

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingeniería

Síntesis y Caracterización de Polímeros de Coordinación

Iléana Marie Esquerré Bourguignon

César Zambrano, Ph.D., Director de Tesis

Tesis de grado presentada como requisito para la obtención del título de
Licenciada en Química

Quito, mayo de 2015

Universidad San Francisco de Quito
Colegio de Ciencias e Ingeniería

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

Síntesis y Caracterización de Polímeros de Coordinación

Iléana Marie Esquerré Bourguignon

César Zambrano, Ph.D.

Director de Tesis

Decano de la Escuela de Ciencias

Miembro del Comité de Tesis

Alexis Hidrobo, Ph.D.

Miembro del Comité de Tesis

David Egas, Ph. D.

Miembro del Comité de Tesis

Ximena Córdova, Ph. D.

Decana de la Escuela de Ingeniería

Quito, mayo de 2015

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: Iléana Marie Esquerré Bourguignon
C. I.: 1713535035

Fecha: Quito, mayo de 2015

Dedicatoria

A mis padres, ya que no habría logrado nada sin ellos.
Son mi apoyo incondicional, y siempre daré lo mejor de mí,
así como ustedes siempre me han dado lo mejor.

Agradecimientos

Quiero agradecer primero que nada y sobre todo a mis padres Jean Louis y Sylvie, que constantemente han estado a mi lado apoyándome, y siempre me han mostrado el buen camino por recorrer, y que para todo tengo que esforzarme para dar siempre lo mejor de mí. Agradezco a mis hermanos Lucie y François por darme su apoyo moral, reconfortarme y darme buenos consejos. A mi mejor amiga Celia, que por 22 años ha sido muy importante en mi vida y mi amiga incondicional. A mi novio Wiñai, que siempre está a mi lado y siempre logra sacarme una sonrisa hasta en mis peores momentos de estrés. Quiero también agradecer al comité de Tesis por todos sus consejos y sugerencias. Agradezco también a mi profesor David Egas, que ha estado siempre pendiente de mi en estos 4 años, y siempre dispuesto a ayudarme. Muchas gracias a Victor Posligua, quien fue tan gentil en ayudarme con la parte del estudio computacional.

En general agradezco a cada una de las personas que han estado a mi lado en este periodo de estudios, a toda mi familia, mis amigos y profesores, sin ustedes no estaría aquí ahora.

Resumen

Aunque se han hecho varios estudios sobre polímeros con cobre, realmente pocos se han hecho con perclorato de cobre(II) hexahidratado. En este trabajo, se realizaron mezclas de este reactivo con fenacina, tiantreno, ácido cianúrico, 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, ácido tritiocianúrico, y 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, con la esperanza de obtener un nuevo polímero de coordinación. Con el mismo objetivo, se mezclaron cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico, y se intentó unir el tiantreno al acetato de zinc, al nitrato de cobalto hexahidratado y al nitrato de cobre pentahidratado. Para mejorar las oportunidades de crear un nuevo compuesto, éstas reacciones se hicieron en varios solventes diferentes, tales como DMF, acetonitrilo, etanol, metanol y agua. Se obtuvieron cambios de colores, puntos de fusión muy diferentes a los reactivos, espectros UV/Vis con bandas de absorción de longitudes de onda mayores a las de los reactivos y un espectro FTIR promisorio que concordó relativamente bien con un espectro calculado por métodos computacionales. Se asumió que se logró obtener una nueva estructura de polímeros de coordinación de cobre con fenacina, tiantreno, y 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, y otra de polímeros de coordinación como macrociclos de cobre con ácido cianúrico y ácido tritiocianúrico.

Abstract

Even though there have been some studies on copper polymers, only a few have been done with copper(II) perchlorate hexahydrate. In this work, this reagent was mixed with phenazine, thianthrene, cyanuric acid, 3,6 – diaminoacridine hydrochloride, Trithiocyanuric acid, and 2,3 – pyrazine dicarbonitrile, hoping to obtain a new coordination polymer. With the same objective, mercuric chloride was mixed with trithiocyanuric acid, and there was an attempt of joining the thianthrene to zinc acetate, to cobalt nitrate hexahydrate and to copper nitrate hexahydrate. To improve the chances of creating a new compound, these reactions were made in different solvents, such as DMF, acetonitrile, ethanol, methanol and water. There were some color changes, melting points that were very different from those of the reactants, UV/Vis spectra with absorption bands of higher wavelengths from those of the reactants and a promising FTIR spectrum that matched relatively well with a calculated spectrum based on computational methods. It was assumed that a new structure of coordination polymers was obtained by coordinating copper with phenazine, thianthrene and 2,3 – pyrazine dicarbonitrile, as another structure for the coordination polymers as macrocycles of copper with cyanuric acid, and with trithiocyanuric acid.

Tabla de Contenidos

Dedicatoria	5
Agradecimientos	6
Resumen	7
Abstract	8
Lista de Figuras	12
Lista de Tablas	14
1. Introducción	17
1.1. Justificación del proyecto	18
1.2. Uso de los diferentes ligandos y antecedentes.....	19
1.2.1. Ligando: fenacina $C_{12}H_8N_2$	19
1.2.2. Ligando: tiantreno $C_{12}H_8S_2$	20
1.2.3. Ligando: ácido cianúrico $C_3H_3N_3O_3$	21
1.2.4. Ligando: 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina $C_{13}H_{11}N_3$	22
1.2.5. Ligando: ácido tritiocianúrico $C_3H_3N_3S_3$	23
1.2.6. Ligando: 2,3 – pirazina dicarbonitrilo $C_6H_2N_4$	23
1.3. Solventes.....	24
1.4. Objetivos	25
1.4.1. Objetivo General.....	25
1.4.2. Objetivos Específicos.....	26
2. Marco teórico	27
2.1. Definiciones.....	27
2.1.1. Definición de polímero de coordinación.....	27
2.1.2. Definición de metal organic framework (MOF).....	27
2.1.3. Definición de <i>intercalation polymer</i>	29
2.2. Investigaciones previas de polímeros de cobre y ligandos que contienen nitrógeno	29
2.3. Tipos de caracterización que se usaron en estas investigaciones.....	35
3. Métodos experimentales.....	36
3.1. Lista de materiales y reactivos.....	36
3.1.1. Reactivos.....	36
3.1.2. Solventes.....	36
3.2. Primer método de síntesis de los polímeros de coordinación con cobre y mercurio	36

3.2.1. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1	36
3.2.2. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 2:1	37
3.2.3. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1	38
3.2.4. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 2:1	38
3.2.5. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1	39
3.2.6. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina en relación molar 1:1	39
3.2.7. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	40
3.2.8. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1	41
3.2.9. Síntesis de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	43
3.3. Segundo método de síntesis de los polímeros de coordinación con cobre, zinc y cobalto	43
3.3.1. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1	43
3.3.2. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 13:8	44
3.3.3. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1	44
3.3.4. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	44
3.3.5. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1	45
3.3.6. Síntesis de acetato de zinc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 3:2	45
3.3.7. Síntesis de Nitrato de Cobalto 6-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1	46
3.3.8. Síntesis de Nitrato de Cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con Tiantreno en relación molar 1:1	46
4. Resultados y discusión	47
4.1. Primer método de sintetización	47
4.1.1. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1	47
4.1.2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 2:1	49
4.1.3. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1	50
4.1.4. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 2:1	51
4.1.5. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1	52
4.1.6. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina en relación molar 1:1	53
4.1.7. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	53
4.1.8. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1	58
4.1.9. Espectros UV/Vis de los reactivos y de los productos	59
4.1.10. Cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	60
4.1.11. Discusión de los resultados obtenidos con el primer método de síntesis	61
4.1.12. Teoría de los ácidos/bases blandos/duros	61

4.1.13. Propuestas de reacciones para los resultados obtenidos con el primer método de síntesis.	62
4.2. Segundo método de sintetización	65
4.2.1. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1.	65
4.2.2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 13:8.....	66
4.2.3. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1.	67
4.2.4. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritocianúrico en relación molar 1:1.	68
4.2.5. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1.	69
4.2.6. Acetato de Zinc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 3:2.....	71
4.2.7. Nitrato de Cobalto 6-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1. ...	71
4.2.8. Nitrato de Cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.	72
4.2.9. Discusión de los resultados obtenidos con el segundo método de síntesis.	73
4.2.10. Propuestas de estructuras para los resultados obtenidos con el segundo método de síntesis.	73
5. Conclusiones.....	76
6. Bibliografía.....	77

Lista de Figuras

Figura 1: Estructura química de la molécula de la fenacina	19
Figura 2: Compuesto de coordinación de Re(I) con dipirido[2,3-a:3',2'-c]fenacina [4]	19
Figura 3: Síntesis del compuesto de coordinación de níquel con fenacina [5]	20
Figura 4: Estructura química de la molécula del tiantreno	20
Figura 5: Síntesis del compuesto de coordinación de rutenio con tiantreno [7]	21
Figura 6: Estructura química de la molécula del ácido cianúrico	21
Figura 7: Síntesis del compuesto de coordinación de paladio con ácido cianúrico [9]	22
Figura 8: Estructura química de la molécula 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina	22
Figura 9: Compuesto de coordinación de paladio con diaminoacridina [11]	22
Figura 10: Estructura química de la molécula del ácido tritiocianúrico	23
Figura 11: Síntesis del compuesto de coordinación de cadmio con ácido tritiocianúrico [13]	23
Figura 12: Estructura química de la molécula 2,3 – pirazina dicarbonitrilo	23
Figura 13: Parte del polímero de coordinación de plata con 2,5 – pirazina dicarbonitrilo [15]	24
Figura 14: Estructuras generales posibles para polímeros de coordinación en 1, 2 o 3 dimensiones, respectivamente de izquierda a derecha	25
Figura 15: Estructura ideal del nuevo polímero de coordinación que se quisiera obtener	26
Figura 16: Estructura molecular del polímero [Cu ₃ Cl ₂ CNPz] [21]	27
Figura 17: Clasificaciones de los MOFs y compuestos de coordinación	28
Figura 18: Una de las estructuras posibles de los MOFs	28
Figura 19: Estructura supramolecular de la molécula con fórmula empírica C ₃₆ H ₄₂ BrCu ₄ N ₉ [20]	29
Figura 20: Caminos de las diferentes síntesis de las varias nuevas moléculas [20]	31
Figura 21: Estructura química de HL ¹ y de HL ² [24]	34
Figura 22: Estructura cristalina de [Cu ^{II} L ¹ (μ _{1,3} -N ₃)] _n ·2nH ₂ O	34
Figura 23: Colores iniciales (izquierda) y finales (derecha) de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico en los diferentes solventes y en relación molar 1:1	52
Figura 24: Colores finales de la solución de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico en los diferentes solventes y en relación molar 1:1	54
Figura 25: Espectro FTIR de la muestra sólida 8-a (en DMF)	56
Figura 26: Estructura utilizada para hacer el estudio computacional	57

Figura 27: Comparación del espectro infrarrojo de la muestra 8-a (azul, abajo) con el espectro calculado por métodos computacionales (negro, arriba)	57
Figura 28: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con fenacina para las muestras 1-a y 1-e	62
Figura 29: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con tiantreno para la muestra 2-e	63
Figura 30: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con ácido cianúrico para la muestra 3-a	63
Figura 31: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con ácido tritiocianúrico para las muestras 5 y 8 en todos los solventes	64
Figura 32: Propuesta de reacciones para los polímeros de coordinación de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo	65
Figura 33: Color inicial (izquierda) y final (derecha) de la solución 11-a de perclorato de cobre con ácido cianúrico en relación molar 1:1	68
Figura 34: Colores iniciales (izquierda) y finales (derecha) de las soluciones de perclorato de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1	70
Figura 35: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con tiantreno, con iones nitrato	74

Lista de Tablas

Tabla 1: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 1:1	37
Tabla 2: Reactivos y solventes para la repetición de la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 7:6	37
Tabla 3: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 2:1	38
Tabla 4: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno, relación molar 1:1	38
Tabla 5: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno, relación molar 2:1	39
Tabla 6: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico, relación molar 1:1	39
Tabla 7: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, relación molar 1:1	40
Tabla 8: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico, relación molar 1:1	40
Tabla 9: Reactivos y solventes para la repetición de la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico, relación molar 1:1	41
Tabla 10: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, relación molar 1:1	42
Tabla 11: Reactivos y solventes para la mezcla de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1	43
Tabla 12: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1	43
Tabla 13: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1	44
Tabla 14: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1	44
Tabla 15: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1	45

Tabla 16: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1	45
Tabla 17: Reactivos y solventes para la mezcla de acetato de zinc con tiantreno en relación molar 3:2	45
Tabla 18: Reactivos y solventes para la mezcla de nitrato de cobalto con tiantreno en relación molar 1:1	46
Tabla 19: Reactivos y solventes para la mezcla de nitrato de cobre con tiantreno en relación molar 1:1	46
Tabla 20: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 1:1	47
Tabla 21: Puntos de fusión de los reactivos y de las muestras 1-b y 1-c	48
Tabla 22: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 7-a	48
Tabla 23: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 2:1	49
Tabla 24: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 1-g	50
Tabla 25: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno (relación molar 1:1)	50
Tabla 26: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno (relación molar 2:1)	51
Tabla 27: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico, en relación molar 1:1	52
Tabla 28: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con clorhidrato de diaminoacridina, en relación molar 1:1	53
Tabla 29: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1	54
Tabla 30: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1	55
Tabla 31: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 8-a	55
Tabla 32: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con pirazina dicarbonitrilo, en relación molar 1:1	58
Tabla 33: Puntos de fusión de los reactivos y de las muestras 6 b, 6 c y 6 d	59
Tabla 34: Colores iniciales y finales de las soluciones de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1	60

Tabla 35: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 1:1 con el segundo método	66
Tabla 36: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno, en relación molar 13:8 con el segundo método	66
Tabla 37: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico, en relación molar 1:1 con el segundo método	67
Tabla 38: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1 con el segundo método	69
Tabla 39: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, en relación molar 1:1 con el segundo método	69
Tabla 40: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobre con tiantreno, en relación molar 3:2 con el segundo método	71
Tabla 41: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobalto con tiantreno, en relación molar 1:1 con el segundo método	72
Tabla 42: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobre con tiantreno, en relación molar 1:1 con el segundo método	72

1. Introducción

En este proyecto se ha buscado sintetizar polímeros de coordinación variando los compuestos mezclados y los solventes, así como el método de síntesis. Como se indica en el libro *Synthetic Metal-Containing Polymers*, de Ian Manners, la ciencia de los polímeros se ha desarrollado rápidamente en las últimas décadas del siglo 20. [1] Aunque se han hecho ya varios estudios del tema, la síntesis de polímeros de coordinación sigue siendo un área de trabajo prometedora y muy activa, según Malcolm P. Stevens [2]. Los polímeros de coordinación contienen enlaces ligando-metal, que corresponden a enlaces de donador-aceptor, son los materiales que contienen ligandos donadores aniónicos o neutros de N, O, S o P coordinados al metal central. Cuando los ligandos son neutros, los enlaces metal-ligando pueden presentar labilidad, y formarse así como adherirse bajo varias condiciones. Estos enlaces deben entonces ser considerados como interacciones supramoleculares. Los polímeros que contienen estos tipos de enlaces de coordinación se refieren a sistemas metalo-supramoleculares. [1].

En el pasado, los intentos de preparar polímeros estables de la cadena principal se han basado en el uso de ligandos quelantes y han sido obstaculizados por la insolubilidad de los productos. Estos problemas surgen por la inherente rigidez esquelética de estos materiales, y la introducción de grupos solubilizantes o flexibilizantes, ya sea en el *polymer backbone* o en la estructura del grupo lateral, ha sido necesaria para obtener productos útiles. Desde los mediados de los años 90, varios materiales interesantes y caracterizados conteniendo metales de los bloques d y f han sido preparados [1].

Se ha creado un gran interés en el desarrollo de polímeros en los cuales el metal está incorporado en un *π -conjugated main-chain organic framework*. La incorporación de centros metálicos en la cadena principal hacen un *tuning* de las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales. Los polímeros en dos o tres dimensiones pueden ser vistos más como materiales de estado sólido que macromoléculas. [1]

En general hay dos métodos de preparación de polímeros. En el primero se logra obtener un verdadero polímero de coordinación en el sentido que los enlaces de coordinación son una parte integral del *polymer backbone*. Con el otro método, se describe

mejor el producto como *polymeric chelate*, ya que el metal quelado es incidental a la estructura polimérica general, y romper los enlaces de coordinación no rompería el *polymer backbone*. El primer método consiste en coordinar los ligandos polidentados con los metales, utilizando sales metálicas, metales libres o complejos de coordinación (vía intercambios) como co-reactivos. El segundo método para formar polímeros de coordinación es polimerizando un quelante metálico con otros grupos funcionales. [2]

1.1. Justificación del proyecto

No se ha encontrado investigaciones en las que se trabaje con perclorato de cobre (II) hexahidratado con fenacina, tiantreno, ácido cianúrico, 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, ácido tritocianúrico, 2,3 – pirazina dicarbonitrilo. El ion de mercurio no se ha coordinado con ácido tritocianúrico. Tampoco existen referencias que indiquen un intento de coordinación entre el ion de zinc con el tiantreno, o entre el ion de cobalto(II) y el tiantreno. La falta de información bibliográfica de estas reacciones llevaron a un intento de sintetizar un nuevo polímero de coordinación que podría abrir una puerta hacia varias otras investigaciones del mismo tipo. Para aumentar las probabilidades de conseguir un nuevo polímero o compuesto, se realizaron varias reacciones en las cuales se variaron los solventes para aumentar las probabilidades de encontrar un producto viable.

Los polímeros de coordinación se utilizan como sensores, electrocatalizadores, y como materiales que emiten y conducen la luz. [1] Pueden usarse en materiales térmicamente estables, conductores o semiconductores y *water-based coatings*, que podrían ser una solución a problemas ambientales asociados a *solvent-based coatings*. [2] Los *metal organic frameworks* que forman un ciclo son buenas estructuras para atrapar iones porque se tiene una cavidad. Se podría formar un nuevo tipo de arreglo entre una capa lineal positiva de polímeros de coordinación en 1D, superpuesta por otra capa lineal negativa de iones, como el perclorato que es grande y no se coordina con el metal. Se formarían capas positivas / negativas / positivas / negativas y así sucesivamente, lo que podría servir como conductor.

