



UPV EHU

UNIVERSIDAD DE PAÍS
VASCO

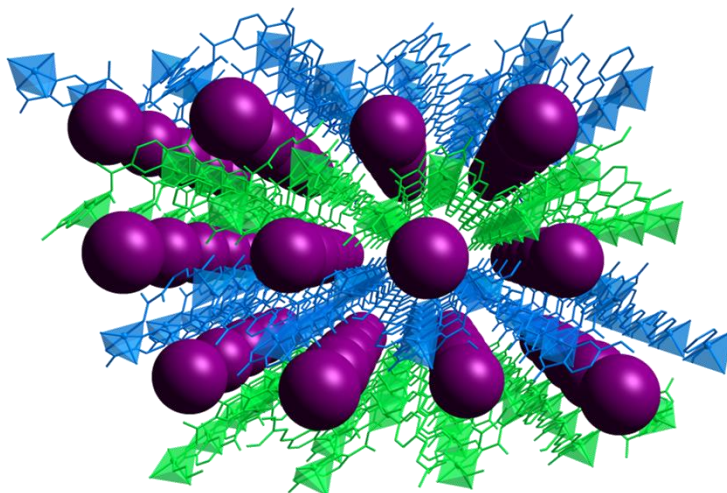
EUSKAL HERRIKO
UNIBERTSITATEA

DEPARTAMENTO DE MINERALOGÍA Y
PETROLOGÍA



ZTF-FCT

**HOST-GUEST CHEMISTRY OF SOLID
COORDINATION FRAMEWORKS (SCFs)
BASED ON COPPER(II)-PYRIDINE LIGANDS**



Memoria presentada por

Francisco Llano Tomé

Para optar al grado de Doctor por la

UPV/EHU

Leioa, Diciembre 2015

A mi familia,
A Irene,
A todos los que me han apoyado

En este espacio me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han hecho posible que este trabajo sea una realidad.

En primer lugar quisiera agradecer a mis directoras, la Dra. Miren Karnele Urtiaga, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía y a la Dra. Begoña Bazán, Investigador Doctor Permanente, por haber hecho posible este proyecto, por vuestro continuo apoyo, por vuestra forma de ser, algo que siempre ha supuesto un pilar fundamental durante este tiempo para mí, así como por vuestra continua aportación de ideas, experiencia y conocimiento. Mi más sincero agradecimiento.

Quisiera agradecer al grupo de investigación Eidos (EI2) por ofrecerme la posibilidad de realizar esta tesis doctoral, por la confianza depositada en mí y por apoyarme en mi trabajo durante estos cuatro años. Especialmente, agradezco a la Dra. María Isabel Arriortua, Catedrática de Cristalografía y Mineralogía y la Dra. Gotzone Barandika, Profesora Titular de Química Inorgánica, por su colaboración, amplia experiencia y trabajo diario, que han sido indispensables durante todo este tiempo. No quisiera olvidar el agradecer el trabajo que llevasteis a cabo en nombre de EI2 para la certificación de un modelo de gestión único de un grupo de investigación. Vosotras cuatro habéis sido los pilares sobre los que se asienta esta investigación, aportando cada una su particular sabiduría, para formar, en conjunto, un excelente equipo de trabajo. Además, quisiera expresar mis más sincera gratitud a José Luis Pizarro, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía por su involucración y apoyo mostrado en la realización de esta investigación. Gracias por permitir formarme tanto a nivel científico como personal a lo largo de estos años.

Quiero agradecer el apoyo de todas las personas que han realizado las medidas aquí presentadas, sin las cuales este trabajo de investigación no hubiera sido posible. Especialmente, debo mencionar al personal técnico de los Servicios Generales de Investigación (SGIker) de la Universidad del País Vasco UPV/EHU, por aportar, de forma cercana, su apoyo profesional y humano. Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo por los Dres. Javier Sangüesa y Aitor Larrañaga y la Dra. Leire San Felices, cuya ayuda ha sido inestimable. Las medidas de análisis elemental se han

realizado a cargo del Dr. Luis Bartolomé. Al Dr. Iñaki Orue mi gratitud por la realización de las medidas magnéticas y al Dr. Txema Mercero por la ayuda prestada en la realización e interpretación de los cálculos teóricos realizados en el superordenador Arina. Parte de las medidas de termogravimetría se han llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica por la Dra. Maite Insausti y la Dra. Mónica Lanchas a las cuales quiero agradecer el apoyo e interés desinteresado mostrado. De este mismo Departamento me gustaría agradecer, de manera especial, al Prof. Luis Lezama por la realización de las medidas de resonancia paramagnética electrónica (EPR) y, especialmente, por la interpretación y discusión de los resultados obtenidos tanto en EPR, como en las medidas magnéticas. De verdad, gracias por introducirme y formarme en este campo, por el interés mostrado y por la cantidad de tiempo invertido en la realización, interpretación y redacción de los resultados. Además, me gustaría extender mi agradecimiento a la Dra. María Antonia Señaris Rodríguez, Catedrática de Química Inorgánica de la Universidad de A Coruña, por haber realizado e interpretado las medidas dieléctricas llevadas a cabo. Finalmente, quisiera agradecer al Dr. David Fairén Jimenez, Profesor en la Universidad de Cambridge, por acogerme en su grupo de investigación durante los tres meses de mi estancia predoctoral, por enseñarme y abrirme un modo de trabajo diferente, mostrando un gran interés en las ideas de las personas, así como por su cercanía, humildad y amabilidad.

Expreso mi gratitud a los señores y señoras miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo.

Esta investigación no hubiera dado sus frutos sin la inestimable colaboración de mis compañeros de trabajo. Con sus charlas, consejos, comentarios... científicos o no, me han dado ideas, apoyo, ánimo o simplemente nos hemos reído, porque es mucho tiempo el que hemos pasado juntos, desde el "labo", hasta viajes a congresos, cursos... La importancia de tener un buen equipo es fundamental para lograr los resultados, y por eso entre otras cosas me siento orgulloso de teneros a mi alrededor, han sido muchas las cosas que hemos compartido, y pese a que alguno de ellos ya no

trabajan con nosotros, quisiera agradecerles de la misma manera su aportación de humildad y esfuerzo cuando trabajé con ellos. A Roberto (sus geles cambiarán el mundo), Edurne (por ser como es, maravillosa), mi querido explorador Joseba, Karmele, mi amigo y compañero Arkaitz, Aroa (menudas tardecitas hemos pasado), Ainhoa, Ana E., Vero y Ana M (la Titán de los SGIker), y a los nuevos fichajes que vinieron después y que les quiero desear la mayor suerte del mundo Eder (bon voyage), Laura y Aritza, sin olvidarme de Teresa. También me gustaría agradecer a todos mis compañeros del grupo de investigación del Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología de la Universidad de Cambridge, por acogerme como uno más y enseñarme vuestro pequeño mundo. En especial a Krish (y su gato Harry), Sam, Tian, Michelle, Amanda (MOF fran), Alex, Segio (el chileno culé), Claudia, Arthur (mi compañero de Tea), Christian, Belén, Silvia, Jose (la cristalografía ante todo), JJ, Ning y Radu.

Así mismo, quiero agradecer al resto de compañeros de los Departamentos de Mineralogía y Petrología y Química Inorgánica por el interés y ayuda mostrado durante toda esta investigación.

Y a mi familia, aunque ajenos al trabajo, siempre cuidando de mí. A mis padres, mi hermano, mis abuelas Laura y Margarita, únicas e insuperables, a mi querido abuelo que lo perdimos recientemente, y en especial a Irene, por motivarme y aguantarme. Por haberme enseñado a ser como soy, gracias. A todos mis amigos, mis compañeros de equipo de fútbol sala, que han estado a mi lado desde mucho antes que esto comenzara, gracias por vuestro apoyo.

Por último, mi manifiesta gratitud al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) por la concesión de la Beca de Formación de Personal Investigador que he disfrutado, permitiéndome realizar este trabajo.

La presente memoria del trabajo de tesis Doctoral se ha escrito siguiendo el formato de publicaciones. Incluye, además de una introducción general sobre el estado actual del área de investigación en la que se enmarca el trabajo realizado, un resumen, visión global de los hallazgos, conclusiones del trabajo y una descripción de las técnicas instrumentales empleadas en la caracterización de los compuestos. Los capítulos en los que se recogen los trabajos publicados mantienen su formato original en inglés, mientras que el resto de apartados se han escrito en castellano/inglés de acuerdo con la normativa para este formato de tesis.

La memoria adjunta presenta un CD donde se encuentra la versión electrónica de este documento, además de los artículos originales mencionados a lo largo de este trabajo de investigación, separados por capítulos con los respectivos ficheros CIF de cada estructura cristalina descrita.

Resumen

La Ciencia y Tecnología de Materiales tiene el reto permanente de desarrollar y mejorar materiales multifuncionales y respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, los materiales de tipo SCF (Solid Coordination Framework) y MOF (Metal-Organic Framework) están siendo objeto de un gran interés, ya que estos materiales presentan aplicaciones en campos en los que la sociedad manifiesta una demanda creciente de ciencia y tecnología, como el almacenamiento y transporte de energía, la captura de gases con efecto invernadero, la catálisis heterogénea y la liberación controlada de fármacos, entre otros.

En este contexto, el presente trabajo se planteó con el objetivo de desarrollar nuevos materiales de tipo SFC basados en el ligando piridin-2,5-dicarboxilato (PDC). Este ligando se ha combinado con otros ligandos dipiridínicos ($L_{\text{dipiridínico}}$) con el fin de dar extensión a la red cristalina. Además, se ha seleccionado el Cu^{II} como ión metálico debido a su variedad de modos de coordinación.

El diseño de las síntesis se ha centrado tanto en las combinaciones adecuadas de metales y ligandos como en la selección de las técnicas. Así, se han obtenido seis nuevos compuestos, que se han sintetizado en condiciones solvotermales suaves o mediante radiación microondas, síntesis en gel de agarosa y evaporación lenta. La caracterización preliminar de los mismos se ha llevado a cabo mediante análisis cuantitativo, espectroscopia infrarroja, difracción y fluorescencia de rayos X y medidas de densidad. El estudio estructural se ha realizado mediante difracción de rayos-X tanto con radiación convencional como sincrotrón. El estudio térmico se ha llevado a cabo mediante termogravimetría y termodifracción.

En los casos en que ha resultado procedente, también se han caracterizado los compuestos mediante medidas de las propiedades dieléctricas, resonancia paramagnética electrónica (EPR), mediante medidas de la susceptibilidad magnética y microscopía electrónica de barrido (SEM). Asimismo, ocasionalmente, se han

realizado cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Los dos primeros compuestos obtenidos, de fórmula $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$, se encuentran constituidos por unidades monoméricas conectadas a través de enlaces de hidrógeno. Ambos compuestos se encuentran relacionados a través de una transformación estructural reversible ante la adsorción/desorción de la molécula de agua de coordinación. Para la elucidación estructural del compuesto $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$ se ha realizado una medida de difracción mediante radiación sincrotrón.

Por otra parte, con la participación del ligando lineal 1,2-bis(4piridil) eteno (bpe) se han obtenido dos nuevos compuestos 2D. Así, la estructura cristalina de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se explica mediante la formación de cadenas en zig-zag de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-PDC-Cu}^{\text{II}}$ que se encuentran conectadas a través del ligando bpe formando capas. Dichas capas poseen una geometría de tipo *herringbone*. En este sentido, esta tesis recoge un estudio cristalográfico sin precedentes en el que se definen los parámetros estructurales de este tipo de estructuras cristalinas, proponiendo una clasificación en base a las conexiones entre centros metálicos.

Finalmente, las síntesis se reorientaron hacia la obtención de estructuras cristalinas más flexibles, con el objetivo de obtener materiales con mejores propiedades de intercambio molecular *host-guest*. Para ello, se ha analizado la combinación del PDC con el ligando 1,2-bis(4-piridil) etano (bpa). Los dos compuestos obtenidos son $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Las estructuras cristalinas también son laminares, con capas de tipo *herringbone*. Sin embargo, la geometría de las capas del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ destaca entre las anteriormente estudiadas, porque es prácticamente plana. En esta

familia de compuestos ha sido posible realizar un intercambio de las moléculas de disolvente de la fase $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a la fase $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mediante un tratamiento térmico y la posterior adición de agua. Esta movilidad se ha confirmado mediante el estudio de las propiedades dieléctricas, ya que se ha observado un incremento de la constante dieléctrica al aumentar la temperatura.

El trabajo que se recoge en esta memoria constituye, por lo tanto, una “aventura” hacia la búsqueda de una mayor dimensionalidad y flexibilidad de los entramados cristalinos para optimizar las propiedades de tipo *host-guest*, y con ellas la aplicación de estos compuestos en el intercambio de energía y masa.

Summary

Materials Science and Technology has the ongoing challenge of developing and improving multifunctional and environmentally friendly materials. In this sense, Solid Coordination Frameworks (SCFs) and Metal-Organic Frameworks (MOFs) are being object of great interest, since these materials have potential applications in fields in which the society shows a growing demand of science and technology, such as storage and transportation of energy, trapping greenhouse gases, heterogeneous catalysis, sensors and drug delivery, among them.

In this context, the present work was proposed with the aim of developing new SCFs type materials based on the 2'5-pyridinedicarboxilate (PDC) ligand. This ligand has been combined with other bipyridine ligands ($L_{\text{bipyridine}}$) to give extension to the crystal structure. Furthermore, Cu^{II} has been selected as metal ion based on his wide variety of coordination fashion modes.

The synthesis design has been focused on the suitable metal and ligand combinations as well on the techniques. Thus, six new compounds have been synthesized under solvothermal mild condition, through microwave radiation, agarose gel (for one of the compounds) and slow evaporation. Preliminary characterization was carried out by means of quantitative analysis, infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction (XRD) and fluorescence (XRF) and density measurements. The structural study was performed using conventional and synchrotron X-ray diffraction, and thermal study was carried out by means of thermogravimetry (TG) and thermodiffraction (TDX).

In some particular cases, the compounds have been characterized using synchrotron radiation, measures of the dielectric properties, electron paramagnetic resonance (EPR), magnetic susceptibility measurements and electronic scanning microscopy (SEM). Finally, and occasionally, quantum mechanical calculations based on the density functional theory (DFT) have been performed.

The first two compounds have the general formula $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$ and $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$, and are formed by monomeric units connected through hydrogen bonds. Both compounds are related through a reversible structural transformation upon the adsorption / desorption of a coordinated water molecule. For the structural elucidation of the compound $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$, synchrotron radiation based diffraction measurements have been performed.

Two new 2D compounds were obtained by using the rigid ligand 1,2-bis (4-pyridyl) ethylene (bpe). Thus, the crystal structure of the compounds $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{PDC}) (\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ can be described as $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-PDC-Cu}^{\text{II}}$ zig-zag chains that are connected through the bpe ligand creating the 2D layers. These layers have herringbone geometry. In this sense, this research work provides a new crystallochemical study where the structural parameters of this type of crystal structures have been defined, and a classification based on the connection number of the metal nodes has been proposed.

Finally, the synthesis was reoriented to achieve more flexible crystal structures, in order to obtain materials with better properties on host-guest molecular exchange. With this aim, the combination of PDC with the 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpa) ligand has been analysed. Thus, the last two compounds obtained are $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The crystal structures are 2D herringbone type layers. However, the geometry of the herringbone layers for compound $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ stands out because it is nearly planar; and therefore, nest to ideal. In this new family of compounds, solvent molecular exchange has been provoked through thermal treatment and subsequent rehydration, producing a phase transformation from $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, this

molecular dynamism has been confirmed by the analysis of the dielectric properties, where an increase of the dielectric constant with the increase of temperature has been observed.

This research work represents, therefore, an "adventure" focused to create greater dimensionality and flexibility of the crystal lattices in order to optimize the host-guest properties looking for the application of these compounds in the storage and exchange of energy and mass.

INTRODUCCIÓN	1
INTERES Y OBJETO DEL TRABAJO	29
VISIÓN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS	33
Capítulo I: Compuestos [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] y [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)]	57
<i>CrystEngComm</i> 2015 , 17, 6346-6354	
Resumen / Abstract	59
I.1. Introduction	61
I.2. Experimental Section	66
<i>I.2.1. General</i>	66
<i>I.2.2. Synthesis of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (1)</i>	66
<i>I.2.3. Formation of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (2)</i>	67
<i>I.2.4. Single-crystal X-ray diffraction for [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (1)</i>	67
<i>I.2.5. X-Ray Powder Diffraction (XRPD) for [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (2).</i>	69
<i>I.2.6. Physicochemical characterization techniques</i>	71
I.3. Results and Discussion	72
<i>I.3.1. Crystal structure of compounds 1 and 2.</i>	72
<i>I.3.2. Distortion of coordination spheres for metal complexes</i>	77
<i>I.3.3. Thermal analysis and structural transformation</i>	78
<i>I.3.4. Reversibility of the crystal-to-crystal transformation</i>	80

<i>1.3.5. DFT calculations</i>	82
1.4. Conclusions	83
Supplementary Information	84

Capítulo II:	Compuestos	$\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99
		<i>CrystEngComm</i> 2014 , 16, 8726-8735	
Resumen / Abstract			101
II.1. Introduction			103
II.2. Experimental Section			107
<i>II.2.1. General</i>			107
<i>II.2.2. Synthesis of compound 1</i>			107
<i>II.2.3. Synthesis of compound 2</i>			107
<i>II.2.4. Single-crystal X-ray diffraction</i>			108
<i>II.2.5. Physicochemical characterization techniques</i>			110
II.3. Results and Discussion			111
<i>II.3.1. Crystal structures</i>			111
<i>II.3.2. Distortion of coordination spheres for metal centres</i>			114
<i>II.3.3. Thermogravimetry</i>			115
<i>II.3.4. Mapping of 3-c herringbone-arrays</i>			115
<i>II.3.5. Electronic paramagnetic resonance</i>			122
<i>II.3.6. Magnetic properties</i>			123
II.4. Conclusions			124
Supplementary Information			126

Capítulo III: Compuestos [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]\cdot3H₂O\cdotDMF y [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]\cdot7H₂O (2)	143
<i>Journal of Solid State Chemistry</i> 2015 , 230, 191-198	
Resumen / Abstract	145
III.1. Introduction	147
III.2. Experimental Section	151
<i>III.2.1. Materials and general methods</i>	151
<i>III.2.2. Synthesis of compound 1</i>	152
<i>III.2.3. Synthesis of compound 2</i>	152
<i>III.2.4. Single Crystal X-ray diffraction</i>	153
III.3. Results and Discussion	155
<i>III.3.1. Crystal structures</i>	155
<i>III.3.2. Herringbone mapping</i>	160
<i>III.3.3. Thermogravimetry</i>	162
<i>III.3.4. Crystalline to-amorphous to-crystalline transformation</i>	162
<i>III.3.5. Dielectric Behavior</i>	164
III.4. Conclusions	167
Supplementary Information	168

CONCLUSIONES / CONCLUSIONS	185
ANEXO A: Técnicas Instrumentales	191
A.1. Síntesis hidrotermal	193
A.2. Síntesis asistida por microondas	195
A.3. Análisis cuantitativo	196
A.4. Densidad del material	197
A.5. Espectroscopia infrarroja	198
A.6. Fluorescencia de rayos X	201
A.7. Análisis termogravimétrico	202
A.8. Difracción de rayos X	203
<i>A.8.1. Difracción de rayos X sobre monocristal</i>	204
<i>A.8.2. Difracción de rayos X sobre muestra policristalina</i>	207
A.9. Estudio de la distorsión de los poliedros	209
A.10. Estudio de la topología	211
A.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	220
A.12. Susceptibilidad magnética	222
A.13. Cálculos teóricos	225
A.14. Estudio de las propiedades dieléctricas	228
ANEXO B: Bibliografía	231
ANEXO C: Trabajos Publicados	251



INTRODUCCIÓN



La Ciencia y Tecnología de Materiales ha sido un pilar fundamental en el desarrollo socio-económico y tecnológico a lo largo de la historia de la humanidad. Desde nuestros comienzos, el ser humano se ha encontrado ante el reto de crear y desarrollar materiales, desde herramientas para facilitar el corte de los alimentos hasta materiales para absorber gases de efecto invernadero en cavidades creadas a escala molecular.¹ Como ejemplo de la importancia de los materiales, se puede mencionar que algunas de las edades de la humanidad han estado influenciadas por el descubrimiento y la utilización de materiales como la sílice, el bronce, el hierro, el carbón o el petróleo, entre otros.

De esta manera, la Ciencia y Tecnología Materiales se puede definir como un área y/o rama multidisciplinar de la ciencia, la cual se nutre a través de una amplia variedad de ciencias básicas como la química, física, geología, cristalografía, entre otras.^{2,3}

Paralelamente, el desarrollo exponencial de los materiales ha facilitado la industrialización de las sociedades a través del establecimiento de un modelo socio-económico basado en el consumo de combustibles fósiles, finitos y altamente contaminantes, que generan conflictos sociopolíticos y un continuo incremento de las emisiones de efecto invernadero. Así, el gran reto planteado consiste en evolucionar desde el modelo energético actual a otro basado en fuentes de energías renovables y no contaminantes que puedan satisfacer la demanda energética real.

Debido a ello, se han elaborado una serie de líneas prioritarias de investigación entre las cuales se encuentra la estrategia Europa 2020⁴ (una estrategia europea para el crecimiento inteligente, sostenible e integrador) que, en el ámbito clima/energía, propone alcanzar, para el año 2020, los siguientes objetivos: (i) reducir las emisiones

¹ Zhong, R.; Liu, J.; Huang, X.; Yu, X.; Sun, C.; Chen, G.; Zou, R., *CrystEngComm* **2015**, *17*, 8221-8225.

² Serratos, J. M., *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* **2010**, *49*, 129-138.

³ Hutagalung, S. D., *Materials Science and Technology*. Ed. InTech, Rejika, Croatia, **2012**, 324 pp.

⁴ http://ec.europa.eu/europe2020/index_es.htm.

de gases de efecto invernadero en, al menos, un 20%, (ii) aumentar en un 20% el consumo total de fuentes energéticas renovables y (iii) alcanzar una eficiencia energética del 20%. Una de las principales vías para lograr los objetivos propuestos es el programa “Horizonte 2020”^{5,6}, siendo éste, el mayor programa de investigación e innovación de la UE durante el periodo 2014 - 2020.⁷

En los últimos años se está realizando un esfuerzo en obtener materiales multifuncionales, es decir, aquellos en los que se combinan dos o más propiedades de interés. Normalmente, una de estas propiedades le confiere un determinado carácter estructural y, la otra, una aplicación funcional (óptica, magnética, eléctrica, térmica, catalítica, entre otras). Los últimos avances en el campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales^{8,9} apuntan hacia materiales basados en el grafeno, como por ejemplo, el aerografeno, que podría utilizarse en la limpieza de vertidos tóxicos debido a su capacidad de absorber hasta 900 veces su propio peso,¹⁰ materiales nanofibrosos con aplicaciones biomédicas (como la espuma de titanio que podría ser útil en la regeneración ósea)¹¹ o materiales tipo SCFs (Solid Coordination Frameworks) o MOFs (Metal-Organic Frameworks, en el caso de que sean porosos), formados por compuestos de coordinación, con aplicaciones en muy diversos campos. Es en este último tipo de materiales donde se encuentra enmarcada esta tesis doctoral. Debido al uso no siempre adecuado de ambos términos en la bibliografía, en esta misma sección se detallarán las recomendaciones de la IUPAC sobre su uso.

⁵ <http://www.eshorizonte2020.es/>.

⁶ <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>.

⁷ Specchia, S., Fuel processing activities at European level: A panoramic overview. *Int. J. Hydrog. Energ.* **2014**, *39*, 17953-17968.

⁸ Adams, J.; Pendlebury, D., Global Research Report. Materials Science and Technology. In Thomson Reuters: Junio **2011**.

⁹ Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M., *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.

¹⁰ Gao, C., *Nature* **2013**, *494*, 404.

¹¹ Hannemann, C. Implant comprising foamed titanium material and process for production of same. Patent: 2012-102012005293.

Los Solid Coordination Frameworks (SCFs) o Metal-Organic Frameworks (MOFs) son compuestos de coordinación formados por centros metálicos enlazados a ligandos orgánicos generando estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones (Figura 1).

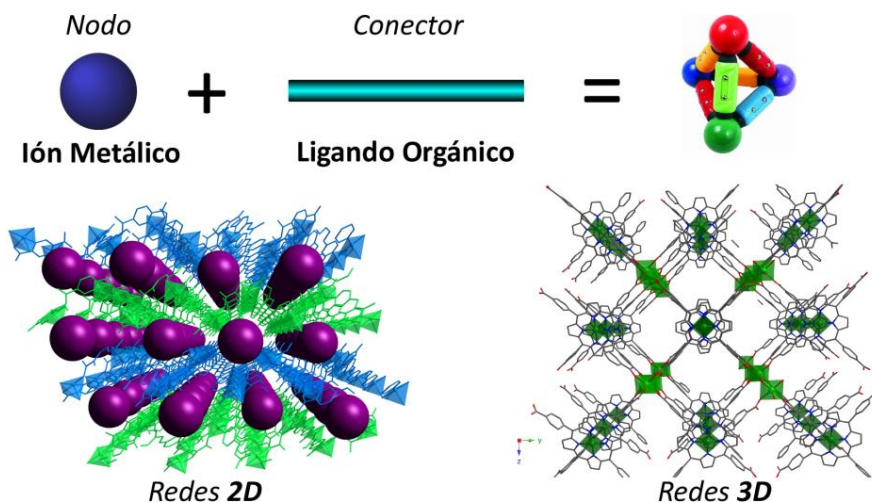


Figura 1. Mecanismo y elementos básicos de conformación de un material tipo SCF.

A pesar de que las redes extendidas basadas en compuestos de coordinación son conocidas desde hace décadas, los MOFs empezaron a ganar mayor interés en los años 90 después de que se probara, mediante técnicas de adsorción de gases, que estos materiales pueden poseer porosidad permanente. De hecho, a partir de la definición propia del término MOF, publicada en la prestigiosa revista *Nature* por O. M. Yaghi y col. en 1995,¹² y debido al innovador campo que se abrió, la comunidad científica comenzó a desarrollar de manera exponencial nuevos materiales de tipo MOF, así como otros SCFs, como se refleja en el número de publicaciones científicas (Figura 2) existentes en este campo (Fuente Scifinder).

¹² Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., *Nature* **1995**, 378, 703-706.

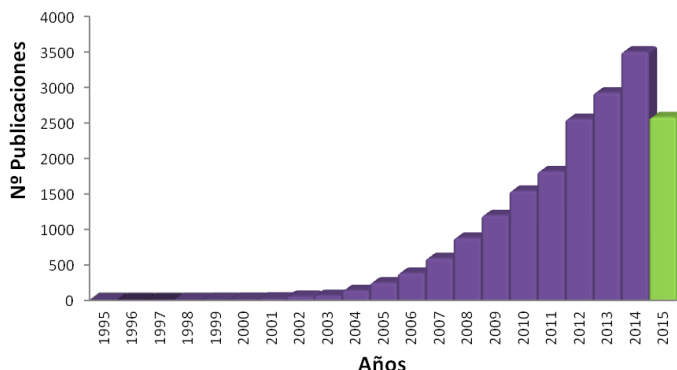


Figura 2. Número de publicaciones científicas en el ámbito de MOFs (Fuente Scifinder).

Estos compuestos presentan una gran variedad de potenciales campos de aplicación, mostrando propiedades de interés que permiten su aplicación directa en campos como el magnetismo,¹³ ferroelectricidad¹⁴ o la luminiscencia,^{15,16} entre otros. Sin embargo, y actualmente, debido a la problemática ambiental y energética mencionada anteriormente, la investigación de este tipo de materiales, se ha direccionado hacia la obtención de materiales tipo SCF y MOF que contribuyen al desarrollo sostenible y medioambientalmente amigable.

Así, se han desarrollado SCFs y MOFs adsorbentes de hidrógeno, con el objetivo de incrementar las capacidades de almacenamiento de este combustible en tanques directamente instalados en vehículos de diversa índole.¹⁷ En particular, el hidrógeno es un vector energético atractivo debido su abundancia, presentando una excepcional densidad energética en masa.^{18,19}

¹³ Kurmoo, M.; *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1353-1379.

¹⁴ Zhang, W.; Xiong, R. -G., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1163-1195.

¹⁵ Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1084-1104.

¹⁶ Guo, Y.; Feng, X.; Han, T.; Wang, S.; Lin, Z.; Dong, Y.; Wang, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15485-15488.

¹⁷ Furuta, T.; Kanoya, I.; Sakai, I.; Hosoe, M., *Polymers* **2011**, *3*, 2133-2141.

¹⁸ Momirlan, M.; Veziroglu, T. N., *Int. J. Hydrogen Energy* **2005**, *30*, 795-802.

¹⁹ Sharma, S.; Ghosal, S. K., *Renew. Sust. Energy. Rev* **2015**, *43*, 1151-1158.

Otra de las aplicaciones más estudiadas recientemente se centra en el campo de la biomedicina, ya que muchos SCF y MOF son excelentes candidatos para su uso en sistemas de liberación controlada de fármacos,^{20,21} y en otros campos de tratamiento y diagnóstico médico, como las técnicas de creación de imágenes.²²

Por otra parte, las aplicaciones como catalizadores heterogéneos, reutilizables y fáciles de separar tras la reacción catalítica, están en auge ya que estos compuestos pueden presentar elevada área superficial, una porosidad modificable y una gran diversidad de centros metálicos y grupos funcionales.²³ De esta manera, se han investigado reacciones con potencial catalítico en la cianosilicación de aldehídos,²⁴ la oxidación de alcoholes,²⁵ la hidrogenación de olefinas²⁶ y la obtención de H₂ a partir de H₂O, entre otras.

De entre el numeroso grupo de compuestos referenciados en la bibliografía, cabe citar cuatro familias de compuestos emblemáticos por sus elevadas porosidades y áreas superficiales. Asimismo, cabe destacar que la estructura cristalina de tres de ellos está basada en ligandos de tipo carboxílico. Así, el primer material exhaustivamente estudiado ha sido el denominado HKUST-1, publicado en 1999,²⁷ con fórmula general [Cu₃(BTC)₂(H₂O)]_n (BTC= benceno-1,3,5-tricarboxilato) (Figura 3a). Su estructura cristalina se encuentra definida por clústeres de Cu^{II} conectados a través del ligando tricarboxílico BTC, dando lugar a una red tridimensional de simetría

²⁰ Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 172.

²¹ Orellana-Tavra, C.; Baxter, E. F.; Tian, T.; Bennet, T. D.; Slater, N.K. H.; Cheetham, A. K.; Fairen-Jimenez, D., *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 13878-13881.

²² Liu, D.; Huxford, R. C.; Lin, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3696-3700.

²³ Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2009**, *106*, 20637-20640.

²⁴ Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151-1152.

²⁵ Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Arriortua, M. I., *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 213-222.

²⁶ Llabres i Ximena, F. X.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H., *J. Catal.* **2007**, *250*, 294-298.

²⁷ Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Open, A. G.; Williams, I. D.; *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.

cúbica. Este compuesto presenta numerosas propiedades como la adsorción de gases^{28,29} y la liberación controlada de fármacos.³⁰

Posteriormente, O. M. Yaghi *et al.*, publicaron en la revista *Nature*³¹ uno de los compuestos más ampliamente estudiados a lo largo de los últimos años, el MOF-5 (Figura 3b). El entramado cristalino se encuentra constituido por clústeres metálicos de $Zn_4(O)(CO_2)_6$ conectados a través del ligando BDC (BDC= benceno-1,4-dicarboxílico) creando un entramado tridimensional poroso. El MOF -5 ha mostrado propiedades en ámbitos como el almacenamiento³² y separación de gases,³³ así como propiedades catalíticas,³⁴ entre otras.

Otra familia de compuestos porosos formados por ligandos carboxílicos es la desarrollada por G. Férey *et al.*, en el Materials Institute Lavoisier.³⁵ Estos compuestos se conocen con el acrónimo MIL-n en honor al centro donde fueron desarrollados. Los MIL contienen metales trivalentes tanto de transición (vanadio, cromo y hierro), como del bloque *p* (aluminio, galio o indio). El primer MIL tridimensional poroso fue publicado en el año 2002, conocido por el acrónimo MIL-53,³⁶ con fórmula general $[Cr(OH)(BDC)] \cdot (H_2BDC)_{0.75}$ (Figura 3c). La flexibilidad que caracteriza a la estructura del compuesto MIL-53 le confiere la capacidad de ser un buen *host* (anfitrión) de diversas sustancias,^{37,38} lo que lo faculta para la extracción de contaminantes³⁹ y la adsorción de gases.⁴⁰

²⁸ Gargiulo, V.; Raganati, F.; Ammendola, P.; Alfe, M.; Chirone R., *Chem. Eng. Trans.*, **2015**, *43*, 1087-1092.

²⁹ Bordiga, S.; Regli, L.; Bonino, F.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Zecchina, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 2676–2685

³⁰ Ke, F.; Yuan, Y. P.; Qiu, L. G.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Zhu, J. F.; Tian, X. Y.; Zhang, L. D., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 3843-3848.

³¹ Li, H., Eddaoudi, M., Yaghi, O. M., *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

³² Goldsmith, J.; Wong-Foy, A. G.; Cafarella, M. J.; Siegel, J., *Chem. Mater.*, **2013**, *25*, 3373-3382.

³³ Zhao, Z.; Ma, X.; Kasik, A.; Li, Z.; Lin, Y. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 1102-1108.

³⁴ Phan, N. T. S.; Le, K. K. A.; Phan, T. D., *Appl. Catal. A: General.*, **2010**, *382*, 246-253.

³⁵ Férey, G., *C. R. Acad. Sci. II.*, **1998**, *1*, 1-13.

³⁶ Millange, F.; Serre, C.; Férey, G., *Chem. Comm.* **2002**, *8*, 822-823.

³⁷ Llewellyn, P. L.; Bourrrelly, S.; Serre, C.; Flinchuk, Y.; Férey, G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7751-7754.

Finalmente, es destacable la familia de compuestos de los ZIFs (Zeolite Imizadole Frameworks), obtenidos por O. M. Yagui *et.al.*,⁴¹ en 2006. Se han obtenido doce ZIFs diferentes (denominados ZIF-1 hasta ZIF-12), constituidos por la copolimerización de iones metálicos de Zn^{II} (ZIF-1 a 4, 6 a 8, y 10 a 11) o Co^{II} (ZIF-9 y 12) con ligandos tipo imidazolato, siendo el ZIF-8 uno de los más estudiados (Figura 3d). Este compuesto presenta un gran abanico de propiedades entre las cuales podemos destacar la adsorción de gases⁴² y la actividad catalítica heterogénea.⁴³

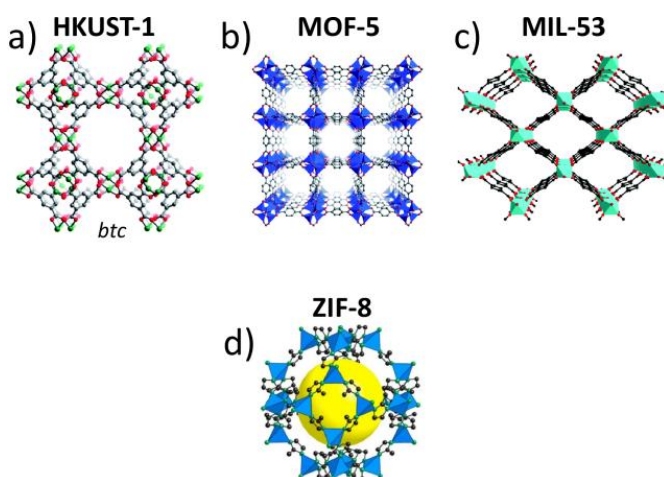


Figura 3. Proyección de las estructuras cristalinas de los compuestos; a) HKUST-1.; b) MOF-5.; c) MIL-53.; d) ZIF-8.

Hasta el año 2013, existía una amplia aceptación del término MOF para su utilización etimológica en cualquier compuesto de coordinación basado en la combinación de iones metálicos y ligandos orgánicos. Sin embargo, su empleo

³⁸ Hamon, L.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Ghoufi, A.; Clet, G.; Guillerm, V.; Pirngruber, G. D.; Maurin, G.; Serre, C.; Driver, G.; Van Beek, W.; Jolimaître, E.; Vimont, A.; Dalturi, M.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17490-17499.

³⁹ Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; Weireld, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 8775-8777.

⁴⁰ Bourelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519-13521

⁴¹ Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H.K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *PNAS*, **2006**, *103*10186-10191.

⁴² Fairén-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8900-8902.

⁴³ Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 120-127.

comenzó a suscitar controversia en la comunidad científica debido a que muchos autores sugerían el empleo del término MOF solamente en aquellos compuestos con potenciales porosidades. Debido a ello, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) publicó una serie de recomendaciones para mitigar la controversia existente.⁴⁴ Así, se ha establecido una clasificación para los diferentes tipos de compuestos de coordinación;

- **Polímero de Coordinación:** Se define como un compuesto constituido por entidades de coordinación repetidas en 1D, 2D o 3D. Un ejemplo de nuestro grupo de investigación sería el compuesto que se observa en la Figura 4. Se trata de un polímero de coordinación formado por unidades de CoTPPSs conectadas a través del ligando 4'4'-bipiridina dando lugar a cadenas extendidas que generan estructuras monodimensionales.⁴⁵

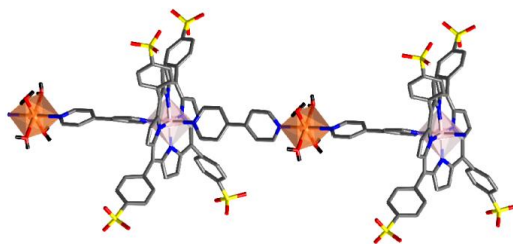


Figura 4. Polímero de coordinación 1D.

- **Red Sólida de Coordinación (SCF):** Se trata de una subclase del término polímero de coordinación. En este caso, se define como un compuesto de coordinación extendido a través de la repetición de sus unidades estructurales en 2D o 3D. Un ejemplo de un SCF sería el compuesto laminar observado en la Figura 5.⁴⁶

⁴⁴ Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; García-Martínez, J.; Kitawaga, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715.

⁴⁵ Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 4181-4188.

⁴⁶ Itakura, T.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S., *Dalton Trans*, **2016**, DOI: 10.1039/C5DT03286E.

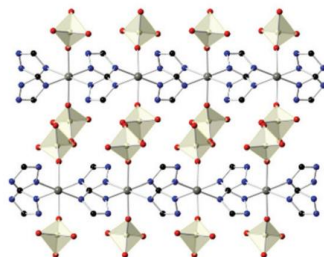


Figura 5. Estructura 2D del compuesto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(1,2,4\text{-triazole})_2]_n$.

- **Metal Organic Framework (MOF):** Se trata de una red sólida de coordinación (SCF) constituida por ligandos orgánicos, y que presenta una estructura cristalina con una potencial porosidad. Un ejemplo clásico de MOF sería el compuesto MOF-5⁴⁷ constituido por redes 3D porosas (Figura 6).

