

Ingeniería cristalina de complejos polinucleares: construcción de nuevos materiales moleculares

Jorge Pasán

Resumen: En este artículo utilizaremos la ingeniería cristalina de polímeros de coordinación como base para la síntesis de materiales moleculares. El diseño de estos materiales puede realizarse mediante el conocimiento adquirido por la cristalografía sobre las interacciones débiles que dirigen la formación de los cristales. Concretamente veremos como la utilización de ciertos ligandos nos permitirá construir estructuras robustas a partir de compuestos de coordinación bidimensionales.

Palabras clave: Ingeniería cristalina, complejos polinucleares, cristalografía, redes metal-orgánicas, magnetismo.

Abstract: In this article we show how the crystal engineering of polynuclear compounds can be considered a tool for the synthesis of molecular materials. The design of these materials relies on the acquired knowledge of the intermolecular interactions driving the formation of crystals through crystallography. In particular, the construction of robust three-dimensional structures based on layered coordination compounds will be discussed.

Keywords: Crystal Engineering, Polynuclear compounds, Crystallography, Metal-Organic Frameworks, Magnetism.

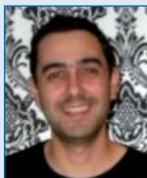
Introducción

La ingeniería de cristales consiste en el diseño y síntesis de materiales cristalinos mediante el auto-ensamblaje de unidades moleculares más pequeñas con el objetivo de fabricar materiales multifuncionales.¹ Está considerada una parte de la química supramolecular en la que se aprovecha el conocimiento de las interacciones entre moléculas para obtener un material con la estructura deseada, al fin y al cabo, “el cristal es la supermolécula por excelencia”.² Hay que aclarar, sin embargo, que el diseño de materiales es diferente de la predicción estructural. Aunque se han realizado grandes avances en este terreno, la predicción sistemática de las estructuras cristalinas (incluyendo parámetros de celda y grupo espacial) es todavía un sueño. El diseño consiste en ejercer cierto control sobre la tipología estructural y la topología de la red, y se basa en el conocimiento previo de las interacciones intermoleculares que pueden tener lugar en el sistema en cuestión. Por tanto, la pregunta a plantearse es ¿cómo se organizan las

moléculas para formar un cristal, y qué fuerzas intervienen? La respuesta nos permitirá pensar en la forma o los grupos funcionales que debe tener una molécula para dar lugar a una estructura determinada, es decir, nos facilitará el diseño de un determinado material.

Entre las interacciones involucradas en la formación de cristales, se encuentran fuerzas isotropas como las iónicas y las de dispersión, y otras direccionales como los enlaces covalentes, de hidrógeno y las interacciones $\pi \cdots \pi$ y de Van der Waals. El hecho de que las energías de las interacciones intermoleculares que gobiernan el empaquetamiento sean de un orden de magnitud similar y de que se puedan presentar simultáneamente en los cristales, impide realizar una predicción exacta de la estructura cristalina. Sin embargo, ello no excluye cierto diseño y control sobre la estructura que se obtiene.

Entonces, si las interacciones que dirigen el empaquetamiento de las moléculas en el cristal son energéticamente similares, ¿cómo podemos plantear controlar alguno? La respuesta está en la existencia de ciertos patrones de repetición en el empaquetamiento cristalino. Para observar estos patrones se requiere información sobre un gran número de estructuras cristalinas de compuestos moleculares. La cristalografía es la ciencia que versa sobre el estudio de los cristales,³ y su desarrollo junto con el avance técnico de los difractómetros en las últimas décadas ha permitido la resolución de las estructuras cristalinas de gran cantidad de sustancias. Toda esta información se ha ido incorporando a las bases de datos cristalográficas, en particular a la *Cambridge Structural Database* (CSD).⁴ Estas bases de datos poseen herramientas para el análisis de la geometría de coordinación, de enlaces, moléculas y, en particular, para el análisis de las interacciones intermoleculares. De esta forma se ha encontrado que no sólo los enlaces de hidrógeno (aquéllos formados por dadores electrón atrayentes y aceptores electronegativos, como O-H \cdots O, N-H \cdots O, etc), sino que interacciones más débiles del tipo C-H \cdots O tienen una



J. Pasán

Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares.
Dpto. Física Fundamental II. Universidad de La Laguna.
Avda. Astrofísico Francisco Sánchez s/n. 38204. La Laguna.
Santa Cruz de Tenerife.
C-e: jpasang@ull.es

Recibido: 26/07/2011. Aceptado: 01/09/2011.

direccionalidad muy marcada.⁵ Del mismo modo, M. Etter concretó una serie de reglas para el empaquetamiento de moléculas mediante enlaces de hidrógeno:⁶

1. Todos los buenos dadores y aceptores formarán enlaces de hidrógeno.
2. Enlaces de hidrógeno intramoleculares formando anillos de seis miembros prevalecen sobre la formación de enlaces intermoleculares.
3. Una vez formados los enlaces intramoleculares, los mejores dadores y aceptores formarán enlaces de hidrógeno intermoleculares.

G. R. Desiraju también encuentra patrones fijos de asociaciones por interacciones débiles entre grupos funcionales, a los que denomina ‘sintones supramoleculares’.⁷ Los sintones consisten en fragmentos moleculares que incluyen las asociaciones supramoleculares entre ellos (algunos de ellos pueden verse en la Figura 1).