1.2. Uso de los diferentes ligandos y antecedentes

1.2.1. Ligando: fenacina $C_{12}H_8N_2$.

La fenacina es un derivado de pirazina, es un donador y un aceptor de electrones, se utiliza en sensores ambientales y biosensores y como base de compuestos antitumorales. [3]. Su estructura se muestra en la Figura 1.

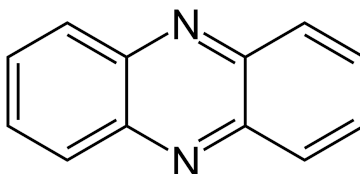


Figura 1: Estructura química de la molécula de la fenacina

Se han encontrado varios trabajos en los cuales se usó la fenacina y derivados de la fenacina como ligandos para compuestos de coordinación. Por ejemplo, en la literatura se encontró una coordinación entre el renio(I) y la dipirido[2,3-a:3',2'-c]fenacina (dppz por sus siglas en inglés), como se muestra en la Figura 2. [4]

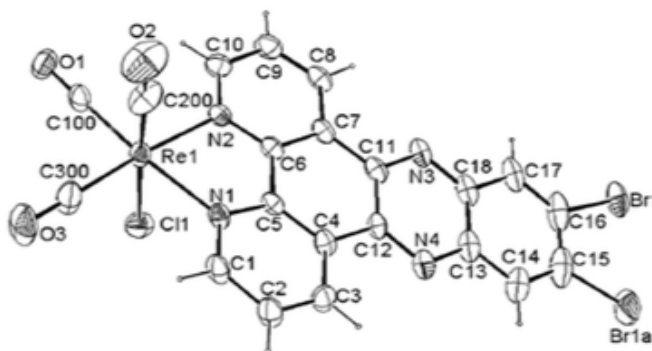


Figura 2: Compuesto de coordinación de Re(I) con dipirido[2,3-a:3',2'-c]fenacina [4]

Algunos científicos lograron también coordinar el níquel a la fenacina, como se observa en la Figura 3. [5]

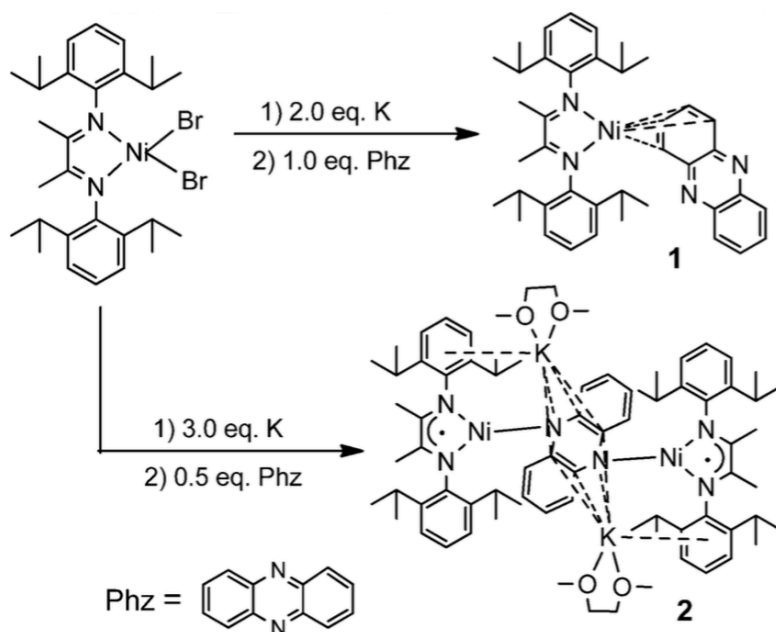


Figura 3: Síntesis del compuesto de coordinación de níquel con fenacina [5]

1.2.2. Ligando: tiantreno $C_{12}H_8S_2$.

El tiantreno es un compuesto químico heterocíclico que contiene azufre, se oxida fácilmente y no se disuelve en agua. [6] Su estructura se muestra en la Figura 4.

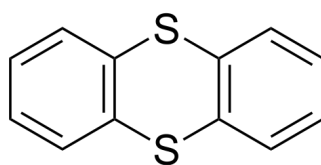


Figura 4: Estructura química de la molécula del tiantreno

Se ha reportado un nuevo compuesto de coordinación que se realizó entre el rutenio y el tiantreno [7], que se puede observar en la Figura 5.

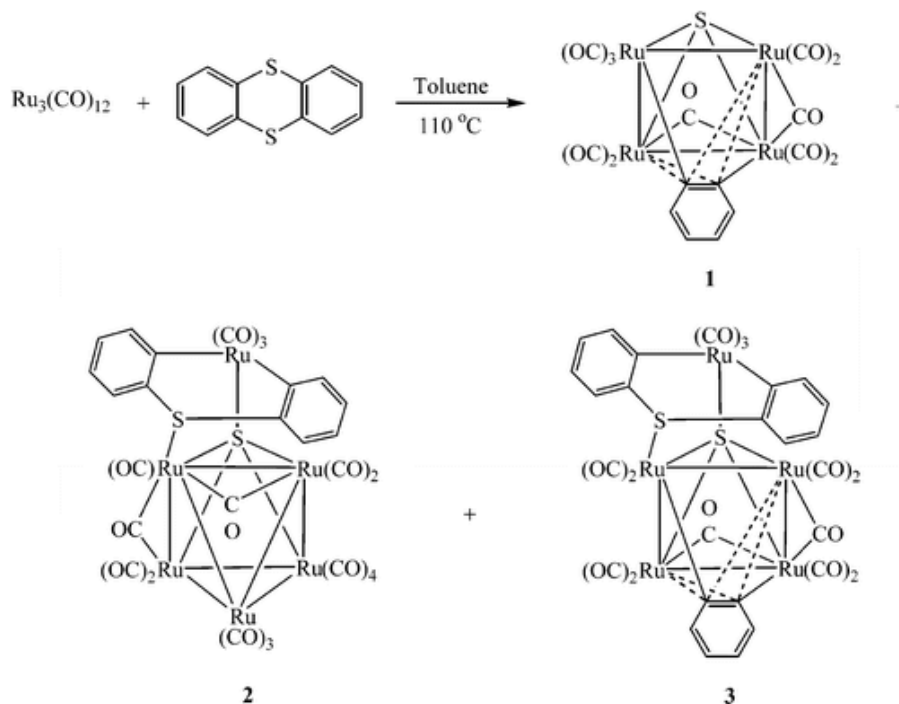


Figura 5: Síntesis del compuesto de coordinación de rutenio con tiantreno [7]

1.2.3. Ligando: ácido cianúrico $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$.

El ácido cianúrico es un compuesto higroscópico, es decir que atrae y retiene el agua. Se presenta en forma de cristales blancos inodoros. Es poco soluble en solventes orgánicos como acetona, benceno, etanol y DMF. Es muy soluble en ácido sulfúrico y en agua. [8] Su resonancia se ve dada por la Figura 6.

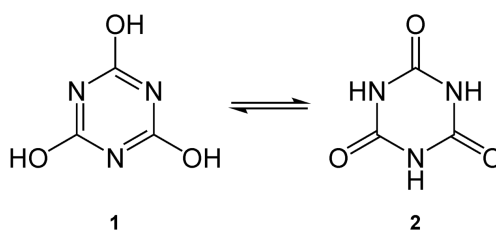


Figura 6: Estructura química de la molécula del ácido cianúrico

Anteriormente se ha logrado coordinar paladio con los ligandos cianurato del ácido cianúrico, como se observa en la Figura 7. [9]

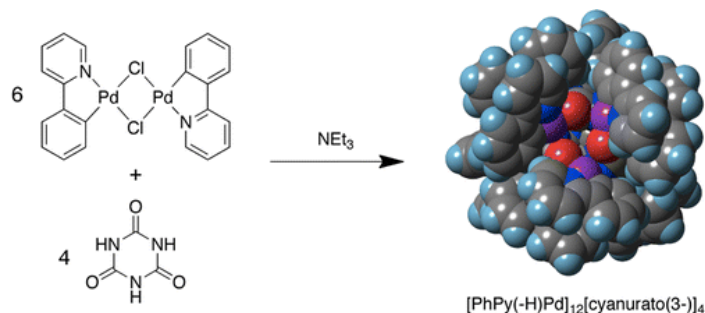


Figura 7: Síntesis del compuesto de coordinación de paladio con ácido cianúrico [9]

1.2.4. Ligando: 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina $C_{13}H_{11}N_3$.

El 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, también conocido como proflavina, es un compuesto higroscópico soluble en etanol y agua pero casi insoluble en benceno y éter. Se presenta en forma de un polvo café que se vuelve fluorescente cuando se diluye. Se usa como desinfectante, pero es bastante tóxico entonces sólo se aplica en heridas superficiales. [10] Su estructura se ve dada por la Figura 8.

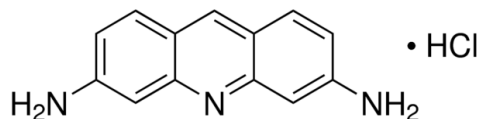


Figura 8: Estructura química de la molécula 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina

Se ha encontrado en la literatura que se ha logrado coordinar el paladio a la molécula de diaminoacridina en dos sitios diferentes para su coordinación [11], como se puede ver en la Figura 9.

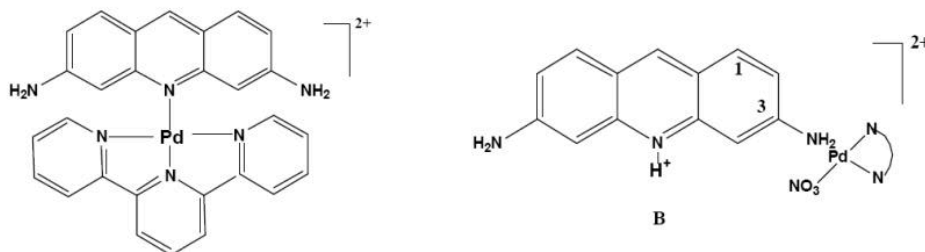


Figura 9: Compuesto de coordinación de paladio con diaminoacridina [11]

1.2.5. Ligando: ácido tritiocianúrico $C_3H_3N_3S_3$.

El ácido tritiocianúrico también es un compuesto cíclico con azufre. [12] Su estructura se presenta a continuación en la Figura 10.

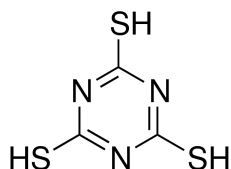


Figura 10: Estructura química de la molécula del ácido tritiocianúrico

Se ha logrado previamente coordinar un átomo de cadmio tanto al nitrógeno como al azufre del ácido tritiocianúrico [13]. La síntesis de este compuesto se puede ver en la Figura 11.

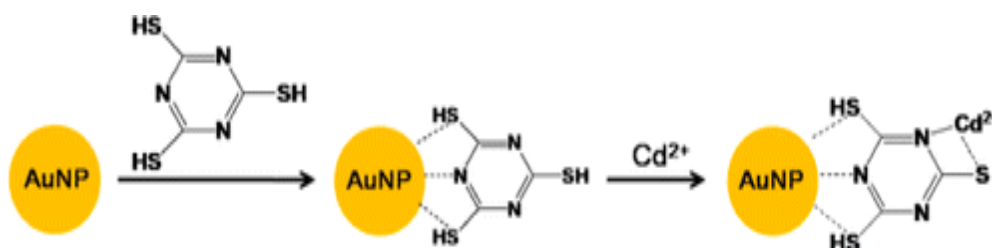


Figura 11: Síntesis del compuesto de coordinación de cadmio con ácido tritiocianúrico [13]

1.2.6. Ligando: 2,3 – pirazina dicarbonitrilo $C_6H_2N_4$.

La 2,3 – pirazina dicarbonitrilo es otro derivado de la pirazina. [14] Su estructura se puede ver a continuación, en la Figura 12.

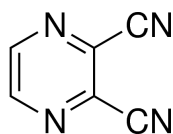


Figura 12: Estructura química de la molécula 2,3 – pirazina dicarbonitrilo

Usando este ligando, Yusaku Suenaga y otros científicos lograron sintetizar un polímero de coordinación de plata con 2,5 – pirazina dicarbonitrilo (dcpz por sus siglas en inglés). Su polímero de coordinación fue $[Ag(2,5\text{-pirazina dicarbonitrilo})(ClO_4)]$, y su estructura se presenta en la figura 13. [15]

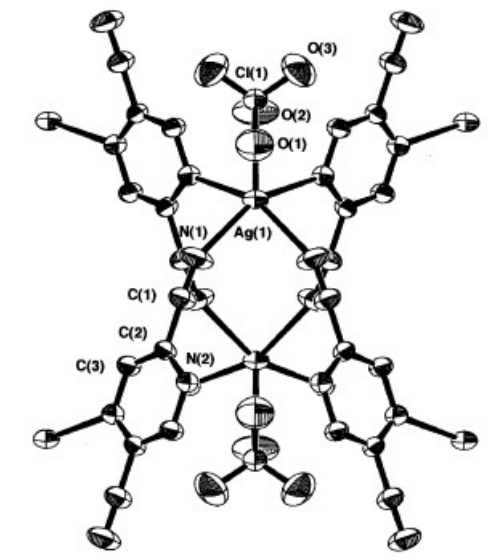


Figura 13: Parte del polímero de coordinación de plata con 2,5 – pirazina dicarbonitrilo [15]

1.3. Solventes

Se usaron 5 solventes para este trabajo de investigación, los cuales son: la N,N – Dimetilformamida (DMF), el acetonitrilo, el etanol, el metanol y el agua destilada. Se escogieron estos solventes por su fácil disponibilidad, y porque en los diferentes trabajos previos de investigación sobre síntesis de polímeros de coordinación de cobre, estos fueron uno de los solventes más usados. [19 - 26]

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General.

Este trabajo de investigación tiene como propósito sintetizar uno o varios polímeros de coordinación. En general, los polímeros de coordinación se pueden formar en una dimensión. En tal caso la estructura sería $-M-L-M-L-$ y así sucesivamente, siendo M el metal y L el ligando. Los polímeros de coordinación también se pueden formar en dos o tres dimensiones. Un ejemplo de cómo estos polímeros podrían verse está en la Figura 14.

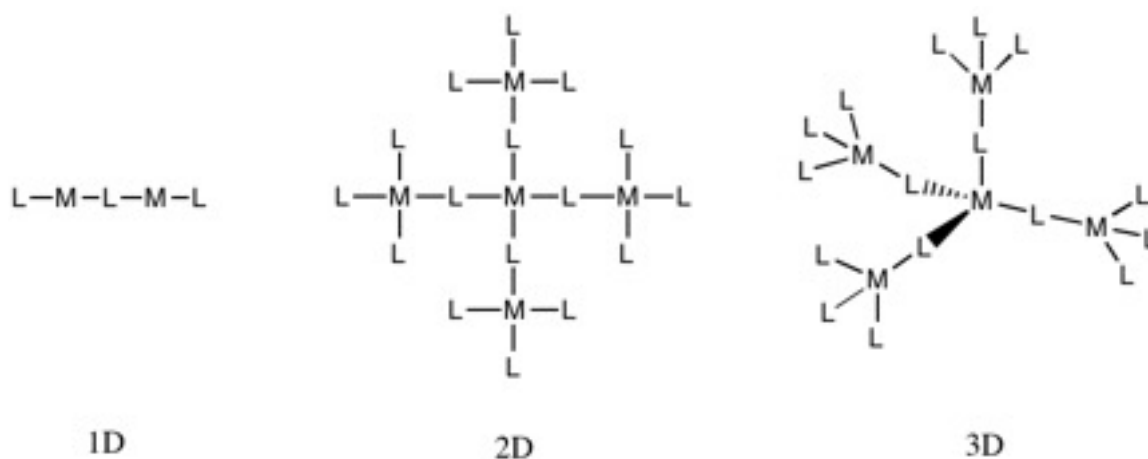


Figura 14: Estructuras generales posibles para polímeros de coordinación en 1, 2 o 3 dimensiones, respectivamente de izquierda a derecha

Se pretende obtener un polímero de coordinación en una dimensión, y se escogió como uno de los reactivos el perclorato de cobre, para que se formen dos capas (Figura 15), una positiva con el polímero de coordinación, la otra negativa con los percloratos libres, que son muy grandes. El perclorato no se coordina por ser una molécula grande, y serviría para formar la estructura deseada en capas superpuestas positivas y negativas como en la Figura 15. Además el perclorato es una base dura, por lo cual no se coordinaría con el cobre si hubiera en solución una base blanda.

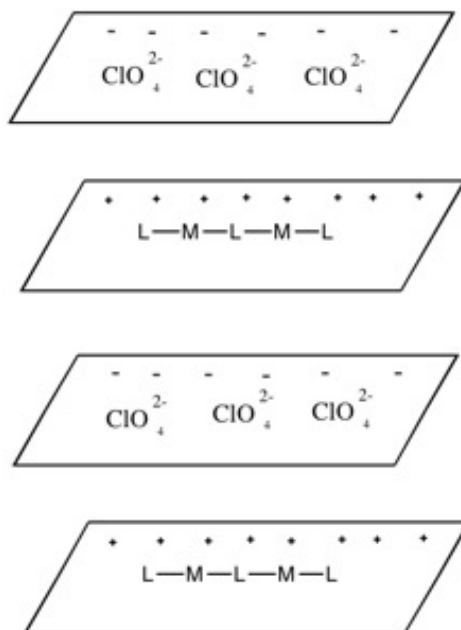


Figura 15: Estructura ideal del nuevo polímero de coordinación que se quisiera obtener

Se tendría entonces capas positivas y negativas, repetidas una sobre la otra, formando una estructura que nadie ha obtenido.

1.4.2. Objetivos Específicos.

- Sintetizar varios polímeros de coordinación de cobre con diferentes ligandos, tales como fenacina, tiantreno, ácido cianúrico, 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, ácido tritiocianúrico, 2,3 – pirazina dicarbonitrilo.
- Sintetizar un polímero de coordinación de mercurio con ácido tritiocianúrico.
- Sintetizar un polímero de coordinación de zinc con tiantreno.
- Sintetizar un polímero de coordinación de cobalto con tiantreno.

Refiriéndonos a las figuras anteriores (Figuras 14 y 15), y siendo la fenacina y el tiantreno moléculas exigentes estéricamente, se espera que formen polímeros de coordinación en una sola dimensión con los metales propuestos. Por las estructuras de los otros ligandos (ácido cianúrico, 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, ácido tritiocianúrico y 2,3 – pirazina dicarbonitrilo), se esperarían estructuras en dos o tres dimensiones para los polímeros de coordinación sintetizados.