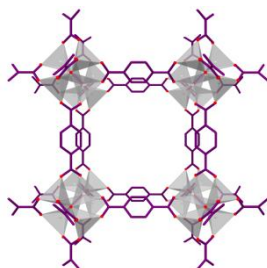


Figura 6. Estructura cristalina del compuesto MOF-5.

Po lo tanto, el término polímero de coordinación engloba a todos los tipos de compuestos, siendo los SCFs y MOFs, subclases en función de la dimensionalidad y porosidad del entramado cristalino.

Como se ha mencionado anteriormente, la porosidad ha sido una propiedad clave en el estudio de este tipo de materiales, dotándoles de potenciales aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, liberación controlada de fármacos, catálisis heterogénea, entre otras. Por otra parte, las transformaciones estructurales es otro de los fenómenos que está suscitando mucho interés en este tipo de

⁴⁷ Li, H., Eddaoudi, M., Yaghi, O. M., *Nature* **1999**, *402*, 276-279.

materiales, y algunas de ellas están relacionadas con las aplicaciones anteriormente comentadas. Estas transformaciones estructurales están basadas en la flexibilidad de las estructuras cristalinas ante la adsorción y desorción de moléculas huésped. Por ello, Kitagawa y Kondo⁴⁸ establecieron una clasificación de los compuestos en función de la respuesta del edificio cristalino a la eliminación de las moléculas huésped. Así, se establecen tres categorías diferentes denominadas como 1ª, 2ª ó 3ª generación:

- **-Tipo I (1ª Generación):** Las estructuras cristalinas colapsan ante la eliminación de las moléculas huésped. Este colapso es la mayoría de las veces de carácter irreversible aunque, en ciertos casos, la estructura se regenera bajo las condiciones iniciales.
- **Tipo II (2ª Generación):** Las estructuras poseen un edificio cristalino rígido y estable que no se altera con la pérdida del solvente o ante el intercambio molecular, manteniendo íntegramente su cristalinidad.
- **Tipo III (3ª Generación):** Las estructuras cristalinas responden de forma flexible a la eliminación del solvente, así como a estímulos externos como la temperatura, la presión, la luz, un campo eléctrico o magnético o la presencia de otras moléculas huésped. La flexibilidad estructural se manifiesta en la adaptación de la red a los cambios necesarios para el mantenimiento del edificio cristalino. La pérdida de solvente es de carácter reversible en la mayoría de los casos y, en algunas situaciones, pueden introducirse nuevas especies de solvente en la estructura cristalina.

Esta clasificación de Kitagawa se ha visto excedida por la complejidad de comportamientos que se han ido observando a lo largo de los años. En consecuencia, se han adoptado otros términos⁴⁹⁻⁵² como las transformaciones cristal-cristal, cristal-

⁴⁸ Kitagawa, S.; Kondo, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1725.

⁴⁹ Habib, H. A.; Sanchiz, J.; Janiak, C., *Dalton Trans*, **2008**, *13*, 1734-1744.

⁵⁰ Froehlich, D.; Henninger, S. K.; Janiak, C., *Dalton Trans*, **2014**, *43*, 15300.

amorfo y cristal-amorfo-cristal. Además, teniendo en cuenta la respuesta del edificio cristalino (*host*) a la adsorción/desorción de moléculas huésped (*guest*) localizadas en los poros, es necesario determinar el carácter reversible o irreversible.

De esta manera, la presencia de ligandos flexibles, como elementos constituyentes del edificio cristalino, es un factor fundamental en la adaptabilidad de los entramados cristalinos ante los cambios suscitados por los agentes externos. Así, se han estudiado numerosos procesos que conllevan un reajuste de los materiales a nivel molecular, que en ocasiones se traduce en un cambio en la dimensionalidad de las estructuras cristalinas.⁵³ Así, se pueden encontrar transformaciones que pueden dar lugar a un incremento o decrecimiento en la dimensionalidad,^{54,55} o simplemente un cambio en la conformación de sus unidades básicas⁵⁶ (Figura 7).

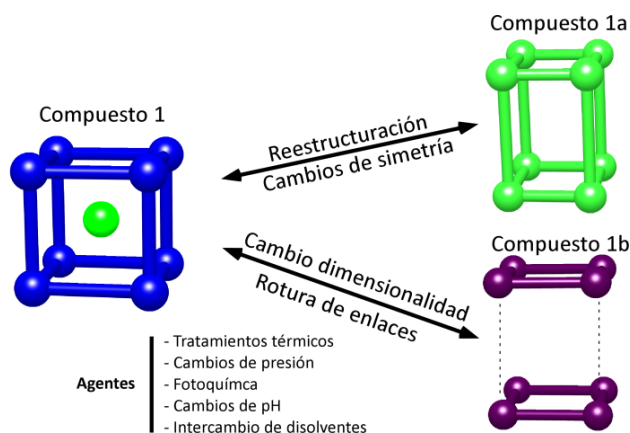


Figura 7. Mecanismos y agentes implicados en las transformaciones estructurales en compuestos de coordinación. Reestructuraciones y cambios de simetría, así como cambios en la dimensionalidad a través de la rotura de enlaces de diversa índole, debido a la salida de las moléculas de disolvente.

⁵¹ Zheng, M. H.; Feng, X. L.; Chen, X.M., *Dalton Trans.*, **2004**, 2217-2223.

⁵² Kuroda, R.; Higashiguchi, K.; Hasebe, S.; Imai, Y., *CrystEngComm*, **2004**, 6(76), 463-468.

⁵³ Kole, G. K.; Vittal, J. J., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1755-1775.

⁵⁴ Kondo, A.; Nakagawa, H.; Kajiro, H.; Chinen, A.; Hattori, Y.; Okino, F.; Ohba, T.; Kaneko, K.; Kanoh H., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 9247-9252.

⁵⁵ Zhang, B.; Zhu, D.; Zhang, Y., *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 9994-9997.

⁵⁶ Coronado, E.; Giménez-Marqués, M.; Espallargas, M., *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4403-4410.

Finalmente, una de las transformaciones estructurales más llamativas es aquella que involucra una fase intermedia amorfa. Este tipo de transformaciones pueden facilitar la adsorción de diferentes especies moleculares (*guest*) en el entramado cristalino (*host*), permitiendo obtener nuevos.⁵⁷ Un buen ejemplo de este proceso sería el reportado por nuestro grupo de investigación en la obtención de un sensor de alcoholes basado en una transformación cristal-amorfo-cristal, en donde a partir de un compuesto inicial amorfizado, se obtienen una familia de fases cristalinas en función del tipo de alcohol adsorbido.⁵⁸

La gran diversidad de potenciales áreas de aplicación de estos materiales, se debe, en gran medida, a su gran versatilidad estructural. Ello, está en parte relacionado con el amplio abanico de ligandos orgánicos e iones metálicos disponibles para su empleo como elementos constituyentes del edificio cristalino. En este sentido, el uso de ligandos polifuncionales es una herramienta efectiva para lograr entramados cristalinos en una (1D), en dos (2D) y en las tres (3D) dimensiones del espacio. Dependiendo del ión metálico y de la geometría y funcionalidad de los ligandos orgánicos empleados se pueden obtener desde sistemas discretos hasta extendidos en 3D (Figura 8). Ello posibilita que los SCF presenten un amplio abanico de topologías que dan lugar a propiedades fisicoquímicas de diversa índole.

⁵⁷ Martí-Rujas, J.; Islam, N.; Hashizume, D.; Izumi, F.; Fujita, M.; Kawano, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5865-5860.

⁵⁸ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm.* **2013**, *15*, 5134-5143.

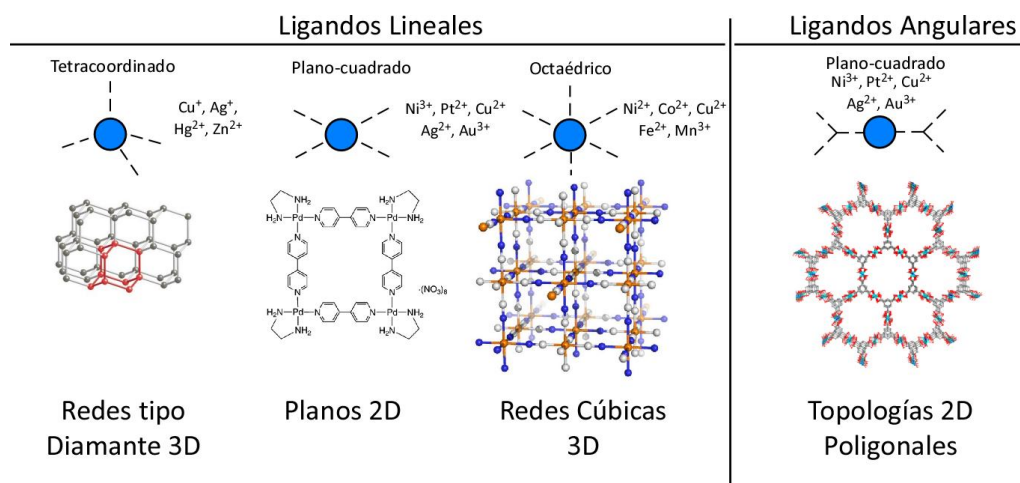


Figura 8. Diferentes patrones estructurales basados y/o relacionados con el modo de coordinación de los centros metálicos (nodos) y los ligandos que actúan como conectores.

En cuanto al modo de obtener estos compuestos SCF, podemos afirmar que existe una gran variedad de metodologías sintéticas desde las más tradicionales, como la evaporación o síntesis solvotermal, hasta las más recientes como la síntesis en microondas.

La síntesis hidrotermal suave (presión autógena de 10-20 bar y temperatura <200 °C) representa un método que trata de reproducir las condiciones de formación de ciertos minerales naturales como la calcita (CaCO₃) o el cuarzo (SiO₂), en un medio acuoso. La extensión de este tipo de planteamiento a otros disolventes conduce al concepto genérico de síntesis solvotermal.

La reducción de costes mediante el ahorro energético que supone la utilización de técnicas sintéticas que disminuyan el tiempo de reacción ha sido un factor influyente en la búsqueda y desarrollo de nuevas metodologías sintéticas. De esta manera, el empleo de ultrasonidos o microondas permite reproducir condiciones similares a las obtenidas en la síntesis hidrotermal, reduciendo drásticamente los tiempos de síntesis empleados. La reducción del tiempo de reacción lleva consigo un proceso de

cristalización rápido, dando lugar a cristales de menor tamaño y peor calidad, pero con morfologías de mayor área superficial, lo que mejora en ciertas ocasiones, propiedades tales como la adsorción de gases.⁵⁹

Existen además otro tipo de nuevas rutas sintéticas para la obtención de este tipo de materiales como el método *solvent-free*, una técnica medioambientalmente amigable ante la ausencia de cualquier tipo de disolvente que, además, reduce el tiempo de síntesis respecto a las técnicas convencionales. El método consiste en generar una mezcla homogénea de los reactivos mediante molienda para, posteriormente, aplicar un tratamiento térmico.^{60,61} Se ha demostrado que los polímeros de coordinación obtenidos mediante esta técnica suelen dar lugar a estructuras con elevadas conectividades, en función de la capacidad del ligando utilizado.⁶² Para finalizar, el uso de geles tanto de sílice como de agarosa, supone otro método útil de síntesis de estos materiales. Los procesos de difusión y cristalización en este tipo de síntesis tienen lugar muy lentamente, obteniéndose, en muchos de los casos, monocristales de elevada calidad.

Pese a ello y como se observa en la Figura 9, los métodos de síntesis más ampliamente utilizados siguen siendo los más convencionales, aunque las nuevas vías sintéticas comienzan a tener una mayor presencia (Fuente Scifinder).

⁵⁹ Cabello, C. P.; Arean, C. O.; Parra, J. B.; Ania, C. O.; Rumoria, P.; Palomino, G. T., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 9955–9963.

⁶⁰ Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; García, J. A.; Lanchas, M.; Luque, A., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 6972–6986.

⁶¹ Lanchas, M.; Arcediano, S.; Aguayo, A. T.; Beobide, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Vallejo-Sanchez, D.; Luque, A., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 60409–60412.

⁶² Höller, C. J.; Müller-Buschbaum, K., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 454–460.

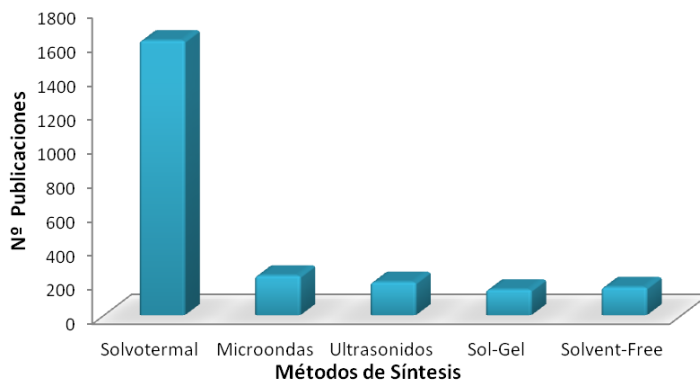


Figura 9. Principales métodos de síntesis empleados en la obtención de MOFs (Fuente Scifinder).

Como se ha comentado anteriormente, existe una amplia variedad de ligandos orgánicos como elementos constituyentes de los edificios cristalinos de compuestos de tipo SCF, siendo los de carácter carboxílico protagonistas en la obtención de los compuestos más emblemáticos en este tipo de materiales. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se ha seleccionado este tipo de ligandos. Entre la gran variedad de ligandos carboxílicos disponibles, se ha elegido el ligando piridin-2,5-dicarboxilato (PDC). Este ligando posee cinco átomos dadores (cuatro átomos de oxígeno y uno de nitrógeno) y muestra una cierta rigidez estructural junto con cierta libertad conformacional. Por otro lado, se trata de un ligando acéntrico que puede dar lugar a estructuras quirales (Figura 10). Estas características confieren a este ligando una gran adaptabilidad a los requerimientos estructurales del centro metálico. Como muestra de ello, cabe destacar el gran número de compuestos encontrados que contienen PDC en la bibliografía⁶³ (204 estructuras) hasta la actualidad. Este elevado número, junto a la presencia de cinco átomos dadores, también explica que se hayan observado hasta 23 modos de coordinación.

⁶³ Datos cristalográficos de la CSD (Cambridge Structural Database) y la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

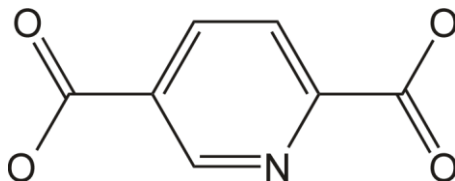


Figura 10. Estructura de Lewis del ligando piridin-2,5-dicarboxilato (PDC).

Paralelamente, se ha llevado a cabo una revisión bibliográfica a través de la CSD, atendiendo a los iones metálicos empleados en la obtención de estructuras cristalinas conteniendo el ligando PDC. Se ha observado que los metales de la primera serie de transición son los mayormente empleados, destacando claramente sobre las tierras raras y otros metales alcalinos y alcalinotérreos. De la misma forma, y analizando los metales de la primera serie de transición, podemos destacar que el Zn^{II} , Cu^{II} y Co^{II} han dado lugar al mayor número de estructuras cristalinas (Figura 11).

Como conclusión del análisis bibliográfico, se ha observado una interesante vía de trabajo de investigación en cuanto a la combinación del ligando PDC con ligandos de carácter dipiridínico, utilizando como fuente de iones metálicos el Cu^{II} , apoyando la estrategia sintética planteada.

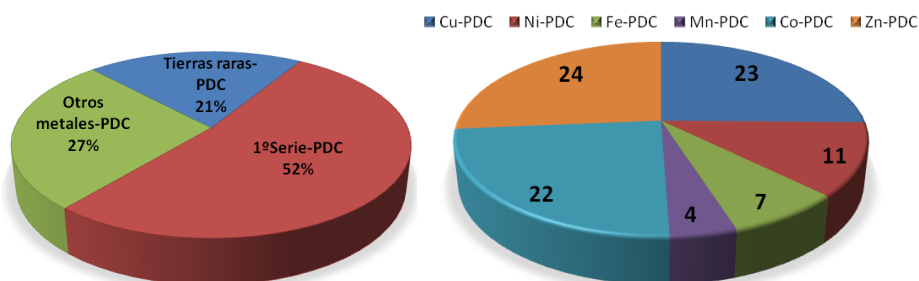


Figura 11. (izquierda) Gráfico representativo en tanto por ciento del número de estructuras encontradas en bibliografía con el sistema M / PDC (siendo M= Metales primera serie de transición, tierras raras, otros metales). (Derecha) Representación del número de estructuras cristalinas conteniendo el ligando PDC en función del ión metálico utilizado.

Otro aspecto importante en la estrategia sintética, ha sido la combinación de ligandos O-dadores y N-dadores. Ya que el PDC presenta ambos tipos de átomos, y además actúa como quelante, se decidió utilizar un ligando secundario que favoreciera la extensión de las estructuras cristalinas. En este sentido, el grupo EIDOS en el que se ha desarrollado este trabajo de investigación cuenta con una amplia experiencia en el uso de ligandos dipiridínicos N-dadores como, la di-2-piridilcetona ((py)₂CO), la 4,4'-bipiridina (bipy), el 1,2-bis(4-piridil)etano (bpa), el 1,2-bis(4-piridil)eteno (bpe) y (Figura 12), por lo que fueron seleccionados como ligandos secundarios.

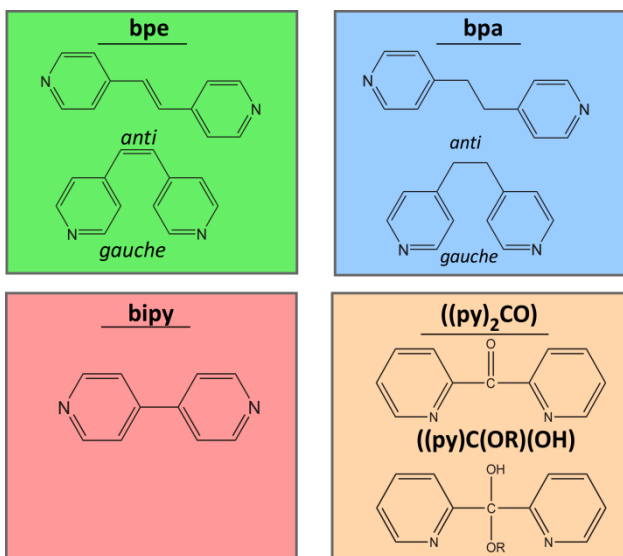


Figura 12. Estructura de Lewis de los ligandos dipiridínicos escogidos para el desarrollo de este trabajo.

Pese a la similitud estructural que presentan dichos ligandos dipiridínicos, éstos difieren en su grado de flexibilidad, el cual, se puede medir a través del ángulo medio de torsión entre sus dos anillos aromáticos (dependiente del modo conformacional del ligando, ya sea de tipo *anti* o *gauche*) y el ángulo entre anillos

(definido por dos planos correspondientes a cada uno de los anillos piridínicos, respectivamente). De este modo, se han analizado individualmente los compuestos existentes en la CSD⁶⁴ conteniendo dichos ligandos hasta la actualidad, encontrándose 1146 estructuras cristalinas conteniendo el ligando bpe, de las cuales 17 aparecen en la forma conformacional tipo *gauche* y 1129 como *anti*. El intervalo de ángulos entre anillos piridínicos es de 0-30°, mostrando un ángulo medio de torsión comprendido entre 160° y 180°. Respecto al ligando bpa, se han encontrado 806 estructuras, de las cuales 53 aparece como *gauche* y 753 como *anti*, con ángulos entre anillos piridínicos comprendidos entre 0-90°. Este ligando presenta dos modas conformacionales atendiendo al grado de torsión, estando por un lado comprendida entre 40° a 80° y, por otro, de 160° a 180°, mostrando claramente un mayor grado de flexibilidad frente al ligando bpe, como era de esperar. En cuanto al ligando di-2-piridilcetona (py)₂CO en su forma *gem*-diol (py)₂C(OH)₂, se han encontrado 272 estructuras, mostrando un intervalo de ángulos entre anillos piridínicos comprendido entre 50-90°, con un ángulo medio de torsión comprendido entre los 55° y 160°, mostrando una buena adaptabilidad a los centros metálicos. Finalmente, se han encontrado 6278 estructuras conteniendo el ligando bipy. El ángulo entre anillos piridínicos y el ángulo de torsión es idéntico, estando comprendido entre 0 °y 60 °, indicando una clara libertad rotacional entre ambos anillos piridínicos.

Con el objetivo de conocer el estado del arte en cuanto a la utilización del ligando PDC junto con los ligandos de carácter dipiridínico, se ha llevado a cabo un análisis bibliográfico a través de la CSD al inicio y durante el transcurso del presente trabajo.

Es importante remarcar el escaso número de compuestos obtenidos mediante la combinación del ligando PDC con cualquier otro ligando secundario. De

⁶⁴ Datos cristalográficos de la CSD (Cambridge Structural Database) y la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

esta manera, se ha observado en la CSD que el 66 % de las estructuras existentes que contienen el ligando PDC, lo contienen como único ligando estructural, doblando la cifra del 34 % de estructuras conteniendo el sistema PDC / L (L= cualquier otro ligando), mostrando la dificultad de cristalizar sistemas involucrando 3 unidades estructurales (Metal / PDC / L).

En primer lugar, se ha analizado el sistema PDC / (py)₂CO, encontrándose solamente cuatro estructuras cristalinas de fórmula general [Ni(PDC)((py)₂C(OH)₂)(ROH)]·xROH, siendo R= H (compuesto 1), MeOH (compuesto 2), EtOH (compuesto 3), iPr (compuesto 4), obtenidas por nuestro grupo de investigación a lo largo de la tesis doctoral de la Dra. A. Calderón-Casado.⁶⁵ Las estructuras de estos compuestos consisten en unidades monoméricas, conectadas mediante enlaces de hidrógeno a través de las moléculas de cristalización del disolvente, dando lugar a entramados supramoleculares bidimensionales (Figura 13). La solvatación/desolvatación con etanol, metanol, isopropanol y agua, da lugar a una serie de transformaciones estructurales cristal-amorfo-cristal de carácter reversible, a las que se asocian cambios de color en función del disolvente empleado,⁶⁶ potenciando su aplicabilidad como sensor de alcoholes. Como fruto de dicho trabajo, se obtuvo una patente de carácter internacional.⁶⁷

⁶⁵ Calderon-Casado, A. Transformaciones Estructurales en Arquitecturas Supramoleculares Basadas en el Ligando PDC. Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2012.

⁶⁶ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 5134-5143.

⁶⁷ Arriortua M.I., Barandika G., Bazán B., Calderón-Casado A., Urtiaga M. K., *PCT Int. Appl.* (**2013**),WO 2013057350,A1, 20130425.

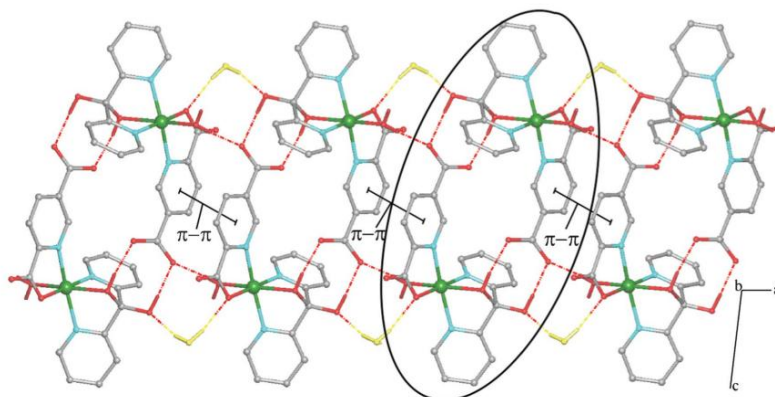


Figura 13. Detalle de la estructura del compuesto $[\text{Ni}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, formado por asociaciones dimerizadas que se extienden a lo largo de la dirección [100].

Por otro lado, el sistema M / PDC / *bpe* ha sido muy poco explorado, encontrándose solamente una variedad estructural, a través de dos compuestos isoestructurales de Co^{II} y Zn^{II} , $[\text{M}_4(\text{PDC})_4(\text{bpe})]$ (M= Co^{II} o Zn^{II}).⁶⁸ Se trata de un entramado tridimensional formado por clústers metálicos tetranucleares octacoordinados que forman redes interpenetradas (Figura 14).

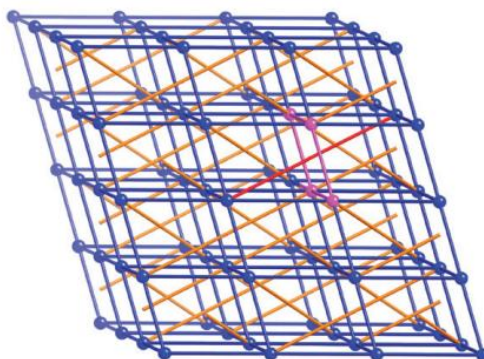


Figura 14. Representación esquemática de la red interpenetrada formada por clústers metálicos octacoordinados del compuesto $[\text{M}_4(\text{PDC})_4(\text{bpe})]$ siendo M= Co^{II} y Zn^{II} .

⁶⁸ Li, Z. G.; Wang, G. H.; Jia, H. Q.; Hu, N. H.; Xu, J. W.; Batten, S. R., *CrystEngComm.*, **2008**, *10*, 983-985.

En cuanto al sistema M / PDC / *bpa*, es importante señalar que no había sido explorado previamente al inicio del trabajo.

Finalmente, el sistema M / PDC / *bipy* ha sido más ampliamente estudiado, encontrándose hasta nueve variedades estructurales que se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Compuestos obtenidos con el sistema M / PDC / *bipy*.

Código CSD	Fórmula	Dimensionalidad	Método Síntesis
COSBU ⁶⁹	[Co(PDC) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ bipy)	Monómeros	Hidrotermal
HESQI ⁶⁹	[Zn(PDC) ₂ (H ₂ O) ₂](H ₂ bipy)	Monómeros	Hidrotermal
EBUVAA ⁷⁰	[Ni ₂ (PDC) ₂ (bipy) _{1.5} (H ₂ O) _x].nH ₂ O	3D	Hidrotermal
	[Ni ₂ (PDC) ₂ (bipy) _{1.5} (H ₂ O) _x]	3D	Deshidratación de EBUVAA
KEBPAK ⁷¹	[(n-Bu ₃ Sn)2(μ-PDC)(μ-4,4'-bipy)] _n	1D	Disolución
LAFFIJ ⁷²	[Zn ₂ (PDC) ₂ (bipy) ₂ (H ₂ O) ₃].bipy.H ₂ O	1D	Desconocido
LIWMIO ⁷³	[Co ₂ (PDC) ₂ (bipy)(H ₂ O) ₂].H ₂ O	1D	Desconocido
LUGPOT ⁷⁴	[Co(PDC)(bipy) _{0.5} (H ₂ O) ₃].3H ₂ O	1D	Evaporación Lenta
PADKUB ⁷⁵	[Fe(pydc)(4,4-bipy)].H ₂ O	2D	Hidrotermal
	[Fe(PDC)(4,4-bipy)].MeOH	2D	Intercambio Disolvente
	[Fe(PDC)(4,4-bipy)].EtOH	2D	Intercambio Disolvente
VULLUK ⁷⁶	{[Hbipy][In(PDC)(H ₂ O)Cl ₃].2H ₂ O]} _n	Monómeros	Hidrotermal
	{[H ₂ bipy] ₄ [In ₂ (PDC) ₇ (H ₂ O)]}.7H ₂ O]} _n	Monómeros	Hidrotermal
	{[H ₂ bipy] ₃ [In ₂ (PDC) ₆ (H ₂ O)].6H ₂ O]} _n	1D	Hidrotermal

La primera tipología estructural basada en dicha combinación, se ha analizado en el compuesto con código de la CSD EBUVAA.⁷⁰ Se trata de un entramado

⁶⁹ Fang M. I., Li M. X., He X., Shao M., Pang W., Zhu S. R., *J. Mol. Struct.*, **2009**, 921, 137-143.

⁷⁰ Calderón-Casado A., Barandika M. G., Bazán B., Urriaga M. K., Vallcorba O., Rius J., Miravittles C., Arriortua M. I., *CrystEngComm.*, **2011**, 13, 6831-6838.

⁷¹ Chandrasekhar V., Mohapatra C., Butcher R. J., *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 3285-3295.

⁷² Zhang P., Song Y. J., Ma Y., Han Z. B., *Koord. Khim. (Russ.) (Coord. Chem.)*, **2009**, 35, 454.

⁷³ Chuang, S. T.; Shen, F. W.; Kuo, T. S.; Shiu, K. B., *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **2007**, 54, 893.

⁷⁴ Wang, D. E.; Tian, Z. F.; Wang, F.; Wen, L. L.; Li, D. F., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2009**, 19, 196.

⁷⁵ Zeng, M. H.; Feng, X. L.; Chen, X. M., *Dalton. Trans.*, **2004**, 2217-2223.

⁷⁶ Gao, Q.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Huang, Y. G.; Yuan, D. Q.; Wei, T.; Hong, M. C., *CrystEngComm.*, **2009**, 11, 918-926.

tridimensional (Figura 15) que presenta una transformación estructural en estado sólido a través de la deshidratación del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{PDC})_2(\text{bipy})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, provocando una reorganización estructural a través de la creación de nuevos enlaces metal-caboxilato del ligando PDC.

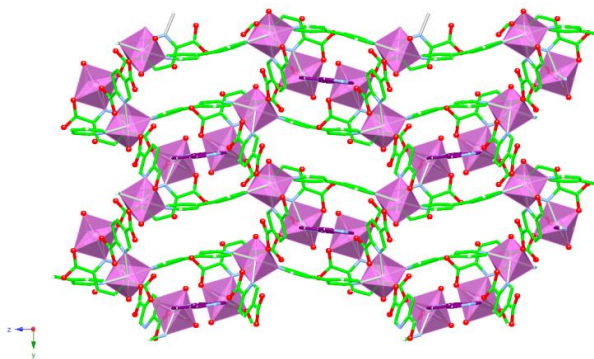


Figura 15. Estructura cristalina del compuesto $[\text{Ni}_2(\text{PDC})_2(\text{bipy})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Los átomos de hidrógeno se han omitido para facilitar la visualización de la estructura.

Otra familia de compuestos a destacar es la formada por el sistema $[\text{Fe}(\text{PDC})(4,4\text{-bipy})]$ (código PADKUB).⁷⁵ El compuesto se encuentra constituido por cadenas binucleares de Fe^{II} -PDC, conectadas entre sí a través del ligando bipy, generando un entramado bidimensional (Figura 16). A partir del compuesto hidratado de partida $[\text{Fe}(\text{PDC})(4,4\text{-bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, se han obtenido una serie de polímeros de coordinación isoestructurales con EtOH y MeOH, respectivamente, mediante el intercambio de las correspondientes moléculas de disolvente al introducir los monocristales en las disoluciones alcohólicas correspondientes.

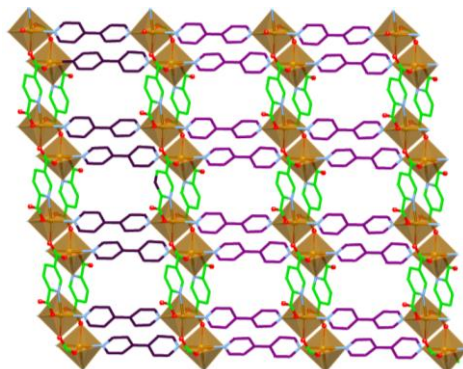


Figura 16. Estructura laminar del compuesto $[\text{Fe}(\text{pydc})(4,4'\text{-bipy})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Los átomos de hidrógeno y las moléculas de cristalización se han omitido para facilitar la visualización de la estructura.

Atendiendo a tipologías de carácter monomérico, cabe destacar las tipologías estructurales de los compuestos isoestructurales denotados como COUSBUI⁶⁹ y HESQIG.⁶⁹ El ligando PDC ocupa las posiciones ecuatoriales del entorno de coordinación octaédrico del ión Co^{II} y Zn^{II} , respectivamente, el ligando 4'4-bipy conecta las unidades monoméricas mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno (Figura 17).

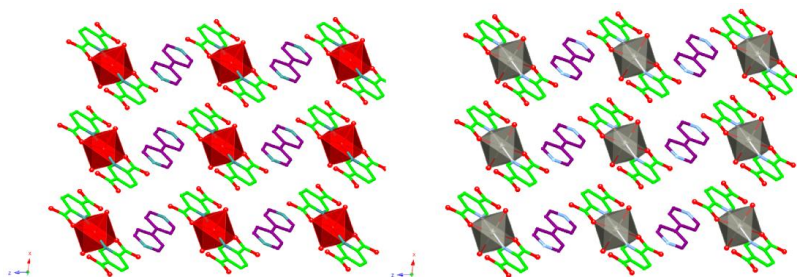


Figura 17. (izquierda) Estructura cristalina del compuesto $[\text{Co}(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{bipy})$ y (derecha) $[\text{Zn}(\text{PDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{H}_2\text{bipy})$, respectivamente. Los átomos de hidrógeno se han omitido para facilitar la visualización de la estructura.

Para finalizar, el análisis estructural de los compuestos basados en el sistema $\text{M} / \text{PDC} / \text{L}_{\text{dipiridínico}}$, indica que las estructuras cristalinas conteniendo el ligando 4,4-

bipy son las más abundantes. Además, dicho estudio ha revelado la escasez de trabajos relativos a sistemas basados en $(py)_2CO$, bpe y bpa como ligandos secundarios. Asimismo, se ha observado que para el sistema $M /PDC / L_{\text{dipiridínico}}$, las estructuras cristalinas de carácter bidimensional son las menos abundantes. Este hecho está relacionado con la naturaleza de los iones metálicos presentes en los compuestos referenciados, que tienden a coordinarse octaédricamente (y, en algunos casos, tetraédricamente). Sin embargo, los compuestos distintos a los 3D pueden llegar a ser igualmente interesantes, ya que pueden presentar una mayor flexibilidad dotándoles de similares propiedades (química *host-guest*). Así, con el fin de obtener compuestos laminares hemos utilizado el ión metálico Cu^{II} , que además, como se ha visto en el estudio bibliográfico realizado, no aparece en los compuestos en los que se combinan dos ligandos piridínicos.

La amplia experiencia en la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación que atesora el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo este trabajo, ha sido de gran ayuda para la consecución del mismo. En primer lugar la investigación estaba basada en la obtención de compuestos de coordinación extendidos, desde monómeros hasta clústers y polímeros 1D, 2D y 3D.⁷⁷ El objetivo de estos materiales era el estudio de propiedades magnéticas en compuestos de dimensionalidad creciente. Paralelamente a esta investigación, se desarrollaba una línea de investigación basada en compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos, obteniendo compuestos basados en las zeolitas naturales mediante la utilización de oxoaniones con plantillas orgánicas aminadas. Dicho estudio dio lugar a compuestos con estructuras abiertas mono- bi- y tridimensionales.⁷⁸⁻⁸⁴ En estos casos, la molécula

⁷⁷ Cortés, R.; Urtiaga, M.K.; Lezama, L.; Pizarro, J.L.; Arriortua, M.I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5016.

⁷⁸ Fernández, S.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 3683-3685.

⁷⁹ Escobal, J.; Pizarro, J.L.; Mesa, J. L.; Olazcuaga, R.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Chem. Mater*, **2000**, *12*, 376-382.

orgánica no se coordina, sino que actúa como un agente director de la estructura. Concretamente, estos compuestos están basados en metales de transición y oxoaniones del grupo 15 (selenitos,⁸¹ fosfitos,⁸² arseniatos,⁸³ así como mezclas fosfato-fosfito⁸⁴ o fosfato-arseniato⁸¹). En estas fases se combinan propiedades potenciales atribuibles al catión metálico, como las magnéticas, ópticas y catalíticas, con las típicas de los materiales microporosos como el intercambio iónico, la absorción y la catálisis heterogénea. De este modo, en nuestro grupo de investigación se han obtenido nuevos compuestos con propiedades catalíticas⁸⁵⁻⁹³ y luminiscentes⁸⁹, de gran interés. Asimismo, conviene destacar los compuestos híbridos inorgánicos-orgánicos obtenidos basados en el anión vanadato.⁹⁰⁻⁹⁷ En estos compuestos, se han combinado los ligandos dipiridínicos utilizados en los compuestos de coordinación con una parte inorgánica. El resultado ha sido la obtención de numerosos compuestos en los cuales el ligando dipiridínico se coordina al esqueleto inorgánico.

⁸⁰ Berrocal, T.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Bazán, B.; Iglesias, M.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Chem. Commun.*, 2008, 4738-4740.

⁸¹ Larrañaga, A. Selenitos de Metales de Transición (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn y Cd) Sintetizados en Condiciones Hidrotermales. Estudio Estructural y de las Propiedades Físicas. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2004.

⁸² Fernández, S. Nuevos Fosfitos con Estructura Abierta de Metales de Transición y Diaminas Orgánicas: Síntesis, Estructura y Propiedades. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2003.

⁸³ Bazán, B. Arseniatos Porosos de Hierro (III) y Diaminas Orgánicas con Estructura Abierta. Nuevos Polimorfos de la Fase, Fe(ASO₄). Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2003.

⁸⁴ Orive, J. Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2011.

⁸⁵ Berrocal, T.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Bazán, B.; Iglesias, M.; Vilas, J. L.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., *Dalton Trans.* **2010**, 39, 834-846.

⁸⁶ Berrocal, T.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Bazán, B.; Iglesias, M.; Aguayo, A. T.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Chem. Comm.* **2008**, 4738-4740.

⁸⁷ Berrocal, T.; Larrea, E. S.; Iglesias, M.; Arriortua, M. I., *J. Mol. Catal. A Chem.* **2011**, 335, 176-182.

⁸⁸ Larrea, E. S.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Iglesias, M.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., *Dalton Trans.* **2011**, 40, 12690-12698.

⁸⁹ Orive, J.; Mesa, J. L.; Balda, R.; Fernández, J.; Rodríguez Fernández, J.; Rojo, T.; Arriortua, M. I.; *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12463-12476.

⁹⁰ Larrea, E. S.; Fernández De Luis, R.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Urriaga, M. K.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., "Hybrid Vanadates, Towards Metal-Organic Frameworks", *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*, Nova-Publishers, USA, **2012**, 1-58.

⁹¹ Larrea, E. S.; Nuevos Vanadatos Híbridos de Metales de Transición. Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de sus Propiedades Espectroscópicas y Magnéticas. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2009.

⁹² Fernández de Luis, R. Auto-Ensamblaje de Vanadatos Heterometálicos Basados en Redes Metal Orgánicas con Ligandos Bipodales. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2009.