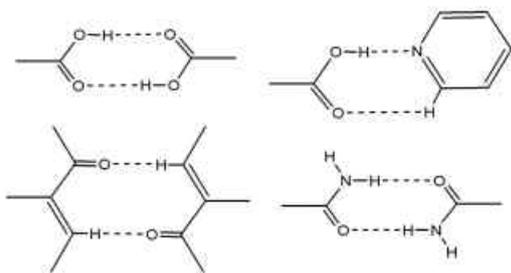


Figura 1. Ejemplos de sintones supramoleculares.

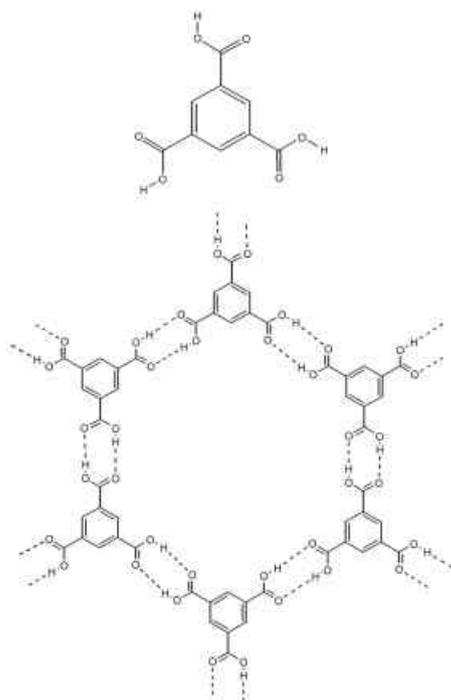


Figura 2. El ácido trimésico (arriba) y el esquema de la estructura en panal de abeja que forma en el estado sólido (abajo).

Este marco conceptual está en el origen de la moderna ingeniería cristalina, en la que los sólidos moleculares se diseñan basándose en la rigidez y fiabilidad de estos sintones supramoleculares. Como ejemplo, podemos observar la estructura en panal de abeja que se forma al cristalizar el ácido trimésico (ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico, Figura 2).⁸ Al estar los grupos carboxílicos orientados con un ángulo de 120° entre ellos y establecer conexiones lineales con las moléculas vecinas, se forma una red con topología 6³ “en la que seis sintones unen 6 moléculas de ácido trimésico” para formar cada uno de los anillos de la red. Por tanto, se puede establecer cierto control sobre la estructura resultante si existe un número limitado de grupos funcionales capaces de interactuar.

Las interacciones débiles dirigen el empaquetamiento de las moléculas para formar el cristal y teniendo en cuenta que la mayoría de las propiedades químicas y físicas que presentan los materiales son macroscópicas, existe un gran interés en conocer estas interacciones para poder diseñar racionalmente un material. No sólo los sistemas orgánicos que comprenden moléculas aisladas están sujetos a este paradigma, también los compuestos polinucleares mono- o bidimensionales siguen estas reglas complejas a la hora de empaquetarse para formar el cristal. Veremos cómo podemos tratar de controlar el empaquetamiento de compuestos polinucleares mediante la ingeniería cristalina.

Compuestos polinucleares

Los compuestos polinucleares homometálicos se obtienen mediante la reacción de un ión metálico con un ligando puente (Figura 3). Dependiendo del número de posiciones vacantes en el entorno del ión metálico, la estructura resultante puede extenderse en una, dos o tres dimensiones. Cuando el sistema se extiende en las tres direcciones del espacio, se le suele denominar red metal-orgánica (MOF, *metal-organic framework*).⁹ El ligando debe ser una molécula

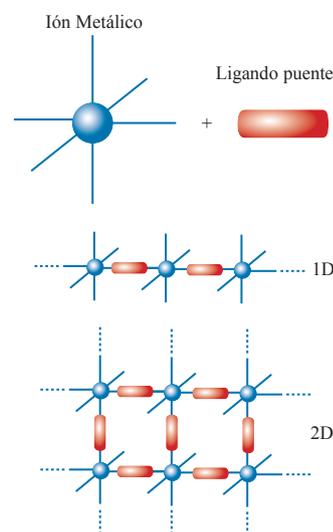


Figura 3. Esquema del diseño de compuestos polinucleares mono(1D) y bidimensionales (2D). El ión metálico presenta posiciones vacantes que pueden ser ocupadas por los ligandos puente.

la orgánica y debe tener al menos dos átomos dadores para que pueda actuar como puente. Entre ellos, los rígidos son especialmente importantes, pues permiten cierto diseño en el proceso de ensamblaje. La elección del ligando nos permitirá variar las propiedades químicas y físicas que presente el compuesto polinuclear.

Los ligandos más utilizados son los que poseen N- u O-dadores (Figura 4). El ligando 4,4'-bipiridina es uno de los más destacados en la construcción de redes metal-orgánicas. Conecta iones metálicos de manera lineal, de tal forma que las redes que forma son muy predecibles. Por ejemplo, utilizando un ión con coordinación octaédrica y ocupando todas las posiciones de coordinación obtendremos una estructura cúbica. S. Kitagawa ha sintetizado un buen número de sistemas basados en este ligando con aplicaciones en materiales porosos.¹⁰