2. Marco teórico

2.1. Definiciones

2.1.1. Definición de polímero de coordinación.

Un polímero de coordinación es un compuesto de coordinación que se extiende en 1, 2 o 3 dimensiones a través de enlaces de coordinación. [16] El término de polímero de coordinación fue utilizado por primera vez por Y. Shibata para describir dímeros y trímeros de varios nitratos de amina de cobalto (II). Los polímeros de coordinación pueden tener diversas unidades repetidas. Hay que tener en claro que un material cristalino no necesariamente es un polímero. [17] Un claro ejemplo de un polímero de coordinación es el que está en la Figura 16 a continuación. (Pz es la pirazina) [21]

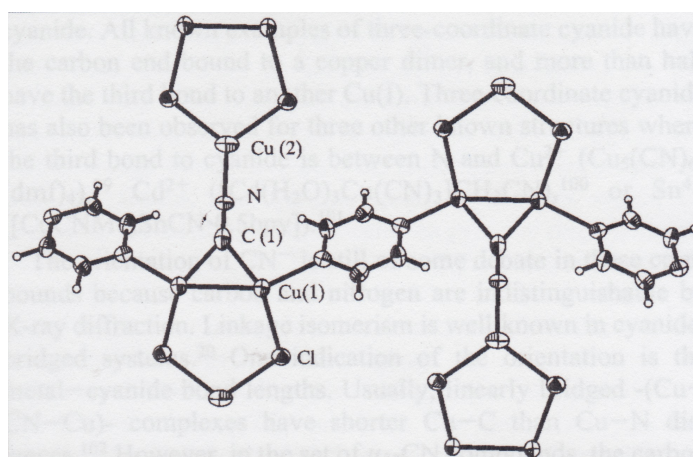


Figura 16: Estructura molecular del polímero [Cu₃Cl₂CNPz] [21]

2.1.2. Definición de metal organic framework (MOF).

Los *organic frameworks* consisten en iones metálicos unidos entre sí por ligandos orgánicos, y son el interface entre la química de coordinación molecular y la ciencia de materiales. Se han preparado una gran cantidad de nuevas estructuras con los poros más grandes conocidos para compuestos cristalinos. [18] Los *metal organic frameworks* (MOFs) son sistemas que forman una red en 2D o 3D con ligandos que contienen carbono

que son *bridging mononuclear*, *polynuclear* o entidades de coordinación 1D. Se propone entonces una clasificación para los MOFs y de los polímeros de coordinación como se puede ver en la Figura 17. [17] Se entiende de esta figura que si se tiene un polímero de coordinación con ligandos que contienen carbono, podemos tener 3 estructuras diferentes. Si la estructura es 1D, se tiene un polímero de coordinación 1D. Si la estructura es en 2D o 3D, se tiene un MOF, y si no es ninguno de los dos, se lo llama compuesto discreto. Los MOFs también se pueden dividir en tres clasificaciones. Si se basan en estructura y en una topología de red, se llaman dia-MOF o srs-MOF. Si se basan en los componentes, se llaman carboxilatos-MOF, imidazolatos-MOF o aniónicos-MOF. Tercero, si se basan en las propiedades, se llaman porosos-MOF, porosos-CO o transiciones spin- MOF. [17]

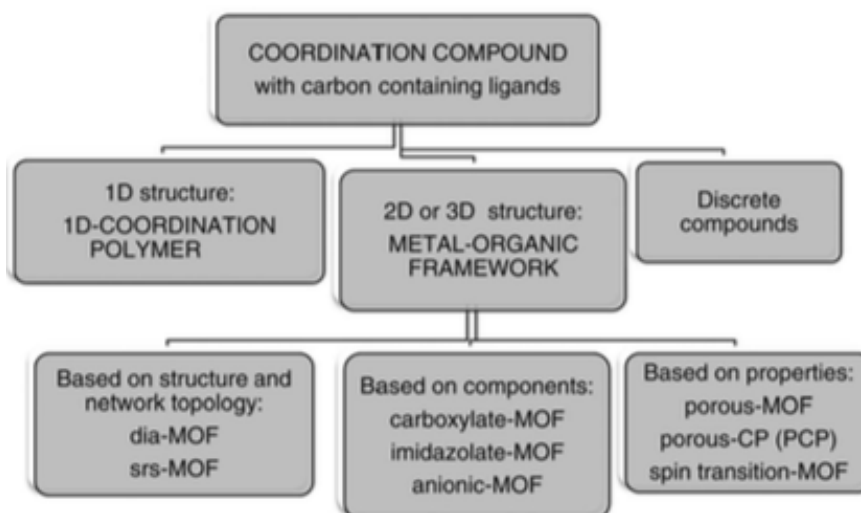


Figura 17: Clasificaciones de los MOFs y compuestos de coordinación

Los MOF pueden tener muchas estructuras diferentes. Una de estas es la que se puede observar en la Figura 18.

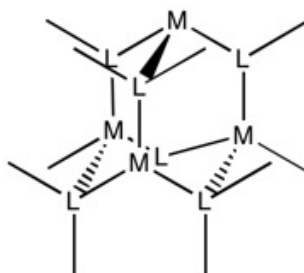


Figura 18: Una de las estructuras posibles de los MOFs

En la literatura se ha podido encontrar muchos ejemplos de estos *2D supramolecular frameworks*, como se puede observar en la Figura 19. [20]

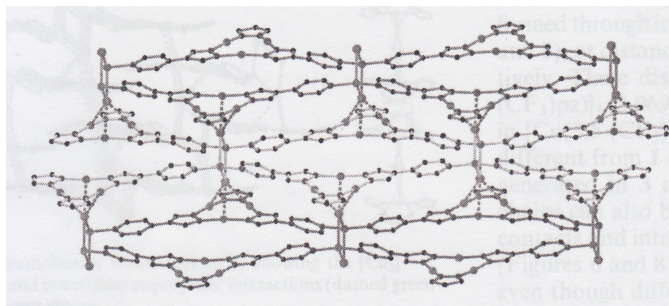


Figura 19: Estructura supramolecular de la molécula con fórmula empírica $C_{36}H_{42}BrCu_4N_9$ [20]

2.1.3. Definición de *intercalation polymer*.

Según la definición dada por IUPAC, la intercalación de los polímeros es un proceso en el cual una sustancia se transfiere en espacios pre-existentes de dimensiones moleculares en una segunda sustancia. [19]

2.2. Investigaciones previas de polímeros de cobre y ligandos que contienen nitrógeno

Se han hecho varias investigaciones sobre los polímeros de coordinación, por lo cual la síntesis de estos últimos ha sido muy importante en la industria química. Para hacer esta investigación se leyeron varios papers de síntesis de polímeros de coordinación con cobre, tales como $\{CuCl[CuL]_3\}_n$, $\{CuBr[CuL]_3\}_n$, $\{CuI[CuL]_3\}_n$, $\{CuSCN[CuL]_3\}_n$, $\{Cu_2I_2[CuL]_3\}_n$, [20] $[Cu_3Cl_2CNPz]$, $[Cu_2Br_2Pz]$, $[Cu_2I_2Pz]$, [21] $(1,4-DMP)_4Cu_5Cl_{14}$, $(ETrMA)_4Cu_5Cl_{14}$, [22] $[Cu_2(tppz)(dca)_3(H_2O)].dca.3H_2O$, $[Cu_5(tppz)(N_3)_{10}]_n$, [23] $[Cu^{II}L^1(\mu_{1,3}-NCO)]_n \cdot 2nH_2O$, $[Cu^{II}L^1(\mu_{1,3}-N_3)]_n \cdot 2nH_2O$, $[Cu^{II}L^2(\mu_{1,3}-N_3)]_n$, [24] $Cu(4-Vi(py))_2Cl_2$, $Cu(py)_2Cl_2$, $Cu(py)_2Br_2$, [25] $Cu_2(hpp)_2$, [26].

Estos métodos de síntesis fueron la base para este trabajo, ya que reunieron datos como solventes más utilizados y los procedimientos utilizados.

El ion Cu(I) actúa como un ácido débil de Lewis, por lo cual es un candidato atractivo para ser un metal central coordinativamente insaturado (MCI por sus siglas en inglés), ya que tendría muchos sitios desocupados y está accesible para otras bases de Lewis. Los MCI pueden interactuar fuertemente con moléculas y aniones de un solvente, y puede estar involucrado en interacciones metalofílicas, que tienen un gran efecto en la luminiscencia del compuesto. El ion Cu(I) prefiere una geometría tetraédrica a una configuración lineal o trigonal plana. Estos iones tienden a coordinarse linealmente en presencia de ligandos pirazolatos exobidentados y forman complejos cíclicos trinucleares $[\text{Cu}(\text{pz})]_3$ (pz= pirazina). Para construir una estructura polimérica basada en una unidad de 3 metales (M_3), se necesita un ligando funcional pirazolato tridentado o tetradentado. Se han sintetizado polímeros de pirazolato de cobre ($[\text{CuL}]_3$, llamado en esa investigación como Cu_3 , es una estructura secundaria con metalociclos Cu_3N_6 con tres grupos periféricos piridil como conectores). [20] En esta investigación, se sintetizó $\{\text{CuCl}[\text{CuL}]_3\}_n$, mezclando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con HL en DMF (N,N-dimetilformamida), H_2O y amoníaco acuoso. La mezcla fue sellada y calentada y luego enfriada a temperatura ambiente, con lo cual se obtuvieron cristales laminares incoloros. También se sintetizó con la misma técnica $\{\text{CuBr}[\text{CuL}]_3\}_n$, mezclando CuBr_2 con HL en los mismos solventes, con lo cual se obtuvieron cristales amarillos en forma de prisma. Con el mismo procedimiento, para éste y el siguiente polímero de coordinación, para sintetizar $\{\text{CuI}[\text{CuL}]_3\}_n$, se mezclaron CuI con HL para obtener cristales amarillos en forma de prisma, para sintetizar $\{\text{CuSCN}[\text{CuL}]_3(\text{MeCN})\}_n$, se mezclaron CuSCN con de HL, y se obtuvieron cristales amarillos en forma de bloque. Para sintetizar $\{\text{Cu}_2\text{I}_2[\text{CuL}]_3\}_n$, se mezclaron CuI con HL en acetonitrilo, etanol y H_2O , se calentó la solución y luego se enfrió, para obtener cristales amarillos en forma de bloque. [20]. Se pueden observar las diferentes síntesis en la Figura 20.

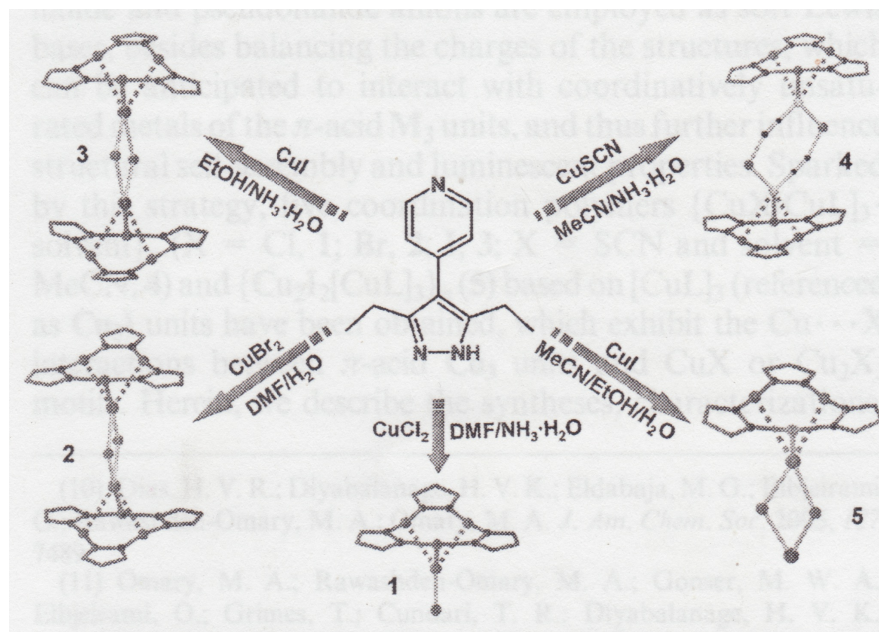


Figura 20: Caminos de las diferentes síntesis de las varias nuevas moléculas [20]

El cianuro puede actuar como mediador para interacciones electrónicas entre iones metálicos, lo que en general resulta en una unión magnética. Las estructuras de *framework* de cianometalato presentan una unión reversible de oxígeno a redes quirales para catálisis. El cobre es uno de los metales de unión prototípicos, y se ha utilizado para diseñar nuevos cianometalatos debido a la cantidad de estructuras nuevas parecidas a minerales que han sido descubiertas. [21]

La síntesis hidrotermal tiene sus ventajas, tales como un condiciones ideales para un crecimiento de cristales y como el potencial para formar fases metastables. Los conjuntos moleculares de haluros de cobre y cianuros de cobre formados por soluciones a temperaturas ambientes han sido extensamente estudiados. Gracias a la síntesis hidrotermal, se lograron aislar monocristales de $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\text{CNPz}]$ (Pz=pirazina), que tienen características estructurales inusuales en la geometría del metal y la coordinación del ligando. [21] En esta investigación, se sintetizó $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\text{CNPz}]$, con dos métodos. En el primero, se mezclaron $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con pirazina en ácido cloránico, ácido hydrochlorhídrico y agua. El $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y el ácido cloránico se mezclaron en agua con calentamiento. El ácido hydrochlorhídrico y la pirazina se añadieron a la mezcla, que fue calentada y enfriada. Se recuperaron cristales amarillos. El producto se colocó en un embudo de separación que contenía CHBr_3 y CHCl_3 . En el segundo método, se mezclaron

CuCl con KCN y pirazina en H₂O. La mezcla se calentó y se enfrió. Para sintetizar [Cu₂Br₂Pz], se mezclaron CuBr con pirazina en HBr. Se calentó la solución y luego se la enfrió. Los cristales amarillos fueron filtrados al aire a lavados con acetona. Para sintetizar [Cu₂I₂Pz], se mezclaron CuI con pirazina en HI. La mezcla se calentó y se enfrió. Los cristales amarillos fueron filtrados al aire a lavados con acetona. Para caracterizar estos polímeros, se utilizó espectroscopía vibracional, difracción de rayos X, análisis térmico y espectroscopía electrónica. [21]

Los haluros de cobre muestran una gran variedad de complejidad estereoquímica. Los iones haluro involucrados en la formación de puentes pueden formar 2 enlaces normales Cu-X o 1 enlace normal Cu-X y un enlace semicoordinado más largo Cu...X. En una tercera investigación, se utilizó para las síntesis 1,4-DMP (dimetildiridinio) y ETrMA (etiltrimetilamonio). [22] Para sintetizar (1,4-DMP)₄Cu₅Cl₁₄, se mezcló cloruro de cobre(II) con una solución 1-propanol de cloruro de 1,4-DMP. Se produjo un precipitado amarillo que se tornó rojo-café cuando se añadió más cloruro de cobre. Se lavó y secó los precipitados, y una porción se convirtió en pequeños monocristales de (1,4-DMP)₄Cu₅Cl₁₄ en una mezcla de acetato de etil/nitrometano con modificación del gradiente de temperatura. Se obtuvieron monocristales largos por evaporación de una solución concentrada de HCl que contenía cantidades estequiométricas de cloruro de 1,4-DMP y cloruro de cobre(II). Para sintetizar (ETrMA)₄Cu₅Cl₁₄, se preparó cloruro de ETrMA haciendo reaccionar cantidades equimolares de ETrMA con clorometano. Se obtuvieron monocristales de la sal de cloruro de cobre por evaporación lenta de una solución concentrada de HCl que tenía cantidades equimolares en cloruro de ETrMA y cloruro de cobre(II). [22]

Los ligandos heterocíclicos de nitrógenos aromáticos que contienen el anillo de pirazina, como el 2,3-bis(2-piridil)-pirazina (dpp), pirazino[2,3-*f*][4,7]fenanthrolina (pap), y 1,4,5,8,12-hexaazatrifenileno (hat) se usan para preparar complejos metálicos con iones metálicos paramagnéticos. Esta molécula puede adoptar diferentes modos de coordinación, como bidentados terminales y puentes bidentados/monodentados y bidentados. [23] En otra investigación, para sintetizar monocristales octaédricos verdes de [Cu₂(tppz)(dca)₃(H₂O)].dca.3H₂O (1), se utilizó una difusión lenta en un tubo en forma de

H de soluciones acuosas conteniendo $\text{NaN}(\text{CN})_2$ en un brazo y una mezcla de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y tppz en el otro. Los cristales se recolectaron por filtración. Para sintetizar $[\text{Cu}_5(\text{tppz})(\text{N}_3)_{10}]_n$ (2), $\{[\text{Cu}_2(\text{tppz})(\text{N}_3)_2][\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]\}_n$ (3), y $[\text{Cu}(\text{tppz})(\text{N}_3)_2] \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (4), se procedió de la siguiente manera. Los monocristales de (2) se obtuvieron por difusión lenta en un tubo en forma de H de soluciones acuosas conteniendo NaN_3 en un brazo y una mezcla de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y tppz en el otro. Los cristales se filtraron y secaron en papel filtro. Al evaporar lentamente la solución madre a temperatura ambiente, se obtuvieron los cristales (3) y (4) como romboedros verde oscuro y placas delgadas de color marrón claro. En esta investigación, se intentó obtener 1 sola fase en una solución acuosa cambiando las porciones molares $\text{Cu}(\text{II})/\text{tppz}/\text{N}_3^-$, pero no se lo logró. [23]

Los ligandos tridentados de Schiff HL^1 y HL^2 (Figura 21) se han utilizado previamente para sintetizar compuestos de azida de cobre(II) y níquel(II). [24] En esta investigación, para sintetizar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1(\mu_{1,3}\text{-NCO})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (1), se realizó un reflujo de una solución de 4-(2-aminoetil)-morfolina y salicilaldehído en MeOH. Se obtuvo entonces una solución de color rojo, y su volumen fue reducido y añadido gota a gota a una solución de metanol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con agitación constante. Entonces, la solución cambió de color rojo a verde. A esta solución verde, se añadió una solución acuosa de NaNCO gota a gota y bajo agitación constante. Se empezó a depositar un precipitado azul. Se mantuvo la agitación, y el precipitado azul se filtró y lavó con metanol frío. La recristalización con el metanol produjo un compuesto cristalino azul. Para sintetizar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (2) (Figura 22), se siguió un procedimiento parecido al anterior (1), excepto que se añadió NaN_3 en lugar de NaNCO . Para sintetizar $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^2(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n$ (3), se siguió un procedimiento parecido a la síntesis de (1), excepto que se usaron 1-(2-aminoetil)-piperidina, 3-metoxi salicilaldehído y NaN_3 en lugar de 4-(2-aminoetil)-morfolina, salicilaldehído y NaNCO , respectivamente. [24]