Con los antecedentes mencionados, se procedió a estudiar el sistema Cu^{II} / PDC/ $\text{L}_{\text{dipiridínico}}$ ($\text{L} = (\text{py})_2\text{CO}$, bpe y bpa), obteniéndose seis nuevos compuestos con las siguientes fórmulas: $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Todos ellos se han sintetizado mediante la combinación de síntesis en microondas, solvotermal y evaporación lenta, así como síntesis en gel de agarosa para uno de los compuestos.

Además de la caracterización estructural mediante difracción de rayos X de los compuestos obtenidos, también se han estudiado las propiedades magnéticas, térmicas y dieléctricas.

En algunos casos, se han realizado cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) para estudiar la energía implicada en las transformaciones estructurales. Igualmente, también ha sido objeto de análisis la topología que presentan las redes cristalinas obtenidas durante el transcurso de esta investigación, y la distorsión de los poliedros de coordinación metálicos.

INTERÉS Y OBJETO DEL TRABAJO



El avance de la sociedad está estrechamente ligado a la obtención, estudio, desarrollo y optimización de nuevos materiales y la investigación es crucial para comprender la relación entre la síntesis, la estructura cristalina y las propiedades fisicoquímicas de los materiales. La posterior modificación de diferentes variables en este proceso interactivo puede llevar, siempre que el sistema lo permita, a la obtención de materiales con las propiedades deseadas para su directa aplicación.

Los SCF (Solid Coordination Framework) y entre ellos los MOF (Metal-Organic Framework) especialmente constituyen una amplia familia de compuestos de coordinación en continuo desarrollo en el campo de la Ciencia y Tecnología de Materiales. Las atractivas propiedades que presentan este tipo de materiales en procesos como el almacenamiento de gases, la liberación controlada de sustancias (como combustibles ligeros y fármacos), en sensores o como catalizadores, explican el creciente interés que ha suscitado su desarrollo. Una de las estrategias más exitosas para la obtención de este tipo de materiales se basa en la combinación de dos ligandos orgánicos N-O dadores con propiedades y funcionalidades diversas.

En este contexto, el objetivo del trabajo que se presenta en esta memoria ha sido la búsqueda de nuevos compuestos que presentasen un buen comportamiento como materiales *host-guest*, así como estudiar la influencia de los ligandos dipiridínicos en las propiedades térmicas y físicas de los entramados supramoleculares. Para ello, se ha estudiado la combinación sinérgica del ligando carboxílico piridin-2,5-piridindicarboxilato (PDC) con ligandos secundarios espaciadores de carácter dipiridínico, utilizando el Cu^{II} como ión metálico. Así, se han obtenido una serie de compuestos en los cuales se ha observado una relación directa entre la flexibilidad del entramado cristalino y la utilización de ligandos secundarios flexibles, facilitando de esta manera, una química *host-guest* asociada a la dinámica molecular, a pesar de no representar estructuras 3D porosas.

The progress of the society is closely linked to the collection, study, development and optimization of new materials and the research is crucial to understanding the relationship between the synthesis, crystal structure and physicochemical properties of materials. The subsequent modification of different variables in this interactive process, can take as long as the system allows, materials with desired properties for direct application.

The SCF (Solid Coordination Framework) and MOF (Metal-Organic Framework) constitute a large family of coordination compounds in continuous development in the field of Materials Science and Technology. The attractive properties of this type of materials in fields such as gas storage, controlled release of substances (such as lighter fuels and drugs), sensors or catalysts, explains the growing interest shown in these materials. One of the most successful strategies for obtaining such materials is based on the combination of two organic N-O donors ligands with different properties and functionalities.

In this context, the main objective of this work has been the search for new compounds with a good behavior as host-guest materials, studying also the influence of the bipyridine ligands into the thermal and physical properties of the supramolecular crystal structures. For that purpose, we have studied the combination between the carboxylic pyridine-2,5-pyridinedicarboxylate ligand (PDC) with a spacers bipyridine ligands using the Cu^{II} as metal ion. Thus, a series of new compounds have been obtained in which has been observed a direct relationship between the flexibility of the crystal network and the use of flexible secondary ligands, facilitating a host-guest chemistry associated to the molecular dynamics, despite of not represent 3D porous structures.

VISIÓN GLOBAL DE LOS HALLAZGOS



En esta memoria se presentan los resultados de la investigación realizada y su discusión mediante los artículos científicos publicados. Por ello, antes de mostrar los tres capítulos correspondientes a cada uno de los artículos, se pretende ofrecer una visión global de los hallazgos que conforman el cuerpo de esta tesis doctoral.

El principal objetivo de esta investigación ha sido explorar la combinación del ligando piridin-2,5-dicarboxilato (PDC) con ligandos dipiridínicos de diversa naturaleza, usando como sal metálica el nitrato de cobre. La elección del ligando PDC como ligando principal, se basa en la experiencia previa adquirida por el grupo de investigación en el que se ha desarrollado la tesis y que se centró en sistemas con Ni^{II} /PDC y los ligandos di-2-piridilcetona ((py)₂(CO)) y 4'4-bipiridina (4'4-bipy). El ligando PDC presenta cinco átomos dadores (cuatro átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno) y es acéntrico. Estas características le confieren una gran adaptabilidad a los requerimientos estructurales del centro metálico. Con este antecedente, se decidió continuar explorando dicho sistema cambiando el ión metálico empleado, siendo el Cu^{II} , el seleccionado para dicho propósito. La estrategia de síntesis ha consistido en emplear como ligandos dipiridínicos el di-2-piridilcetona ((py)₂(CO)), el 1,2-bis(4piridil) eteno (bpe), el 1,2-bis(4-piridil) etano (bpa) y la 4'4-bipiridina (4'4-bipy). El objetivo de la combinación del PDC con ligandos dipiridínicos ha sido la búsqueda de nuevos compuestos que presentasen un buen comportamiento como materiales tipo *host-guest*, así como estudiar la influencia de los ligandos dipiridínicos en las propiedades térmicas y físicas de los entramados supramoleculares. Para lograrlo, uno de los aspectos más importantes en la obtención de este tipo de materiales, radica en el diseño de una correcta estrategia sintética, basada tanto en la selección de metales y ligandos, como en las técnicas de síntesis. Estos aspectos se han comentado en la introducción de esta memoria.

En este sentido, cabe destacar la complejidad inherente a la obtención de disoluciones completamente diluidas en sistemas de tres componentes como los estudiados a lo largo de esta memoria (M-PDC-L_{piridinico}), dificultando en muchos de los casos la obtención directa de monocristales.

Como en cualquier otro trabajo de investigación dedicado a la síntesis de nuevos compuestos, esta memoria recoge sólo parte de los productos obtenidos. Se han llevado a cabo aproximadamente 1300 síntesis, entre las cuales, se obtuvieron algunos compuestos que fueron descartados debido, en algunos casos, a la imposibilidad de reproducirlos y, en otros, a dificultades en la correcta elucidación estructural o al hecho de que no fueran inéditos.

En la presente memoria se recogen los resultados y la discusión relativos a la síntesis y caracterización de seis nuevos compuestos de fórmula general $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. El flujo de trabajo se ha basado en una caracterización preliminar definida mediante análisis cuantitativo, espectroscopia infrarroja, difracción y fluorescencia de rayos-X, así como medidas de densidad mediante el método de flotación. Seguidamente, la estructura cristalina de las fases de obtenidas se elucidó mediante difracción de rayos-X. Su estabilidad térmica se analizó mediante termogravimetría y termodiffractometría. En los casos de interés se procedió a una caracterización adicional mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR), medidas de susceptibilidad magnética y medidas de propiedades dieléctricas. También se realizaron análisis topológicos, medidas de distorsión asociados a los entornos de coordinación de los centros metálicos y, en algunos casos, cálculos mecano-cuánticos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), así como análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

El trabajo presentado en esta memoria comenzó a desarrollarse como continuación de la línea de investigación iniciada por nuestro grupo de investigación con el ligando PDC. Concretamente, se pretendía ahondar en el sistema $M^{II}/PDC/(py)_2CO$ con el que se había obtenido una serie de cuatro compuestos con fórmula general $[Ni(PDC)((py)_2C(OH)_2)(ROH)] \cdot xROH$, donde el PDC es el piridin-2,5-dicarboxilato, el $(py)_2C(OH)_2$ es la forma gem-diol del ligando di-2-piridilcetona ($(py)_2(CO)$), siendo R= H (compuesto 1), MeOH (compuesto 2), EtOH (compuesto 3), iPr (compuesto 4). Dichos compuestos, están relacionados a través de una serie de transformaciones estructurales basadas en el intercambio de moléculas de disolvente. En función del tipo de alcohol adsorbido, los compuestos adquieren una coloración distintiva lo que avala su aplicación como sensor de alcoholes. Como fruto de dicho trabajo, se obtuvo una patente de carácter internacional [Arriortua M.I., Barandika G., Bazán B., Calderón-Casado A., Urriaga M. K., PCT Int. Appl. (2013), WO 2013057350 A1 20130425]. Estos antecedentes, impulsaron la apertura a nuevos iones metálicos. La ausencia de estudios con Cu^{II} y la flexibilidad de su entorno de coordinación decantaron la selección de este ión metálico.

Así, se obtuvieron los dos primeros compuestos que se presentan en el capítulo I, en el que se describe la síntesis y caracterización de los compuestos con fórmula general $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)(H_2O)]$ y $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)]$ (acrónimos $CuPdph_2O$ y $CuPdph$, respectivamente). El compuesto $CuPdph_2O$ se ha obtenido mediante síntesis en gel de agarosa, logrando monocristales de una calidad suficiente para su completa elucidación estructural mediante difracción de rayos X. La estructura cristalina del compuesto $CuPdph_2O$ está formada por unidades monoméricas, en donde el centro metálico se encuentra coordinado a los ligandos PDC y $(py)_2C(OH)_2$, y el entorno de coordinación de la pirámide de base cuadrada se completa con una molécula apical de agua. Los monómeros forman asociaciones

diméricas a través del establecimiento de enlaces de hidrógeno entre ambos ligandos orgánicos (Figura 1).

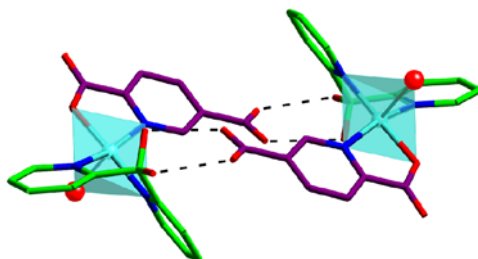


Figura 1. Asociaciones diméricas para el compuesto $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$ (se han omitido los átomos de H para facilitar la visualización de la estructura).

La presencia de la molécula apical de agua facilita la formación de dos tipos de enlaces de hidrógeno interdiméricos, dando lugar a formación de un entramado supramolecular bidimensional (Figura 2).

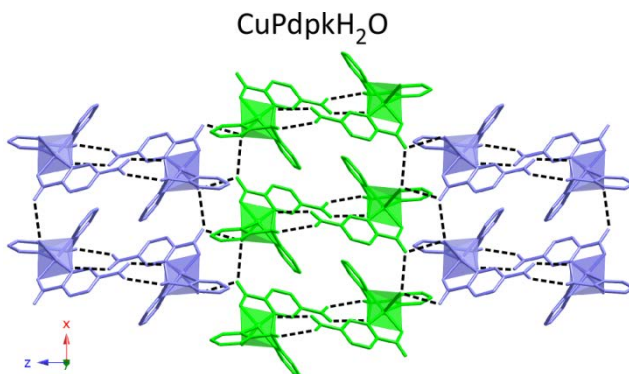


Figura 2. Disposición de las asociaciones diméricas del compuesto $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$ formando un entramado supramolecular bidimensional, a través de enlaces de hidrógeno interdiméricos (se han omitido los átomos de H para facilitar la visualización de la estructura).

El estudio térmico se ha llevado a cabo mediante termogravimetría (TG) y termodifractometría (TDX). Mediante el estudio combinado de ambas técnicas de caracterización, se ha observado que a $100\text{ }^\circ\text{C}$ el compuesto sufre una transformación estructural (Figura 3), asociada a la pérdida de la molécula de agua de coordinación.

Así, el compuesto obtenido se formula como $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$ (CuPdpk), y presenta un intervalo de estabilidad comprendido entre los $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $180\text{ }^\circ\text{C}$, momento en el cuál se produce el colapso del edificio cristalino.

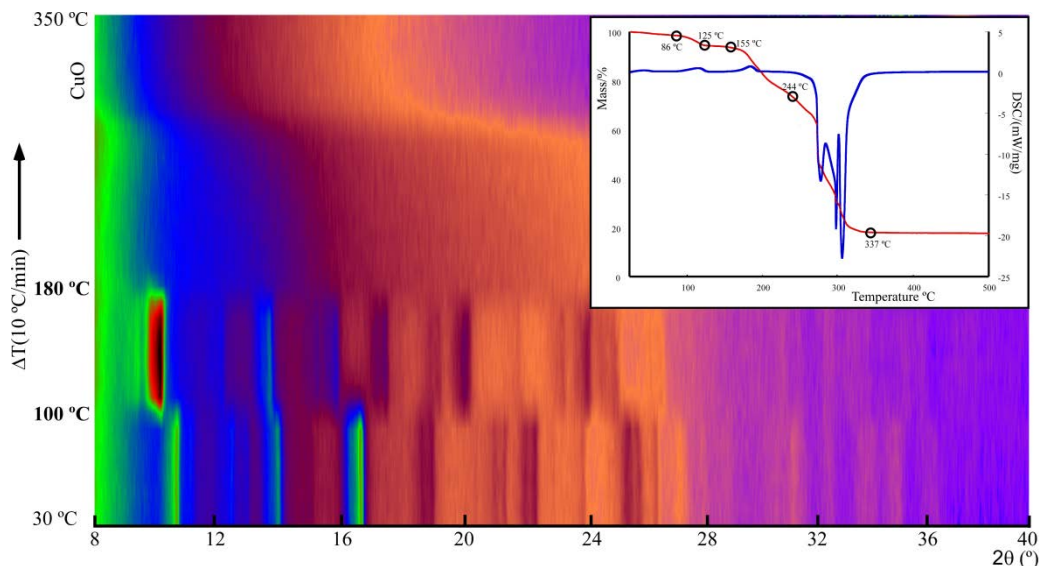


Figura 3. Termofractograma desde $30\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$ ($10^\circ/\text{min}$) y termograma del compuesto $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$.

Se ha estudiado más detalladamente la transformación estructural mediante termofractometría, obteniendo patrones de difracción cada $2\text{ }^\circ\text{C}$ entre 80 y $120\text{ }^\circ\text{C}$. Este análisis demuestra que el compuesto CuPdpk comienza a formarse a 95°C , coexistiendo con la fase de baja temperatura hasta una temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Con el objetivo de conocer la cantidad de energía involucrada en dicho proceso de deshidratación, se ha calculado un valor de energía de $\Delta H = 44.67\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mediante la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Wendler *et. al.* calcularon un valor energético de $21.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ asociado a la energía de interacción por cada enlace de hidrógeno establecido por una molécula de coordinación. Por lo tanto, el valor energético calculado a través de la DSC, asociado a la rotura de dos

enlaces de hidrógeno por la deshidratación del compuesto $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$, se encuentra en órdenes de magnitud con el valor propuesto por Wendler *et. al.*

Para la obtención del modelo estructural del compuesto CuPdpk se intentó realizar una toma de datos en monocristal, pero éstos pierden la cristalinidad al calentarlos. Por ello, se ha llevado a cabo la caracterización estructural del compuesto en muestra policristalina. En un primer momento, se intentó sin éxito obtener un difractograma mediante rayos X convencionales con una calidad suficiente que permitiera un afinamiento completo del modelo estructural del compuesto. Debido a ello, se ha obtenido un difractograma de alta resolución del compuesto CuPdpk, a una temperatura de 130 °C, mediante la utilización de radiación sincrotrón en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Así, se han logrado indexar los máximos de difracción mediante el software FULLPROF, y afinar los parámetros celda y de perfil mediante un *Pattern Matching*. Utilizando como punto de partida el modelo estructural del compuesto $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$ (al cual se le ha eliminado manualmente la molécula de agua de coordinación), se ha llevado a cabo el afinamiento completo del modelo estructural mediante la utilización del software JANA2006. Durante el proceso de afinamiento, ha sido necesario establecer bloques rígidos para los ligandos orgánicos mediante la introducción de una serie de restricciones de enlaces y ángulos. Una vez convergido el afinamiento (Figura 4), se ha validado el modelo estructural del compuesto CuPdpk.

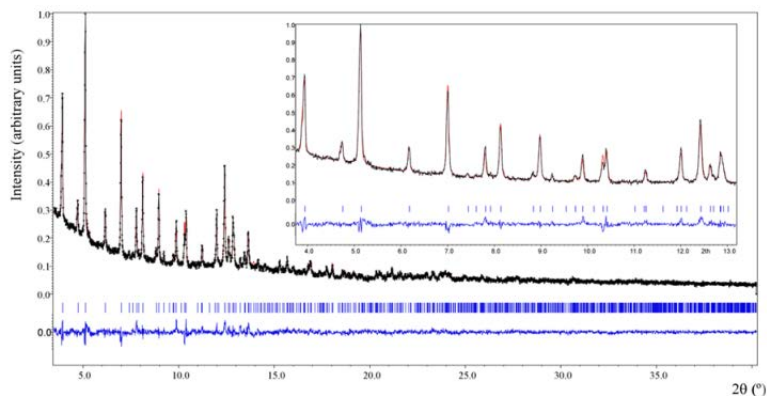


Figura 4. Afinamiento de la estructura CuPdpk a través del difractograma de alta resolución obtenido mediante radiación sincrotrón en el ESRF.

La estructura cristalina del compuesto CuPdpk está muy relacionada con la del compuesto CuPdpkH₂O, estando constituida por unidades monoméricas, en donde el centro metálico se coordina a los ligandos PDC y (py)₂C(OH)₂ en un entorno de coordinación plano cuadrado. La deshidratación del compuesto CuPdpkH₂O impide la formación de los dos tipos de enlaces de hidrógeno interdiméricos, lo que resta carácter 2D supramolecular al producto deshidratado. A pesar de ello, el compuesto CuPdpk mantiene las asociaciones diméricas formadas por enlaces de hidrógeno entre los ligandos orgánicos. Por lo tanto, la presencia o ausencia de una molécula de agua de coordinación provoca una modificación de la geometría de las capas del entramado cristalino. Esto se traduce en el hecho de que un cambio en el entorno de coordinación del centro metálico puede resultar en un fenómeno inducido a nivel 2D; en otras palabras, una sola molécula de agua es la responsable del reordenamiento estructural de las capas. Como consecuencia de ello, y como se observa en la Figura 5, las distancias interlaminares, así como los ángulos y distancias intermetálicas se ven modificadas.

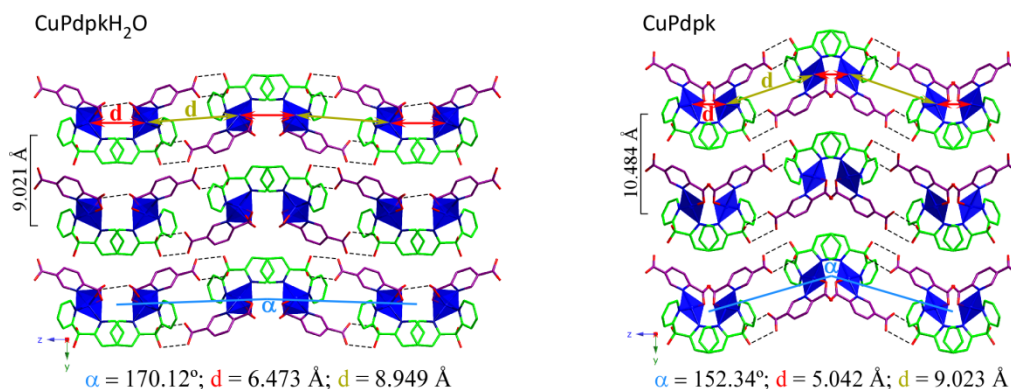


Figura 5. Comparativa estructural entre los compuestos CuPdpkH₂O y CuPdpk, mostrando distancias interdiméricas Cu-Cu en verde, distancias intercadenas en rojo, distancias interlaminares en negro y ángulos intercadenas en azul. Los átomos de H se han omitido para facilitar la visualización de las estructuras.

La transformación estructural en muestra policristalina de CuPdpkH₂O → CuPdpk lleva consigo un ligero cambio de color en tonalidades azules entre ambas fases. Al enfriarse la fase CuPdpk en condiciones atmosféricas durante varios minutos o inmediatamente bajo su inmersión en agua, el color de la muestra cambia hacia la coloración original de la fase CuPdpkH₂O. Este hecho indicaba que la transformación era reversible y, por lo tanto, se procedió a analizarla en detalle mediante termidifractometría en temperatura creciente y descendiente. De esta manera, y como se observa en la Figura 6, se ha podido confirmar la reversibilidad de la transformación estructural por desorción/adsorción de agua.

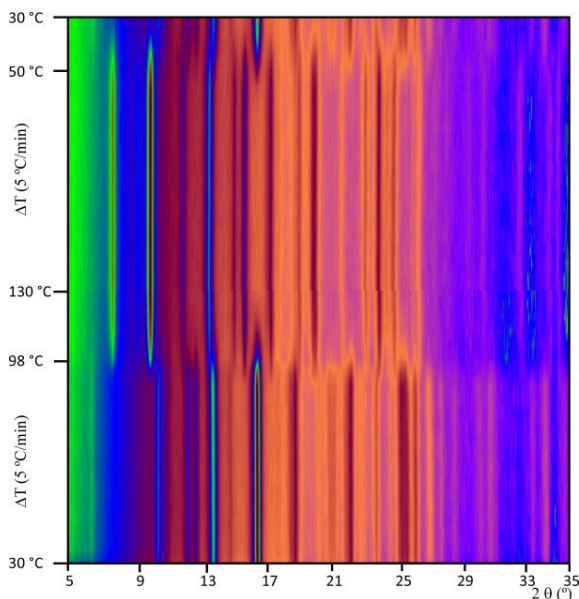


Figura 6. Análisis termodifracrométrico de aumento y descenso de la temperatura desde 30 °C hasta 130 °C, y de 130 °C hasta 30 °C, respectivamente.

El análisis termodifracrométrico ha confirmado la existencia de histéresis térmica. Por ello, se han calculado las áreas de los máximos de difracción más intensos que coexisten en ambas fases, localizados a 10.40° en 2θ para $\text{CuPdpkH}_2\text{O}$ y a 9.90° en 2θ para CuPdpk . En la Figura 7 se puede observar que la coexistencia de ambas fases se produce durante la etapa de calentamiento y enfriamiento, en el intervalo de temperatura comprendido entre 95-110 °C en calentamiento y entre 50-35°C en enfriamiento.

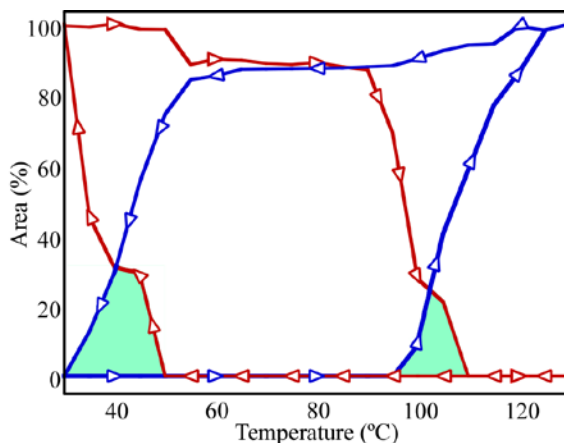


Figura 7. Curvas de histéresis para el compuesto CuPdpcH₂O (rojo) y CuPdpc (azul). Las zonas de coexistencia de fases se muestran marcadas en verde.

Como se ha comentado, el hecho de que una sola molécula de agua provoque una transformación estructural reversible como la estudiada se debe a un reajuste estructural, cuyo balance energético se ha calculado mediante cálculos mecánico-cuánticos DFT (programa Gaussian 03), a través de una comparativa energética entre dos fragmentos estructurales de los compuestos CuPdpc y CuPdpc_{sp} (CuPdpc_{sp}= modelo estructural del compuesto CuPdpcH₂O sin la molécula de H₂O). El resultado obtenido muestra que el compuesto CuPdpc es más estable que el CuPdpc_{sp} en buen acuerdo con el análisis térmico. De hecho, la diferencia de energía entre ambos fragmentos es de 5.4208493 Hartree, indicando la gran cantidad de energía involucrada en el reordenamiento estructural asociado a la pérdida de una única molécula de agua.

Finalmente, se ha explorado la dinámica estructural del sistema Cu^{II}-PDC-(py)₂C(OH)₂, ante la adsorción de diferentes alcoholes (MeOH y EtOH) en el compuesto CuPdpc. Sin embargo, no se ha logrado recristalizar el compuesto al añadir dichos disolventes, y tampoco se han observado cambios de color asociados a la adsorción, ni cambios a nivel estructural deducidos a través de DRX.

Con el objetivo de incrementar la dimensionalidad de las estructuras cristalinas en busca de materiales de tipo MOF, se reorientó la investigación introduciendo un ligando secundario dipiridínico de carácter lineal; el 1,2-bis(4piridil) eteno (bpe). Tal y como se muestra en el capítulo II, se han obtenido dos nuevos compuestos de fórmula general $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acrónimo CuPbpeDMF) y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acrónimo CuPbpeH₂O) que presentan carácter laminar.

La estructura cristalina de ambos compuestos puede ser descrita de manera conjunta debido a su similitud. El entramado cristalino está constituido por cadenas en zig-zag de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-PDC-Cu}^{\text{II}}$ conectadas a través del ligando bpe, dando lugar a capas que presentan una geometría de tipo *herringbone* (Figura 8).

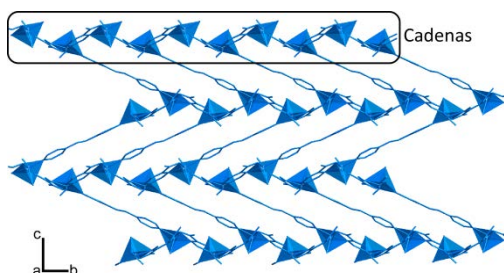


Figura 8. Capas de tipo *herringbone* observadas para los compuestos CuPbpeDMF y CuPbpeH₂O.

La conexión interlaminar se produce mediante el establecimiento de enlaces de hidrógeno a través de las moléculas de cristalización, dando lugar a un entramado supramolecular tridimensional (Figura 9). Se ha llevado a cabo un análisis topológico de las capas mediante el software TOPOS, permitiendo clasificarlas con una topología de tipo *hcb Shubnikov hexagonal plane net*.

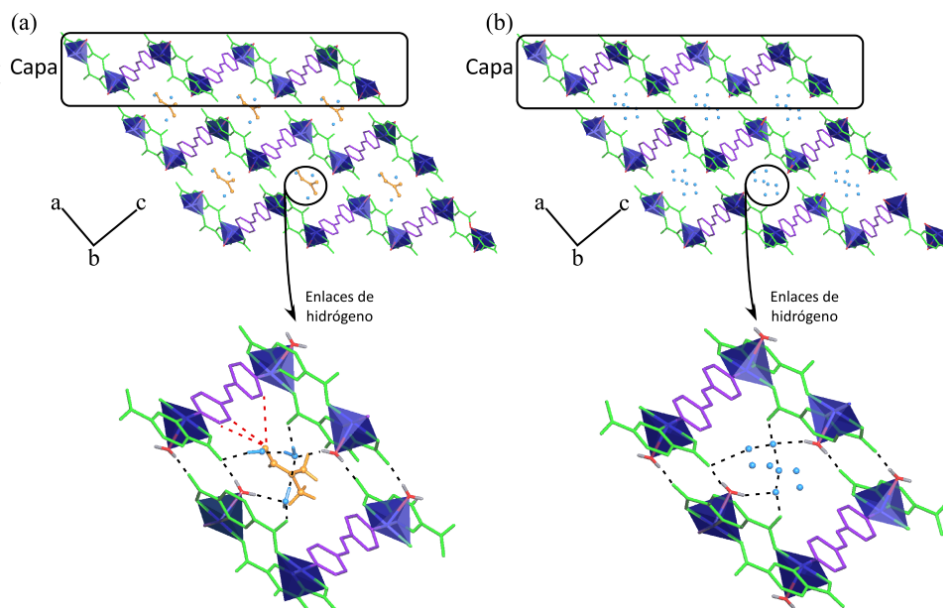


Figura 9. Estructura 3D supramolecular del compuesto (a) CuPbpeDMF y (b) CuPbpeH₂O (código colores; bpe= morado, PDC= verde, DMF=naranja y H₂O_{crystalización}=azul) (se han omitido los átomos de H para facilitar la visualización de la estructura).

El hecho de que ambos compuestos presentasen la misma geometría de sus capas, así como la presencia de un gran número de estructuras en la bibliografía descritas con el mismo término que, sin embargo, eran de muy variada índole, condujo a la realización de un estudio cristalquímico que tratase de identificar, definir y clasificar este tipo de estructuras cristalinas.

En primer lugar, y basándonos en las estructuras laminares obtenidas, se ha observado que este tipo de capas *herringbone*, están formadas por polígonos de cuatro vértices. Estos polígonos pueden describirse según dos modelos de disposición bidimensional. En uno de ellos, cada vértice del polígono es compartido por otros tres polígonos (3-c) (Figura 10a), mientras que en el otro, cada vértice es compartido con otros cuatro polígonos (4-c)(Figura 10b).

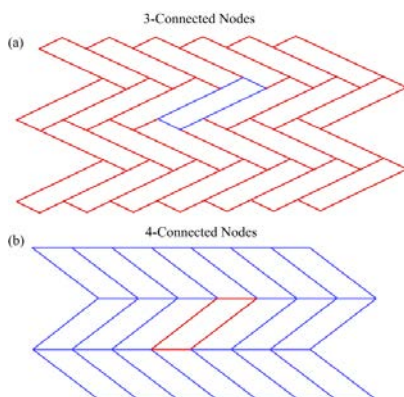


Figura 10. Estructuras cristalinas bidimensionales de tipo *herringbone* basadas en polígonos de cuatro vértices. Atendiendo al número de coordinación de los nodos, las estructuras pueden ser; (a) tri-conectadas (3-c) o (b) tetra-conectadas (4-c).

Este planteamiento teórico, sin precedentes en la bibliografía, se llevó a los compuestos de coordinación como se explica a continuación. Si trasladáramos estas topologías a una disposición ideal formada por nodos metálicos (M) y dos ligandos orgánicos (A y B), el resultado es que estos polígonos de cuatro vértices, incluyen cuatro nodos metálicos en tipologías *herringbone* 4-c y, seis nodos metálicos en tipologías *herringbone* 3-c (Figura 11). Ambos tipos de capas difieren en su estequiometría, siendo $M_1A_1B_1$ para capas de tipo 4-c, y M_2A_2B para capas de tipo 3-c.

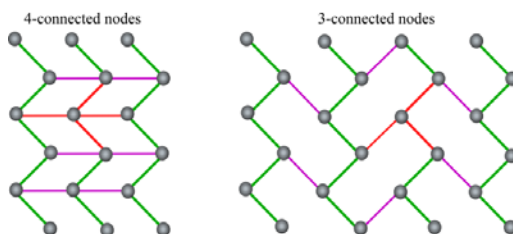


Figura 11. Estructura 2D de tipo *herringbone* 4-c (izquierda) y 3-c (derecha). Las líneas de color verde y morado representan los ligandos de tipo A y B, respectivamente. Las líneas marcadas en rojo marcan la conectividad de los nodos.

Cabe mencionar que la disposición de las capas anteriormente descrita es de carácter ideal, ya que todos sus nodos son coplanares. Las distancias entre los nodos metálicos a través del ligando A (color verde) y del ligando B (morado) son idénticas ($d_A=d_B$), generando un plano de alta simetría. Considerando dicha idoneidad, y teniendo en cuenta la tipología de las capas obtenidas en los compuestos CuPbpeDMF y CuPbpeH₂O, se ha centrado el estudio cristalológico en tipologías bidimensionales de tipo *herringbone* 3-c. Obviamente, ésta es solo una de las posibilidades ideales de disposición para entramados cristalinos bidimensionales. Así, podemos encontrar también disposiciones de tipo brick-wall y hexágonos regulares. Los parámetros angulares definidos como a_1 , a_2 y a_3 en la Figura 12, determinan las diferencias entre las tres disposiciones ideales bidimensionales.

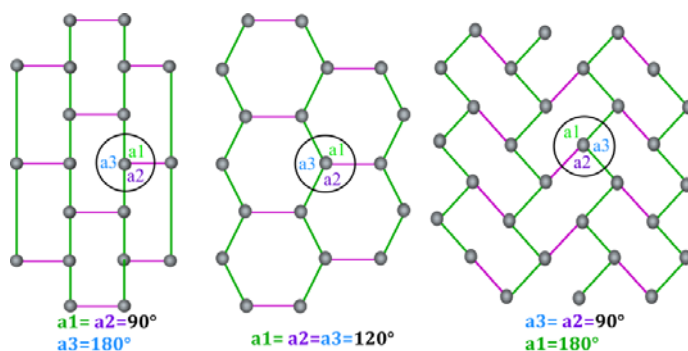


Figura 12. Posibilidades para planos bidimensionales de alta simetría basados en nodos 3-c, de acuerdo a los ángulos a_1 , a_2 y a_3 . (izquierda) *Brick-wall*, (centro) hexágonos regulares y (derecha) *herringbone*.

Sin embargo, la geometría de las capas observadas para los compuestos CuPbpeDMF y CuPbpeH₂O, no es de carácter planar (Figura 13). Si tomamos tres nodos consecutivos (1, 2 y 3), el parámetro d_C (línea azul) puede ser definido como la distancia entre los nodos 1 y 3 (estando los nodos 1 y 2 unidos mediante el ligando A, y los nodos 2 y 3 mediante el ligando B), mientras que para el caso ideal de una

tipología *herringbone* 3-c planar, el sumatorio de $dA + dB = dC$, para las tipologías reales el sumatorio $dA + dB \neq dC$.

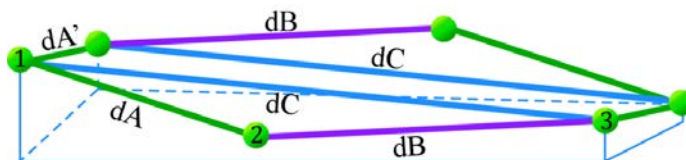


Figura 13. Polígono de cuatro vértices formado por seis nodos en estructuras reales de tipo *herringbone* 3-c no coplanares.

Para llevar a cabo dicho estudio cristalquímico de estructuras *herringbone* bidimensionales, se han medido los parámetros anteriormente citados a un total de doce estructuras de tipo *herringbone* 3-c encontradas en bibliografía. La búsqueda bibliográfica se ha realizado a través de la CSD (Cambridge Structural Database) y SCIFINDER atendiendo al término *herringbone*. Como resultado de dicha búsqueda, se han encontrado numerosas estructuras cristalinas de carácter 1D, 2D y 3D, a las cuales se las describía como *herringbone*. Entre todos estos compuestos, se han descartado las estructuras cristalinas constituidas por entramados supramoleculares basados en conexiones de enlaces de hidrógeno, y aquellas que no son de tipo 2D *herringbone* 3-c. Como conclusión, se ha observado que todos los compuestos estudiados exhiben valores angulares $a1 + a2 + a3 \neq 360^\circ$, indicando el carácter no-coplanar de los nodos metálicos. Teniendo esto en cuenta, se ha representado la relación existente entre los parámetros $a2$ vs $a1-a3$ para los compuestos estudiados, encontrándose una dispersión muy baja para los valores $a2$ en valores en torno a $74(5)^\circ$ para todos los compuestos estudiados (Figura 14).

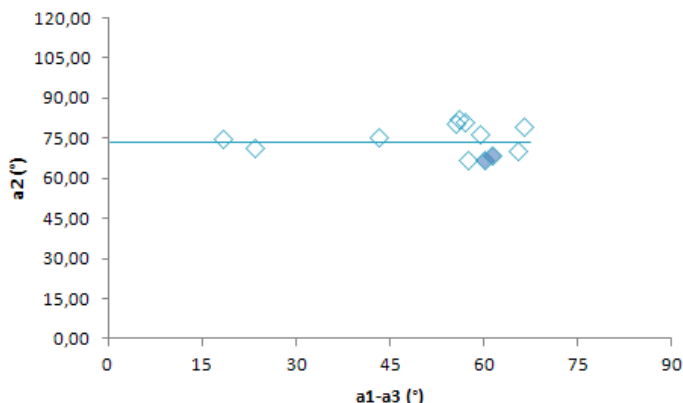


Figura 14. Representación del parámetro a_2 vs el parámetro $a_1 - a_3$ para los compuestos seleccionados como *herringbone* en la bibliografía, así como para los compuestos CuPbpeDMF y CuPbpeH₂O (marcados en azul).

Para finalizar el estudio cristalquímico y obtener una visión global del sistema propuesto, se ha representado la relación existente entre los parámetros asociados a distancias dA/dB y dA/dB^* , frente a parámetros angulares $a_2/(a_1 - a_3)$. Como se observa en la Figura 15, los valores representados exhiben una tendencia general hacia valores de $a_2/(a_1 - a_3) = 1$, siendo éste, el valor para estructuras *herringbone* 3-c ideales.

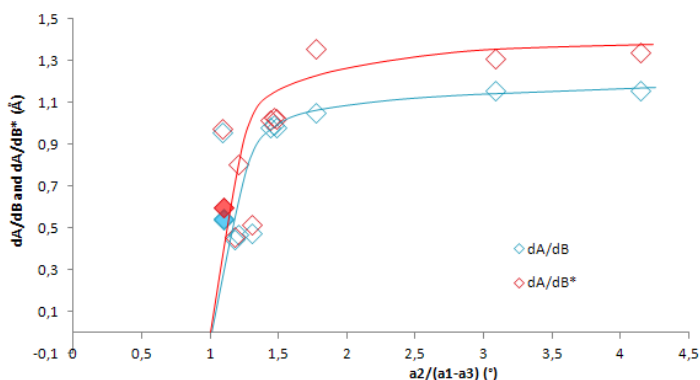


Figura 15. Representación de los valores dA/dB y dA/dB^* vs $a_2/(a_1 - a_3)$ para los compuestos estudiados. CuPbpeDMF y CuPbpeH₂O se encuentran marcados en rojo y azul, respectivamente.

De esta manera, el análisis cristalográfico basado en tipologías bidimensionales *herringbone* 3-c ha permitido determinar los parámetros estructurales que definen este tipo de estructuras cristalinas, así como precisar el carácter geométrico de las capas en base a su grado de planaridad.

Finalmente, se han explorado las propiedades magnéticas del compuesto CuPbpeDMF mediante EPR (Resonancia Paramagnética Electrónica) y susceptibilidad magnética. Dada la semejanza estructural entre los dos compuestos obtenidos, presentando distancias intermetálicas de 7 Å, se ha decidido medir las propiedades de un solo compuesto. El valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss, junto con el decrecimiento del momento efectivo magnético están en buen acuerdo con la presencia de débiles interacciones antiferromagnéticas. Además, atendiendo a las características estructurales del compuesto CuPbpeDMF, los resultados de las medidas magnéticas se han ajustado a un modelo de cadenas con distancias equidistantes entre iones metálicos de Cu^{II}, obteniéndose un valor de $J/K = -0.95$ K.

