2H; dach), 6.28 (br, 1H; H₅), 7.90 (br, 1H; H₆), 8.32 ppm (1H; H₂).

Synthesis of [a₂PdL]₆(NO₃)₆ (3a: a₂ = *R,R*-dach, LH = 2-Hdmpymo; 3b: a₂ = *S,S*-dach, LH = 2-Hdmpymo): These compounds were prepared by

following the above-described procedure, except that the concentration process was omitted. These conditions permit the isolation of [a₂PdL]₆(NO₃)₆ after four days at room temperature.

[(dach)Pd(2-dmpymo)]₆(NO₃)₆·nH₂O (n = 30; *R,R*: 3a, *S,S*: 3b): Elemental analysis (%) calcd for Pd₆C₇₂H₁₈₆N₃₀O₅₄ (2974.96): C 29.07, H 6.30, N 14.12; found: C 29.19, H 6.56, N 14.32. Yield 15%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.61 (s, 3H; Me), 2.65 (s, 3H; Me'), 6.18 ppm (s, 1H; H₅).

Synthesis of {La[(dach)Pd(2-pymo)]₄}(NO₃)₇ (1c: a₂ = *R,R*-dach; 1d: a₂ = *S,S*-dach): An excess of La(NO₃)₃·6H₂O (2.60 g, 6 mmol) was added dropwise to a solution of [(dach)Pd(2-pymo)]₄(NO₃)₄·nH₂O (1.76 g, 1 mmol). Slow evaporation at room temperature of the resulting pale yellow solution gave, after two days, a microcrystalline precipitate in nearly quantitative yield. This contrasts with the low yield (ca. 3%) obtained when a similar reaction was performed with [(en)Pd(2-dmpymo)]₄(NO₃)₄·nH₂O and Gd(NO₃)₃·6H₂O.^[23]

{La[(dach)Pd(2-pymo)]₄}(NO₃)₇·nH₂O (n = 10; *R,R*: 1c, *S,S*: 1d): Elemental analysis (%) calcd for Pd₄C₄₈H₉₆N₂₀O₃₉La (2184.01): C 23.01, H 4.63, N 15.43; found: C 23.03, H 4.38, N 15.25. Yield 80%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.49–2.70 (m, 2H; dach), 6.47 (t, J_{5,4} = J_{5,4'} = 5.6 Hz, 1H; H₅), 8.20 (dd, J_{4,4'} = 2.7 Hz, 1H; H₄), 8.30 ppm (dd, 1H; H₄).

Synthesis of {Na[(dach)Pd(2-pymo)]₄}(NO₃)₅ (1e: *R,R*-dach; 1f: *S,S*-dach): These compounds were obtained by the methods described above. In this case, the presence of an excess of NaNO₃, formed when the pH is raised to 5.5 with 1 M NaOH (see synthesis of [a₂PdL]₄(NO₃)₄) leads to the formation of this type of adducts. These conditions permit the isolation of yellow crystals after four days at room temperature.

{Na[(dach)Pd(2-pymo)]₄}(NO₃)₅·nH₂O (n = 10; *R,R*: 1e, *S,S*: 1f): Elemental analysis (%) calcd for Pd₄C₄₀H₈₈N₂₁O₂₉Na (1775.93): C 27.05, H 4.99, N 16.56; found: C 26.84, H 4.57, N 16.31. Yield 60%. ¹H NMR (200 MHz, D₂O, 25 °C, TMA): δ = 1.01–1.43 (m, 4H; dach), 1.53–1.75 (m, 2H; dach), 1.89–2.10 (m, 2H; dach), 2.49–2.70 (m, 2H; dach), 6.47 (t, J_{5,4} = J_{5,4'} = 5.6 Hz, 1H; H₅), 8.20 (dd, J_{4,4'} = 2.7 Hz, 1H; H₄), 8.30 ppm (dd, 1H; H₄).

Characterisation and physical measurements: Elemental (C, H, N) analyses were obtained on a Fisons-Carlo ERBA EA 1008 analyser at the Centre of Scientific Instrumentation of the University of Granada. IR spectra were recorded on a MIDAC PRS spectrophotometer by using KBr pellets. All ¹H NMR spectra were recorded with tetramethylammonium tetrafluoroborate (TMA) as internal reference (δ = 3.18 ppm relative to TMS). 200 MHz ¹H NMR spectra were recorded in D₂O with a Bruker AC 200 FT NMR spectrometer. Low-temperature experiments were performed in MeOD. ¹H NMR experiments for studying the interaction between metallacalix[*n*]arenes and mononucleotides were performed in D₂O solutions at pH* 6 (pH* denotes uncorrected pH meter readings) with a palladium concentration of 0.033 M. These ¹H NMR spectra were recorded with a Bruker ARX 400 (400 MHz) (Centre of Scientific Instrumentation of the University of Granada).

X-ray data collection: Intensity data for **1b**, **3b** and **4a** were collected with an Enraf-Nonius KappaCCD diffractometer^[26] (MoK_α, λ = 0.71069 Å, graphite monochromator, University of Dortmund). Intensity data for **1f** and **2b** were collected with a Bruker SMART APEX (MoK_α, λ = 0.71069 Å, graphite monochromator, Centre of Scientific Instrumentation of the University of Granada and University of Zaragoza, respectively). Crystal data are listed in Table 1.

In all cases, the whole-sphere reciprocal space was covered by measurements of 360 frames. Preliminary orientation matrices and unit cell parameters were obtained from the peaks of the first ten frames and were refined using the whole data set. Frames were integrated and corrected for Lorentzian and polarization effects by using DENZO.^[27] Scaling and the global refinement of crystal parameters were performed by SCALE-PACK.^[27] Reflections that were partly measured on previous and following frames were used to mutually scale these frames. Merging of redundant reflections partly eliminates absorption effects and, if present, also takes crystal decay into account.

Structure solution and refinement: The crystal structures were solved by standard direct methods^[28] and refined by full-matrix least-squares methods on *F*² using the SHELXTL-PLUS^[29] and SHELXL-97 pro-

grams.^[30] The atom-scattering factors given in the SHELXTL-PLUS program were taken. Transmission factors were calculated with SHEXL-97.^[30] All non-hydrogen atoms were refined anisotropically, with the exception of some of the nitrate anions and water molecules. The rather high *R* value of **1f** may be related to the poor quality of the crystal and the presence of disorder in the uncoordinated sodium cation.

CCDC-209073, CCDC-209074, CCDC-209075, CCDC-209076, CCDC-211043 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html (or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44)1223-336-033; or e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgement

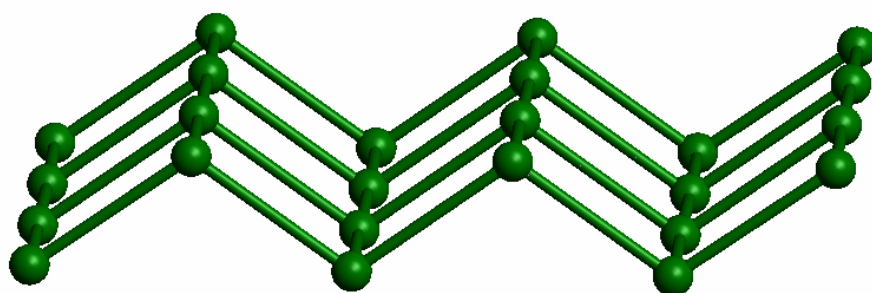
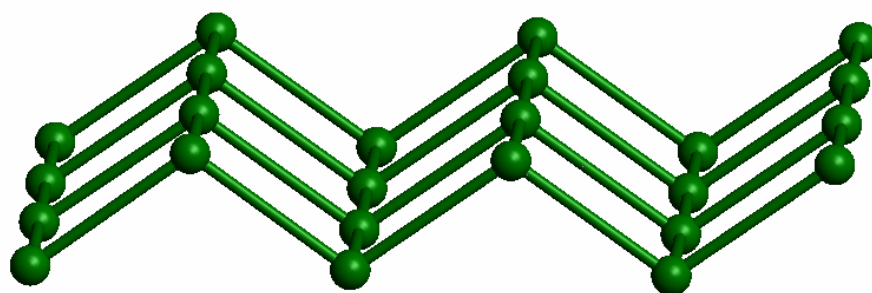
We are thankful to Spanish and German Science Ministries for an “Acción Integrada” Grant. Financial help from the Spanish Ministry of Science and Technology (project: BQU2001-2955-CO2-01) is also acknowledged. E.B. thanks the Spanish Ministry of Education, Culture and Sport for an FPU grant. J.A.R.N. thanks Johnson Matthey for a generous loan of K₂PdCl₄. The authors acknowledge Dr. Fernando Lahoz (University of Zaragoza) for measuring the crystallographic data set for **2b**.

- [1] a) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) M. Fujita, K. Umamoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Commun.* **2001**, 509–518; c) G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3483–3537; d) R. W. Saalfrank, E. Uller, D. Demleitner, I. Bernt, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149–176; e) F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. Rebeck, Jr., *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556–1578; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1488–1508; f) P. J. Stang, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 19–27; g) P. N. W. Baxter in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 9* (Series Ed.: J.-M. Lehn; Volume Eds.: J. P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, 165–211; h) M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vol. 9* (Series Ed.: J.-M. Lehn; Volume Eds.: J. P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, 253–282; i) D. L. Caulder, K. N. Raymond, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 975–982.
- [2] Special issue of *PNAS* (Supramolecular Chemistry and Self-Assembly), **2002**, 99(8).
- [3] S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–907.
- [4] a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *PNAS* **2002**, *99*, 4837–4841; b) Y. Kubota, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *PNAS* **2002**, *99*, 4854–4856.
- [5] a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, M. J. Hardiem, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 3–32; b) L. R. MacGillivray, J. L. Atwood, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1080–1096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1019–1034.
- [6] a) T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1397–1398; b) M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6311–6312.
- [7] a) S. J. Lee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554–4555; b) J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature*, **2000**, *404*, 982–986.
- [8] a) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**; b) V. Bohmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713–745; c) A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713–1734; d) J. Rebeck, Jr., *Chem. Commun.* **2000**, 637–643; e) L. Pironcini, F. Bertolini, B. Cantadori, F. Ugozzoli, C. Massera, E. Dalcanale, *PNAS* **2002**, *99*, 4911–4915; f) M. H. K. Ebbing, M. J. Villa, J. M. Valpuesta, P. Prados, J. de Mendoza, *PNAS* **2002**, *99*, 4962–4966.
- [9] a) C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93–161; b) Y. Rondelez, G. Bertho, O. Renaud, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1086–1088; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1044–1046.
- [10] a) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616–624; b) V. L. Pecoraro, A. L. Stemmler, B. R. Gibney, J. J. Bodwin, H. Wang, J. W. Kampf, A. Barwinski, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83–177; c) A. J. Petrella, N. J. Roberts, D. C. Craig, C. L. Raston, R. N. Lamb, *Chem. Commun.* **2003**, 1014–1015.
- [11] a) K. Yamanari, I. Fukuda, T. Kawamoto, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, R. Arakawa, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5611–5618; b) K. Yamanari, S. Yamamoto, R. Ito, Y. Kushi, A. Fuyuhiko, N. Kubota, T. Fukuo, R. Arakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2328–2331; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2268–2271; c) R. Balchtiar, H. Chen, S. Ogo, R. H. Fish, *Chem. Commun.* **1997**, 3135–3136; d) M. A. Shipman, C. Price, A. E. Gibson, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, A. Houlton, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4371–4378.
- [12] a) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 185–186, 653–666; b) J. A. R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 219–250.
- [13] J. Sessler, V. Kral, T. V. Shishkanova, P. A. Gale, *PNAS* **2002**, *99*, 4848–4853.
- [14] a) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383–387; b) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, M. Willermann, *Inorg. Chim. Acta.* **2001**, *318*, 166–170; c) E. Barea, J. A. R. Navarro, J. M. Salas, N. Masciocchi, A. Sironi, S. Galli, *Polyhedron*, in press.
- [15] J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2301–2305.
- [16] J. A. R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 147–151.
- [17] J. A. R. Navarro, M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3277–3283.
- [18] J. A. R. Navarro, M. A. Romero, J. M. Salas, M. Quirós, J. el Bahraoui, J. Molina, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7829–7835.
- [19] a) R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey, D. R. Parnell, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511–1521; b) A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1812–1817; c) G. Frommer, F. Lianza, A. Albinati, B. Lippert, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2434–2439.
- [20] T. Kawamoto, Y. Nagasawa, H. Kuma, Y. Kushi, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2427–2432.
- [21] a) M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535–1536; b) N. Matsumoto, Y. Motoda, T. Matsuo, T. Nakashima, N. Re, F. Dahan, J. P. Tuchsagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1165–1173.
- [22] a) A. Sauter, D. G. Schmid, G. Jung, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5424–5430; b) M. Schweiger, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2556–2559; c) P. N. W. Baxter, R. G. Khoury, J. M. Lehn, G. Braum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4140–4148.
- [23] J. A. R. Navarro, J. M. Salas, *Chem. Commun.* **2000**, 235–236.
- [24] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**.
- [25] H. Hohmann, R. van Eldik, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 87–92.
- [26] Nonius B.V., KappaCCD Package, Röntgenweg 1, P. O. Box 811, NL-2600 AV Delft, The Netherlands.
- [27] Z. Otwinowsky, W. Minor, “Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode” in *Methods in Enzymology* (Eds.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, **1996**, p. 276.
- [28] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [29] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS (VMS), Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, **1990**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures, University of Göttingen, Germany, **1997**.

Received: May 27, 2003 [F5183]

ANEXO II

Structure, spectroscopic properties and reversible solid to solid reactions of metal complexes of 5-nitro-pyrimidin-2-olate.



Inorg. Chem. (en prensa).

Structure, spectroscopic properties and reversible solid to solid reactions of metal complexes of 5-nitro-pyrimidin-2-olate

Elisa Barea,^a M. Angustias Romero,^a Jorge A.R. Navarro,^{*,a} Juan M. Salas,^{*,a}
Norberto Masciocchi,^b Simona Galli,^{*,b} Angelo Sironi^c

a) Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, 18071 Granada (Spain)

b) Dipartimento di Scienze Chimiche e Ambientali, Università dell'Insubria, Via Valleggio 11, 22100 Como (Italy)

c) Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università di Milano and Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR (ISTM-CNR), Via Venezian 21, 20133 Milano, Italy)

Abstract

In search for coordination polymers containing the highly polarized 5-nitro-pyrimidin-2-olate ligand (NP), a number of species containing *3d* transition metals have been prepared and characterized, namely $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$, $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ and $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$. Their structures have been determined by X-ray powder diffraction methods. The hydrated compounds contain mononuclear $\text{M}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ units interconnected by means of a three-dimensional network of hydrogen-bonds. The homoleptic species, at variance from the already known metal(II) pyrimidin-2-olate ones, crystallize as two-dimensional slabs, where the metal coordination is of the MN_3O kind. The electron withdrawing nitro group, never bound to the metal ion, is likely to influence the observed stereochemistry through steric and dipolar effects within the crystal lattice. The thermal, spectroscopic and magnetic properties of these species are presented. The $\text{M}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4/[\text{M}(\text{NP})_2]_{x,n}$ systems interconvert reversibly upon dehydration/rehydration processes.

Introduction

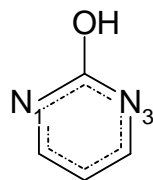
During the last years, metal coordination polymers containing polyazaheteroaromatic ligands have raised the interest of the synthetic and structural chemists, as well as that of the material scientists in search for tailored species manifesting specific properties: indeed, the *exo*-bidentate nature of many of these ligands makes them suitable to engineer materials where the metal ion properties can be finely tuned and cooperatively enhanced by easily functionalizable organic spacers.¹ Selected examples, demonstrating the variety of properties manifested by metal polyazolates, include $[\text{Zn}(\text{imidazolate})_2]_n$, a promising low-permittivity material,² $[\text{Ag}(\text{imidazolate})]_n$, a powerful antimicrobial agent,³ $[\text{Co}(\text{imidazolate})_2]_n$, a molecular magnet⁴ and the Fe^{II} (triazole/triazolate) systems, exhibiting spin-crossover.⁵

Noteworthy, the vast majority of the polymeric metal azolates are intractable, often polycrystalline, powders, whose structure can only be retrieved by using X-ray powder diffraction (XRPD) methods.⁶ Accordingly, in the last decades, we have developed and extensively employed⁷ this technique for the complete characterization of, among others, metal diazolates of various kind.⁸ This technique not only allows the structural characterization of these species, but also opens the way to study extended coordination materials synthesized through unusual solid to solid pathways, as well as their corresponding phase transitions in the solid state.⁹

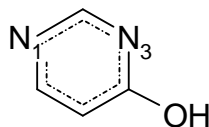
After having deeply investigated the chemistry of metal pyrazolates¹⁰ and imidazolates,¹¹ we have recently turned our attention to the deprotonated forms of pyrimidin-2-ol and pyrimidin-4-ol, and found that their reaction with first row, divalent transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+}) gives rise to two- and three-dimensional coordination polymers exhibiting extremely high thermal stability or excellent ion pair recognition and gas/liquid sorption properties.^{9,12} Additional interesting properties in these systems include second harmonic generation (SHG)^{12a} and spin-canted antiferromagnetism.^{9a}

In this report, we have transformed the pyrimidin-2-ol into the corresponding 5-nitro derivative (5-nitro-pyrimidin-2-ol, HNP),¹ with the aim of finely tuning the properties of the polymeric $[\text{M}(\text{NP})_2]_n$ type species. Thus, in the following, we present the preparation, reactivity and the complete spectroscopic, thermal, magnetic and XRPD structural characterization of novel $[\text{M}(\text{NP})_2]_x$ species, and of some of their (hydrated) precursors, aiming to the comprehension of the coordination chemistry of the NP organic moiety, never used, to our knowledge, as a ligand toward metal ions.

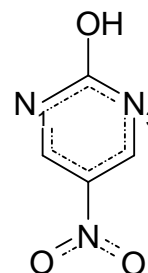
For the sake of clarity, the following naming and numbering scheme will be used throughout the paper:



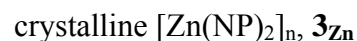
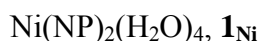
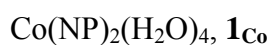
pyrimidin-2-ol (2-Hpymo)



pyrimidin-4-ol (4-Hpymo)



5-nitro-pyrimidin-2-ol (HNP)



Results and Discussion

*Synthesis and thermal behavior of $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Co}**), $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Ni}**), amorphous $[\text{Co}(\text{NP})_2]_x$ (**2_{Co}**), crystalline $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ (**3_{Co}**), amorphous $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ (**2_{Ni}**) and $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$ (**3_{Zn}**).*

Reaction of 5-nitro-pyrimidin-2-olate (NP) with Co(II) and Ni(II) salts in aqueous solution gives rise to formation of poorly soluble microcrystalline materials of type $\text{M}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_M**) with the metal ions exhibiting octahedral N_2O_4 chromophores. The water content of **1_M** has been confirmed by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyses: the four water molecules are lost in a single-step endothermic process at about 120 and 180 °C, for **1_{Co}** and **1_{Ni}**, respectively ($\Delta H = 198$ and 181 kJ mol^{-1}). In both cases, concomitant with dehydration *i*) pronounced color changes, indicative of a modification in the stereochemistry about the metal centers,¹⁴ are observed and *ii*) amorphous compounds of $[\text{M}(\text{NP})_2]_x$ formulation are recovered. On cooling these materials at room temperature within 30 minutes, a crystalline species is recovered in the case of $\text{M} = \text{Co}(\text{II})$, **3_{Co}**, whereas for $\text{M} = \text{Ni}(\text{II})$ the amorphous phase, **2_{Ni}**, does not evolve into a crystalline one. Amorphous $[\text{M}(\text{NP})_2]_x$ may be obtained even by exposing the **1_M** species to non aqueous solvents (ethanol). It is worth noting that the crystalline compound **3_{Co}** can also be prepared by either direct reaction of the NP ligand with Co(II) salts in ethanol, or mechanically grinding the parent species **1_{Co}**. The versatility of the **1_{Co}**-**3_{Co}** pair is also reflected by the fact that **1_{Co}** can be restored by stirring a suspension of **3_{Co}** in water for a few minutes. At variance, **2_{Ni}** does transform into the parent hydrated species by simply leaving it in humid air for 3 hours.

Notably, decomposition of the $\mathbf{3}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{2}_{\text{Ni}}$ species is responsible for a large sharp weight loss effects on the TG diagrams taking place about 460 °C and 410 °C, respectively. This event *i*) confirms the unusual high thermal stability of the analogous metal 2-pyrimidinolates [($T_{\text{dec}} = 560$ and 550 °C for $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ and $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$, respectively)]^{12a} and *ii*) enlightens the similar thermal behavior of the $[\text{M}(4\text{-pymo})_2]_n$ compounds ($T_{\text{dec}} = 470$ and 388 °C for $\text{M} = \text{Co}$ and Ni , respectively),^{9a,b} with the Ni(II) species decomposing, in all cases, at a lower temperature (see Table 2). At least in the case of Co(II), it can be pointed out that the trend of T_{dec} for $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$, $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ and $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ (560, 470 and 460 °C, respectively) does not follow that of V/Z (235, 225 and 284 Å³, respectively). This may suggest that other effects should be taken into account to explain the lower thermal stability of the NP and 4-pymo systems: actually, electronic effects related to the polarizing nature of the nitro group in the NP ligands, as well as the asymmetry induced by the exocyclic oxygen in the 4-pymo moiety may facilitate the pyrimidine ring activation during the decomposition process. The two-dimensional nature of the NP and 4-pymo systems, vs the three-dimensional nature of the 2-pymo ones, may also play a non negligible role.

Reaction of 5-nitro-pyrimidin-2-olate with Zn(II) salts in aqueous solution directly gives the corresponding microcrystalline anhydrous $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$ material, $\mathbf{3}_{\text{Zn}}$. Even this material possesses an unusual high thermal stability, with a decomposition temperature of 490 °C which, once again, is below that found for the extremely stable $[\text{Zn}(2\text{-pymo})_2]_n$ material ($T_{\text{dec}} = 570$ °C)^{12a} but much higher than that of $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ ($T_{\text{dec}} = 285$ °C).^{9b}

Spectroscopic Properties of $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Co}}$), $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Ni}}$), $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Co}}$), $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ ($\mathbf{2}_{\text{Ni}}$) and $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Zn}}$)

IR spectra are indicative of both the nature of the materials and the changes taking place in the samples. For all the species, a very intense band is detectable at about 1335 cm⁻¹ due to the presence of the nitro group (1342, 1336, 1328, 1333 and 1330 cm⁻¹ for $\mathbf{1}_{\text{Co}}$, $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$, $\mathbf{3}_{\text{Co}}$, $\mathbf{2}_{\text{Ni}}$ and $\mathbf{3}_{\text{Zn}}$, respectively). For the $\mathbf{1}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$ compounds, the $\nu(\text{CO})$ band appears at a lower wavelength than expected (1610 and 1604 cm⁻¹, respectively), indicating, in the presence of *N*-monodentate ligands, a weakening of the C=O bond due to non-covalent interactions involving the exocyclic oxygens (hydrogen bonds, as confirmed by X-ray diffraction). With respect to the $\nu(\text{CO})$, $\mathbf{3}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{3}_{\text{Zn}}$ show two different bands, centered at 1664 and 1604 cm⁻¹ for the former, and at 1654 and 1611 cm⁻¹ for the latter, which suggest two distinct coordination modes for the NP moiety (see below): those centered at 1664 and 1654 cm⁻¹ are typical of a *N,N'*-*exo*-bidentate coordination mode, while those at 1604 and 1611 cm⁻¹ prompt for a weakening of the C=O bond, as in the case of a *N,O*-*exo*-

bidentate coordination fashion. In the case of **2**_{Ni}, the position of the $\nu(\text{CO})$ band slightly shift to lower frequency (1597 cm^{-1}) with respect to the parent hydrated species. This may be attributed to the fact that the exocyclic O_3 oxygen, not anymore involved in hydrogen bond interactions, should actively participate in the coordination of the metal centers, with the NP ligands probably acting in a $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^1\text{-}[(N,O),N']$ -tridentate bridging mode.^{12a}

The electronic spectra of the Co(II) species **1**_{Co} and **3**_{Co} (see Figure 1) are indicative of a change in the coordination environment at the metal center upon dehydration, in agreement with the observed different colors of the two compounds. Indeed, while the former is pale pink, typical of an octahedral CoN_2O_4 stereochemistry, **3**_{Co} is deep purple, which agrees with a tetrahedral environment about cobalt when surrounded by azaaromatic ligands.^{4,12a,15} As shown on the electronic spectra, such a rearrangement implies a deep change in the shape of the electronic spectra, with higher intensity bands typical of tetrahedral chromophores. In the spectrum of **1**_{Co}, the absorption bands corresponding to the ${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1) and ${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (ν_3) electronic transitions can be clearly assigned, while the ${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{A}_{2g}$ one (ν_2), very weak, appears just as a shoulder. At variance, in the spectrum of **3**_{Co}, while the absorption bands corresponding to the ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1$ (ν_2) and ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1(\text{P})$ (ν_3) electronic transitions are clearly observed, the ${}^4\text{T}_{1g}\rightarrow{}^4\text{T}_{2g}$ (ν_1) one, occurring in the NIR region, is not detectable. It is worth noting that the ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1$ (ν_2) and ${}^4\text{A}_2\rightarrow{}^4\text{T}_1(\text{P})$ (ν_3) transitions, appearing as multiple bands, allow an unequivocal distinction between tetrahedral and octahedral Co(II) stereochemistries.¹⁶ The electronic spectra of **1**_{Ni} and **2**_{Ni}, (see Figure 2) are typical of Ni(II) compounds in octahedral environments. In both, while the bands corresponding to the ${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{2g}$ (ν_1) and ${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}$ (ν_2) electronic transitions are clearly visible, the ${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{2g}$ (ν_3) one is detectable as a modest shoulder quite near to the charge transfer band in **1**_{Ni}, but is imperceptible in **2**_{Ni}. For this reason, the position of this band in **2**_{Ni} was estimated by the Dou's method.¹⁷ In both cases, the asymmetry of the ν_2 band is due to a spin-orbit coupling mechanism. In **2**_{Ni}, this band also appears as a doublet. This fact can be explained taking into account that the ${}^1\text{E}_g$ state lies so close to ${}^3\text{T}_{1g}$ that extensive mixing takes place leading to observation of a doubled band where the spin-forbidden transition (${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^1\text{E}_g$) has a stolen intensity from the spin-allowed one (${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^3\text{T}_{1g}$). It is not properly correct to assign one component of the doublet to ${}^1\text{E}_g$ and the other to ${}^3\text{T}_{1g}$ as they are scrambled by the mechanism of spin-orbit coupling. According to the Tanabe-Sugano diagram, the ${}^3\text{A}_{2g}\rightarrow{}^1\text{E}_g$ transition (not allowed according to the selection spin - or Laporte - rule) should appear at 12600 cm^{-1} (**1**_{Ni}) and 12800 cm^{-1} (**2**_{Ni}). It has to be remarked that the position of ν_2 in **1**_{Ni} has been calculated, as a mean value, by the Dou's method. Moreover, on going from **1**_{Ni} to **2**_{Ni}, a shift of the

d-d absorption bands (reflected by an appreciable color change from blue-green to green) is observed, suggesting a slight change in the coordination environment on passing from $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$ to $\mathbf{2}_{\text{Ni}}$. The values of B , Δ_o (for $\mathbf{1}_{\text{Co}}$, $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$ and $\mathbf{2}_{\text{Ni}}$) and Δ_t (for $\mathbf{3}_{\text{Co}}$) are collected in Table 1. For $\mathbf{1}_{\text{Co}}$, the values of Δ_o and B have been calculated by applying the Dou's method. In the case of tetrahedral complexes, the position of the maximum of the first electronic transition, ν_1 , coincides with the value of Δ_t . Yet, being ν_1 undetectable in the spectrum of $\mathbf{3}_{\text{Co}}$, its value has been calculated from those of ν_2 and ν_3 , by applying the Dou's method. As regards ν_2 and ν_3 , being multiple bands, an intermediate value of their maxima positions has been taken. In the case of the species of Ni(II), the values of Δ_o and B here reported have been obtained reminding that, for a d^8 electronic configuration, Δ_o coincides with the first electronic transition, ν_1 . For comparison, the values for $[\text{Ni}(\text{2-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]_n$, $\text{M}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{M}(\text{2-pymo})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), $[\text{Co}(\text{4-pymo})_2]_n$ and amorphous $[\text{Ni}(\text{4-pymo})_2]_x$ are reported in Table 1 as well. Notably, in spite of the different nature of the three ligands, the crystal field splitting of all the species having either an octahedral or a tetrahedral metal center have a comparable energy: thus, it can be reasonably suggested that both a different position of the exocyclic oxygen and the presence of the nitro group do not heavily affect the electronic properties of these systems.

Crystal Structure of $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Co}}$) and $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Ni}}$)

Crystals of $\text{M}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\text{M} = \text{Co}$, $\mathbf{1}_{\text{Co}}$, and $\text{M} = \text{Ni}$, $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$) contain mononuclear *trans*-octahedral $\text{M1}(\text{N1})_2(\text{O}_w)_4$ units (M1 , see below; N1 , coordinated NP nitrogen atom; O_w , coordinated water oxygen atom), in which the metal(II) ions, lying on a crystallographic inversion center (*a* Wyckoff position), are bound to two N1-monodentate NP ligands and to four water molecules (Figure 3a).

[Insert Figure 3 near here]

It is worth noting that the crystallographically unique M1-N1 bond distance, unconstrained during the final refinement process, reaches a reasonable value [2.192(9) and 2.101(12) Å for $\mathbf{1}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$, respectively, consistent with 6-coordinated M(II) ions], in agreement with those of the recently reported $\text{M}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ species^{9a,b} [2.159(4) for $\text{M} = \text{Co}$ and 2.084(3) for $\text{M} = \text{Ni}$] and of other octahedral $\text{M}(\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ fragments retrieved from the CSD. The parallelism between the $\mathbf{1}_{\text{M}}$ species and the $\text{M}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ analogues can be further drawn, as evidenced in Table 2. Though mononuclear, the latter are interconnected by an extended network of intermolecular hydrogen bonds, so that they could be even described as a supramolecular 3D assembly. Also in the case of $\mathbf{1}_{\text{Co}}$ and $\mathbf{1}_{\text{Ni}}$, a 3D hydrogen-bonded network can be envisaged (Figure 3b), since all four

independent water hydrogen atoms are involved in hydrogen-bonds with the swinging ends of the NP ligands, (namely O1...O3, O1...O32, O2...O3, and O2...N3).

As extensively discussed in the experimental section, the XRPD traces suggested the presence of highly defective structures, interpreted in terms of a disordered model ‘conditioned’ within the **ab** plane. Indeed, the metal atoms are partially disordered over two positions, the major one (M1, the only mentioned above for the sake of clarity) and a minor one, M2, displaced by (0, ½, 0). This corresponds to a switching of the NP coordinated nitrogen atom *i.e.* M1(N1)₂(O_w)₄ vs. M2(N3)₂(O_w)₄. Basically, as depicted in Figure 3c-d, the M(NP)₂(H₂O)₄ unit may be ‘centered’ about two distinct sites, M1 and M2, without a significant change of both its stereochemistry and the overall packing environment, *i.e.* the (NP)₂(H₂O)₄ framework can sustain the metal presence in one site or in the other, provided that the distribution of defects is not random but conditioned. Yet, given the refined occupancy values, the two sites can neither be considered strictly equiprobable, nor isoenergetic. The actual position and orientation of both the NP moieties and the water molecules are somewhat influenced by the major metal center, M1. Thus, adequate to describe in detail the coordination sphere of M1, they need to be (only) slightly shifted to account for chemically significant bond values in the case of M2. For example, the present values of the M2-N3 bond, 1.933(9) and 1.946(11) in **1_{Co}** and **1_{Ni}**, respectively, are likely to be increased up to about 2.1 Å, by the correct (re)positioning of the NP. NP aromatic rings stack along **a** with separation of *a*/2 (3.81 and 3.75 Å for **1_{Co}** and **1_{Ni}**, respectively).

As shown in Figure 3b, hydrogen-bonded ‘chains’, running along **b**, can be envisaged, which are well separated along **c**. This structural aspect justifies the experimentally observed preferred orientation pole [0 0 1], indicative of easy cleavage along this direction.

*Crystal Structure of [Co(NP)₂]_n (**3_{Co}**) and [Zn(NP)₂]_n (**3_{Zn}**)*

The isomorphous species M(NP)₂ (**3_{Co}** for M = Co and **3_{Zn}** for M = Zn) contain one crystallographically independent metal ion, in general position, and two crystallographically independent NP ligands, showing two different coordination modes. One of the NP moieties, lying approximately on the **ac** plane, bridge two metal centers about 5.80 Å away, in the common *N,N'*-*exo*-bidentate mode. The other ligand, lying approximately on the (201) plane, bridge, in the unusual *N,O-exo*-bidentate fashion, two metal atoms about 4.82 Å apart. Each metal center thus shows a slightly distorted tetrahedral stereochemistry of MN₃O formulation (Figure 4).

[Insert Figure 4 near here]

The absence of NP bridging about **a** leads to the formation of 2D slabs running parallel to the **bc** plane. Interactions between successive 2D slabs along **a** (layers separation about 12.5 Å) are hindered by the nitro groups of the NP moieties: actually, the major inertial axis of both the *N,N*- and the *N,O*-bridging NP moieties lies in the **ac** plane (Figure 5a). Even in this case, the XRPD observation, for both **3_{Co}** and **3_{Zn}**, of a [100] preferred orientation pole, thus finds a pertinent structural explanation.