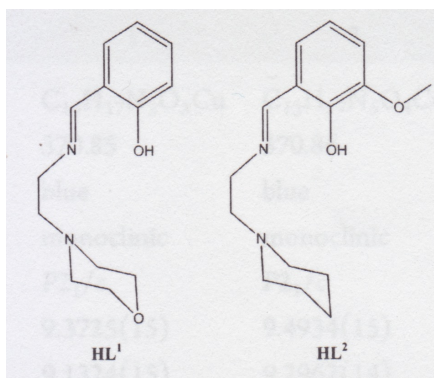


Figura 21: Estructura química de HL¹ y de HL² [24]

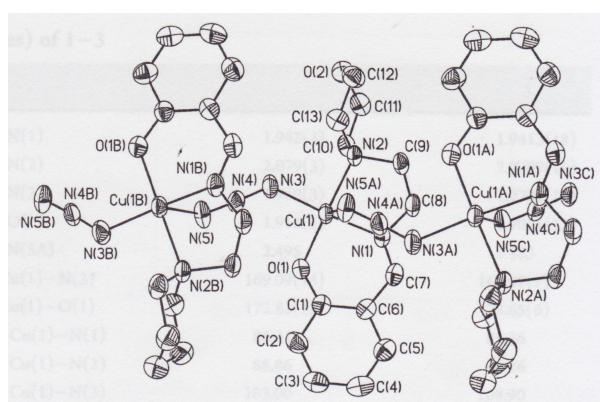


Figura 22: Estructura cristalina de $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}^1(\mu_{1,3}\text{-N}_3)]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$

La cadena polimérica lineal $\text{Cu}(\text{py})_2\text{Cl}_2$ muestra propiedades magnéticas que se explican por el modelo 1-D de Heisenberg. [25] En esta investigación, para sintetizar complejos de 3-picolina (3-pic), 4-picolina (4-pic), 3-etilpiridina (3-Et(py)), y 4-etilpiridina (4-Et(py)) con cloruro de cobre(II) en soluciones de etanol, se añadieron volúmenes iguales de haluro de cobre(II) a piridina sustituida. Se recolectaron los precipitados en forma de polvo, se lavaron con etanol y se dejaron secar al aire. Los complejos se recrystalizaron lentamente con CH_2Cl_2 o con CHCl_3 . Para algunos complejos, se encontró que la espuma café, que se formó durante la evaporación del solvente, era el complejo correspondiente $\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4$, que se puede separar lavando el polvo con benceno. Todos los complejos se formaron en forma de agujas, y los complejos de cloruro se tornaron azules y los de bromuro, verdes. [25] Para sintetizar el complejo $\text{Cu}(4\text{-Vi(py)})_2\text{Cl}_2$, se hizo una excepción a este método. En el etanol se formó un polvo que no era soluble ni en CHCl_3 ni en CH_2Cl_2 . En cambio, sí se disolvió en DMF, lo cual originó una solución verde, pero la evaporación lenta no produjo cristales. Después de varios días,

el color de la solución cambió a café-negro y se formaron precipitados no cristalinos del mismo color. Se asumió que eso era debido a la polimerización de la vinilpiridina. Pequeños cristales en forma de agujas se recolectaron al enfriar la solución concentrada de DMF por varios días en un congelador. [25]

En otra investigación, para sintetizar $\text{Cu}_2(\text{hpp})_2$, un frasco de reacción se cargó con CuCl y $\text{Li}(\text{hpp})$, y se enfrió a -78°C . Se añadió THF y la mezcla fue agitada mientras seguía fría. Después, un sólido blanco, es decir $\text{Cu}_2(\text{hpp})_2$ apareció con una solución de THF con capas de hexanos. [26]

2.3. Tipos de caracterización que se usaron en estas investigaciones

Para caracterizar estos polímeros, se utilizaron varios métodos: espectrometría IR, fotoluminiscencia, análisis elementales de C, H y N, análisis termogravimétricos, difracción de rayos X y cristalografía de rayos X. [19][20] Además, se utilizó espectroscopía vibracional, análisis térmico y espectroscopía electrónica [20], así como estudios computacionales.

En este trabajo, se utilizaron análisis de punto de fusión, espectrometría IR, espectrometría UV/Vis, y estudios computacionales.

3. Métodos experimentales

3.1. Lista de materiales y reactivos

3.1.1. Reactivos.

Se utilizaron sales de perclorato de cobre hexahidratado (98%, de Sigma Aldrich), cloruro de mercurio, acetato de zinc, nitrato de cobalto hexahidratado, nitrato de cobre(II), fenacina (98%, de Sigma Aldrich), tiantreno (97%, de Sigma Aldrich), ácido cianúrico (98%, de Sigma Aldrich), 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina (de Sigma Aldrich), ácido tritiocianúrico (95%, de Sigma Aldrich) y de 2,4- pirazina dicarbonitrilo (99%, de Sigma Aldrich).

3.1.2. Solventes

Se usaron 5 solventes para este trabajo de investigación, los cuales son: la N,N – Dimetilformamida (DMF), el acetonitrilo, el etanol, el metanol y el agua destilada. Se escogieron estos solventes por su fácil disponibilidad, y porque en los diferentes trabajos previos de investigación sobre síntesis de polímeros de coordinación de cobre, estos fueron uno de los solventes más usados, como se presenta previamente en el marco teórico. [19 - 26]

3.2. Primer método de síntesis de los polímeros de coordinación con cobre y mercurio

3.2.1. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1.

Se mezclaron (en estado sólido) 0,14 mmol de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 0,14 mmol de fenacina, en relación molar 1:1. Luego, se disolvió cada uno en los diferentes solventes: DMF, acetonitrilo, etanol, metanol y agua destilada de forma separada. Se calentaron las soluciones para aumentar la solubilidad y se dejaron enfriar y evaporar a temperatura ambiente. Después de varios días, se filtraron las soluciones que tenían algún precipitado: 1-b y 1-c (Tabla 1). Finalmente, se dejaron secar los precipitados, y se analizaron sus puntos de fusión.

Tabla 1: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 1:1

Muestras	1-a	1-b	1-c	1-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51 mg (0,14 mmol)	52 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	49 mg (0,13 mmol)
Fenacina	25 mg (0,14 mmol)	25 mg (0,14 mmol)	25 mg (0,14 mmol)	24 mg (0,13 mmol)
Solventes	7 mL DMF	7 mL acetonitrilo	10 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
	2 mL H_2O	9 mL EtOH		6 mL DMF
Temperaturas a la que se calentaron	120 °C	60 °C	75 °C	115 °C

Se calentaron las soluciones hasta temperaturas previas de ebullición.

Como se obtuvieron resultados interesantes en cuanto al punto de fusión para el precipitado de la mezcla 1-b (en acetonitrilo con etanol), se repitió el experimento, pero disolviendo los sólidos separadamente; una mezcla en etanol, y la otra en acetonitrilo. Esta vez no se calentaron las soluciones, solo se dejaron evaporar a temperatura ambiente. Se realizaron las mezclas de los reactivos de perclorato de cobre con fenacina en una relación molar 7:6, como se puede observar en la Tabla 2. En etanol, en la mezcla 7-a se obtuvo un precipitado, del cual se analizó el punto de fusión.

Tabla 2: Reactivos y solventes para la repetición de la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 7:6

Muestras	7-a	7-b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150 mg (0,40 mmol)	100 mg (0,27 mmol)
Fenacina	61 mg (0,34 mmol)	41 mg (0,23 mmol)
Solventes	20 mL EtOH	25 mL acetonitrilo

3.2.2. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 2:1.

Se repitió el primer procedimiento correspondiente a la sección 3.2.1., con relación molar entre el perclorato de cobre y la fenacina de 2:1. Después de varios días, se filtró la solución que tenía algún precipitado: 1-g (en metanol) (Tabla 3). Finalmente, se dejó secar el precipitado y se obtuvo su punto de fusión.

Tabla 3: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina, relación molar 2:1

Muestras	1-e	1-f	1-g	1-h
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
Fenacina	13 mg (0,07 mmol)	12 mg (0,07 mmol)	12 mg (0,07 mmol)	12 mg (0,07 mmol)
Solventes	7 mL DMF	7 mL acetonitrilo	15 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
	2 mL H_2O	9 mL EtOH		6 mL DMF
Temperaturas a la que se calentaron	120 ° C	60 ° C	75 ° C	115 ° C

3.2.3. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.

Se repitió el primer procedimiento correspondiente a la sección 3.2.1., con relación molar entre el perclorato de cobre y el tiantreno de 1:1. Después de varios días, se filtraron las cuatro soluciones, ya que tenían todas algún precipitado: 2-a (en DMF con agua), 2-b (en acetonitrilo con etanol), 2-c (en metanol) y 2-d (en acetonitrilo con DMF) (Tabla 4). Finalmente, se dejaron secar los precipitados y se obtuvo sus puntos de fusión.

Tabla 4: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno, relación molar 1:1

Muestras	2-a	2-b	2-c	2-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
Tiantreno	29 mg (0,13 mmol)	30 mg (0,14 mmol)	30 mg (0,14 mmol)	29 mg (0,13 mmol)
Solventes	7 mL DMF	10 mL acetonitrilo	37 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
	2 mL H_2O	21 mL EtOH		6 mL DMF

3.2.4. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 2:1.

Se repitió el mismo procedimiento correspondiente a la sección 3.2.1., con relación molar entre el perclorato de cobre y el tiantreno de 2:1. Después de varios días, se filtraron las soluciones que tenían algún precipitado: 2-f (en acetonitrilo con etanol) y 2-g (en metanol) (Tabla 5). Finalmente, se dejaron secar los precipitados y se obtuvieron sus puntos de fusión.

Tabla 5: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno, relación molar 2:1

Muestras	2-e	2-f	2-g	2-h
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52 mg (0,14 mmol)	52 mg (0,14 mmol)	52 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)
Tiantreno	15 mg (0,07 mmol)	15 mg (0,07 mmol)	15 mg (0,07 mmol)	15 mg (0,07 mmol)
Solventes	7 mL DMF	10 mL acetonitrilo	37 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
	2 mL H_2O	21 mL EtOH		6 mL DMF

3.2.5. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento que anteriormente en la sección 3.2.4, con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido cianúrico de 1:1, con excepción de que se reemplazó el solvente de DMF con agua por solamente DMF, como se puede observar en la Tabla 6. No se obtuvo ningún precipitado.

Tabla 6: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico, relación molar 1:1

Muestras	3-a	3-b	3-c	3-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	49 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)
Ácido cianúrico	18 mg (0,14 mmol)	18 mg (0,14 mmol)	17 mg (0,13 mmol)	18 mg (0,14 mmol)
Solventes	17 mL DMF	8 mL acetonitrilo	20 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
		11 mL EtOH		6 mL DMF

3.2.6. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento correspondiente a la sección 3.2.5., con relación molar entre el perclorato de cobre y el 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina de 1:1, no se calentó la muestra, como se puede observar en la Tabla 7. No se obtuvo ningún precipitado.

Tabla 7: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina, relación molar 1:1

Muestras	4-a	4-b	4-c	4-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 mg (0,13 mmol)	50 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)
3,6 – Clorhidrato de diaminoacridina	34 mg (0,14 mmol)	33 mg (0,13 mmol)	34 mg (0,14 mmol)	34 mg (0,14 mmol)
Solventes	17 mL DMF	8 mL acetonitrilo	20 mL MeOH	3 mL acetonitrilo
		11 mL EtOH		6 mL DMF

3.2.7. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento correspondiente a la sección 3.2.6., con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido tritiocianúrico de 1:1, como se puede observar en la Tabla 8. Después de varios días, se filtraron las cuatro soluciones, ya que tenían todas algún precipitado: 5-a (en DMF), 5-b (en acetonitrilo con etanol), 5-c (en metanol) y 5-d (en acetonitrilo con DMF). Finalmente, se dejaron secar los precipitados a temperatura ambiente.

Tabla 8: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico, relación molar 1:1

Muestras	5-a	5-b	5-c	5-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	50 mg (0,13 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
Ácido tritiocianúrico	24 mg (0,14 mmol)	24 mg (0,14 mmol)	24 mg (0,15 mmol)	24 mg (0,14 mmol)
Solventes	20 mL DMF	6 mL acetonitrilo	20 mL MeOH	6 mL acetonitrilo
		15 mL EtOH		15 mL DMF

Como se obtuvieron resultados interesantes en cuanto al color de los precipitados, se repitió el experimento, pero disolviendo los sólidos separadamente; una mezcla en DMF, otra en etanol, otra en metanol y otra en acetonitrilo. Esta vez no se calentaron las soluciones, solo se dejaron evaporar a temperatura ambiente. Se realizaron las mezclas de los reactivos de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico en una relación molar 1:1, como se puede observar en la Tabla 9. Se obtuvieron nuevamente precipitados en las

cuatro muestras: 8-a (en DMF), 8-b (en etanol), 8-c (en metanol) y 8-d (en acetonitrilo). Se filtraron esos precipitados y se dejaron secar. Solo se logró recuperar el precipitado en las muestras 8-a, 8-b y 8-c. Se procedió a medir el punto de fusión de la muestra 8-a.

Tabla 9: Reactivos y solventes para la repetición de la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico, relación molar 1:1

Muestras	8-a	8-b	8-c	8-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 mg (0,07 mmol)	24 mg (0,06 mmol)	26 mg (0,07 mmol)	25 mg (0,07 mmol)
Ácido tritiocianúrico	13 mg (0,07 mmol)	11 mg (0,06 mmol)	12 mg (0,07 mmol)	12 mg (0,07 mmol)
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo

El punto de fusión del precipitado de la muestra 8-a se encontró a una temperatura mayor a 300 °C, y fue insoluble en los solventes utilizados para las diferentes síntesis.

Se obtuvieron resultados interesantes en cuanto al punto de fusión de la muestra 8-a y a su insolubilidad en todos los solventes usados, se procedió a hacer un análisis mediante espectroscopía infrarroja. No se hizo calibración previa del instrumento. Se mandó el precipitado de la muestra 8-a (sintetizada en DMF) al departamento de polímeros de la Escuela Politécnica Nacional para que se realice un espectro con el FTIR. La fuente de radiación fue un Globar, y se utilizó un interferómetro de Michelson. El detector fue un MCT (siglas en inglés correspondientes a “mercury cadmium telluride”). Este detector de telurio de mercurio de cadmio es un semiconductor usado para las regiones del infrarrojo cercano y medio. Este detector requiere de una operación a 77 K y necesita ser enfriado con nitrógeno líquido [29] En la Escuela Politécnica Nacional prepararon una pastilla de KBr, y obtuvieron el espectro por transmitancia realizando 81 barridos en el rango de 4000 a 450 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

3.2.8. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento correspondiente a la sección 3.2.6., pero disolviendo los sólidos separadamente; una mezcla en DMF, otra en etanol, otra en metanol y otra en acetonitrilo, con relación molar entre el perclorato de cobre y la 2,3 –

pirazina dicarbonitrilo de 1:1, como se puede observar en la Tabla 10. Después de varios días, se filtraron las soluciones que tenían algún precipitado: 6-b (en etanol), 6-c (en metanol) y 6-d (en acetonitrilo). Finalmente, se dejaron secar los precipitados para analizar su punto de fusión.

Tabla 10: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, relación molar 1:1

Muestras	6-a	6-b	6-c	6-d
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52 mg (0,14 mmol)	50 mg (0,13 mmol)	51 mg (0,14 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
2,3 – pirazina dicarbonitrilo	18 mg (0,14 mmol)	19 mg (0,15 mmol)	18 mg (0,14 mmol)	18 mg (0,14 mmol)
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo

En vista de que punto de fusión y el color del precipitado para la muestra 6-d y el cambio de color de la solución 6-a fueron promisorios, se realizó un análisis UV/Vis en el espectrómetro UV/Vis de marca CECIL (que tiene rangos de operación bastante amplios), usando DMF como solvente. Se utilizaron celdas de cuarzo de 1 cm y se realizaron barridos de 300 nm hasta 800 nm (hasta 300 nm el DMF absorbe demasiado). Se disolvieron 41.2 mg de perclorato de cobre en 10 mL de DMF y se obtuvo su espectro con el instrumento. Se disolvieron 41.2 mg de 2,3- pirazina dicarbonitrilo en 10 mL de DMF y se obtuvo su espectro con el instrumento. Se tuvo que disolver el precipitado de la muestra 6-d en DMF, porque no se disolvía en los otros solventes. Se disolvieron 3.0 mg de 6-d en 10 mL de DMF. Se obtuvo directamente el espectro UV/VIS de la solución de la muestra 6-a, y se utilizaron 10 mL de alícuota.

Para la muestra 6-d, se obtuvieron tres bandas en 548,5 nm, 580,0 nm y 629,5 nm que corresponden a los reactivos. Para la solución 6-a, se encontraron dos bandas en 580,0 nm, que corresponde a los reactivos y en 707,5 nm, que no corresponde a ninguna de las bandas en los espectros de los reactivos.

3.2.9. Síntesis de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el cloruro de mercurio y el ácido tritiocianúrico de 1:1, como se puede observar en la Tabla 11. No se obtuvo ningún precipitado.

Tabla 11: Reactivos y solventes para la mezcla de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1

Muestras	9-a	9-b	9-c	9-d
Cloruro de mercurio	30 mg (0,11 mmol)	30 mg (0,12 mmol)	30 mg (0,11 mmol)	31 mg (0,11 mmol)
Ácido tritiocianúrico	20 mg (0,11 mmol)	21 mg (0,12 mmol)	19 mg (0,11 mmol)	21 mg (0,12 mmol)
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo

3.3. Segundo método de síntesis de los polímeros de coordinación con cobre, zinc y cobalto

3.3.1. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, pero con una mezcla en estado líquido, con relación molar entre el perclorato de cobre y la fenacina de 1:1, es decir que se disolvieron los reactivos separadamente en DMF, y luego se mezclaron las dos soluciones. Se repitió el procedimiento con acetonitrilo en lugar de DMF, como se puede observar en la Tabla 12.