Desafortunadamente, los compuestos obtenidos presentaban una baja estabilidad térmica, que se manifiesta en el hecho de que el edificio cristalino se colapsa a unas temperaturas relativamente bajas, impidiendo al mismo tiempo explorar transformaciones estructurales y/o intercambio de disolventes. La escasa flexibilidad del bpe puede ser uno de los factores que expliquen la rigidez de estos compuestos.

Con el objetivo de obtener estructuras cristalinas más flexibles, se sustituyó el ligando bpe por el bpa que presenta una mayor libertad conformacional. Así, se han obtenido dos nuevos compuestos de carácter laminar, presentados en el Capítulo III con fórmulas generales $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (acrónimos CuPbpaDMF y CuPbpaH₂O, respectivamente). La estructura cristalina de ambos compuestos es muy similar,

estando constituida por capas de tipo *herringbone* (Figura 16) conectadas a través de enlaces de hidrógeno con las moléculas de cristalización, dando lugar a un entramado 3D supramolecular.

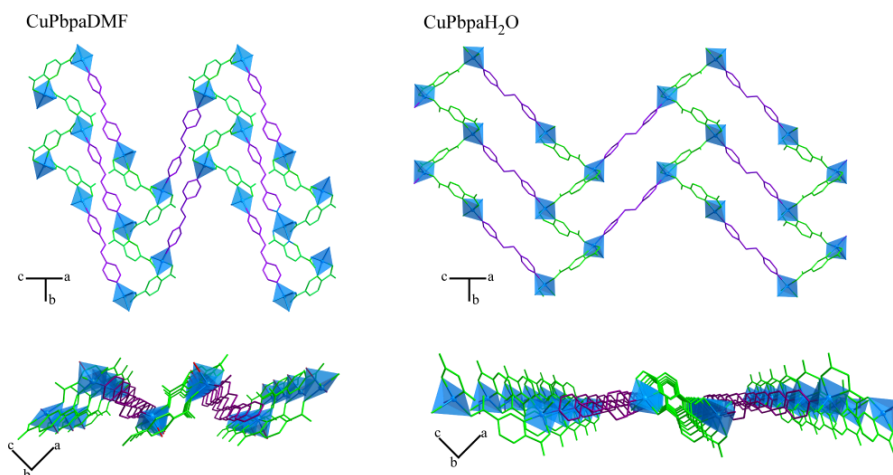


Figura 16. (izquierda) Capa tipo *herringbone* del compuesto CuPbpaDMF y (derecha) CuPbpaH₂O, respectivamente (se han omitido los átomos de H para facilitar la visualización de la estructura).

El estudio cristalquímico de estos compuestos se llevó a cabo con los parámetros definidos anteriormente. Así, para el compuesto CuPbpaH₂O, el sumatorio de los ángulos $a1 + a2 + a3$ es de 332.50°, próximo a 360°, mientras que para el compuesto CuPbpaDMF el valor de $a1 + a2 + a3$ es 280.15°, estando en el intervalo habitual para capas de tipo *herringbone* 3-c no planares.

Atendiendo al sistema de clasificación anteriormente descrito para estructuras tipo *herringbone* 3-c, se han medido y representado los parámetros $a2$ vs $a1$ - $a3$ para los compuestos CuPbpaDMF y CuPbpaH₂O, correlacionándolos con las estructuras tipo *herringbone* 3-c estudiadas. Como se observa en la Figura 17, el compuesto CuPbpaDMF (morado) se encuentra en el intervalo para estructuras no planares. Sin embargo, el compuesto CuPbpaH₂O (rojo) exhibe unos valores de $a2$ y

a1-a3 próximos a 90°, siendo el mismo que presenta las capas más planas de todos los compuestos encontrados en la bibliografía.

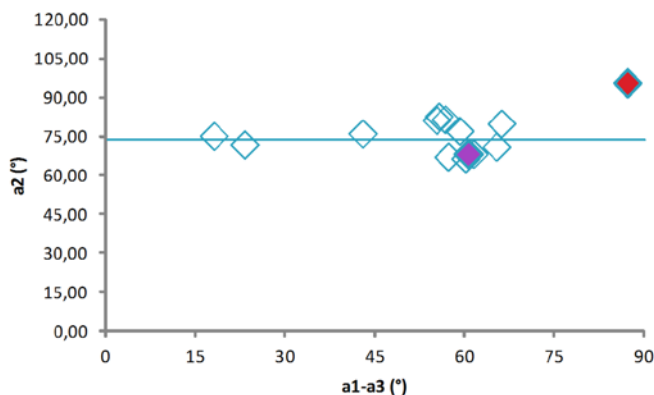


Figura 17. Representación del parámetro a2 vs a1-a3 para las estructuras encontradas en bibliografía, así como para los compuestos obtenidos a lo largo de la realización de la investigación desarrollada.

La flexibilidad de la red cristalina ante estímulos externos es una propiedad muy importante en este tipo de materiales, siendo en muchos de los casos dependiente del tipo de ligando empleado para la obtención del entramado de coordinación. Basándonos en el análisis térmico de los compuestos CuPbpaDMF y CuPbpaH₂O, se ha explorado la dinámica estructural entre ambos a través del intercambio de moléculas huésped alojadas en los canales estructurales. En este sentido, se ha estudiado una transformación estructural de tipo cristal-amorfo-cristal, inducida térmicamente. El compuesto amorfo es capaz de recuperar la cristalinidad cuando se añade agua, transformándose en el compuesto CuPbpaH₂O (Figura 18). La transformación estructural es de carácter irreversible. Por lo tanto, se puede concluir que este tipo de estructuras cristalinas bidimensionales son capaces de intercambiar disolventes modificando la conformación de las capas.

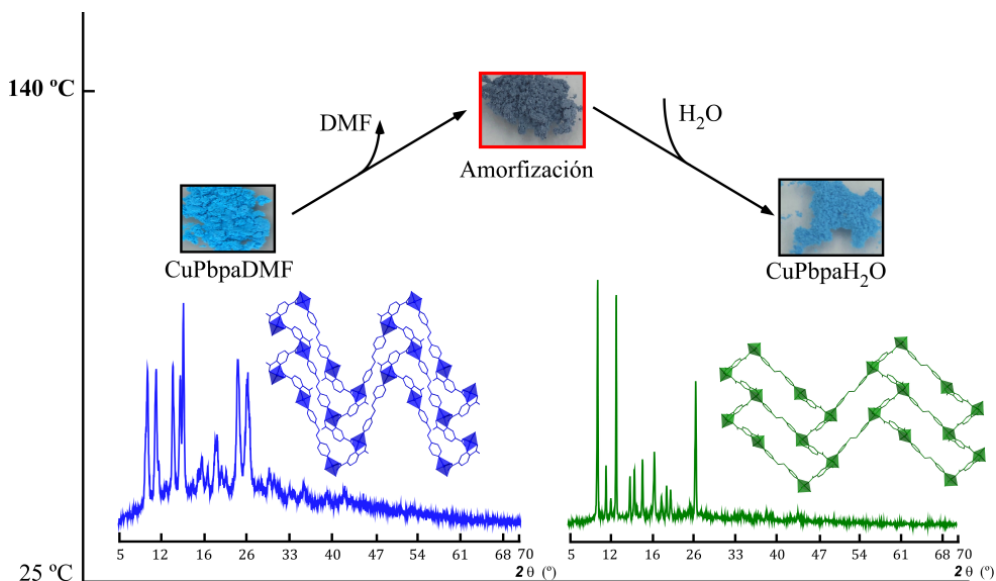


Figura 18. Transformación estructural cristal – amorfo – cristal del compuesto CuPbpaDMF] al [CuPbpaH₂O] bajo un tratamiento térmico.

Finalmente, la movilidad de las moléculas huésped alojadas en los canales del compuesto CuPbpaDMF se ha confirmado mediante el análisis de las propiedades dieléctricas. La elección de dicho compuesto se ha basado en el tamaño de apertura de sus canales, los cuales son mayores que los del compuesto CuPbpaH₂O (2.73 Å vs 2.58 Å, respectivamente). Las medidas realizadas han permitido confirmar dicha movilidad como consecuencia del incremento de la constante dieléctrica en función del incremento de la temperatura, llegándose a obtener un valor máximo de constante dieléctrica de $\epsilon'_{\max} \approx 14$ a 350° K (Figura 19), directamente atribuida a la presencia de moléculas huésped dipolares en el interior de los canales.

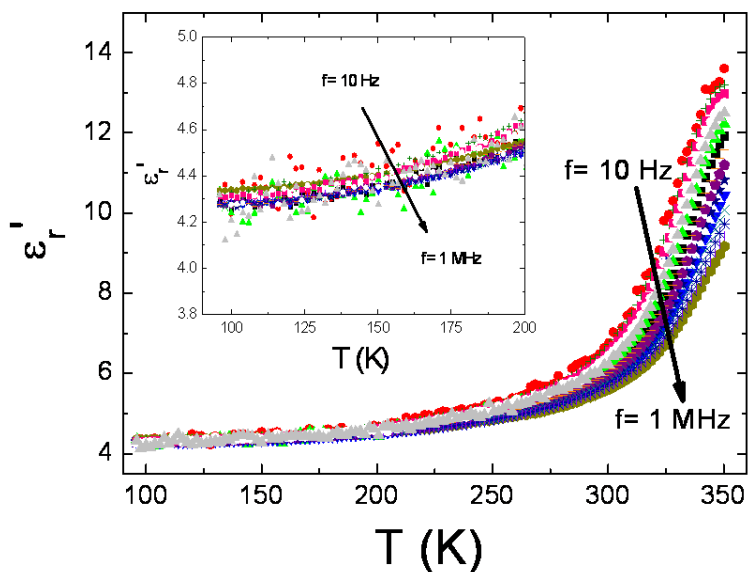


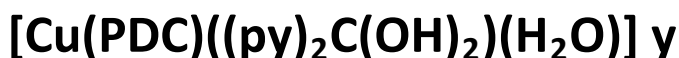
Figura 19. Constante dieléctrica dependiente de la temperatura para el compuesto [CuPbpaDMF], medida a diferentes frecuencias en el intervalo de temperatura de $100 < T(K) < 350$.

En definitiva, la experiencia obtenida del estudio realizado en esta investigación corrobora la hipótesis de la influencia del ligando secundario dipiridínico en las propiedades fisicoquímicas de las estructuras cristalinas. La similitud estructural de los compuestos laminares obtenidos, ha permitido elaborar un nuevo sistema de clasificación para estructuras cristalinas bidimensionales de tipo *herringbone* 3-c, basado en el análisis y correlación de los parámetros estructurales que definen este tipo de tipologías.



CAPÍTULO I

Compuestos



“Water-induced phase transformation of a Cu^{II} coordination framework with pyridine-2,5-dicarboxylate and di-2-pyridyl ketone: synchrotron radiation analysis ”

CrystEngComm **2015**, 17, 6346-6354.



Resumen

Las transformaciones de fase en redes sólidas de coordinación (SCFs) son de gran interés para numerosas aplicaciones. En este trabajo se presenta una transformación de tipo cristal-cristal de una red sólida de coordinación (SCF) basada en enlaces de hidrógeno e iones de Cu^{II} . La combinación de los ligandos PDC y $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$, donde el PDC es piridin-2,5-dicarboxilato, y $(\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2$ la forma gem-diol del di-2-piridilcetona($(\text{py})_2\text{CO}$), ha dado lugar al compuesto $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)(\text{H}_2\text{O})]$ (**1**). El compuesto **1** se transforma en $[\text{Cu}(\text{PDC})((\text{py})_2\text{C}(\text{OH})_2)]$ (**2**) mediante una deshidratación inducida térmicamente. La caracterización de ambos compuestos se ha llevado a cabo mediante espectroscopia infrarroja (IR), difracción de rayos-X en muestra monocristalina y policristalina (XRD) a través de fuente de radiación convencional y de tipo sincrotrón, termogravimetría (TG), termodifractometría de rayos-X (TDX), y microscopía electrónica de barrido (SEM). Al estar las moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos en el compuesto **1**, su eliminación produce distorsiones locales en la esfera de coordinación (pirámide de base cuadrada para **1** y plano cuadrada para **2**), que se extiende a través de todo el entramado cristalino afectando al sistema de enlaces de hidrógeno y al empaquetamiento. De hecho, la naturaleza ondulada de los capas en el compuesto **1** se ve incrementada en el compuesto **2**, produciendo una oscilación de la estructura (desde ondas abiertas a cerradas). La transformación cristal-cristal es de tipo reversible ($\mathbf{1} \leftrightarrow \mathbf{2}$), observándose una histéresis asociada a ello. Los cálculos mecánico-cuánticos basados en la teoría de densidad diferencial (DFT) muestran que el reajuste estructural en la transformación $\mathbf{1} \leftrightarrow \mathbf{2}$ conlleva una gran cantidad de energía, indicando que el papel de la molécula de agua excede el mero hecho de la formación de enlaces de hidrógeno.

Abstract

Phase transformations in solid coordination frameworks (SCFs) are of interest for several applications, and this work reports on a crystal-to-crystal transformation found for a hydrogen bonded Cu^{II}-based solid coordination frameworks (SCF). Thus, combination of PDC and (py)₂C(OH)₂ ligands, where PDC is pyridine-2,5-dicarboxylate and (py)₂C(OH)₂ is the derivative gem-diol of di-2-pyridyl ketone ((py)₂CO), produces [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (**1**). Compound **1** transforms into [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**) by thermally-induced dehydration. Characterization of both compounds has been carried out by means of IR spectroscopy, single crystal and powdered sample X-ray diffraction (XRD) through conventional and synchrotron radiation, thermogravimetry (TG), X-ray thermodiffraction (TDX), and scanning electron microscopy (SEM). Since the molecules of water in **1** are coordinated to the metal ions, their removal provokes local distortions on the coordination sphere (square pyramidal for **1** and square planar for **2**), which extend through the whole framework affecting the hydrogen bond system and the packing. In fact, the wavy nature of the planes in **1** becomes sharper in **2**, producing an oscillation of the framework: i.e., from open (**1**) to close (**2**) waves. The crystal-to-crystal transformation is reversible (**1**↔**2**) and hysteresis has been observed associated to it. Quantum-mechanical calculations based on the density functional theory (DFT) show that the **1**↔**2** structural rearrangement involves a high amount of energy, meaning that the role of the coordinated molecule of water exceeds the mere formation of hydrogen bonds.

I. 1. Introduction

Crystal engineering of solid coordination frameworks (SCFs)¹⁻⁴ has showed a lot of interest along the last decade, not only for their potential applications as functional materials in gas storage,⁵⁻⁷ gas separation,⁸⁻¹⁰ heterogeneous catalysis,¹¹⁻¹³ drug delivery,¹⁴⁻¹⁶ chemical sensing,^{17,18} nonlinear optics¹⁹ and biomedical imaging,^{20,21} but also for their fascinating variety of structural topologies and flexible behavior to external stimuli.^{22,23} Thus, many interesting solid-state transformations²⁴ of SCFs can be induced by light, heat, guest removal, uptake or exchange, expansion

¹ Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, **2013**, *341*, 974.

² O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 675-702.

³ Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 1343-1370.

⁴ Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 734-777.

⁵ Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5271-5274.

⁶ Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M., *J. Phys. Chem.*, **2012**, *116*, 13143-13151.

⁷ Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7761-7779.

⁸ Venna, S. R.; Carreon, M. A., *Chem. Eng. Sci.*, **2014**, *120*, 174-190.

⁹ Chaemchuen, S.; Zhou, K.; Kabir, N. A.; Chen, Y.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Verpoort, F., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2015**, *201*, 277-285.

¹⁰ Jasuja, H.; Peterson, G. W.; Decoste, J. B.; Browe, M. A.; Walton, K. S., *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *124*, 118-124.

¹¹ Dang, G. H.; Nguyen, D. T.; Le, D. T.; Truong, T.; Phan, N. T. S., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2014**, *395*, 300-306.

¹² Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6011-6061.

¹³ Saha, D.; Maity, T.; Koner, S., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 13006-13017.

¹⁴ Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y., *J. Med. Chem.*, **2014**, *57*, 5679-5685.

¹⁵ Liu, J.-Q.; Wu, J.; Jia, Z.-B.; Chen, H.-L.; Li, Q.-L.; Sakiyama, H.; Soares, T.; Ren, F.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Ng, S. W., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 17265-17273.

¹⁶ Bernini, M. C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M.; Ramirez-Pastor, A. J.; Snurr, R. Q., *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 766-774.

¹⁷ Jiang, X.; Liu, Y.; Wu, P.; Wang, L.; Wang, Q.; Zhu, G.; Li, X.-L.; Wang, J., *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 47357-47360.

¹⁸ Liu, H.; Wang, H.; Chu, T.; Yu, M.; Yang, Y., *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 8683-8690.

¹⁹ Guo, J.-S.; Xu, G.; Jiang, X.-M.; Zhang, M.-J.; Liu, B.-W.; Guo, G.-C., *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 4278-4280.

²⁰ Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Borries, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 172-178.

²¹ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1232-1268.

²² Coronado, E.; Gimenez-Marques, M.; Minguez Espallargas, G., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4403-4410.

²³ Fernandez de Luis, R.; Orive, J.; Larrea, E. S.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 658-670.

²⁴ Ke, S.-Y.; Chang, Y.-F.; Wang, H.-Y.; Yang, C.-C.; Ni, C.-W.; Lin, G.-Y.; Chen, T.-T.; Ho, M.-L.; Lee, G.-H.; Chuang, Y.-C.; Wang, C.-C., *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 4011-4018.

or reduction of the coordination sphere, oxidation of metal centers, condensation, or reactions between the ligands.^{25,26}

Referred to changes in the coordination sphere, it is worth noticing that removal/uptake of a ligand can provoke local distortions that can extend along the whole framework. When the latter occurs, in order to keep crystalline integrity (*i.e.* in order to avoid the collapse of the framework), appropriate additional ligands must be used. These additional ligands must assume the necessary structural rearrangement affecting not only local distortions on secondary building units (SBUs) but also those affecting the inter-SBU cohesion.

Among the vast variety of organic ligands that can be used for SCFs, polycarboxylates (like PDC) and dipyridylic (like ((py)₂CO) are good candidates. The PDC ligand is the divalent anion of pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC, Scheme 1). It is non-centrosymmetric and exhibits five potential donor atoms which produce a large variety of possible bond fashions. In fact, up to twenty three coordination modes have been reported for this ligand, and we first reported four of them.²⁷⁻³¹

On the other hand, di-2-pyridyl ketone ((py)₂CO), also abbreviated as dpk in the literature (Scheme 1), can be *in situ* transformed into a new specimen in an aqueous medium through nucleophilic attack on the keto group in the presence of

²⁵ Kole, G. K.; Vittal, J. J., *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1755-1775.

²⁶ Froehlich, D.; Henninger, S. K.; Janiak, C., *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15300-15304.

²⁷ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 1784–1789.

²⁸ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 6831–6838.

²⁹ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5134–5143.

³⁰ Arriortua Marcaida, M. I. ; Barandika Argoitia, M. G.; Bazán Blau, B. d. P.; Calderon Casado, A.; Urriaga Greaves, M. K., *Alcohol and water sensor compounds, detection method and device. Patent: PCT Int. Appl., WO 2013 057350 A1.*

³¹ Llano-Tomé, F.; Bazán, B.; Urriaga, M.K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.I., *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726–8735.

metal ions.³²⁻³⁸ The derivative *gem*-diol (py)₂C(OH)₂ can coordinate to the metal ion as neutral molecule or monovalent anion.

In this sense, we previously reported on the PDC-(py)₂C(OH)₂ combination of ligands.^{39,40} In fact, the host-guest chemistry of Ni^{II}-PDC-(py)₂C(OH)₂ compounds is characterized by the exchange of solvents associated to reversible crystal-to-amorphous transformations, and their reversibility accredits the use of this system as a solvent sensor (patent WO2013057350 A1).⁴⁰ As far as we are concerned, no further M-PDC-(py)₂C(OH)₂ systems have been explored to date, so we decided to investigate the combination for M=Cu^{II}.

³² Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Vicente, R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 879-893.

³³ Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; Robson, R., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 7095-7102.

³⁴ Efthymiou, C. G.; Papatriantafyllopoulou, C.; Aromi, G.; Teat, S. J.; Christou, G.; Perlepes, *Polyhedron*, **2011**, *30*, 3022-3025.

³⁵ Serna, Z.; Barandika, M. G.; Cortes, R.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; *Polyhedron*, **1998**, *18*, 249-255.

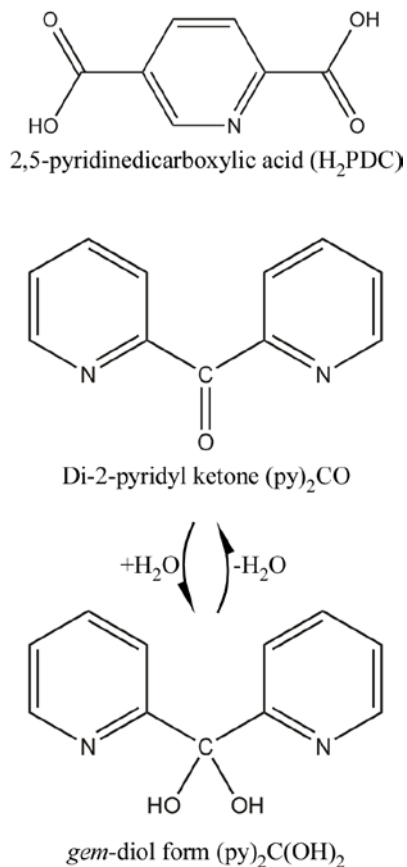
³⁶ Barandika, M. G.; Cortes, R.; Serna, Z.; Lezama, L.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Chem. Commun*, **2001**, 45-46.

³⁷ Serna, Z. E.; Cortes, R.; Urtiaga, M. K.; Barandika, M. G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 865-872.

³⁸ Barandika, M. G.; Serna, Z. E.; Urtiaga, M. K.; De Larramendi, J. I. R.; Arriortua, M. I.; Cortes, R., *Polyhedron*, **1999**, *18*, 1311-1316.

³⁹ Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5134-5143.

⁴⁰ Arriortua Marcaida, M. I.; Barandika Argoitia, M. G.; Bazán Blau, B. d. P.; Calderon Casado, A.; Urtiaga Greaves, M. K., *Alcohol and water sensor compounds, detection method and device. Patent: PCT Int. Appl., WO 2013 057350 A1.*



Scheme 1. Lewis structure for H_2PDC , $(py)_2CO$ and $(py)_2C(OH)_2$.

Selection of Cu^{II} is based on some outstanding, phase transformations found in literature. In fact, Díaz-Gallifa *et al.*⁴¹ prepared five $Cu^{II}-Ln^{III}$ heteronuclear metal-organic frameworks $[Ln_4Cu_4(H_2O)_n(bta)_5] \cdot mH_2O$ ($H_4bta=1,2,4,5$ -benzenetetracarboxylic acid, $n=24,26$ and $m=14-22$). The noticeable fact is that, even if the amount of water molecules in the frameworks is very high, the transformation from expanded to shrinking phases only occurs in a dry atmosphere. On the other

⁴¹ Díaz-Gallifa, P.; Fabelo, O.; Canadillas-Delgado, L.; Pasan, J.; Labrador, A.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C., *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4735-4745.

hand, Yang *et al.*,⁴² reported on the influence of the solvent and the coordination sphere on the conformation of some 1D Cu^{II}-based coordination polymers in which the removal/adsorption of water molecules provokes the formation of different isomers. Washizaki *et al.*,⁴³ prepared a Cu^{II}-based SCF where dimeric SBUs form a supramolecular array stabilized through π - π interactions. A reversible crystal transformation was found involving reversible apical-ligand substitution at the copper centres upon hydration–dehydration. Jiang *et al.*⁴⁴ reported another outstanding single-crystal to single-crystal transformation taking place upon removal of the noncoordinated water in an ionic net exhibiting cationic and anionic Cu^{II}-complexes and affecting the π - π and hydrogen bond system. Finally, we have reported recently on the crystal-to-crystal transformation of the ionic net [Cu((py)₂C(OH)₂)₂](H₂bta)⁴⁵ where dehydration of the coordinated molecules and counter-anions is involved. Therefore, with the exception of the transformations observed for Cu^{II}–Ln^{III} heteronuclear metal-organic frameworks,⁴⁶ the rest of them are water-related.

Taking into account the above mentioned aspects, we have explored the Cu^{II}-PDC-(py)₂C(OH)₂ system, and this work reports on the synthesis, crystal structure and thermal stability of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (**1**) and [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**). Both compounds have been analyzed by means of IR spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) on single crystal and powdered samples (including conventional and synchrotron radiation), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), and X-ray thermodiffractometry (TDX). Quantum mechanics calculations have been also carried out by means of the density functional theory (DFT). The interest of

⁴² Yang, X.; Ranford, J. D.; Vittal, J. J., *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 781-788.

⁴³ Washizaki, T.; Ishikawa, R.; Yoneda, K.; Kitagawa, S.; Kaizaki, S.; Fuyuhiko, A.; Kawata, S., *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 12169-12172.

⁴⁴ Jiang, Y.-M.; Yin, Z.; He, K.-H.; Zeng, M.-H.; Kurmoo, M., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2329-2333.

⁴⁵ Bravo-García, L.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Polyhedron*, **2015**, *92*, 117-123.

⁴⁶ Diaz-Gallifa, P.; Fabelo, O.; Canadillas-Delgado, L.; Pasan, J.; Labrador, A.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C., *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 4735-4745.

this work lies on the fact that we have found a reversible $1 \leftrightarrow 2$ transformation that is induced by a single molecule of coordinated water (per metal ion), provoking a rearrangement of the system which involves a high energy exchange.

I. 2. Experimental Section

I. 2. 1. General

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H_2PDC), di-2-pyridyl ketone ($(py)_2CO$), copper(II) nitrate hydrate 99%, and agarose were purchased from Sigma-Aldrich Co.

I. 2. 2. Synthesis of $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)(H_2O)]$ (**1**)

H_2PDC (16.4 mg, 0.1 mmol), $(py)_2CO$ (18.4 mg, 0.1 mmol) and agarose (100 mg) were dropped in a test tube and dissolved in a water solution (10 mL) after stirring and heating (50°C) in a bain-marie. Once reached 50°C, the temperature was increased slowly until 90°C, maintaining it constant during 20 minutes. Finally, the solution was cooled slowly until 65°C, and two drops of NaOH (1M) were added to the solution. The agarose gel was formed after ten minutes.

On the other hand, $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ (37.3 mg, 0.2 mmol) was dissolved in a water solution (5 mL) and added slowly above the gel. After two days, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, collecting single crystals for X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method⁴⁷ in a mixture of bromoform/chloroform. Experimental value is $1.68(4) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

⁴⁷ Roman, P.; Gutierrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 167-168.

Elemental analysis: Found: C, 48.2(3); H, 3.1(2); N, 9.2(2). Calc. For $C_{18}H_{15}N_3O_7Cu$: C, 48.12; H, 3.34; N, 9.35. IR: ν_{max}/cm^{-1} 3470 (OH), 1656 and 1604 (aroC-C), 1557 (asCOO), 1390, 1364 and 1453 (sCOO), 1282 (C-N), 826, 774 and 693 (C-H) and 548-514 (Cu-N) (Figure S1, ESI⁺).

I. 2. 3. Formation of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (2)

Formation of compound **2** was carried out by thermal treatment of **1**. Further details will be discussed in the section "Thermal analysis and structural transformation".

I. 2. 4. Single-crystal X-ray diffraction for [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (1)

Prismatic single-crystal of compound **1** with dimensions given in Table 1 was selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts™. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Cu-K α radiation (1.54184 Å). Details of the crystal data and some features of the structure refinement are reported in Table 1, and selected bond length and angles are listed in Tables S1 and S2 (ESI⁺).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals.⁴⁸ The Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals. The structure was solved by direct methods using SIR92⁴⁹ program, with the orthorhombic *Pbca* space group, which allowed us to obtain the positions of the copper atom, as

⁴⁸ Yinghua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, 20, 258-259.

⁴⁹ Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, 26, 343-350.

well as the oxygen and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both PDC and $(py)_2C(OH)_2$ ligands.

The refinement of the crystal structure was performed by full-matrix least-squares based on F^2 , using the SHELXL-97⁵⁰ program, obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically, allowed to ride on their parent carbon atoms (C-H 0.95 Å), and were refined with common isotropic displacements. The position of the hydrogen atoms bonded to the coordinated water molecule, were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O-H distance to 0.82 Å and the H-O-H angle to 112°, respectively. ORTEP image of the asymmetric unit for **1** can be seen in Figure S2, ESIt.

⁵⁰ Sheldrick, G. M. , *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112-122.

Table 1. Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** (single crystal X-ray diffraction).

Compound 1	[Cu(PDC)((py) ₂ C(OH ₂))(H ₂ O)]
Formula	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₇ Cu
FW, g·mol ⁻¹	448.87
Crystal system	Orthorhombic
Space group (no. 61)	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	7.2953(2)
<i>b</i> , Å	17.2658(5)
<i>c</i> , Å	28.4236(7)
<i>V</i> , Å ³	3580.2(2)
<i>Z</i>	8
ρ_{obs}, ρ_{cal} , g·cm ⁻³	1.68(5), 1.666
<i>F</i> (000)	1832
μ , mm ⁻¹	2.178
Crystal size, mm	0.033 x 0.032 x 0.019
Absorption correction	Multi-scan
Radiation, λ , Å	1.54184
Temperature, K	100(2)
Reflections collected, unique	19752, 3272 (<i>R</i> _{int} =0.0646)
Limiting indices	-7<= <i>h</i> <=8 -20<= <i>k</i> <=18 -34<= <i>l</i> <=34
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> 1 = 0.0390, <i>wR</i> 2 = 0.1032
<i>R</i> indices (all data) ^a	<i>R</i> 1 = 0.0494, <i>wR</i> 2 = 0.1122
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.855
Parameters / restraints	268 / 3

$$^a R1 = \frac{(|F_o| - |F_c|)}{|F_o|}, wR2 = \frac{[w|F_o|^2 - |F_c|^2]^2}{[w(|F_o|^2)]^{1/2}}$$

1. 2. 5. X-Ray Powder Diffraction (XRPD) for [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**).

A powdered crystalline sample of compound **2** was formed by transformation of **1**, as explained in the thermal stability section. The powder pattern of the sample at 130°C was collected in the BM25B Spline of the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). The powdered sample was introduced in a 1 mm capillary and the wavelength set at 0.8276(2) Å. The pattern was recorded from 3.5 to 40.24° in 2 θ (°), with a step of 0.01° and 2s per point.

In the initial steps of the refinement, the profile matching analysis allowed us to determinate the cell parameters and to refine the profile variables. The structural model obtained for compound **1** was used as the starting point for the structural

refinement of **2** using JANA2006⁵¹ program. Rigid bodies were constructed for the pyridyl rings and the carboxylate groups of the ligands. The bond distances between rigid bodies were restrained to usual values, for example for the C–C and C–N bonds of the PDC and (py)₂C(OH)₂ pyridyl rings a distance restraint of 1.39 Å with 0.001sd was imposed, and for the Cu–N and Cu–O bonds between the PDC, (py)₂C(OH)₂ and Cu^{II} typical values between 1.93 Å and 2.097 Å with 0.05sd were used. Torsion angles for both ligands were also restrained to usual values.

First, each rigid body orientation and translation was refined separately until the refinement achieved the convergence. In a second step of the refinement the pyridyl groups were refined jointly. In the last step, all the rigid bodies, including the carboxylic groups, were refined at the same time.

In that point of the refinement, the rigid bodies of the PDC and pyridyl rings, including the carboxylic groups of both ligands, were set free and the copper, oxygen and nitrogen atoms were refined independently, but introducing several bond distance and angle restraints, in order to maintain the general shape of the square-planar geometry. The bond valance values were checked routinely during the refinement, introducing progressively more chemical logic bond distance restraints. Common isotropic thermal parameters were used for the copper, oxygen, carbon and nitrogen atoms. In the last steps of the refinement, the hydrogen atoms belonging to the PDC and (py)₂C(OH)₂ ligands were geometrically introduced, and the angles regarding the linkage between the pyridyl ring and the carboxylic groups of the PDC ligand were also restrained.

A large number of restrains were used during the refinement, but most of them are related with the rigid pyridyl groups belonging to the organic ligands.

⁵¹ Petricek, V.; M. D. a. L. P., *The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006*, 7.

Details of the crystal data and some features of the structure refinement are reported in Table 2. ORTEP image of the asymmetric unit for **2** can be seen in Figure S3, ESI† and Tables S1-S9 ESI†, collect bond distances and angles, atomic coordinates, anisotropic thermal parameters and hydrogen atom coordinates for **1** and **2**.

Table 2. Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **2** (synchrotron radiation on powdered sample).

Compound 2	[Cu(PDC)((py) ₂ C(OH) ₂)]
Formula	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₆ Cu
FW, g·mol ⁻¹	430.85
Crystal system	Orthorhombic
Space group (no. 61)	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	7.4970(5)
<i>b</i> , Å	19.828(2)
<i>c</i> , Å	23.844(2)
<i>V</i> , Å ³	3544.5(4)
<i>Z</i>	8
ρ_{obs} , σ_{cal} , g·cm ⁻³	1.68(5), 1.687
<i>F</i> (000)	1752
μ , mm ⁻¹	1.946
Synchrotron Radiation, λ , Å	0.8276(2)
Temperature, K	403.15(3)
No. of Points	3675
2 θ (deg) interval	3.5–40.24
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> _p = 0.050, <i>R</i> _w <i>p</i> = 0.065
<i>R</i> indices (all data) ^a	<i>R</i> _{exp} = 0.023, <i>R</i> (<i>F</i>) = 0.105
Goodness of fit on <i>F</i> ²	2.84
Parameters/restraints	114/95
^a <i>R</i> ₁ = ($\sum w F_0 - F_c $) / ($\sum w F_0 $). <i>wR</i> ₂ = ($\sum w ((F_0)^2 - (F_c)^2)^2$) / ($\sum w ((F_0)^2)^2$) ^{1/2} . <i>GOF</i> = ($\sum w ((F_0)^2 - (F_c)^2)^2$) / ($(n - p)$) ^{1/2}	

1. 2. 6. Physicochemical characterization techniques.

Thermogravimetric analysis (TG) was performed in air atmosphere, up to 500 °C, with a heating rate of 5 °C min⁻¹ on a DSC 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instrument. Thermodiffractometric analysis (TDX) was carried out in air atmosphere on a Bruker D8 Advance Vantec diffractometer (CuK α radiation), equipped with a variable-temperature stage (HTK2000) with Pt sample holder. The patterns were

recorded each 10 °C from 30 to 350 °C (2θ step= 0.033, 2θ range = 8-38°, exposure time = 0.6 s, time measurement = 10 min).

The IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the 400–4000 cm^{-1} range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental analyzer.

I. 3. Results and Discussion

I. 3. 1. Crystal structure of compounds 1 and 2.

[Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (**1**) and [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**) are related through a reversible crystal-to-crystal transformation that will be explained below (section “Thermal analysis and structural transformation”), so they will be described together. In fact, both of them consist of monomers (Figures S1 and S2, ESI[†]) where the metal centre is coordinated to (N, O)-PDC and (N, N)-(py)₂C(OH)₂ ligands. This way, four equatorial positions are occupied around the metal ion in both compounds. For **2**, no other ligands can be found, so the coordination sphere is square-planar. For **1**, however, there is a single coordinated molecule of water completing a square pyramidal sphere. The Cu–O and Cu–N distances for **1** (Table S1, ESI[†]) lie within the ranges 1.949(2) Å–2.322(2) Å and 2.001(2) Å–2.021(2) Å, respectively. For **2** (Table S2, ESI[†]), the Cu–O distance is 1.96(2) Å and the Cu–N distances exhibit values between 1.92(2) Å–2.03(2) Å. The monomers form dimeric associations through hydrogen bonds (Tables S3 and S4, ESI[†]) between both organic ligands (Figure 1).

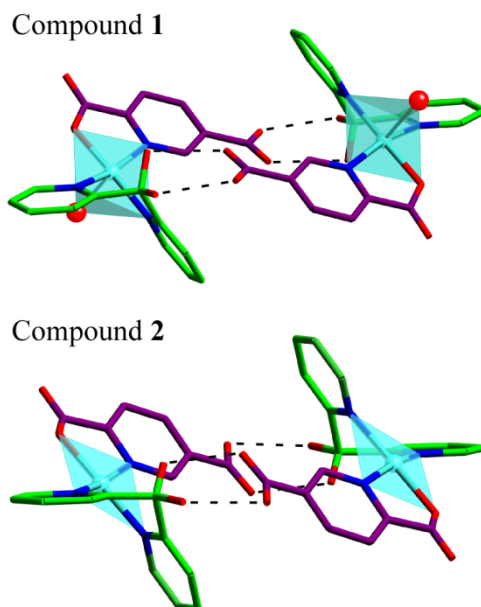


Figure 1. Dimeric associations for compounds **1** and **2**. Colour codes: Cu, turquoise; C(PDC), purple; C((py)₂C(OH)₂), green; N, blue and O, red (the oxygen corresponding to the coordinated molecule of water is the red ball). H-bonds are marked with black dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

The dimers are packed as shown in Figure 2. As observed, the packing is similar in both cases. However, the presence of the apical molecule of water in **1** allows the formation of hydrogen bonds with adjacent dimers through PDC ligands along the [100] direction, resulting in chains of dimers, and between these chains along the [001] direction, forming planes (Table S3, ESI⁺).

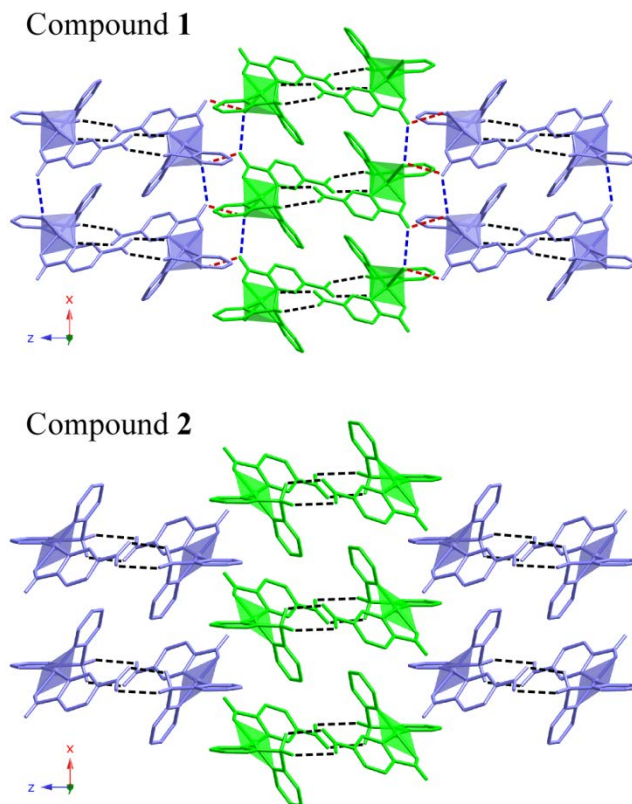


Figure 2. Packing of the dimers for compounds **1** and **2**. Hydrogen bonds are represented by dotted lines (black lines: intradimeric; blue lines: intrachain; red lines: interchain/intraplane).