[Insert Figure 5 near here]

Focusing the attention just on the skeleton of the slabs, formed by the NP bridged metal centers, a 2D wavy structural motif can be easily envisaged, composed by rectangular meshes having the NP ligands as edges and the metals as vertices (Figure 5b). Topologically speaking, this 2D array was already observed in $[M(4\text{-pymo})_2]_n$ ($M = \text{Co}^{9a}$ and Ni^{9b}), although in the latter the metals were strictly coplanar and a single type of ligand coordination was observed.

Metal centers having the MN_3O chromophore, as in **3_M**, were previously found in the $[\text{Zn}(4\text{-pymo})_2]_n$ species, where the two crystallographically independent 4-pymo moieties act in the *N,N'*- and *N,O*-*exo*-bidentate fashions, generating an unprecedented 3D interpenetrated network.^{9b} At variance, 2-pymo always prefers the usual *N,N'*-*exo*-bidentate coordination mode, as occurs in the 3D diamondoid network of the isomorphous species $[M(2\text{-pymo})_2]_n$ ($M = \text{Co}$ and Zn).^{12a}

The examples presented above (and collectively reported in Table 2) introduce other considerations, involving the kind of atoms bound to the metal when pyrimidinolate ligands are involved: *i*) hydrated zinc species have never been obtained, neither by varying the position of the exocyclic oxygen nor the substitution on the pyrimidinic ring: indeed, this metal center invariably prefers tetrahedral (rather than octahedral) stereochemistry, thus impeding further ligand coordination by, *e.g.*, water molecules; *ii*) both zinc and cobalt have already shown a certain propension to coordinate the pymo oxygen: valuable examples are the homoleptic compounds $[M(4\text{-pymo})_2]_n$, showing rather different structures (2D-layered in the case of Co ,^{9a} 3D-diamondoid interpenetrated for Zn ^{9b}) and the isomorphous, mixed-ligand species $M(2\text{-pymo})_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ and Zn),^{12a} where 2-pymo acts in the uncommon monodentate O-coordination mode.

*Magnetic Properties of $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Co}**), $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Ni}**), $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ (**2_{Ni}**) and $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ (**3_{Co}**)*

For both **1_{Co}** and **1_{Ni}**, we performed room temperature measurements of the magnetic behavior calculating the effective magnetic moment (μ_{eff} respective values of 4.62 and 3.09 BM). If compared with the theoretical values calculated for $g = 2$, the μ_{eff} found for **1_{Ni}** is typical of an

isolated metal center with two unpaired electrons; in the case of 1_{Co} , a value higher than that expected for three unpaired electrons has been obtained, due the presence of the spin-orbit coupling typical of a $^4T_{1g}$ state.

For 3_{Co} and 2_{Ni} variable temperature measurements of χ_M , in the 2-300 K and 80-290 K range, respectively, have been performed (Figure 6). In the case of 3_{Co} , as shown in Figure 6, χ_M increases upon cooling until 23 K in which a maximum is reached. The $\chi_M T$ values steadily decrease on lowering the temperature. Taking into account the 4A_2 electronic ground state for 3_{Co} (see above) the thermal behavior of the magnetic measurements is typical of an antiferromagnetic behavior taking place between the metal centers which is transmitted through the NP bridges. In the case of 2_{Ni} , the $\chi_M T$ values are almost constant in the temperature range studied which is indicative of small magnetic interactions taking place in this material.

[Insert Figure 6 near here]

The magnetic behavior of 3_{Co} can be reasonably interpreted through Equation 1, describing the high temperature dependence of $\chi_M T$ on a 2D Heisenberg quadratic-layer antiferromagnet:

$$\chi T = \frac{N g^2 \mu_B^2 T}{J \left(3 \theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \right)} \quad (1)$$

where the spin Hamiltonian is defined as $H = \sum J_i S_i S_j$,¹⁸ $\theta = kT/JS(S+1)$, g is the Landè factor, μ_B is the Bohr magneton, N is the number of spins in the lattice and the C_n coefficients have been taken from Ref. **Error! Marcador no definido.** Fitting the data to Equation 1, g and J exchange values of 2.30(1) and -4.82(2) cm^{-1} have been obtained. The J exchange value found for 3_{Co} is comparable to that obtained for the related $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ system [-3.51(3) cm^{-1}] with the 2-pymo also exhibiting a N,N' -*exo*-bidentate coordination mode but larger than for the $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ system [-1.73(2) cm^{-1}] in which 4-pymo exhibits a N,O' -*exo*-bidentate coordination mode with additional long range $\text{Co}\cdots\text{N}$ interactions.^{9a} It should be noted that, in contrast to the $[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$ system, for both $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ and $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ no spin canting is observed, which may be attributed to the centrosymmetric nature of the latter.

Conclusions

The HNP species, in its deprotonated form, has been used for the first time in building coordination complexes. Typically, the NP moiety has been found to coordinate through (at least) one nitrogen atom, assisted by *N*- or even *O*-coordination, in the *N,N'*- or *N,O'*-*exo*-bidentate fashions, respectively. The latter, although not unexpected, was not observed in the corresponding unsubstituted M(II) pyrimidin-2-olates, where the metals were bridged by *N,N'*-ligands and kept *ca.* 5.8 Å apart. In all the presented species, the nitro group is not involved in metal coordination, in agreement with its low Lewis basicity.

Once again, we show the suitability of the XRPD methods for the *ab initio* structural characterization of polycrystalline coordination compounds as well as their corresponding solid to solid reaction products. Indeed, the here reported materials are ideally suited for this methodology owing to the impossibility of obtaining them as single crystals and to the reversible polymerization reactions taking place upon dehydration/rehydration processes.

Unfortunately, within the group of structures reported above, none crystallized in an acentric space group, thus partially vanishing our efforts in finding potentially SHG active M(NP)₂ species for which an extremely high hyperpolarizability is expected.¹⁹ Possibly, the use of different metals and, eventually, of ancillary ligands, may result in discovering new crystal architectures, suitable for solid state SHG. Work can be anticipated in the direction of synthesis and complete characterization of non centrosymmetric M(NP) species with metals in +I oxidation state, such as Cu(I)²⁰ and Ag(I) ions. Indeed, these metals, when linearly coordinated, have been shown to afford helical polymeric systems, similar to polymetaaryls.²¹ Even if non-centrosymmetric crystals are not granted by this fact alone, this structural motif can indeed represent a prerequisite for SHG activity.

Acknowledgements

The Italian Ministry for Education and Research (MIUR – Azione Integrata Italia-Spagna), the University of Insubria (Progetto di Ateneo “Sistemi Poliazotati”) and the Fondazione Provinciale Comasca are acknowledged for funding. The authors also thank the Spanish Ministry of Science and Technology through Project: BQU2001-2955-CO2-01 and the “Acción Integrada Hispano-Italiana”: HI2003-0081. EB thanks the Spanish Ministry of Education and Science for a FPU fellowship.

Experimental Section

General Methods. 5-nitro-pyrimidine-2-ol (NP) was prepared according to literature methods.¹³ Microanalyses of C, H and N were performed with a Fisons-Instruments EA-1008 analyser. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyses were performed, under a reactive atmosphere of air, on Shimadzu-TGA-50H/DSC equipments, at heating rates of 20 °C min⁻¹ and 10 °C min⁻¹, respectively (Scientific Instrumentation Center of the University of Granada). Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline samples with a quantum design MPMS-2 SQUID magnetometer (Complutense University) operating at 10 kG in the temperature range 2.0-300 K (**3**_{Co}) whereas compounds **1**_{Co}, **1**_{Ni} and **2**_{Ni} were measured in a Manics DSM-8 equipment. The first two species were measured at room temperature, whereas the **2**_{Ni} only in the 80-290 K temperature range. Electronic spectra on polycrystalline samples were carried out on a Varian Cary UV-vis-NIR spectrophotometer in the reflectance mode (Scientific Instrumentation Center of the University of Granada). IR spectra were recorded in the 4000-300 cm⁻¹ range on a Midac FT-IR using KBr pellets.

*Preparation of $M(NP)_2(H_2O)_4$ (**1**_M) (M = Co, Ni).* A colorless aqueous solution of HNP·H₂SO₄ (1.5 mmol in 20 mL) with an initial pH = 1 was treated with NEt₃ until the pH rose to 6.5 and a concomitant yellow dyeing of the solution was observed. Afterward, an aqueous solution of M(ClO₄)₂·6H₂O (0.75 mmol in 10 mL) was added. **Caution!** Perchlorate salts are potentially explosive and should be used in small quantities. After a few hours a pale green microcrystalline precipitate corresponding to **1**_{Ni} appeared, while a pink microcrystalline precipitate of **1**_{Co} formed within one day. Yield 40-50 %. **1**_{Ni}: anal. calc. for C₈H₁₂N₆O₁₀Ni: C, 23.41; H, 2.93; N, 20.49. found: C, 23.30; H, 2.64; N, 20.31. IR (selected bands in cm⁻¹): 3490 vs; 1604 vs, 1560 vs, 1336 vs, 1285 s, 1162 m, 1137 m, 817 s, 688 s, 509 m. **1**_{Co}: anal. calc. for C₈H₁₀N₆O₉Co: C, 24.55; H, 2.56; N, 21.48. found: C, 24.55; H, 2.60; N, 21.42. IR (selected bands in cm⁻¹): 3490 vs, 1610 vs, 1563 vs, 1342 vs, 1285 s, 1163 m, 1137 m, 817 s, 688 s, 516 m.

*Preparation of $[Co(NP)_2]_n$ (**3**_{Co}).* **3**_{Co} can be prepared either using a direct synthetic method or by thermal treatment of **1**_{Co}.

Direct synthetic method. An ethanolic solution containing HNP·H₂SO₄ (1.5 mmol) and NEt₃ (3 mmol) in 20 mL was mixed with another one containing Co(ClO₄)₂·6H₂O (0.75 mmol in 10 mL); a purple powder immediately precipitated. Yield 50%. Anal. calc. for C₈H₄N₆O₆Co: C, 28.34; H, 1.19; N, 24.78 found: C, 28.10; H, 1.25; N, 24.62. IR (selected bands in cm⁻¹): 3425 m, 1664 vs, 1604 vs, 1580 vs, 1328 vs, 1280 s, 1156 m, 814 s.

Thermal treatment of 1_{Co}. Compound **1_{Co}** (25 mg) was heated under dinitrogen at 140° C for 20 min. In this way, the purple amorphous **2_{Co}** phase was obtained. The progressive cooling of the sample within 30 minutes yielded crystalline **3_{Co}**. Yield 100%. Anal. calc. for C₈H₄N₆O₆Co: C, 28.34; H, 1.19; N, 24.78 found: C, 28.13; H, 1.24; N, 24.67. IR (selected bands in cm⁻¹): 3425 m, 1664 vs, 1604vs, 1580 vs, 1328 vs, 1280 s, 1156 m, 814 s.

Preparation of [Ni(NP)₂]_x (2_{Ni}). As well as for **2_{Co}**, we attempted the synthesis of **3_{Ni}** by both a direct synthetic procedure and thermal treatment of **1_{Ni}**. In this case, we succeeded in isolating **2_{Ni}**, only by the latter route.

Thermal treatment of 1_{Ni}. Compound **1_{Ni}** (25 mg) was heated under dinitrogen at 150 °C for 20 min giving a green powder analyzing as **2_{Ni}**. Yield 100%. Anal. calc. for C₈H₄N₆O₆Ni: C, 28.36; H, 1.19; N, 24.80 found: C, 28.20; H, 1.12; N, 24.70. IR (selected bands in cm⁻¹): 3390 m, 1597 vs, 1331 vs, 1272 s, 1162 m, 815 s, 691 s.

Preparation of [Zn(NP)₂]_n (3_{Zn}). Using the same procedure for the synthesis **1_M** a white microcrystalline powder corresponding to **3_{Zn}** precipitated in a few minutes. Yield 50 %. **3_{Zn}**: anal. calc. for C₈H₄N₆O₆Zn: C, 27.82; H, 1.15; N, 24.35 found: C, 27.69; H, 0.83; N, 24.05. IR (selected bands in cm⁻¹): 1654 s, 1611 s, 1580 s, 1330 vs, 1278 m, 1175 m, 1155 m, 817 s, 805 s, 701 m.

X-ray Powder Diffraction Analysis of Co(NP)₂(H₂O)₄ (1_{Co}), Ni(NP)₂(H₂O)₄ (1_{Ni}), [Co(NP)₂]_n (3_{Co}) and [Zn(NP)₂]_n (3_{Zn}). The powders were gently ground in an agate mortar, then deposited with care in the hollow of an aluminum holder equipped with a zero background plate (supplied by *The Gem Dugout*, State College, PA). Diffraction data (Cu K_α, λ = 1.5418 Å) were collected on a θ:θ Bruker Axs D8 Advance (**3_{Co}**, and **3_{Zn}**) or on a θ:2θ Philips PW1820 (**1_{Co}** and **1_{Ni}**) vertical scan diffractometer, both equipped with primary and secondary Soller slits, a secondary beam curved graphite monochromator, a Na(Tl)I scintillation detector and pulse height amplifier discrimination. Generators were operated at 40 kV and 40 mA. Optics used, D8/Philips: divergence 0.5/1.0°, antiscatter 0.5/1.0°, receiving 0.2/0.2 mm. Nominal resolutions of the present sets-up are 0.07 and 0.12° 2θ, on D8 and Philips, respectively, for the Si(111) peak at 28.44° (2θ, α₁ component). Long scans were performed with 5 < 2θ < 105° with t = 30 s and Δ2θ = 0.02°.

While for **3_{Zn}** indexing was obtained with the aid of TREOR²² [orthorhombic, a = 25.38, b = 9.65, c = 9.45 Å, M(20)²³ = 15, F(20)²⁴ = 30(0.009, 72)], in the case of **1_{Co}** the single value decomposition approach,²⁵ as implemented in the TOPAS V3.1 suite of programs,²⁶ was applied [monoclinic, a = 7.65, b = 11.55, c = 8.68 Å, β = 101.0°, M(16)²³ = 22]. Systematic absences indicated *Pcab* and *P2₁/a* as the probable space groups, respectively, later confirmed by successful solution and refinement. Visual inspection suggested the strict isomorphous character of **1_{Ni}** with **1_{Co}** and that of **3_{Co}** with **3_{Zn}**. For **1_{Co}** and **3_{Zn}** structure solutions were performed by using the simulated annealing²⁷

technique implemented in TOPAS. 5-nitro-2-pymo ligands were treated as rigid bodies (flexible at the C-NO₂ torsion), assigning average literature bond distances and angles (for the heteroaromatic ring: C-C and C-N = 1.40 Å; C-O = 1.25 Å; C-H = 0.95 Å; ring bond angles = 120.0°; for the nitro group: C-N 1.25 = Å, N-O = 1.40 Å; N-O-N = 120.0°, C-N-O = 120.0°). The final refinements were performed by the Rietveld method using TOPAS, maintaining the rigid bodies described above. Peak shapes were described by the fundamental parameters approach.²⁸ The experimental background was fit by a polynomial description. Systematic errors were modeled with sample-displacement angular shifts, preferred orientation corrections in the March-Dollase²⁹ formulation (with [001], [001], [100] and [100] poles in **1**_{Co}, **1**_{Ni}, **3**_{Co} and **3**_{Zn}, respectively) and anisotropic peak shape broadening (**1**_{Co}, **1**_{Ni} and **3**_{Co}).²⁸ Metal atoms were given a refinable, isotropic displacement parameter (B_M), while lighter atoms were assigned a common $B = B_M + 2.0 \text{ \AA}^2$ value. Scattering factors, corrected for real and imaginary anomalous dispersion terms, were taken from the internal library of TOPAS.

As regards compounds **1**_{Co} and **1**_{Ni}, some features present in their XRPD traces, such as anisotropic peak broadening and peak tails, remained unexplained at the end of Rietveld refinements practically driven to convergence. This suggested the presence of a defective structure, described introducing a “conditionally” disordered model. The latter was completed calculating a difference Fourier map at the end of a Rietveld refinement carried out with the ordered model: a non negligible peak was clearly present in the *c* Wyckoff position, this site being proper to host the metal ion (site occupancies of about 0.19 and 0.35 were found for **1**_{Co} and **1**_{Ni}, respectively).

Final R_p , R_{wp} , R_{Bragg} and χ^2 agreement factors, details on data collections and analyses for **1**_{Co}, **1**_{Ni}, **3**_{Co} and **3**_{Zn} can be found in Table 3. Figure 7 shows the final Rietveld refinement plots.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication No.s CCDC **252050**, **252051**, **252052** and **252053**. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (fax: (+44)1223 336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[Insert Figure 7 and Table 3 near here]

Table 1: Summary of spectroscopic and magnetic data for $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Co}}$), $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Ni}}$), crystalline $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Co}}$), amorphous $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ ($\mathbf{2}_{\text{Ni}}$), $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]_n$, $\text{M}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$ and amorphous $[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_x$. Electronic transitions maxima (ν_i , cm^{-1}), values of Δ (cm^{-1}), Racah B parameter (cm^{-1}), and J (cm^{-1}). For the calculation of Δ and B see text. The calculated ν_i bands have been estimated with the Dou's method.

Compound	ν_1	ν_2	ν_3	Δ	B	J	Ref
$\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	8850	18920(calc)	21230	10070(Δ_0)	907	n.a.	*
$\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	9480	14970(calc)	23935	9480(Δ_0)	700	n.a.	*
$[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$	5460(calc)	8100	17590	5460(Δ_t)	865	-4.82(2)	*
		9360	20000				
		11060					
$[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$	8690	14925	22785(calc)	8690(Δ_0)	711	n.a.	*
		12980					
$[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{2.5}]_n$	9615	15870	27600	9615(Δ_0)	975	n.a.	*
$\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	8680	18530	19960	9840(Δ_0)	830	n.a.	9a
$\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	9540	15625	25770	9540(Δ_0)	850	-0.313(5)	9b
$[\text{Co}(2\text{-pymo})_2]_n$	5500	9345	18480	5500(Δ_t)	755	-3.51(3)	9a
$[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2]_n$	8810	14815	24570	8810(Δ_0)	864	-7.04(5)	*
$[\text{Co}(4\text{-pymo})_2]_n$	7935	16965	18975	9025(Δ_0)	810	-1.73(2)	9a
$[\text{Ni}(4\text{-pymo})_2]_x$	8770	15340	25380	8770(Δ_0)	960	-4.11(3)	9b

* This work.

Table 2: Relevant structural parameters and details for M(XP)₂ species.

Compound ^a	System	SG	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	Structure	M Stereochem ^b	M→M, Å	XP coord ^c	rt Color	<i>t_{dec}</i> , °C	Ref.
Co(2P) ₂	Tetrag	<i>I-42d</i>	7.4114(3)	7.4114(3)	17.0879(7)	90	3D	MN ₄	5.655	$\eta^1\text{-N}_2\text{-}\eta^1\text{-N}'$	Purple	560	12a
Co(4P) ₂ (W) ₄	Ortho	<i>Pcab</i>	13.5233(4)	12.9617(3)	6.7925(2)	90	0D	MN ₃ W ₄	6.792	$\eta^1\text{-N}$	Pink	150	9a
Co(4P) ₂	Ortho	<i>Imma</i>	6.5720(8)	6.6209(8)	20.688(2)	90	2D	MN ₂ (N) ₂ O ₂	6.521, 6.572	$\eta^2\text{-O}_2(\text{N})\text{-}\eta^1\text{-N}'$	Purple	470	9a
Co(NP) ₂ (W) ₄	Monocl	<i>P2₁/a</i>	7.6207(10)	11.5332(10)	8.6717(5)	101.193(7)	0D	MN ₃ W ₄	5.767 ^b	$\eta^1\text{-N}$	Pink	120	this work
Co(NP) ₂	Ortho	<i>Pcab</i>	24.8865(19)	9.6718(7)	9.4462(6)	90	2D	MN ₃ O	4.837, 5.798	$\eta^1\text{-N-}\eta^1\text{-N}'$ $\eta^1\text{-N}_2\text{-}\eta^1\text{-O}$	Purple	460	this work
Ni(2P) ₂ (W) _{2.5}	Tetrag	<i>P4₂/nnc</i>	12.6531(4)	12.6531(4)	14.5844(9)	90	2D	MN ₄ W ₂	6.327	$\eta^1\text{-N-}\eta^1\text{-N}'$	Green	200	12a
Ni(2P) ₂	Ortho	<i>Fdd2</i>	11.0361(0)	9.6611(8)	16.1935(8)	90	3D	MN ₄ O ₂	5.462	$\eta^2\text{-N}_2\text{-O-}\eta^1\text{-N}'$	Green	550	12a
Ni(4P) ₂ (W) ₄	Ortho	<i>Pcab</i>	13.4276(4)	12.9033(5)	6.7550(2)	90	0D	MN ₃ W ₄	6.754	$\eta^1\text{-N}$	Blue-green	140	9b
Ni(4P) ₂	Tetrag	<i>I4₁/amd</i>	6.5141(7)	6.5141(7)	20.931(3)	90	2D	MN ₂ (N) ₂ O ₂	6.514	$\eta^2\text{-O}_2(\text{N})\text{-}\eta^1\text{-N}'$	Green	388	9b
Ni(NP) ₂ (W) ₄	Monocl	<i>P2₁/a</i>	7.5030(7)	11.4658(8)	8.7506(5)	101.781(8)	0D	MN ₃ W ₄	5.733 ^b	$\eta^1\text{-N}$	Green	180	this work
Zn(2P) ₂	Tetrag	<i>I-42d</i>	7.3919(2)	7.3919(2)	17.3389(6)	90	3D	MN ₄	5.696	$\eta^1\text{-N-}\eta^1\text{-N}'$	White	570	12a
Zn(4P) ₂	Trig	<i>R3c</i>	21.0415(4)	21.0415(4)	11.4294(2)	90	3D	MN ₃ O	5.72, 7.05	$\eta^1\text{-N-}\eta^1\text{-N}'$ $\eta^1\text{-N}_2\text{-}\eta^1\text{-O}$	White	285	9b
Zn(NP) ₂	Ortho	<i>Pcab</i>	25.3228(8)	9.6270(3)	9.4320(3)	90	2D	MN ₃ O	4.813, 5.810	$\eta^1\text{-N-}\eta^1\text{-N}'$ $\eta^1\text{-N}_2\text{-}\eta^1\text{-O}$	White	490	this work

^a2P: 2-pyrimidinolate; 4P: 4-pyrimidinolate; NP: 5-nitro-2-pyrimidinolate; W: water molecule.

^bW: water oxygen.

^cIn parentheses, long range, non-bonding interactions are reported.

Table 3: Crystal data and refinement details for compounds $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Co}**), $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Ni}**), $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ (**3_{Co}**) and $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$ (**3_{Zn}**).

Compound	$\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$	$\text{Co}(\text{NP})_2$	$\text{Zn}(\text{NP})_2$
Indexing Method	SVD ²⁵	n.a.	n.a.	TREOR90 ²²
Indexing FoM	M(16) = 22 ²³	n.a.	n.a.	M(20) = 15 ²³ F(20)=30(0.009,72) ²⁴
System	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
SPGR	$P2_1/a$	$P2_1/a$	$Pcab$	$Pcab$
a , Å	7.6207(10)	7.5030(7)	24.8865(19)	25.3228(8)
b , Å	11.5332(10)	11.4658(8)	9.6718(7)	9.6270(3)
c , Å	8.6717(5)	8.7506(5)	9.4462(6)	9.4320(3)
α , °	90	90	90	90
β , °	101.193(7)	101.781(8)	90	90
γ , °	90	90	90	90
V , Å ³	747.3(1)	736.9(1)	2273.7(3)	2299.3(1)
Z	2	2	8	8
fw , g mol ⁻¹	411.15	410.9	339.1	345.6
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.826	1.852	1.981	1.996
$F(000)$	418	420	1352	1376
$\theta(\text{Cu-K}\alpha)$, cm ⁻¹	96.8	26.0	123.1	34.3
Diffractometer	Philips PW1820	Philips PW1820	Bruker D8	Bruker D8
T , K	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
2θ range, °	5-105	5-105	5-105	5-105
N_{data}	5001	5001	5001	5001
N_{obs}	858	845	1303	1318
R_p, R_{wp} ^a	0.076, 0.101	0.121, 0.166	0.097, 0.126	0.098, 0.128
R_{Bragg} ^a	4.17	8.86	3.65	3.45
χ^2 ^a	4.01	7.86	1.26	1.98
V/Z , Å ³	186.7	184.2	284.2	287.4
Pref.Orient. Pole	0 0 1	0 0 1	1 0 0	1 0 0

^a $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i |y_{i,o}|$; $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$; $R_B = \sum_n |I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum_n I_{n,o}$; $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{obs} - N_{par})$, where $y_{i,o}$ and $y_{i,c}$ are the observed and calculated profile intensities, respectively, while $|F_{n,o}|$ and $|F_{n,c}|$ the observed and calculated structure factors. The summations run over i data points or n independent reflections. Statistical weights w_i are normally taken as $1/y_{i,o}$.

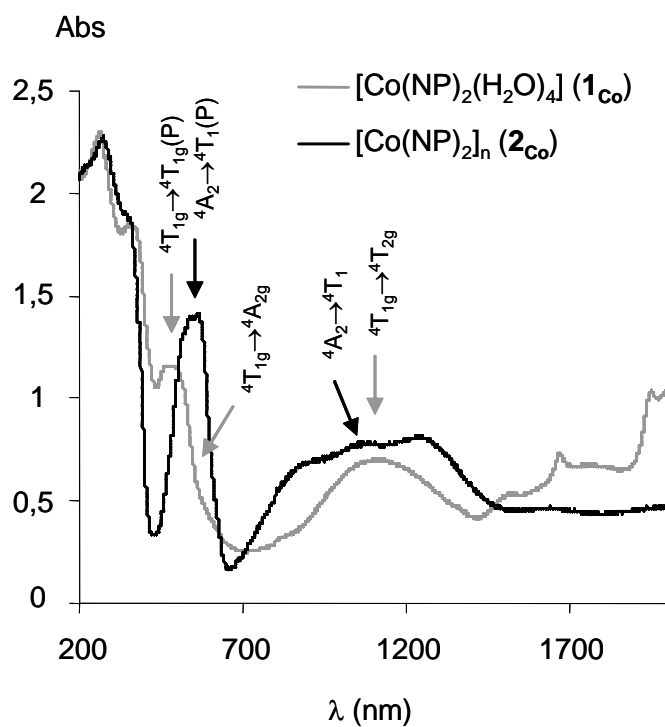


Figure 1. Electronic spectra of $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Co}}$) and $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{2}_{\text{Co}}$).

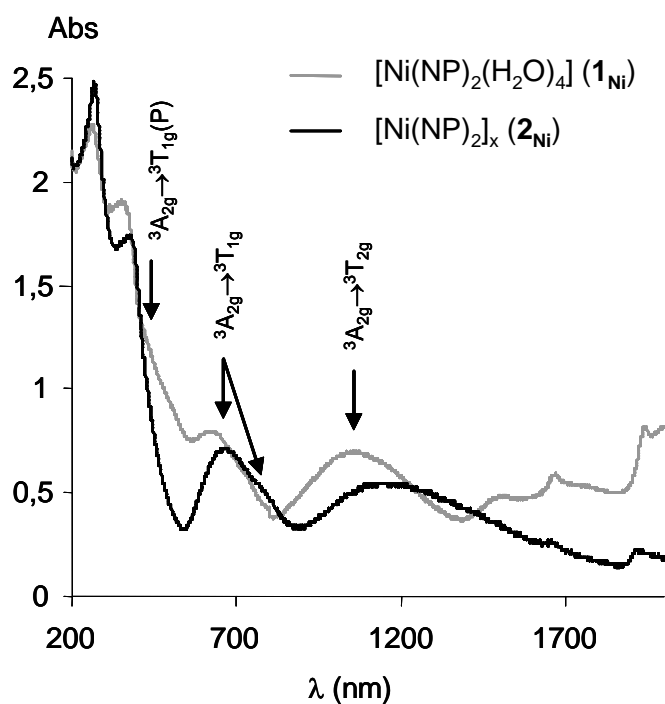


Figure 2. Electronic spectra of $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Ni}}$) and $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ ($\mathbf{2}_{\text{Ni}}$).

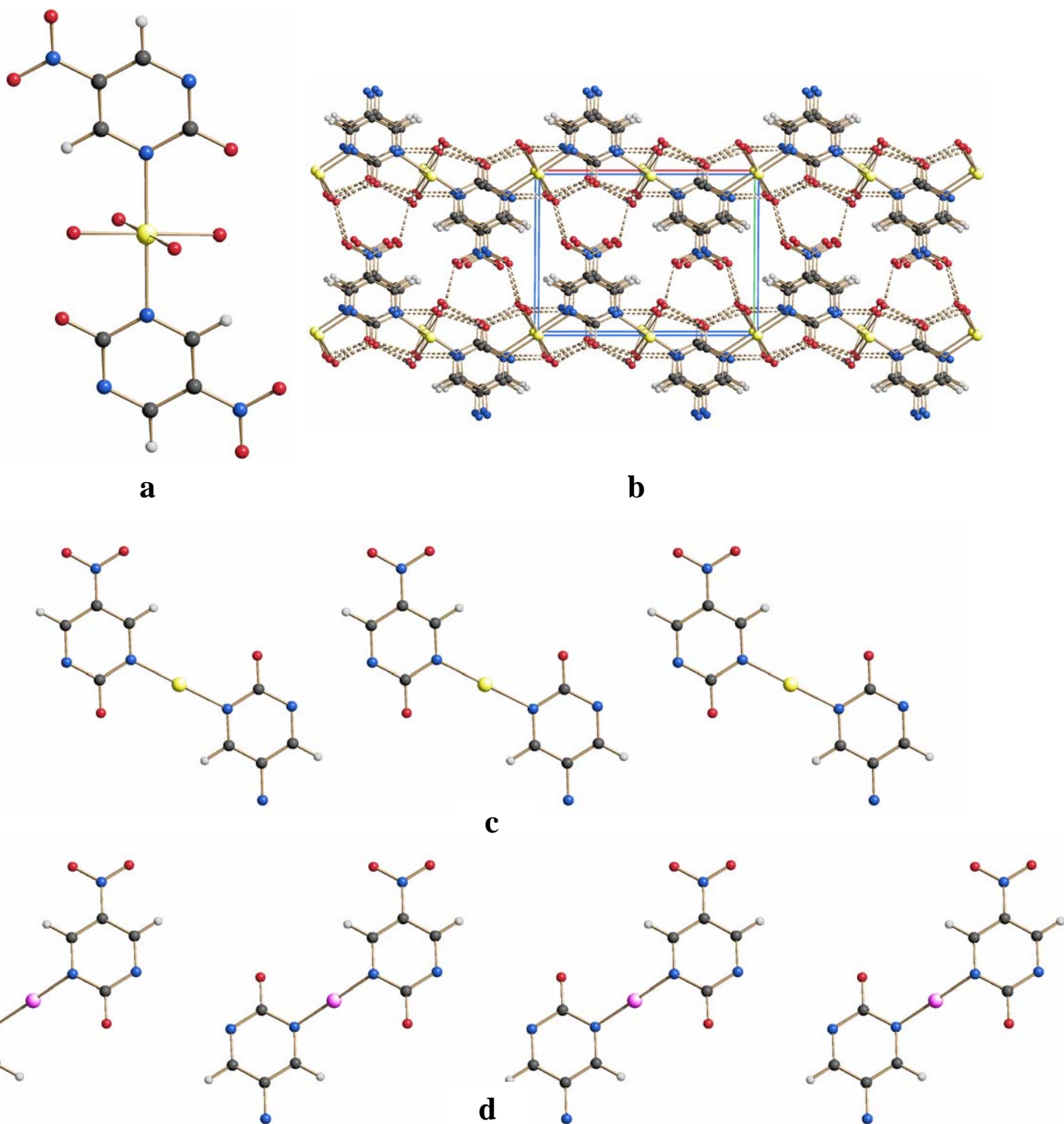


Figure 3: Representation, in $\text{Co}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Co}}$) of: (a) the metal stereochemistry; (b) the packing motif, viewed down $[1\ 0\ 0]$. In (b), the hydrogen-bond interactions have been depicted with dashed lines. (c) the sequence of $\mathbf{1}_{\text{Co}}$ along the \mathbf{a} axis (horizontal; water molecules omitted for clarity) admitting occupancy of the M1 site; at variance, in (d), the M2 site is populated (see text). The metal coordination and the packing motif in $\text{Ni}(\text{NP})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ ($\mathbf{1}_{\text{Ni}}$) appears, at the drawing level, identical.

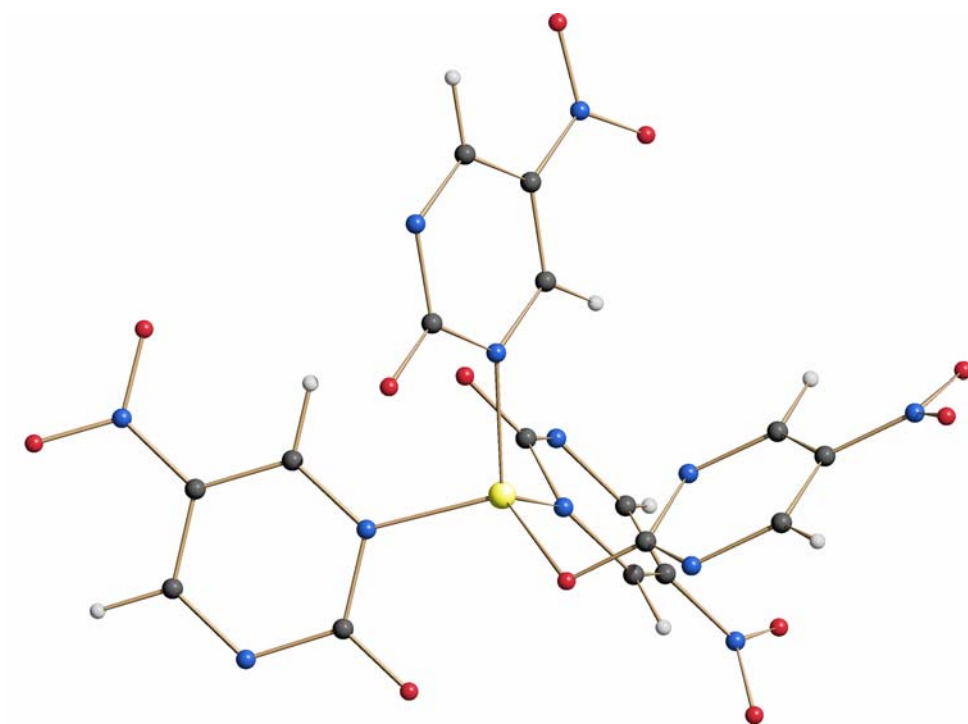


Figure 4: Representation of the stereochemistry at the metal in $[M(NP)_2]_n$, ($M = Co$ and Zn).