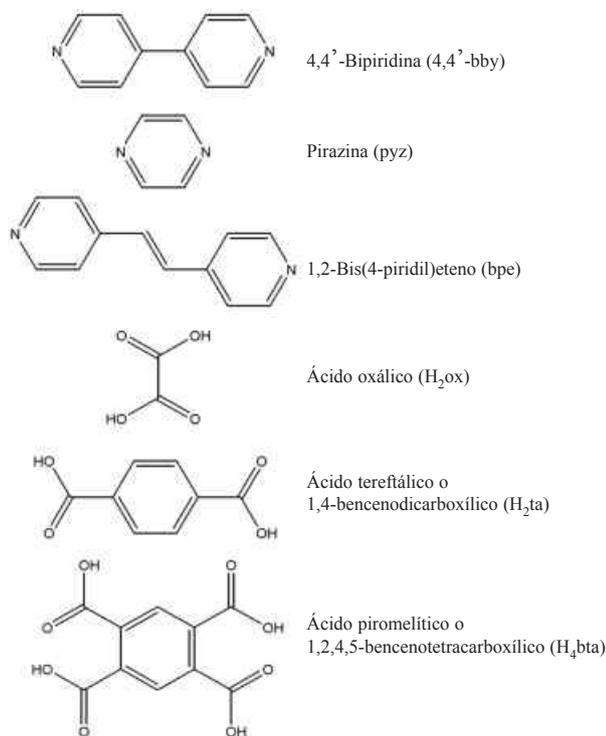


Figura 4. Algunos ligandos orgánicos usados en la construcción de redes metal-orgánicas.

Los ligandos orgánicos se pueden combinar para dar lugar a sistemas multifuncionales, en los que cada componente orgánico aporta una propiedad. También se seleccionan en función de la geometría que presentan para sistemas en los que se requieren cavidades con una topología particular. En ocasiones, es conveniente limitar el número de posiciones vacantes en el entorno de coordinación del ión metálico. Esto se realiza mediante la utilización de ligandos de bloqueo, los cuales saturan posiciones en el poliedro de coordinación del ión metálico evitando así un incremento no deseado de la nuclearidad. Esta idea fue introducida con éxito en redes basadas en el puente -CN- por M. Julve para el diseño de cadenas imán.¹¹

Nuestra estrategia para el diseño de materiales moleculares consistirá en la preparación de redes metal-orgánicas con ligandos orgánicos flexibles que puedan ser modificadas *a posteriori* mediante ingeniería cristalina.

El ácido malónico: un ligando flexible

Desde hace más de una década, nuestro grupo de investigación comenzó a trabajar en las redes que se podían construir con el ligando malonato (dianión del ácido propanodioico, Figura 5). Este estudio tiene como punto de partida la gran cantidad de redes y estructuras que forma el ligando oxalato (dianión del ácido etanodioico, Figura 4).¹² Ambos son ácidos dicarboxílicos pero el grupo metileno central en el ácido malónico confiere una mayor flexibilidad a los grupos COO⁻ y por tanto la topología del compuesto polinuclear resultante no podrá ser diseñada *a priori* como sucede con el oxalato. La estrategia para diseñar materiales cuando utilizamos un ligando flexible y poco predecible es diferente a la seguida cuando tratamos con componentes orgánicos rígidos. Antes de poder ejercer cierto control sobre las estructuras generadas por nuestro ligando flexible necesitamos conocer cuales son las estructuras que resultan cuando interacciona con los diferentes iones metálicos. Este conocimiento nos permitirá realizar modificaciones de la red utilizando coligandos o variaciones de nuestro ligando de partida (Figura 5).

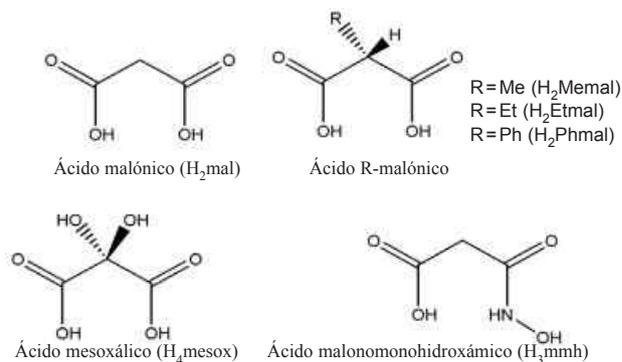


Figura 5. El ácido malónico y algunos de sus derivados.

Complejos de cobre(II)

En el caso del ligando malonato y con el cobre(II) como ión metálico se han obtenido hasta cinco estructuras diferentes.¹³ Tres de ellas son compuestos moleculares, otra es una cadena de iones Cu(II) a puente carboxilato y la última es un compuesto tridimensional. En la Figura 6 se puede observar

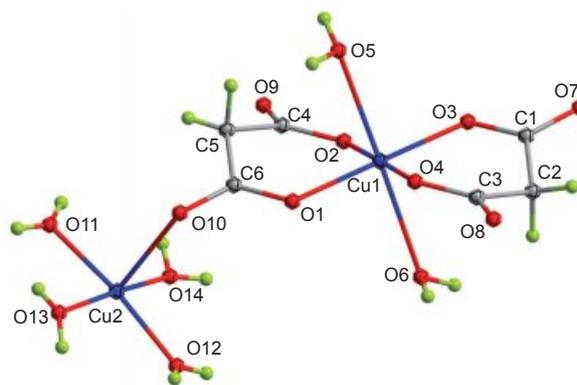


Figura 6. Estructura del complejo dinuclear [Cu(H₂O)₄][Cu(mal)₂(H₂O)₂] (H₂mal=ácido malónico).

el modo de coordinación del ligando malonato en un complejo dinuclear.