Tabla 12: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1

Muestras	12-a	12-b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51 mg (0,14 mmol)	49 mg (0,13 mmol)
Fenacina	25 mg (0,14 mmol)	24 mg (0,13 mmol)
Solvente para el perclorato	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo
Solvente para la fenacina	18 mL DMF	22 mL acetonitrilo

3.3.2. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 13:8.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y el tiantreno de 13:8, como se puede observar en la Tabla 13.

Tabla 13: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1

Muestras	13-a	13-b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 mg (0,13 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
Tiantreno	17 mg (0,08 mmol)	18 mg (0,08 mmol)
Solvente para el perclorato	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo
Solventes para el tiantreno	18 mL DMF	15 mL acetonitrilo

3.3.3. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido cianúrico de 1:1, como se puede observar en la Tabla 14.

Tabla 14: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1

Muestras	11 a	11 b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	49 mg (0,13 mmol)	50 mg (0,13 mmol)
Ácido cianúrico	17 mg (0,13 mmol)	17 mg (0,14 mmol)
Solvente para el perclorato	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo
Solvente para el ácido cianúrico	13 mL DMF	30 mL acetonitrilo + 10 mL EtOH

3.3.4. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido tritiocianúrico de 1:1, como se puede observar en la Tabla 15.

Tabla 15: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1

Muestras	14 a	14 b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51 mg (0,14 mmol)	51 mg (0,14 mmol)
Ácido tritiocianúrico	26 mg (0,15 mmol)	26 mg (0,15 mmol)
Solvente para el perclorato	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo
Solvente para el ácido tritiocianúrico	10 mL DMF	10 mL acetonitrilo

3.3.5. Síntesis de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y la 2,3- pirazina dicarbonitrilo de 1:1, como se puede observar en la Tabla 16.

Tabla 16: Reactivos y solventes para la mezcla de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1

Muestras	10 a	10 b
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	51 mg (0,14 mmol)	49 mg (0,13 mmol)
Pirazina dicarbonitrilo	18 mg (0,14 mmol)	18 mg (0,14 mmol)
Solvente para el perclorato	7 mL DMF	8 mL acetonitrilo
Solvente para la pirazina dicarbonitrilo	10 mL DMF	10 mL acetonitrilo

3.3.6. Síntesis de acetato de zinc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 3:2.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el acetato de zinc y el tiantreno de 3:2, como se puede observar en la Tabla 17.

Tabla 17: Reactivos y solventes para la mezcla de acetato de zinc con tiantreno en relación molar 3:2

Muestras	15-a	15-b	15-c
Acetato de Zinc	51 mg (0,28 mmol)	50 mg (0,27 mmol)	51 mg (0,28 mmol)
Tiantreno	38 mg (0,18 mmol)	37 mg (0,17 mmol)	38 mg (0,18 mmol)
Solvente para el acetato de zinc	10 mL DMF	15 mL acetonitrilo	20 mL EtOH
Solvente para el tiantreno	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo	13 mL EtOH

Para las 3 soluciones, el tiantreno y el acetato de zinc no se disolvieron fácilmente en ninguno de los solventes, por lo cual se calentaron las soluciones con agitación.

3.3.7. Síntesis de Nitrato de Cobalto 6-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el nitrato de cobalto y el tiantreno de 1:1, como se puede observar en la Tabla 18.

Tabla 18: Reactivos y solventes para la mezcla de nitrato de cobalto con tiantreno en relación molar 1:1

Muestras	16-a	16-b	16-c
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 mg (0,17 mmol)	50 mg (0,17 mmol)	50 mg (0,17 mmol)
Tiantreno	37 mg (0,17 mmol)	37 mg (0,17 mmol)	37 mg (0,17 mmol)
Solvente para el nitrato de cobalto	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo	8 mL EtOH
Solvente para el tiantreno	10 mL DMF	10 mL acetonitrilo	10 mL EtOH

Para las 3 soluciones, el tiantreno y el nitrato de cobalto no se disolvían fácilmente en ninguno de los solventes, por lo cual se calentaron las soluciones con agitación. Con poco calor, el nitrato de cobalto se disolvió fácilmente.

3.3.8. Síntesis de Nitrato de Cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con Tiantreno en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el nitrato de cobre y el tiantreno de 1:1, como se puede observar en la Tabla 19.

Tabla 19: Reactivos y solventes para la mezcla de nitrato de cobre con tiantreno en relación molar 1:1

Muestras	17 a	17 b	17 c
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 mg (0,12 mmol)	30 mg (0,12 mmol)	30 mg (0,12 mmol)
Tiantreno	28 mg (0,13 mmol)	28 mg (0,13 mmol)	28 mg (0,13 mmol)
Solvente para el nitrato de cobre	8 mL DMF	8 mL acetonitrilo	8 mL EtOH
Solvente para el tiantreno	10 mL DMF	10 mL acetonitrilo	20 mL EtOH

Para las 3 soluciones, el tiantreno no se disolvió fácilmente en ninguno de los solventes, por lo cual se calentaron las soluciones con agitación.

4. Resultados y discusión

4.1. Primer método de sintetización

4.1.1. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1.

Se realizó una mezcla en estado sólido de perclorato de cobre con fenacina en relación molar 1:1 a la que luego se añadió DMF con agua. Se repitió el procedimiento, variando los solventes: acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF. Se calentaron las soluciones para aumentar la solubilidad de los reactivos. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color verde. No se observaron cambios de color en las soluciones en solventes tales como: acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF. En contraste, sí se obtuvo un cambio de color en el solvente de DMF con agua: la solución pasó de ser verde a café, como se puede observar en la Tabla 20.

Tabla 20: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 1:1

Muestras	1-a	1-b	1-c	1-d
Solventes	DMF , H_2O	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Verde	Verde	Verde	Verde
Color solución final	Café	Verde	Verde	Verde
Observaciones		Solución turbia		

El perclorato de cobre es de color azul, y la fenacina de color amarillo. Por lo tanto, el color verde de las soluciones iniciales sugiere que no ocurrió ninguna reacción. Para las soluciones cuyo color no cambió, se asume que no ocurrió ninguna reacción entre los dos compuestos. La solución de color café 1-a no se aisló ni se analizó por lo que tuvo ningún precipitado.

Después de varios días, se obtuvieron cristales amarillos para la muestra en acetonitrilo y etanol (1-b), y cristales amarillos y verdes para la muestra en metanol (1-c). Estos cristales se filtraron, y se determinaron los puntos de fusión de cada uno, así como el de los reactivos, para poder comparar los valores (Tabla 21). Se puede observar en la Tabla 21 que el punto de fusión para la mezcla en metanol (1-c) es casi el mismo que el de la

fenacina (167°C), con impurezas de los solventes y de los reactivos, por lo cual se asumió que los cristales amarillos son en realidad de fenacina, y por lo tanto no ocurrió ninguna reacción con el perclorato de cobre. En cambio, para la mezcla en acetonitrilo y etanol (1-b), se obtuvo un punto de fusión muy bajo comparado al de la fenacina, pero muy alto en relación al de la fenacina (30°C y 50°C de diferencia). Se puede también observar para esta misma muestra que se obtuvieron dos rangos de temperatura: 115 °C y 135°C - 140°C. Esto podría deberse a la formación de un nuevo producto (un polímero por ejemplo), o por la degradación del ligando que no reaccionó con el solvente.

Tabla 21: Puntos de fusión de los reactivos y de las muestras 1-b y 1-c

	Punto de fusión
Perclorato de cobre	82 °C
Fenacina	167 °C
1-b	115 °C y 135 °C – 140 °C
1-c	150 °C – 157 °C

Se logró entonces demostrar que los cristales obtenidos en 1-c eran cristales de fenacina, y que no hubo ninguna reacción con el cobre.

Se decidió repetir la mezcla de la muestra 1-b (con relación molar 1:1), esta vez con relación molar 7:6 y utilizando los solventes acetonitrilo y etanol separadamente. Se obtuvieron cristales de color amarillo sólo para la muestra en etanol. Los cristales se filtraron para luego analizar su punto de fusión. En la siguiente tabla (Tabla 22), se puede observar que los dos rangos de temperatura son casi los mismos que el punto de fusión de la fenacina.

Tabla 22: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 7-a

	Punto de fusión
Perclorato de cobre	82 °C
Fenacina	167 °C
7-a	165°C y 153 °C – 156 °C

Por lo tanto, al mezclar los dos reactivos en acetonitrilo y aparte en etanol, ya no ocurre el mismo cambio del punto de fusión que al mezclar el acetonitrilo con el etanol, y al usar solamente etanol, se recuperan los cristales de la fenacina. La diferencia entre el punto de fusión de la fenacina y de la muestra 1-b podría deberse entonces a la formación de un producto diferente por las diferentes condiciones.

Al disolver las mezclas sólidas de fenacina con perclorato de cobre, ya sea en acetonitrilo o en etanol, no se produce ninguna reacción. En cambio, al disolver la mezcla sólida en acetonitrilo con etanol, se presume que sí se coordinaron el metal con el ligando.

4.1.2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 2:1.

Se siguió el mismo procedimiento que anteriormente, con el perclorato de cobre y la fenacina en relación molar 2:1. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color verde, como se observó en la síntesis previa (Tabla 20). No se observaron cambios de color en las soluciones en solventes tales como: acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF. Sí se obtuvo un cambio de color en el solvente de DMF con agua: la solución pasó de ser verde a café, como anteriormente usando una relación molar 1:1, como se puede observar en la Tabla 23.

Tabla 23: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 2:1

Muestras	1-e	1-f	1-g	1-h
Solventes	DMF , H_2O	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Verde	Verde	Verde	Verde
Color solución final	Café	Verde	Verde	Verde
Observaciones		Solución turbia		

El color verde de las soluciones indicó que no ocurrió ninguna reacción entre los dos compuestos. La solución de color café 1-e no se aisló ni se analizó por lo que no se obtuvo ningún precipitado en esa muestra.

Después de varios días, se obtuvieron cristales amarillos para la muestra en metanol (1-g). Se los filtraron, y se determinó su punto de fusión, así como el de los reactivos, para poder comparar los valores (Tabla 24) .

Tabla 24: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 1-g

	Punto de fusión
Perclorato de cobre	82 °C
Fenacina	167 °C
1-g	140 °C – 145 °C

Se puede observar en la Tabla 24 que el punto de fusión para la mezcla en metanol (1-g) (140°C – 145 °C) (en relación molar 2:1) difiere en casi 20 – 25°C del de la fenacina (167°C), mientras que el de la muestra 1-c en el mismo solvente (150 °C- 157°C) difiere menos con el de la fenacina. Se puede entonces asumir que con una relación molar de 2:1 sí ocurrió una reacción entre el metal y el solvente, comparado la reacción con relación molar 1:1 en la que no hubo reacción. En el caso de la muestra 1-g, no parecían haber impurezas, y el solvente era único (solo metanol), por lo cual ninguno de estos factores podría ser la causa de ese descenso de punto de fusión.

4.1.3. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.

Se siguió el mismo procedimiento que anteriormente en la sección 4.1.1, con el perclorato de cobre y el tiantreno en relación molar 1:1. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color azul. No se observaron cambios de color en las soluciones en solventes tales como: DMF con agua, acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF, como se puede observar en la Tabla 25.

Tabla 25: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno (relación molar 1:1)

Muestras	2-a	2-b	2-c	2-d
Solventes	DMF , H ₂ O	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Azul	Azul	Azul	Azul
Color solución final	Azul	Azul	Azul	Azul
Observaciones		Solución turbia		

El color azul de las soluciones iniciales y finales indicó que no ocurrió ninguna coordinación. Después de varios días, se obtuvieron cristales incoloros, en las cuatro mezclas: para la muestra en DMF con agua (2-a), en acetonitrilo y etanol (2-b), en metanol (2-c) y en acetonitrilo con DMF (2-d). Se filtraron, y se determinó que los puntos de fusión de cada uno eran el mismo que el del tiantreno, y por lo tanto no ocurrió ninguna coordinación con el cobre.

4.1.4. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 2:1.

Se siguió el mismo procedimiento que en la sección 4.1.2, con el perclorato de cobre y el tiantreno en relación molar 2:1. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color azul. No se observaron cambios de color en las soluciones en solventes tales como: DMF con agua, acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF. En cambio, sí se obtuvo un cambio de color en el solvente de DMF con agua: la solución pasó de ser azul a café, como se puede observar a continuación en la Tabla 26.

Tabla 26: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno (relación molar 2:1)

Muestras	2-e	2-f	2-g	2-h
Solventes	DMF , H_2O	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Azul	Azul	Azul	Azul
Color solución final	Café	Azul	Azul	Azul
Observaciones		Solución turbia		

El color azul indicó que no ocurrió ninguna coordinación. Después de varios días, se obtuvieron cristales transparentes en las mezclas con solventes como acetonitrilo con etanol (2-f) y metanol (2-g). Se los filtraron, y se determinaron los puntos de fusión de cada uno, y ambos fueron el mismo que el del tiantreno ($150^\circ\text{C} - 152^\circ\text{C}$), por lo cual se concluye que los cristales transparentes de estas mezclas en estos solventes son en realidad de tiantreno, y por lo tanto no ocurrió ninguna reacción con el cobre.

4.1.5. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento que anteriormente, con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido cianúrico de 1:1, con excepción de que se reemplazó el solvente de DMF con agua por solamente DMF. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color azul, como se puede apreciar en la Figura 23. No se observaron cambios de color en las soluciones con solventes tales como: acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF. En cambio, sí se obtuvo un cambio de color en el solvente de DMF: la solución pasó de ser azul a verde, como se puede observar en la Tabla 27 y en la Figura 23.

Tabla 27: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico, en relación molar 1:1

Muestras	3-a	3-b	3-c	3-d
Solventes	DMF	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Azul	Azul	Azul	Azul
Color solución final	Verde	Azul	Azul	Azul
Observaciones		Solución turbia		

El color azul de las soluciones indicó que no parece haber ocurrido ninguna coordinación con el cobre. A continuación, se pueden observar las diferentes fotografías, que indican el color inicial azul de las muestras en todos los solventes y el color final verde de la mezcla en DMF (Figura 23).

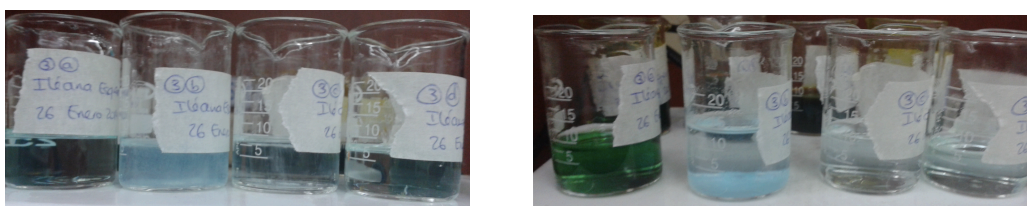


Figura 23: Colores iniciales (izquierda) y finales (derecha) de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico en los diferentes solventes y en relación molar 1:1

Las soluciones no se aislaron ni analizaron porque no produjeron sólidos que se puedan filtrar para hacer el análisis, pero sí se obtuvo un cambio de color con el DMF.

4.1.6. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y el 3,6 – clorhidrato de diaminoacridina de 1:1, y no se calentó la muestra. Las soluciones iniciales y finales fueron de color café.

No se observaron cambios de color en las soluciones con ninguno de los solventes (DMF, acetonitrilo con etanol, metanol y acetonitrilo con DMF), como se puede observar en la Tabla 28.

Tabla 28: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con clorhidrato de diaminoacridina, en relación molar 1:1

Muestras	4-a	4-b	4-c	4-d
Solventes	DMF	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Café	Café	Café	Café
Color solución final	Café	Café	Café	Café

Por el color de las soluciones y por la falta de precipitados, se asumió que no ocurrió ninguna coordinación con el cobre.

4.1.7. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento anterior, con relación molar entre el perclorato de cobre y el ácido tritiocianúrico de 1:1. Los colores iniciales y finales de las soluciones fueron naranjas, como se puede observar en la Figura 24 y en la Tabla 29. Sin embargo, en el momento en el que se vertió el solvente, se formaron precipitados que ocuparon un gran volumen en comparación a la poca cantidad de reactivos.

Tabla 29: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1

Muestras	5-a	5-b	5-c	5-d
Solventes	DMF	Acetonitrilo , EtOH	MeOH	Acetonitrilo, DMF
Color solución inicial	Naranja	Naranja	Naranja	Naranja
Color solución final	Naranja	Naranja	Naranja	Naranja
Observaciones	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado

El perclorato de cobre es azul, y el ácido tritiocianúrico amarillo, casi blanco. Por lo tanto, el color naranja y el precipitado que se formó inmediatamente en las soluciones sugiere que hubo una reacción o coordinación del metal con el ligando.

A continuación, se pueden observar las diferentes fotografías, que indican el color final naranja de las muestras en todos los solventes (Figura 24).



Figura 24: Colores finales de la solución de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico en los diferentes solventes y en relación molar 1:1

Teniendo en cuenta de los colores de los reactivos, obtener inmediatamente un precipitado naranja no fue lo esperado. Por lo tanto, para comprobar la reacción, se decidió repetir las cuatro mezclas (con relación molar 1:1), esta vez utilizando los solventes separadamente. Se obtuvieron los mismos resultados para la mezcla en DMF (8-a), como se puede ver en la Tabla 30. Las otras mezclas dieron resultados comparables a los anteriores; esta reacción es reproducible y no depende de las condiciones de reacción.

Tabla 30: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1

Muestras	8-a	8-b	8-c	8-d
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo
Color solución inicial	Naranja	Naranja	Naranja	Naranja
Color solución final	Naranja	Rojo	Rojo	Naranja/ Rojo
Observaciones	Precipitado	Precipitado	Precipitado	Precipitado

Después de varios días, se procedió a filtrar los diferentes precipitados. En la mezcla 8-d (en acetonitrilo) no se recuperó ningún precipitado. Se procedió entonces a determinar el punto de fusión de los reactivos, así como el del precipitado en DMF (8-a) en la Tabla 31.