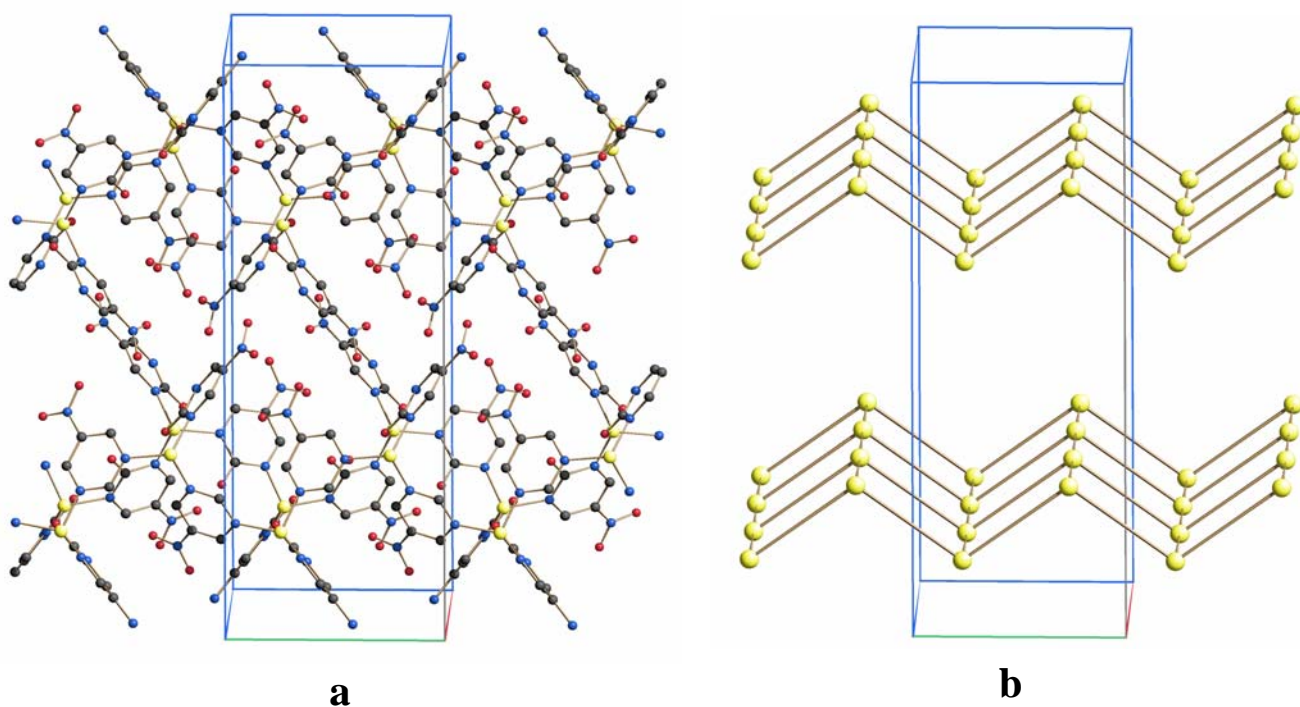


Figure 5: Representation, in $[\text{Zn}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Zn}}$) of: (a) the packing motif viewed down $[0\ 1\ 0]$; (b) the wavy motif described by the metal skeleton, viewed approximately down $[0\ 1\ 0]$. In (b) just NP-bridged metal atoms are depicted for clarity. In both cases, the structure of $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ ($\mathbf{3}_{\text{Co}}$) is, at the drawing level, identical.

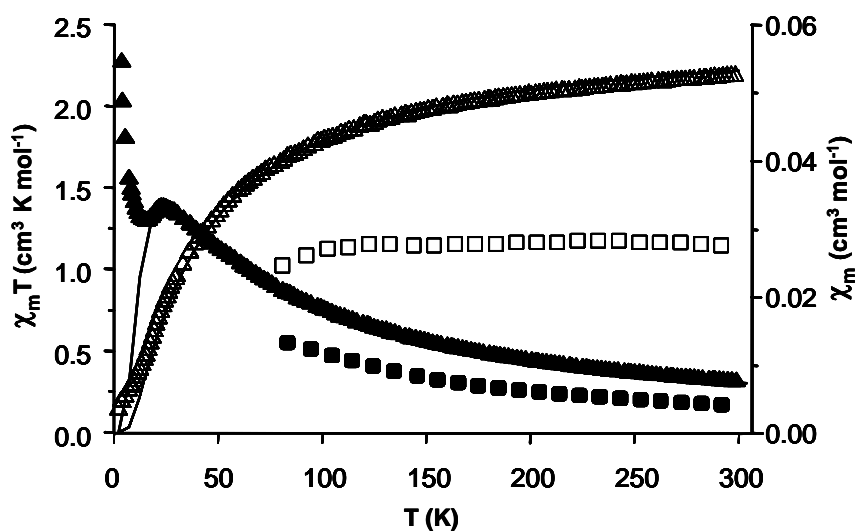


Figure 6: χ_m and $\chi_m T$ values for $[\text{Co}(\text{NP})_2]_n$ (\blacktriangle and \blacktriangle , respectively) and $[\text{Ni}(\text{NP})_2]_x$ (\blacksquare and \square , respectively) in the 2-300 and 80-290 K temperature range at a field strength of 10 and 18 kG, respectively. The solid lines represent the fitting obtained with Equation 1.

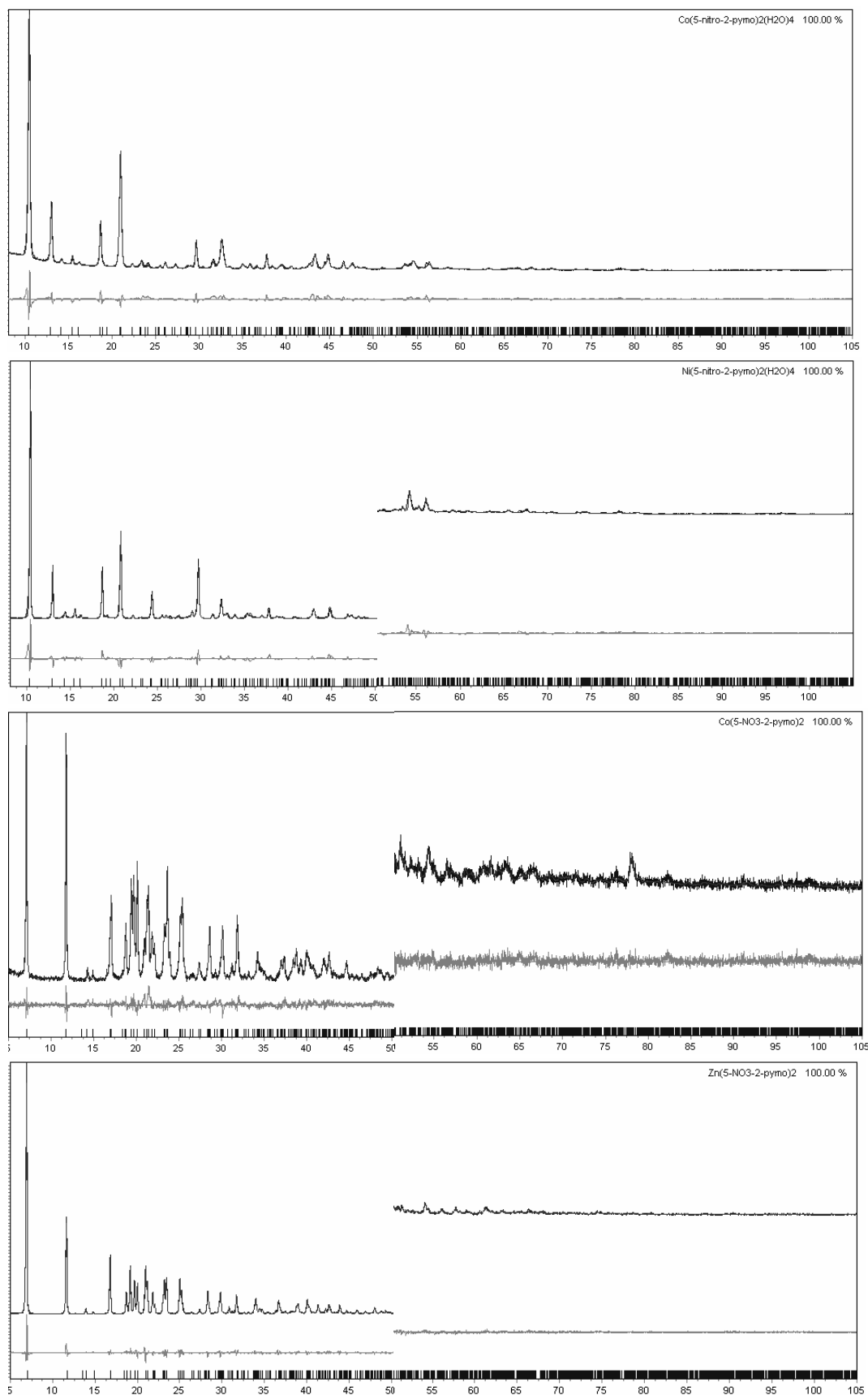
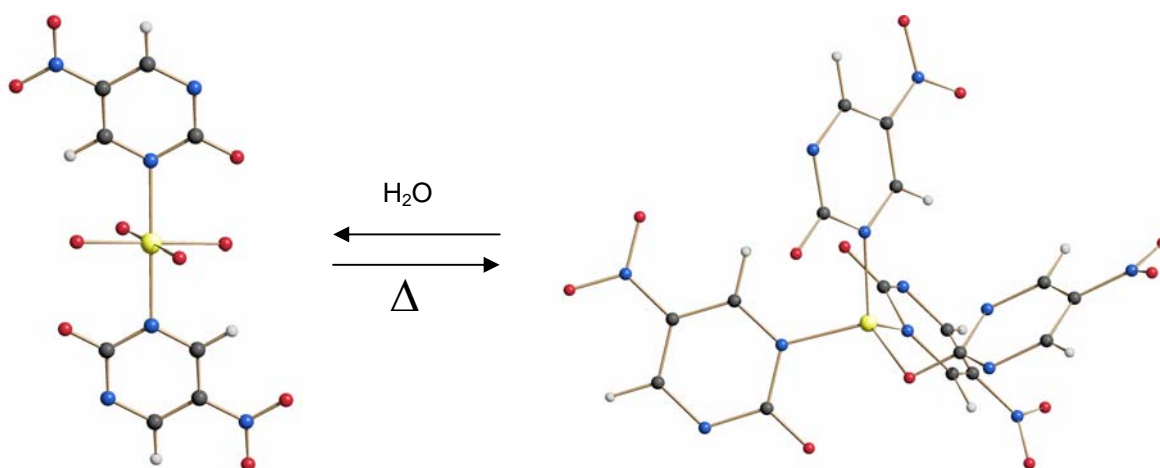


Figure 7: From top, Rietveld refinement results for $\text{Co(NP)}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Co}**), $\text{Ni(NP)}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (**1_{Ni}**), $[\text{Co(NP)}_2]_n$ (**3_{Co}**) and $[\text{Zn(NP)}_2]_n$ (**3_{Zn}**), as appreciable from experimental, calculated and difference diffraction patterns. Peak markers at the bottom. For the sake of clarity, the portion above 50 deg has been magnified (5×). Horizontal axis: 2θ , deg. Vertical axis: counts a.u.

Table of Contents

5-nitropyrimidin-2-olate has been used to prepare new coordination complexes employing either conventional synthesis from solution, or unconventional solid to solid reaction procedures. Their structures have been determined by *ab-initio* X-ray powder diffraction methods and their thermal, spectroscopic and magnetic properties have been studied. The $M(NP)_2(H_2O)_4/[M(NP)_2]_n$ systems interconvert reversibly upon dehydration/rehydration processes.



Notes and References

- (1) See e.g. a) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781. b) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334.
- (2) Świątjek-Tran, B.; Kołodziej, H.A.; Tran, V.H. *J. of Solid State Chem.* **2004**, *177*, 1011.
- (3) Nomiya, K.; Tsuda, K.; Sudoh, T.; Oda, M. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, *68*, 39.
- (4) Sánchez, V.; Storr, A.; Thompson, R.C. *Can. J. Chem.* **2002**, *80*, 133.
- (5) Roubeau, O.; Haasnoot, J.G.; Codjovi, E.; Varret, F.; Reedijk, J. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2559.
- (6) “Structure determination from powder diffraction data” David, W.I.F.; Shenkland, K.; McCusker, L.B.; Baerlocher, Ch. Eds., Oxford University Press: Oxford, UK, **2002**.
- (7) Masciocchi, N.; Sironi, A. *Compt. Rendus. Chim.* **2004**, submitted.
- (8) Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Comments Inorg. Chem.* **2004**, submitted.
- (9) a) Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A.; Barea, E.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Tabares, L.C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2153; b) Barea, E.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 473; c) Barea, E.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3051.
- (10) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G.A.; Brenna, S.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6080 and references therein.
- (11) Masciocchi, N.; Castelli, F.; Forster, P.M.; Tafoya, M.M.; Cheetham H.K. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 6147 and references therein.
- (12) a) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G.A.; La Monica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2507; b) Tabares, L.C.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383. c) Barea, E.; Navarro, J.A.R.; Salas, J.M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3014.
- (13) Wempen, I.; Blank, H.U.; Fox, J.J. *J. Heter. Chem.* **1969**, *6*, 593.
- (14) Beavais, L.G.; Shores, M.P.; Long, J.R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763.
- (15) Tian, Y.-Q.; Cai, C.-X.; Ji, Y.; You, X.-Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1384; Yang, G. J. *Chem. Crystallogr.* **2004**, *34*, 269.
- (16) Lever, A.B.P. “*Inorganic Electronic Spectroscopy*”, Elsevier: Amsterdam, **1984**.
- (17) Dou, Y. *J. Chem. Ed.* **1990**, *67*, 134.
- (18) a) Lines, M.E. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 101. b) Rushbrooke, G.S.; Wood, P.J. *J. Mol. Phys.* **1958**, *1*, 257.
- (19) The NP ligand belongs both to the class of highly dipolar nitroaromatics and to that of substituted cyclic ureas (uracyls), which are among the most effective organic NLO chromophores.

See Nicoud, J.F.; Twieg, R.J. in “*Nonlinear optical properties of organic molecules in crystals*”, Vol. 1, Chemla, D.S.; Zyss, J. Eds., Academic Press: Orlando, FL, **1987**.

(20) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G.A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3366.

(21) Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63.

(22) Werner, P.E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.

(23) De Wolff, P.M. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108.

(24) Smith, G.S.; Snyder, R.L. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.

(25) Coelho, A.A. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 86.

(26) Bruker AXS **2003**: Topas V3.1: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.

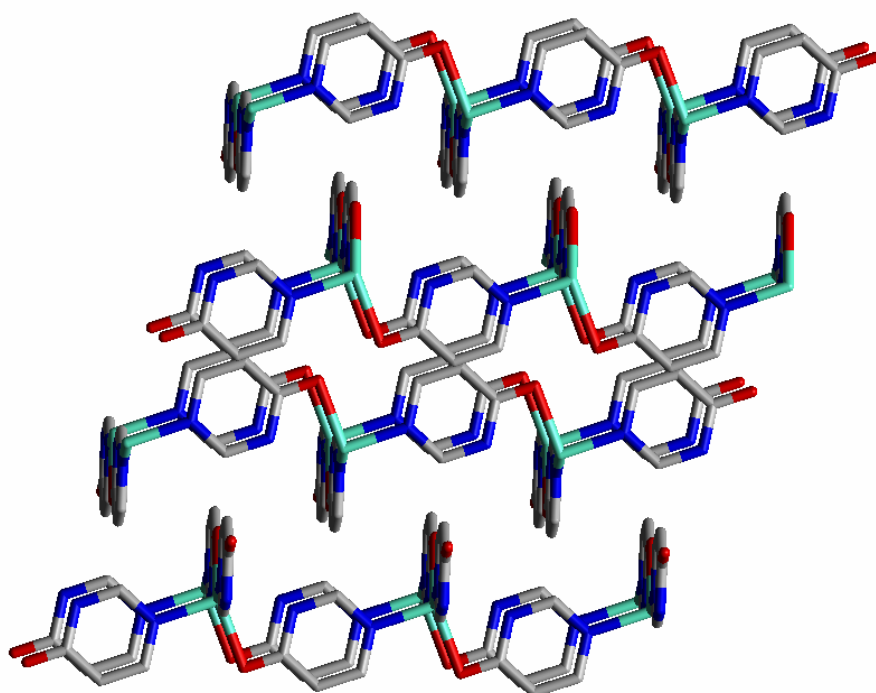
(27) Coelho, A.A. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899.

(28) Cheary, R.W.; Coelho, A.A. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109.

(29) a) March, A.Z. *Kristallogr.* **1932**, *81*, 285; b) Dollase, W.A. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *19*, 267.

ANEXO III

Rich Structural and Magnetic Chemistry of Cobalt(II) Pyrimidin-2-olate and Pyrimidin-4-olate Complexes. Synthesis, X-ray Powder Diffraction Studies, and Thermal Behaviour.



Chem. Mater. **2003**, 15, 2153-2160.

Rich Structural and Magnetic Chemistry of Cobalt(II) Pyrimidin-2-olate and Pyrimidin-4-olate Complexes. Synthesis, X-ray Powder Diffraction Studies, and Thermal Behavior

Norberto Masciocchi,^{*,†} Simona Galli,[†] Angelo Sironi,[‡] Elisa Barea,[§] Jorge A. R. Navarro,^{*,§} Juan M. Salas,[§] and Leandro C. Tabares^{§,||}

Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche, Università degli Studi dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italy, Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università degli Studi di Milano, via Venezian 21, I-20133 Milano, Italy, and Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, E-18071 Granada, Spain

Received January 30, 2003. Revised Manuscript Received March 25, 2003

Two new cobalt(II) species containing the pyrimidin-4-olate ligand (4-pymo) have been prepared and fully characterized by spectroscopic, thermal, and ab initio X-ray powder diffraction methods. The magnetic properties of both these species and Co(2-pymo)₂, an extended cobalt(II) compound containing the pyrimidine-2-olate ligand (2-pymo), are also reported. Co(4-pymo)₂(H₂O)₄ (**1**) [orthorhombic, *Pcab*, *a* = 13.5233(4) Å, *b* = 12.9617(3) Å, and *c* = 6.7925(2) Å] consists of *D*_{4h} octahedral monomers, bearing axial 4-pymo ligands, interlinked by an extensive network of OH···X (X = O, N) hydrogen bonds. Upon heating, it loses water and transforms into an amorphous (above 150 °C) (**2a**) or a polycrystalline (above 320 °C) Co(4-pymo)₂ phase (**2b**) [orthorhombic, *Imma*, *a* = 6.5720(8) Å, *b* = 6.6209(8) Å, and *c* = 20.688(2) Å]. In the latter, *C*_{2v} pseudo-tetrahedral cobalt(II) ions are linked by 4-pymo ligands in the unusual *N,O-exo*-bidentate mode, generating 2D layers of nearly square meshes, thus significantly differing from the Co(2-pymo)₂ analogue (**3**), in which *N,N-exo*-bidentate bridges generate an acentric, 3D diamondoid network. The thermal dependence of the magnetic susceptibility has been studied for all the above compounds (**1**, **2a**, **2b**, and **3**) in the 2–300 K temperature range. The magnetic behavior of **1** is dominated by spin-orbit coupling of magnetically isolated octahedral Co(II) centers. The extended materials **2a** and **2b** show antiferromagnetic exchange between distorted tetrahedral metal centers, whereas **3** behaves as a spin-canted antiferromagnet, a ferromagnetic ordering taking place below a critical temperature, *T*_c = 23 K; **3** can thus be considered as a molecular magnet. Indeed, magnetic hysteresis studies on **3** at 4.8 K yield a coercive field *H*_{coer} = 3900 G and a remnant magnetization *M*_{rem} = 279 cm³ G mol⁻¹.

Introduction

Polymeric coordination compounds in which transition metals are bridged by polyazaheteroaromatic ligands have been found to possess interesting characteristics, such as high thermal stability¹ or magnetic,² sorptive,³ luminescent,⁴ nonlinear optical,⁵ thermochromic,⁶ and catalytic⁷ properties. To provide homoleptic end members, which can be a valuable help in highlighting the

origin of such properties and their possible tunability, simple transition metal pyrazolates, imidazolates, and pyrimidin-2-olates (2-pymo's in the following) have been synthesized and structurally characterized almost exclusively by X-ray diffraction from microcrystalline powders (XRPD hereafter).⁸

To extend the above study, our attention has recently turned to pyrimidin-4-olate (4-pymo), differing from 2-pymo for its oxygen position (ortho vs para with respect to N₁, this eventually lowering its symmetry, see Chart 1, where the labeling scheme adopted throughout the paper is highlighted) and, slightly, for its steric

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: +39-031-326227. Fax: +39-031-2386119. E-mail: norberto.masciocchi@uninsubria.it.

[†] Università degli Studi dell'Insubria.

[‡] Università degli Studi di Milano.

[§] Universidad de Granada.

^{||} Present address: Area Biología Molecular-IBR Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina.

(1) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; La Monica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2507.

(2) Kahn, O.; Jay, C. *Science* **1998**, 279, 44.

(3) Uemura, K.; Kitagawa, S.; Kondo, M.; Fukui, K.; Kitaura, R.; Chang, H. C.; Mizutani, T. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3587.

(4) Burini, A.; Bravi, R.; Fackler, J. P. Jr.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 3158, and references therein.

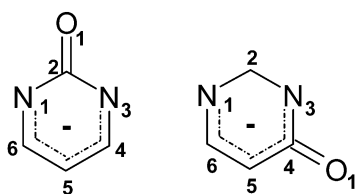
(5) Thompson, M. E.; Chiang, W. C.; Myers, L. K.; Langhoff, C. A. In *Nonlinear Optics and Materials*; Cantrell, C. D., Ed.; SPIE Proceedings: Bellingham, WA, 1991; Vol. 1497, p 423.

(6) Verelst, M.; Sommier, L.; Lecante, P. O.; Mosset, A.; Kahn, O. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 980.

(7) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151.

(8) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; Brenna, S.; La Monica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 6080, and references therein.

Chart 1



and electronic features, thus potentially offering a wider coordination versatility. A paper dealing with the reversible sorption properties of $\text{Cu}(\text{4-pymo})_2$ has recently appeared.⁹ In the present contribution, we report on the $\text{Co}(\text{4-pymo})_2$ derivative and its hydrated precursor, $\text{Co}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, highlighting their magnetic features and crystal chemistry, with reference to those of the thermally robust $\text{Co}(\text{2-pymo})_2$ polymer.¹ Again, we resort to unconventional *ab initio* XRPD methods¹⁰ for the full structural characterization of microcrystalline species not affording single crystals of size and quality suitable for a standard single-crystal diffraction analysis. The results obtained show the wide effect of the exocyclic oxygen position on both the structural and the magneto-chemistry of the examined compounds.

Experimental Section

General Methods. 4-Hydroxypyrimidine (4-Hpymo, from Aldrich Chemical Co.) and the other chemical reagents and solvents were acquired from available commercial sources and used as received. $\text{Co}(\text{2-pymo})_2$ was prepared as previously reported.¹ IR absorption bands were measured by a Midac FT-IR on KBr pellets. Electronic spectra of solid samples were carried out on a Varian Cary UV-vis-NIR spectrophotometer (Instrumentation Center of the University of Granada). Thermogravimetric and differential calorimetric analyses were performed, under dinitrogen or air atmospheres, on Perkin-Elmer TGA7/DSC7 (University of Milan) or Shimadzu-TGA-50H/DSC (Instrumentation Center of the University of Granada) equipment, at heating rates of 10 or 20 °C min⁻¹. Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-2SQUID magnetometer operating in the temperature range 2–300 K and at magnetic field strength values between 0.5 and 10 kG.

Preparation of $\text{Co}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (1). An aqueous solution (40 mL) containing 4-Hpymo (4 mmol) and NaOH (4 mmol) was added dropwise into an aqueous solution of $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol). The resulting suspension was stirred at room temperature for 2 h, affording a pale pink microcrystalline material, which was washed with ethanol and diethyl ether and dried in air. Yield 85%. Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CoN}_4\text{O}_6$: C, 29.92; H, 4.39; N, 17.45. Found: C, 29.9; H, 4.6; N, 17.4. IR (selected bands in cm⁻¹): 1603 vs, 1518 s, 1477 s, 1416 vs, 1329 s, 1020 s, 837 br, s. UV-vis (nm): 205 vs, 230 vs, 500 m, 1150 br.

Preparation of $\text{Co}(\text{4-pymo})_2$, 2a (Amorphous Phase), and 2b (Crystalline Phase). Two hundred milligrams of **1** was heated at 130 °C for 24 h, affording a purple amorphous phase of formula $\text{Co}(\text{4-pymo})_2$ (**2a**). **2a** could be alternatively obtained by refluxing **1** for 2 h in dry DMF. Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_6\text{CoN}_4\text{O}_2$: C, 38.57; H, 2.43; N, 22.49. Found: C, 37.9; H, 2.5; N, 22.2. IR (selected bands in cm⁻¹): 1611 vs, 1539 s, 1487 s, 1425 s, 1332 m, 1020 m, 839 m. UV-vis (nm): 215 vs, 280 vs, 550 s, 1200 s, br. Further heating of 30 mg of **2a** under dinitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 320 °C

afforded a purple microcrystalline material (**2b**) with no change in its analytical composition. Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_6\text{CoN}_4\text{O}_2$: C, 38.57; H, 2.43; N, 22.49. Found: C, 37.9; H, 2.4; N, 22.1. IR (selected bands in cm⁻¹): 1609 vs, 1539 s, 1489 s, 1418 s, 1327 m, 1015 m, 841 m. UV-vis (nm): 215 vs, 280 vs, 525 s, 1260 s, br.

X-ray Powder Diffraction Analysis of $\text{Co}(\text{4-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, **1, and $\text{Co}(\text{4-pymo})_2$, **2b**.** The powders were gently ground in an agate mortar and then cautiously deposited in the hollow of an aluminum holder equipped with a zero background plate (supplied by *The Gem Dugout*, State College, PA). Diffraction data (Cu K α , $\lambda = 1.5418$ Å) were collected on a θ/θ Bruker AXS D8 diffractometer equipped with primary and secondary Soller slits (2.3°), divergence, antiscatter, and receiving slits (0.5°, 0.5°, and 0.2 mm, respectively), secondary beam curved graphite monochromator, Na(Tl)I scintillation detector, and pulse height amplifier discrimination. A generator was operated at 40 kV and 40 mA. Nominal resolution for the present setup is 0.07° 2θ (fwhm of the α_1 component) as measured from the Si(111) peak at 28.44° (2θ). Long step scans with $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ were performed in the ranges $5^\circ < 2\theta < 105^\circ$ with $t = 30$ s/step.

For both compounds, indexing was obtained with TRE-OR90¹¹ [**1**: orthorhombic, $a = 13.51$, $b = 12.95$, $c = 6.79$ Å, $M(21)^{12} = 24$, $F(21)^{13} = 39(0.009, 58)$; **2b**: tetragonal, $a = 6.59$, $c = 20.73$ Å, $M(10) = 32$, $F(10) = 17(0.013, 46)$]. Systematic absences indicated $Pcab$ and $I4_1/amd$, respectively, as the probable space groups for **1** and **2b**. However, an accurate visual inspection of the XRPD pattern of **2b** allowed the discovery of the highly reproducible splitting ($\Delta 2\theta = 0.18^\circ$) of the (0 2 0) peak (see inset in Figure 1b) as well as the high-angle broadening of some other peaks [see, for example, the (0 2 2) and (2 0 2) cluster in the inset in Figure 1b], thus indicating *orthorhombic*, rather than *tetragonal*, symmetry, with slightly different a and b cell parameters. Systematic absences were reconsidered in light of this observation and a body-centered *Imma* cell (a proper subgroup of $I4_1/amd$) was subsequently adopted. Note that the above splitting, though minimal, is the most evident trace of the orthorhombic nature of **2b**. Actually, as a consequence of the strict similarity between a and b , the hkl and khl Bragg peaks are almost completely superimposed: due to the large peak widths and the anisotropic peak shape broadening affecting the collected data (later interpreted as deriving from a highly strained sample), splitting of further peaks, allowing recognition of neighboring resolved maxima, could not be detected. For both **1** and **2b**, space group choices were confirmed by successful solution and refinement.¹⁴ Whole profile structure solutions using simulated annealing¹⁵ were performed with the TOPAS V2.0 suite of programs.¹⁶ 4-pymo ligands were treated as rigid bodies, assigning to them average literature bond distances and angles (C–C and C–N distances = 1.40 Å; C–O distance = 1.25 Å; C–H distances = 0.95 Å; ring bond angles = 120.0°). In the hydrated species, **1**, even the crystallographically independent $\text{Co}(\text{O}_w)_2$ moiety (O_w = coordinated water oxygens) was treated as a rigid body (Co– O_w 2.10 Å, O_w –Co– O_w 90.0°).

(11) Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.

(12) De Wolff, P. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108.

(13) Smith, G. S.; Snyder, R. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.

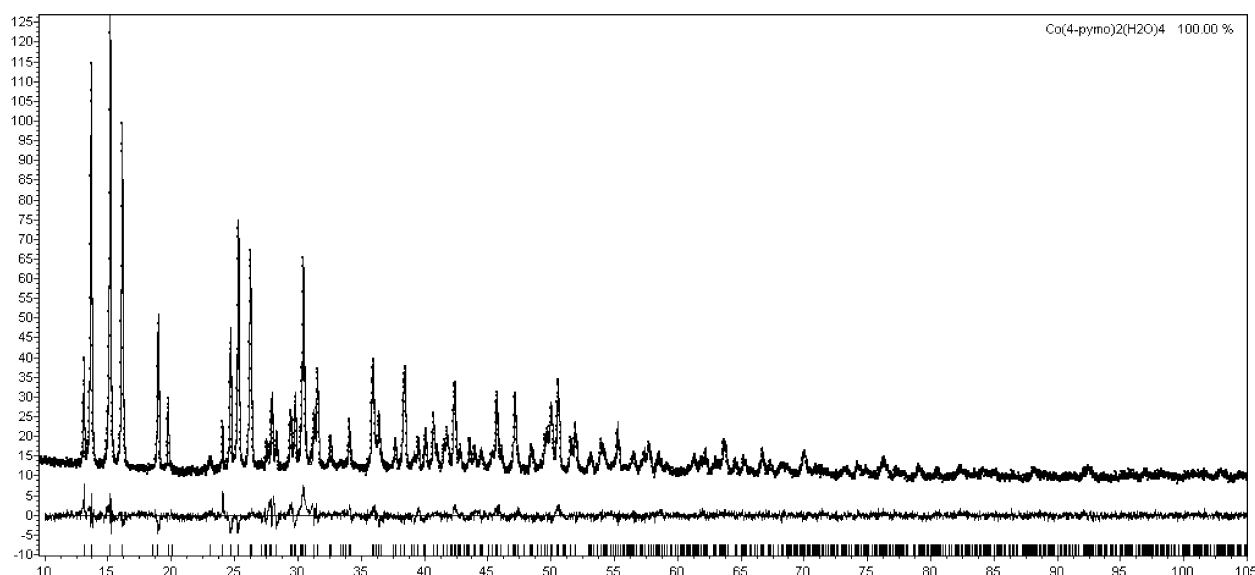
(14) In search of a crystallochemical explanation of the observed orthorhombic character, we also tested the two acentric $I2mb$ and $Im2a$ space groups (two proper subgroups of *Imma*). Indeed, in these space groups, the ligands are ordered along one axis (**a** or **b**) and disordered along the other one (**b** or **a**), respectively, thus differentiating the two directions. Unfortunately, the resulting models, obtained with parallel refinements, did not improve the agreement factors and were therefore discarded. Similarly, on lowering the symmetry down to the monoclinic $I12/b$ (disordered structure) or $I11b$ (ordered) as well as to the triclinic $\bar{1}$ (ordered) space groups, no better agreement was ever observed. Thus, we still have no structural explanation for the existence of an orthorhombic, rather than a tetragonal, unit cell.

(15) Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899.