Esta coordinación, en la que el malonato actúa como ligando bidentado hacia un átomo de cobre es la más usual. Los dos átomos de oxígeno que permanecen sin enlazarse, pueden coordinarse a otros metales de forma que el carboxilato hace de puente entre ellos. Dado que se sabe que el puente carboxilato es un buen transmisor de interacciones magnéticas entre los centros paramagnéticos que conecta, este tipo de materiales tiene su principal aplicación en el campo del magnetismo molecular.¹⁴

La formación de diferentes estructuras en el sistema malonato/Cu(II) da idea de la dificultad para diseñar materiales cuando se trabaja con ligandos flexibles. Ya que las interacciones débiles juegan un papel importante en la formación de una u otra especie, la mejor estrategia es introducir algún sustituyente que permita controlar el empaquetamiento. Para ello se modificó el ácido malónico con la inserción de grupos funcionales mediante la sustitución de uno de los hidrógenos del metileno central (Figura 5). Así, el complejo formado por la reacción entre el ácido fenilmalónico y el ión Cu(II) resulta ser una estructura en capas tipo bocadillo en la que todos los grupos fenilo del ligando se orientan para formar una capa hidrofóbica (Figura 7).¹⁵

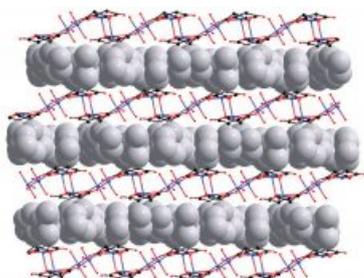


Figura 7. Empaquetamiento cristalino del complejo $[[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Cu}(\text{Phmal})_2]]_n$ visto a lo largo del eje b (H_2Phmal =ácido fenilmalónico).

Este resultado es muy interesante puesto que hemos logrado modificar el empaquetamiento cristalino de un sistema añadiendo un grupo funcional que sólo establece interacciones ‘débiles’ con su entorno. Los grupos fenilo establecen interacciones $\pi \cdots \pi$ cara a cara con cierto desplazamiento, con distancias entre centros de los anillos de 3,954(3) Å. Este valor se sitúa en el intervalo de los que figuran en la bibliografía para este tipo de interacción.¹⁶

Nuestros resultados muestran que la presencia de un grupo tan voluminoso como el fenilo no es necesaria para agrupar el sistema en capas, ya que esto también ocurre cuando las interacciones débiles las generan grupos tan pequeños como el metilo.

Derivados del ácido malónico

La reacción del ácido metilmalónico con una sal de cobre(II) en condiciones de pH neutro da lugar al compuesto de fórmula $[\text{Cu}(\text{Memal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (H_2Memal =ácido metilmalónico).¹⁷ Esta red metal-orgánica (MOF) está formada por láminas de iones cobre(II) unidos por puentes carboxilato

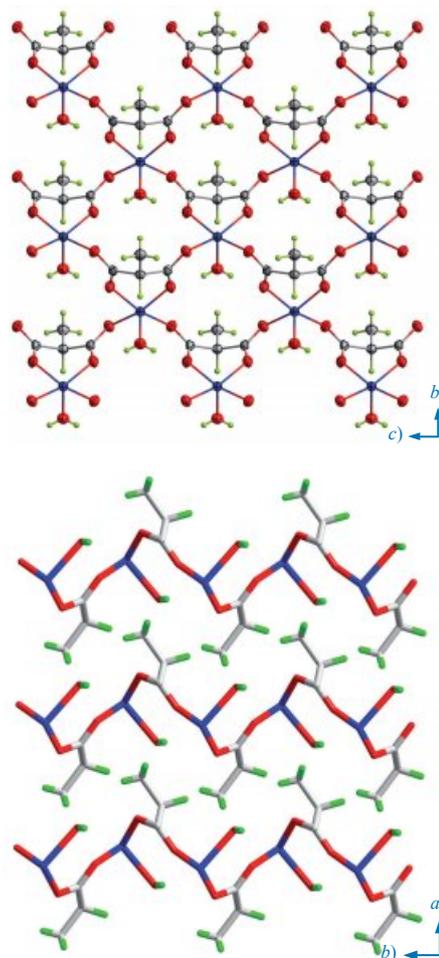


Figura 8. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{Memal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ visto desde el eje cristalográfico a (arriba) y c (abajo).

con el ligando metilmalonato situado de tal forma que los grupos metilo están orientados perpendicularmente a estas capas (Figura 8). Si observamos la ubicación de los átomos de cobre dentro de la lámina, podemos observar que forman una red cuadrada [una red (4,4)], cuyos lados los definen los grupos carboxilato. Esta topología es muy habitual cuando intervienen centros metálicos con un entorno cuadrado y ligandos lineales. En nuestro caso, los grupos COO^- ocupan posiciones ecuatoriales del entorno del ión Cu(II), mientras que en la posición apical está situada una molécula de agua [Figura 8 (arriba)]. Las capas están plegadas (como vemos en la parte inferior de la Figura 8) de tal forma que los metilos del ligando van ocupando alternativamente posiciones por encima y por debajo de la lámina, que además se van intercalando con los metilos de las capas adyacentes. Esto se traduce en una distancia interlamina entre átomos de cobre bastante corta [6,203(3) Å].

El análisis de las propiedades magnéticas de este compuesto reveló que existe una interacción ferromagnética dominante intralamina. Podría entonces ser una buena estrategia unir estos planos ferromagnéticos para conseguir una ordenación tridimensional ferromagnética. La respuesta reside de nuevo en la ingeniería cristalina como veremos a continuación.