Tabla 31: Puntos de fusión de los reactivos y de la muestra 8-a

	Punto de fusión
Perclorato de cobre	82 °C
Ácido tritiocianúrico	> 300 °C
8-a	> 300 °C

A diferencia del ligando, el precipitado de la muestra 8-a no se disolvió en DMF, en acetonitrilo, en etanol, ni en agua destilada, y, como se puede observar en la Tabla 31, su punto de fusión no se pudo obtener con precisión ya que era superior a 300 °C, lo cual supera la capacidad de los termómetros disponibles en el laboratorio. Sin embargo, esto nos indicó que podría tratarse de un polímero, ya que su punto de fusión parece ser muy alto.

4.1.7.1. Espectro obtenido para el precipitado de la muestra 8-a en un espectrómetro FTIR.

Se procedió entonces a hacer un análisis de la muestra 8-a (perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1 en DMF) en un espectrómetro FTIR. Se envió la muestra 8-a al departamento de polímeros de la Escuela Politécnica Nacional para que se realice un espectro con el FTIR. Ellos prepararon una pastilla de KBr, y obtuvieron el espectro por transmitancia realizando 81 barridos en el rango de 4000 a 450 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Se obtuvo el espectro que se puede apreciar a continuación en la Figura 25.

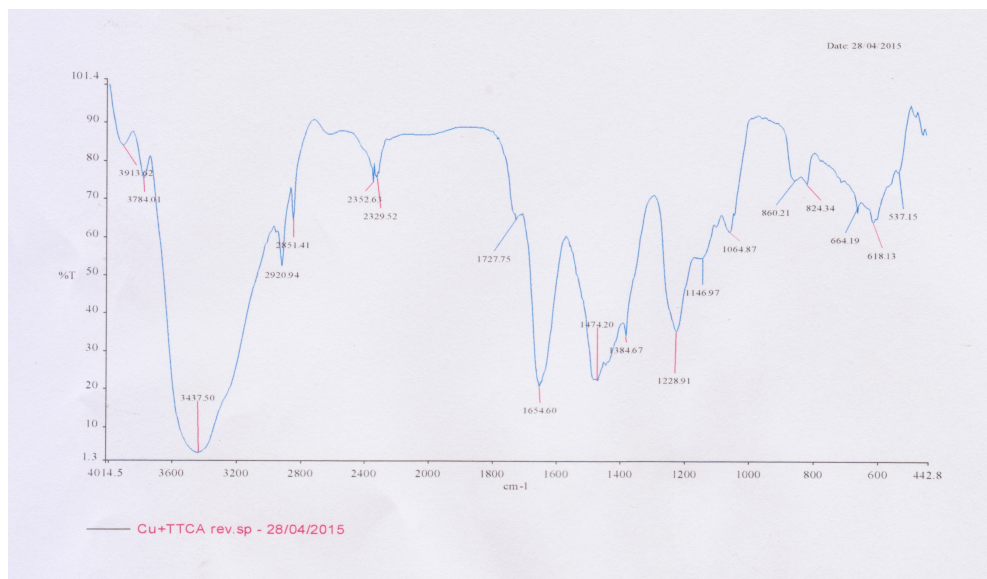


Figura 25: Espectro FTIR de la muestra sólida 8-a (en DMF)

Los picos más notorios en el espectro FTIR de la muestra sólida 8-a fueron de 3914 cm^{-1} , 3784 cm^{-1} , $3437,5\text{ cm}^{-1}$, 2921 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} , 2353 cm^{-1} , 2330 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} , 1655 cm^{-1} , 1474 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} , 1229 cm^{-1} , 1147 cm^{-1} , 1065 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 664 cm^{-1} , 618 cm^{-1} , 537 cm^{-1} . No se observa la banda típica para un enlace tipo R-SH en 2575 cm^{-1} por lo cual se podría asumir que el cobre se habría podido coordinar al azufre. [29]

4.1.7.2. Espectro obtenido por cálculos computacionales y comparación al espectro anterior.

Se realizó un estudio computacional en el QCT de la USFQ de las frecuencias vibracionales del compuesto de coordinación que se podría obtener en la mezcla de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, es decir de una coordinación entre el cobre y los azufres del ligando. La estructura que se tomó para hacer el análisis fue la que se puede observar en la Figura 26.

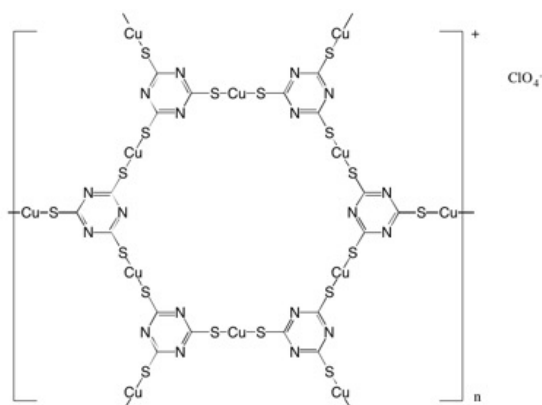


Figura 26: Estructura utilizada para hacer el estudio computacional

Para este análisis se partió de una optimización de geometría con un nivel de teoría PM6 con funciones base 631-G, y con este resultado se hizo un cálculo de frecuencias vibracionales para obtener los modos normales del sistema y su espectro vibracional. El modelado de los sistemas fue hecho con GaussView y los cálculos de optimización y frecuencias fueron hechos en Gaussian09. Para visualizar el espectro y los modos normales de usó Moldraw. Se obtuvo así el espectro siguiente, en el que en azul podemos ver el espectro real de la muestra 8-a, y en negro tenemos el espectro calculado por medios computacionales (Figura 27).

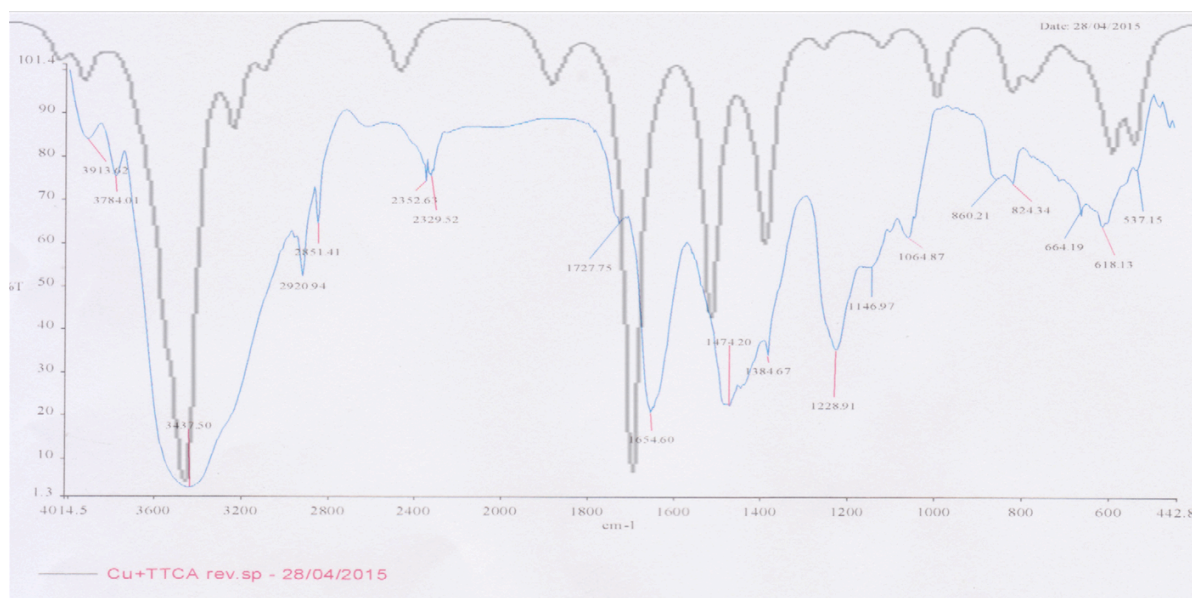


Figura 27: Comparación del espectro infrarrojo de la muestra 8-a (azul, abajo) con el espectro calculado por métodos computacionales (negro, arriba)

Se puede observar una gran correspondencia entre los picos obtenidos y los calculados. Se debe tener en cuenta que los espectros calculados se realizan para moléculas en estado gaseoso, sin impurezas ni otras moléculas que puedan hacer interferencia, por lo cual no puede existir una concordancia del 100% con el espectro de la muestra real.

4.1.8. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 - pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento, pero ésta vez disolviendo los sólidos separadamente; una mezcla en DMF, otra en etanol, otra en metanol y otra en acetonitrilo, con relación molar entre el perclorato de cobre y la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo de 1:1. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color azul. Se observaron ligeros cambios de color en las soluciones con DMF y con metanol, ya que se pasó de una solución azul casi incolora a una verde. A continuación, se presenta la Tabla 32, que recapitula estos cambios de color entre la solución inicial y la solución final.

Tabla 32: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con pirazina dicarbonitrilo, en relación molar 1:1

Muestras	6-a	6-b	6-c	6-d
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo
Color solución inicial	Azul	Azul	Azul	Azul
Color solución final	Verde claro	Azul	Verde oscuro	Azul

Después de varios días, se procedió a filtrar los diferentes precipitados. Se recuperaron los precipitados para las muestras 6-b (en etanol), 6-c (en metanol) y 6-d (en acetonitrilo). Se puede observar que al filtrar, el precipitado que más se logró recuperar en cantidad fue el 6-d (en acetonitrilo), el cual tiene un color turquesa. La mezcla 6-a se quedó en solución y nunca se formó un precipitado. Se procedió entonces a medir los puntos de fusión de cada uno de estos precipitados, como se puede apreciar en la Tabla 33.

Tabla 33: Puntos de fusión de los reactivos y de las muestras 6 b, 6 c y 6 d

	Punto de fusión
Perclorato de cobre	82 °C
Pirazina dicarbonitrilo	125 °C – 126 °C
6-b	231 °C - 240 °C
6-c	> 280 °C
6-d	> 280 °C

Se puede ver que los puntos de fusión para estos compuestos fueron muy superiores al de la pirazina dicarbonitrilo, ya que este reactivo tuvo un punto de fusión de 125°C a 126°C, mientras que los precipitados tuvieron puntos de fusión superiores a 230 °C, lo cual es un buen indicador de una coordinación metal-ligando. El precipitado 6-d solamente se disolvió en DMF, lo que podría significar que se formó un nuevo compuesto.

4.1.9. Espectros UV/Vis de los reactivos y de los productos.

Se realizaron a continuación mediciones en un espectrómetro UV/Vis, aparato en el cual se usó como solvente el DMF. Se obtuvieron así los espectros UV/Vis del perclorato de cobre y el de la pirazina dicarbonitrilo para hacer comparaciones con las muestras. Para el perclorato de cobre, se encontraron dos bandas en 548,5 nm y en 580,0 nm. Para la pirazina dicarbonitrilo, se encontraron dos bandas en 580,0 nm y en 632,5 nm.

Luego se obtuvo el espectro para la muestra 6-d (precipitado en acetonitrilo, redisolto en DMF), en el cual se encontraron 3 bandas en 548,5 nm, 580,0 nm y 629,5 nm. Estas tres bandas corresponden a una mezcla de los bandas del perclorato de cobre y de la pirazina dicarbonitrilo. Hay una descoordinación del metal y del ligando a concentraciones bajas, y cuando se autoensambla, precipita y su punto de fusión es alto. Se realizó también una medida para la solución 6-a, que se realizó inicialmente en DMF. Se observaron solamente dos bandas: el de 580,0 nm común a los dos reactivos, y el de 707,5 nm, que difiere de los otras bandas de los reactivos. Por lo cual se asume que el cambio de color al verde podría ser debido a alguna reacción. Sin embargo, éste podría ser el resultado de un efecto batocrómico, ya que pudo haber una transición π a π^* en las insaturaciones de los reactivos, lo cual produjo que el espectro absorba a una longitud de onda mayor.

Muchas moléculas que absorben radiación debido a una transición π a π^* muestran un cambio en su absorción máxima a una longitud de onda mayor cuando la molécula se disuelve en un solvente polar (comparado a disolverla en un solvente no polar). Para confirmar si ocurre este efecto batocrómico, habría que disolver la muestra en un solvente no polar y comparar los espectros; si la absorción máxima en el solvente polar ocurre a una longitud de onda mayor a la absorción máxima en el solvente no polar, significa que sí ocurrió este efecto batocrómico. Esto se debe a que el estado excitado π^* se ve más afectado por las interacciones de atracción dipolo-dipolo y por enlaces de hidrógeno que el estado no excitado π . Entonces, si una molécula se disuelve en un solvente polar, el nivel de energía del orbital π^* bajará más que el del orbital π . Esta diferencia de energía en el solvente polar es mejor que cuando la molécula está en un solvente no polar. Por lo tanto, la absorción máxima ocurre en una mayor longitud de onda en el solvente polar. Se debe tomar en cuenta que las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ también mostrarían este efecto batocrómico (pero la diferencia de longitud de onda sería menor). [29]

4.1.10. Cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se repitió el mismo procedimiento que para la sección 4.1.7., con relación molar entre el cloruro de mercurio y el ácido tritiocianúrico de 1:1. Las soluciones se mantuvieron al inicio y al final de color blanco, excepto por la muestra 9-d, en la cual el acetonitrilo no disolvió los reactivos (Tabla 34).

Tabla 34: Colores iniciales y finales de las soluciones de cloruro de mercurio con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1

Muestras	9-a	9-b	9-c	9-d
Solventes	20 mL DMF	20 mL EtOH	20 mL MeOH	20 mL acetonitrilo
Color solución inicial	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Color solución final	Blanco	Blanco	Blanco	Blanco
Observaciones	Solución turbia	Solución turbia	Solución turbia	No se disuelve

Se presume que no ocurrió ninguna coordinación con el mercurio por lo que no hubo ningún cambio de color.

4.1.11. Discusión de los resultados obtenidos con el primer método de síntesis.

En las muestras de cobre con fenacina, no hubo reacción en las muestras 1-c, 1-d, 1-f y 1-h, 7-a y 7-b. En las de tiantreno, no hubo reacción en las muestras 2-a, 2-b, 2-c, 2-d, 2-f, 2-g y 2-h. Para el ácido cianúrico fueron las muestras 3-b, 3-c, 3-d, para la diaminoacridina fueron todas las muestras en las que no hubo reacción (4-a, 4-b, 4-c y 4-d). Entre el clorhidrato de mercurio y el ácido tritiocianúrico no hubo reacción (9-a, 9-b, 9-c y 9-d).

En las muestras en las que hubo cambios de color fue en las mezclas 1-a, 1-e de la fenacina, 2-e del tiantreno, 3-a del ácido cianúrico y todas las del ácido tritiocianúrico: 5-a, 5-b, 5-c, 5-d, 8-a, 8-b, 8-c y 8-d, 6-a de la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, por lo cual se asume que en estas muestras sí ocurrió una reacción.

En las muestras en las que hubo un punto de fusión diferente al de los reactivos utilizados fueron: 1-b y 1-g de la fenacina. Para la muestra 8-a, el punto de fusión fue superior a 300°C, y al contrario de los reactivos, no se disolvió en ninguno de los solventes utilizados. Para las muestras 6-b, 6-c y 6-d de la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, los puntos de fusión fueron muy superiores a los de los reactivos.

4.1.12. Teoría de los ácidos/bases blandos/duros.

La teoría de los ácidos/bases duros/blandos (HSAB por sus siglas en inglés) sirve para explicar la estabilidad de los complejos metálicos y el mecanismo de sus reacciones. Acorde a esta teoría, los ácidos y bases de Lewis pueden ser divididos en varios tipos: duros, blandos, o de borde. [28]

Los ácidos duros de Lewis se caracterizan por un radio iónico pequeño, una alta carga positiva, están muy solvatados y tienen orbitales vacíos en la capa de valencia. Los ácidos blandos de Lewis se caracterizan por un radio iónico grande, una pequeña carga positiva, y con todos sus orbitales atómicos ocupados. Las bases duras de Lewis se caracterizan por un radio iónico pequeño, están muy solvatados, son muy electronegativos y poco polarizables. Las bases blandas de Lewis se caracterizan por un radio iónico grande, una electronegatividad intermedia y una alta polarizabilidad. Los ácidos y bases de borde tienen propiedades intermedias. [28]

Según el concepto de *HSAB*, los ácidos duros prefieren enlazarse con bases duras para dar complejos iónicos, mientras que los ácidos blandos prefieren enlazarse con bases blandas para dar complejos covalentes. [28] Con este principio, se determinó si sería factible una coordinación de Cu^{2+} con éstos átomos presentes en diferentes ligandos.

4.1.13. Propuestas de reacciones para los resultados obtenidos con el primer método de síntesis.

Se propone entonces las siguientes estructuras para estos compuestos obtenidos. Con la fenacina, para las muestras 1-a y 1-e (ambas en DMF con agua, en relación molar 1:1 y 2:1 respectivamente) hubo un cambio de color de verde a café, por lo cual se espera una coordinación lineal con el cobre, tal como se puede apreciar en la Figura 28.

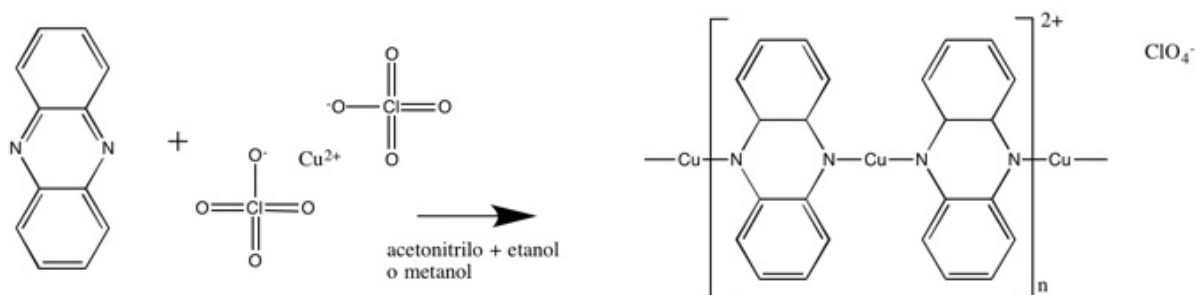


Figura 28: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con fenacina para las muestras 1-a y 1-e

Para el tiantreno, en la muestra 2-e (en DMF con agua, relación molar 2:1) hubo un cambio de color de azul a café, por lo cual también se espera una coordinación lineal con el cobre, tal como se puede apreciar en la Figura 29.