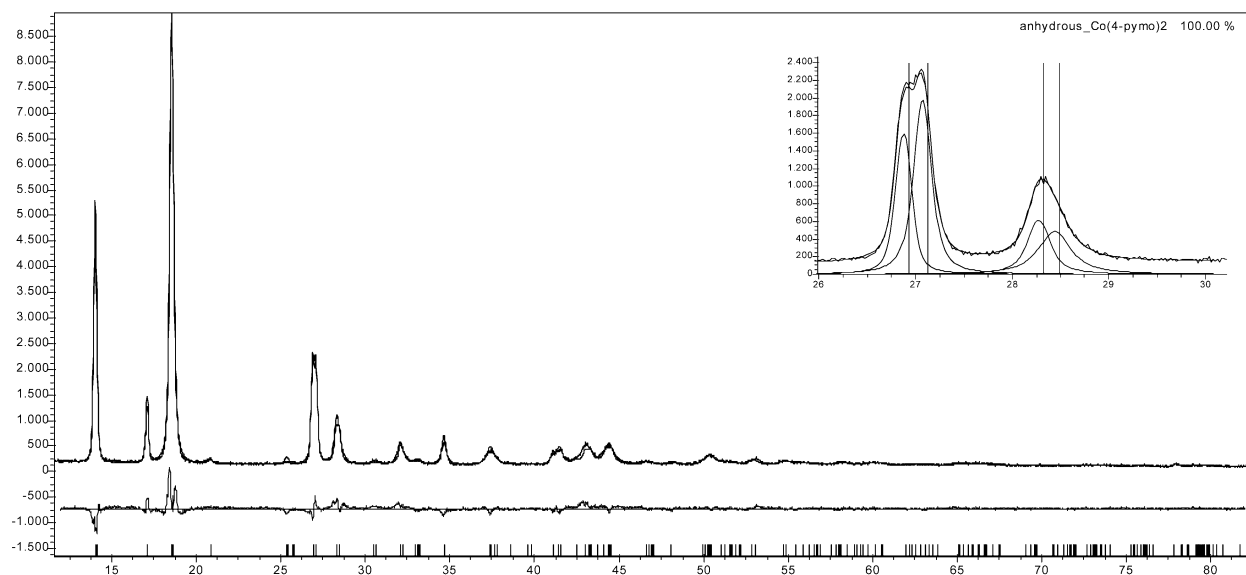
(16) Bruker AXS. Topas V2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data; Karlsruhe, Germany, 2000.

(9) Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Polyhedron* **2003**, in press.

(10) Masciocchi, N.; Sironi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4643.



a



b

Figure 1. Final Rietveld refinement plots for $\text{Co(4-pymo)}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (a) and Co(4-pymo)_2 (b), with difference plots and peak markers. In the inset of part b, the splitting of the tetragonal (0 2 0) and (0 2 2) Bragg peaks into the orthorhombic ones and the (0 2 2)–(2 0 2) cluster are magnified (see the Experimental Section for further details).

For **2b**, convergence to a chemically significant model was obtained also by imposing soft restraints on the $\text{Co}-\text{O}_{1a,b}$, $1,3\text{-Co}\cdots\text{C}_{2a,b}$, and $1,3\text{-Co}\cdots\text{C}_{6a,b}$ distances, the latter two implying a $\text{Co}-\text{N}$ vector bisecting the $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ angle. The final refinements were performed, using TOPAS, by the Rietveld method, maintaining the rigid bodies and soft restraints quoted above (statistically significant standard deviations for fractional atomic coordinates are thus not available). Peak shapes were described by the fundamental parameters approach.¹⁷ Experimental background was fit by a polynomial description. Systematic errors were modeled with sample-displacement angular shifts, preferred orientation corrections in the March-Dollase formulation¹⁸ (with the [001] pole in both cases) and,

for **2b**, anisotropic peak shape broadening (fourth-order spherical harmonics),¹⁷ since 00l peaks are markedly narrower than those of the $hk0$ class. Co atoms were given a refinable, isotropic displacement parameter (B_{Co}), while lighter atoms were assigned a common $B = B_{\text{Co}} + 2.0 \text{ \AA}^2$ value. Scattering factors, corrected for real and imaginary anomalous dispersion terms, were taken from the internal library of TOPAS. The data below 10° (**1**) or 12° (**2b**) (2θ) have been discarded in the final refinements since they do not contain peaks of appreciable intensities. Final R_p , R_{wp} , R_B , and χ^2 agreement factors, together with details on the data collections and analyses for **1** and **2b**, can be found in Table 1. Figure 1a,b shows the final Rietveld refinement plots. Relevant structural parameters can be found throughout the text or in the figures' captions. Final fractional coordinates¹⁹ are supplied as Supporting Information. Crystallographic data (excluding structure factors) for the two structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data

(17) Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109.

(18) March, A. Z. *Kristallogr.* **1932**, *81*, 285. Dollase, W. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *19*, 267.

Table 1. Summary of Crystal Data and Data Analysis Parameters for 1 and 2b^a

compound	1	2b
method	XRPD	XRPD
formula	C ₈ H ₁₄ CoN ₄ O ₆	C ₈ H ₆ CoN ₄ O ₂
fw, g mol ⁻¹	321.18	249.12
system	orthorhombic	orthorhombic
space group	<i>Pcab</i>	<i>Imma</i>
<i>a</i> , Å	13.5233(4)	6.5720(8)
<i>b</i> , Å	12.9617(3)	6.6209(8)
<i>c</i> , Å	6.7925(2)	20.688(2)
<i>Z</i>	4	4
<i>V</i> , Å ³	1190.6(1)	900.2(2)
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.792	1.839
<i>F</i> (000)	660	500
μ (Cu K α), cm ⁻¹	116.4	148.6
diffractometer	Bruker AXS D8	Bruker AXS D8
<i>T</i> , K	298(2)	298(2)
2 θ range, deg	10–105	12–82
<i>N</i> _{data}	4750	3500
<i>N</i> _{obs}	676	187
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp}	0.089, 0.116	0.091, 0.111
<i>R</i> _B	0.032	0.081
χ^2	1.84	1.89

^a $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i |y_{i,o}|$; $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$; $R_B = \sum_n |I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum_n I_{n,o}$; $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{\text{data}} - N_{\text{par}})$, where $y_{i,o}$ and $y_{i,c}$ are the observed and calculated intensities at point i of the profile, respectively, while $I_{n,o}$ and $I_{n,c}$ are the observed and calculated intensities for the n th Bragg reflection; N_{data} is the number of observed data points, N_{obs} is that of the theoretical peaks in the considered range, and N_{par} is that of the refined parameters. Statistical weights w_i are normally taken as $1/y_{i,o}$.

Centre as supplementary publication Nos. CCDC 201589 (**1**) and 201590 (**2b**). Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [fax: (+44)1223 336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk].

Results and Discussion

Synthesis and Spectroscopy. Reaction of 4-pymo with cobalt(II) salts in aqueous solution afforded a poorly soluble microcrystalline material (**1**) with formula Co(4-pymo)₂(H₂O)₄ and pale pink color typical of octahedral N₂O₄ cobalt(II) chromophores. Thermal treatment of **1** up to 150 °C results, concomitantly with dehydration, in a pronounced color change to deep purple, indicative of a modification in coordination geometry about the cobalt(II) centers.²⁰ The resulting dehydrated species (**2a**) is amorphous below 320 °C, the temperature at which it becomes crystalline. IR spectra substantiate the changes taking place on passing from **1** to **2**. The most significant ones are the shifts, to higher frequency, of the absorption bands corresponding to the pyrimidine ring vibration modes. This observation suggests a larger charge localization, as could result from O₁ involvement in metal coordination. The hypothesis of a coordinating O₁ is strengthened by the fact that $\nu(\text{CO})$ is found to occur at lower frequencies in **2a,b** (~1610 cm⁻¹) than in Cu(4-pymo)₂ (1635 cm⁻¹), where 4-pymo acts in the *N,N*-*exo*-bidentate mode.⁹ Sample crystallinity is responsible for the sharpening of the absorption bands in **2b** compared to amorphous **2a**. Thermal treatment of **1** produces pronounced changes

even on the electronic spectra. Actually, crystal d–d absorption bands are shifted to lower frequencies, with a simultaneous rise in their intensity, which is typical of a change from octahedral (forbidden transitions) to tetrahedral metal centers (allowed transitions).²⁰ In addition, we observe a broadening and a shifting to lower energy of a charge-transfer band [from 230 nm (**1**) to 280 nm (**2a** and **2b**)], which is indicative of the formation of an extended material.⁹ The lower energy bands (d–d transitions) of the UV–vis spectra of **2a** and **2b** are very similar in form and energy, which agrees with their analogous nature.

Crystal Structure of Co(4-pymo)₂(H₂O)₄. The Co(4-pymo)₂(H₂O)₄ species, **1**, contains mononuclear complexes (of idealized *D*_{4h} symmetry) based upon *all-trans*-octahedral Co(N₁)₂(O_w)₄ units (N₁ = coordinated 4-pymo nitrogens; O_w = coordinated water oxygens), in which the cobalt(II) ions, lying on crystallographic inversion centers (“a” Wyckoff position), are bound to two, N₁-monodentate 4-pymo ligands and four water molecules (Figure 2a). Though mononuclear, molecules of **1** are interconnected by an extended network of intermolecular hydrogen bonds: water oxygen atoms [O₂ and O₃] interact with the “swinging” ends of the 4-pymo ligands via the noncoordinating nitrogen [N₃; O₃⋯N₃ = 2.736 Å] and oxygen [O₁; O₃⋯O₁ = 2.730 Å; O₂⋯O₁ = 2.812 Å; O₂⋯O₁′ = 2.844 Å] (Figure 2b). Incidentally, the former intermolecular contact helped in the unambiguous identification of the position for N₃ and in discarding the hypothesis of a disordered 4-pymo fragment. It is also worth noting that the (crystallographically unique) M–N bond distance, unconstrained during the final refinement process, reaches a value (2.159 Å) in good agreement with those of octahedral Co(N)₂(H₂O)₄ fragments retrieved from the CSD.

Taking into account the extensive network generated by four crystallographically independent hydrogen bonds, we can further describe species **1** as a three-dimensional polymer built upon noncovalent, highly electrostatic interactions. Accordingly, we can attribute its sudden precipitation from aqueous media (as very intractable powders) to (i) the presence of highly stabilized O₁'s (formally bearing a negative charge), which interact, through three H-bonds, with neighboring O_w atoms, thus showing an overall tetrahedral coordination and (ii) the concomitant realization of the maximum possible amount of (linear) hydrogen bonds for both O_w and N₃ (two *per* O_w, one *per* N₃).

From the drawing shown in Figure 2b, one can easily detect the presence of π – π stacked aromatic rings, whose centers of mass are separated by only 3.40 Å (*d*/2). Their *quasi*-eclipsed nature, in conjunction with such short ring separation, may suggest slightly repulsive π – π interactions, which are, however, overwhelmed by many H-bond contacts and, possibly, by dipolar interactions between adjacent 4-pymo ligands. That weakly repulsive interactions are indeed at work is also manifested by the XRPD observation of a [001] preferred orientation pole, which clearly indicates easy cleavage or poor(er) crystal growth in the *c* direction.

A parallelism can be drawn between **1** and the recently reported Cu(4-pymo)₂(NH₃)₂(H₂O)₂ species.⁹ The substitution of two NH₃ for two H₂O ligands and the presence of a Jahn–Teller elongated, distorted

(19) The reader may find it useful to draw an ordered crystal structure from the deposited coordinates by using the nonstandard space groups *I*11*b* or *I*1, differing in the relative stacking (along *c*) of ordered square-meshes-based layers.

(20) Beavais, L. G.; Shores, M. P.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2763.

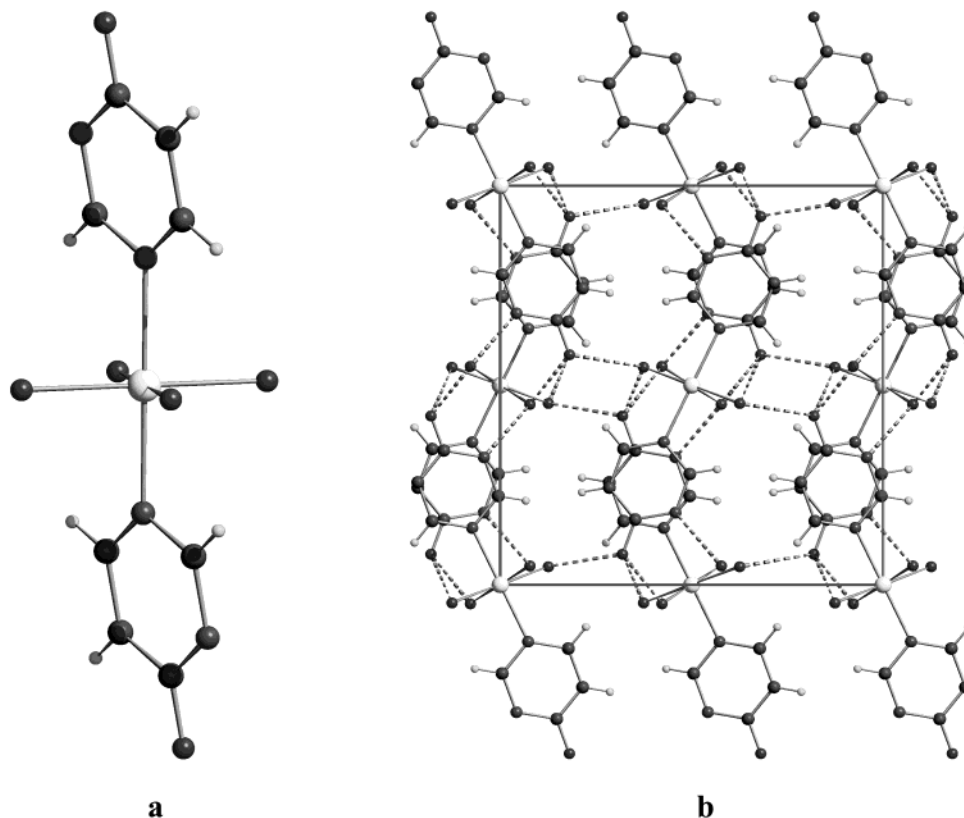


Figure 2. Schematic drawing of the $\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ molecule (a) and its crystal packing viewed down [001] (b), highlighting the intermolecular H-bonds (fragmented lines). Cobalt atoms, large spheres in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms, medium spheres in gray. Hydrogen atoms, small spheres in light gray.

octahedral Cu chromophore inevitably imply a lowering of symmetry, which eventually results in the monoclinic crystallographic class of the copper species vs the orthorhombic one of **1**. Actually, the monoclinic cell of the $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ complex⁹ ($7.189 \times 13.833 \times 6.954 \text{ \AA}$, $\beta = 116.23^\circ$) can be properly described, after a rational transformation, as a pseudo-orthorhombic one ($7.473 \times 13.833 \times 12.010 \text{ \AA}$, $\beta = 92.12^\circ$) with cell edges comparable to those of **1**; such transformation goes well beyond the lattice metrics, but nearly applies to all fractional atomic coordinates.

Thermal Behavior. The thermal stability of **1** was proved by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyses. The results indicate that the four coordinated water molecules are released, by 150°C , in a single endothermic event ($\Delta H = 272 \text{ kJ mol}^{-1}$ approximately), affording the purple anhydrous and amorphous (XRPD evidence) species **2a**. Further heating beyond 320°C promotes recrystallization of the amorphous powders into polycrystalline ones, **2b**, with an exothermic process involving $\approx 29 \text{ kJ mol}^{-1}$. Decomposition of **2b** takes place at $\approx 470^\circ\text{C}$. Thus, quite like the previously reported $\text{Co}(2\text{-pymo})_2$ ($T_{\text{dec}} = 560^\circ\text{C}$),¹⁰ also $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$ may be classified as a thermally robust material. It is worth recalling that similar thermal behavior (loss of water in a one-step process to afford the anhydrous amorphous phase, later annealed to the polycrystalline one by further heating) has been previously observed for $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$.¹⁰

Crystal Structure of $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$. This orthorhombic species contains pseudo-tetrahedral CoN_2O_2 chromophores of C_{2v} symmetry which are, however,

disordered about a $mm2$ crystallographic site ("e" Wyckoff position). Two crystallographically independent 4-pymo ligands bridge [in the unusual $\mu_2(\eta^1\text{-N}_1, \eta^1\text{-O}_1)$ -*exo*-bidentate mode] cobalt ions 6.572 (along **a**) and 6.621 (along **b**) \AA apart and are disordered about a crystallographic mirror plane at $y = 0.25$ and $x = 0.50$, respectively. Cobalt ions and 4-pymo ligands are organized in 2D arrays of nearly square meshes (see Figure 3, which also contains some chemically relevant bond distances and angles), stacking in a staggered fashion along **c** (omitted in Figure 3 for the sake of simplicity). Thus, even in this case, the experimental preferred orientation pole determined by diffraction methods, [001], can be easily interpreted on a structural basis.

The observed disorder is far from being random but, due to local steric requirements, must be conditioned. In particular, the ligand orientation along each $(\text{Co-}4\text{-pymo})_n$ row (running parallel to **a** or **b**) must be ordered with *all* ligands in the head-to-tail disposition. However, no correlation is expected among neither parallel nor perpendicular rows. No matter which relative orientation of these polar rows occurs, *all* cobalt atoms share the above-described local stereochemistry. The XRPD data give us further information on the relative orientation and size of such domains: the best fitting of the XRPD pattern of **2b** by the LeBail method was obtained upon inclusion of $\tan \theta$ dependent Lorentzian fwhm's [giving a microstrain of 8.9×10^{-3} , in fair agreement with the $2(a-b)/(a+b)$ value of 7.4×10^{-3} computed from the refined lattice parameters]; thus, due to the mutual exchange of the slightly different *a* and *b* values, a strained sample in the **ab** plane can be envisaged. If,

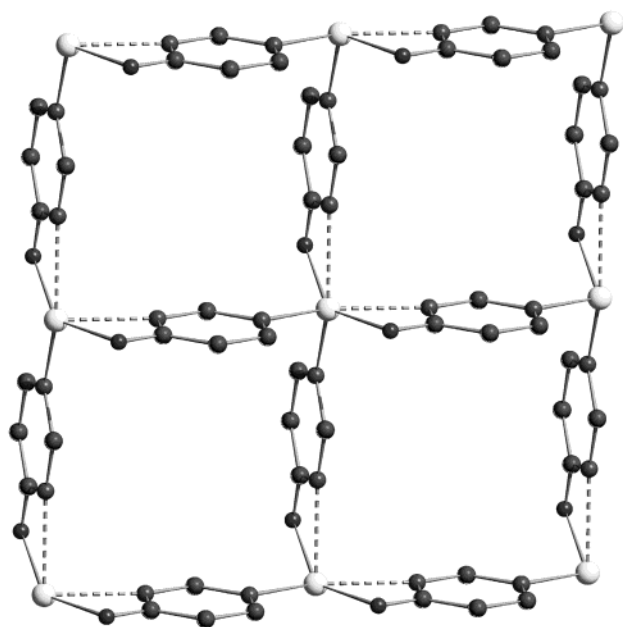


Figure 3. Partial drawing of the 2D network in $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$. Crystal disorder of the 4-pymo moiety and hydrogen atoms have been omitted for clarity purposes. Cobalt atoms in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms in gray. Chemically relevant bond distances (Å) and angles (deg) are as follows: Co–N_{1a}, 2.042; Co–N_{1b}, 2.040; Co–O_{1a}, 2.200; Co–O_{1b}, 2.204; N_{1a}–Co–O_{1b}, 108.1; N_{1b}–Co–O_{1a}, 108.2; N_{1a}–Co–O_{1a}, 92.4; N_{1b}–Co–O_{1b}, 93.7; Co···Co, 6.572 and 6.621; Co···N_{3a}, 2.280; Co···N_{3b}, 2.329.

instead, such a broadening is attributed to size effects [with $(\cos \theta)^{-1}$ functional dependence], domains of about 600 Å are found. No matter which description is actually true, the overall microstructure of this sample can be described by a *quasi*-periodic tiling in **ab**, with local orthorhombic ($a \neq b$) symmetry, but misorientation of the domains at a slightly larger (mesoscopic) scale.

Overall, the **1** → **2b** transformation is accompanied by the following: (i) Complete loss of water molecules. (ii) Change of metal stereochemistry (from octahedral, where the metals are bound to two different 4-pymo ligands only, into pseudo-tetrahedral geometry, where metals are bound to four different 4-pymo ligands); it is worth noting, in this respect, the presence of ancillary Co···N contacts (Co···N_{3a} = 2.280 and Co···N_{3b} 2.329 Å) making each metal atom nearly six-coordinated (see Figure 3). (iii) Change of the 4-pymo coordination mode ($\mu_1 \rightarrow \mu_2$).

The **2b** body-centered orthorhombic cell parameters (and those of the “original” tetragonal lattice) are comparable to those of the $\text{Co}(2\text{-pymo})_2$ analogue.¹ The latter, indeed, crystallizes in the tetragonal $I42c$ space group and is characterized by a 3D noninterpenetrated diamondoid network in which metals are tetrahedrally coordinated and 2-pymo ligands, acting in the *N,N*-*exo*-bidentate fashion, are *ordered*. It is surprising that species **2b** and the $\text{Co}(2\text{-pymo})_2$ analogue are *not* isostructural, particularly after it has been shown that the (highly porous) copper derivatives $\text{Cu}(2\text{-pymo})_2$ ²¹ and $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2$ ⁹ are strictly isomorphous (yet, owing to the different position of the exocyclic oxygen atoms, possess

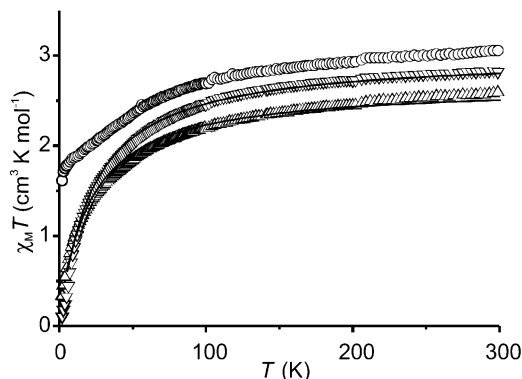


Figure 4. Field-cooled $\chi_M T$ values for **1** (○) and **2a** (Δ) and **2b** (∇) in the 2–300 K temperature range and at a field strength of 10 kG. Solid lines represent calculated values using eq 1.

relatively different sorption properties). Incidentally, eclipsed 2D arrays of $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_4$ squares (showing *N,N*-coordinated ligands) have been previously found within the tetragonal lattice of $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$,¹⁰ with octahedral metal centers 6.327 Å apart. At variance with **2b**, in $[\text{Ni}(2\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$, eclipsing of square grids of nominal $\text{Ni}(2\text{-pymo})_2$ composition implies formation of channels running parallel to *c*, in which (uncoordinated) water molecules are hosted.

Magnetic Characterization. The magnetic behavior $\chi_M T$ (χ_M = molar susceptibility per cobalt atom) of **1**, **2a**, and **2b** is shown in Figure 4. $\chi_M T$ decreases in all cases upon cooling.²²

In **1** this observation can be attributed to spin–orbit coupling of magnetically isolated octahedral cobalt(II) centers, whereas in **2a** and **2b** it should be related to antiferromagnetic exchange taking place between distorted tetrahedral metal centers, transmitted through pyrimidine-4-olate bridges. Indeed, the magnetic behavior of **2** materials can be conveniently described by eq 1 [in which the spin Hamiltonian is defined as $H = \sum J S_i \cdot S_j$,²³ $\theta = kT/JS(S+1)$, g is the Landé g factor, μ_B is the Bohr magneton, N is the number of spins in the lattice, and the C_n coefficients have been taken from ref 23], which is adequate to describe the high temperature dependence of the magnetic susceptibility on a 2D Heisenberg quadratic-layer antiferromagnet.

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{J \left(3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}} \right)} \quad (1)$$

Fitting the data to eq 1, g values of 2.368(3) and 2.35-(1) and J exchange values of $-1.73(1)$ and $-1.73(2) \text{ cm}^{-1}$ are obtained, respectively, for **2a** and **2b**. The low absolute value of J in **2a,b** can be related to the length of the *N,O*-4-pymo bridges between adjacent cobalt(II) centers. The relatively high value of g might be related to the residual Co–N₃ interactions which result in a

(22) Magnetic measurements performed on **2a** and **2b** as a function of the applied fields (500 and 10000 G) do not have any effect on the thermal behavior of their susceptibility.

(23) (a) Lines, M. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 101. (b) Rushbrooke, G. S.; Wood, P. *J. Mol. Phys.* **1958**, *1*, 257.

(21) Tabares, L. C.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383.

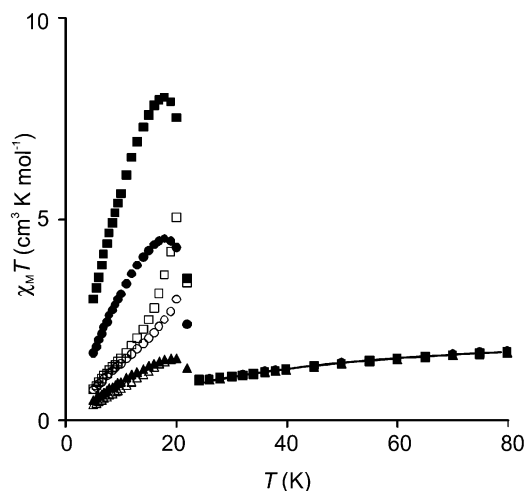


Figure 5. $\chi_M T$ values for **3** at different applied magnetic fields (0.5 kG, \square ; 1 kG, \circ ; 5 kG, Δ) in the 2–80 K temperature range. Field-cooled and zero-field-cooled $\chi_M T$ values are respectively presented as full and open symbols. The solid line represents calculated values using eq 1.

distorted pseudo-octahedral geometry about the metal centers that may be responsible for some spin–orbital coupling and the overall imperfect fitting of the data to eq 1. In addition, the similarity of fitting values found for **2a** and **2b** gives further proof of their related nature.

3 shows more complex magnetic behavior. In this case, $\chi_M T$ steadily decreases upon cooling until $T_c = 23$ K. At lower temperatures, $\chi_M T$ increases, reaching a maximum around 20 K (Figure 5). The high-temperature behavior of the magnetic susceptibility is consistent with the presence of an antiferromagnetic exchange taking place between cobalt(II) centers, transmitted through the *N,N*-2-pymo bridges. Fitting the data to eq 1 gives a g value of 2.202(5) and an exchange value, J , of $-3.51(3)$ cm⁻¹. Although high, the g value is much lower than the one found for **2a,b**, indicating that the theoretical model behind eq 1 is appropriate to describe the high-temperature magnetic behavior of **3**.²⁴ The studies carried out on **3** at different field strengths clearly show that below the critical temperature, T_c , its magnetic behavior is highly dependent on the applied field. This result agrees with a spin-canted antiferromagnetic behavior,²⁵ a ferromagnetic ordering taking place below 23 K. Moreover, cooling the sample in a zero-field condition and rewarming it in the presence of a field, we observe that the zero-field-cooled $\chi_M T$ curve reaches a maximum just below 23 K, this being in agreement with a magnetically ordered state below this temperature. Magnetic hysteresis studies are also typical of a ferromagnetic ordering below the critical temperature (Figure 6): magnetic hysteresis measurements carried out on **3** at 4.8 K yield a coercive field $H_{coer} = 3900$ G and a remnant magnetization $M_{rem} = 279$ cm³ G mol⁻¹. The spin-canted nature of **3**, rather than regular ferromagnetic behavior, is supported by the fact

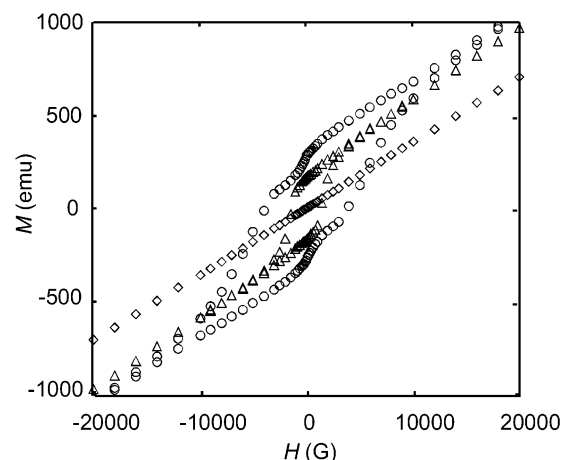


Figure 6. Magnetic hysteresis loops for **3** at 5 K (\circ), 20 K (Δ), and 30 K (\diamond).

that the highest magnetization obtained at 4.8 K and at an applied field of 70000 G is 2903 cm³ K mol⁻¹, which is significantly lower than the theoretical saturation value of 22300 cm³ K mol⁻¹.²⁶

The peculiar magnetic behavior of **3** can be related to the synergistic effects exerted by the electronic nature of pyrimidine-2-olate bridges, the acentric crystal structure of [Co(2-pymo)₂], and the magnetic anisotropy of cobalt(II) centers. In this respect, it has been observed that spin polarization effects on an aromatic ring is an efficient means to determine the magnetic interaction transmitted between species with unpaired electrons.²⁷ Indeed, unsubstituted pyrimidine bridging ligands have been shown to efficiently transmit a ferromagnetic interaction on a cobalt(II) layered compound.²⁸ Previous examples of pyrimidin-2-olate^{21,29} and pyrimidine-4-olate⁹ copper(II) extended systems show, however, antiferromagnetic interactions to dominate the overall magnetic behavior. Therefore, the acentric nature of **3** permits highlighting the spin-polarization effect exerted by the *N,N*-*exo*-bidentate-pyrimidine-2-olate bridges, which leads to the observed 3D magnetic ordering at low temperatures.

Conclusions

Although pyrimidine-4-olate and pyrimidine-2-olate ligands are apparently very simple and closely related to each other, they are responsible for a great versatility in molecular architectures. Actually, as shown in this report, the less symmetric pyrimidine-4-olate can act either as an *N*-monodentate ligand, as in **1**, or as a *N,O*-*exo*-bidentate bridge, as in the extended material **2**, obtained from the former by thermal treatment. On the other hand, the more symmetric pyrimidine-2-olate ligand typically prefers the *N,N*-*exo*-bidentate bridging mode, as in the extended material **3**. The different structural features resulting from the quoted coordination modes are responsible for the wide variety of

(24) Equation 1 can also be used to approximate the high-temperature section of the $\chi_M T$ curve of compound **3** because both **2b** and **3** (although differing in their supramolecular arrangements) are (locally) somewhat similar in that they contain tetrahedral Co(II) ions linked by pymo bridges.

(25) (a) Rettig, S. J.; Sánchez, V.; Storr, A.; Thompson, R. C.; Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3931. (b) Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J.; Xia, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1360.

(26) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: Berlin, 1986.

(27) Fernández, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Muñoz, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3039.

(28) Lloret, F.; De Munno, G.; Julve, M.; Cano, J.; Ruiz, R.; Caneschi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 135.

(29) Tabares, L. C.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Willermann, M. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *318*, 166.

spectroscopic and magnetic properties of the materials reported. Worth noting is the interesting spin-canted magnetic behavior of **3**, which is related to its acentric crystal structure, resulting from the relative orientations of the ligands bound to tetrahedral metal building blocks, and the spin-polarization effect exerted by the pyrimidine-2-olate ligands acting in the *N,N*-*exo*-bidentate-bridging mode. The present contribution substantiates the tremendous importance of coupling different techniques—in the spectroscopic, magnetic, and structural fields—to disclose the chemico-physical properties of a *whole class* of compounds. In this context, the fundamental role of *ab initio* structure solution from powder diffraction data clearly emerges as the only tool to obtain valuable, *otherwise* inaccessible, crystallographic information in cases in which suitable single crystals are not available.

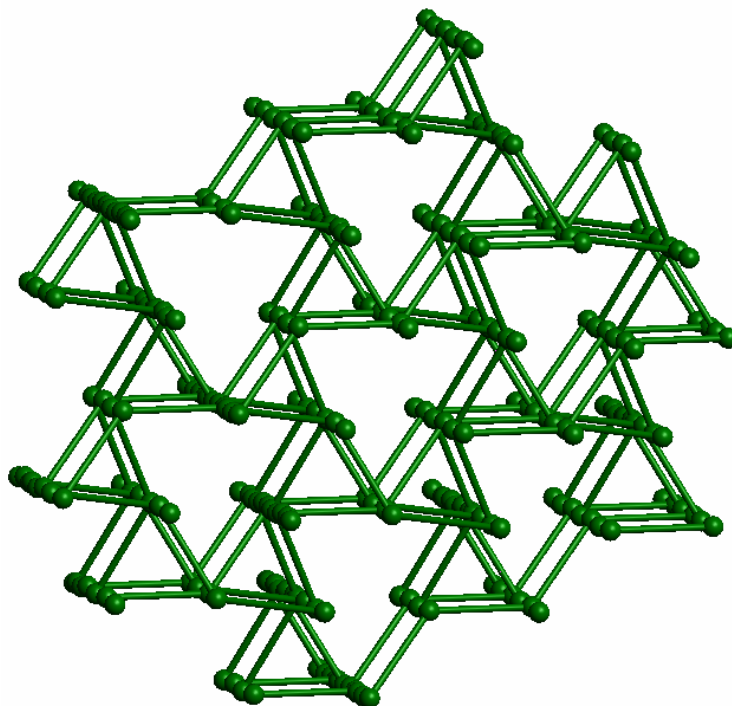
Acknowledgment. The Italian MIUR and the Chamber of Commerce of Como (N.M., S.G., and A.S.) as well as the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología and the Junta de Andalucía are acknowledged for funding (E.B., J.A.R.N., J.M.S., and L.T.). E.B. also thanks the Spanish Ministerio de Educación, Cultura y Deporte for a FPU grant. Dr. Luis Lezama from Departamento de Química Inorgánica of the Universidad del País Vasco is acknowledged for acquisition of magnetic data on **3** material.

Supporting Information Available: Tables of crystallographic data for compounds **1** and **2b** (PDF). This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

CM030195K

ANEXO IV

Coordination Frameworks Containing the Pyrimidin-4-olate Ligand. Synthesis, Thermal, Magnetic, and *ab Initio* XRPD Structural Characterization of Nickel and Zinc Derivatives.



Inorg. Chem. **2004**, 43, 473-481.