Ejemplos de ingeniería cristalina

Para interconectar las láminas de metilmalonato de cobre(II) tendremos que utilizar un coligando. Este coligando debe ser lineal y poder enlazarse simultáneamente a iones cobre(II) de capas adyacentes. Además, y puesto que la reacción de síntesis ocurre en agua, debemos usar un coligando que sea capaz de desplazar la molécula de agua que ocupa la posición apical del Cu(II) en $[\text{Cu}(\text{Memal})(\text{H}_2\text{O})]_n$. Los ligandos elegidos serán del tipo diazina (los tres primeros representados en la Figura 4), rígidos y como tienen diferente longitud podremos variar la separación entre capas a voluntad.

En el caso de la pirazina (pyz), se obtiene el complejo $[\text{Cu}_2(\text{Memal})_2(\text{pyz})]_n$ cuya estructura cristalina está representada en la Figura 9, en la que los planos son idénticos a los obtenidos para $[\text{Cu}(\text{Memal})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [Figura 8 (arriba)]. La pirazina conecta láminas adyacentes dando lugar a una estructura tridimensional. Las capas no están apiladas regularmente como en el caso anterior [Figura 8 (abajo)] sino que forman una estructura *ABABAB* de tal forma que la pirazina pueda ocupar la posición apical del entorno de coordinación de iones Cu(II) de láminas adyacentes. En este caso, la separación interlaminar más corta entre iones Cu(II) es de 6,6546(5) Å, un valor un poco más pequeño que la separación a través de la pirazina [7,3716(5) Å]. Esto es debido al plegado de los planos y a que la pirazina no se sitúa perpendicularmente a las láminas.

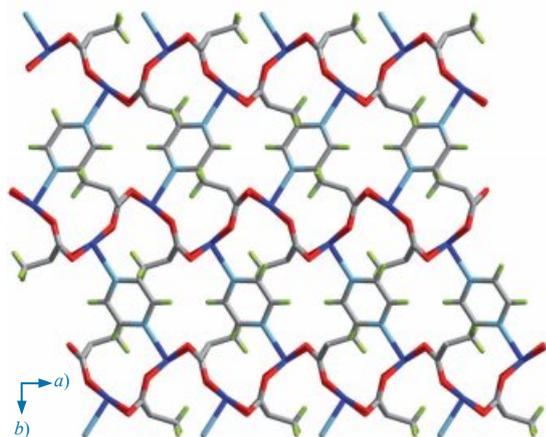


Figura 9. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{Memal})_2(\text{pyz})]_n$ vista desde el eje cristalográfico *c*.

Podemos variar la separación interlaminar cambiando el coligando por otro de mayor longitud, por ejemplo, la 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy). Así, en la estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{Memal})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ que se puede observar en la Figura 10, la separación más corta entre iones Cu(II) de planos adyacentes es 8,2709(10) Å, aunque a través de la 4,4'-bpy, la distancia entre átomos de cobre es de 11,1261(11) Å.

Los planos están plegados y apilados según la secuencia *ABABAB* al igual que sucede en el caso del complejo con pirazina. La diferencia más importante es que en el caso del complejo con 4,4'-bpy el ión cobre(II) tiene entorno octaédrico elongado, en lugar de pirámide de base cuadrada como en

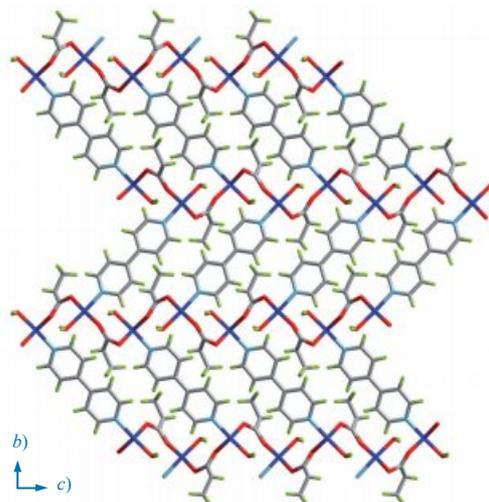


Figura 10. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{Memal})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ vista desde el eje cristalográfico *a*.

los casos anteriores. El hecho de que las láminas estén más separadas puede ser la causa de que una molécula de agua haya pasado a integrar la esfera de coordinación del Cu(II).

La pirazina y la 4,4'-bipiridina son conectores que actúan como vías de canje antiferromagnéticas¹⁸ que al competir con el ferromagnetismo intralaminar, da lugar a sistemas metamagnéticos (sistemas que presentarán una transición ferro-antiferromagnética en función del campo aplicado).¹⁹

La conexión entre planos puede realizarse mediante interacciones supramoleculares, utilizando un coligando capaz de actuar simultáneamente como dador y aceptor de enlaces de hidrógeno. En este caso hemos utilizado los planos construidos con el fenilmalonato de cobre(II) unidos a través del coligando isonicotinamida (Figura 11).

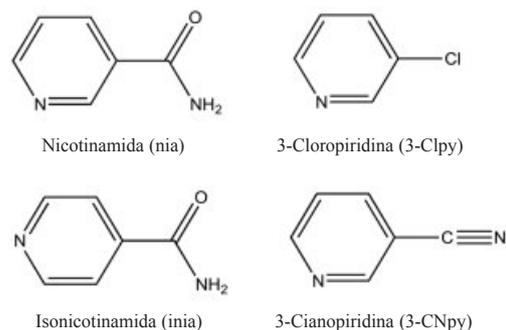


Figura 11. Coligandos usados en la construcción de redes supramoleculares.