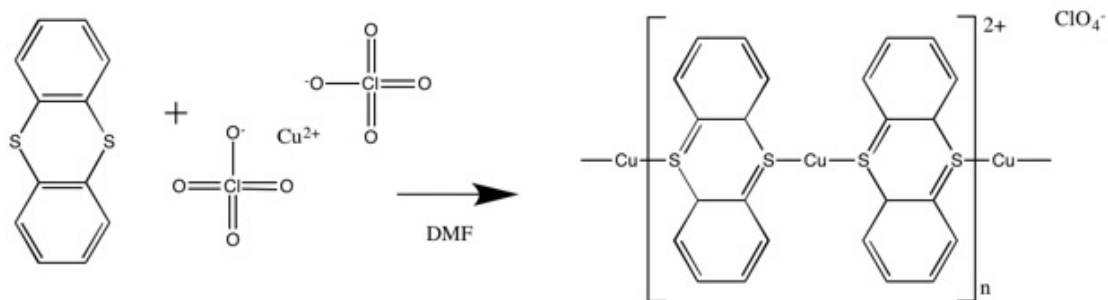


Figura 29: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con tiantreno para la muestra 2-e

Para el ácido cianúrico, en la muestra 3-a (en DMF, relación molar 1:1), se pasó de tener una solución azul a una verde. Ya no se espera una coordinación lineal con el cobre, sino una en 2 dimensiones, tal como se puede apreciar en la Figura 30.

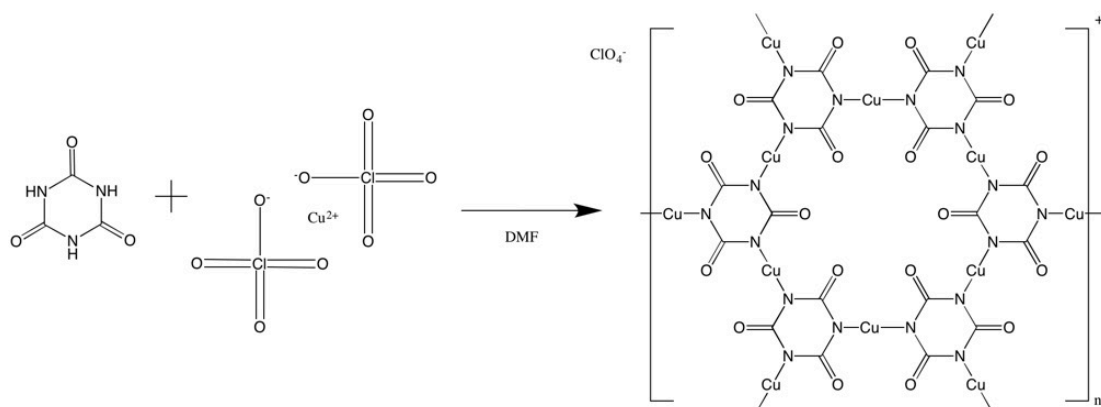


Figura 30: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con ácido cianúrico para la muestra 3-a

Para el ácido tritocianúrico, en todas las muestras, 5-a, 8-a (en DMF, relación molar 1:1), 5-b (acetonitrilo con etanol, relación molar 1:1), 5-c, 8-c (metanol, relación molar 1:1), 5-d (acetonitrilo con DMF, relación molar 1:1), 8-b (etanol, relación molar 1:1), y 8-d (acetonitrilo, relación molar 1:1) se evidenció un precipitado y una solución naranja, mientras que los reactivos son de color azul y amarillo. Por lo tanto se asume que ocurrió una coordinación entre el ácido tritocianúrico y el cobre. El punto de fusión de la muestra 8-a. No se espera una coordinación lineal con el cobre en todas estas muestras, sino una en

2 dimensiones. Se podría esperar una coordinación entre el cobre y el azufre (Figura 31), porque, según la teoría de los ácidos/bases duros/blandos, el cobre (un ácido de borde) se podría coordinar al azufre (una base blanda). Además con el espectro FTIR, no se observaron los picos correspondientes al enlace R-SH, por lo cual se podría suponer que el cobre se coordinó al azufre. Comparando ese espectro con el calculado, se puede ver una gran semejanza de los picos de las frecuencias vibracionales, y sabiendo que el estudio computacional da espectros sin interferencias, se podría asumir que realmente se coordinó el cobre al azufre del ácido tritiocianúrico como se predijo para el estudio computacional, en la sección 4.1.9.

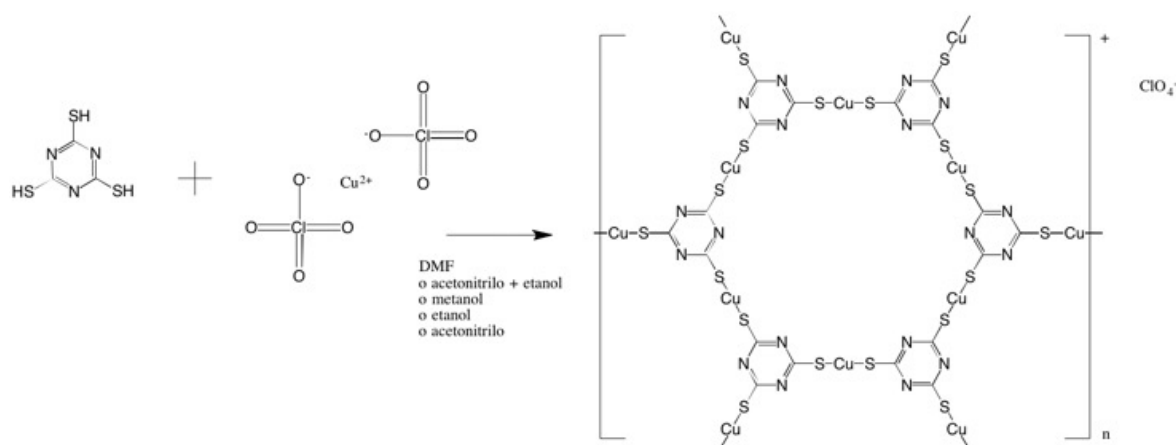


Figura 31: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con ácido tritiocianúrico para las muestras 5 y 8 en todos los solventes

Para la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, la muestra 6-a (en DMF, relación molar 1:1) cambió de color. En el espectro UV/Vis, la banda en 580,0 nm fue la de los reactivos de perclorato y de 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, y la banda de 707,5 nm fue diferente a la de los reactivos. Podría ser debido a una coordinación con el cobre, o por un efecto batocrómico. Se debe tener en cuenta que a altas diluciones los ligandos se descoordinan. En el caso de que se produjo una coordinación en las muestras 6-a y 6-d, se propone las siguientes estructuras de coordinación, si el cobre se coordina al N del anillo, o si se coordina al CN. (Figura 32)

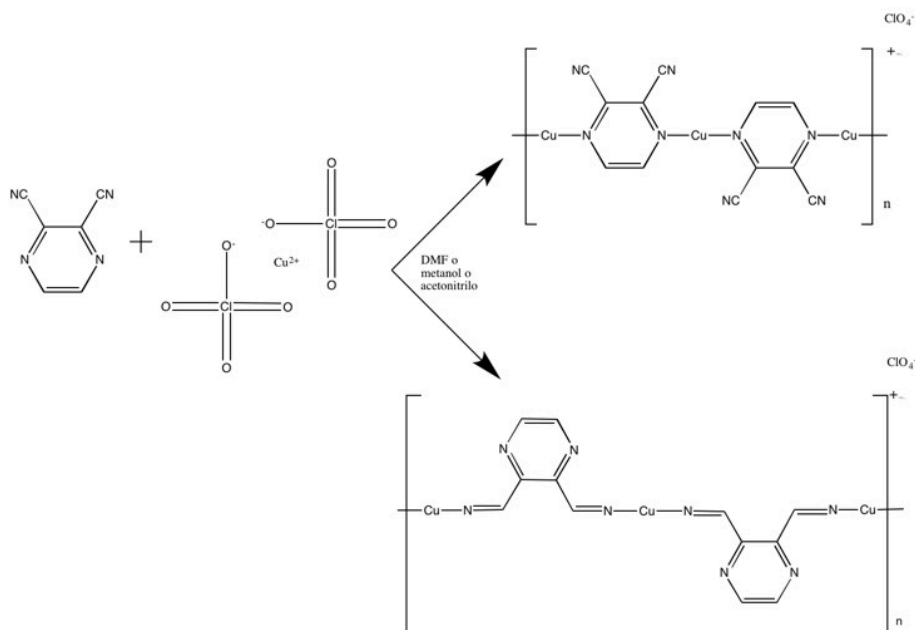


Figura 32: Propuesta de reacciones para los polímeros de coordinación de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo

4.2. Segundo método de sintetización

Para este segundo método, se disolvieron los reactivos separadamente, y luego se mezclaron.

4.2.1. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con fenacina en relación molar 1:1.

Se disolvió el perclorato de cobre en una muestra con DMF, en otra con acetonitrilo. Se hizo lo mismo con la fenacina, manteniendo una relación molar 1:1. En los dos solventes, la fenacina no se disolvió bien, por lo cual se calentaron y se agitaron las dos soluciones para aumentar la solubilidad, y se dejaron enfriar. Luego se mezclaron la solución de perclorato de cobre en DMF con la de fenacina en DMF. Se hizo lo mismo para el acetonitrilo. Inicialmente se obtuvieron soluciones de color verde, como se puede apreciar en la Tabla 35. No se observaron cambios de color.

Tabla 35: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con fenacina, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	12-a	12-b
Solvente	DMF	Acetonitrilo
Color solución (Perclorato de cobre)	Azul	Azul
Color solución (Fenacina)	Amarillo	Amarillo
Color mezcla inicial	Verde claro	Verde claro
Color mezcla final	Verde	Verde claro

El color verde indica que no ocurrió ninguna reacción. Sin embargo, al calentar un poco 12-a y 12-b, las soluciones empezaron a oscurecerse primero a verde oscuro, por lo cual se las retiró inmediatamente del calor. Luego de varios días éstas se tornaron café. No se aislaron estas soluciones ni se analizaron por falta de precipitado.

4.2.2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 13:8.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.1., con una relación molar 13:8 entre el perclorato de cobre y el tiantreno. Inicialmente al mezclar las soluciones en DMF, la solución fue azul, como se puede apreciar en la Tabla 36. Para la muestra 13-b, el tiantreno no se disolvía en acetonitrilo, por lo cual se calentó la solución y se agitó con un agitador magnético. Al mezclar la solución tibia de tiantreno con la de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la solución se hizo morada, y se volvió transparente al disminuir la temperatura. Este color morado se pudo volver a obtener al calentar de nuevo la mezcla.

Tabla 36: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con tiantreno, en relación molar 13:8 con el segundo método

Muestras	13-a	13-b
Solventes	18 mL DMF	15 mL acetonitrilo
Color solución (Perclorato de cobre)	Azul	Azul
Color solución (Tiantreno)	Transparente	Transparente
Color mezcla inicial	Azul	Morado
Color mezcla final	Verde, luego café	Azul

El perclorato de cobre es azul, y el tiantreno de color blanco. Por lo tanto, el color verde de la solución final 13-a sugiere que pudo haber ocurrido alguna reacción. El cambio más notorio fue el color morado de la solución 13-b.

Cuando el solvente se evaporó lentamente a temperatura ambiente en la muestra 13-b, quedaron cristales que parecían azules o blancos. Pero luego de añadir más solvente (acetonitrilo), la solución se volvió morada de nuevo y se pudo observar que los cristales eran blancos. Al añadir 5 mL de DMF, la solución se tornó turquesa casi incoloro. Se redisolvieron entonces los cristales calentando un poco y luego se dejó a temperatura ambiente para que el solvente se evapore lentamente. No hubo una recrystalización, por lo cual no se pudo analizar el producto obtenido anteriormente.

4.2.3. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido cianúrico en relación molar 1:1.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.1., con una relación molar 1:1 entre el perclorato de cobre y el ácido cianúrico. Inicialmente al mezclar las soluciones en DMF, la solución fue azul, como se puede apreciar en la Tabla 37. Para la muestra 11-b, el ácido cianúrico no se disolvía en acetonitrilo, por lo cual se calentó la solución y se agitó con un agitador magnético.

Tabla 37: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido cianúrico, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	11-a	11-b
Solventes	DMF	acetonitrilo + EtOH
Color solución (Perclorato de cobre)	Azul	Azul
Color solución (Ácido cianúrico)	Incoloro	Incoloro
Color mezcla inicial	Azul	Azul
Color mezcla final	Verde	Incoloro

A continuación, se pueden observar las diferentes fotografías, que indican el color inicial azul de las muestras en todos los solventes y el color final verde de la mezcla en DMF (Figura 33). Luego se hizo el espectro UV/Vis de la solución 11-a.



Figura 33: Color inicial (izquierda) y final (derecha) de la solución 11-a de perclorato de cobre con ácido cianúrico en relación molar 1:1

4.2.3.1. Espectros UV/Vis de los reactivos y de los productos.

Se realizaron a continuación mediciones en un espectrómetro UV/Vis, aparato en el cual se usó como solvente el DMF. Se obtuvieron así los espectros UV/Vis del perclorato de cobre y el del ácido cianúrico para hacer comparaciones con las muestras. Para el perclorato de cobre, se encontraron dos bandas en 548,5 nm y en 580,0 nm. Para el ácido cianúrico, se encontraron dos bandas en 547,0 nm y en 580,0 nm.

Luego se obtuvo el espectro para la solución 11-a, que se realizó inicialmente en DMF. Se observaron solamente dos bandas: el de 580,0 nm común a los dos reactivos, y el de 732,5 nm, que difiere de las otras bandas de los reactivos. Por lo cual se asume que el cambio de color al verde podría ser debido a alguna reacción. Sin embargo, éste podría ser el resultado de un efecto batocrómico, ya que pudo haber una transición π a π^* en las insaturaciones de los reactivos, lo cual produjo que el espectro absorba a una longitud de onda mayor.

4.2.4. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con ácido tritiocianúrico en relación molar 1:1.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.1., con una relación molar 1:1 entre el perclorato de cobre y el ácido tritiocianúrico. Inicialmente al mezclar las soluciones en DMF, la solución fue azul, como se puede apreciar en la Tabla 38.

Tabla 38: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	14-a	14-b
Solventes	DMF	Acetonitrilo
Color solución (Perclorato de cobre)	Incoloro	Incoloro
Color solución (Ácido tritiocianúrico)	Incoloro	Incoloro
Color mezcla inicial	Amarillo / Café	Amarillo turbio
Color mezcla final	Naranja	Blanco
Observaciones	Precipitado turbio	Turbio

Antes de mezclar las soluciones de perclorato de cobre en DMF y la de ácido tritiocianúrico en DMF (muestra 14-a), ambas eran incoloras. Al mezclarse, la solución se tornó turbia y de color amarillo/café. En acetonitrilo, los dos reactivos se disolvieron para dar soluciones incoloras. Al mezclar las dos soluciones (mezcla 14-b), la solución se volvió turbia y un poco amarillenta. En vista de que no se recuperó ningún precipitado, no se pudo hacer el análisis de las mezclas en los diferentes solventes.

4.2.5. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.1., con una relación molar 1:1 entre el perclorato de cobre y la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo. En ambos solventes, se pasó de tener una solución incolora a tener una de color turquesa, como se puede apreciar en la Tabla 39 y en la Figura 34.

Tabla 39: Colores iniciales y finales de las soluciones de perclorato de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	10-a	10-b
Solventes	DMF	Acetonitrilo
Color solución (Perclorato de cobre)	Azul	Azul
Color solución (Pirazina dicarbonitrilo)	Gris	Gris
Color mezcla inicial	Incoloro	Incoloro
Color mezcla final	Turquesa	Turquesa

Después de algunos días las soluciones sí cambiaron de color. A continuación, se pueden observar las diferentes fotografías, que indican el color inicial (incoloro) de las muestras y el color final turquesa en todos los solventes (Figura 34).

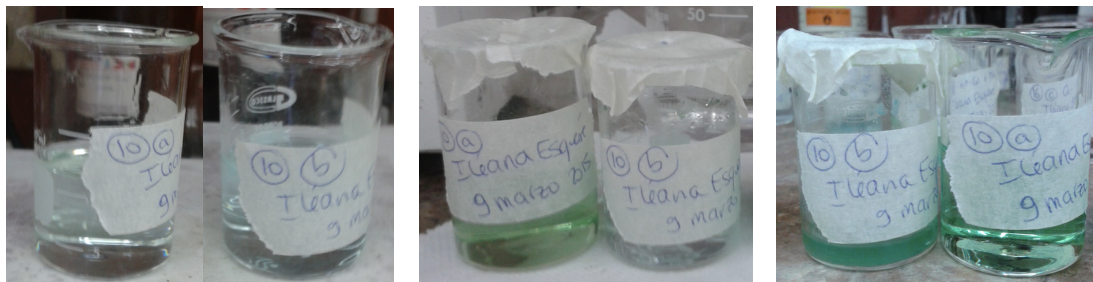


Figura 34: Colores iniciales (izquierda) y finales (derecha) de las soluciones de perclorato de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo en relación molar 1:1

4.2.5.1. Espectros UV/Vis de los reactivos y de los productos.

Se realizaron a continuación mediciones en un espectrómetro UV/Vis, aparato en el cual se usó como solvente el DMF. Se obtuvieron así los espectros UV/Vis del perclorato de cobre y el de la pirazina dicarbonitrilo para hacer comparaciones con las muestras. Para el perclorato de cobre, se encontraron dos bandas en 548,5 nm y en 580,0 nm. Para la pirazina dicarbonitrilo, se encontraron dos bandas en 580,0 nm y en 632,5 nm.

Luego se obtuvo el espectro para la muestra 10-a (en DMF), en el cual se encontraron 2 bandas en 580,0 nm común a los dos reactivos, y el de 738,5 nm, que difiere de las otras bandas de los reactivos. Por lo tanto se asume que el cambio de color al turquesa podría ser debido a alguna reacción. Sin embargo, éste podría ser el resultado de un efecto batocrómico, ya que pudo haber una transición π a π^* en las insaturaciones de los reactivos, lo cual produjo que el espectro absorba a una longitud de onda mayor.

4.2.6. Acetato de Zinc $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 3:2.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.1., con una relación molar 3:2 entre el acetato de zinc y el tiantreno, excepto que también se realizó una mezcla aparte en etanol. En ambos solventes, se pasó de tener una solución incolora a tener una de color turquesa, como se puede apreciar en la Tabla 40.