Coordination Frameworks Containing the Pyrimidin-4-olate Ligand. Synthesis, Thermal, Magnetic, and *ab Initio* XRPD Structural Characterization of Nickel and Zinc Derivatives

Elisa Barea,[†] Jorge A. R. Navarro,^{*,†} Juan M. Salas,^{*,†} Norberto Masciocchi,^{*,†} Simona Galli,[‡] and Angelo Sironi^{§,||}

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, E-18071 Granada, Spain, Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche, Università degli Studi dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italy, Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università degli Studi di Milano, via Venezian 21, I-20133 Milano, Italy, and Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR e Istituto Nazionale di Fisica della Materia, via Golgi 19, I-20133 Milano, Italy

Received September 29, 2003

Extended coordination frameworks containing the pyrimidin-4-olate ligand (4-pymo) and Zn(II) and Ni(II) metal ions have been obtained by solid state reactions and have been fully characterized by spectroscopic, thermal, and magnetic measurements and by *ab initio* XRPD. The reaction of ZnO and 4-Hpymo at 140 °C gives a solid microcrystalline phase, Zn(4-pymo)₂ (**1**). Its 3D framework contains Zn(II) centers linked by 4-pymo ligands acting in two different coordination modes, namely, the *N,N'*- and the *N,O-exo*-bidentate ones, which result in a pseudotetrahedral ZnN₃O chromophore. Thermal treatment of the "molecular" Ni(4-pymo)₂(H₂O)₄ complex (**2**) above 140 °C gives an anhydrous amorphous material analyzing as Ni(4-pymo)₂ (**3a**). Further heating of this material above 388 °C results in the formation of the microcrystalline layered Ni(4-pymo)₂ species (**3b**), in which Ni(II) centers are bridged by *N,O-exo*-bidentate 4-pymo ligands (assisted by longer Ni···N contacts). The thermal dependence of the magnetic susceptibility has been studied for the paramagnetic species **2** and **3a**. **2** shows a weak antiferromagnetic interaction [$J = -0.313(5) \text{ cm}^{-1}$] transmitted through the multiple H-bonding interactions between the exocyclic pyrimidine and water oxygen atoms coordinated to the metal centers. **3a** behaves as a 2D Heisenberg antiferromagnet with $J = -4.11(3) \text{ cm}^{-1}$.

Introduction

The synthesis of solid materials frequently requires high temperature and/or high pressure solid state reactions. This strategy may involve either a single precursor, implying transformation of one phase to another, or reaction of two or more components to give a single product. Although very common in the field of solids of high technological interest, *e.g.* superconductors, semiconductors, and magnetic materials,¹ this synthetic methodology is rarely applied in the

preparation of extended coordination compounds.^{2,3} A typical consequence of solid state reactions is that microcrystalline powders (not single crystals!) are obtained. Therefore, most researchers employ either crystallization from solution⁴ or hydrothermal methods⁵ in order to obtain single crystals suitable for conventional structural analysis. However, when

* Authors to whom correspondence should be addressed. E-mail: jarn@ugr.es (J.A.R.N.).

[†] Universidad de Granada.

[‡] Università degli Studi dell'Insubria.

[§] Università degli Studi di Milano.

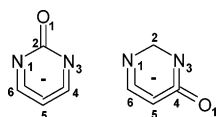
^{||} Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari del CNR e Istituto Nazionale di Fisica della Materia.

(1) Elliot, S. *The Physics and Chemistry of Solids*; John Wiley & Sons: Chichester, 2000.

(2) (a) Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A.; Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Tabares, L. C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2153. (b) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2507. (c) Tabares, L. C.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383.

(3) (a) Kitaura, R.; Seki, K.; Akiyama, G.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 428. (b) Kitaura, R.; Fujimoto, K.; Noro, S.-I.; Kondo, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 133. (c) Virada, K.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3392. (d) Virada, K.; Hongo, Y.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3395. (e) Soldatov, D. V.; Ripmeester, J. A.; Shergina, S. I.; Sokolov, I. E.; Zanina, A. S.; Gromilov, S. A.; Dyadin, Y. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4179. (f) Bourne, S. A.; Kilkenny, M.; Nassimbeni, L. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1176.

Chart 1



single crystals lack, microcrystalline powders can be conveniently characterized using *ab initio* X-ray powder diffraction (XRPD) which, in the recent past, has been shown to afford limited, but otherwise inaccessible, structural information.⁶

We are currently interested in the coordination chemistry of 2-hydroxypyrimidine (2-Hpymo) and 4-hydroxypyrimidine (4-Hpymo), see Chart 1, which are ideally suited for the construction of extended coordination frameworks with rich structural,⁷ thermal,⁸ magnetic,^{2a} and sorptive^{2c,9} properties. In the present contribution, we describe Ni, 2D-, and Zn, 3D-polymers, based on the versatile 4-pymo ligand, and show the suitability of XRPD for their structural characterization.

Experimental Section

General Methods. 4-Hydroxypyrimidine (4-Hpymo, from Aldrich Chemical Co.) and the other chemical reagents and solvents were acquired from available commercial sources and used as received. IR absorption bands were measured by a Midac FT-IR on KBr pellets. Electronic spectra of solid samples were carried out on a Varian Cary UV-vis-NIR spectrophotometer, and thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyses were performed, under dinitrogen, on Shimadzu-TGA-50H/DSC equipment, at heating rates of 10 °C min⁻¹ and 5 °C min⁻¹, respectively (Scientific Instrumentation Center of the University of Granada). Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-2SQUID magnetometer (Complutense University) operating in the temperature range 2–300 K and at a magnetic field strength of 10 kG.

Preparation of Zn(4-pymo)₂, 1. ZnO (1.5 mmol) and an excess of 4-Hpymo (6 mmol) were ground in an agate mortar and heated at 140 °C for 2 h under N₂ atmosphere. To eliminate the unreacted 4-Hpymo, the crude product was suspended in acetone (40 mL) and stirred at room temperature for 2 h. The resulting cream-white microcrystalline material was washed with acetone and dried in air. Yield: 95%. Anal. Calcd for C₈H₆N₄O₂Zn·(ZnO)_{1/5}: C, 35.35;

H, 2.22; N, 20.61. Found: C, 35.1; H, 2.3; N, 20.4. IR (selected bands in cm⁻¹): 1655 vs, 1607 vs, 1541 s, 1498 m, 1479 s, 1424 s, 1377 m, 1352 m, 1160 m, 1055 m, 889 m, 844 s. UV-vis (nm): 220 vs, 260 vs.

Preparation of Ni(4-pymo)₂(H₂O)₄, 2. An aqueous solution (40 mL) containing 4-Hpymo (4 mmol) and NaOH (4 mmol) was added dropwise into an aqueous solution of Ni(AcO)₂·6H₂O (2 mmol). The resulting suspension was stirred at room temperature for 2 h affording a pale blue-green microcrystalline material, which was washed with ethanol and diethyl ether and dried in air. Yield: 90%. Anal. Calcd for C₈H₁₄N₄O₆Ni: C, 29.94; H, 4.40; N, 17.46. Found: C, 29.8; H, 4.6; N, 17.4. IR (selected bands in cm⁻¹): 1607 vs, 1520 s, 1477 s, 1418 vs, 1329 s, 1022 s, 837 br, s. UV-vis (nm): 228 vs, 268 vs, 388 m, 640 m, 1050 br, m.

Preparation of Ni(4-pymo)₂, 3a (Amorphous Phase) and 3b (Crystalline Phase). 200 mg of **2** was heated at 140 °C for 2 h, affording a green amorphous phase of Ni(4-pymo)₂ formula (**3a**). Anal. Calcd for C₈H₆N₄O₂Ni: C, 38.61; H, 2.43; N, 22.51. Found: C, 38.1; H, 2.5; N, 22.2. IR (selected bands in cm⁻¹): 1611 vs, 1541 s, 1483 s, 1425 s, 1366 m, 1331 m, 1020 m, 839 m. UV-vis (nm): 220 vs, 268 vs, 395 s, 652 s, 1140 s, br. Further heating of 30 mg of **3a** under dinitrogen at a heating rate of 10 °C min⁻¹ up to 385 °C and then keeping it at this temperature during 5 min afforded a green microcrystalline material (**3b**). Anal. Calcd for C₈H₆N₄O₂Ni·(NiO)_{1/5}: C, 36.43; H, 2.29; N, 21.24. Found: C, 36.3; H, 2.4; N, 21.1. IR (selected bands in cm⁻¹): 1609 vs, 1539 s, 1485 s, 1421 s, 1365 m, 1327 m, 1015 m, 841 m. UV-vis (nm): 210 vs, 270 vs, 390 s, sh, 650, 1120 s, br.

X-ray Powder Diffraction Analysis of Zn(4-pymo)₂, 1, Ni(4-pymo)₂(H₂O)₄, 2, and Ni(4-pymo)₂, 3b. The powders were gently ground in an agate mortar and then cautiously deposited in the hollow of an aluminum holder equipped with a zero background plate (supplied by The Gem Dugout, State College, PA). Diffraction data (Cu Kα, λ = 1.5418 Å) were collected on a θ:θ Bruker AXS D8 diffractometer equipped with primary and secondary Soller slits (2.3°), divergence, antiscatter, and receiving slits (0.5°, 0.5°, and 0.2 mm, respectively), secondary beam curved graphite monochromator, Na(Tl) scintillation detector, and pulse height amplifier discrimination. The generator was operated at 40 kV and 40 mA. Nominal resolution for the present setup is 0.07° 2θ (fwhm of the α₁ component) as measured from the Si(111) peak at 28.44° (2θ). Long step-scans with Δ2θ = 0.02° were performed in the ranges 5 < 2θ < 105° with t = 30 s.

For **1** and **3b**, indexing was obtained with TREOR90¹⁰ [**1**, monoclinic, a = 11.43, b = 10.52, c = 7.17 Å, β = 122.1°, M(18)¹¹ = 29, F(18)¹² = 52(0.010, 35); **3b**, tetragonal, a = 6.51, c = 20.93 Å, M(11) = 39, F(11) = 29(0.007, 55)]. The reduced cell of **1** was transformed into the correct trigonal one using the LEPAGE program.¹³ Systematic absences prompted for, among others, R3c and I4₁/amd as suitable space groups for **1** and **3b**, respectively, later confirmed by successful structure solutions and refinements. Noteworthy, the *very slight* splitting of the tetragonal [0 2 0] peak into the orthorhombic [2 0 0] and [0 2 0] ones, observed in its cobalt analogue,^{2a} could not be evidenced in the XRPD trace of **3b**, which was definitely considered tetragonal. As regards **2**, visual inspection of its XRPD trace suggested its strict isomorphous character with the previously reported Co(4-pymo)₂(H₂O)₄,^{2a} eventually supported by successful structure refinement. For **1** and **3b**, whole profile

- (4) (a) Zawarotko, M. J. *Chem. Commun.* **2001**, 1. (b) Noro, S.-I.; Kitaura, R.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H.; Yamashita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568. (c) Beauvais, L. G.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12096. (d) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469. (e) Colacio, E.; Kivekäs, R.; Lloret, F.; Sundberg, M.; Suarez-Varela, J.; Bardají, M.; Laguna, A. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5141.
- (5) (a) Hagrman, P.; Hagrman, D.; Zubieta, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2638. (b) Evans, R. V.; Xiong, R.-E.; Wang, Z.; Wong, G. K.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 536.
- (6) (a) Masciocchi, N.; Sironi, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4643. (b) David, W. I. F.; Shankland, K.; McCusker, L. B.; Baerlocher, Ch. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*; Oxford University Press: New York, 2002.
- (7) (a) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3366. (b) Navarro, J. A. R.; Freisinger, E.; Lippert, B. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1059. (c) Quirós, M. *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*, 1236.
- (8) Masciocchi, N.; Corradi, E.; Moret, M.; Ardizzoia, G. A.; Maspero, A.; LaMonica, G.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5648.
- (9) Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3051.

- (10) Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- (11) De Wolff, P. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108.
- (12) Smith, G. S.; Snyder, R. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.
- (13) Le Page, Y. *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 255.

Table 1. Summary of Crystal Data and Data Analysis Parameters for **1**, **2**, and **3b**^a

compound	1	2	3b
method	XRPD	XRPD	XRPD
formula	C ₈ H ₆ ZnN ₄ O ₂	C ₈ H ₁₄ NiN ₄ O ₆	C ₈ H ₆ NiN ₄ O ₂
fw, g mol ⁻¹	255.54	320.91	248.85
system	trigonal	orthorhombic	tetragonal
space group	<i>R</i> 3 <i>c</i>	<i>Pcab</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>amd</i>
<i>a</i> , Å	21.0415(4)	13.4276(4)	6.5141(7)
<i>b</i> , Å	21.0415(4)	12.9033(5)	6.5141(7)
<i>c</i> , Å	11.4294(2)	6.7550(2)	20.931(3)
<i>Z</i>	18	4	4
<i>V</i> , Å ³	4832.3(2)	1170.4(1)	888.2(2)
ρ_{calc} , g cm ⁻³	1.743	1.776	2.148
<i>F</i> (000)	2304	632	592
μ (Cu K α), cm ⁻¹	34.15	27.34	33.35
diffractometer	Bruker AXS D8	Bruker AXS D8	Bruker AXS D8
<i>T</i> , K	298(2)	298(2)	298(2)
2 θ range, deg	5–105	10–105	10–80
<i>N</i> _{data}	5000	4750	3500
<i>N</i> _{obs}	559	668	89
<i>R</i> _p , <i>R</i> _{wp}	0.064, 0.083	0.087, 0.113	0.073, 0.099
<i>R</i> _B	0.025	0.070	0.031
χ^2	2.36	3.21	2.02

^a $R_p = \sum_i |y_{i,o} - y_{i,c}| / \sum_i y_{i,o}$; $R_{wp} = [\sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum_i w_i (y_{i,o})^2]^{1/2}$; $R_B = \sum_n |I_{n,o} - I_{n,c}| / \sum_n I_{n,o}$; $\chi^2 = \sum_i w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / (N_{\text{obs}} - N_{\text{par}})$, where $y_{i,o}$ and $y_{i,c}$ are the observed and calculated profile intensities, respectively, while $I_{n,o}$ and $I_{n,c}$ are the observed and calculated structure factors. The summations run over *i* data points or *n* independent reflections. Statistical weights w_i are normally taken as $1/y_{i,o}$.

structure solutions using simulated annealing¹⁴ were performed with the TOPAS 2.0 suite of programs.¹⁵ 4-pymo ligands were treated as rigid bodies, assigning average literature bond distances and angles (C–C and C–N distances = 1.40 Å; C–O distance = 1.25 Å; C–H distances = 0.95 Å; ring bond angles = 120.0°). The final refinements were performed by the Rietveld method using TOPAS, maintaining the rigid bodies described above. In the hydrated species **2**, even the crystallographically independent Ni(O_w)₂ moiety (O_w = coordinated water oxygens) was treated as a rigid body (Ni–O_w 2.10 Å, O_w–Ni–O_w 90.0°). Peak shapes were described by the fundamental parameters approach.¹⁶ The experimental background was fitted by a polynomial description. Systematic errors were modeled with sample-displacement angular shifts, preferred orientation corrections in the March–Dollase¹⁷ formulation (with [001] and [010] poles in **1** and **2**, respectively), and anisotropic peak shape broadening (**3b**).¹⁶ Metal atoms were given a refinable, isotropic displacement parameter (*B*_M), while lighter atoms were assigned a common $B = B_M + 2.0 \text{ \AA}^2$ value. Scattering factors, corrected for real and imaginary anomalous dispersion terms, were taken from the internal library of TOPAS. Final *R*_p, *R*_{wp}, *R*_B, and χ^2 agreement factors, together with details on the data collections and analyses for **1**, **2**, and **3b**, can be found in Table 1. Figure 1a–c shows the final Rietveld refinement plots. Relevant structural parameters can be found throughout the text or in the figure captions. Final fractional coordinates are supplied as Supporting Information. Crystallographic data (excluding structure factors) for the three structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre as supplementary publication numbers CCDC 220369–220371. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, U.K. [fax, (+44)-1223 336-033; e-mail, deposit@ccdc.cam.ac.uk].

(14) Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899.

(15) Bruker AXS 2000: Topas V2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.

(16) Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109.

Results

Synthesis and Spectroscopy. Reaction at 140 °C in an open vessel of powdered ZnO and an excess of 4-hydroxypyrimidine (4-Hpymo) gives rise to the formation of a cream-white slurry that, after removal of unreacted 4-Hpymo, yields a cream-white microcrystalline Zn(4-pymo)₂ phase (**1**). It should be noted that the reaction conditions are well below the melting point of 4-hydroxypyrimidine (164.5 °C), which makes this process a clear example of a two component solid to solid reaction. The resulting material is, however, only thermally stable up to 285 °C (see Figure 2), which is surprisingly low, especially considering the high thermal stability of the related Zn(2-pymo)₂ (*T*_{dec} = 570 °C).^{2b}

Reaction of 4-hydroxypyrimidine and nickel(II) salts in aqueous media gives the pale blue-green and poorly soluble microcrystalline Ni(4-pymo)₂(H₂O)₄ material (**2**). The water content of **2** has been confirmed by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analyses (see Figure 2), showing that the four water molecules are lost in a single-step endothermic process at about 150 °C ($\Delta H = -205 \text{ kJ mol}^{-1}$) giving rise to the anhydrous green amorphous Ni(4-pymo)₂ material (**3a**). Further heating of this sample promotes recrystallization (onset at 388 °C, $\Delta H = 9.9 \text{ kJ mol}^{-1}$) into the microcrystalline Ni(4-pymo)₂ phase (**3b**). The latter process overlaps with the onset of a further decomposition event, yielding NiO as the final product, which makes it impossible to obtain **3b** as a 100% pure sample.¹⁸ The presence of the NiO impurity on the crystalline sample is, however, not shown by the XRPD studies, which may be due to the presence of a highly dispersed oxide material. The thermal stability of these systems is significantly lower than that of the previously reported Co(4-pymo)₂ (*T*_{dec} = 470 °C)^{2a} and related M(2-pymo)₂ complexes, which are stable above 500 °C.^{2b}

IR spectra of the samples are indicative of the structural features of these systems (*vide infra*). Thus, the $\nu(\text{CO})$ vibration modes of **1** agree with the simultaneous occurrence of two types of coordination for the 4-pymo ligand, manifested by the strong 1655 and 1607 cm⁻¹ absorption bands. The former absorption can be attributed to the uncoordinated nature of the exocyclic oxygen atom of one of the 4-pymo ligands (showing *N,N'*-coordination), while the lower frequency peak clearly implies O₁ coordination, with the simultaneous weakening of the pertinent C=O₁ bond. IR spectra also substantiate the changes taking place on passing from **2** to **3a**. The relative small shift of the $\nu(\text{CO})$ vibration mode, from 1607 to 1611 cm⁻¹ after O₁ involvement in metal coordination, can be attributed to the presence of strong H-bonding interactions in **2** (see below). The **3a** to **3b** transformation is not accompanied by any shift of the IR absorption bands; indeed, only their sharpening is observed. This fact prompts for their closely related nature.

(17) March, A. Z. *Kristallogr.* **1932**, *81*, 285. Dollase, W. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *19*, 267.

(18) Thermal and elemental analyses suggest the presence of ca. 6% NiO on the sample.

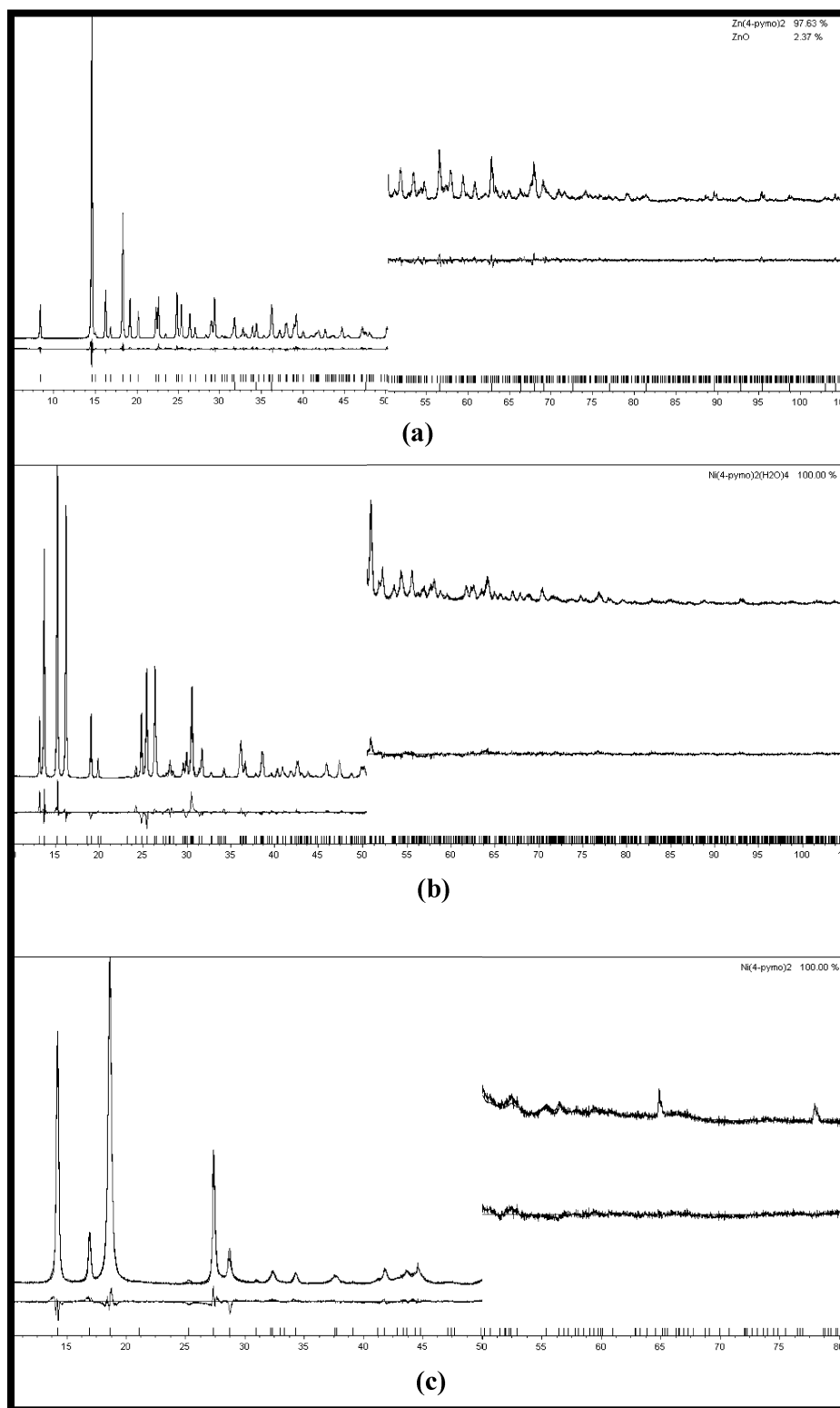


Figure 1. Rietveld refinement plots for **1** (a), **2** (b), and **3b** (c) with difference plots and peak markers at the bottom. Vertical axis, counts (arbitrary units). The section above $50^\circ 2\theta$ has been magnified ($10\times$).

The electronic spectra of **2**, **3a** and **3b** systems are typical of Ni(II) species in similar octahedral environments.¹⁹ Significant differences are, however, present between the spectra of **2** and **3a**. A shift of the d–d absorption bands

(reflected by an appreciable color change from pale blue to green) is observed along with a concomitant rise in their intensity. These changes are reflected in the Δ_o values calculated using the Dou method,²⁰ which gives values of 9525 and 8930 cm^{-1} for **2** and **3a**, respectively. The

(19) Orihuela, S.; Sánchez, M. P.; Quiros, M.; Martín, D.; Faure, R. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2477.

(20) Dou, Y. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 134.

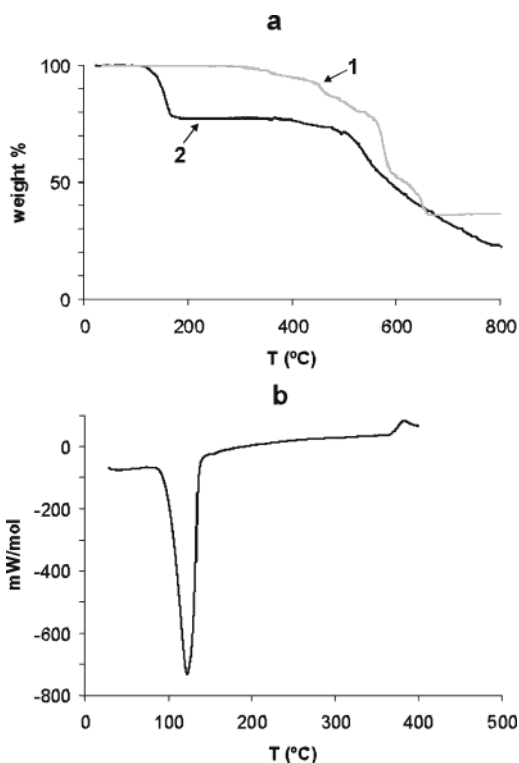


Figure 2. TGA traces for compounds **1** and **2** (a) and DSC trace for compound **2** (b) under N_2 atmosphere.

differences in both the Δ_o values and the intensity of the electronic spectra bands can be attributed to a change of the coordination environment from a *trans-D_{4h}* (forbidden transitions) to a *cis-C_{2v}* (allowed transitions) pseudooctahedral geometry. Additionally, the electronic spectra of **3b** show a broadening of the charge transfer bands (with respect to **3a**), which may be attributed to the presence of impurities (see above).

Crystal Chemistry. Structure of Zn(4-pymo)₂, 1. Among the structures here reported, **1** is the most surprising one. Indeed, it was found to contain, in the highly symmetric *R3c* space group, one zinc(II) ion (in a general position), surrounded by two crystallographically independent 4-pymo ligands: one bridges metal ions (about 5.72 Å apart) in the common *N,N'*-*exo*-bidentate mode, as found, for example, in Zn(2-pymo)₂,^{2b} while the other shows *N,O*-*exo*-bidentate coordination (Zn···Zn ca. 7.05 Å). Thus, each zinc ion lies in a nearly tetrahedral N₃O environment [Zn–N = 1.958(7), 2.036(8), and 2.046(7) Å; Zn–O = 2.023(13) Å; N–Zn–N = 106.0(4), 110.2(4), and 121.0(2)°; N–Zn–O = 94.5(4), 107.5(6), and 114.3(5)°] of four different ligands (see Figure 3e).

Interestingly, the *N,N'*-bound 4-pymo ligands generate, with the zinc ions, parallel rods of [Zn_n(4-pymo)_n]ⁿ⁺ formulation, elongated along *c*, which are interconnected in a 3D network by *N,O*-bridges nearly in plane with *ab*. At a supramolecular level, the complex structure of **1** can be idealized, neglecting the nature and the orientation of the 4-pymo ligands, as an *unprecedented* 6₂6₂6₂8₂6₃6₃ network (C₁₀ = 426),²¹ built upon polyconnected tetrahedral nodes. Figure 4a shows a portion of the crystal structure, while

Figure 4b contains a sketch of the network. Thus, the isomeric forms of Zn(*X*-pymo)₂ (*X* = 2 or 4) show rather distinct framework geometries, single diamondoid for *X* = 2,^{2b} and an unprecedented uninodal network for *X* = 4. At variance, the highly porous Cu(*X*-pymo)₂ species (*X* = 2, 4), capable of reversible sorption of a number of gases or ions (without changing their framework structure), crystallize, in the cubic *Pn3̄m* space group, as strictly isomorphous materials.^{2c,9}

Structure of Ni(4-pymo)₂(H₂O)₂, 2. This species is strictly isomorphous with the cobalt analogue and, as already discussed in ref 2a for the latter, contains mononuclear ions of pseudooctahedral geometry, bearing four water molecules and two, mutually *trans*, 4-pymo ligands bound through their N₁ atoms. The swinging ends of the organic ligands are involved in an extended network of hydrogen bonds (through the N₃ and exocyclic oxygen atoms); accordingly, these “three-dimensional H-bonded polymers” are rather insoluble species. A sketch of the monomer in **2** is shown in Figure 5, together with some pertinent geometrical parameters.

Structure of Crystalline Ni(4-pymo)₂, 3b. This species contains two-dimensional infinite layers of square meshes, where the nickel(II) ions (separated by 6.51 Å, *i.e.* **a** or **b**) are the nodes and the 4-pymo ligands, bridging in the *N,O*-*exo*-bidentate mode, the rungs. Refined Ni–N₁ and Ni–O₁ bond distances have values of 1.97(1) and 2.08(2) Å, respectively. The (*N,O*-bridged) M···M distance in **3b**, significantly shorter than in **1**, can be explained by the presence of an ancillary Ni···N₃ contact [2.29(1) Å], making each Ni(II) ion *hexa*-, not just *tetra*-coordinated. Crystal packing of **3b** is shown in Figure 6, where the long Ni···N₃ are dashed.

As already discussed for the related Co(4-pymo)₂,^{2a} **3b** shows an extended disorder in the orientation of the 4-pymo ligands; namely: (i) within each layer, all (4-pymo) ligands are rigorously ordered, with a *polar* head-to-tail sequence of the *N,O*-bridges, within each rung (running along *a* or *b*), for obvious stereochemical reasons; (ii) each rung is, however, independent and may, or may not, adopt the same polarity of the adjacent ones; in addition, (iii) loss of coherence in the 4-pymo orientation is also caused by the disordered stacking of the layers along *c*. Thus, the highly symmetric *I4₁/amd* space group results from this multiple disordering effect; for the reader, an ordered structure is drawn by dramatically lowering the crystal symmetry, for example down to *I1̄* (with the aid of a second, crystallographically independent 4-pymo ligand obtained by the 0.25 – *y*, 0.25 + *x*, 1.75 – *z* transformation, Figure 6). Note that this choice, which clearly implies a *periodic*, but *arbitrary*, sequence of layers along *c*, is by no means unique.

Moreover, it is worthy of note that the still uninterpreted *orthorhombic*, *nearly tetragonal*, lattice observed in Co(4-

(21) (a) Wells, A. F. *Three-dimensional Nets and Polyhedra*; Wiley: New York, 1977. (b) Wells, A. F. *Further Studies of Three-dimensional Nets*; ACA monograph, 8, 1979. (c) O’Keeffe, M.; Hyde, B. G. *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*; Mineral. Soc. Am.: Washington, 1996.

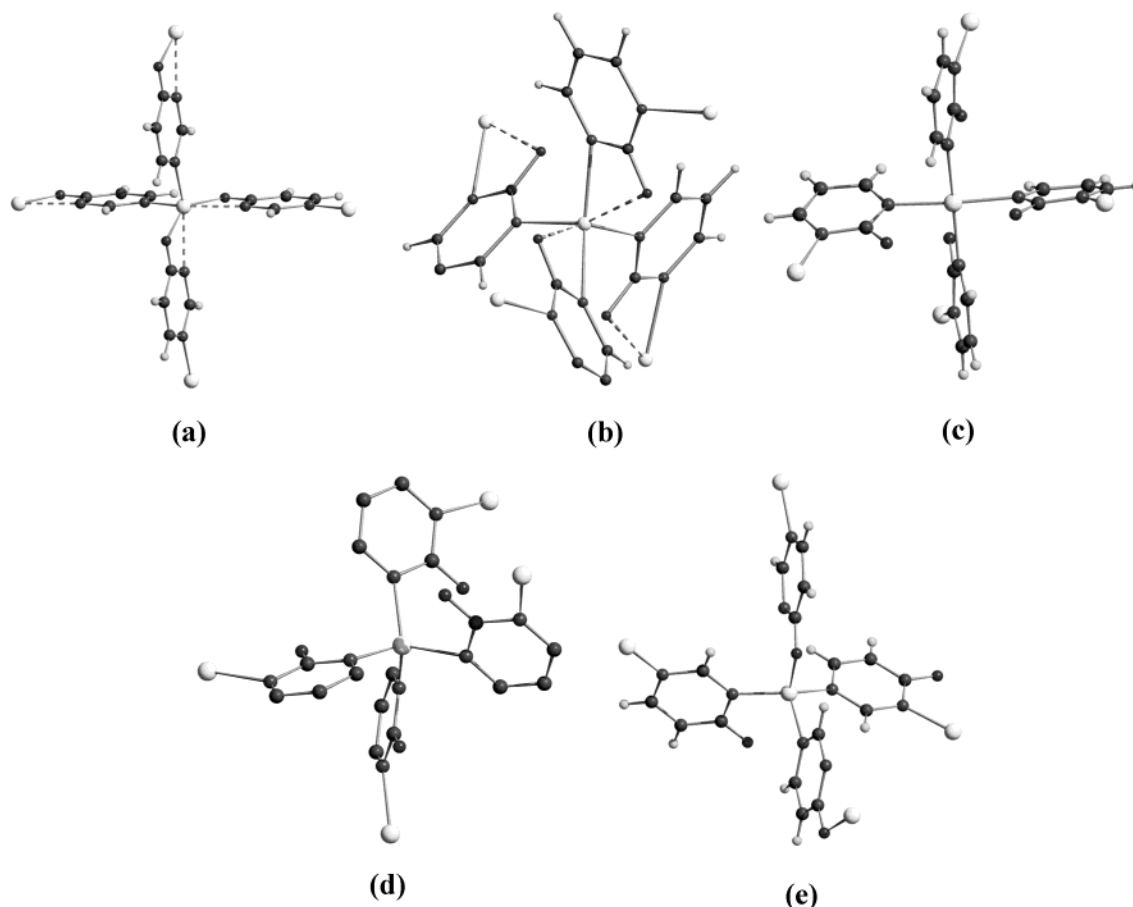


Figure 3. Schematic drawing of $M_5(X\text{-pymo})_4$ fragments in known $M(X\text{-pymo})_2$ compounds ($X = 2$ or 4): (a) $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$ [$\text{Ni}(4\text{-pymo})_2$ is, at the drawing level, identical]; (b) $\text{Ni}(2\text{-pymo})_2$; (c) $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2$ [$\text{Cu}(2\text{-pymo})_2$ is, apart from the location of the O_1 atom, practically identical]; (d) $\text{Zn}(2\text{-pymo})_2$ [$\text{Co}(2\text{-pymo})_2$ is, at the drawing level, identical]; (e) $\text{Zn}(4\text{-pymo})_2$. Metal atoms, large spheres in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms, medium spheres in gray. Hydrogen atoms, small spheres in light gray.