El grupo amida puede formar dos sintones principales, el dímero y el lineal polimérico (*catemer*). Si la piridina queda coordinada a átomos de cobre(II) de los planos adyacentes, en ambos casos, las láminas quedarán unidas por enlaces de hidrógeno.

La estructura cristalina del $[\text{Cu}(\text{Phmal})(\text{inia})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (inia=isonicotinamida) pudo resolverse a partir de cristales obtenidos mediante cristalización por difusión lenta en tubos

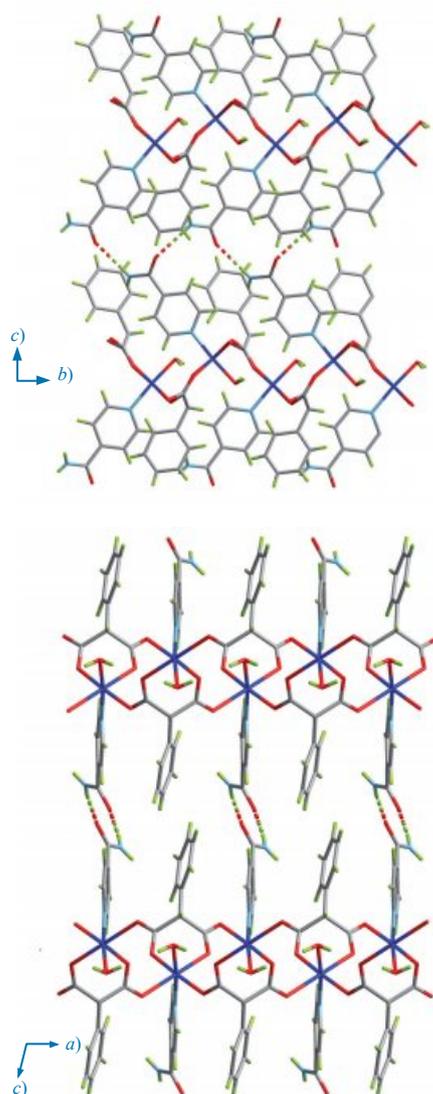


Figura 12. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Cu}(\text{Phmal})(\text{inia})(\text{H}_2\text{O})]_n$ vista desde el eje cristalográfico *a* (arriba) y *b* (abajo).

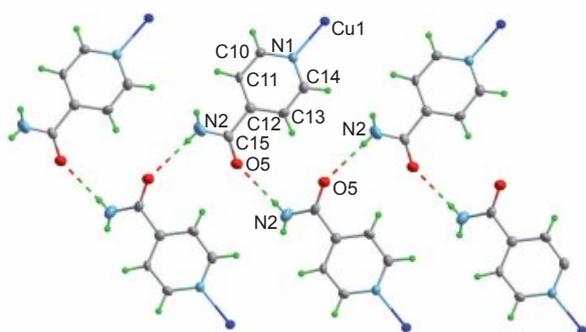


Figura 13. Vista de la conexión mediante enlaces de hidrógeno en forma de polímero lineal entre grupos amida de ligandos isonicotinamida de planos adyacentes en el compuesto $[\text{Cu}(\text{Phmal})(\text{inia})(\text{H}_2\text{O})]_n$.

en H.²⁰ Tal como puede verse en la Figura 12, la estructura en planos observada en los casos anteriores se conserva y éstos quedan conectados a través de puentes de hidrógeno entre los grupos amida en forma de polímero lineal (Figura 13).

La distancia interplanar ha aumentado [la separación más corta entre iones cobre(II) de planos consecutivos es 13,390(3) Å] y la secuencia de apilamiento ahora es *AAAAAA*. Este es el primer material en el que la isonicotinamida es usada con el fin de apilar polímeros de coordinación bidimensionales.

Diseño de precursores tri- y pentanucleares de Cu(II)

El ligando malonato se puede modificar también de manera que los grupos sustituyentes participen activamente en la coordinación con los iones metálicos. En particular, hemos explorado dos modificaciones que han dado lugar a precursores polinucleares (complejos de coordinación que pueden usarse como ligandos en una síntesis posterior), son el ácido malonomonohidroxámico (H_3mmh) y el ácido mesoxálico (H_4mesox ; Figura 5).²¹

En el primer caso, se ha sustituido un grupo carboxílico por un hidroxámico con la intención de incrementar el canje magnético, aparte de aumentar la habilidad coordinativa del ligando. La reacción de este ácido con una sal de cobre(II) resulta en el compuesto $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}_5(\text{mmh})_4]\}_n$ en el que cuatro ligandos son capaces de coordinar cinco átomos de cobre (Figura 14).^{21a} La unidad pentanuclear $[\text{Cu}_5(\text{mmh})_4]^{2-}$ es básicamente plana con los ligandos mmh localizados en las esquinas de un cuadrado, mientras que cuatro átomos de cobre(II) se encuentran situados en los lados y uno en el centro. Estas entidades están apiladas en la estructura cristalina formando columnas unidas por los átomos de potasio (Figura 15) con una separación mínima de 3,15 Å. La interacción magnética entre los cinco átomos de cobre(II) es antiferromagnética y de cierta intensidad, de tal forma que por debajo de 25 K la unidad pentanuclear se encuentra en un estado fundamental de doblete de espín. Además, como vemos en la Figura 14, estas unidades pentanucleares pueden utilizarse como ligandos frente a otros iones metálicos, puesto que átomos de oxígeno de los grupos carboxilato del ligando mmh quedan libres para una posterior coordinación.