The hydrogen bonds for compounds **1** and **2** have been analysed by graph-set.^{52,53} While for **2** there is just a single type of hydrogen bonds resulting in a $R_2^2(8)$ assignment, for compound **1** there are three types of hydrogen bonds resulting in a $DC(6)R_2^2(8)$. As observed in Figure 2, the hydrogen bonds marked as dotted black lines are the most relevant as they produce the dimeric entities. The ones marked as blue and red dotted lines connect the dimers, and they are weaker.

⁵² Etter, M. C.; MacDonald, J. C., *Acta Cryst*, **1990**, *B46*, 256- 262.

⁵³ Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimon, L.; Chang, N-L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, **1995**, *34*, 1555-1573.

Figure 3 shows a view of the whole framework where the wavy nature of the planes shown in Figure 2 can be seen. As observed, compound **2** shows sharper waves as a result of a significant compression of the framework (Tables 1 and 2) along the *c* direction (16.19%) in the absence of the coordinated molecule of water (*c*=28.4236(7) Å for **1** and *c*=23.844(2) Å for **2**). The *b* parameter, however, increases a 14.73% from *b*=17.2658(5) Å (for **1**) to 19.828(2) Å (for **2**). On the other hand, the change in *a* parameter is less significant (*a*=7.2953(2) Å for **1** and 7.4970(5) Å for **2**). As a result, there is a soft reduction of the unit cell volume (*V*=3580.2(2) Å³ for **1** and *V*= 3544.5(5) Å³ for **2**). In fact, if thinking of this system from **2** to **1**, it seems that molecules of water act as pins that alternatively push down the planes in opposite directions opening the angle formed by three consecutive chains (from 152.34° for **2** to 170.12° for **1**). As a consequence, the intradimeric Cu-Cu distances go from 9.023 Å (**2**) to 8.949 Å (**1**), the interchain ones from 5.042 Å (**2**) to 6.473 Å (**1**), and the interlayer ones from 9.021 Å (**2**) to 10.484 Å (**1**). That is, the presence/absence of single water molecule per metal ion provokes the framework to oscillate from open to close waves.

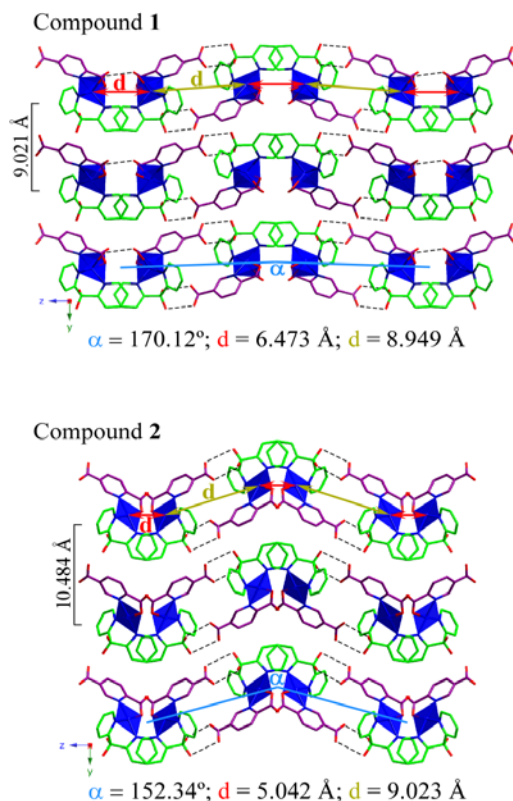


Figure 3. [100] view of the crystal structure for **1** and **2** showing intradimeric Cu-Cu distances (green arrow), interchain distance (red arrow), intralayer distance (black line) and interchain angle (blue line). Colour codes: Cu polyhedra, blue; C(PDC), purple; C((py)₂C(OH)₂), green; N, blue and O, red. H-bonds are marked with black dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

In summary, if taking into account the hydrogen bond system, compound **1** can be described as a 2D supramolecular framework, while compound **2** is 0D. Therefore, topological features for **1** were analyzed by means of TOPOS⁵⁴ software. The result is a uninodal 5-c net (Shubnikov $\{3^3;4^2\}$), shown in Figure S4, (ESI[†]).

⁵⁴ Blatov, V. A. ; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M., *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576-3586.

1. 3. 2. Distortion of coordination spheres for metal complexes.

Distortion of coordination polyhedral was evaluated according to the Avnir^{55,56} method, based on the continuous symmetry measures (CSM), using the SHAPE⁵⁷ program and the results can be seen in Table 3. Hypothetical compound **1_{SP}** has been also evaluated. Compound **1_{SP}** (square planar) is the result of manually removing the molecule of water in **1** (square pyramidal) for direct comparison with **2** (square planar). The projection of the as-calculated values on the distortion diagrams can be seen in Figures S5 and S6 (ESI[†]).

Table 3. Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry square pyramid (SPY) for **1**, and of the tetrahedron (D_{4h}) and square (Td) for **2** and **1_{SP}**, calculated using SHAPE software.

	Pentacoordinate	S(TBPY)	S(SPY)
Compound 1	Cu1	4.620	1.226
	Tetracoordinate	S(D _{4h})	S(T _d)
Compound 2	Cu1	0.299	29.469
Compound 1_{SP}	Cu1	0.150	29.989
S= symmetry			

As observed in Table 3, distortion for Cu^{II} sphere in **1** occurs *via* a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid⁵⁸ (SPY) with a soft contribution of a vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, the axial distance (Cu1-OW = 2.322(2) Å) is longer than the equatorial ones (ranging from 1.949(2) Å to 2.021(2) Å). For compound **2**, the square planar Cu^{II} sphere exhibits a soft distortion occurring via the spread mode that traces the inter-conversion between the tetrahedron and the square.⁵⁸ In fact, bond distances in **2** lie in a narrow range (from 1.91(2) Å to 2.023(2) Å). For hypothetical compound **1_{SP}**, there is higher distortion

⁵⁵ Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7843-7851.

⁵⁶ Pinsky, M.; Avnir, D.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5575-5582.

⁵⁷ Llunell, M.; Cirera, D. C.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Yanutir, D., *SHAPE v1.1a*, **2003**, Program for continuous shape measure calculation of polyhedral X_n and ML_n fragments, <http://www.ee.ub.edu/>.

⁵⁸ Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1693-1708.

explained by the fact that bond angles are further from ideal (Tables S1 and S2, ESI[†]). This fact will be mentioned again below in the section “DFT calculations”.

1. 3. 3. Thermal analysis and structural transformation.

Thermal analysis of **1** has been carried out by means of thermogravimetry (TG/DSC) and X-ray thermodiffractometry (TDX). TG analysis Figure S7 (ESI[†]) reveals that compound **1** suffers a mass loss of 4.55 % between 86°C and 125°C (approximately), which has been associated with the coordination molecule of water (4.01% calc.). The TG curve shows a stable plateau from 125°C to 155°C, and then a second mass loss takes place (76.85 %) up to 320°C. This second step has been assigned to the calcination of PDC and (py)₂C(OH)₂ molecules (78.26 % calc.). The final residue has been identified as CuO.⁵⁹

A value of $\Delta H=44.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ has been calculated from the DSC curve for the loss of the coordination water molecule. If considering that removal of a molecule of water implies the loss of two hydrogen bonds per metal ion in **1**, the calculated ΔH value is in agreement with the value of $21.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ proposed by Wendler *et al.*⁶⁰ as the interaction energy per hydrogen bond involving coordinated molecules of water. It is worth mentioning that the value of $21.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ do not correspond to a metal complex, so the similarity between values is outstanding.

Evidence of the existence of compound **2** was first detected from TG analysis, since the mass plateau along the TG curve (125°C-155°C) indicated the presence of a stable specimen. So, TDX diffractograms were collected on powdered sample from 30°C to 350°C at $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure S8, ESI[†]). The results indicated the occurrence of a phase transformation at approximately 100°C, yielding a crystalline product which is stable up to approximately 180°C. Upon further heating, the crystal structure

⁵⁹ Liu, B.; Wei, L.; Li, N.-n.; Wu, W.-P.; Miao, H.; Wang, Y.-Y.; Shi, Q.-Z., *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 1110-1127.

⁶⁰ Wendler, K.; Thar, J.; Zahn, S.; Kirchner, B., *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 9529-9536.

collapses. This product was later identified to be compound **2**. With the main of acquiring more information about the **1**-to-**2** transformation, additional diffractograms were produced in 2°C steps from 80 °C to 120 °C (Figure 4). As observed, the formation of compound **2** starts about 95°C and finishes at 110 °C.

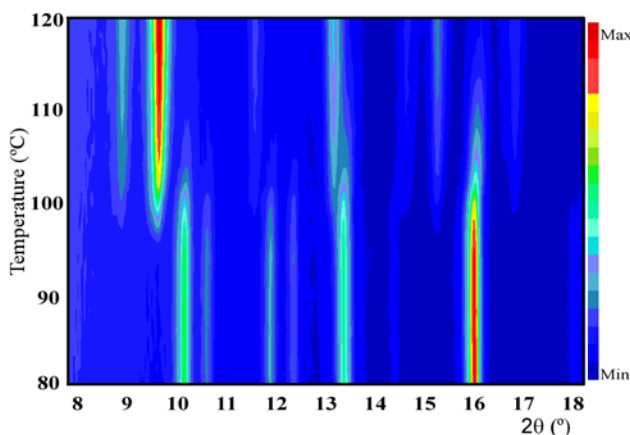


Figure 4. TDX diffractograms for **1** from 80 to 120 °C at 2 °C/min.

Several attempts were carried out in order to reproduce the **1**-to-**2** transformation on single crystal. However, the attempts were fruitless because single crystals do not keep integrity upon heating. On the other hand, elucidation of the crystal structure by powdered sample diffraction analysis was not possible with conventional X-ray because of the inadequate quality of the diffractograms (Figure S9, ESI[†]). This is the reason why synchrotron radiation has been used to elucidate the crystal structure of **2** (Figure S10, ESI[†]).

In order to have *in situ* images of the **1**-to-**2** transformation, several single crystals of compound **1** have been metalized for SEM analysis. A surface was selected and attacked by the microscope's electron beam at different intensities (*I*) and exposures times with the aim of producing a local heating. Figure 5 shows the changes occurring on a fresh surface of **1** (*I*=1nA) after 30-second and 5-minute exposures. As observed, probably the electron beam provokes the **1**-to-**2** phase

transformation, including the amorphisation of compound **2**. It is worth noticing that 30-second exposure at 40 nA produces the total collapse of the crystal.

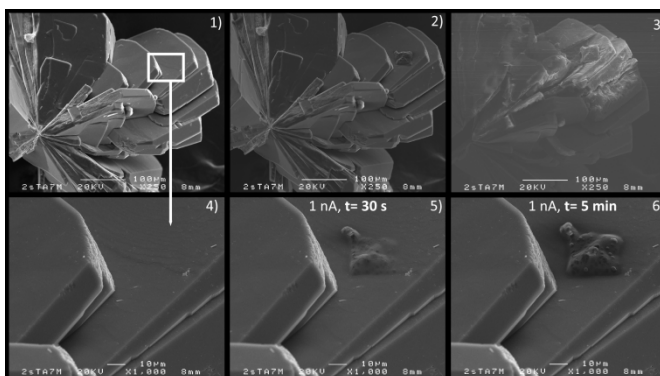


Figure 5. SEM images of the single-crystal surface of compound **1**. 1) fresh single crystal, 2) after 30-second exposure at 1nA, 3) after 5-minute exposure at 1nA, 4), 5) and 6) are details of images 1, 2 and 3, respectively.

1. 3. 4. Reversibility of the crystal-to-crystal transformation.

The 1-to-2 crystal transformation detected by TDX analysis results in a color change of the sample from intense (**1**) to light (**2**) blue. The light tonality is kept upon cooling down to RT, indicating that **2** is stable at temperatures below its upon-heating formation temperature (95°C). However, this is a short-time stability because, after nine-minute exposure to the atmosphere at RT, the intense tonality is recovered, indicating the formation of **1**. Thus, soaking of **2** into water provokes immediately the light-to-intense color change. So, before knowing the crystal structure for **2**, we had evidence of the reversibility of the **1**-to-**2** transformation. It must be considered, that after elucidating it, it seems obvious that transformation is reversible but, prior to this, the color change was our first evidence.

In order to confirm reversibility of the transformation (**1**↔**2**), a powdered sample of **1** was heated to 130 °C (heating rate 15 °C min⁻¹) and then cooled down to RT. The as-cooled sample was determined to be compound **1** by means of FULLPROF

pattern matching⁵⁸ of XRD diffractogram (Figure S11, ESI[†]) Additionally, upon-cooling TDX analysis was performed from 130 °C to 30 °C in 5 °C/min steps. As observed in Figure S12, ESI[†], the formation of compound 1 starts at 50 °C but it coexists with compound 2 down to 35 °C. As previously said, the upon-heating formation of 2 starts at 95 °C, so the temperature divergence indicated the occurrence of thermal hysteresis. In order to evaluate it, diffraction peak areas were integrated (at $2\theta=10.40^\circ$ for 1 and $2\theta=9.90^\circ$ for 2) by using the FIT mode of FULLPROF suite program⁶¹ on XRD diffractograms collected from 30 to 130 °C and from 130 to 30 °C, at 5°C/min. The as-calculated values can be seen in Figure 6.

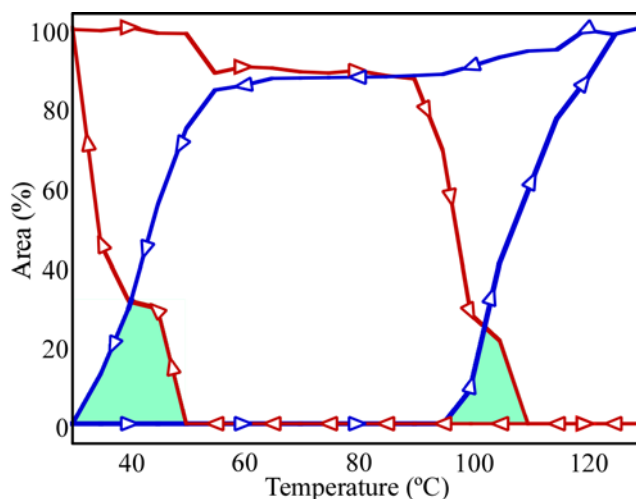


Figure 6. Hysteresis curves for **1** (red) and **2** (blue) under thermal treatment. Zone for phase coexistence is marked in green.

As observed in Figure 6, values of diffraction peak areas draw hysteresis curves for both compounds, and permit the easy identification of the thermal ranges for phase coexistence: 95-110 °C upon heating and 55-35 °C upon cooling.

⁶¹ Barandika, M. G. ; Hernandez-Pino, M. L.; Urtiaga, M. K.; Cortes, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Dalton*, **2000**, *9*, 1469-1473.

1.3.5. DFT calculations

The fact that a single molecule of water provokes such a reversible transformation is possible because of the structural rearrangement. Taking into account that the loss of the coordinated molecule implies the disappearance of the hydrogen bond system that sustains the 2D array in **1**, the structural rearrangement producing **2** is expected to compensate it somehow. Therefore, we decided to investigate the energetic aspects of the transformation by means of quantum-mechanical DFT calculations (Gaussian 03 program)⁶² using Becke's three parameter hybrid functional with the correlation functional of Lee, Yang and Parr (B3LYP)^{63,64,60,61} and a split-valence basis set of 6-31G. Thus, we performed the calculations on the fragment shown in Figure 2, consisting of 14 monomeric units. Obviously, the fragment for **1** in Figure 2 contains 14 water molecules that were manually erased. In this way, direct comparison between **1_{SP}** and **2** was carried out. The results (Table S9 ESI[†]) show that **2** is more stable than **1_{SP}**, in accordance with the experimental observations. Furthermore, a value of 5.4208493 Hartree (for the 14-unit fragment in figure 2) has been calculated for the energy difference between both selected fragments. So, even if the value is not representative of the whole network, it allows us to conclude that the structural rearrangement involves a high amount of energy. In other words, the role of the coordinated molecule of water exceeds the mere formation of hydrogen bonds. As explain above, the upon-cooling introduction of a

⁶² Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, J. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *GAUSSIAN 03, (Revision D.02)*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

⁶³ Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652.

⁶⁴ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B Condens. Matter*, **1988**, *37*, 785-789.

single molecule of water into the square planar coordination sphere in **2** provokes a local, small distortion (explained above by comparison between **1_{sp}** and **2**) that extends through the whole framework. Upon heating, when water abandons **1**, there is a structural rearrangement that produces the stabilization of the structural units by the formation of **2**.

In the introduction we have mentioned other structural transformations in Cu^{II}-based SCFs involving coordinated and/or crystallization molecules of water that are removed/introduced or substituted.⁴⁰⁻⁴² Therefore, the transformation herein reported adds a new case characterized by its simplicity and effectiveness.

I. 4. Conclusions

Among the diverse ways in which Cu^{II}-based SCFs can experiment crystal transformations, this work reports on one of the simplest ones, consisting of the removal/introduction of a single molecule of water into the coordination sphere of the metal ion. The as-provoked local, small distortion is magnified through the framework which responds by a complete structural rearrangement. This transformation is reversible producing an oscillation of the wavy planes.

Supplementary Information

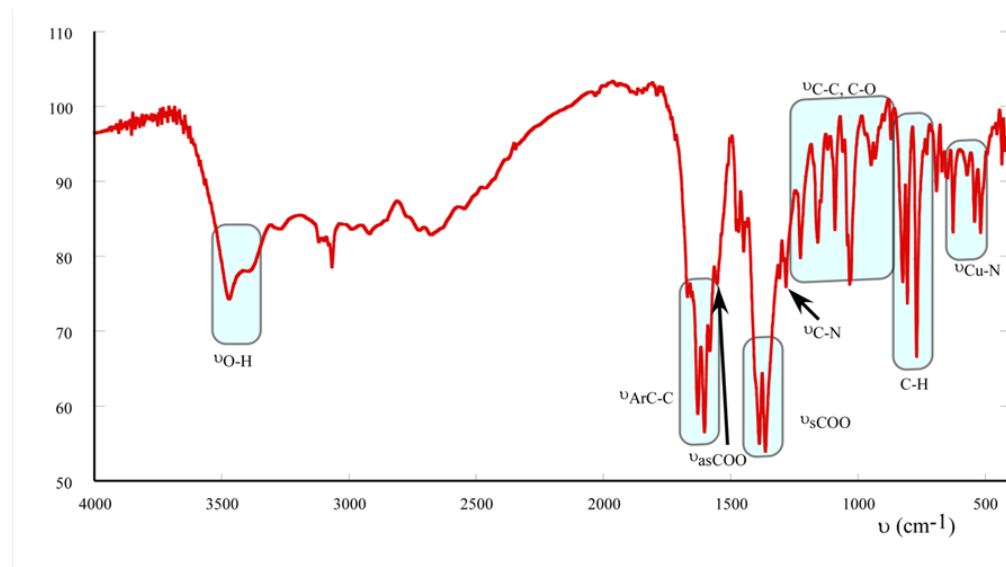


Figure S1. IR spectra for compound **1** ($C_{18}H_{15}N_3O_7Cu$). The following bands (cm^{-1}) are marked 3470 (OH), 1656 and 1604 (aroC-C), 1557 (asCOO), 1390, 1364 and 1453 (sCOO), 1282 (C-N), 826, 774 and 693 (C-H) and 548-514 (Cu-N).

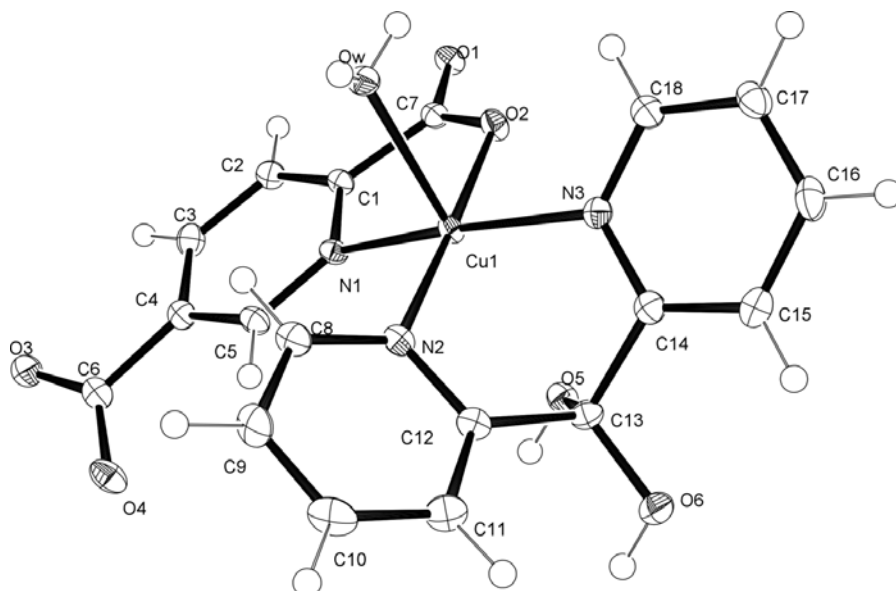


Figure S2. Thermal ellipsoid plot (50% of probability) for compound **1**.

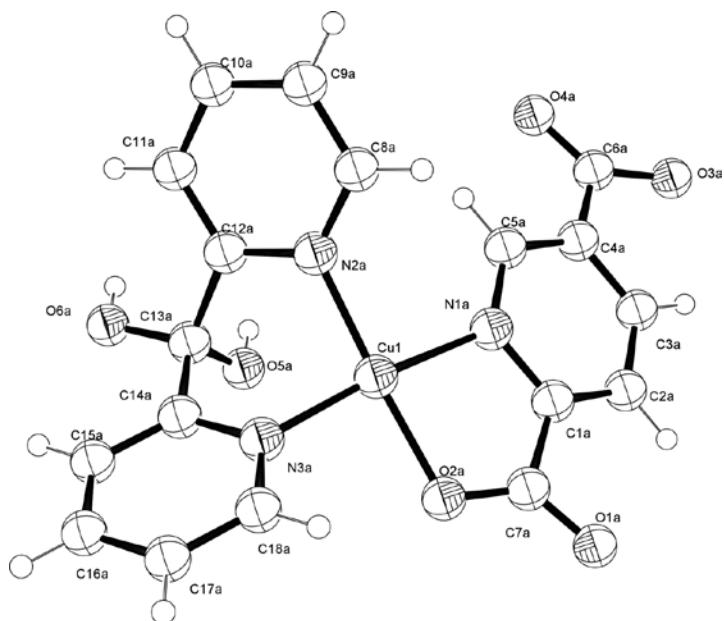


Figure S3. Isotropic ADPs for compound 2.

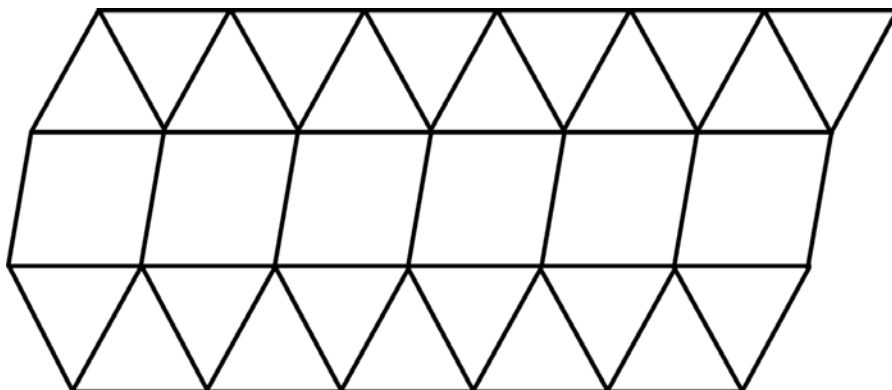


Figure S4. Topological analysis for the 2D supramolecular layer of compound 1.

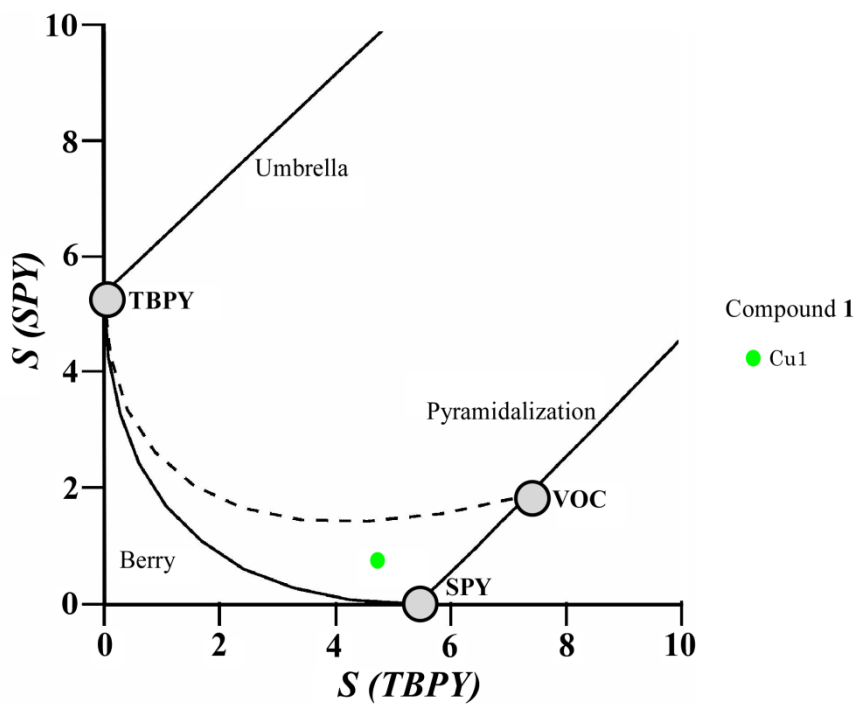


Figure S5. Distortion modes diagram of a pyramidal based squared coordination environment for compound **1**, Cu1 is colored in green.

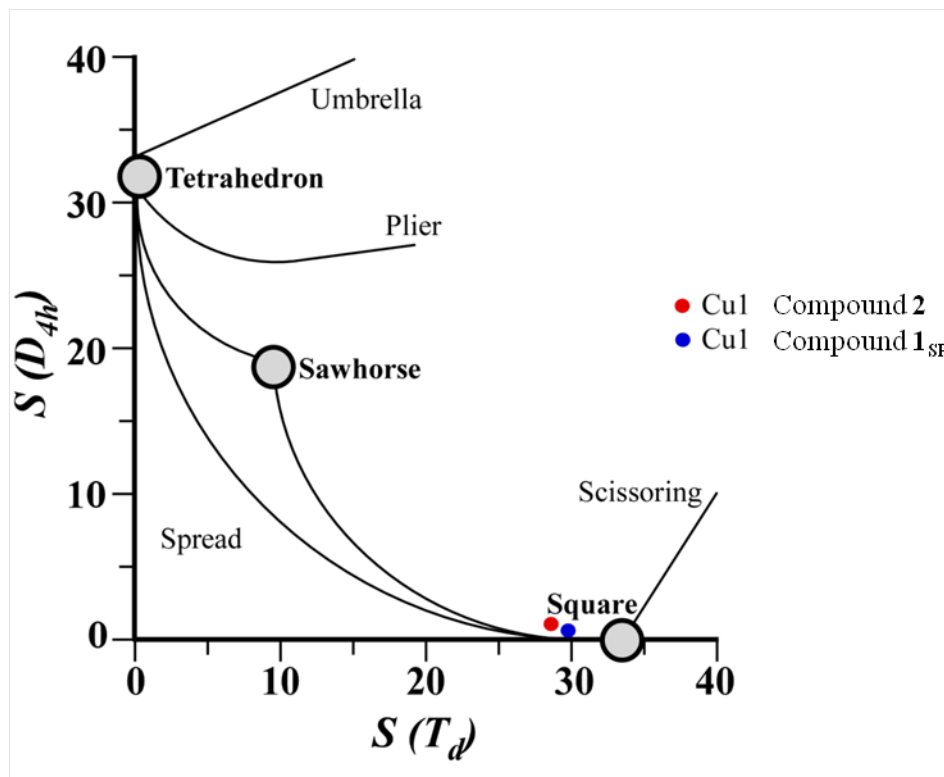


Figure S6. Distortion modes diagram of a pyramidal based squared coordination environment for compound **2** and compound **1** after eliminate the water molecule (**1_{SP}**).

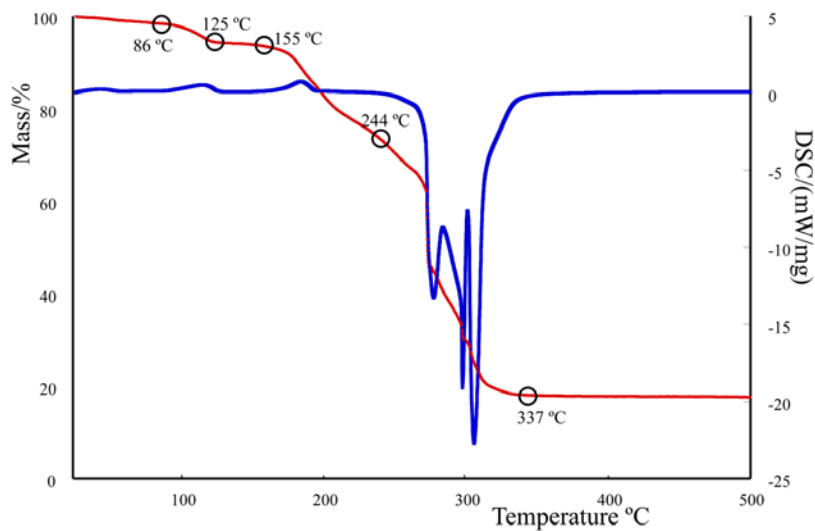


Figure S7. Thermogravimetric analysis of compound 1.

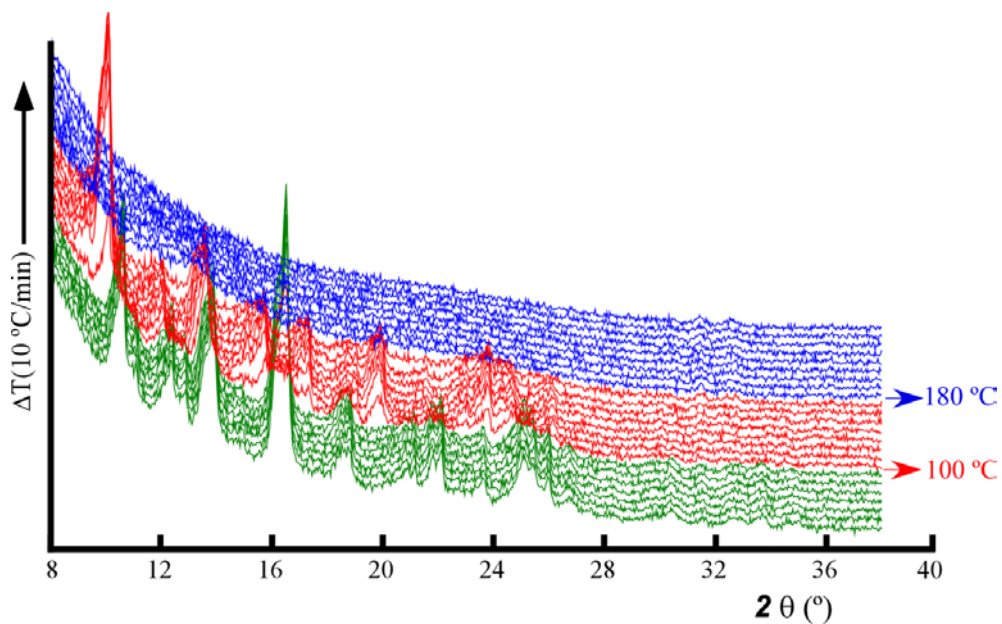


Figure S8. Thermodiffractogram for compound 1 up to 300 °C in 10 °C steps.

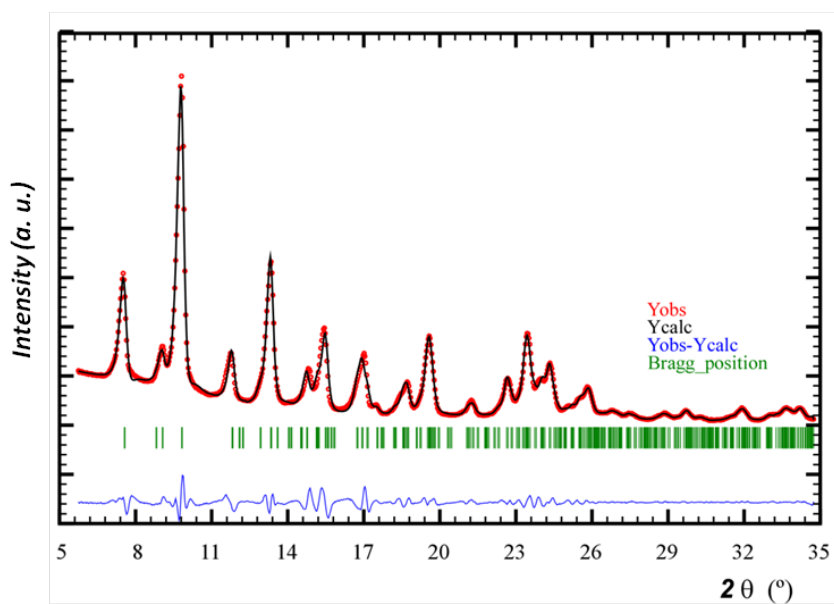


Figure S9. Pattern-Matching of compound **2** from a pattern obtained in the TDX at 130 °C with CuK α radiation.

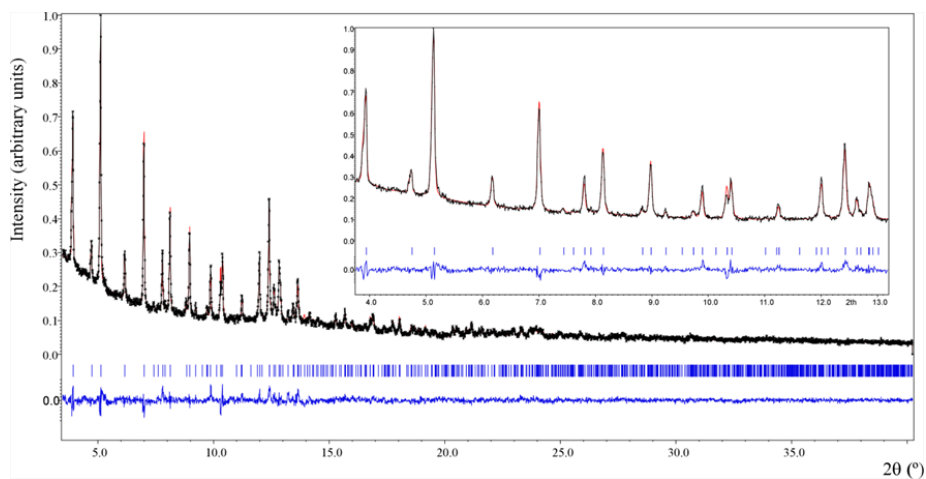


Figure S10. Structural refinement of compound **2** using a pattern obtained by synchrotron radiation at 130 °C.

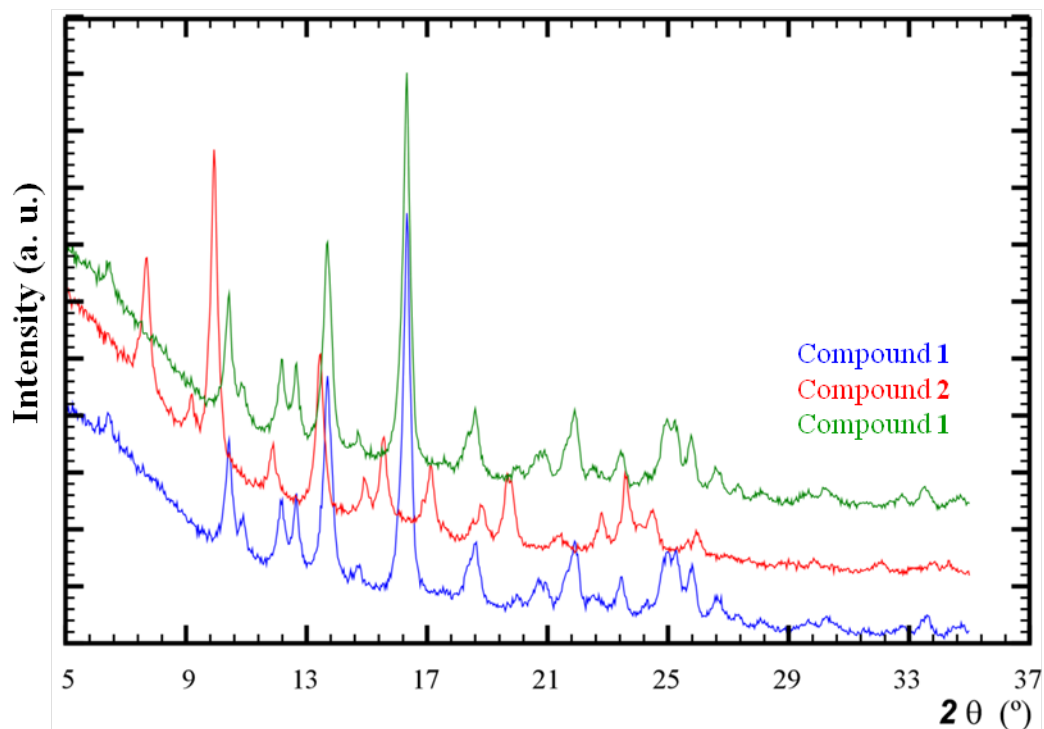


Figure S11. Reversible structural transformation observed from compound 1 to-compound 2 to-compound 1. The pattern colored in red was collected at 130 °C.