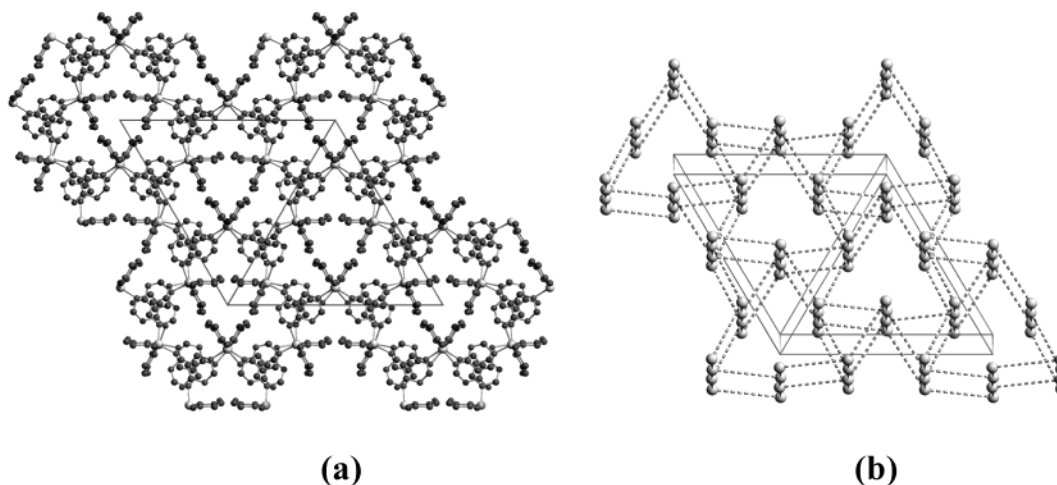


Figure 4. Drawing of (a) crystal packing of $\text{Zn}(4\text{-pymo})_2$ in the $R3c$ space group viewed down $[001]$; hydrogen atoms omitted for clarity; (b) the supramolecular network of metal ions and their N,N' - and N,O -4-pymo bridges, viewed *approximately* down $[001]$. As idealized in panel b, columns of Zn atoms, running along c , are bridged by “conventional” N,N' -4-pymo ligands, while N,O -4-pymo fragments lie approximately in planes parallel to ab [see panel a]. Zinc atoms, large spheres in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms, medium spheres in gray. Hydrogen atoms omitted for clarity.

$\text{pymo})_2^{2a}$ is not observed for **3b**, which, thus, behaves regularly, with a and b rungs of equal periodicity.

Magnetic Characterization. The thermal behavior of χ_M (molar susceptibility per nickel atom) and μ_{eff} (effective moment per nickel atom) for compounds **2** and **3a** is shown in Figure 7. The χ_M values steadily increase upon cooling;

however, in the case of compound **2**, they are much higher than in **3a**. The different behavior can be more clearly appreciated from the μ_{eff} values, which are almost constant for **2** above 60 K. At this temperature, μ_{eff} starts to decrease, which is indicative of an antiferromagnetic intermolecular interaction taking place between the $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$

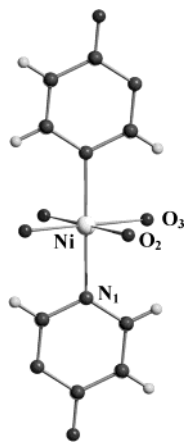


Figure 5. Schematic drawing of the $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ molecule, lying on an inversion center. Nickel atoms, large spheres in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms, medium spheres in gray. Hydrogen atoms, small spheres in light gray. Chemically relevant bond distances (Å) and angles (deg): $\text{Ni}-\text{N}_1$ 2.084(3); $\text{N}_1-\text{Ni}-\text{O}_2$ 90.0(3), $\text{N}_1-\text{Ni}-\text{O}_3$ 88.5(4).

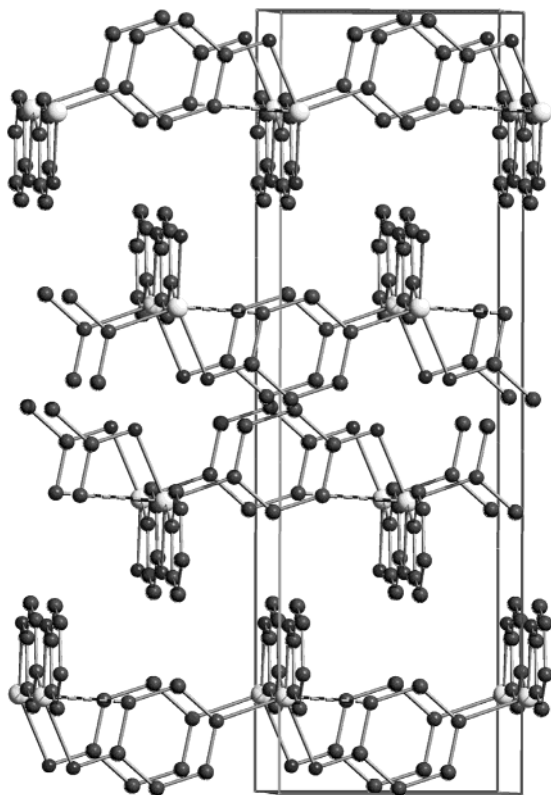


Figure 6. Crystal packing of $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2$, **3b**, in the idealized $\bar{1}$ space group (see text). Nickel atoms, large spheres in light gray. Carbon, nitrogen, and oxygen atoms, medium spheres in gray. Hydrogen atoms omitted for clarity. For a detailed view of a single layer, see Figure 3 in ref 2a.

monomers. In the case of **3a**, μ_{eff} steadily decreases upon cooling, which can be related to its polymeric nature, implying a stronger antiferromagnetic exchange taking place between the heavily distorted *pseudooctahedral* metal centers.

The magnetic behavior of **2** has been fitted to the Curie–Weiss law,²² giving a Weiss temperature value of -2.15 K. This can be related to weak intermolecular antiferromagnetic interactions transmitted through the strong H-bonding inter-

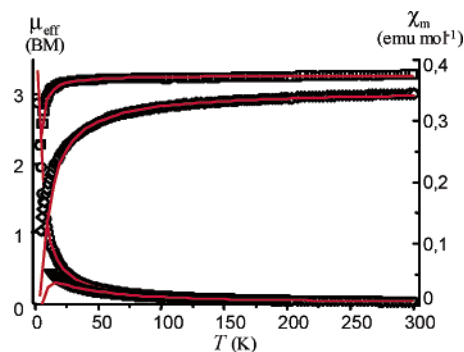


Figure 7. Field cooled χ_m values for **2** (○) and **3a** (▽); μ_{eff} values for **2** (□) and **3a** (◇) in the 2–300 K temperature range and a field strength of 10 kG. Solid lines are the best fit of experimental values to eq 1.

actions established between coordinated water molecules and N_3 and O_1 atoms of pyrimidine moieties.

In the case of **3a** and presuming its closely related nature to the **3b** phase,²³ its magnetic behavior can be conveniently described by eq 1, which is adequate for the description of

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{J\left(3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}}\right)} \quad (1)$$

the high temperature dependence of the magnetic susceptibility on a 2D Heisenberg quadratic-layer antiferromagnet,²⁴ where the spin Hamiltonian is defined as $H = \sum J S_i \cdot S_j$, $\theta = kT/JS(S+1)$, g is the Landé g factor, μ_B is the Bohr magneton, and N is the number of spins in the lattice. The C_n coefficients have been taken from ref 24. Fitting the data to eq 1 gives a value of $g = 2.143(1)$ and an exchange value $J = -4.11(3) \text{ cm}^{-1}$, which agrees with a significant antiferromagnetic interaction being transmitted through the pyrimidin-4-olate bridges between adjacent nickel(II) centers. For comparative reasons and taking into account that even **2**, by means of the hydrogen bond network, can be considered an extended material, we have also fitted its magnetic data to eq 1. The results show a reasonable good fitting with $g = 2.304(1)$ and $J = -0.313(5) \text{ cm}^{-1}$, which agrees with a small antiferromagnetic interaction being transmitted through the H-bonding interactions between adjacent nickel(II) centers.

Discussion

Table 2 synoptically collects the main features of the recently characterized $\text{M}(X\text{-pymo})_2$ species ($X = 2$ or 4), which are discussed hereafter.

Comparative Analysis of the Thermal and Magnetic Properties. The thermal behavior of **2** is closely similar to that of the isomorphous $[\text{Co}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2a}$ material. Indeed, the dehydration process that leads to the formation of an amorphous phase of type $\text{M}(4\text{-pymo})_2$ and the posterior recrystallization to crystalline $\text{M}(4\text{-pymo})_2$ materials are very

(23) We avoid including the magnetic behavior of **3b** due to the impossibility of obtaining it as a pure material.

(24) (a) Lines, M. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 101. (b) Rushbrooke, G. S.; Wood, P. J. *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 257.

(22) Mabbs, F. E.; Machin, D. J. *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall: London, 1973.

Table 2. Collection of Structural Parameters for the Known $M(X\text{-pymo})_2$ Species ($X = 2$ or 4)

	Co(2-pymo) ₂	Co(4-pymo) ₂	Ni(2-pymo) ₂	Ni(4-pymo) ₂ 3b	Cu(2-pymo) ₂ ^d	Cu(4-pymo) ₂ ^e	Zn(2-pymo) ₂	Zn(4-pymo) ₂ 1
ref	2b	2a	2b	this work	2c	9	2b	this work
topology	3D diamondoid	2D square meshes	3D diamondoid	2D square meshes	3D sodalite	3D sodalite	3D diamondoid	3D new
space group	$I\bar{4}2d$	<i>Imma</i>	<i>Fdd2</i>	$I4_1/amd$	<i>Pn3m</i>	<i>Pn3m</i>	$I\bar{4}2d$	<i>R3c</i>
V/Z, Å ³	235	217	217	222	326	326	237	268
metal geometry	MN ₄ tetrahedral	MN ₄ O ₂ pseudo-octahedral	MN ₄ O ₂ pseudo-octahedral	MN ₄ O ₂ pseudo-octahedral	MN ₄ square planar	MN ₄ square planar	MN ₄ tetrahedral	MN ₃ O tetrahedral
M···M, Å	5.65	6.52–6.57	5.46	6.51	5.57	5.57	5.70	5.72, 7.05
pymo bridging modes (all μ_2) ^a	$\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}N$	$\eta^2\text{-}O, (N), \eta^1\text{-}N$	$\eta^2\text{-}N, (O), \eta^1\text{-}N$	$\eta^2\text{-}O, (N), \eta^1\text{-}N$	$\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}N$	$\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}N$	$\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}N$	$\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}N$ $\eta^1\text{-}N, \eta^1\text{-}O$
T _{dec} , °C	560	470	550	> 388	190 ^b	250	570	285
color	purple	purple	green	green	dark purple	dark purple	white	cream-white
magnetism (<i>J</i> , cm ⁻¹)	-3.51 (canted-antiferromagnet)	-1.73	na ^c	-4.11	-36	-44		

^a Parentheses highlight the long M···X contacts (see text). ^b The low decomposition temperature is related to the presence of perchlorate anions in its nanoporous framework. ^c Not available. ^d NH₄⁺, ClO₄⁻, H₂O in the cavities; nanoporous. ^e Hydrated; nanoporous.

similar in both the transition temperature ranges and enthalpy values. There are, however, significant differences in the thermal stability of the resulting microcrystalline $M(\text{pymo})_2$ extended phases. While the $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$ crystalline phase is thermally stable well above its recrystallization (see Table 2), $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2$ possesses a significantly lower thermal stability, starting its decomposition process along with its recrystallization. Moreover, the latter system shows a decomposition temperature value *ca.* 200 °C lower than that of its 2-pymo analogue.^{2b}

The lower thermal stability of the $M(4\text{-pymo})_2$ systems compared to their $M(2\text{-pymo})_2$ analogues is further substantiated by **1**, which shows a decomposition temperature value *ca.* 300 °C lower than that of its $\text{Zn}(2\text{-pymo})_2$ analogue. In the latter case, the lower thermal stability of **1** can be partially related to its lower packing efficiency, illustrated by its higher V/Z value (Table 2). However, additional effects should be taken into account to explain the lower thermal stability for the 4-pymo systems: i.e. the asymmetric nature of the 4-pymo bridges which may facilitate the pyrimidine ring activation by the metal ions during the decomposition process.

The magnetic studies performed on **2** clearly show the presence of intermolecular antiferromagnetic coupling taking place between the $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ monomers, which agrees with its H-bonding supported polymeric nature. This result substantiates the efficiency of *X*-pymo bridges as transmitters of magnetic information even through noncovalent interactions. In the case of **3a**, the higher *J* exchange parameter value further supports the efficiency of 4-pymo bridges as transmitters of magnetic interactions. Moreover, it should also be noted the higher *J* value found in this case compared to the one found for the related $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$ material (see Table 2). This observation is an additional proof of N₃ involvement in Ni coordination and its concomitant octahedral coordination environment found in its electronic spectra and structure. Indeed, the *N,N'*-bridging mode is responsible for the much higher magnetic couplings, up to -44 cm⁻¹ and -36 cm⁻¹ for $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2$ and $\text{Cu}(2\text{-pymo})_2$, respectively (Table 2).

Comparative Structural Analysis. From the analysis of the structural features of these systems, it can be easily seen that the presence of the exocyclic oxygen atom and particu-

larly its location have a dramatic influence on the stereochemistry at the metal and on the overall packing types. For copper, the influence of the differently substituted ligands is “structurally” marginal but highly affects the shape, size, and hydrophilicity of the cavities.⁹ For the remaining cations, O₁ becomes an “active” ligand and there is no structural analogy between the 2-pymo and 4-pymo derivatives (markedly different chromophores, pymo bridging modes, and supramolecular features being observed). For example, while cobalt, nickel, and zinc 2-pymo derivatives consist of slightly distorted diamondoid frameworks, (i) $\text{Co}(4\text{-pymo})_2$ and $\text{Ni}(4\text{-pymo})_2$, as discussed above, are based on 2D layers and (ii) $\text{Zn}(4\text{-pymo})_2$, although 3D in nature, shows a *new*, rather distinct, framework topology.

According to the V/Z values reported in Table 2, we note that the two differently substituted pymo ligands have little effect on the structure compactness (apart from the Zn derivatives), even if binding in completely different modes and appearing in structures of markedly different dimensionality and density.

Finally, Figure 3 collects the relevant partial structures of $M_5(X\text{-pymo})_4$ “clusters” highlighting the versatility of pymo ligands in terms of (i) hapticity (η^2 or η^3); (ii) bridging modes (*N,N'* vs *N,O*), and (iii) relative orientation, resulting in a variety of coordination geometries of the metals and “clusters” shape.

Conclusions

The present contribution adds new information on the coordination chemistry of the 4-pymo ligand, which is still in its infancy. In particular, we reported the comparative analysis of the structural, thermal, and magnetic properties of a number of polymeric complexes with the 2- or 4-pymo ligands, highlighting important stereochemical differences. Work can be anticipated in the direction of preparing mixed ligand species, to assess the possible formation of solid solutions or segregation effects, and to move to different transition metal ions, in search for new polymeric architectures and functional materials (porous, sorptive, catalytic, and/or magnetic species).

In addition, the use of powder diffraction *from conventional laboratory equipment*, which made it possible to

structurally characterize a polycrystalline material, $\text{Zn}(2\text{-pymo})_2$, with unexpected, and *new*, overall connectivity, is here emphasized.

Acknowledgment. The University of Insubria (Progetto di Ateneo 'Sistemi Poliazotati') and the Chamber of Commerce of Como (N.M. and S.G.), as well as the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (BQU2001-2955-CO2-1) and the Junta de Andalucía (E.B., J.A.R.N., and J.M.S.),

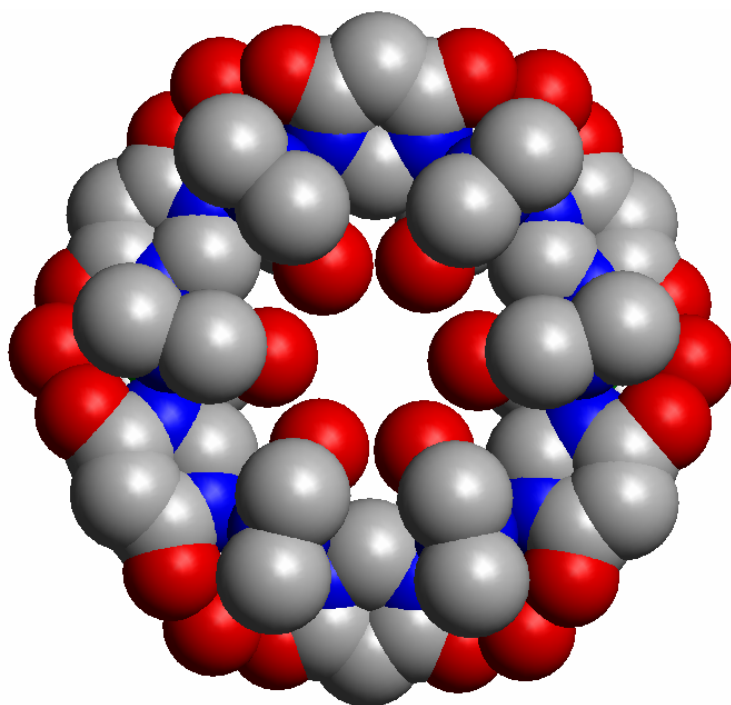
are acknowledged for funding. E.B. also thanks the Spanish Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, for a FPU grant. The courtesy of Dr. Davide Proserpio, who helped in the topological labeling of **1**, is also acknowledged.

Supporting Information Available: Crystallographic data in CIF format. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC0351287

ANEXO V

[Cu(4-oxopyrimidinate)₂·nH₂O]_n: a robust sodalite type framework exhibiting a rich host-guest chemistry.



Polyhedron. **2003**, 22, 3051-3057.



PERGAMON

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Polyhedron 22 (2003) 3051–3057



POLYHEDRON

www.elsevier.com/locate/poly

[Cu(4-oxopyrimidinate)₂ · nH₂O]_∞: a robust sodalite type metal-organic framework exhibiting a rich host–guest chemistry

Elisa Barea ^a, Jorge A.R. Navarro ^{a,*}, Juan M. Salas ^{a,*}, Norberto Masciocchi ^{b,c,*},
Simona Galli ^{b,c}, Angelo Sironi ^c

^a Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, E-18071 Granada, Spain

^b Dipartimento di Scienze Chimiche Fisiche e Matematiche, Università dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italy

^c Dipartimento di Chimica Strutturale e Inorganica, Università di Milano, via G. Venezian 21, I-20133 Milan, Italy

Received 10 April 2002; accepted 5 August 2002

Abstract

Reaction of Cu²⁺ salts with 4-hydroxypyrimidine (4-Hpymo) in water:ammonia (9:1) solutions at room temperature leads to formation of either [Cu(4-pymo)₂(NH₃)₂(H₂O)₂] (**1**) or [Cu(4-pymo)₂ · nH₂O]_∞ (**2**), depending on which crystal nucleation process occurs. Selective formation of **2** is possible by using non-coordinating Et₃N as a base. X-ray diffraction analyses have been performed in both cases showing that **1** is a mononuclear compound in which the heterocyclic ligands monodentately coordinate the copper ions through the N1 nitrogen atom. **2** is a 3D sodalite type open framework, in which each 4-pymo ligand bridges two copper ions through both nitrogen atoms in the *N,N'*-exobidentate mode. Heating **1** at 110 °C in air generates an amorphous phase (**2a**), which shows the same chemical analysis and spectroscopic properties as dehydrated **2**. Crystalline [Cu(4-pymo)₂ · nH₂O]_∞ (**2**), possesses interesting physico-chemical properties related to its porous nature. Indeed, this material reversibly absorbs N₂ and water vapour with minimal structural changes.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: 4-Hydroxypyrimidine; Nanoporous material; *N,N'*-exobidentate mode; Crystal sponge

1. Introduction

The recent application of coordination chemistry to produce porous materials appears to be of high success. Functional materials developed in this way possess high potential for practical applications such as ion exchange, gas storage, heterogeneous catalysis and chemical sensing [1–3]. Deliberate synthesis of a particular 3D structure by means of a self-assembly process is however very difficult [4]. This fact can be attributed to the lack of control over the coordination modes of the metal ions during assembly of extended structures. Thus, subtle changes in organic ligands, reaction conditions or presence of templating agents can be responsible for

dramatic structural changes [5]. For example, when reacted with transition metal ions, simple heterocycles can generate a wide diversity of structural motifs ranging from molecular rings, 1D chains or 2D and 3D metal coordination polymers. Pyrazoles and imidazoles have been recently shown to afford, depending on the synthetic strategy used, a variety of very different structural types [6]. Pyrimidines are not an exception and have been successfully applied for generating both finite and infinite polygonal assemblies with a rich functional and structural diversity [7–10]. We have recently started to study the interaction of transition metal fragments with the symmetric 2-hydroxypyrimidine ligand (2-Hpymo) and found that self-assembly processes lead to discrete cyclic structures [11,12], 1D linear [13] or helical [14] polymers, 2D and 3D coordination polymers [15,16] in which 2-pymo bridges two metal ions through both nitrogen atoms in the *N,N'*-exobidentate mode. Of special interest is the 3D polymer [Cu(2-pymo)₂]_∞ which

* Corresponding authors. Tel.: +34-958240442; fax: +34-958248526.

E-mail addresses: jarn@ugr.es (J.A.R. Navarro), norberto.masciocchi@uninsubria.it (N. Masciocchi).

¹ Fax: +39-0312386119.

possesses a sodalite type open framework that reversibly encapsulates a number of guest molecules within its channels and voids [16]. Moreover, this framework possesses a certain plasticity upon encapsulation of certain inorganic salts, behaving as a so-called third generation material [17]. On attempting parallel syntheses with 4-Hpymo, of lower symmetry than 2-Hpymo, we have observed the formation of either a monomeric compound of formula $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) or the polymer $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_\infty$ (**2**) which possesses a 3D sodalite type open framework, analogous to previously reported $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_\infty$, but different affinity for guests molecules as a result of the different stereochemistry of pores.

2. Experimental

2.1. General methods

4-Hydroxypyrimidine (4-Hpymo, Aldrich Chemical Co.) was used as received. The other chemical reagents and solvents were purchased from available commercial sources and used as received. *Caution!* Perchlorate salts are potentially explosive and should be used in small quantities. Magnetic susceptibility measurements were performed on polycrystalline samples with a Quantum Design MPMS-2SQUID magnetometer operating in the range 2.0–300 K at 10 000 G. Powder X-ray diffractograms were performed on Philips PW1000 and PW1820 diffractometers using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). N₂ adsorption was measured at 77 K on a Gemini 2360 apparatus. Thermogravimetric analyses have been performed on a Shimadzu TGA-50H instrument using a reactive air atmosphere and a heating rate of 20 °C min⁻¹.

2.2. Preparation of $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) and $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (**2**)

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) and 4-Hpymo (2 mmol) were dissolved in an aqueous ammonia solution ($\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3$ 9:1, 30 ml). Slow evaporation at room temperature of the resulting deep blue solution gave *alternatively*, within 2 days, plate like blue crystals of **1** or dark purple rhombododecahedral crystals of **2** in 50–60% yield. Both batches are obtained as *pure polycrystalline* samples, which may suggest that crystal nucleation should be the dominant step. Selective formation of **2** with increased yields (95%) is possible by using non-coordinating Et₃N (2 mmol) instead of ammonia. Elemental Anal. Found for **1**: C, 29.8; H, 5.5; N, 24.8%. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cu}$ requires C, 29.68; H, 4.98; N, 25.95%. IR (cm⁻¹): 3440 s; 3300 m; 3215 s; 1605 vs; 1540 vs; 1485 s; 1435 vs; 1365 s; 1340 s; 1265 s; 1060 m; 1015 s; 840 s. UV–Vis: 17 200 cm⁻¹. Elemental Anal. Found for

2: C, 30.7; H, 3.9; N, 17.9%. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}$ requires C, 31.22; H, 3.93; N, 18.21%. IR (cm⁻¹): 3400 br, s; 1635 vs; 1575 s; 1495 s; 1435 s; 1375 m; 1340 s; 1170 m; 1040 s; 845 s. UV–Vis: 17 200; 28 000 cm⁻¹.

2.3. Conversion of $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (**1**) to $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**2a**)

Thermal treatment of **1** at 110 °C during 4 h results in a dramatic colour change from deep blue to light blue-green *amorphous* powders, **2a**. Elemental Anal. Found for **2a**: C, 36.7; H, 2.6; N, 21.6%. $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_{2.5}\text{Cu}$ requires C, 36.58; H, 2.69; N, 21.33%. IR (cm⁻¹): 3400 br; 1625 vs; 1525 s; 1485 s; 1430 s; 1370 m; 1335 s; 1170 m; 1040 s; 845 s. UV–Vis: 14 000; 28 000 cm⁻¹.

2.4. X-ray crystallography

Single crystal data for compounds **1** and **2** were collected on a Stoe STADI4 system at 293 K using Mo K α radiation with $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ and absorption corrected by empirical methods. **1** at 293(2) K: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cu}$, $M = 323.81$, blue plates, $0.40 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}$, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 7.189(1)$, $b = 13.833(2)$, $c = 6.954(1) \text{ \AA}$, $\beta = 116.225(9)^\circ$, $620.4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 1.73 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.78 \text{ mm}^{-1}$, min. (max.) transmission 0.62 (0.73). Two thousand eight hundred and ninety-four reflections measured, 2243 unique, 1840 with $F_0^2 > 4\sigma(F_0^2)$ were used to refine 120 parameters to $R1(wR^2) = 0.029(0.072)$, GOF = 1.072 and highest peak in diff. map = 0.42 e \AA^{-3} . **2** at 293(2) K: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_5\text{Cu}$, $M = 307.76$, purple rhombododecahedra, $0.15 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}$, cubic, space group $Pn\text{-}3m$, $a = 15.7540(4) \text{ \AA}$, $V = 3910.0(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 12$, $\rho_{\text{calc}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.70 \text{ mm}^{-1}$, min. (max.) transmission 0.23 (0.27). Five thousand five hundred and twenty-four reflections measured, 888 unique, 224 with $F_0^2 > 4\sigma(F_0^2)$ were used to refine 66 parameters to $R1(wR^2) = 0.16(0.53)$, GOF = 1.571 and highest peak in diff. map = 0.33 e \AA^{-3} . Structure solution was found in both cases by means of direct methods and refined on F^2 with SHELX-97 [18]. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically with exception of oxygens of crystallisation water molecules located in the voids of $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_\infty$ framework, which were refined with fixed B_{iso} and free occupancy factors. The final model agrees with a $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_\infty$ formulation, which is coherent with the chemical analysis reported above. Assignment of the atomic species for the ammonia/water ligands in **1** was based upon the observed geometrical features and H atoms location. We have found in **2** a significant disorder in either crystallisation water molecules and pyrimidine moieties, part of which depends on the high space group symmetry of the crystals. Such disorder could be removed neither by lowering the space group symmetry, nor by using fractional occupancies for a number of clathrated water

molecules and the exocyclic pyrimidine O(4) atom. In all cases, the final agreement factors were rather high. Aiming to improve the quality of the structure determination of the beautifully shaped crystals of **2**, we performed a number of additional diffraction experiments, which included partial data collections on: (i) different single crystals, down to $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$; (ii) single crystals ‘evacuated’ by mild thermal treatment (see below) and (iii) powders of monophasic samples of **2**, with and without heating prior to data collection. All these experiments confirmed the proposed structure and the rather unusual *very rapid* decay of the scattered intensity at medium angles (resulting in loss of resolution and very high *apparent* thermal parameters), no matter which dataset was employed. *That systematic errors in these experimental measurements are not prevailing is easily demonstrated by the reproducibility of these effects upon using different sources, geometries, environments and techniques.* Moreover, our powder diffraction data demonstrate that the 3D ‘rigid’ framework $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_{\infty}$ is somewhat flexible, since it can accommodate a varying number of water molecules by simple *isotropic* shrinkage, or expansion, of the cubic lattice. Consequently, we attribute the poor agreement factors obtained by our model not only to the asymmetry of the 4-pymo moieties (possibly with concomitant multiple arrangements of ligands around the copper centres and presence of static disorder, witnessed by an average B_{iso} value of ca. 20 \AA^2), but mainly to the presence of the large voids (see later) in which ‘liquid-like’ water molecule clusters can freely move, or, at low temperature, be frozen in random orientations. Removing the high symmetry constraints of the Cu atom location slightly lowers the agreement factors, at the expenses of a higher number of parameters.

3. Results and discussion

Evaporation of an aqueous ammonia solution containing $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) and 4-Hpymo (2 mmol) randomly yielded mononuclear $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**1**) or polynuclear $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]_{\infty}$ (**2**). We attribute this behaviour to be related to the crystal nucleation process, possibly favoured by the low energetic differences between the thermodynamic processes involved in formation of **1** and **2**. Selective formation of **2** is possible by using non-coordinating Et_3N as base instead of ammonia yielding **2** in the form of a pure microcrystalline product.

Conversion of **1** by thermal dehydration ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4 h) leads to an amorphous product with an analytical formula of the $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ type (**2a**). Spectroscopic data (IR, UV–Vis) and other techniques (TGA), as discussed below, coherently suggest that **2a** is a heavily disordered partially dehydrated phase of **2**.

3.1. Crystal structures

A view of the molecular structure of **1** together with its numbering scheme is shown in Fig. 1. A selection of structural parameters for **1** and **2** is listed in Table 1.

Crystals of **1** contain mononuclear $\text{Cu}(4\text{-pymo})_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ complexes, lying on crystallographic inversion centres. The heterocyclic ring acts here as a conventional monodentate ligand through its N(1) atom, with a refined Cu–N bond distance of $2.020(1)\text{ \AA}$. The copper coordination polyhedron is a Jahn–Teller elongated octahedron with the water molecules sitting at the apical positions ($2.511(1)\text{ \AA}$) and the ammonia (Cu–NH_3 $2.018(1)\text{ \AA}$) and pyrimidine ligands occupying the equatorial ones in an *all-trans* configuration about the metal centre. The crystal structure is additionally stabilised by an extensive *intermolecular* hydrogen-bonds network between the exocyclic O(4) atom and coordinated ammonia and water molecules of neighbouring molecules (see Fig. 2 and Table 1).

Preliminary X-ray powder diffraction measurements indicated, for **2**, its likely isomorphous nature with the $\{[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2] \cdot (\text{NH}_4\text{ClO}_4)_{1/3}\}_{\infty}$ framework previously reported by us [16]. Indeed, our complex X-ray analysis on single crystals and powders of **2** (see Section 2) confirmed that the combination of 90° and 120° bond angles,

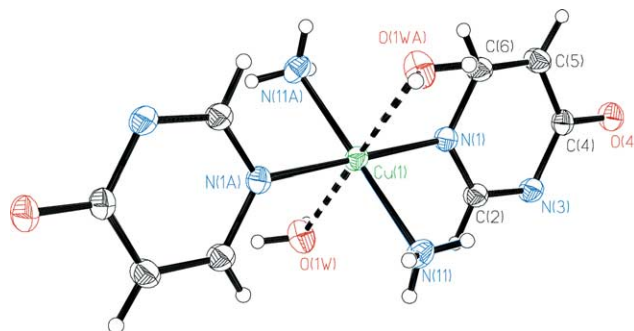


Fig. 1. View of the molecular structure of **1**. Cu is located on a crystallographic inversion center. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

Table 1
Selected bond distances (\AA) and angles ($^{\circ}$) and hydrogen-bond distances in the crystal structures of **1** and **2**

	1	2
Cu–N(1)	2.020(1)	1.97(2)
Cu–O(1W)	2.511(1)	2.76(3)
Cu–N(11)	2.018(1)	
Cu(1) \cdots Cu(1)		$5.5699^{\text{i}} = a_0/2\sqrt{2}$
N(1)–Cu–N(1)	180^{ii}	$94.9(9)^{\text{iii}}$
N(11) \cdots O(4)	$2.952(2)^{\text{iv}}$	
N(11) \cdots O(4)	$2.963(2)^{\text{v}}$	
O(1W) \cdots O(4)	$2.776(2)^{\text{vi}}$	

(i) $1-z, 1-x, 1-y$; (ii) $-x, y+1/2, -z+3/2$; (iii) $x, -y+3/2, -z+1/2$; (iv) $-x, y-1/2, -z+3/2$; (v) $x+1, -y+1/2, z+1/2$; (vi) $x+1, -y+1/2, z+3/2$.

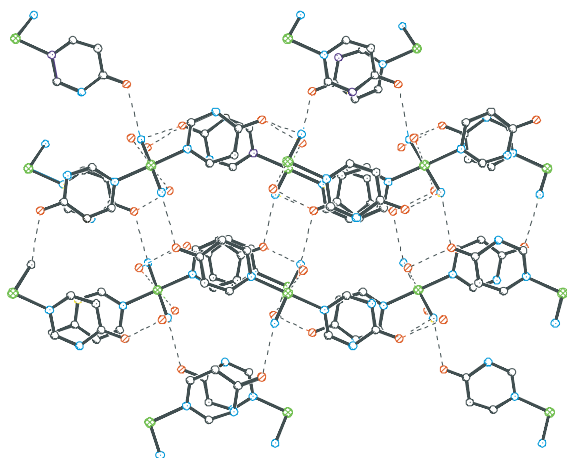


Fig. 2. View, down the crystallographic *c* axis, of the H-bonding interaction scheme in the crystal structure of **1**.