El ácido mesoxálico al reaccionar con una sal de cobre(II) forma un agregado trinuclear con simetría C_3 con tres ligandos en el exterior y tres átomos de cobre centrales construyendo un triángulo plano (Figura 16). Esta unidad trinuclear

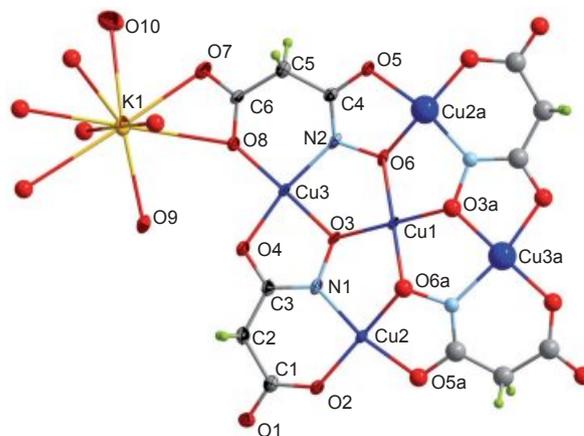


Figura 14. Estructura del complejo $\{[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]_2[\text{Cu}_5(\text{mmh})_4]\}_n$.

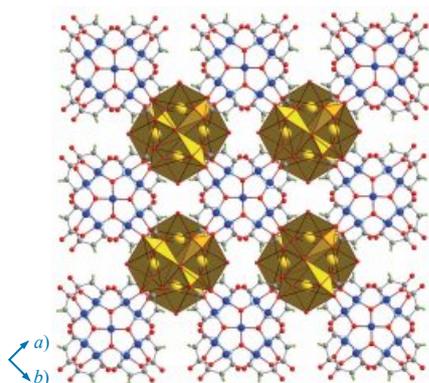


Figura 15. Vista de la estructura cristalina del compuesto $\{[K(H_2O)_2]_2[Cu_3(mmh)_4]\}_n$ desde el eje cristalográfico c donde se observan las unidades pentanucleares apiladas a lo largo del eje c unidas a través de átomos de potasio (en amarillo).

$[Cu_3(Hmesox)_3]^{3-}$, que se ha aislado como sal potásica, es un precursor ideal puesto que, además de ser una unidad aniónica, tres áreas de la molécula quedan libres para coordinar en forma de anillos quelato de seis miembros. Las propiedades magnéticas de esta unidad son similares a las del precursor pentanuclear, con interacciones antiferromagnéticas entre los átomos de cobre que estabilizan un estado fundamental doblete de espín por debajo de 65 K.

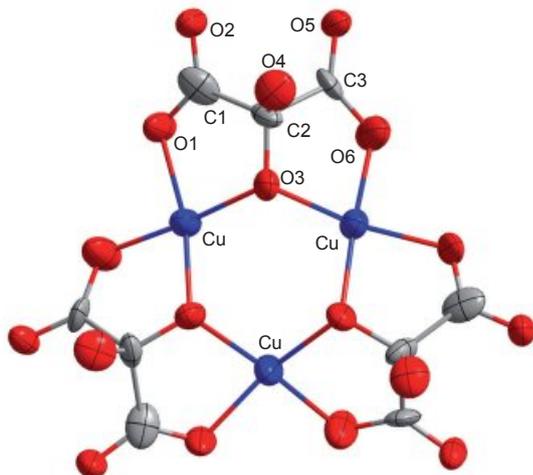


Figura 16. Estructura del complejo precursor $[Cu_3(Hmesox)_3]^{3-}$ (los átomos de hidrógeno se han omitido por claridad).

El precursor $[Cu_3(Hmesox)_3]^{3-}$ puede actuar como un ligando tritópico hacia otros iones metálicos. En el caso del ión cobalto(II) se forma una red tridimensional aniónica (10,3)- a en la que tres unidades $[Cu_3(Hmesox)_3]^{3-}$ coordinan a un átomo de Co(II) para dar lugar al complejo $\{(Ph_4P)_2[CoCu_3(Hmesox)_3Cl]\}$. La estructura cristalina presenta canales quirales ocupados por los cationes de tetrafenilfosfonio (Figura 17) con un 74% del volumen de la celda unidad ocupado por el solvente. Además, al tratarse de un compuesto heteronuclear en el que las unidades trinucleares de Cu(II) interaccionan magnéticamente con átomos de Co(II), el sistema se comporta como un imán por debajo de una $T_c = 17.2$ K.

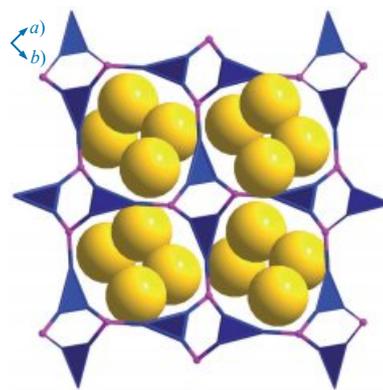


Figura 17. Vista a lo largo del eje c de la estructura cristalina del complejo $\{(Ph_4P)_2[CoCu_3(Hmesox)_3Cl]\}$. Cada precursor $[Cu_3(Hmesox)_3]$ (triángulos azules) une tres átomos de cobalto(II) (rosas) que a su vez está unido a tres unidades trinucleares de cobre(II). El tetrafenilfosfonio (bolas amarillas) ocupa las cavidades de la estructura.

Conclusiones

El diseño y construcción de nuevos compuestos de coordinación basados en ligandos flexibles tiene que desarrollarse con una perspectiva diferente a la utilizada cuando los reactivos de partida son rígidos y su comportamiento predecible. La estrategia debe ser similar a la utilizada en la ingeniería cristalina, en la que se buscan patrones estructurales repetitivos (ej. sintones supramoleculares) para después emplearlos en el diseño y síntesis de nuevos compuestos.