Tabla 40: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobre con tiantreno, en relación molar 3:2 con el segundo método

Muestras	15-a	15-b	15-c
Solvente	DMF	Acetonitrilo	EtOH
Color solución del acetato de zinc	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Color solución del tiantreno	Incoloro	Incoloro	Blanco turbio
Color mezcla inicial	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Color mezcla final	Incoloro	Blanco	Incoloro
Observaciones	Precipitado blanco	Turbio	Precipitado blanco

Después de varios días, se obtuvo un precipitado en la mezcla 15-b, con acetonitrilo. Se filtró, y se determinó su punto de fusión (151 °C), que fue el mismo del tiantreno. Por lo tanto no ocurrió ninguna coordinación con el zinc.

4.2.7. Nitrato de Cobalto 6-hidratado $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.6., con una relación molar 1:1 entre el nitrato de cobalto y el tiantreno. En la mezcla 16-b (en acetonitrilo), la solución pasó de ser rosada a naranja (Tabla 41).

Tabla 41: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobalto con tiantreno, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	16-a	16-b	16-c
Solventes	DMF	Acetonitrilo	EtOH
Color solución del nitrato de cobre	Rosado	Morado	Naranja
Color solución del tiantreno	Transparente	Transparente	Transparente
Color mezcla inicial	Rosado	Rosado oscuro	Naranja
Color mezcla final	Rosado claro	Naranja	Naranja / Incoloro
Observaciones	Incoloro	Incoloro	Incoloro

Después de varios días, se obtuvieron cristales en las mezclas 16-b, con acetonitrilo y 16-c con etanol. Se filtraron, y se determinó que los puntos de fusión de ambas muestras fueron el mismo del tiantreno. Por lo tanto no ocurrió ninguna reacción con el cobalto.

4.2.8. Nitrato de Cobre (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con tiantreno en relación molar 1:1.

Se procedió de la misma manera que para la sección 4.2.9., con una relación molar 1:1 entre el nitrato de cobre y el tiantreno. En la mezcla 17-b (en acetonitrilo), la solución pasó de ser azul a turbia de color verde. Las otras dos mezclas no presentaron un cambio de color, como se puede apreciar en la Tabla 42.

Tabla 42: Colores iniciales y finales de las soluciones de nitrato de cobre con tiantreno, en relación molar 1:1 con el segundo método

Muestras	17 a	17 b	17 c
Solventes	DMF	Acetonitrilo	EtOH
Color solución (Nitrato de cobre)	Turquesa	Turquesa	Azul claro
Color solución (Tiantreno)	Incoloro	Incoloro	Incoloro
Color mezcla inicial	Azul claro	Azul claro	Incoloro
Color mezcla final	Verde claro	Turquesa	Incoloro
Observaciones	Solución turbia	Incoloro	Incoloro

Después de varios días, se obtuvieron cristales en las mezclas 17-b, con acetonitrilo y 17-c con etanol. Se filtraron, y se determinó que sus puntos de fusión fueron los mismos del punto de fusión del tiantreno.

4.2.9. Discusión de los resultados obtenidos con el segundo método de síntesis.

En las muestras de cobre con fenacina, no hubo reacción en la muestra 12-b. En las de tiantreno, no hubo reacción en las muestras 13-a y 13-b, porque el color morado en realidad se debió a que el tiantreno se oxidó en forma de catión radical [27]. Para el ácido cianúrico fue la muestra 11-b, para el acetato de zinc con tiantreno, fueron las tres muestras 15-a, 15-b y 15-c, para el nitrato de cobalto con tiantreno fueron las muestras 16-a y 16-c (en 16-b sí hubo un cambio de color, pero el punto de fusión mostró que el producto era en realidad tiantreno recristalizado), y para el nitrato de cobre con tiantreno fueron las muestras 17-b y 17-c.

En las muestras en las que hubo cambios de color fue en las mezclas 12-a de la fenacina (de verde a café), 11-a del ácido cianúrico (que pasó de ser incoloro a verde) y todas las del ácido tritiocianúrico: 14-a (cambio inmediato a un color amarillo y luego naranja), y 14-b (cambio inmediato a un color amarillo y luego blanco), las muestras 10-a y 10-b de la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo que pasaron de ser incoloras a ser turquesas, y en la muestra 17-a del nitrato de cobre, por lo cual se asume que en estas muestras sí ocurrió una reacción.

4.2.10. Propuestas de estructuras para los resultados obtenidos con el segundo método de síntesis.

Se propone entonces las siguientes estructuras para estos compuestos obtenidos. Con la fenacina, para la muestra 12-a (En DMF con agua, en relación molar 1:1 con el perclorato de cobre) hubo un cambio de color de verde a café, por lo cual se espera una coordinación lineal con el cobre, tal como se propuso en la Figura 28, en la sección 4.1.13.

Para el tiantreno, en la muestra 17-a (en DMF con agua, relación molar 1:1 entre el nitrato de cobre y el tiantreno) hubo un cambio de color de azul a una solución turbia verde, por lo cual también se espera una coordinación lineal con el cobre, y se propone su reacción a continuación, en la Figura 35.

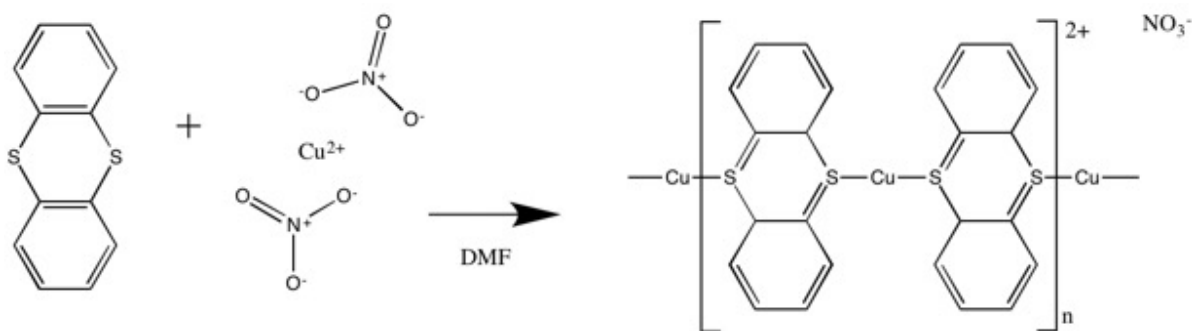


Figura 35: Propuesta de reacción para el polímero de coordinación de cobre con tiantreno, con iones nitrato

Para el ácido cianúrico, en la muestra 11-a (en DMF, relación molar 1:1), se pasó de tener una solución incolora a una verde. En el espectro UV/Vis, la banda en 580,0 nm fue la de los reactivos de perclorato y de ácido cianúrico, y la banda de 732,0 nm fue diferente a las de los reactivos. Podría ser debido a una coordinación con el cobre, o por un efecto batocrómico. Se debe tener en cuenta que a altas diluciones los ligandos se descoordinan. En el caso de que se produjo una coordinación en la muestra 11-a, se propone lo mismo que en la Figura 30, en la sección 4.1.13.

Para el ácido tritiocianúrico, en la muestra 14-a (en DMF, relación molar 1:1), se pasó de tener una solución amarilla a una naranja y en la muestra 14-b (en acetonitrilo, relación molar 1:1) se pasó de una solución amarilla a una blanca. En el caso de que se produjo una coordinación en las muestras 14-a y 14-b, se propone lo mismo que en la Figura 31, en la sección 4.1.13.

Para la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, las muestras 10-a y 10-b (en DMF y en acetonitrilo respectivamente, relación molar 1:1 con el perclorato de cobre) cambiaron de ser incoloras a turquesas. En el espectro UV/Vis de la muestra 10-a, la banda en 580,0 nm fue la de los reactivos de perclorato y de 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, y la banda de 738,5,5 nm que fue diferente a las de los reactivos. Podría ser debido a una coordinación con el cobre, o por un efecto batocrómico. Se debe tener en cuenta que a altas diluciones los ligandos se descoordinan. En el caso de que se produjo una coordinación en las muestras 10-a y 10-b (que también cambió de color), se proponen las mismas estructuras que en la Figura 32, en la sección 4.1.13.

5. Conclusiones

En este trabajo, se encontraron varios resultados interesantes. Se usaron dos métodos de síntesis, el primero se mezclaron los reactivos en estado sólido, y luego se disolvió la mezcla en varios solventes. En el segundo método, se disolvieron los reactivos de forma separada en los solventes, y luego se mezclaron las soluciones. Se observó que según el método escogido no se observaban los mismos resultados, y cada uno dio resultados interesantes. Para los resultados promisorios, se hicieron diferentes análisis, entre los cuales están el punto de fusión, análisis de los espectros UV/Vis y análisis de un espectro FTIR.

Para la muestra 1-b de perclorato de cobre con fenacina, se podría tener la estructura deseada de una coordinación lineal entre el cobre y la fenacina, lo que podría a su vez crear las capas positivas (con el polímero de coordinación) y negativas (con el perclorato), y formar un conductor. Para la muestra 17-a de nitrato de cobre pentahidratado con tiantreno, se podría tener la estructura deseada de una coordinación lineal entre el cobre y el tiantreno, lo que podría a su vez crear las capas positivas (con el polímero de coordinación) y negativas (con el nitrato), y formar un conductor. Para todas las muestras de perclorato de cobre con 2,3 – pirazina dicarbonitrilo (muestras 6 y 10 en todos los solventes) existieron varias evidencias (cambios de color, puntos de fusión muy altos, bandas nuevas en espectro UV/Vis) de que se podría tener la estructura deseada de una coordinación lineal entre el cobre y la 2,3 – pirazina dicarbonitrilo, lo que podría a su vez crear las capas positivas (con el polímero de coordinación) y negativas (con el perclorato), y formar un conductor.

Para las muestras 3-a y 11-a de perclorato de cobre con ácido cianúrico, con las evidencias por los espectros UV/Vis, se podría tener la estructura deseada de una coordinación entre el cobre y el tiantreno, pero no sería una estructura lineal, sino un macrociclo que podría atrapar iones. Para las muestras de perclorato de cobre con ácido tritiocianúrico (muestras 5, 8 y 11 en todos los solventes) el cambio de color fue más evidente. Con las evidencias por el espectro FTIR y el espectro obtenido por métodos computacionales, podemos asumir que se obtuvo la estructura deseada de una coordinación entre el cobre y el azufre del tiantreno, pero no sería una estructura lineal, sino un macrociclo que podría atrapar iones por las interacciones con los átomos de oxígeno.

6. Bibliografía

- [1] Manners, I. (2003). *Synthetic Metal Containing Polymers*. Toronto, Ontario, Canadá: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [2] Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry. An Introduction*. New York, Estados Unidos: Oxford University Press.
- [3] Pierson, L., Pierson, E. (n.d.). *Metabolism and function of phenazines in bacteria: impacts on the behavior of bacteria in the environment and biotechnological processes*. Recuperado el 4 de Noviembre del 2014 de Applied Microbiology and Biotechnology: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2858273/>
- [4] Lundin, N. J., Walsh, P. J., Howell, S. L., McGarvey, J. J., Blackman, A. G. & Gordon, K. C. (2005). Complexes of Functionalized Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenazine: A Synthetic, Spectroscopic, Structural, and Density Functional Theory Study. *Inorganic Chemistry*, 3551-3560.
- [5] Dong, Q., Su J. H., Gong, S., Li, Q. S., Zhao, Y., Wu, B. & Yang, X. J. (2013). Nickel Complexes with Two Types of Noninnocent Ligands: α -Diimine and Phenazine. *American Chemical Society*, 2866-2869.
- [6] *Thianthrene*. (n.d.). Recuperado el 4 de Noviembre del 2014 de Sigma Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/122440?lang=en®ion=EC>
- [7] Hassan, M. R., Kabir, S. E., Nicholson, B. K., Nordlander, E. & Uddin, N. (2007). New Ruthenium Carbonyl Clusters Containing Unusual μ_5 -Sulfido-, μ_4 -Benzynes-, and Thianthrene-Derived Ligands: Insertion of Ruthenium into the Thianthrene Ring by C-S Activation. *Organometallics*, 4627-4633.
- [8] PubChem. (n.d.). *Cyanuric Acid*. Recuperado el 19 de Abril de 2015 de PubChem: http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cyanuric_acid#section=Solubility
- [9] Murray, C. A., Cardin, C. J., Greenland, B. W., Swift, A. & Colquhoun, H. M. (2013). Pairwise Assembly of Organopalladium(II) Units with Cyanurato(3-) and Trithiocyanurato(3-) Ligands: Formation of Chiral Pd₁₂, Pd₁₀, and Pd₉ Cage-Molecules. *Inorganic Chemistry*, 10424-10430.
- [10] PubChem. (n.d.). *Proflavine*. Recuperado el 19 de Abril de 2015 de PubChem: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7099#section=Drug-Warning>

- [11] Polyanskaya, T. V., Kazhdan, I., Motley, D. M. & Walmsley, J. A. (2010). Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Studies of Palladium(II)-Proflavine Complexes. *J. Inorg. Biochem*, 1205-1213.
- [12] *Trithiocyanuric acid*. (n.d.). Recuperado el 04 de Noviembre del 2014 de ChemSpider: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.1064800.html>
- [13] Chen, Y., Chen, Z. P., Long, S.Y. & Yu, R. O. (2014). Generalized Ratiometric Indicator Based Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Detection of Cd²⁺ in Environmental Water Samples. *Anal. Chem*, 12236-12242.
- [14] *2,3 - Pyrazinedicarbonitrile*. (n.d.). Recuperado el 04 de Noviembre de 2014 de Sigma Aldrich: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=EC&language=en&productNumber=399620&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F399620%3Flang%3Den>
- [15] Suenaga, Y., Kamiya, T., Kuroda-Sowa, T., Maekawa, M. & Munakata, M. (2000). Structural control of silver(I) coordination polymers: construction of two- and three-dimensional frameworks of silver(I) ions bridged by dicyanopyrazine derivatives. *Inorganica Chimica Acta*, 17-21.
- [16] Cude, M. (08 de Enero de 2013). *IUPAC Provisional Recommendations on Metal-Organic Framework and Coordination Polymer Terminology*. Recuperado el 18 de Abril de 2015 de <http://blogs.rsc.org/ce/2013/01/08/iupac-provisional-recommendations-on-metal-organic-framework-and-coordination-polymer-terminology/>
- [17] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., García Martínez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., et al. (2012). Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* (14), 3001-3014.
- [18] James, S. L. (27 de Junio de 2003). *Metal-organic frameworks*. Recuperado el 27 de Octubre de 2014 de Royal Society of Chemistry: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2003/cs/b200393g>
- [19] IUPAC. (2004). *Intercalation in polymer chemistry*. Recuperado el 14 de Mayo de 2015 de IUPAC Gold Book: <http://goldbook.iupac.org/IT07248.html>
- [20] Hou, L., Shi, W.-J., Wang, Y.-Y., Wang, H.-H., Cui, L., Chen, P.-X., et al. (16 de Septiembre de 2010). Trinuclear-based Copper(I) Pyrazolate Polymers: Effect of Trimer pi-Acid ... Halide/Pseudohalide Interactions on the Supramolecular Structure and Phosphorescence. *Inorganic Chemistry*, 261-270.

- [21] Persky, N. S., Chow, J. M., Porschmann, K. A., Lacuesta, N. N., & Stoll, S. L. (2001). Hydrothermal Syntheses, Structures, and Properties of $[\text{Cu}_3\text{Cl}_2\text{CN}(\text{pyrazine})]$ and Copper(I) Halide Pyrazine Polymers. *Inorg. Chem* , 29-35.
- [22] Bond, M. R., Willet, R. D., & Rubenacker, G. V. (1990). Crystal Structures and Magnetic Behavior of Two Novel Copper(II) Halide Chains. $(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_4\text{Cu}_5\text{Cl}_{14}$ and $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N})_4\text{Cu}_5\text{Cl}_{14}$: Multiple Copper (II) Halide Coordination Geometries. *Inorg. Chem.*, 2713-2720.
- [23] Carranza, J., Brennan, C., Sletten, J., Clemente-Juan, J. M., Lloret, F., & Julve, M. (2003). Crystal Structures and Magnetic Properties of 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine (tppz)-Containing Copper(II) Complexes. *Inorganic Chemistry* , 8716-8727.
- [24] Sasmal, S., Sarkar, S., Aliaga-Alcalde, N., & Mohanta, S. (2011). Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Three One-Dimensional End-to-End Azide/Cyanate-Bridged Copper(II) Compounds Exhibiting Ferromagnetic Interaction: New Type of Solid State Isomerism. *Inorganic Chemistry* , 5687-5695.
- [25] Crawford, V. H., & Hatfield, W. E. (1977). Exchange Interactions in Halide-Bridged Chains of Copper(II). $\text{Cu}(\text{Rpy})_2\text{X}_2$. *Inorganic Chemistry* , 16 (6), 1336-1341.
- Lee, S. W., & Trogler, W. C. (1990). Insertion of a Copper Nitrene into a C-H Bond To Form Bis(2-(phenylamino)-1,10-phenanthroline)dicopper(I): A Short Cu-Cu Distance with No Bond? *Inorganic Chemistry* , 1659-1662.
- [26] Cotton, F. A., Feng, X., & Timmons, d. J. (1998). Further Study of Very Closed Nonbonded Cu(I)-Cu(I) Contacts. Molecular Structure of a New Compound and Density Functional Theory Calculations. *Inorganic Chemistry* , 37, 4066-4069.
- [27] Tjahjanto, R. T. (2009). *Thianthrene and Related Heterocycles: Metal Complexes, Radical Cation Salts and Semiconductors*. Recuperado el 16 de Mayo del 2015 de <http://hss.ulb.uni-bonn.de/2009/1827/1827.pdf>
- [28] Vutturi, A., (n.d.). *Pearson's Hard & Soft Acids & Bases (HSAB) Theory*. Recuperado el 16 de Mayo del 2015 de AdiChemistry: <http://www.adichemistry.com/inorganic/cochem/hsab/hard-soft-acid-base-theory.html>
- [29] Robinson, J.W., Skelly Frame, E. M., & Frame, G. M. *Undergraduate instrumental analysis* (Vol. 7). New York, Estados Unidos: CRC Press.
- [30] Crabtree, R. H., (1994). *The organometallic chemistry of the transition metals*. New York, Estados Unidos: John Wiley & Sons