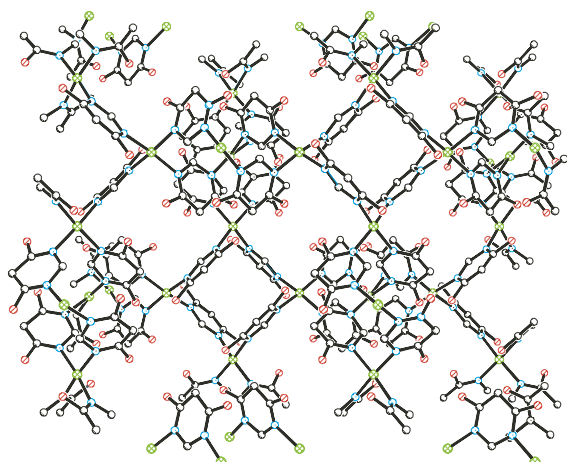
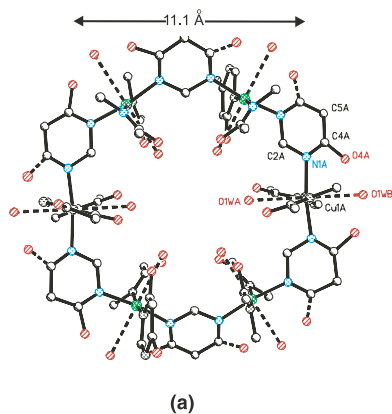
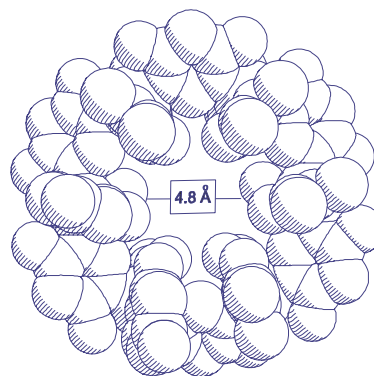


Fig. 3. 3D polymeric $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_\infty$ framework in crystalline **2**. Water molecules are not included for the sake of clarity.



(a)



(b)

Fig. 4. (a) View of $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_6$ molecular hexagons that define the closest opening of pores in **2** open framework. Water molecules and exocyclic O(4) have 1/2 occupancy factors due to ambiguous location in the highly symmetric $Pn\text{-}3m$ space group. (b) Space filling representation of the hexagonal pores, taking into account the van der Waals radii.

provided by square-planar copper(II) atoms and pyrimidine-based ‘connectors’, generates a sodalite type 3D open-framework (see Fig. 3).

A related behaviour has also been recently demonstrated for $\text{Cu}(\text{imidazolate})_2$ (blue phase), where Cu–ring centroid–Cu angles are closer to 108° than to 120° [19]. The polymorphic structures reported in [19] and the very existence of **2a** prompt for the possible existence of polymorphism even in the present case, obtainable by slight modifications of the original synthesis. Indeed, for this class of compounds, such ‘supramolecular’ versatility, in topology and framework dimensionality, is more a rule than an exception [6,19,20]. At variance, the $[\text{M}(2\text{-pymo})_2]_\infty$ polymers ($\text{M} = \text{Co}$ and Zn), with metal ions showing higher propensity than $\text{Cu}(\text{II})$ to tetrahedral coordination, have been found to crystallize as diamondoid frameworks [15].

The 3D $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_\infty$ polymer, which could exist per se, is found to accommodate (at least) two types of water molecules in its porous framework; on the one hand water molecules very loosely coordinated to the metal centres [$\text{Cu} \cdots \text{O}(1)\text{W}$ 2.76(3) Å] and, on the other hand, clathrated water molecules extensively interacting with ‘coordinated’ ones and the exocyclic oxygen O(4) atoms of the 4-pymo ligands. On the basis of a thorough analysis of the $\text{O} \cdots \text{O}$ interactions, each copper environment needs likely to be described as an elongated square pyramidal CuN_4O chromophore with a loosely bonded water molecule in the apical position, and, possibly, the metal atom slightly off the ‘best’ N_4 plane (as indicated by its high thermal parameter, see Section 2). The high symmetry of the crystal system does not permit however unequivocal configuration assignment (Fig. 4), but we presume that when the water molecule is coordinated on one side of the the CuN_4 basal plane, the two exocyclic pyrimidine O(4) atoms *must* be located on the other side, this situation being statistically distrib-

uted within the crystal bulk. The $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_\infty$ framework accounts for approximately 80% of the total volume of the crystal, the remaining 20% being associated with pervious pores, typically occupied by water molecules. The closest opening of the pores, taking into account the van der Waals radii, is $\sim 4.8 \text{ \AA}$ and is defined by the $[\text{Cu}_6(4\text{-pymo})_6]$ hexagons shown in Fig. 4.

Large voids of approximate tetrahedral shape are present, each accounting for an approximate 'empty volume' of $\sim 300 \text{ \AA}^3$, which could, in principle, give molecular sieve properties to crystals of 'evacuated' **2**. With the caveat put forward a few lines ago, referring to the presence of a conditioned disorder, we can safely assume that, throughout the crystal, the exocyclic O(4) oxygen atoms are randomly oriented. In other words, we think that the self-assembly process leading to $[\text{Cu}(4\text{-pymo})_2]_\infty$ is not accurate enough to direct the formation of a rigorously ordered framework. However, the different shape of the 4-pymo ligand, if compared to 2-pymo, seems to dramatically lower the affinity of **2** toward guest molecules, this effect being discussed in details in the next paragraphs.

3.2. Spectroscopic, magnetic and thermal properties

1 starts to lose weight by dehydration and loss of the ammonia ligands around $90 \text{ }^\circ\text{C}$, this process being completed around $200 \text{ }^\circ\text{C}$. The resulting material is thermally stable in air up to $270 \text{ }^\circ\text{C}$ where the pyrolysis process of pyrimidine moieties begins. In the case of **2**, dehydration starts at much lower temperatures (ca. $40 \text{ }^\circ\text{C}$) and is complete around $160 \text{ }^\circ\text{C}$. Once this process is finished, the decomposition one, following the same path as **1**, finishes around $550 \text{ }^\circ\text{C}$ to give CuO.

As expected on the basis of the crystals structures described above, the IR spectra of **1** and **2** are significantly different [$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1605 and 1635 cm^{-1} , respectively]. These differences arise both in location and widths of the most diagnostic peaks, which we attribute to the different coordination modes of the pyrimidine ligands [15]. Electronic spectra (diffuse reflectance of the molarized solids) for both compounds show a broad band at 17000 cm^{-1} due to a d–d transition (with only small differences, i.e., higher intensity for **2** than for **1**); in the case of **2** an additional broad and strong ligand-to-metal charge transfer band appears in the region $32000\text{--}23000 \text{ cm}^{-1}$, which we attribute to the polymeric nature of **2**, where high antiferromagnetic interactions are present (see below) [21]. The IR spectrum of **2a**, obtained by heating **1**, is virtually the same as for **2**, suggesting a change of pyrimidine coordination mode, from *N*-monodentate to *N,N'*-exobidentate and concomitant deseparation of the bands at 1265 and 720 cm^{-1} attributed to ammonia ligands. Moreover, also the electronic spectra of dehydrated **2** and **2a** are very similar. The characteristic charge transfer band in the re-

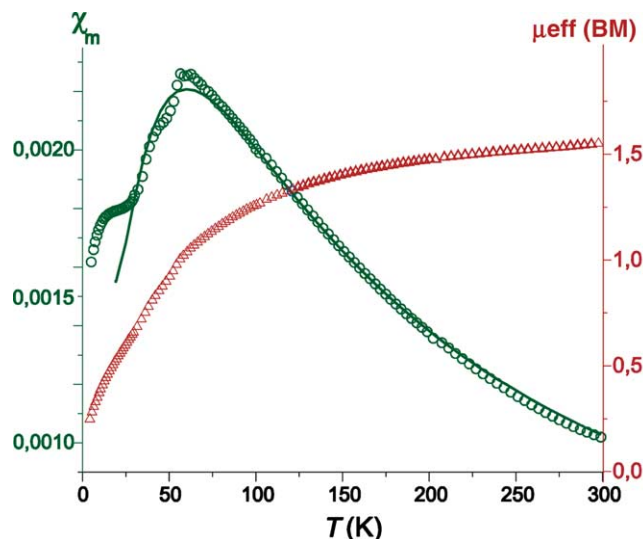


Fig. 5. Temperature dependence of χ (○) and μ_{eff} (△) for **2**. The best fit of χ data using Eq. (1) is shown as a solid line.

gion $32000\text{--}23000 \text{ cm}^{-1}$ is present in both materials, in agreement with their polymeric nature. The d–d transition band in **2a**, however, is shifted to lower energies, suggesting a further change in the copper environment, due to enforced dehydration, eventually leading to a distorted tetrahedral CuN_4 chromophore.

The magnetic properties of **2** also agree with its polymeric nature. Indeed, the temperature dependence of the magnetic susceptibility of **2** (see Fig. 5) shows a maximum about 60 K , characteristic of a strong antiferromagnetic exchange between the copper centers. This is also shown by the steady decrease of the μ_{eff} from 1.56 (300 K) to 0.25 BM (2 K). In the $40\text{--}300 \text{ K}$ temperature range, the magnetic behaviour of **2** can be conveniently described by Eq. (1) that is adequate for description of high temperature dependence of magnetic susceptibility on a 2D Heisenberg quadratic-layer antiferromagnet,² where the spin Hamiltonian is defined as $H = \sum J_i \cdot S_i \cdot S_j$ [23], $\theta = kT/JS(S+1)$, g is the Landé g factor, μ_B the Bohr magneton and N the number of spins in the lattice. The C_n coefficients have been taken accordingly.³

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{J\left(3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_n}{\theta^{n-1}}\right)}, \quad (1)$$

The best fit parameters are $g = 2.014(3)$ and $J = -44.0(1) \text{ cm}^{-1}$ for the magnetic data on the $20\text{--}300 \text{ K}$ range. The agreement factor R defined as $\sum(\chi_{\text{Mcal}} - \chi_{\text{Mobs}})^2 / \sum(\chi_{\text{Mobs}})^2$ is then equal to 2×10^{-9} . This

² Although we are aware of the 3D structure of **2** we think this model to be adequate for describing its magnetic behavior since it takes into account the proper connectivity between the paramagnetic metal centres.

³ For $S = 1/2$, C_n coefficients take the values: $C_1 = 4$; $C_2 = 2.667$; $C_3 = 1.185$; $C_4 = 0.149$; $C_5 = -0.191$; $C_6 = 0.001$.

result agrees with that previously found for the copper/2-hydroxyprimidine polynuclear systems which show analogous magnetic properties [22], confirming that the magnetic interaction can be efficiently transmitted through the pyrimidine bridges. Noteworthy, applying Eq. (1) to magnetic data of $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ [16] gives a slightly lower $J = -36.2(2) \text{ cm}^{-1}$ exchange value which may be attributed to slightly different electronic nature of the bridge.

3.3. Host–guest properties of **2**

We have studied the gas sorption properties of **2**. It has been possible to follow the dehydration–hydration process by diffraction directly on powdered samples as well as on single crystals. The latter, when heated in the 50–140 °C range, maintain their characteristic shape and luster, but shrink to progressively smaller cubic unit cells (down to 15.18 Å), due to water removal. In these conditions, an evacuated $[\text{Cu}(\text{4-pymo})_2]_\infty$ framework is obtained, which, differently from what is observed for $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ [16], does not significantly differ from its hydrated congener **2**. A similar observation is also made when the crystals are immersed in dry MeOH which may be accounted for by the removal of the clathrated water molecules. After heating powders of **2** at 140 °C for a few minutes (in air), the colour of the samples shifted from deep to light blue; this obviously means that the Cu(II) chromophore slightly changed, possibly by removal of loose ‘axial’, $\text{Cu} \cdots \text{O}$ interactions. On this heated sample, X-ray powder diffraction data were collected at 20 min intervals at 27 °C and 60% relative humidity. The evolution of the cubic lattice parameter from 15.50 to ca. 15.85 Å is depicted in Fig. 6, showing that the asymptotic value is obtained after ca. 7 h. This behaviour is completely reversible and may explain the high thermal factors experienced by these samples, which we attribute to inhomogeneous distribution of water molecules in the pores, with consequent strain of an ‘average’ unit cell. During the dehydration and rehydration process, the XRPD peaks of $\text{Cu}(\text{4-pymo})_2$ maintain their original FWHMs, thus indicating that these processes do not destroy, or significantly modify, the sample crystallinity. In addition, we have

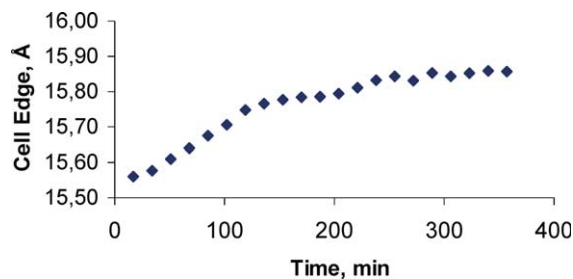


Fig. 6. Time evolution of the cubic lattice parameter a_0 of **2**, upon rehydration at RT.

found that powder data scans performed on different samples and conditions (within 1 month), showed extreme variability of the lattice parameter, with the upper and lower limits found to lie near 15.96 and 15.20 Å and cell volumes (4065 versus 3511 Å³) ca. 4% larger (or 10% smaller) than in the single crystal described above. Thus, as demonstrated by our thermal treatment studies, the correct formulation of this class of compounds, *behaving as reversible water sponges*, is $[\text{Cu}(\text{4-pymo})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with n ranging from 0 (evacuated samples) to, possibly, 3 or 4, $n = 3$ being an intermediate formulation of an *average* sample stable at, or near, RT. Summarising, both $[\text{Cu}(\text{4-pymo})_2]_\infty$ and $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ frameworks show very high, and comparable, water affinity.

At variance, our results of N₂ sorption experiments, shown in Fig. 7, are surprisingly different for the two porous frameworks, even though that they share similar structural features.

These experiments show a isotherm type I in both cases but N₂ uptake in **2** is depleted to 1/5, if compared to the previously reported $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ material. We attribute this change to the *differently shaped* pores in **2** and $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$. Indeed, in $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$, six oxygen atoms point to the inner side of the $[\text{Cu}_6(\text{2-pymo})_6]$ cavity, while ‘hydrophobic’ tetrahedral voids contain no oxygen atoms. In **2**, (randomly distributed) exocyclic O(4) atoms point into such tetrahedral cavities, which are now shrunk by their presence and

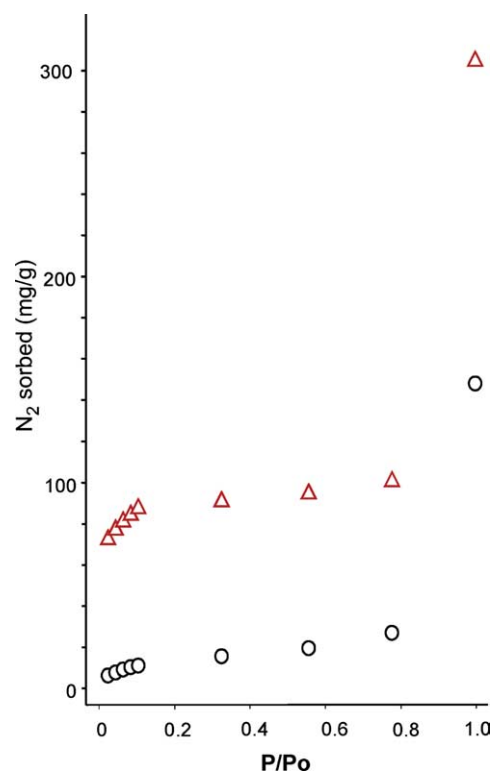


Fig. 7. N₂ sorption isotherm for $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ (Δ) [16] and **2** (○) at 77 K.

changed into hydrophilic holes. That acid–base effects are a prevailing factor is clearly demonstrated by the depleted affinity of **2** for inorganic salts inclusion. Indeed, we have not observed salt sorption even in lower polarity solvents such as methanol thus less competing than water. Summarising, the $[\text{Cu}(\text{2-pymo})_2]_\infty$ salt sorption properties are not present in **2** which may be related to the irregularly shaped pores found in **2**.

4. Conclusions

The formation of the $[\text{Cu}(\text{4-pymo})_2]_\infty$ framework is a rare example of a direct synthesis of a 3D coordination material, which can easily occlude water molecules or small ionic systems. The self-assembly process leading to a sodalite-type framework is independent on the position of the substituent oxygen in the pyrimidine ring, the most preferred coordination geometry for such heterocycles being the N,N' -exobidentate mode. However, the actual location of the exocyclic oxygen atom dramatically changes the rich host–guest chemistry of these porous frameworks, through steric, as well as electronic, modifications of the inner surfaces of the active sorption sites. The complex structural analysis of **2**, though incomplete, has taken undoubted advantages from the coupling of different conventional diffraction experiments (on single crystals and powders), on as-prepared, cooled or heated samples. Such combination of experimental techniques is thought to greatly enhance the comprehension of troublesome specimens, whose relevant crystallochemical features need prolonged efforts in order to be understood. Accordingly, powder diffraction has recently become an unavoidable tool in the material chemist's hands when facing unexpected problems (twinning, metastability, phase-transformation, etc.) even for 'conventional', but often untractable, covalent-molecular or polymeric-species [24].

5. Supplementary material

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre supplementary publication No. CCDC-182155 and 182156. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Acknowledgements

The Ministerio de Ciencia y Tecnología (Project BQU2001-2955-CO2-01) have supported this research.

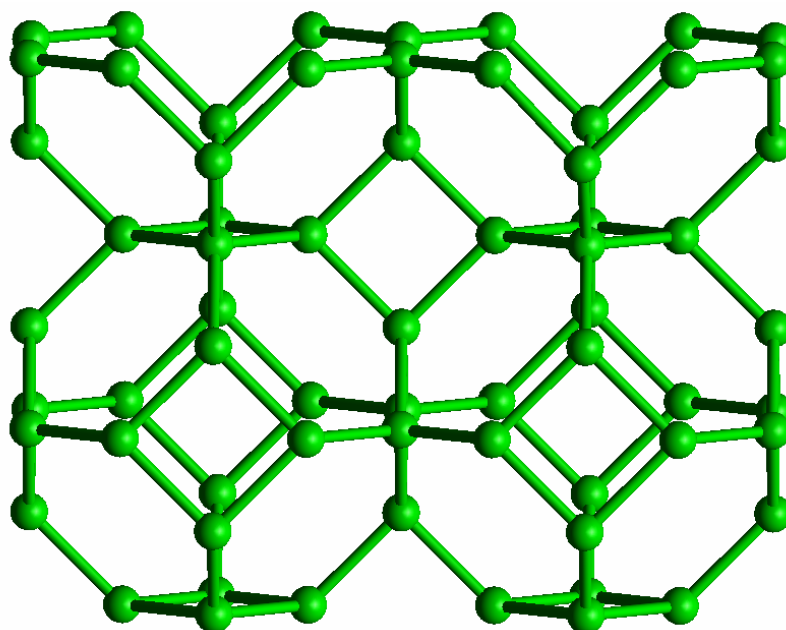
EB thanks the Ministerio de Educación for a fellowship. The authors are also thankful to Prof. R. Faure (Université Claude Bernard Lyon I) for measuring one of the crystallographic datasets for **2**.

References

- [1] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B.L. Chen, T.M. Reineke, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 319.
- [2] M. Fujita, Y.I. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1152.
- [3] J.S. Seo, D. Whang, H. Lee, S.I. Jun, J. Oh, Y.J. Jeon, K. Kim, *Nature* 404 (2000) 982.
- [4] M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 376.
- [5] C. Inman, J.M. Knaust, S.W. Keller, *Chem. Commun.* (2002) 156.
- [6] N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G.A. Ardizzoia, G. La Monica, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 7668.
- [7] J.A.R. Navarro, B. Lippert, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 219.
- [8] T. Ezuhara, K. Endo, K. Matsuda, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 3279.
- [9] F. Lloret, G. De Munno, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz, A. Caneschi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 135.
- [10] S.W. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997) 247.
- [11] (a) J.A.R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2301;
(b) J.A.R. Navarro, J.M. Salas, *Chem. Commun.* (2000) 235.
- [12] J.A.R. Navarro, E. Freisinger, B. Lippert, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1059.
- [13] M. Quirós, *Acta Crystallogr. C* 50 (1994) 1236.
- [14] N. Masciocchi, G.A. Ardizzoia, G. La Monica, A. Maspero, A. Sironi, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 3366.
- [15] N. Masciocchi, G.A. Ardizzoia, G. La Monica, A. Maspero, A. Sironi, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 2507.
- [16] L.C. Tabares, J.A.R. Navarro, J.M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 383.
- [17] (a) S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1739;
(b) R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002) 133.
- [18] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] N. Masciocchi, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 5897.
- [20] (a) N. Masciocchi, G.A. Ardizzoia, G. La Monica, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 449;
(b) G.A. Ardizzoia, S. Cenini, G. La Monica, N. Masciocchi, M. Moret, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 1458, and references therein.
- [21] (a) J.A.R. Navarro, M.A. Romero, J.M. Salas, M. Quirós, E.R.T. Tiekink, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4988;
(b) F. Tuzek, E. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 6916.
- [22] L.C. Tabares, J.A.R. Navarro, J.M. Salas, M. Willermann, *Inorg. Chim. Acta* 318 (2001) 166, and references therein.
- [23] (a) M.E. Lines, *J. Phys. Chem. Solids* 31 (1970) 101;
(b) G.S. Rushbrooke, P.J. Wood, *Mol. Phys.* 1 (1958) 257.
- [24] (a) N. Masciocchi, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 4643;
(b) K.D.M. Harris, M. Tremayne, B.M. Kariuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* 40 (2001) 1626.

ANEXO VI

Mineralomimetic Sodalite- and Muscovite-Type Coordination Frameworks. Dynamic Crystal-to-Crystal Interconversion Processes Sensitive to Ion Pair Recognition.



J. Am. Chem. **2004**, 126, 3014-3015.

Mineralomimetic Sodalite- and Muscovite-Type Coordination Frameworks. Dynamic Crystal-to-Crystal Interconversion Processes Sensitive to Ion Pair Recognition

Elisa Barea,[†] Jorge A. R. Navarro,^{*,†} Juan M. Salas,^{*,†} Norberto Masciocchi,^{*,‡} Simona Galli,[‡] and Angelo Sironi[§]

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Avenida Fuentenueva S/N, E-18071 Granada, Spain, Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche, Università degli Studi dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italy, and Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università di Milano, and ISTM-CNR, via G. Venezian 21, I-20133 Milano, Italy

Received November 7, 2003; E-mail: jam@ugr.es; jsalas@ugr.es; norberto.masciocchi@uninsubria.it

Since the mid 1990s, a great interest is being directed to the design of extended open metal–organic frameworks (MOFs), which mimic the properties of conventional porous solids¹ and, at the same time, overcome their limitations.² Thus, in contrast to aluminosilicates, MOFs can be designed at will³ to control their shape,⁴ functionalization, flexibility,⁵ and, additionally, chirality.⁶

In this regard, we are making use of simple diazaaromatic anions to construct extended coordination frameworks with rich structural, thermal, magnetic, and sorptive properties.⁷ For instance, we have recently reported a group of neutral and flexible 3D sodalite-type MOFs of formula $[\text{CuL}_2]_n$, with $L = 2$ -pyrimidinolate (2-pymo)^{8a} or 4-pyrimidinolate (4-pymo).^{8b} The overall structural features are nearly independent of the position of the oxygen atom on the pyrimidine ring, but the shape, size, hydrophilicity, and ion pair affinity of the cavities are highly affected.

While cation and anion recognition processes are clearly understood, more attention is now devoted to ion pair recognition.⁹ With this aim, we report hereafter a detailed study of the affinity of the $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**1**) MOF for ion pairs.

The results show that heterogeneous solid–liquid sorption processes are responsible for an unexpected wide variety of guest-induced crystal-to-crystal phase transitions taking place in the MOF host, which are highly dependent on liquid-phase polarity and nature of the guests. Thus, we have found that the sorption selectivity of **1** for ion pairs containing ammonium or alkali cations and “cubic” anions (ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^-) from aqueous solution^{8a} is extended to a wider range of ion pairs containing D_{3h} NO_3^- anions when the solvent polarity is slightly reduced (MeOH/H₂O or EtOH/H₂O mixtures). Additionally, the novel sorption processes were found to induce profound structural changes in the original $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**1**) MOF (Figure 1).

An ab initio X-ray powder diffraction (XRPD) study on the hydrated $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ rhombohedral material (**1_R**) reveals its distorted 3D sodalite-type framework¹⁰ (Figure 1). This 3D framework is not rigid but, upon exposure to an aqueous methanol solution of MNO_3 ($M = \text{NH}_4, \text{Li}$), a transition to a cubic phase, $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MNO}_3)_{n/3}$ (**MNO₃@1_C**), is observed.¹¹ Single-crystal X-ray studies performed on the **MNO₃@1_C** systems with $M = \text{NH}_4$ and Li ¹² show that they contain an undistorted sodalite $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ MOF (**1_C**) with water molecules and LiNO_3 or $\text{NH}_4\text{-NO}_3$ ionic pairs included in the hexagonal channels (Figure 2a). A related structural change from the rhombohedral phase (**1_R**) to the cubic one (**1_C**) also takes place upon dehydration by heating over 60–70 °C (Figure 3; $\Delta V_m = -35 \text{ \AA}^3$). Both processes are fully

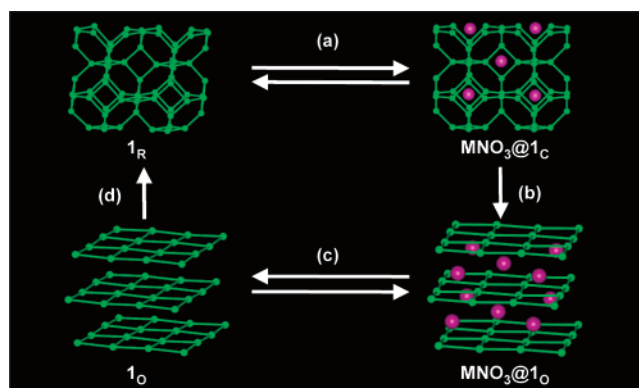


Figure 1. Guest-induced transformations in the $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ (**1_R**) framework: (a) incorporation of $n/3$ MNO_3 ; (b) additional incorporation of $n/6$ MNO_3 ; (c) removal of $n/2$ MNO_3 ; (d) water addition. For M 's, see text. Green and purple balls and sticks denote Cu, MNO_3 and 2-pymo- N,N' -bridges, respectively. Coordinates from the structures of **1_R**, **LiNO₃@1_C**, and **RbNO₃@1_C**.

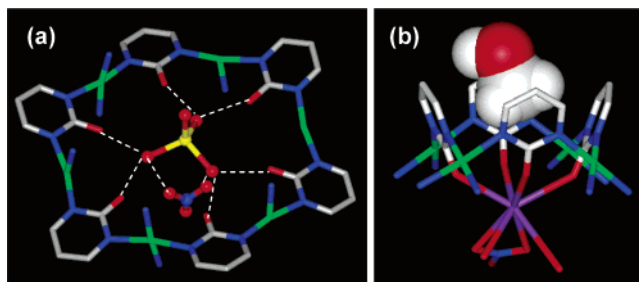


Figure 2. (a) Supramolecular recognition of $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{NO}_3$ in the hexagonal windows of the sodalite β -cages in **LiNO₃@1_C**. (b) The metallacalix[4]arene motif in **RbNO₃@1_C**: the lower rim recognizes $\text{RbNO}_3(\text{H}_2\text{O})$, the cone cavity MeOH. Li (yellow), Rb (purple), Cu (green), O (red), N (blue), C (gray), and H (white).

reversible; i.e., rehydration of **1_C** or MNO_3 removal from **MNO₃@1_C** by exposition to water restores **1_R**.

The reversible process from **1_R** to **1_C** does not imply any bond-breaking in the MOF but only a slight rearrangement of the sodalite β -cages.¹³ Upon incorporation of $n/3$ MNO_3 ion pairs or loss of the water molecules hosted in the lattice cavities, (i) the three crystallographically independent 2-pymo ligands (two of which lie on mirror planes) in $R\bar{3}m$, slightly shift and become fully equivalent in $Pn\bar{3}m$, and (ii) the hexagonal windows ($\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ in the 5.34–5.65 Å range) become regular (with $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 5.54 Å for **MNO₃@1_C** and $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 5.34 Å for the evacuated **1_C**).

Much more pronounced structural changes take place upon exposure of **1_R** to aqueous methanol solutions of nitrate salts of

[†] Universidad de Granada.

[‡] Università degli Studi dell'Insubria.

[§] Università di Milano and ISTM-CNR.

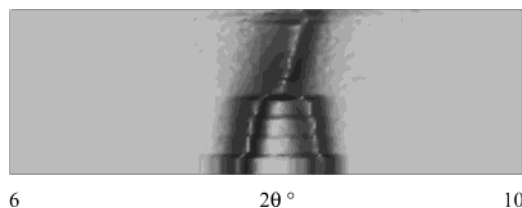


Figure 3. Variable-temperature XRPD traces in the 6–10° 2θ range, showing the progressive merging of the 110 and 012 peaks of **1_R** into the 110 reflection of **1_C** ($a_0 = 15.07$ Å). Vertical scale, T in the 25–100 °C range (bottom to top, 10 scans per 10 °C interval). At each T , equilibrium is fully reached. Coalescence occurs at 60 °C.

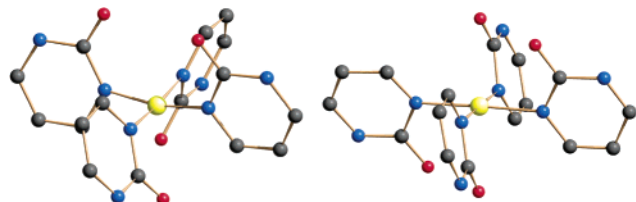


Figure 4. D_{2d} (left) and C_{2h} (right) conformations for the $\text{Cu}(2\text{-pymo})_4$ moieties in **1_C** and **1_O**, respectively.

larger cations (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ti^+); the XRPD studies clearly show that the kinetically controlled crystal-to-crystal inclusion process of the 3D framework **1_R** to $\text{MnO}_3@1\text{C}$ is, indeed, followed by further incorporation of $n/6$ MnO_3 ion pairs, leading to a novel series of isomorphous *orthorhombic* layered materials of type $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{MnO}_3)_{n/2}$ ($\text{MnO}_3@1\text{O}$) (Figure 1).

A conventional X-ray study performed on $\text{RbNO}_3@1\text{O}$ ¹⁴ shows that it consists of square grid $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ 2D layers (Figure 1), with the Rb^+ ions coordinated to the pyrimidine exocyclic oxygen atoms of the metallacalix[4]arene structural motives (Figure 2b). This feature closely resembles that of a gadolinium-capped complex previously reported by us.¹⁵

In contrast to the **1_R**-to-**1_C** *displacive* structural phase transition, the process from **1_C** to the *layered* **1_O** phase implies a complex, *reconstructive* framework reorganization. This solvent-mediated transformation is driven by the templating action of the alkali cations, as found for the formation of discrete metallamacrocycles,¹⁶ and implies (i) a concerted bond-breaking process of the planar sodalite hexagonal windows to square grids and (ii) a reorientation of the pyrimidine ligands from the original D_{2d} conformation of the $\text{Cu}(2\text{-pymo})_4$ motives in the **1_C** phase to a C_{2h} one in **1_O** (Figure 4). These structural changes result in the formation of metallacalix[4]arene motives in cone conformation, with the heterometals coordinated to the exocyclic pyrimidine oxygens (Figure 2b). Despite the profound guest-promoted structural changes in the host MOF, the N,N' -bridging mode of the 2-pymo ligand is maintained.

Despite these large guest-induced structural changes, the original **1_R** phase can be restored. For instance, refluxing $\text{KNO}_3@1\text{O}$ or $\text{RbNO}_3@1\text{O}$ in MeOH for 6 days with 18-crown-6-ether removes the MnO_3 guests, giving an *empty layered* $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ species (**1_O**) which can be readily converted to the original **1_R** phase by exposing it to water for a few hours (Figure 1). The reverse structural reorganization from the 2D **1_O** to the 3D **1_R** MOF implies a swelling of the molar volume of 25 Å³ due to incorporation of water molecules in the β -cage voids and sodalite channels.

The results presented here show the marked effect of solvent polarity for inducing the pertinent recognition process or structural phase transition. Thus, while metal salts of “cubic” singly charged anions are readily recognized by **1_R**⁸ from water solutions, the related nitrate salts recognition processes take place only in less competitive solvents, such as aqueous MeOH and EtOH, which

strengthen the H-bonding acceptor and coordination possibilities of nitrate and pyrimidine oxygens.

The mineralomimetic nature of these systems needs to be highlighted: in addition to the distorted **1_R** and undistorted **1_C** sodalite frameworks, **1_O** can be related to phyllosilicates such as talc (which possesses uncharged layers capable of sorbing neutral “lipophilic” substances) and muscovite (which intercalates metal ions between the negatively charged aluminosilicate layers¹⁷).

We have further studied the mineralomimetic behavior of **1_R** by introducing metal salts of different stoichiometry (Ba^{2+} and La^{3+} nitrates), confirming the tendency of large cations to afford **1_O**-like phases more or less swollen, with a axes (perpendicular to the **1_O** layers) of 18.40 (Na^+), 18.48 (K^+), 18.63 (hydrated **1_O**), 18.64 (Rb^+), 18.80 (La^{3+}), 18.88 (Ti^+), and 19.20 Å (Ba^{2+}). Work is in progress to obtain new extended systems containing other transition metals.