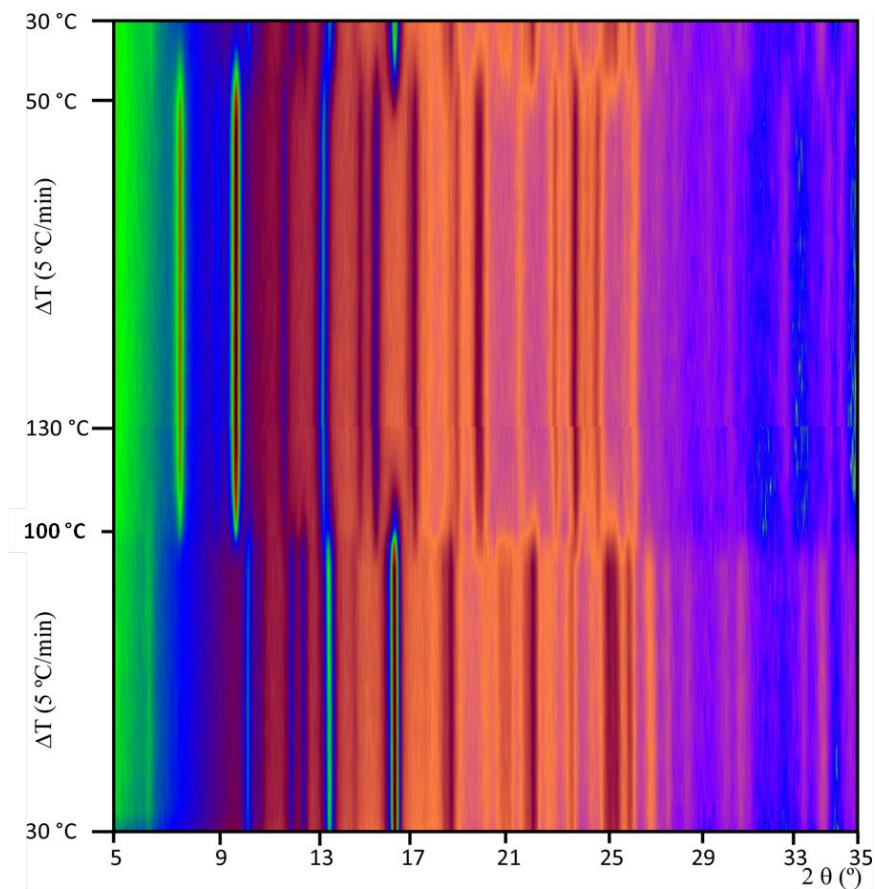


Figure S12. TDX from 30 to 130 °C, and 130 to 30 °C, confirming the reversibility of the structural transformation.

Table S1. Selected bond angles ($^{\circ}$) and distances (\AA) for compound **1** (distances in bold).

Cu	N1	N2	N3	O2	OW
OW	94.83(7)	91.88(8)	95.07(7)	85.92(7)	2.322(2)
O2	82.48(8)	177.78(8)	90.59(8)	1.949(2)	
N3	167.47(9)	89.83(8)	2.008(2)		
N2	97.50(8)	2.001(2)			
N1	2.021(2)				

Table S2. Selected bond angles ($^{\circ}$) and distances (\AA) for compound **2** (distances in bold).

Cu1	N1a	N2a	N3a	O2a
O2a	83.6(8)	175.0(9)	92.8(9)	1.96(2)
N3a	170.7(9)	92.1(9)	1.92(2)	
N2a	91.8(7)	2.00(2)		
N1a	2.03(2)			

Table S3. Hydrogen bonds for compound **1**.

O-H	A(O)	O-H(\AA)	H \cdots A (\AA)	O \cdots A (\AA)	O-H \cdots A ($^{\circ}$)
O(W)-H(2OW)	O(1) 1+x, y, z	0.818(11)	2.066(12)	2.877(3)	171(3)
O(W)-H(1OW)	O(1) 1/2+x, y, 1/2-z	0.814(19)	2.032(19)	2.840(2)	172(3)
O(5)-H(5O)	O(4) -x, -y, -z	0.84	1.80	2.606(2)	161
O(6)-H(6)	O(3) -x, -y, -z	0.84	1.81	2.645(2)	170

Table S4. Hydrogen bonds for compound **2**.

O-H	A(O)	O-H(\AA)	H \cdots A (\AA)	O \cdots A (\AA)	O-H \cdots A ($^{\circ}$)
O(5a)-H(1o5)	O(4a) -x, -y, -z	0.84(2)	1.83(3)	2.59(3)	150(2)
O(6a)-H(1o6)	O(3a) -x, -y, -z	0.84(3)	2.09(3)	2.90(3)	160(4)

Table S5. Bond distances (Å) and angles (°) for compound 1.

Distances			
C(1)-C(2)	1.384(3)	N(1)-C(5)	1.341(3)
C(1)-C(7)	1.515(3)	N(1)-C(1)	1.348(3)
C(2)-C(3)	1.391(3)	N(2)-C(8)	1.336(3)
C(2)-H(2)	0.95	N(2)-C(12)	1.353(3)
C(3)-H(3)	0.95	N(3)-C(18)	1.341(4)
C(4)-C(3)	1.387(4)	N(3)-C(14)	1.343(3)
C(4)-C(6)	1.515(3)	O(1)-C(7)	1.232(3)
C(5)-C(4)	1.393(4)	O(2)-C(7)	1.272(3)
C(5)-H(5C)	0.95	O(3)-C(6)	1.256(3)
C(8)-C(9)	1.385(4)	O(4)-C(6)	1.257(3)
C(8)-H(8)	0.95	O(5)-C(13)	1.419(3)
C(9)-H(9)	0.95	O(5)-H(5O)	0.84
C(10)-C(9)	1.380(4)	O(6)-C(13)	1.393(3)
C(10)-H(10)	0.95	O(6)-H(6)	0.84
C(11)-C(12)	1.375(4)	OW-H(2OW)	0.82(1)
C(11)-C(10)	1.387(4)	OW-H(1OW)	0.81(1)
C(11)-H(11)	0.95	Cu(1)-O(2)	1.949(2)
C(13)-C(14)	1.520(3)	Cu(1)-N(2)	2.001(2)
C(13)-C(12)	1.538(3)	Cu(1)-N(3)	2.008(2)
C(14)-C(15)	1.376(4)	Cu(1)-N(1)	2.021(2)
C(15)-H(15)	0.95	Cu(1)-OW	2.322(2)
Angles			
N(1)-C(1)-C(2)	123.0(2)	O(6)-C(13)-O(5)	113.2(2)
N(1)-C(1)-C(7)	114.5(2)	O(6)-C(13)-C(14)	108.6(2)
C(2)-C(1)-C(7)	122.5(2)	O(5)-C(13)-C(14)	105.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.3(2)	O(6)-C(13)-C(12)	111.4(2)
C(1)-C(2)-H(2)	120.9	O(5)-C(13)-C(12)	109.2(2)
C(3)-C(2)-H(2)	120.9	C(14)-C(13)-C(12)	108.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(2)	N(3)-C(14)-C(15)	122.6(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.4	N(3)-C(14)-C(13)	113.9(2)
C(2)-C(3)-H(3)	120.4	C(15)-C(14)-C(13)	123.5(2)
C(3)-C(4)-C(5)	118.9(2)	C(14)-C(15)-C(16)	118.0(2)
C(3)-C(4)-C(6)	120.9(2)	C(14)-C(15)-H(15)	121.0
C(5)-C(4)-C(6)	120.1(2)	C(16)-C(15)-H(15)	121.0
N(1)-C(5)-C(4)	122.2(2)	C(17)-C(16)-C(15)	119.5(2)
N(1)-C(5)-H(5C)	118.9	C(17)-C(16)-H(16)	120.2
C(4)-C(5)-H(5C)	118.9	C(15)-C(16)-H(16)	120.2
O(3)-C(6)-O(4)	127.3(2)	C(16)-C(17)-C(18)	119.0(2)
O(3)-C(6)-C(4)	116.6(2)	C(16)-C(17)-H(17)	120.5
O(4)-C(6)-C(4)	116.1(2)	C(18)-C(17)-H(17)	120.5
O(1)-C(7)-O(2)	125.3(2)	N(3)-C(18)-C(17)	121.5(2)
O(1)-C(7)-C(1)	119.6(2)	N(3)-C(18)-H(18)	119.2
O(2)-C(7)-C(1)	115.1(2)	C(17)-C(18)-H(18)	119.2
N(2)-C(8)-C(9)	121.5(2)	O(2)-Cu(1)-N(2)	177.78(8)

N(2)-C(8)-H(8)	119.2	O(2)-Cu(1)-N(3)	90.59(8)
C(9)-C(8)-H(8)	119.2	N(2)-Cu(1)-N(3)	89.83(8)
C(10)-C(9)-C(8)	119.2(2)	O(2)-Cu(1)-N(1)	82.48(8)
C(10)-C(9)-H(9)	120.4	N(2)-Cu(1)-N(1)	97.50(8)
C(8)-C(9)-H(9)	120.4	N(3)-Cu(1)-N(1)	167.47(8)
C(9)-C(10)-C(11)	119.1(2)	O(2)-Cu(1)-OW	85.92(7)
C(9)-C(10)-H(10)	120.5	N(2)-Cu(1)-OW	91.88(8)
C(12)-C(11)-C(10)	119.1(3)	N(3)-Cu(1)-OW	95.07(7)
C(12)-C(11)-H(11)	120.4	N(1)-Cu(1)-OW	94.83(7)
C(10)-C(11)-H(11)	120.4	C(5)-N(1)-C(1)	118.3(2)
N(2)-C(12)-C(11)	121.5(2)	C(5)-N(1)-Cu(1)	130.6(2)
N(2)-C(12)-C(13)	114.5(2)	C(1)-N(1)-Cu(1)	111.0(1)
C(11)-C(12)-C(13)	123.9(2)	C(8)-N(2)-C(12)	119.5(2)

Table S6. Fractional atomic coordinates and equivalent thermal factors for compound 1.

Atoms	X	Y	Z	$U_{iso}, \text{Å}^2$
H(2)	-3709	-1854	1372	14
H(3)	-2936	-2285	617	16
H(5O)	-460	1418	866	17
H(5C)	736	-562	535	13
H(6)	1567	2507	765	23
H(8)	3800	-581	1035	16
H(9)	6143	-227	532	20
H(10)	6467	1061	318	22
H(11)	4468	1977	635	19
H(15)	2627	2875	1846	18
H(16)	2859	2786	2670	21
H(17)	2112	1633	3038	19
H(18)	1153	588	2587	14
H(2OW)	3603(17)	-760(30)	1954(13)	23
H(1OW)	2070(50)	-770(30)	2223(7)	23

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left[U_{11} (aa^*)^2 + U_{22} (bb^*)^2 + U_{33} (cc^*)^2 + 2U_{13} aca^* c^* \cos \beta \right]$$

Table S7. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for compound 1.

Atoms	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	5(1)	12(1)	8(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(2)	10(2)	13(1)	12(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	13(2)	12(1)	16(1)	-4(1)	-2(1)	-2(1)
C(4)	7(1)	15(1)	11(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
C(5)	9(2)	15(2)	10(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(6)	9(1)	19(2)	11(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(7)	8(1)	12(1)	8(1)	1(1)	-1(1)	3(1)
C(8)	10(2)	18(2)	13(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C(9)	8(2)	22(2)	20(2)	-1(1)	4(1)	8(1)
C(10)	5(1)	31(2)	19(2)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(11)	11(2)	17(2)	19(1)	3(1)	1(1)	-4(1)
C(12)	6(1)	14(1)	10(1)	0(1)	-2(1)	-3(1)
C(13)	10(2)	11(1)	12(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
C(14)	9(1)	12(1)	12(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
C(15)	16(2)	11(1)	19(2)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(16)	19(2)	16(2)	17(2)	-8(1)	-6(1)	3(1)
C(17)	16(2)	20(2)	12(1)	-3(1)	-4(1)	5(1)
C(18)	9(2)	16(2)	11(1)	-1(1)	-3(1)	5(1)
Cu(1)	16(1)	19(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
N(1)	6(1)	11(1)	7(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
N(2)	6(1)	13(1)	8(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
N(3)	6(1)	10(1)	11(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
O(1)	6(1)	15(1)	10(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
O(2)	11(1)	13(1)	10(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
O(3)	24(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
O(4)	13(1)	23(1)	12(1)	-3(1)	3(1)	-6(1)
O(5)	9(1)	15(1)	10(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
O(6)	22(1)	10(1)	14(1)	2(1)	-2(1)	1(1)
OW	9(1)	13(1)	10(1)	2(1)	0(1)	3(1)

Table S8. Bond distances (\AA) and angles ($^\circ$) for compound 2.

Distances			
O1a-C7a	1.24(3)	C18a-C17a	1.39(3)
O3a-C6a	1.26(3)	C16a-C17a	1.39(3)
O2a-C7a	1.26(3)	C16a-C15a	1.39(3)
O4a-C6a	1.25(3)	O5a-C13a	1.11(3)
N1a-C1a	1.38(2)	O6a-C13a	1.48(4)
N1a-C5a	1.39(2)	C5a-H1c5a	0.9599
C1a-C7a	1.51(2)	C2a-H1c2a	0.9596
C1a-C2a	1.39(2)	C3a-H1c3a	0.9603
C5a-C4a	1.39(2)	C8a-H1c8a	0.958
C2a-C3a	1.39(2)	C11a-H1c11a	0.9608
C4a-C3a	1.38(2)	C10a-H1c10a	0.9618

C4a-C6a	1.32(2)	C9a-H1c9a	0.9573
N2a-C8a	1.39(3)	C18a-H1c18a	0.9614
N2a-C12a	1.39(2)	C16a-H1c16a	0.9622
C8a-C9a	1.40(3)	C17a-H1c17a	0.9601
C11a-C10a	1.40(2)	C15a-H1c15a	0.9593
C11a-C12a	1.39(2)	O5a-H1o5	0.84(3)
C10a-C9a	1.39(3)	O6a-H1o6	0.84(3)
C12a-C13a	1.56(2)	Cu(1)-N(1a)	2.03 (2)
N3a-C14a	1.39(2)	Cu(1)-N(2a)	2.00 (2)
N3a-C18a	1.39(2)	Cu(1)-N(3a)	1.92 (2)
C14a-C15a	1.39(2)	Cu(1)-O(2a)	1.96 (2)
C14a-C13a	1.51(2)		
Angles			
Cu1-O2a-C7a	113.6(15)	C10a-C11a-C12a	119.8(16)
Cu1-N1a-C1a	109.5(10)	C11a-C10a-C9a	120.1(17)
Cu1-N1a-C5a	130.0(11)	N2a-C12a-C11a	120.2(15)
C1a-N1a-C5a	120.0(13)	N2a-C12a-C13a	117.1(14)
N1a-C1a-C7a	113.3(11)	C11a-C12a-C13a	122.7(12)
N1a-C1a-C2a	120.1(12)	C8a-C9a-C10a	119.8(18)
C7a-C1a-C2a	126.6(11)	Cu1-N3a-C14a	116.0(12)
O1a-C7a-O2a	132.2(18)	Cu1-N3a-C18a	123.9(13)
O1a-C7a-C1a	109.4(14)	C14a-N3a-C18a	120.0(15)
O2a-C7a-C1a	117.0(14)	N3a-C14a-C15a	120.1(14)
N1a-C5a-C4a	119.9(13)	N3a-C14a-C13a	117.1(12)
C1a-C2a-C3a	119.9(14)	C15a-C14a-C13a	122.7(13)
C5a-C4a-C3a	120.1(12)	N3a-C18a-C17a	120.1(16)
C5a-C4a-C6a	123.3(11)	C17a-C16a-C15a	120.2(17)
C3a-C4a-C6a	116.6(12)	C18a-C17a-C16a	119.7(14)
C2a-C3a-C4a	120.0(15)	C14a-C15a-C16a	119.9(15)
O3a-C6a-O4a	138.2(18)	C12a-C13a-C14a	107.1(10)
O3a-C6a-C4a	104.9(15)	C12a-C13a-O5a	109.5(16)
O4a-C6a-C4a	116.6(14)	C12a-C13a-O6a	108.6(14)
Cu1-N2a-C8a	125.7(14)	C14a-C13a-O5a	108.7(15)
Cu1-N2a-C12a	113.7(13)	C14a-C13a-O6a	109.9(16)
C8a-N2a-C12a	120.1(18)	O5a-C13a-O6a	112.8(18)
N2a-C8a-C9a	120.0(17)		

Table S9. Calculated energies for compound **1_{SP}** and **2**.

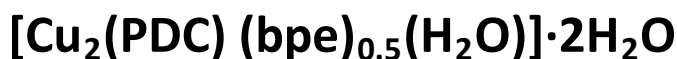
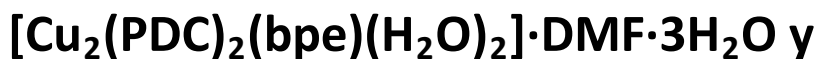
Compound	Energy (Hartree)
1_{sp}	-41290.5014599
2	-41295.9223092

The quantum-mechanical DFT calculations (Gaussian 03 program) have been performed using Becke's three parameter hybrid functional with the correlation functional of Lee, Yang and Parr (B3LYP) and a split-valence basis set of 6-31G.



CAPÍTULO II

Compuestos



“Cu^{II}-PDC-bpe frameworks (PDC= 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe= 1,2-di(4-pyridyl) ethylene): mapping of herringbone-type structures”

CrystEngComm. 2014, 16, 8726-8735.



Resumen

Las redes sólidas de coordinación (SCF) son un tipo de materiales cristalinos basados en la conexión de iones metálicos a través de ligandos orgánicos. En este sentido, la combinación de aniones policarboxilatos y ligandos dipiridínicos es una estrategia efectiva para obtener estructuras extendidas. En este contexto, el trabajo se ha centrado en dos nuevos SCF basados en la combinación del ion metálico Cu^{II} y los ligandos PDC (piridin-2,5-dicarboxilato) y bpe (1,2-bipiridineteno): $\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ (**1**), y $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), donde el DMF es dimetilformamida. Ambos compuestos se han sintetizado mediante evaporación lenta, y sus estructuras cristalinas se han determinado mediante difracción de rayos-X. Además, estos compuestos se han caracterizado mediante espectroscopia IR, análisis térmico TG, EPR y medidas de susceptibilidad magnética. El análisis cristalográfico indica que los compuestos **1** y **2** pueden describirse como capas de tipo herringbone, formadas por cadenas helicoidales de Cu-PDC-Cu, conectadas a través del ligando bpe. Las moléculas de disolvente se encuentran cristalizadas en las posiciones interlaminares, proporcionando las conexiones intercapa a través de enlaces de hidrógeno. Las diferencias entre ambos compuestos radican en estas moléculas de disolvente, siendo indicativo de la flexibilidad de este tipo de SCFs. Por otro lado, debido a la gran variedad de estructuras encontradas en la literatura descritas como herringbone, se ha procedido a realizar un estudio cristalográfico de este tipo de estructuras. Para llevar a cabo este estudio se ha tenido en cuenta tanto la estequiometría como los parámetros estructurales, diferenciando dos tipos de estructuras herringbone dependiendo del número de conexiones de los centros metálicos (triconectados (3-c) y tetreconectados (4-c)).

Abstract

*Solid coordination frameworks (SCF) are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. In this sense, combination of polycarboxylate anions and dipyridyl ligands is an effective strategy to produce extended structures. In this context, this work is focused on two novel Cu^{II}-based SCFs exhibiting PDC (2,5-pyridinedicarboxylate) and bpe (1,2-di(4-pyridyl)ethylene): Cu₂[(PDC)₂(bpe)(H₂O)₂] \cdot 3H₂O \cdot DMF (**1**), and Cu[(PDC)(bpe)_{0.5}(H₂O)] \cdot 2H₂O (**2**), where DMF is dimethylformamide. Both compounds were synthesized by slow evaporation, and their crystal structures were determined by X-ray diffraction. Further structural, thermal and magnetic characterization was carried out by means of IR, TG/DTG, DTA analysis, EPR, and measurements of the magnetic susceptibility. The crystallographic analysis revealed that compounds **1** and **2** can be described as herringbone-type layers formed by helicoidal Cu-PDC-Cu chains connected through bpe ligands. Solvent molecules are crystallized between the layers, providing the inter-layer connections through hydrogen bonds. Differences between both compounds are attributable to those solvent molecules, being indicative of the flexibility of this type of SCFs. On the other hand, due to the variety of structures found in literature that have been described as “herringbone arrays”, this work also presents a crystallochemical study based on them. The study considers stoichiometry and structural parameters leading to the identification of two types of herringbone arrays depending on the number of connections for the metal nodes (i.e. 3-and 4-connected).*

II. 1. Introduction

Solid coordination frameworks (SCF), also known as metal–organic frameworks (MOFs), have evolved over the last decade thanks to the variety of molecular complexes that can be formed using a broad range of organic ligands and metal ions.^{1–4} Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened up a wide range of applications⁵ in fields such as gas storage,^{6–8} gas separation,^{9,10} heterogeneous catalysis,^{11–14} drug delivery,^{15–17} chemical sensing,^{18–20} nonlinear optics^{21,22} and biomedical imaging.²³

One of the interesting points about these materials is the flexibility of the crystalline structures to allow the exchange of different solvents in host–guest

¹ Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, **2013**, *341*, 974.

² O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 675–702.

³ Li, M.; Li, D.; M. O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 1343–1370.

⁴ Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 734–777.

⁵ Wang, C.; Liu, D.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 13222–13234.

⁶ Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 5271–5274.

⁷ Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M., *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 13143–13151.

⁸ Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 7761–7779.

⁹ Zhang, Z.; Zhao, Y.; Gong, Q.; Li, Z.; Li, J., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 653–661.

¹⁰ Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., *Nature*, **2013**, *495*, 80–84.

¹¹ Liu, B.; Jie, S.; Li, B., *Prog. Chem.*, **2013**, *25*, 36–45.

¹² Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabres i Xamena, F. X., *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 361–378.

¹³ Mondloch, J. E.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., *RSC Catal. Ser.*, **2013**, *12*, 289–309.

¹⁴ Moon, H. R.; Lim, D. W.; Suh, M. P., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1807–1824.

¹⁵ Zhuang, J.; Kuo, C.-H.; Chou, L.-Y.; Liu, D.Y.; Weerapana, E.; Tsung, C.-K., *ACS Nano*, **2014**, *8*, 2812–2819.

¹⁶ Bernini, M. C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M. A.; Ramirez-Pastor, J.; Snurr, R. Q., *J. Mater. Chem. B*, **2014**, *2*, 766–774.

¹⁷ Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., *Nat. Mater.*, **2010**, *9*, 172–178.

¹⁸ Hu, Z.; Benjamin, J. D.; Li, J., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5815–5840.

¹⁹ Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105–1125.

²⁰ Lu, G.; Hupp, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 7832–7833.

²¹ J. C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Goetzendoerfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick and K. Mueller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 6896–6902

²² Sun, C.-Y.; Wang, X.-L.; Zhang, X.; Qin, C.; Li, P.; Su, Z.-M.; Zhu, D.-X.; Shan, G.-G.; Shao, K.-Z.; Wu, H.; Li, J., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2717.

²³ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1232–1268.

chemistry.²⁴ The structural versatility of these molecular scaffolds is based on the large number of available ligands to create infinite topologies, with polycarboxylate spacers being some of the most used ligands. Among them, 2,5-pyridinedicarboxylate (PDC) is mentionable as it is a non-centrosymmetric ligand, exhibiting five potential donor atoms. In fact, this ligand has been observed to produce up to twenty-three coordination modes, and we first reported four of them as part of our research on the PDC ligand.²⁵⁻²⁸ In this sense, we have been focusing our work on combinations of PDC with dipyriddy ligands. Thus, the work presented herein is devoted to the PDC-bpe combination (bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene). As shown in Scheme 1, where the Lewis structure for both ligands has been drawn, bpe can be found as two geometric isomers, anti and gauche, with the anti isomer being the most habitual. The PDC-bpe combination has been poorly explored in the literature, as concluded from the fact that just two isostructural compounds (with CoII and ZnII) have been reported so far exhibiting this combination.²⁹ Thus, this work reports two novel CuI-based compounds with PDC and bpe: $\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ (**1**), and $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), where DMF is dimethylformamide.

²⁴ Wack, J.; Siegel, R.; Ahnfeldt, T.; Stock, N.; Mafra, L.; Senker, J., *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 19991–20001.

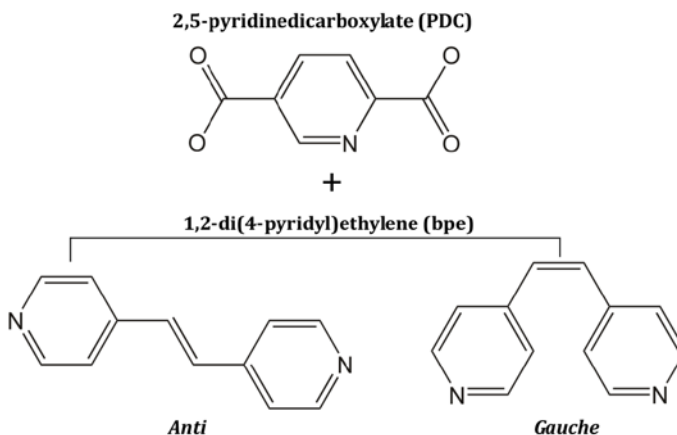
²⁵ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5134–5143.

²⁶ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 6831–6838.

²⁷ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 1784–1789.

²⁸ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *PCT Int. Appl.*, WO 2013057350 A1 20130425, **2013**.

²⁹ Li, Z. G.; Wang, G.-H.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H.; Xu, J.-W.; Batten, S. R., *CrystEngComm*, **2008**, *10*, 983–985.



Scheme 1. Lewis structure for PDC and bpe ligands.

Both compounds were synthesized by slow evaporation, and their crystal structures were determined by X-ray diffraction. Further structural, thermal and magnetic characterization was carried out by means of IR, TG/DTG, DTA analysis, EPR, and measurements of the magnetic susceptibility. The crystallographic analysis revealed that compounds **1** and **2** can be described as herringbone-type layers. The term “herringbone” is used in the literature to describe a variety of 2D arrays with four-connected nodes (4-c)³⁰⁻³³ and three-connected nodes (3-c).³⁴⁻⁴² Scheme 2

³⁰ Wen, L.-L.; Dang, D.-B.; Duan, C.-Y.; Li, Y.-Z.; Tian, Z.-F.; Meng, Q.-J., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 7161–7170.

³¹ Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N. R.; Crew, M.; Hanton, L. R.; Hubberstey, P.; Parsons, S.; Schroder, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2813–2817.

³² He, Z.; Wang, Z.-M.; Yan, C.-H., *CrystEngComm*, **2005**, *7*, 143–150.

³³ Zheng, W.; Liu, X.; Guo, J.; Wu, L.; Liao, D., *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, *357*, 1571–1578.

³⁴ Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 74–76.

³⁵ Rogers, C. M.; Murray, N. H.; Supkowski, R. M.; La Duca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *407*, 167–174.

³⁶ Shyu, E.; Braverman, M. A.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 2283–2292.

³⁷ Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8353–8365.

³⁸ Wen, D.-C.; Liu, S.-X.; Ribas, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 661–665.

³⁹ Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Schroder, M., *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 573–575.

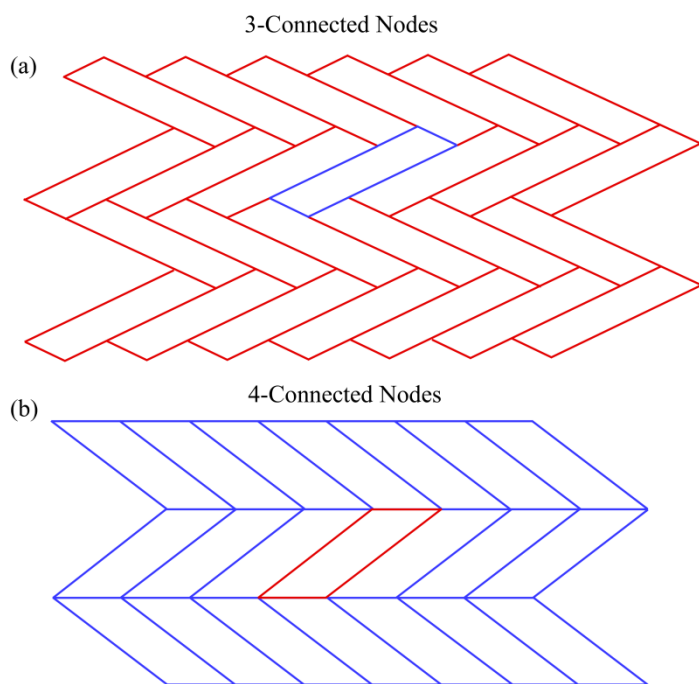
⁴⁰ Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 399–403.

⁴¹ Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288–1299.

⁴² Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schroder, M.; J. Chem. Soc., *Dalton Trans.*, **2000**, 3261–3268.

shows that both arrays consist of the 2D packing of four-vertex polygons that exhibit nodes with three (3-c) and four connections (4-c), respectively.

As far as we are concerned, no distinction between these two possibilities has been made so far when describing 2D arrays as herringbone layers. Therefore, this work also presents a crystallochemical study stating the differences. Additionally, as compounds **1** and **2** can be described as 3-c herringbone arrays, the study has been extended to other possible 3-c planar arrays.



Scheme 2. 2D herringbone arrays based on four-vertex polygons. Nodes can be (a) three-connected or (b) four-connected (4-c).

The conclusions lead to the identification of the structural features defining the 3-c herringbone arrays. Finally, several 3-c herringbone arrays found in the literature have been mapped (including compounds **1** and **2**). This mapping reveals the most favored structural features for this type of compound.

II. 2. Experimental Section

II. 2. 1. General

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC), 1,2-di(4-pyridyl)ethene (bpe), copper(II) nitrate hexahydrate 99%, triethylamine (Et₃N), and the solvent N,N-dimethylformamide (DMF) 99.8% were purchased from Sigma-Aldrich Co. Nitric acid 65% (HNO₃) was purchased from Panreac.

II. 2. 2. Synthesis of compound 1

H₂PDC (40.4 mg, 0.25 mmol), bpe (46.3 mg, 0.25 mmol) and Cu(NO₃)₂·6H₂O (93.3 mg, 0.5 mmol) were dissolved in a solvent mixture of DMF–H₂O (10/10 mL) by stirring for 1 h at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using Et₃N and HNO₃ (0.5 M). The resulting solution was sealed in a Teflon-lined autoclave for microwaves (XP1500), heating at 140 °C for 45 min in order to improve the solubility of the reagents. Then, the solution was filtered and poured into a glass crystallizing dish. After twelve hours, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, and a crystal was collected for X-ray diffraction. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform–chloroform, and was found to be 1.68(5) g cm⁻³ (found: C, 42.5(2); H, 3.59(2); N, 8.64(3). Calc. for C₂₉H₃₃Cu₂N₅O₁₄: C, 43.57; H, 3.75; N, 8.75. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3415 (OH), 1656 and 1608 (aroC–C), 1286 (C–N), 1561 (asCOO), 1428, 1387 and 1352 (sCOO), 833, 770 and 692 (C–H) and 550–534 (Cu–N) (Figure S1, ESI†)).

II. 2. 3. Synthesis of compound 2

H₂PDC (122.1 mg, 0.75 mmol), bpe (176.4 mg, 1 mmol) and Cu(NO₃)₂·6H₂O (187 mg, 1 mmol) were dissolved in a solvent mixture of H₂O–MeOH (20/10 mL) by

stirring for 30 min at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using HNO₃ (0.5 M). The resulting solution was sealed in a Teflon-lined autoclave and heated at 120 °C for 72 h. The solution was slowly cooled to RT and filtered, pouring into a glass crystallized dish. After one day, light-green prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol allowing the collection of one single-crystal for X-ray diffraction. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform–chloroform, and was found to be 1.61(5) g·cm⁻³ (found: C, 41.87(2); H, 3.65(2); N, 7.50(3). Calc. for C₁₃H₁₀CuN₂O₇: C, 42.57; H, 3.54; N, 7.63. IR: ν_{max}/cm⁻¹ 3410 (OH), 1656 and 1617 (aroC–C), 1281 (C–N), 1569–1560 (asCOO), 1428, 1390 and 1348 (sCOO), 834, 765 and 687 (C–H) and 551–534 (Cu–N) (Figure S2, ESI[†])).

II. 2. 4. Single-crystal X-ray diffraction

Prismatic single-crystals of compounds **1** and **2** with dimensions given in Table 1 were selected under a polarizing microscope and mounted on MicroMounts. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Cu-K α radiation (1.54184 Å) for compounds **1** and **2**. Details of crystal data and some features of the structure refinements are reported in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Tables S1 and S2 (ESI[†]). Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals. The Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals.⁴³ The structures were solved by direct methods using the SIR92 (ref.⁴⁴) program, with the monoclinic *Pn* space group for compound **1**, and the *P21/n* space group for compound **2**, which allowed us to obtain the positions of the copper atoms, as well as the oxygen

⁴³ Yinghua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, *20*, 258–259.

⁴⁴ Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343–350.

and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both the PDC and bpe ligands of compounds **1** and **2**. The refinement of the crystal structures was performed by full-matrix least-squares based on F^2 , using the SHELXL-97 (ref.⁴⁵) program, obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms (Figure S3 and S4, ESI[†]). The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically and allowed to ride on their parent carbon atoms (C–H 0.93 Å), and were refined with common isotropic displacements. The positions of the hydrogen atoms bonded to the coordinating water molecules of compounds **1** and **2**, as well as the hydrogen atoms bonded to the crystallization water molecules of compound **1**, were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O–H distance to 0.82 Å and the H–O–H angle to 112°, respectively. All the crystallization water molecules for compound **2** were disordered in two groups. The hydrogen atoms of these water molecules were not considered due to the lack of density in the residual density map. One important point is that the DMF molecules break the $P21/n$ symmetry for compound **1**, resulting in the impossibility of locating the molecules of water and DMF in the cavities during refinement. Table S3[†] shows the crystallographic data corresponding to this structural resolution. This resolution permits the localization of the atoms corresponding to the layers. However, crystallization molecules of DMF and water cannot be localized. Therefore, the structure was solved in the Pn space group.

⁴⁵ Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112–122.

Table 1. Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **2**. (single crystal X-ray diffraction).

Compound	1	2
Formula	C ₂₉ H ₃₃ N ₅ O ₁₄ Cu ₂	C ₁₃ H ₁₀ N ₂ O ₇ Cu
FW, g·mol⁻¹	802.68	369.77
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
S. G., (no.)	<i>Pn</i> , (7)	<i>P2₁/n</i> , (15)
<i>a</i>, Å	11.4682(2)	11.3256(3)
<i>b</i>, Å	8.8977(1)	8.9352(2)
<i>c</i>, Å	15.6872(2)	15.1672(4)
β, °	94.074(1)	93.037(3)
<i>V</i>, Å³	1596.69(1)	1532.71(3)
<i>Z</i>, F(000)	2, 824	4, 748
ρ_{obs}, ρ_{cal}, g·cm⁻³	1.68(5), 1.67	1.61(5), 1.60
μ, mm⁻¹	2.341	2.380
Crystal size, mm	0.096 x 0.064 x 0.035	0.108 x 0.072 x 0.03
Radiation, λ, Å	1.54184	1.54184
Temperature, K	100(2)	100(10)
Reflections collected, unique	11540, 4648 ($R_{int}=0.027$)	11849, 3051 ($R_{int}=0.029$)
Limiting indices	-14<= <i>h</i> <=12 -10<= <i>k</i> <=11 -17<= <i>l</i> <=19	-14<= <i>h</i> <=14 -6<= <i>k</i> <=10 -18<= <i>l</i> <=18
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]^a	$R_1 = 0.029$, $wR_2 = 0.076$	$R_1 = 0.048$, $wR_2 = 0.137$
<i>R</i> indices (all data)^a	$R_1 = 0.031$, $wR_2 = 0.078$	$R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.144$
Goodness of fit on <i>F</i>²	1.041	1.014
Parameters / restraints	519/ 14	232/3
L. diff. Peak and hole (e Å⁻³)	0.776, -0.355	0.911, -0.534

II. 2. 5. Physicochemical characterization techniques

The thermogravimetric analysis (TGA) was performed under air on a SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instrument. The IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the 400–4000 cm⁻¹ range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental analyzer.

Variable temperature (5–300 K) magnetic susceptibility measurements on polycrystalline samples were carried out with a Quantum Design MPMS-7 SQUID magnetometer under a magnetic field of 0.1 T. The experimental susceptibilities were

corrected for the diamagnetism of the constituent atoms by using Pascal's tables. X-band EPR measurements were carried out on a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer with a maximum available microwave power of 200 mW and equipped with a super-high-Q resonator ER-4123-SHQ and standard Oxford low temperature devices. For Q-band studies, EPR spectra were recorded on a Bruker EMX system equipped with an ER-510-QT. The magnetic field was calibrated by a NMR probe and the frequency inside the cavity was determined with a Hewlett-Packard 5352B microwave frequency counter. Computer simulation: WINEPR-Simfonia, version 1.5, Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

II. 3. Results and Discussion

II. 3. 1. Crystal structures

The crystal structures for compounds $\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ (**1**) and $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) are quite similar, so they will be described together. In fact, both compounds consist of 2D arrays of the so-called herringbone type. These layers are interconnected via hydrogen bonds through the crystallization molecules (1 DMF and 3 water molecules per 2 Cu^{II} ions in compound **1**, and 4 water molecules per 2 Cu^{II} ions in compound **2**), giving rise to a 3D supramolecular framework (Figure 1), with channels along the [010] direction (Tables S4 and S5, ESI[†]). The 2D arrays are formed by zig-zag chains of Cu–PDC–Cu. This is reflected in the helical axis for compound **2** (space group $P21/n$) but, as explained above, the presence of DMF in compound **1** leads to a lower symmetry of the framework (space group Pn). These chains are interconnected through the bpe ligands, producing the herringbone pattern (Figure 2). The torsion angles of the bpe ligand for compounds **1** and **2** are 7.15° and 1.47° , respectively. Therefore, bpe exists in these compounds as the anti geometric isomer.

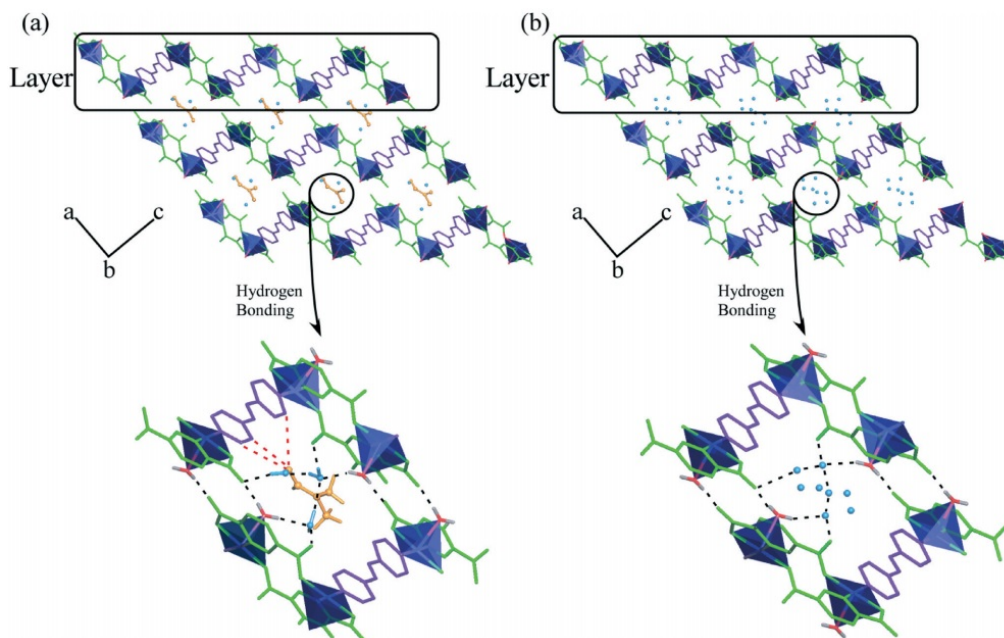


Figure 1 3D supramolecular frameworks for compounds **1** (a) and **2** (b). The PDC and bpe ligands are colored in green and purple, respectively. (Bottom left) Zoomed image of the crystallization molecules of DMF (orange) and water (blue) for compound **1**, connected to the layers through hydrogen bonds (red and black) and water (blue), and (bottom right) zoomed image of the disordered crystallization molecules of water (blue) for compound **2** (all hydrogen atoms are omitted for clarity).