En nuestro caso, encontramos que la formación de redes metal-orgánicas bidimensionales de cobre(II) está muy favorecida cuando al ligando malonato se le inserta un grupo funcional en su carbono central (R-malónico en la Figura 5). Utilizando coligandos rígidos que actúen como pilares podemos conectar estas redes planas, pero también podemos unir las supramolecularmente utilizando el sintón adecuado.

La química de coordinación de otros ligandos flexibles o que presenten isomería serán parte del futuro de nuestro trabajo, incluyendo la sustitución en el ligando malonato de grupos funcionales que influyan, no sólo en el empaquetamiento cristalino, sino que puedan coordinarse con los iones metálicos para extender la red metal-orgánica.

Agradecimientos

Mi agradecimiento más sincero a la Prof. Catalina Ruiz-Pérez por su valiosa e inestimable labor de dirección en esta investigación, al Prof. Miguel Julve, al Dr. Joaquín Sanchiz y al Prof. Francesc Lloret por la continuada colaboración en su desarrollo, así como a los miembros del Laboratorio de Rayos X y Materiales Moleculares (MATMOL). La financiación de esta actividad investigadora con fondos públicos por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos MAT2010-16981, DPI2010-21103-C04-03, Consolider INGENIO2010 CSD2006-00015 'La Factoría') y del Gobierno de Canarias (proyecto PIL2070901 y proyecto estructurante NANOMAC al que agradezco en particular mi contrato postdoctoral) han hecho que este trabajo sea una realidad.

Bibliografía

1. a) G. R. Desiraju, *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; b) J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*, Wiley, Chichester, **2007**; c) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, **2000**; d) E. R. T. Tiekink, J. J. Vittal, M. J. Zaworotko, *Organic Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering*, Wiley, New York, **2010**; e) L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 476–489; f) K. Biradha, C. Y. Su, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 875–886.
2. J. D. Dunitz in *Perspectives in Supramolecular Chemistry, Vol. 2: The Crystal as a Supramolecular Entity*, (Ed.: G. R. Desiraju), Wiley, Chichester, **1996**.
3. F. H. Cano, M. Martínez-Ripoll, *An. Quim.* **2003**, *99*(2), 131–137.
4. F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **2002**, *B58*, 380–388.
5. T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
6. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
7. a) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311–2327; b) G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8342–8356.
8. D. J. Duchamp, R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **1969**, *B25*, 5–19.
9. a) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629–1658; b) C. Janiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1431–1434; c) C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781–2804; d) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, *4*, 401–404; e) A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, R. K. Feller, *Chem. Commun.* **2006**, 4780–4795.
10. S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamshita, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2568–2583.
11. a) R. Lescouëzec, L. M. Toma, J. Vaissermann, M. Verdaguer, F. S. Delgado, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2691–2729; b) L. M. Toma, R. Lescouëzec, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, J. Vaissermann, J. Cano, R. Carrasco, W. Wernsdorfer, F. Lloret, M. Julve, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4842–4853.
12. Algunos ejemplos pueden encontrarse en: a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447–479; b) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schnewly, J. Ensling, P. Gülich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521–9528; c) G. Ballester, E. Coronado, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 792. d) D. Armentano, G. De Munno, F. Lloret, A. V. Palií, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2007–2013; e) M. Gruselle, C. Train, K. Boubekur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2491–2500; f) J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve, J. Faus, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3027–3038.
13. a) D. Chattopadhyay, S. K. Chattopadhyay, P. R. Lowe, C. H. Schwalbe, S. K. Mazumder, A. Rana, S. Ghosh, *Dalton Trans.* **1993**, 913–916; b) I. G. Filippova, *Russ. J. Coord. Chem. J. Chem. Soc.* **2000**, *26*, 276; c) I. G. Filippova, V. Kh. Kravtsov, M. Gdanec, *Russ. J. Coord. Chem.* **2000**, *26*, 809–816; d) C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1363–1370; e) V. T. Yilmaz, E. Senel, *Trans. Metal Chem.* **2004**, *29*, 336–342.
14. J. Pasán, F. S. Delgado, Y. Rodríguez-Martín, M. Hernández-Molina, C. Ruiz-Pérez, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, *Polyhedron* **2003**, *22*, 2143–2153.
15. J. Pasán, J. Sanchiz, C. Ruiz-Pérez, F. Lloret, M. Julve, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 1557–1562.
16. C. Janiak, *Dalton Trans. J. Chem. Soc.* **2000**, 3885–3896.
17. J. Pasán, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *CrystEngComm* **2007**, *9*, 478–487.
18. a) J. A. Real, G. de Munno, M. C. Muñoz, M. Julve, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2701–2704; b) M. Julve, M. Verdaguer, J. Faus, F. Tinti, J. Moratal, A. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3520–3527.
19. O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**.
20. J. Pasán, J. Sanchiz, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2451–2458.
21. a) A. B. Lago, J. Pasán, L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, F. J. M. Casado, M. Julve, F. Lloret, C. Ruiz-Pérez, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1817–1822; b) J. Sanchiz, J. Pasán, O. Fabelo, F. Lloret, M. Julve, C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7880–7889.



Girona, 1-4 de Julio de 2012



15a Reunión Científica Plenaria de **Química Inorgánica**

9a Reunión Científica Plenaria de **Química del Estado Sólido**