Acknowledgment. Spanish MCYT (BQU2001-2955-CO2-01, HI2003-0081), MECED (E.B. FPU grant), FPC-Como and Unin-subria (Progetto Sistemi Poliazotati) are acknowledged for funding; A. Kern and A. Coelho (Bruker AXS) are thanked for providing TOPAS (β -version).

Supporting Information Available: Preparation methods and analytical data of the clathrates; packing diagrams of **1_R**, $\text{NH}_4\text{NO}_3@1\text{C}$, $\text{LiNO}_3@1\text{C}$ and $\text{RbNO}_3@1\text{O}$. X-ray crystallographic data, in CIF format, are also provided. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- (2) See, e.g.: (a) Yaghi, O. M.; O’Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J. *Nature* **2003**, *423*, 705. (b) Janiak, C. *Dalton Trans.* **2003**, 2781. (c) James, S. L. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276.
- (3) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keefe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2002**, *295*, 469.
- (4) Keller, S. W.; Lopez, S. J. *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6306.
- (5) Kitaura, R.; Seki, K.; Akiyama, G.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 428.
- (6) (a) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982. (b) Lee, S. J.; Lin, W. J. *Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554.
- (7) Masciocchi, N.; Ardizzoia, G. A.; La Monica, G.; Maspero, A.; Sironi, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2507. Masciocchi, N.; Bruni, S.; Cariati, E.; Cariati, F.; Galli, S.; Sironi, A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5897. Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A.; Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Tabares, L. C. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2153.
- (8) (a) Tabares, L. C.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383. (b) Barea, E.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Sironi, A. *Polyhedron* **2003**, *22*, 3051.
- (9) (a) Piotrowski, H.; Severin, K.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4997. (b) Bartoli, S.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8307.
- (10) Crystal data for **1_R**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{CuN}_4\text{O}_3$: FW 271.72 g mol⁻¹, trigonal, $R-3m$, $a = 23.040(2)$ Å, $c = 25.140(2)$ Å, $V = 11.558(2)$ Å³, $Z = 3$, $\rho = 1.405$ g cm⁻³, R_w , R_p , and $R_{\text{Bragg}} = 0.057$, 0.043, and 0.022 for 3150 data collected in the 7–70° 2θ range. CCDC no. 223570.
- (11) Apart from the evacuated **1_C** species, all species host, in their MOF channels, a number of water molecules.
- (12) Crystal data for $\text{NH}_4\text{NO}_3@1\text{C}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_3\text{N}_{14}\text{O}_{12}$: FW 895.22 g mol⁻¹, cubic, $Pn-3m$, $a = 15.6702(5)$ Å, $V = 3847.9(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.545$ g cm⁻³, $R = 0.081$. Crystal data for $\text{LiNO}_3@1\text{C}$, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cu}_3\text{LiN}_{13}\text{O}_{14}$: FW 920.15 g mol⁻¹, cubic, $Pn-3m$, $a = 15.6475(5)$ Å, $V = 3831.2(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.595$ g cm⁻³, R , 0.063. CCDC nos. 223568 and 223567.
- (13) The **1_R** and **1_C** lattices are related by the $a_R = -b_C - c_C$, $b_R = a_C + c_C$, and $c_R = -a_C - b_C + c_C$ transformations; ideally, for a cubic lattice in rhombohedral description, $c_R/a_R = \sqrt{3}/\sqrt{2} = 1.224$; in the present case, $c_R/a_R = 1.091$.
- (14) Crystal data for $\text{RbNO}_3@1\text{O}$, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{RbN}_9\text{O}_9$: FW 704.97 g mol⁻¹, orthorhombic, $Pna2_1$, $a = 18.783(2)$ Å, $b = 11.020(1)$ Å, $c = 11.450(1)$ Å, $V = 2370.0(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 2.026$ g cm⁻³, $R = 0.063$. CCDC no. 223569.
- (15) Navarro, J. A. R.; Salas, J. M. *Chem. Commun.* **2000**, 235.
- (16) (a) Pecoraro, V. L.; Stemmler, A. L.; Gibney, B. R.; Bodwin, J. J.; Wang, H.; Kampf, J. W.; Barwinski, A. *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 83. (b) Saalfrank, R. W.; Ullmer, E.; Demleitner, D.; Bernt, I. *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *96*, 149.
- (17) Putnis, A. *Introduction to Mineral Sciences*; Cambridge University Press: Cambridge, 1992.

JA039472E

Dr. Jorge A. R. Navarro
Departamento de Química Inorgánica,
Facultad de Ciencias, Universidad de Granada
Av. Fuentenueva S/N, 18071 Granada, SPAIN
Tel. +34-958240442
Fax: +34-958248526
E-mail: jarn@ugr.es

Mineralomimetic Sodalite and Muscovite Type Coordination Frameworks. Dynamic Crystal to Crystal Interconversion Processes Sensitive to Ion Pair Recognition

Elisa Barea,^a Jorge A. R. Navarro,^{a,*} Juan M. Salas,^{a,*} Norberto Masciocchi,^{b,*} Simona Galli^b and Angelo Sironi^c

a) Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva S/N, E-18071 Granada, Spain; b) Dipartimento di Scienze Chimiche, Fisiche e Matematiche, Università degli Studi dell'Insubria, via Valleggio 11, I-22100 Como, Italy; c) Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica, Università di Milano, and ISTM-CNR, via G. Venezian 21, I-20133 Milano, Italy.

Experimental Section

Materials. 2-Hydroxypyrimidine-HCl was purchased from Aldrich. [Cu(2-pymo)₂]_nH₂O (**1_R**) was prepared as previously reported.¹

Note: *Apart from the evacuated **1_C**, all species host, in their MOF channels, a number of water molecules.*

Preparation of [Cu(2-pymo)₂](M(NO₃)_m)_{1/3} (M(NO₃)_m@1_C), (M = NH₄⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, La³⁺). Microcrystalline purple M(NO₃)_m@1_C clathrates were obtained by suspending 1_R in 0.05 M water:methanol (1:4) solutions of the corresponding nitrate salts at room temperature. When M = NH₄⁺, Li⁺ the thermodynamic equilibrium for the solid-liquid sorption process is reached after 1 week, giving the corresponding [Cu(2-pymo)₂](MNO₃)_{1/3} clathrates. However, it should be noted that for M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, La³⁺ the cubic M(NO₃)_m@1_C systems are intermediate phases prior to the formation of the thermodynamically stable orthorhombic M(NO₃)_m@1_O ones (see below). The intermediate M(NO₃)_m@1_C phases can be isolated after optimal sorption periods ranging from 6 hours for M = La³⁺, 48 hours for M = Na⁺ to 72 hours for M = K⁺, Rb⁺, Tl⁺. These systems have been characterised by EA, IR and XRPD methods confirming their M(NO₃)_m@1_C nature.

Crystals of NH₄NO₃@1_C and LiNO₃@1_C were grown from an ammonia:water:methanol (2:11:7) solution (25 mL) containing Cu(NO₃)₂·3H₂O (2 mmol), 2-hydroxypyrimidine·HCl (4 mmol) and MNO₃ (1 mmol). Dark purple crystals of NH₄NO₃@1_C and LiNO₃@1_C were isolated within one day.

Elemental analyses:

NH₄NO₃@1_C. Yield 85 %. C₈H_{7.33}CuN_{4.67}O₃·1.5(H₂O): C, 33.20; H, 2.90; N, 22.59. Found: C, 33.5; H, 3.1; N, 22.3. UV-vis (nm): 295 vs, 330 vs, sh, 535 s.

LiNO₃@1_C. Yield 87 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuLi_{0.33}N_{4.33}O₃·1.67(H₂O): C, 31.37; H, 3.05; N, 19.85. Found: C, 31.4; H, 3.1; N, 19.9. UV-vis (nm): 290 vs, 340 vs, 540 s

¹ Tabares, L. C.; Navarro, J. A. R.; Salas, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383.

NaNO₃@1_C. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuNa_{0.33}N_{4.33}O₃·2(H₂O): C, 30.21; H, 3.17; N, 19.08.

Found: C, 30.1; H, 2.9; N, 19.1.

KNO₃@1_C. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuK_{0.25}N_{4.25}O_{2.75}·1.5(H₂O): C, 31.40; H, 2.96; N,

19.45. Found: C, 31.6; H, 3.1; N, 19.2.

RbNO₃@1_C. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuRb_{0.25}N_{4.25}O_{2.75}·1.5(H₂O): C, 30.25; H, 2.86; N,

18.74. Found: C, 30.5; H, 2.9; N, 18.8.

TlNO₃@1_C. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuTl_{0.29}N_{4.29}O_{2.86}·1.43(H₂O): C, 27.02; H, 2.51; N,

16.88. Found: C, 27.2; H, 2.6; N, 16.8.

La(NO₃)₃@1_C. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuLa_{0.25}N_{4.75}O_{4.25}·1.13(H₂O): C, 27.05; H, 2.34; N,

18.73. Found: C, 27.1; H, 2.3; N, 18.3.

Preparation of [Cu(2-pymo)₂](M(NO₃)_m)_{1/2}(MeOH)_{1/2} (M(NO₃)_m@1_O), M = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Tl⁺, Ba²⁺, La³⁺). These brown microcrystalline solids were obtained by stirring a suspension of **1_R** (150 mg) in a 0.05 M solution of the corresponding nitrate salt in 25 mL of water:methanol (1:4) mixture. The thermodynamic equilibrium is reached at different periods of time ranging from 24 h for M = La³⁺ to 7 days for M = Tl⁺ and K⁺. To ensure that the thermodynamic equilibrium was achieved, we have exposed all the samples to the salt solution during 1 week at room temperature. In the case of M = Ba²⁺ it should be noted that no previous formation of a cubic phase of type (**Ba(NO₃)₂@1_C**) is observed.

Crystals of (**RbNO₃@1_O**) suitable for X-ray analysis were grown from an ammonia:water:methanol (2:11:7) solution (25 mL) containing Cu(NO₃)₂·3H₂O (2 mmol), 2-hydroxypyrimidine·HCl (4 mmol) and RbNO₃ (1 mmol). Brown crystals of **RbNO₃@1_O** were obtained after 3 days.

Elemental analyses:

NaNO₃@1₀: Yield 100 %. Anal. Calcd. for C₈H₆CuNa_{0.50}N_{4.50}O_{3.50}·1(CH₃OH)·1(H₂O): C, 31.78; H, 2.82; N, 19.62. Found: C, 31.4; H, 2.5; N, 19.6.

KNO₃@1₀. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuK_{0.50}N_{4.50}O_{3.50}·0.5(CH₃OH)·0.5(H₂O): C, 31.00; H, 2.75; N, 19.14. Found: C, 31.2; H, 2.8; N, 19.5. UV-vis (nm): 295 vs, 330 vs, sh, 500 s, 640 s, sh.

RbNO₃@1₀. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuRb_{0.50}N_{4.50}O_{3.50}·1(CH₃OH)·1(H₂O): C, 28.97; H, 2.57; N, 17.88. Found: C, 29.0; H, 2.6; N, 18.0. UV-vis (nm): 290 vs, 335 vs, sh, 500 s, 640 s, sh.

TlNO₃@1₀. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuTl_{0.40}N_{4.40}O_{3.20}·0.4(CH₃OH)·0.4(H₂O): C, 26.53; H, 2.49; N, 16.21. Found: C, 26.1; H, 3.5; N, 16.5.

Ba(NO₃)₂@1₀. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuBa_{0.50}N_{4.50}O_{3.50}·0.5(CH₃OH)·0.5(H₂O): C, 26.98; H, 2.40; N, 16.65. Found: C, 26.5; H, 2.6; N, 16.4.

La(NO₃)₃@1₀. Yield 100 %. Anal. Calcd. For C₈H₆CuLa_{0.50}N_{5.50}O_{6.50}·0.25(CH₃OH)·0.25(H₂O): C, 23.16; H, 2.04; N, 17.48. Found: C, 23.1; H, 1.8; N, 17.2.

Preparation of orthorhombic [Cu(2-pymo)₂]_n (1₀). The microcrystalline empty orthorhombic phase can be obtained by refluxing 150 mg of **KNO₃@1₀** in 25 mL in MeOH in the presence of an excess of 18-crown-6-ether (150 mg) under Ar atmosphere during 6 days. The elemental analysis shows the presence of some CuO impurity which may be attributed to partial decomposition due to the prolonged heating of the sample. Yield 95 %. Anal. Calcd. for **1₀**, [Cu(C₄H₃N₂O)₂]_n·(CuO)_{0.2}·2.2H₂O: C, 31.07; H, 3.39; N, 18.12. Found: C, 31.0; H, 3.1; N, 17.8. UV-vis (nm): 290 vs, 535 s.

Characterisation and physical measurements. Elemental (C,H,N) analyses were obtained at a FISIONS-CARLO ERBA EA 1008 analyser; thermogravimetric analyses were performed on a Shimadzu-TGA-50H equipment in the presence of a dinitrogen atmosphere and electronic spectra on microcrystalline samples were carried out on a Varian Cary UV-vis-NIR spectrophotometer (all these instruments are in Centre of Scientific Instrumentation of the University of Granada). IR spectra were recorded on a ThermoNicolet IR 200 spectrometer by using KBr pellets.

X-ray Powder Diffraction Characterisation.

Analytical measurements. Powder X-ray diffractograms of $\mathbf{1_R}$, $\mathbf{MNO_3@1_C}$, $\mathbf{M(NO_3)_m@1_O}$ and $\mathbf{1_O}$ were performed on a Philips PW1000 using CuK_α radiation and $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Thermodiffractometry. XRPD data (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) were collected on a $\theta\theta$ Bruker AXS D8 diffractometer equipped with a zero-background Si(111) monocrystal sample holder located in a remotely-controlled heating stage assembled by Officine Elettrotecniche di Tenno, Italy. Nominal thermal stability: $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ab-initio XRPD structural analysis of $\mathbf{1_R}$. The powders were gently ground in an agate mortar, then cautiously deposited in the hollow of an aluminium holder 0.3 mm deep. Diffraction data (CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) were collected on a $\theta\theta$ Bruker AXS D8 diffractometer equipped with primary and secondary Soller slits (2.3°), divergence, antiscatter and receiving slits (0.5° , 0.5° and 0.2 mm, respectively), secondary beam curved graphite monochromator, Na(Tl)I scintillation detector and pulse height amplifier discrimination. The generator was operated at 40 kV and 40 mA. Nominal resolution

for the present set-up is $0.07^\circ 2\theta$ (FWHM of the α_1 component) as measured from the Si(111) peak at $28.44^\circ (2\theta)$. A long step-scan with $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ was performed in the $5 < 2\theta < 105^\circ$ range with $t = 30$ s. Indexing by TREOR90² [$M(18) = 13$, $F(18) = 31(0.013, 45)$];³ systematic absences indicated, among others, $R-3m$ as the probable space group, later confirmed by successful structure solution and refinement. Whole profile structure solution using simulated annealing⁴ was performed with TOPAS 2.0 suite of programs⁵. 2-pymo ligands were treated as rigid bodies, assigning them average literature bond distances and angles (C-C and C-N distances = 1.40 Å; C-O distance = 1.25 Å; C-H distances = 0.95 Å; ring bond angles = 120.0°). Convergence to a chemically significant model was supported by imposing soft restraints on the independent Cu-N bond distances (2.00 Å). The final refinements were performed by the Rietveld method using TOPAS, maintaining the rigid body and soft restraints described above (statistically significant standard deviations for fractional atomic coordinates are thus not available). Peak shapes were described by the fundamental parameters approach⁶. Experimental background was fit by a polynomial description. Systematic errors were modelled with a sample-displacement angular shift and a preferred orientation correction in the March-Dollase formulation (with [001] pole⁷); copper metal atoms were given a refinable, isotropic displacement parameter (B_M), while lighter atoms were assigned a common $B = B_M + 2.0 \text{ \AA}^2$ value. Scattering factors, corrected for real and imaginary anomalous dispersion terms, were taken from the internal library of TOPAS.

Crystal data for **1R** $\text{C}_8\text{H}_8\text{CuN}_4\text{O}_3$, fw 271.72 g mol⁻¹, trigonal, $R-3m$, $a = 23.040(2)$, $c = 25.140(2)$ Å, $V = 11.558(2)$ Å³, $Z = 36$; $\rho = 1.405$ g cm⁻³; R_{wp} , R_p and R_{Bragg} 0.057, 0.043 and 0.022, for 3150 data

² Werner, P. E.; Eriksson, L.; Westdahl, M. *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.

³ a) De Wolff, P. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108. b) Smith, G. S.; Snyder, R. L. *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60.

⁴ Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 899.

⁵ Bruker AXS **2000**: Topas V2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data.

⁶ Cheary, R. W.; Coelho, A. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, *25*, 109.

⁷ a) March, A. Z. *Kristallogr.*, **1932**, *81*, 285. b) Dollase, W. A. *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *19*, 267.

collected in the 7-70° 2θ range.

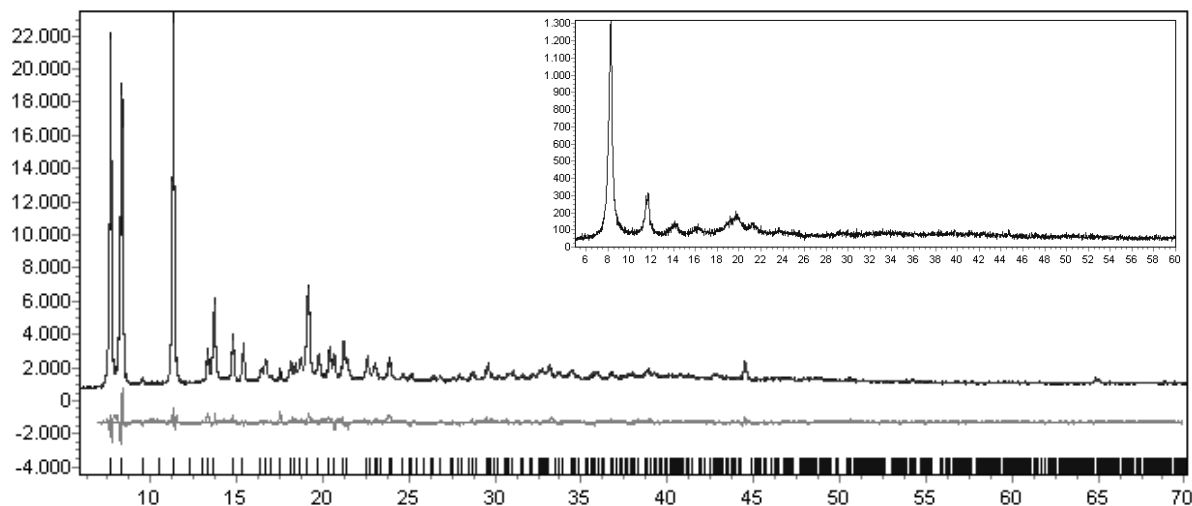


Figure S.1. Rietveld refinement plot for the XRPD analysis of pristine (hydrated) $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$, **1R**; the insert shows the XRPD trace of the evacuated **1C** cubic phase obtained upon gentle heating.

Single crystal X-ray Analysis. Single crystal X-ray intensity data for $\text{NH}_4\text{NO}_3@1\text{C}$, $\text{LiNO}_3@1\text{C}$ and $\text{RbNO}_3@1\text{O}$ were collected with a BRUKER SMART APEX ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, graphite monochromator) (Centre of Scientific Instrumentation of the University of Granada). In all cases, the whole sphere reciprocal space was covered by measurements of 360 frames. Preliminary orientation matrices and unit cell parameters were obtained from the peaks of the first 10 frames and were refined using the whole data set. Frames were integrated and corrected for Lorentz and polarization effects using DENZO.⁸ The scaling and the global refinement of crystal parameters were performed by SCALEPACK. Reflections that were partly measured on previous and following frames were used to mutually scale these frames. The crystals were corrected from absorption by multiscan method.

⁸ Otwinowsky, Z.; Minor, W. "Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode", *Methods in Enzymology* (Eds.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, **1996**, p.276.

Structure solution and refinements. The single crystal structures were solved by standard direct methods⁹ and refined by full-matrix least squares methods based on F^2 using the SHELXTL-PLUS¹⁰ and SHELXL-97 programs.¹¹ The atom scattering factors were taken as those given in the SHELXTL-PLUS program. Transmission factors were calculated using SHEXL-97. For **RbNO₃@1_O** all non-hydrogen atoms were refined anisotropically. In the case of **LiNO₃@1_C** and **NH₄NO₃@1_C** crystal structures, the [Cu(2-pymo)₂]_n frameworks are well defined while the [Li(H₂O)₄]NO₃ and NH₄NO₃·2H₂O guests appear disordered as a result of the high symmetry of the recognition sites. In the crystal structure of **LiNO₃@1_C**, the two nitrates and two [Li(H₂O)₄]⁺ groups included in the sodalite type β-cages are distributed in four equivalent positions. This results in a close contact between the O1N atom of the nitrate group and the water molecule O2w coordinated to the lithium atom. Therefore, the nitrate group has been treated as a rigid body and the Li-O2w distance was constrained. Likewise, in **NH₄NO₃@1_C**, the two nitrate groups are distributed in four equivalent positions while the water molecules and ammonium ions are found to be distributed respectively in 12 and 6 equivalent positions near a $-3m$ symmetry site.

Crystallographic data (excluding structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre supplementary publication no. CCDC-223567-223570. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

⁹ Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467-473.

¹⁰ Sheldrick, G. M. SHELXTL-PLUS (VMS). Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc. Madison WI, **1990**.

¹¹ Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for the refinement of Crystal structures, University of Göttingen (Germany), **1997**.

Table S.1. Crystallographic data of compounds $\text{NH}_4\text{NO}_3@1\text{C}$, $\text{LiNO}_3@1\text{C}$ and $\text{RbNO}_3@1\text{O}$.

Compound	$\text{NH}_4\text{NO}_3@1\text{C}$	$\text{LiNO}_3@1\text{C}$	$\text{RbNO}_3@1\text{O}$
Empirical formula	$\text{Cu}(\text{2-pymo})_2 \cdot (\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_{1/3}$	$\text{Cu}(\text{2-pymo})_2 \cdot (\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}_3)_{1/3}$	$\text{Cu}(\text{2-pymo})_2 \cdot (\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3)_{1/2}$
FW	292.4	300.7	352.5
Crystal system	Cubic	Cubic	Orthorhombic
Space group	Pn-3m	Pn-3m	Pna2 ₁
<i>a</i> [Å]	15.67(5)	15.65(5)	18.78(2)
<i>b</i> [Å]	15.67(5)	15.65(5)	11.02(1)
<i>c</i> [Å]	15.67(4)	15.65(5)	11.45(1)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	3847.9(2)	3831.2(2)	2370.0(2)
<i>Z</i> (Cu)	12	12	8
<i>V/Z</i>	320.67	319.25	296.25
Cu...Cu [Å ³]	5.54	5.53	5.47
ρ_{calcd} [Mg/m ⁻³]	1.55	1.60	2.03
μ (Mo-K α) [mm ⁻¹]	1.72	1.73	3.91
<i>T</i> (K)	298(2)	298(2)	298(2)
Crystal size [mm]	0.10×0.10×0.10	0.15×0.15×0.15	0.20×0.15×0.10
$2\theta_{\text{max}}$ [°]	58	57	56
Reflns. Collected	5314	23395	12542
Independent rflns.	865	925	4776
Reflns. Obs	256	738	3840
Parameters refined	58	57	343
R_1 ^[a]	0.081	0.063	0.063
WR_2 ^[b]	0.23	0.18	0.178
Goodness of fit	0.967	1.117	1.077
Residuals [eÅ ⁻³]	0.063/-0.005	1.133/-0.177	3.306/-1.881

$$^{\text{[a]}}R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad ^{\text{[b]}}wR_2 = \left[\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2} \right]^{1/2}.$$

Figure S.2. Packing diagram for (hydrated) **1_R**. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Cu (pale red), N (blue), C (black), water molecules (yellow).

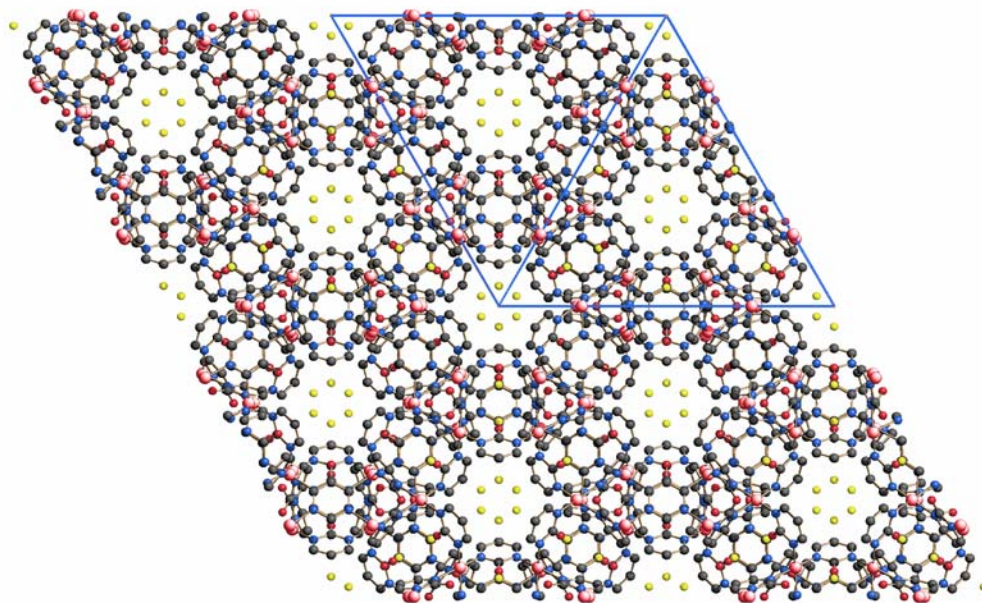


Figure S.3. View of the supramolecular recognition pattern of the $[\text{NH}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ ion pair in the crystal structure of **NH₄NO₃@1_C**. Cu (green), N (blue), O (red), C (grey).

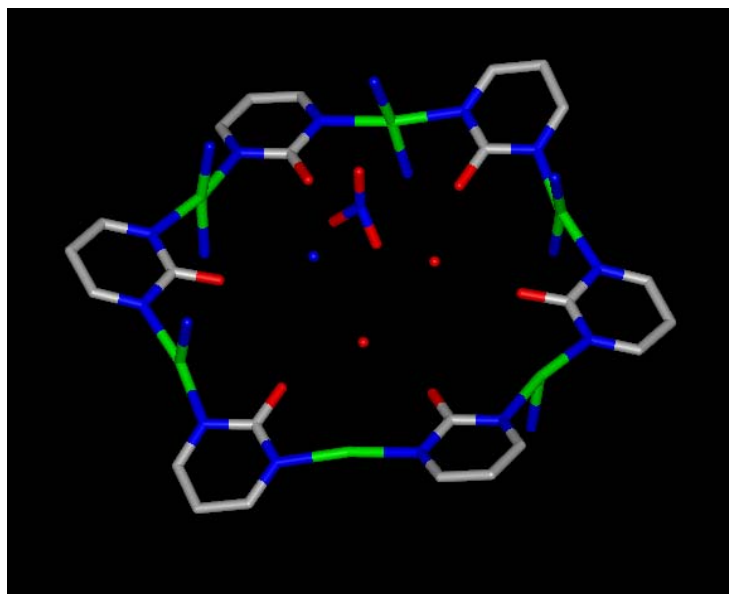


Figure S.4. View of the $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ framework in the crystal structures of isomorphous $\text{MNO}_3@1\text{C}$ systems. For sake of clarity, guest ions and molecules are omitted. Cu (green), N (blue), O (red), C (grey).

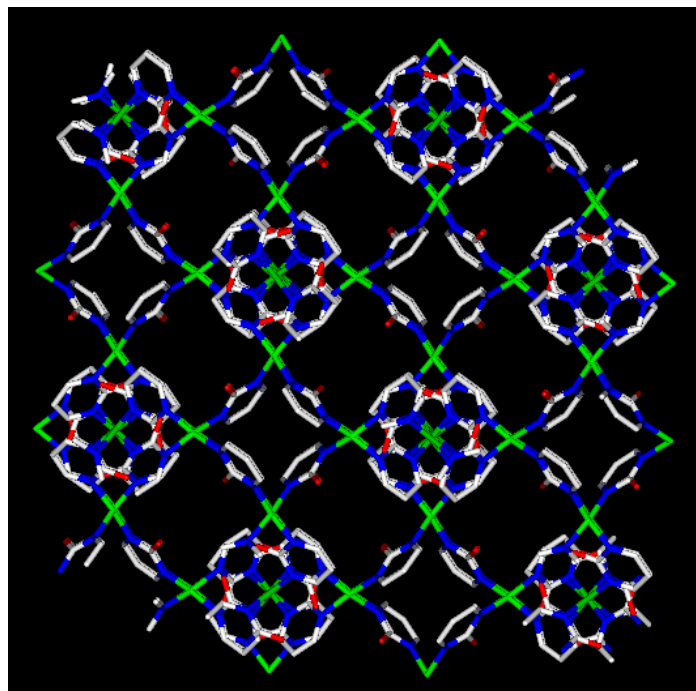


Figure S.5. Packing diagram of $\text{RbNO}_3@1\text{O}$. Cu (green), N (blue), O (red), C (grey), Rb (purple).

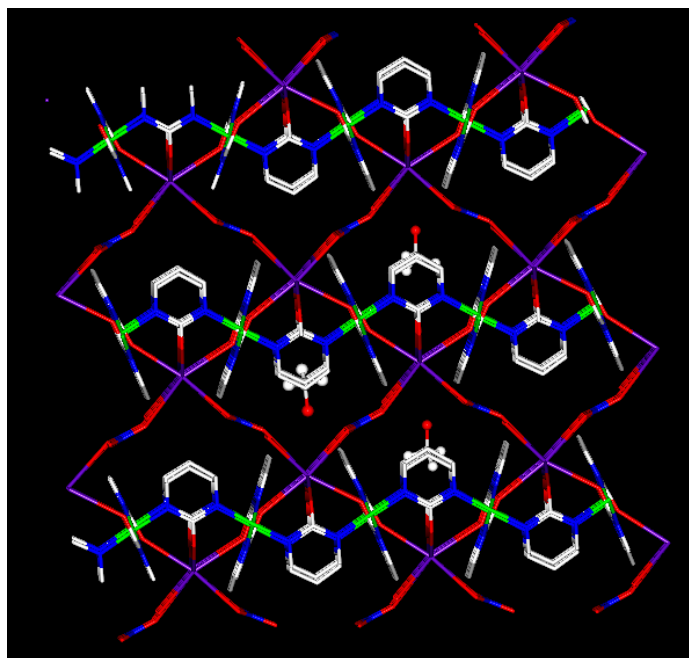


Figure S.6. Schematic interconversion processes sensitive to ion pair recognition taking place in the $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n$ framework upon exposition to KNO_3 . IR spectra (left) and XRPD (right) of the different steps in the sequential sorption process.

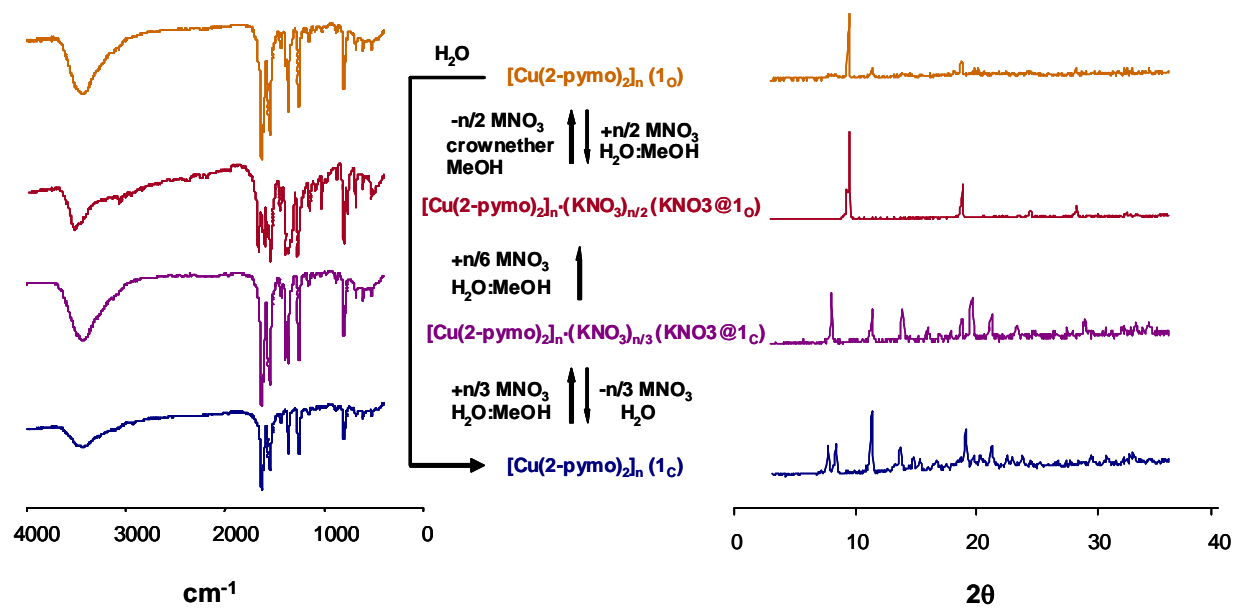


Figure S.7. XRPD diagrams of the layered $[\text{Cu}(2\text{-pymo})_2]_n \cdot (\text{M}(\text{NO}_3)_m)_{n/2}$ ($\text{M}(\text{NO}_3)_m@1_0$). The 200 reflection was used to estimate the effect of $\text{M}(\text{NO}_3)_m$ guest incorporation on the \mathbf{a} parameter.