The asymmetric unit for compound **1** is formed by two crystallographically independent Cu atoms (Cu1 and Cu2). This way, the Cu1 \cdots Cu2 and Cu2 \cdots Cu1ⁱ ($i = x, -1 + y, z$) distances in the chain for compound **1** are 7.271(2) Å and 7.235(2) Å, respectively. The Cu1–Cu2–Cu1ⁱ and Cu2ⁱⁱ–Cu1–Cu2 ($ii = x, 1 + y, z$) angles are the same, being 75.67°(1) in both cases. In the case of compound **2**, the Cu1 \cdots Cu1ⁱ ($i = 1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$) distance is 7.210(5) Å, and the Cu1ⁱⁱ–Cu1–Cu1ⁱ ($ii = 1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$) angle is 76.58°(5).

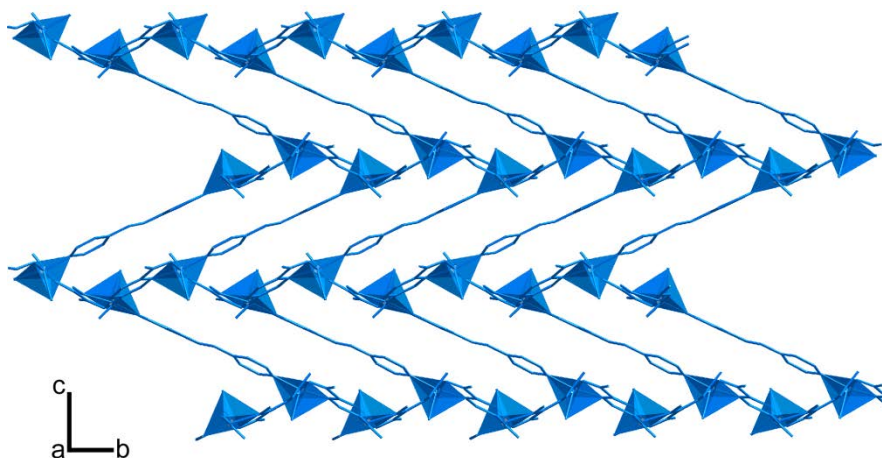


Figure 2 2D herringbone layer observed for compound **1**.

For compound **1**, as well as for compound **2**, the Cu atoms have a square pyramidal coordination environment, being coordinated to two oxygen atoms and a nitrogen atom (from two different PDC ligands), to a nitrogen atom belonging to a bpe ligand in the equatorial plane, and to a water molecule in the apical position. In both cases, the Cu–O distances lie within the range 1.934(2)–2.220(1) Å, and the Cu–N distances exhibit values between 2.010(3)–2.033(1) Å, as reported for other complexes containing Cu^{II} (Tables S1 and S2, ESI[†]). The most significant bond distances and angles are reported in Tables S6 and S7 (ESI[†]), respectively. In summary, the difference between the two compounds lies in the solvent molecules connecting the layers, which is indicative of the flexibility of this type of compound. As noted previously, there are channels along the [010] direction, and their diameter has been evaluated by means of the Voronoi–Dirichlet polyhedra, which were constructed through the Dirichlet program included in TOPOS46 (Figure S5, ESI[†]). As observed, both compounds show a straight channel path. The diameters (*D*) are quite similar: *D*_{max} = 2.888 Å (for **1**) and 2.818 Å (for **2**), and *D*_{min} = 2.588 Å (for **1**) and

2.512 Å (for **2**). In fact, compound **1** exhibits the largest cavities, corresponding to the fact that DMF molecules are larger. As observed, the interlayer distance is consistent with the higher size of DMF (Figure S6, ESI⁺). Topological features for compounds **1** and **2** were analyzed by means of the TOPOS⁴⁶ software, revealing a hcb Shubnikov hexagonal plane net (point symbol = 63 and vertex symbol = [6.6.6]), corresponding to the topology shown in Scheme 2a. Further discussion on topology is given in the section devoted to the mapping of 3-c herringbone-arrays.

II. 3. 2. Distortion of coordination spheres for metal centres

Distortion of coordination polyhedra was evaluated according to the Avnir^{47,48} method, based on the continuous symmetry measures (CSM), using the SHAPE⁴⁹ program, and the results can be seen in Table 2. The projection of the as-calculated values on the distortion diagram can be seen in Figure S7 (ESI⁺). As observed for the three analyzed Cu^{II} ions, distortion occurs via a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid⁵⁰ (SPY) with a soft contribution of a vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, for Cu1 and Cu2 in compound **1**, the axial distances (Cu1–O5 = 2.259(3) Å and Cu2–O6 = 2.216(3) Å) are longer than the equatorial ones (ranging from 1.947(3) Å to 2.030(3) Å). Similarly, for compound **2**, the axial distance Cu1–O1W is 2.245(3) Å and the equatorial distance ranges from 1.943(2) Å to 2.027(3) Å.

⁴⁶ Blatov, V. A., *IUCr CommpComm Newsl*, **2006**, vol. 7, pp. 4–38, <http://www.topos.ssu.samara.ru>.

⁴⁷ Zbrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7843–7851.

⁴⁸ Pinsky, M.; Avnir, D., *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5575–5582.

⁴⁹ Llunel, D. C. M.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; X Yanutir, M., *SHAPE v1.1a*, **2003**.

⁵⁰ Álvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1693–1708.

Table 2. Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry Square pyramid (SPY), calculated using SHAPE software.

Compound	Pentacoordinate	S(TBPY)	S(SPY)
1	Cu(1)	5.49	1.19
	Cu(2)	5.37	1.13
2	Cu(1)	5.70	1.13

II. 3. 3. Thermogravimetry

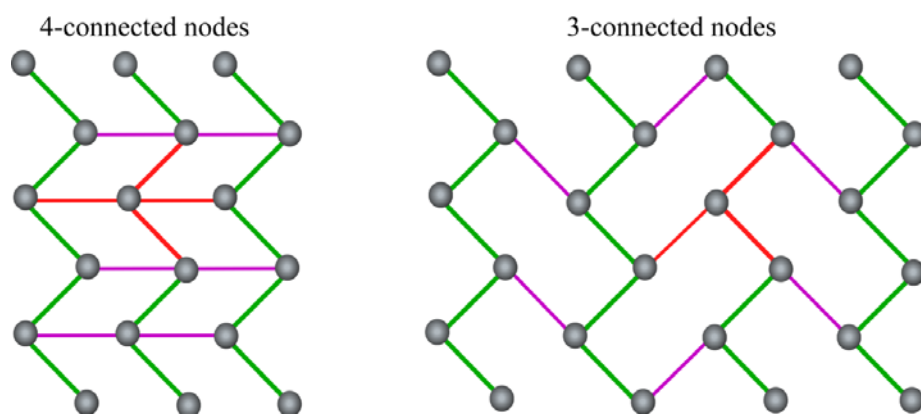
In order to study the thermal stability of compounds **1** and **2**, thermogravimetric (TG) analysis was performed. Compound **1** shows two stages of mass loss (Figure S8, ESI[†]). The first of them, starting at RT and finishing at about 165 °C, has been assigned to the removal of the crystallization and coordination molecules of water and DMF (20.3% calc. and 22.2% exp.). The second one (63.83% calc. and 62.74% exp.) is an abrupt mass loss, and corresponds to the removal of both organic ligands occurring between 255 °C and 345 °C. The residue has been identified by X-ray powder diffraction as CuO.⁵¹ The TG analysis of compound **2** shows a mass loss of 15.4% from RT to 86 °C (Figure S9, ESI[†]), attributed to the crystallization and coordination molecules of water (14.44% calc.). The curve shows a plateau up to 280 °C, when the calcination of the organic molecules takes place with a mass loss of 64.24% (68.54% calc.). The calcination product was also CuO.⁵¹

II. 3. 4. Mapping of 3-c herringbone-arrays

As noted previously (Scheme 2), herringbone arrays are produced by the 2D packing of four-vertex polygons that can be three- (3-c) and four-connected (4-c). If those topologies are translated to an ideal array consisting of metal nodes and two organic ligands (A and B), the result is that four-vertex polygons are produced by four-metal nodes in a 4-c herringbone array but by six-metal nodes for a 3-c array (Scheme

⁵¹ Powder Diffraction File - Inorganic and Organic, ICDD, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268, 2001.

3). Both types of layer differ in stoichiometry, being $M_1A_1B_1$ for 4-c planes, and M_2A_2B for 3-c ones. As observed in Scheme 3, both types of arrays have in common the zig-zag chain (green), which is extended by metal nodes sharing A ligands. The connections between these chains through B ligands (purple) is the distinguishing factor between the two arrays. In summary, $M_1A_1B_1$ stoichiometry in 4-c planes produces four-vertex/four-node polygons, while M_2A_2B for 3-c ones produces four-vertex/six-node polygons. Since compounds **1** and **2** exhibit 3-c herringbone planes, the following discussion refers to 2D arrays based on 3-c nodes.



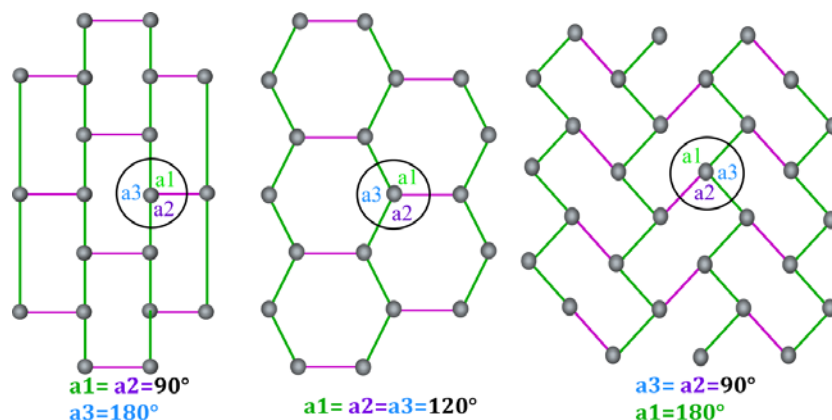
Scheme 3. (Left) 4-c and (right) 3-c herringbone 2D arrays. Green and purple lines represent A and B ligands, respectively. Lines in red mark the 4-c and 3-c nodes.

It is worth noting that in the ideal array shown in Scheme 3, all the nodes are coplanar. Additionally, distances between metal nodes through A (d_A , green) and B (d_B , purple) ligands are identical ($d_A = d_B$), producing a high-symmetry plane. Considering that an ideal geometry is highly symmetrical, the 3-c herringbone array shown in Scheme 3 is just one of the ideal possibilities for 3-c nodes to extend in planes so as to produce six-node polygons. In fact, as shown in Scheme 4, there are two other ideal geometries for $d_A/d_B = 1$. Therefore, there are three possibilities: the first is based on a brick-wall sheet; the second consists of regular hexagons; and the

third is a 3-c herringbone array. The “a1”, “a2” and “a3” angles defined in Scheme 4 for the nodes mark the differences between these three possibilities.

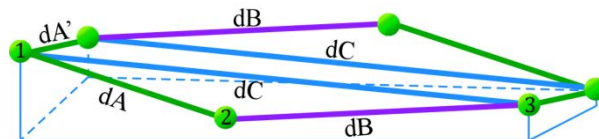
As shown in Scheme 4, the transition from hexagon-based plane to brick-wall sheet and 3-c herringbone array causes the a2 angle to change from 120° to 90° in both cases. Therefore, the a1 – a3 parameter becomes –90° for the brick-wall sheet and +90° for the 3-c herringbone array. It is also worth noting that the hexagonal array does not permit dA and dB to be different. However, the brick-wall sheet and 3-c herringbone array can be produced in cases where the distances are not equal ($dA \neq dB$).

As mentioned previously, compounds 1 and 2 exhibit 3-c herringbone planes, but their “a2”, “a1 – a3” and “dA/dB” parameters are far from those corresponding to high symmetry. In fact, Scheme 5 represents the real situation for both compounds, where the non-coplanarity of the six nodes can be observed.



Scheme 4. Possibilities for high-symmetry planes based on 3-c nodes according to angles “a₁”, “a₂”, and “a₃”. (left) Brick-wall sheet, (center) regular hexagons, and (right) herringbone array.

Thus, if we take three consecutive nodes (1, 2 and 3), the dC parameter (blue line) can be defined as the distance between nodes 1 and 3 (nodes 1 and 2 being linked through an A ligand, and nodes 2 and 3 being linked through a B ligand).



Scheme 5. Four-vertex/six-node polygons in real (non-coplanar) 3-c herringbone arrays.

It is also worth noting that in real structures, two distances through the A ligand can be defined: d_A and $d_{A'}$. In most cases, both distances are quite similar. Thus, the fourvertex polygons are formed by $d_{A'}-d_C-d_{A'}-d_C$ sides while the six-node ones are formed by $d_A-d_B-d_{A'}-d_A-d_B-d_{A'}$ sides. The situation is similar for other compounds found in the literature.⁵²⁻⁶⁰ Finally, while in an ideal 3-c herringbone array the sum of d_A and d_B distances is d_C due to the coplanarity of the six nodes ($d_A + d_B = d_C$), in real compounds the sum of d_A and d_B distances is different to d_C ($d_A + d_B \neq d_C$). Therefore, a d_{B^*} distance has also been defined ($d_{B^*} = d_C - d_A$). Table 3 collects these angles and distances for several compounds found in the literature that are described as herringbone arrays.⁵²⁻⁶⁰ The selection in Table 3 is not intended to be exhaustive, since more than 2300 compounds have been found in the TOPOS⁴⁶ database exhibiting the 3-c topology shown in Scheme 1. However, many of these topologies refer to connections between M–A–M zig-zag chains through hydrogen bonds, and this is not the case under study in this work. On the other hand, there are singular characteristics in many of the so-called herringbone-arrays that do not fit

⁵² Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 74–76.

⁵³ Rogers, C. M.; Murray, N. H.; Supkowski, R. M.; La Duca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *407*, 167–174.

⁵⁴ Shyu, E.; Braverman, M. A.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 2283–2292.

⁵⁵ Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8353–8365.

⁵⁶ Wen, D.-C.; Liu, S.-X.; Ribas, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 661–665.

⁵⁷ Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Schroder, M., *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 573–575.

⁵⁸ Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 399–403.

⁵⁹ Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288–1299.

⁶⁰ Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schroder, M.; J. *Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3261–3268.

with the description herein, such as the coordination number of the metal centers (4-c), angles M–A–M that do not lie within these herringbone arrays, and the dimensionality of the frameworks. The purpose of our selection is for it to be representative of similar arrays to the one found for compounds **1** and **2**.

Table 3 Structural parameters for selected “herringbone” arrays.

Compounds	dA(Å)	dA'(Å)	dB(Å)	dC(Å)	dB*(Å)	a1(°)	a2(°)	a3(°)	a1+a2+a3(°)
[Cu(PDC)(bpe) _{0.5} (H ₂ O)]·2H ₂ O	7.21	7.21	13.43	19.32	12.11	136.77	66.34	76.58	279.69
[Cu ₂ (PDC) ₂ (bpe)(H ₂ O) ₂]·3H ₂ O·DMF	7.27	7.23	13.44	19.42	12.15	137.19	68.07	75.67	280.93
[Zn(4,4bipyridine)(Hptc)·H ₂ O] ³⁴	5.34	5.34	11.06	15.67	10.33	143.20	76.98	84.03	304.21
[Cd(hmph)(dpa)]·H ₂ O ^{35,36}	5.62	12.06	11.88	12.58	6.97	148.27	79.77	82.07	310.11
[Zn(H ₂ MBP)(Br-IPA)] _n ·CH ₃ OH ³⁷	8.97	8.97	7.72	15.80	6.83	142.41	71.67	119.17	333.25
[Zn(H ₂ MBP)(CH ₃ -IPA)] _n ·CH ₃ OH ³⁷	9.02	9.02	7.76	15.74	6.71	139.10	74.97	121.01	335.08
[Cu ₂ (3,5(NO ₂) ₂ sal) ₂ (4'4bipy)(H ₂ O)] _n ^{38,39}	5.02	5.02	11.11	16.00	10.98	164.09	67.02	106.78	337.89
[Pr(bib) ₂ (NO ₃) ₃] ⁴⁰	14.73	14.73	15.27	29.84	15.11	168.26	70.84	102.90	342.00
[Cd ₂ (azpy) ₃ (NO ₃) ₄]·2Me ₂ CO ⁴¹	13.44	13.44	13.66	26.67	13.23	159.52	81.38	102.68	343.58
[Cd ₂ (NO ₃) ₄ (4,4'-azpy) ₃]·CH ₂ Cl ₂ ·xH ₂ O ^{39,42}	13.15	13.15	13.31	26.00	12.85	158.62	82.54	102.90	344.06
[Co ₂ (NO ₃) ₄ (4,4'-azpy) ₃]·CH ₂ Cl ₂ ·xH ₂ O ⁴²	13.30	13.30	13.36	26.25	12.94	159.78	81.06	104.46	345.30
Zn[(H ₂ MBP)(OME-IPA)] _n (H ₂ O) ³⁷	8.57	8.57	8.12	14.88	6.30	163.35	75.88	120.39	359.62

For example, one of the discarded compounds is [Zn(H₂MBP)(IPA)]·H₂O, described by S. Sengupta et al.⁶¹ as herringbone together with other Zn-H₂MBP compounds. The reason for discarding this compound in this study is that its parameters indicate that the 3-c array is close to ideal hexagonal but tending towards a brick-wall sheet as opposed to a 3-c herringbone array (a1 – a3 = –3.24°, dA/dB = 1.16, and dA/dB* = 1.17). As noted previously, the 3-c herringbone array is consistent with M₂A₂B stoichiometry. Therefore, some explanations are required for the compounds in Table 3, in order to avoid confusion. Firstly, in compound [Zn(4,4-

⁶¹ Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8353–8365.

bipyridine)(Hptc)H₂O]n,⁶² half of the Hptc ligands do not act as connectors, so the stoichiometry for the bridging ligands is in fact Zn(4,4-bipyridine)(Hptc)_{0.5}, as expected. Secondly, in compounds with Zn and H₂MBP,⁶³ there are double bridges through Br-IPA, CH₃-IPA and OME-IPA ligands, so two ligands account for a single A unit. Additionally, in compounds [M₂(NO₃)₄(4,4'-azpy)₃]·CH₂Cl₂·X(H₂O)_{39,42} (M = Cd, Co), the ligand 4,4'-azpy plays both roles (acting as A and B ligands); so there are three ligands for every two metal ions. Thirdly, in compound [Pr(bib)₂(NO₃)₃],⁶⁴ the nitrate oxoanions do not act as connectors, and the bib ligand acts as both A and B, but establishes double bridges when acting as B. Finally (and similarly), in compound [Cd₂(azpy)₃(NO₃)₄]·2Me₂CO,⁶⁵ the nitrate groups are terminal ligands, and the azpy connector plays the role of both A and B ligand (with single bridges for both). All the compounds in Table 3 exhibit a1 + a2 + a3 values distinct from the ideal value of 360°, which is consistent with the lack of coplanarity. Taking into account the relationship between a1, a2 and a3 angles (Scheme 4), the a2 parameter has been represented vs. the a1 – a3 parameter (Figure 3).

⁶² Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 74–76.

⁶³ Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8353–8365.

⁶⁴ Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 399–403.

⁶⁵ Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288–1299.

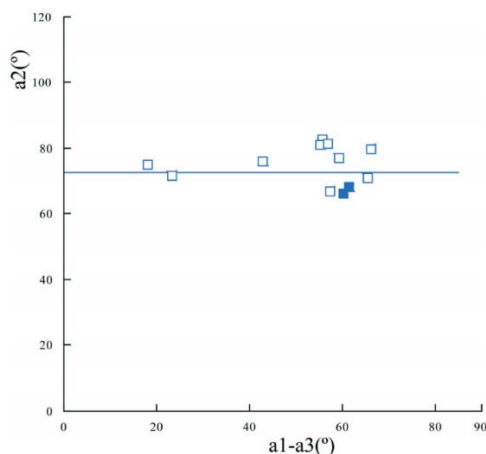


Figure 3. Representation of the a_2 parameter vs. the a_1 - a_3 parameter for the compounds in Table 3. Compounds **1** and **2** are marked by filled symbols.

Most of the compounds are located on the same zone of the graph. It is also worth noting that dispersion for the a_2 values (that is, the zig-zag angle for the M–A–M chain) is very low (the average a_2 value is $74(5)^\circ$, while values of $a_1 - a_3$ range from 18.09° to 61.52° , and the majority are located around $a_1 - a_3 = 60^\circ$). In order to have an holistic view of the question (including the effect of distances), dA/dB and dA/dB^* values have been represented vs. the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter (Figure 4).

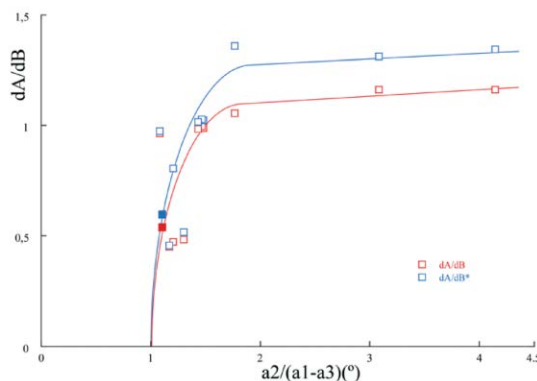


Figure 4. Representation of dA/dB and dA/dB^* values vs. the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter for compounds in Table 3. Compounds **1** and **2** are marked by filled symbols.

It can be observed that the change of dA/dB and dA/dB^* with the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter is similar. Thus, values of dA/dB decrease for decreasing values of $a_2/(a_1 - a_3)$, the slope becoming abrupt as $a_2/(a_1 - a_3)$ tends to 1 (the value for the ideal 3-c herringbone array). The general trend observed in Figure 4 should be corroborated with more structural data. Thus, our contribution is the identification of the structural parameters defining a 3-c herringbone array, and the proposal of a correlation between angles and distances in this type of structure.

II. 3. 5. Electronic paramagnetic resonance

X- and Q-band EPR measurements were carried out on powdered samples at several temperatures in the range 5–300 K. Due to the structural similarities in compounds **1** and **2**, compound **1** was selected for measurements, as it contains two crystallographically independent metal atoms. The X-band powder EPR spectrum of compound **1** shows the characteristic shape of Cu^{II} sites with axial symmetry, remaining practically unchanged from RT down to 5 K. However, for the Q-band measurement, a rhombic signal is observed (Figure 5). The spin Hamiltonian parameters were estimated by comparison of the experimental spectra with those obtained using a computer simulation program working at the second order of the perturbation theory. The parameters were optimized by the trial-and-error method and the best-fit results are represented as dashed lines in Figure 5. The principal components of the g -tensor are $g_1 = 2.261$, $g_2 = 2.103$ and $g_3 = 2.062$ ($g_{\text{iso}} = 2.142$). The absence of hyperfine structure is indicative of the magnetic exchange between non-equivalent Cu^{II} ions.

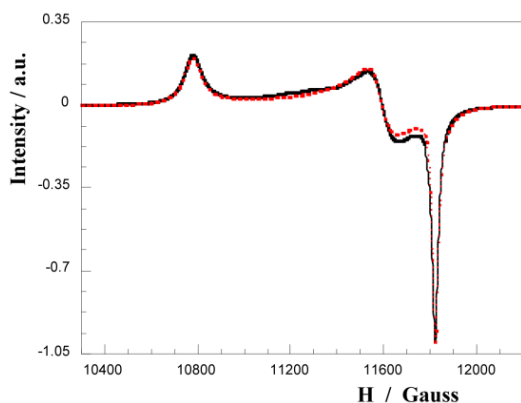


Figure 5. Q-band EPR spectrum for compound **1**.

II. 3. 6. Magnetic properties

The thermal variation of the inverse of the magnetic molar susceptibility (χ_m^{-1}) and the $\chi_m T$ product ($\mu_{\text{eff}}^2 = 8\chi_m T$) for compound **1** is shown in Figure 6.

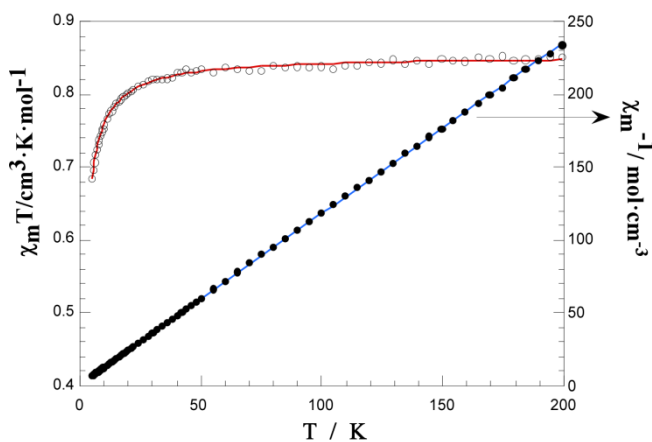


Figure 6. Temperature dependence of $\chi_m T$ of compound **1**.

The effective magnetic moment exhibits a plateau from RT to 20 K having a value of 2.6 μ_B , and decreases to a value of 2.3 μ_B at 5 K. Above 10 K, the magnetic susceptibility follows the Curie–Weiss law with $C_m = 0.85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and $\theta = -1.4 \text{ K}$. Both the negative temperature intercept and the decrease of the effective magnetic

moment at low temperature are in agreement with weak antiferromagnetic interactions in the compound (in accordance with EPR analysis). According to the structural features, the magnetic measurements on **1** have been fitted using Bonner and Fisher's expression (eqn (1)) for chains of equally spaced copper(II) ions, derived from the Heisenberg–van Vleck–Dirac Hamiltonian for isotropic magnetic 1D systems with spin $S = 1/2$ (eqn (2)).^{66, 67} The best least-square fitting was achieved for $J/k = -0.95$ K (0.66 cm⁻¹) and calculated $g = 2.13$ (experimental EPR value is 2.14).

(Eq. 1)

$$X_m = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3}$$

(Eq. 2)

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n-1} S_{Ai} \cdot S_{Ai+1}$$

Where

$$x = \frac{|2J|}{KT}$$

II. 4. Conclusions

The combination of PDC and bpe ligands to produce SCFs (also known as MOFs) has been poorly explored thus far. In this context, we have prepared two 2D compounds using these ligands, and Cu as a metal node. Both compounds exhibit similar structural features consisting of herringbone arrays and solvent molecules located between layers. These crystallization molecules provide the hydrogen bonds that stabilize the 3D framework. The fact that similar 3D arrays are produced with

⁶⁶ Khan, O.; *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Weinheim, **1993**.

⁶⁷ Booner, J. C.; Fisher, M. E., *Phys. Rev.*, **1964**, *135*, A640–A658.

different solvent molecules is indicative of the flexibility of this type of compound. The use of the term “herringbone” in the literature is widespread and can lead to confusion, so we have identified two types of herringbone array (4-c and 3-c) depending on the number of connections for each metal node. In this sense, M1A1B1 stoichiometry corresponds to 4-c arrays, while M2A2B stoichiometry corresponds to 3-c ones (M is the metal ion, and A and B are the organic ligands). We have also identified the structural parameters defining the 3-c herringbone arrays (as adopted by the compounds reported in this work), and have observed a correlation between angles and distances in this type of structure. Finally, we have studied a set of compounds referred to as herringbone networks, and have found that the M–A–M chain zig-zag angle exhibits values close to 74° in all cases.

Supplementary Information

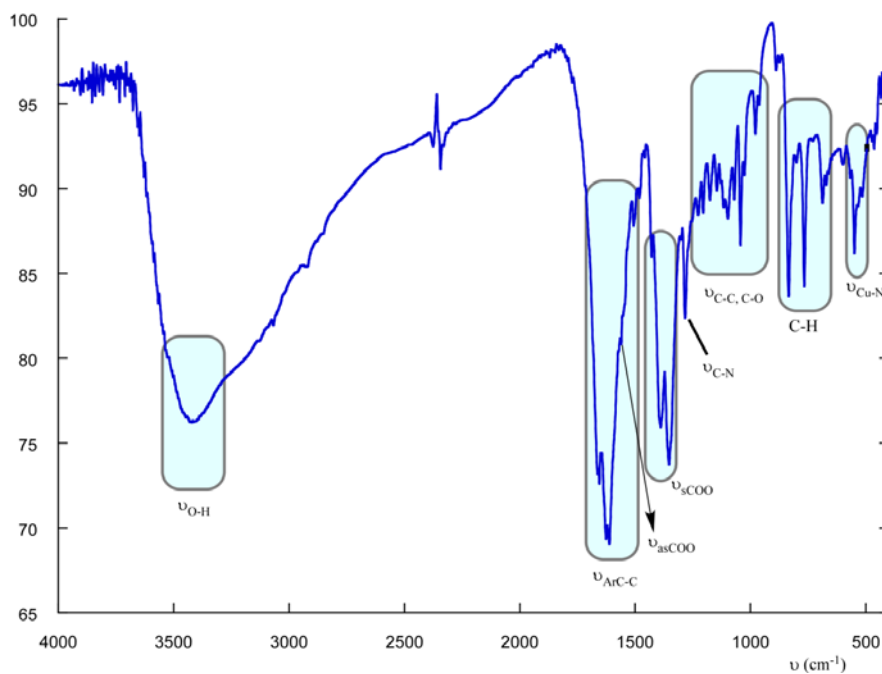


Figure S1. IR spectra for compound **1**. The following bands (cm^{-1}) are marked: 3415 (OH), 1656 and 1608 (aroC-C), 1286 (C-N), 1561 (asCOO), 1428, 1387 and 1352 (sCOO), 833, 770 and 692 (C-H) and 550-534 (Cu-N).

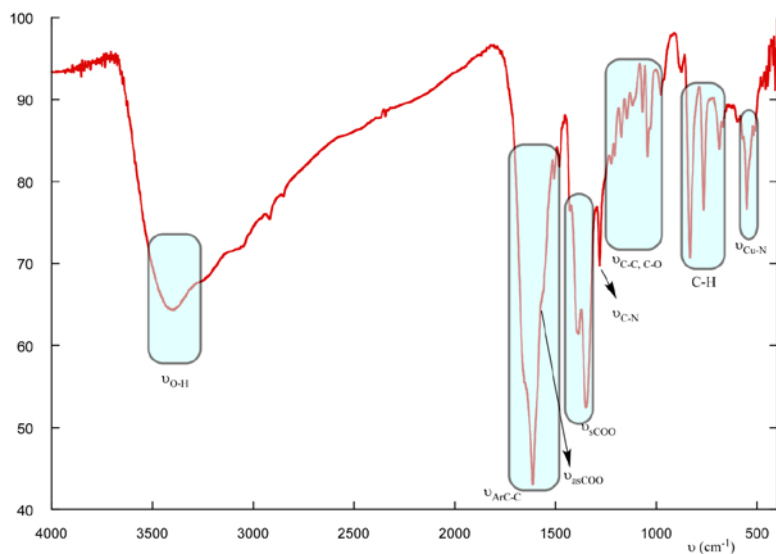


Figure S2. IR spectra for compound **2**. The following bands (cm^{-1}) are marked: 3410 (OH), 1656 and 1617 (aroC-C), 1281 (C-N), 1569-1560 (asCOO), 1428, 1390 and 1348 (sCOO), 834, 765 and 687 (C-H) and 551-534 (Cu-N).

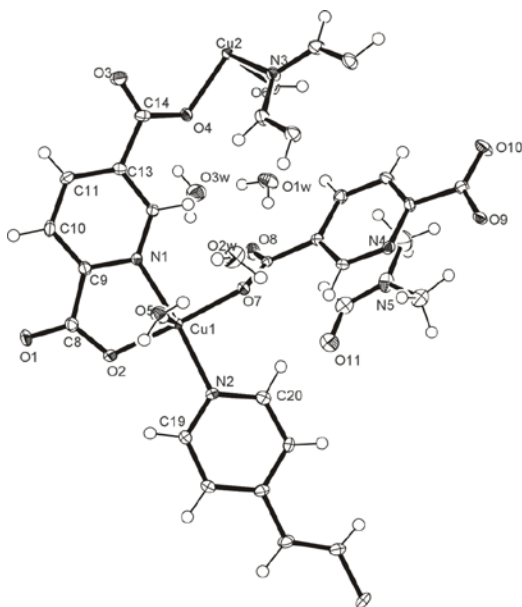


Figure S3. Thermal ellipsoid plot (50% of probability) for compound **1**.

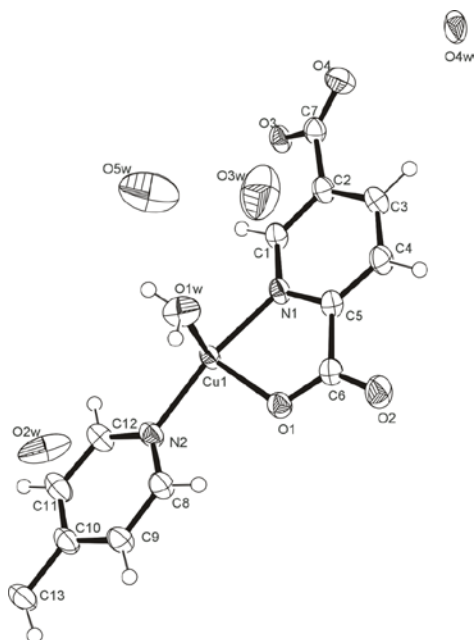


Figure S4. Thermal ellipsoid plot (50% of probability) for compound 2.

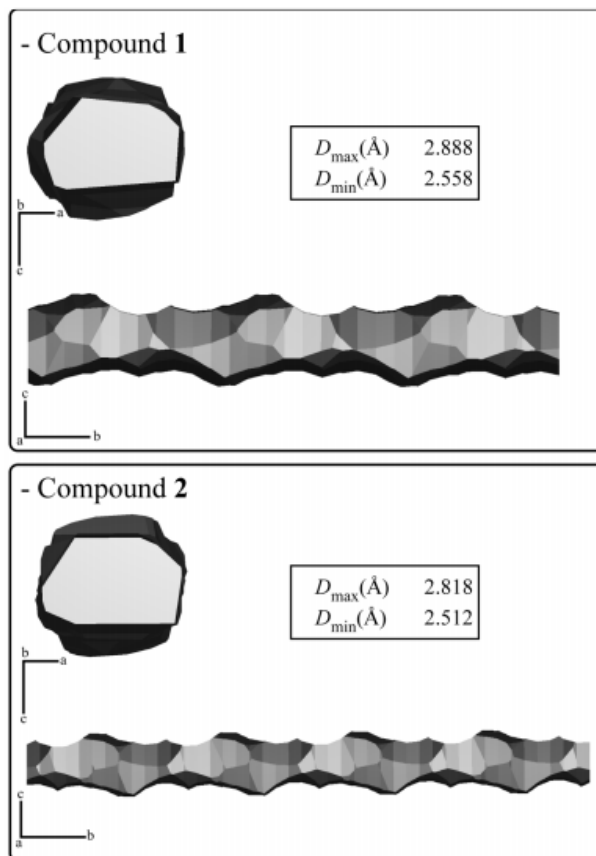


Figure S5. Voronoi-Dirichlet representations for the channels observed for compounds **1** and **2**.

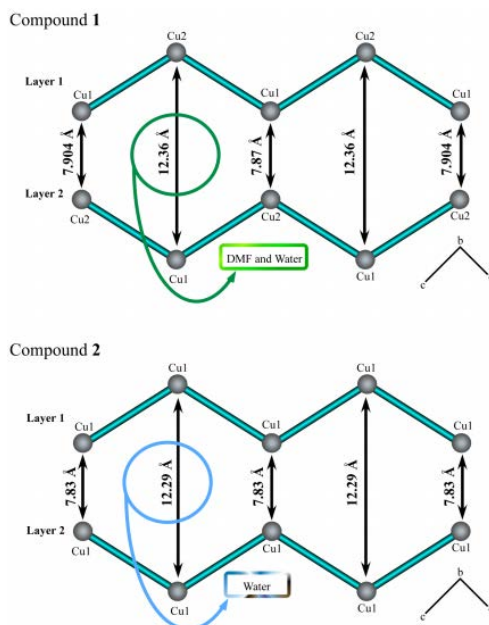


Figure S6. Interlayer distances for compounds 1 and 2.

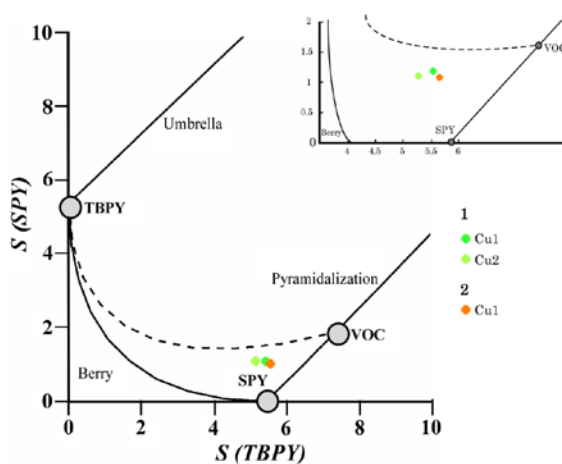


Figure S7. Distortion modes diagram of a pyramidal based squared coordination environment. In the upper right is a zoom of the distortion for compound 1 Cu1 (green) and Cu2 (green light), and for compound 2 Cu1 (orange).

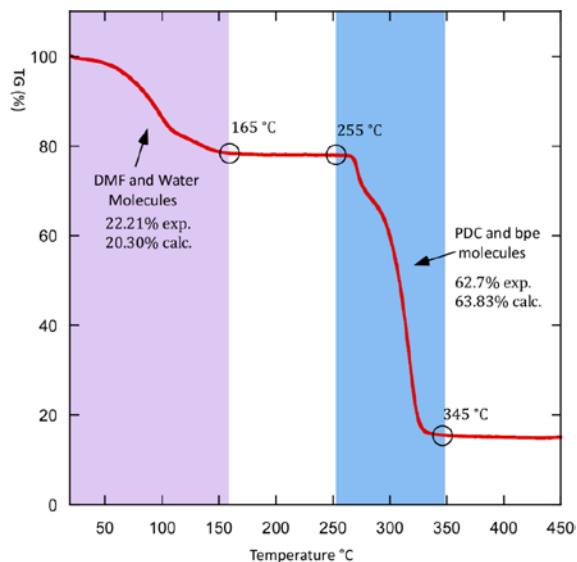


Figure S8. Thermogravimetric analysis for compound **1**. Purple and blue ranges show the weight loss intervals.

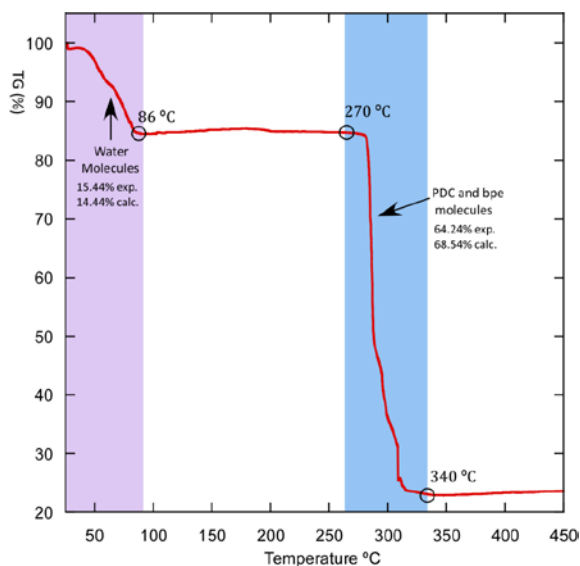


Figure S9. Thermogravimetric analysis for compound **2**. Purple and blue ranges show the weight loss intervals.

Table S1. Selected bond angles ($^{\circ}$) and distances (\AA) for compound **1** (distances in bold).

Cu1	O2	O7	O5	N1	N2
N2	91.10(12)	91.38(12)	98.92(12)	170.03(14)	2.030(3)
N1	82.29(13)	95.26(12)	88.46(12)	2.018(3)	
O5	88.91(12)	90.66(11)	2.259(3)		
O7	177.53(12)	1.947(3)			
O2	1.948(3)				

Cu2	O4	O9 ⁱⁱⁱ	O6	N4 ⁱⁱⁱ	N3
N3	92.03(12)	92.04(12)	98.71(12)	169.05(14)	2.034(3)
N4 ⁱⁱⁱ	94.16(12)	81.63(13)	89.95(12)	2.024(3)	
O6	93.33(11)	87.32(11)	2.216(3)		
O9 ⁱⁱⁱ	175.74(12)	1.970(3)			
O4	1.942(3)				

iii) x,y-1,z

Table S2. Selected bond angles ($^{\circ}$) and distances (\AA) for compound **2** (distances in bold).

Cu1	O1	O1W	O3 ⁱ	N1	N2
N2	91.28(11)	98.73(11)	91.96(11)	170.25(11)	2.027(3)
N1	81.98(10)	88.17(11)	94.64(10)	2.010(3)	
O3 ⁱ	176.48(9)	92.45(11)	1.943(2)		
O1W	88.43(11)	2.245(3)			
O1	1.960(2)				

i) -x+1/2,y-1/2,-z+3/2

Table S3. Details of the crystal data, structural resolution in $P2_1/n$ space group and refinement procedure for compound **1**.

Compounds	1
Formula	$C_{14.5}H_{16.5}N_{2.5}O_7Cu$
FW, g·mol ⁻¹	401.34
Crystal system	Monoclinic
S.G. (n°)	$P2_1/n$, (15)
<i>a</i> , Å	11.4682(2)
<i>b</i> , Å	8.8977(1)
<i>c</i> , Å	15.6872(2)
β , °	94.074(1)
<i>V</i> , Å ³	1596.69(1)
<i>Z</i> , <i>F</i> (000)	4, 852
ρ_{obs} , ρ_{cal} , g·cm ⁻³	1.68(5), 1.66
μ , mm ⁻¹	2.374
Crystal size, mm	0.096 x 0.064 x 0.035
Radiation, λ , Å	1.54184
Temperature, K	100(10)
Reflections collected, unique	11534, 3201 (R_{int} = 0.028)
Limiting indices	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$] ^a	$R1 = 0.1101$, $wR2 = 0.3149$
<i>R</i> indices (all data) ^a	$R1 = 0.1123$, $wR2 = 0.3160$
Goodness of fit on F^2	1.206
Parameters / restraints	223 / 0
L. Diff. peak and hole (e Å ⁻³)	1.149, -1.509

Table S4. Interlayer Hydrogen bonds for compound **1**.

O-H	A(O)	O-H(Å)	H...A (Å)	O...A (Å)	O-H...A (°)
O(1w)-H(34)	O(8)	0.83(4)	1.92(4)	2.739(4)	168(4)
O(1w)-H(35)	O(3w)	0.83(4)	1.81(4)	2.630(4)	166(5)
O(2w)-H(36)	O(1w)	0.82(4)	1.98(4)	2.799(4)	174(4)
O(2w)-H(37)	O(3)	0.82(3)	1.94(3)	2.756(3)	171(4)
O(3w)-H(38)	O(11)	0.830(17)	1.921(15)	2.749(4)	175(5)
O(3w)-H(39)	O(9)	0.82(4)	2.57(4)	3.25(3)	141(4)
O(3w)-H(39)	O(10)	0.82(4)	1.95(4)	2.740(4)	162(4)
O(5)-H(5w)	O(10)	0.82(3)	2.04(4)	2.845(3)	166(5)
O(5)-H(6w)	O(2w)	0.82(4)	1.96(4)	2.774(4)	168(5)
O(6)-H(7w)	O(1w)	0.84(3)	1.94(4)	2.732(4)	158(4)

Table S5. Interlayer Hydrogen bounds for compound 2.

O-H	A(O)	O-H(Å)	H...A (Å)	O...A (Å)	O-H...A (°)
O(1w)-H(1A)	O(4w) x,-1+y,z	0.81(4)	1.97(4)	2.751(9)	160(4)
O(1w)-H(1A)	O(5w)	0.81(4)	2.38(5)	2.74(1)	109(4)
O(1w)-H(1B)	O(2) -1/2-x,-1/2+y,3/2-z	0.82(3)	1.91(4)	2.715(4)	171(5)

Table S6. Bond distances (Å) and angles (°) for compound 1.

Distances			
C(1)-O(8)	1.230(5)	C(18)-C(26) ⁱ	1.394(6)
C(1)-O(7)	1.271(5)	C(19)-N(2)	1.335(5)
C(1)-C(2)	1.520(5)	C(19)-C(22)	1.395(5)
C(2)-C(4)	1.397(6)	C(20)-N(2)	1.336(5)
C(2)-C(3)	1.404(5)	C(20)-C(21)	1.384(6)
C(3)-N(4)	1.326(5)	C(21)-C(23)	1.386(6)
C(4)-C(5)	1.390(6)	C(22)-C(23)	1.395(6)
C(5)-C(6)	1.383(5)	C(23)-C(24)	1.464(5)
C(6)-N(4)	1.335(5)	C(24)-C(25)	1.335(4)
C(6)-C(7)	1.525(5)	C(25)-C(26)	1.476(5)
C(7)-O(10)	1.227(5)	C(26)-C(17) ⁱⁱ	1.393(6)
C(7)-O(9)	1.279(5)	C(26)-C(18) ⁱⁱ	1.394(6)
C(8)-O(1)	1.235(5)	C(27)-O(11)	1.232(5)
C(8)-O(2)	1.283(5)	C(27)-N(5)	1.323(5)
C(8)-C(9)	1.499(5)	C(28)-N(5)	1.449(5)
C(9)-N(1)	1.369(5)	C(29)-N(5)	1.450(5)
C(9)-C(10)	1.382(5)	Cu(1)-O(7)	1.947(3)
C(10)-C(11)	1.393(6)	Cu(1)-O(2)	1.948(3)
C(11)-C(13)	1.383(6)	Cu(1)-N(1)	2.018(3)
C(12)-N(1)	1.332(5)	Cu(1)-N(2)	2.030(3)
C(12)-C(13)	1.384(5)	Cu(1)-O(5)	2.259(3)
C(13)-C(14)	1.511(5)	Cu(2)-O(4)	1.942(3)
C(14)-O(3)	1.243(5)	Cu(2)-O(9) ⁱⁱⁱ	1.970(3)
C(14)-O(4)	1.269(5)	Cu(2)-N(4) ⁱⁱⁱ	2.024(3)
C(15)-N(3)	1.346(5)	Cu(2)-N(3)	2.034(3)
C(15)-C(18)	1.376(5)	Cu(2)-O(6)	2.216(3)
C(16)-N(3)	1.355(5)	N(4)-Cu(2) ^{iv}	2.024(3)
C(16)-C(17)	1.367(6)	O(9)-Cu(2) ^{iv}	1.970(3)
C(17)-C(26) ⁱ	1.393(6)		

Angles

O(8)-C(1)-O(7)	126.9(4)	O(11)-C(27)-N(5)	122.5(4)
O(8)-C(1)-C(2)	120.5(3)	O(7)-Cu(1)-O(2)	177.53(12)
O(7)-C(1)-C(2)	112.6(3)	O(7)-Cu(1)-N(1)	95.26(12)
C(4)-C(2)-C(3)	118.5(3)	O(2)-Cu(1)-N(1)	82.29(13)
C(4)-C(2)-C(1)	123.1(3)	O(7)-Cu(1)-N(2)	91.38(12)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(3)	O(2)-Cu(1)-N(2)	91.10(12)
N(4)-C(3)-C(2)	121.6(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	170.03(14)
C(5)-C(4)-C(2)	119.1(3)	O(7)-Cu(1)-O(5)	90.66(11)
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(4)	O(2)-Cu(1)-O(5)	88.91(12)
N(4)-C(6)-C(5)	123.0(4)	N(1)-Cu(1)-O(5)	88.46(12)
N(4)-C(6)-C(7)	114.3(3)	N(2)-Cu(1)-O(5)	98.92(12)
C(5)-C(6)-C(7)	122.7(4)	O(4)-Cu(2)-O(9) ⁱⁱⁱ	175.74(12)
O(10)-C(7)-O(9)	125.7(4)	O(4)-Cu(2)-N(4) ⁱⁱⁱ	94.16(12)
O(10)-C(7)-C(6)	119.6(3)	O(9)#3-Cu(2)-N(4) ⁱⁱⁱ	81.63(13)
O(9)-C(7)-C(6)	114.7(3)	O(4)-Cu(2)-N(3)	92.03(12)
O(1)-C(8)-O(2)	124.4(4)	O(9)#3-Cu(2)-N(3)	92.04(12)
O(1)-C(8)-C(9)	119.5(4)	N(4)#3-Cu(2)-N(3)	169.05(14)
O(2)-C(8)-C(9)	116.1(3)	O(4)-Cu(2)-O(6)	93.33(11)
N(1)-C(9)-C(10)	121.3(4)	O(9)#3-Cu(2)-O(6)	87.32(11)
N(1)-C(9)-C(8)	113.3(3)	N(4)#3-Cu(2)-O(6)	89.95(12)
C(10)-C(9)-C(8)	125.4(4)	N(3)-Cu(2)-O(6)	98.71(12)
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(4)	C(12)-N(1)-C(9)	118.4(3)
C(13)-C(11)-C(10)	119.3(4)	C(12)-N(1)-Cu(1)	129.6(3)
N(1)-C(12)-C(13)	123.3(4)	C(9)-N(1)-Cu(1)	110.6(3)
C(11)-C(13)-C(12)	118.3(4)	C(19)-N(2)-C(20)	117.7(3)
C(11)-C(13)-C(14)	123.6(4)	C(19)-N(2)-Cu(1)	121.3(3)
C(12)-C(13)-C(14)	118.1(3)	C(20)-N(2)-Cu(1)	121.0(3)
O(3)-C(14)-O(4)	126.3(4)	C(15)-N(3)-C(16)	116.5(3)
O(3)-C(14)-C(13)	119.2(4)	C(15)-N(3)-Cu(2)	122.1(3)
O(4)-C(14)-C(13)	114.4(3)	C(16)-N(3)-Cu(2)	121.3(3)
N(3)-C(15)-C(18)	122.8(4)	C(3)-N(4)-C(6)	119.6(3)
N(3)-C(16)-C(17)	124.0(4)	C(3)-N(4)-Cu(2) ^{iv}	128.0(3)
C(16)-C(17)-C(26) ⁱ	119.3(4)	C(6)-N(4)-Cu(2) ^{iv}	111.7(3)
C(15)-C(18)-C(26) ⁱ	120.2(4)	C(27)-N(5)-C(28)	121.3(3)
N(2)-C(19)-C(22)	122.7(4)	C(27)-N(5)-C(29)	123.8(3)
N(2)-C(20)-C(21)	123.1(4)	C(28)-N(5)-C(29)	114.9(3)
C(20)-C(21)-C(23)	120.0(4)	C(8)-O(2)-Cu(1)	115.0(3)
C(19)-C(22)-C(23)	119.7(4)	C(14)-O(4)-Cu(2)	123.6(3)
C(21)-C(23)-C(22)	116.8(4)	C(1)-O(7)-Cu(1)	128.9(3)
C(21)-C(23)-C(24)	122.7(4)	C(7)-O(9)-Cu(2) ^{iv}	115.7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(4)		
C(25)-C(24)-C(23)	124.5(3)		
C(24)-C(25)-C(26)	125.3(4)		
C(17)#2-C(26)-C(18) ⁱⁱ	117.1(4)		
C(17)#2-C(26)-C(25)	123.4(4)		
C(18)#2-C(26)-C(25)	119.5(4)		

Symmetry codes: i) $x-1/2, -y+1, z+1/2$; ii) $x+1/2, -y+1, z-1/2$; iii) $x, y-1, z$; iv) $x, y+1, z$

Table S7. Bond distances (Å) and angles (°) for compound 2.

Distances	
Cu(1)-O(3) ⁱ	1.943(2)
Cu(1)-O(1)	1.960(2)
Cu(1)-N(1)	2.010(3)
Cu(1)-N(2)	2.027(3)
Cu(1)-O(1W)	2.245(3)
C(1)-N(1)	1.326(4)
C(1)-C(2)	1.391(5)
C(1)-H(1)	0.9500
C(2)-C(3)	1.384(5)
C(2)-C(7)	1.508(5)
C(3)-C(4)	1.396(5)
C(3)-H(3)	0.9500
C(4)-C(5)	1.371(5)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-N(1)	1.350(4)
C(5)-C(6)	1.509(5)
C(6)-O(2)	1.230(4)
C(6)-O(1)	1.279(4)
C(7)-O(4)	1.232(4)
C(7)-O(3)	1.275(4)
C(8)-N(2)	1.335(5)
C(8)-C(9)	1.390(5)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.403(6)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-C(11)	1.390(6)
C(10)-C(13)	1.471(5)
C(11)-C(12)	1.377(5)
C(11)-H(11)	0.9500
C(12)-N(2)	1.353(5)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(13) ⁱⁱ	1.326(8)
C(13)-H(13)	0.9500
O(3)-Cu(1) ⁱⁱⁱ	1.943(2)
O(1W)-H(1B)	0.819(10)
O(1W)-H(1A)	0.816(10)

Angles

O(3) ⁱ -Cu(1)-O(1)	176.48(9)	N(2)-C(8)-H(8)	118.7
O(3) ⁱ -Cu(1)-N(1)	94.64(10)	C(9)-C(8)-H(8)	118.7
O(1)-Cu(1)-N(1)	81.98(10)	C(8)-C(9)-C(10)	119.8(4)
O(3) ⁱ -Cu(1)-N(2)	91.96(11)	C(8)-C(9)-H(9)	120.1
O(1)-Cu(1)-N(2)	91.28(11)	C(10)-C(9)-H(9)	120.1
N(1)-Cu(1)-N(2)	170.25(1)	C(11)-C(10)-C(9)	117.0(3)
O(3) ⁱ -Cu(1)-O(1W)	92.45(11)	C(11)-C(10)-C(13)	122.9(4)
O(1)-Cu(1)-O(1W)	88.43(11)	C(9)-C(10)-C(13)	120.2(4)
N(1)-Cu(1)-O(1W)	88.17(11)	C(12)-C(11)-C(10)	119.9(4)
N(2)-Cu(1)-O(1W)	98.73(11)	C(12)-C(11)-H(11)	120.0
N(1)-C(1)-C(2)	122.7(3)	C(10)-C(11)-H(11)	120.0
N(1)-C(1)-H(1)	118.6	N(2)-C(12)-C(11)	122.9(4)
C(2)-C(1)-H(1)	118.6	N(2)-C(12)-H(12)	118.5
C(3)-C(2)-C(1)	118.2(3)	C(11)-C(12)-H(12)	118.5
C(3)-C(2)-C(7)	123.2(3)	C(13) ⁱⁱ -C(13)-C(10)	124.8(5)
C(1)-C(2)-C(7)	118.6(3)	C(13) ⁱⁱ -C(13)-H(13)	117.6
C(2)-C(3)-C(4)	119.0(3)	C(10)-C(13)-H(13)	117.6
C(2)-C(3)-H(3)	120.5	C(1)-N(1)-C(5)	119.1(3)
C(4)-C(3)-H(3)	120.5	C(1)-N(1)-Cu(1)	128.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(3)	C(5)-N(1)-Cu(1)	111.7(2)
C(5)-C(4)-H(4)	120.4	C(8)-N(2)-C(12)	117.8(3)
C(3)-C(4)-H(4)	120.4	C(8)-N(2)-Cu(1)	121.2(2)
N(1)-C(5)-C(4)	121.8(3)	C(12)-N(2)-Cu(1)	121.0(2)
N(1)-C(5)-C(6)	113.4(3)	C(6)-O(1)-Cu(1)	115.1(2)
C(4)-C(5)-C(6)	124.7(3)	C(7)-O(3)-Cu(1) ⁱⁱⁱ	127.3(2)
O(2)-C(6)-O(1)	124.3(3)	Cu(1)-O(1W)-H(1B)	114(4)
O(2)-C(6)-C(5)	120.0(3)	Cu(1)-O(1W)-H(1A)	107(4)
O(1)-C(6)-C(5)	115.8(3)	H(1B)-O(1W)-H(1A)	111(3)
O(4)-C(7)-O(3)	126.2(3)		
O(4)-C(7)-C(2)	120.6(3)		
O(3)-C(7)-C(2)	113.3(3)		
N(2)-C(8)-C(9)	122.6(4)		

Symmetry codes: i) $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$; ii) $-x, -y, -z+2$; iii) $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$

Table S8. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters of compound **1**.

	X	Y	Z	U(eq)
C(1)	2496(3)	698(4)	4919(3)	11(1)
C(2)	1434(3)	1389(4)	5295(2)	12(1)
C(3)	1553(3)	2811(4)	5679(2)	11(1)
C(4)	342(4)	687(4)	5264(3)	14(1)
C(5)	-576(3)	1396(4)	5635(3)	15(1)
C(6)	-373(3)	2795(4)	6000(2)	12(1)
C(7)	-1310(3)	3667(4)	6435(2)	13(1)
C(8)	6948(3)	-1194(4)	5131(2)	15(1)
C(9)	6006(3)	-2112(4)	5497(2)	13(1)
C(10)	6173(3)	-3471(4)	5914(3)	17(1)
C(11)	5220(4)	-4185(4)	6241(3)	14(1)
C(12)	4015(3)	-2203(4)	5670(2)	13(1)
C(13)	4121(3)	-3554(4)	6107(2)	11(1)
C(14)	3030(4)	-4240(4)	6430(3)	13(1)
C(15)	-633(3)	-1919(4)	7309(2)	16(1)
C(16)	1260(3)	-1327(4)	7050(3)	16(1)
C(17)	1198(4)	32(5)	7450(3)	18(1)
C(18)	-768(4)	-558(4)	7707(3)	18(1)
C(19)	6360(3)	3223(4)	4331(3)	18(1)
C(20)	4385(4)	3615(5)	4234(3)	20(1)
C(21)	4510(4)	5012(5)	3863(3)	18(1)
C(22)	6557(4)	4607(5)	3950(3)	21(1)
C(23)	5613(4)	5546(4)	3716(2)	14(1)
C(24)	5805(3)	7007(5)	3321(2)	16(1)
C(25)	4990(4)	8073(4)	3201(2)	15(1)
C(26)	5158(4)	9543(4)	2791(2)	14(1)
C(27)	1024(4)	1856(4)	3005(3)	26(1)
C(28)	-1026(4)	1401(5)	3166(3)	30(1)
C(29)	-113(3)	3687(4)	3762(3)	24(1)
Cu(1)	5046(1)	694(1)	5016(1)	11(1)
Cu(2)	544(1)	-4339(1)	6380(1)	10(1)
N(1)	4921(3)	-1470(4)	5385(2)	12(1)
N(2)	5290(3)	2721(4)	4462(2)	12(1)
N(3)	368(3)	-2329(4)	6974(2)	14(1)
N(4)	659(3)	3491(4)	6008(2)	12(1)
N(5)	30(3)	2287(4)	3308(2)	22(1)
O(1)	7957(2)	-1686(3)	5159(2)	24(1)
O(2)	6630(2)	77(3)	4806(2)	16(1)
O(1W)	738(2)	-2387(3)	3826(2)	24(1)
O(3)	3121(3)	-5110(3)	7051(2)	18(1)
O(2W)	4014(3)	2094(3)	7481(2)	28(1)
O(4)	2084(2)	-3808(3)	6035(2)	13(1)
O(3W)	1884(3)	-4317(3)	2929(2)	30(1)
O(5)	5683(2)	1275(3)	6372(2)	20(1)

O(6)	-332(2)	-3760(3)	5118(2)	18(1)
O(7)	3453(2)	1227(3)	5250(2)	14(1)
O(8)	2377(3)	-298(3)	4377(2)	17(1)
O(9)	-989(2)	4965(3)	6713(2)	14(1)
O(10)	-2280(2)	3109(3)	6486(2)	21(1)
O(11)	1926(3)	2608(3)	3099(2)	34(1)

Table S9 . Anisotropic displacement parameters for compound 1.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	10(2)	6(2)	18(2)	2(1)	1(1)	0(1)
C(2)	12(2)	10(2)	15(2)	0(1)	4(1)	1(1)
C(3)	11(2)	10(2)	13(2)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(4)	14(2)	11(2)	16(2)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(5)	12(2)	15(2)	19(2)	-1(1)	4(1)	-3(1)
C(6)	9(2)	12(2)	14(2)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(7)	15(2)	13(2)	12(2)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(8)	12(2)	12(2)	20(2)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(9)	11(2)	12(2)	17(2)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(10)	12(2)	14(2)	24(2)	2(1)	-2(1)	4(1)
C(11)	17(2)	10(2)	15(2)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	10(2)	10(2)	20(2)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	11(2)	12(2)	11(2)	-2(1)	-1(1)	-2(1)
C(14)	17(2)	9(2)	13(2)	-3(1)	5(1)	-3(1)
C(15)	17(2)	13(2)	19(2)	-3(1)	4(1)	-4(1)
C(16)	12(2)	13(2)	24(2)	-5(1)	2(1)	-2(1)
C(17)	16(2)	14(2)	24(2)	-3(2)	4(1)	-3(1)
C(18)	16(2)	15(2)	24(2)	-5(1)	7(1)	-1(1)
C(19)	13(2)	15(2)	28(2)	5(2)	8(1)	2(1)
C(20)	13(2)	18(2)	29(2)	6(2)	2(2)	-2(1)
C(21)	12(2)	15(2)	26(2)	8(2)	0(1)	3(1)
C(22)	13(2)	19(2)	33(2)	8(2)	9(2)	1(1)
C(23)	17(2)	12(2)	12(2)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(24)	20(2)	14(2)	15(2)	4(1)	5(1)	-1(1)
C(25)	19(2)	11(2)	14(2)	1(1)	4(1)	-3(1)
C(26)	22(2)	8(1)	12(2)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(27)	26(2)	23(2)	28(2)	4(2)	2(2)	1(2)
C(28)	26(2)	33(2)	31(2)	-2(2)	-2(2)	0(2)
C(29)	27(2)	19(2)	24(2)	2(1)	1(2)	2(1)
Cu(1)	8(1)	8(1)	16(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Cu(2)	9(1)	8(1)	14(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
N(1)	11(2)	10(1)	15(2)	1(1)	4(1)	1(1)
N(2)	12(1)	10(1)	15(1)	2(1)	2(1)	0(1)
N(3)	12(1)	14(2)	15(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
N(4)	11(2)	8(1)	16(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
N(5)	24(2)	23(2)	18(2)	-3(1)	-1(1)	6(1)
O(1)	11(1)	16(1)	47(2)	5(1)	7(1)	5(1)

O(2)	14(1)	11(1)	24(1)	4(1)	6(1)	1(1)
O(1W)	24(1)	29(1)	19(1)	-4(1)	5(1)	-7(1)
O(3)	19(1)	18(1)	18(1)	4(1)	1(1)	-3(1)
O(2W)	35(2)	23(1)	24(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
O(4)	9(1)	11(1)	19(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
O(3W)	34(2)	26(1)	31(2)	2(1)	13(1)	1(1)
O(5)	17(1)	20(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
O(6)	17(1)	21(1)	16(1)	2(1)	5(1)	6(1)
O(7)	10(1)	11(1)	21(1)	1(1)	3(1)	0(1)
O(8)	17(1)	16(1)	18(1)	-4(1)	2(1)	4(1)
O(9)	11(1)	12(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	-3(1)
O(10)	13(1)	21(1)	29(2)	-7(1)	9(1)	-6(1)
O(11)	27(2)	30(2)	47(2)	7(1)	13(1)	3(1)

Table S10. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters of compound **2**.

	X	Y	Z	U(eq)
Cu(1)	233(1)	6851(1)	8200(1)	23(1)
C(1)	1231(3)	9711(4)	7485(2)	27(1)
C(2)	1121(3)	11110(3)	7088(2)	27(1)
C(3)	15(3)	11772(4)	7027(2)	30(1)
C(4)	-932(3)	11037(4)	7392(2)	31(1)
C(5)	-748(3)	9659(4)	7773(2)	26(1)
C(6)	-1684(3)	8753(4)	8203(2)	28(1)
C(7)	2204(3)	11821(3)	6729(2)	28(1)
C(8)	-1043(3)	4319(4)	8955(2)	34(1)
C(9)	-1216(4)	2927(4)	9337(3)	38(1)
C(10)	-243(4)	1996(4)	9543(2)	35(1)
C(11)	867(4)	2546(4)	9359(2)	38(1)
C(12)	970(3)	3949(4)	8996(2)	35(1)
C(13)	-419(4)	513(4)	9935(2)	39(1)
N(1)	324(2)	8995(3)	7808(2)	25(1)
N(2)	28(3)	4832(3)	8782(2)	29(1)
O(1)	-1353(2)	7475(3)	8505(2)	29(1)
O(2)	-2690(2)	9257(3)	8245(2)	42(1)
O(3)	3168(2)	11361(3)	7107(2)	30(1)
O(4)	2109(2)	12733(3)	6120(2)	39(1)
O(1W)	-520(3)	6282(3)	6842(2)	43(1)
O(4W)	988(10)	15304(8)	5600(4)	95(3)
O(3W)	-841(9)	8733(11)	5538(6)	93(3)
O(5W)	-245(10)	6538(12)	5061(7)	100(3)
O(2W)	3396(5)	3205(10)	10200(4)	70(2)

Table S11. Anisotropic displacement parameters for compound 2.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	22(1)	16(1)	31(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
C(1)	21(1)	21(2)	37(2)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(2)	26(2)	21(2)	32(2)	-2(1)	-3(1)	-1(1)
C(3)	33(2)	24(2)	34(2)	4(1)	-4(1)	2(1)
C(4)	23(2)	29(2)	40(2)	3(1)	-4(1)	6(1)
C(5)	22(2)	23(2)	31(2)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(6)	26(2)	25(2)	32(2)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(7)	28(2)	21(2)	35(2)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(8)	41(2)	24(2)	36(2)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(9)	50(2)	24(2)	40(2)	0(1)	10(2)	-7(2)
C(10)	59(2)	20(2)	26(2)	0(1)	3(2)	-4(2)
C(11)	54(2)	24(2)	35(2)	6(1)	-6(2)	0(2)
C(12)	40(2)	26(2)	38(2)	5(1)	-2(2)	-2(1)
C(13)	64(2)	23(2)	29(2)	2(1)	4(2)	-8(2)
N(1)	22(1)	18(1)	34(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
N(2)	39(2)	21(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
O(1)	25(1)	24(1)	36(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(2)	25(1)	37(1)	64(2)	4(1)	6(1)	5(1)
O(3)	25(1)	20(1)	44(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
O(4)	37(1)	38(1)	41(1)	11(1)	2(1)	-2(1)
O(1W)	43(2)	51(2)	36(1)	-6(1)	0(1)	-18(1)
O(4W)	197(10)	59(4)	33(3)	17(3)	47(4)	79(5)
O(3W)	103(7)	87(6)	87(6)	-29(5)	-1(5)	20(5)
O(5W)	105(7)	116(8)	78(6)	33(6)	-5(5)	-21(6)
O(2W)	22(3)	152(8)	36(3)	19(4)	-6(2)	-12(3)

Table S12. Fractional Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal factors ($\times 10^3$) of hydrogen atoms for compound 1.

	X	Y	Z	U(eq)
H(4)	228	-262	4992	16
H(10)	6928	-3912	5978	20
H(12)	3257	-1779	5569	16
H(22)	7330	4909	3849	26
H(28A)	-1668	1896	3436	45
H(28B)	-897	399	3414	45
H(28C)	-1227	1308	2550	45
H(29A)	-920	3768	3926	35
H(29B)	59	4533	3391	35
H(29C)	425	3707	4276	35
H(7W)	159	-3392	4805	27
H(3)	2240(50)	3310(60)	5660(40)	41
H(5)	-1270(50)	1010(60)	5640(40)	41
H(5W)	6330(20)	1670(60)	6440(30)	41
H(6W)	5220(30)	1650(60)	6690(30)	41

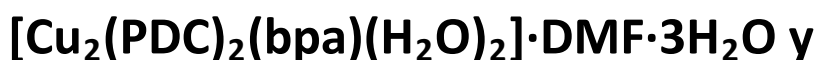
H(8W)	-820(50)	-3140(70)	5160(40)	41
H(11)	5350(50)	-5020(60)	6540(40)	41
H(15)	-1290(50)	-2620(60)	7260(40)	41
H(16)	1880(50)	-1470(60)	6740(40)	41
H(17)	1800(50)	640(70)	7470(40)	41
H(18)	-1470(50)	-380(60)	7950(40)	41
H(19)	6980(50)	2620(60)	4550(30)	41
H(20)	3640(50)	3210(60)	4310(30)	41
H(21)	3850(60)	5480(60)	3690(40)	41
H(24)	6620(50)	7230(60)	3220(40)	41
H(25)	4300(50)	7960(60)	3350(40)	41
H(34)	1160(40)	-1660(40)	3970(30)	41
H(35)	1180(40)	-3000(40)	3640(30)	41
H(36)	4480(40)	2200(50)	7900(20)	41
H(37)	3810(40)	2940(30)	7320(30)	41
H(38)	1900(50)	-5239(16)	3010(30)	41
H(39)	2230(40)	-4120(50)	2500(20)	41
H(27)	1020(50)	820(60)	2820(40)	41

Table S13. Fractional Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal factors ($\times 10^3$) of hydrogen atoms for compound **2**.

	X	Y	Z	U(eq)
H(1)	1987	9248	7526	32
H(3)	-99	12712	6743	36
H(4)	-1693	11485	7376	37
H(8)	-1713	4929	8811	40
H(9)	-1991	2608	9458	45
H(11)	1552	1955	9485	46
H(12)	1738	4313	8890	42
H(13)	-1190	272	10109	46
H(1B)	-1100(30)	5740(40)	6840(40)	65
H(1A)	10(30)	5900(50)	6580(30)	65

CAPÍTULO III

Compuestos



“Cu-PDC-bpa solid coordination frameworks (PDC= 2,5-pyridinedicarboxylate; bpa= 1,2-DI(4-pyridil)ethane): 2D and 3D structural flexibility producing a 3-c herringbone array next to ideal ”

Journal of Solid State Chemistry **2015**, 230, 191-198.



Resumen

Las redes sólidas de coordinación (SCF), definidas como materiales cristalinos basados en la conexión entre iones metálicos y ligandos orgánicos, se pueden obtener combinando aniones carboxílicos y ligandos dipiridínicos. En este contexto, este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de dos nuevos SCFs basados en la combinación del ion metálico Cu^{II} y los ligandos PDC (piridin-2,5-dicarboxilato) y bpa (1,2-bipiridinetano). Son las primeras estructuras descritas en la bibliografía en las que se da esta combinación de ligandos orgánicos. Las fórmulas generales son: $[\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}]$ (**1**), y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**), donde el DMF es dimetilformamida. Los compuestos **1** y **2** han sido caracterizados mediante difracción de rayos-X (XRD), espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (TG) y medidas de propiedades dieléctricas. El análisis cristalográfico revela que los compuestos **1** y **2**, pueden ser descritos como capas de tipo herringbone, formadas por cadenas helicoidales de Cu-PDC-Cu conectadas a través del ligando bpa. Las moléculas de disolvente se encuentran cristalizadas en las posiciones interlaminares, proporcionando las conexiones intercapa a través del establecimiento de enlaces de hidrógeno. Las diferencias entre ambos compuestos pueden ser atribuidas a la flexibilidad del ligando bpa (en 2D) y también al modo de empaquetamiento de las capas (3D), que es dependiente del tipo de disolvente cristalizado. Esto hecho queda reflejado en que el compuesto **2** es la capa de tipo herringbone 3-c más regular hasta la fecha. El dinamismo estructural de estos entramados cristalinos es el responsable de una transformación estructural de tipo cristal-amorfo-cristal (CAC) del compuesto **1** al **2**. Se han estudiado y comparado las características cristaloquímicas de ambos compuestos con otras estructuras de tipo herringbone 3-c.

Abstract

Combination of polycarboxylate anions and dipyriddy ligands is an effective strategy to produce solid coordination frameworks (SCF) which are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. In this context, this work is focused on two novel Cu^{II}-based SCFs exhibiting PDC (2,5-pyridinedicarboxylate) and bpa (1,2-di(4-pyridyl)ethane), being the first structures reported in literature containing both ligands. Chemical formula are [Cu₂[(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]₂·3H₂O·DMF (**1**), and [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]₂·7H₂O (**2**), where DMF is dimethylformamide. Compounds **1** and **2** have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric (TG) analysis, differential thermal analysis (DTA) and dielectric measurements. The crystallographic analysis revealed that compounds **1** and **2** can be described as herringbone-type layers formed by helicoidal Cu-PDC-Cu chains connected through bpa ligands. Solvent molecules are crystallized between the layers, providing the inter-layer connections through hydrogen bonds. Differences between both compounds are attributable to the flexibility of bpa (in 2D) as well as to the 3D packing of the layers which is solvent dependent. This fact results in the fact that compound **2** is the most regular 3-c herringbone array reported so far. The structural dynamism of these networks is responsible for the crystalline to-amorphous to-crystalline (CAC) transformation from compound **1** to compound **2**. Crystallochemical features for both compounds have also been studied and compared to similar 3-connected herringbone-arrays.

III. 1. Introduction

Solid coordination frameworks (SCF)¹⁻⁴ represent one of the most studied material-family during the last decade thanks to the variety of structures that can be formed by using metal complexes as synthons.

Porous SCFs, in particular, can exhibit large cavities and high surface areas, so they have opened a wide range of applications in fields like gas storage,⁵⁻⁷ gas separation,⁸⁻¹⁰ drug delivery,¹¹⁻¹³ chemical sensing,^{14,15} heterogeneous catalysis,¹⁶⁻¹⁸ biomedical imaging¹⁹ and many others.^{20,21} Therefore, they are receiving increasing attention as they can display a wide range of interesting functional properties like dielectric²²⁻²⁴ behavior and water sorption for heat transformation.^{25,26}

¹ Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Science* **2013**, *341*, 1230444/1-1230444/12.

² O'Keeffe, O.; Yaghi, O.M., *Chem.Rev.* **2012**, *112*, 675–702.

³ Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1343–1370.

⁴ Cook, T.R.; Zheng, Y.R.; Stang, J.P., *Chem.Rev.* **2013**, *113*, 734–777.

⁵ Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O.M., *J.Am.Chem.Soc.* **2014**, *136*, 5271–5274.

⁶ Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C.B.; Yaghi, O. M., *J.Phys.Chem.C*, **2012**, *116*, 13143–13151.

⁷ Makal, T.A.; Li, J.R.; Lu, W.; Zhou, H.C., *Chem.Soc.Rev.* **2012**, *41*, 7761–7779.

⁸ Venna, S.R.; Carreon, M.A., *Chem.Eng.Sci.* **2015**, *124*, 401–417.

⁹ Chaemchuen, S.; Zhou, K.; Kabir, N.A.; Chen, Y.; Ke, X.; VanTendeloo, G.; Verpoort, F., *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *201*, 61–90.

¹⁰ Jasuja, H.; Peterson, G.W.; Decoste, J.B.; Browe, M.A.; Walton, K.S., *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *124*, 118–124.

¹¹ Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y., *J.Med.Chem.* **2014**, *57*, 5679–5685.

¹² Liu, J.Q.; Wu, J.; Jia, Z.B.; Chen, H.L.; Li, Q.L.; Sakiyama, H.; Soares, T.; Fei, R.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Weng, S., *DaltonTrans.* **2014**, *43*, 17265–17273.

¹³ Bernini, M.C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M.; Ramirez-Pastor, A.J.; Snurr, R.Q., *J. Mater.Chem.* **2014**, *2*, 766–774.

¹⁴ Kreno, E.L.; Leong, K.; Farha, K.O.; Allendorf, M.; VanDuyne, R.P.; Hupp, J.T., *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105–1125.

¹⁵ Stavila, V.; Talin, A.A.; Allendorf, M.D.; *Chem.Soc.Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.

¹⁶ Dang, G.H.; Nguyen, D.T.; Le, D.T.; Truong, T.; Phan, N.T.S., *J. Mol. Catal. AChem.* **2014**, *395*, 300–306.

¹⁷ Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.Y., *Chem.Soc.Rev.* **2014**, *43*, 6011–6061.

¹⁸ Saha, D.; Maity, T.; xKoner, T., *DaltonTrans.* **2014**, *43*, 13006–13017.

¹⁹ Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P.K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem.Rev.* **2012**, *112*, 1232–1268.

²⁰ Gao, J.; Miao, J.; Li, P.-Z.; Teng, W.-Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, Q., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786–3788.

²¹ Wang, J.; Xu, H.; Qian, X.; Dong, Y.; Gao, J.; Qian, G.; Yao, J., *Chem. Asian J.* **2015**, <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201500131>.

²² Tan, Y.H.; Yu, Y.M.; Xiong, J.B.; Gao, J.X.; Xu, Q.; Fu, C.W.; Tang, Y.Z.; Wen, H.R, *Polyhedron*, **2014**, *70*, 47–51.

²³ Mendiratta, S.; Usman, M.; Luo, T.T.; Chang, B.C.; Lee, S.F.; Lin, Y.C.; Lu, K.L., *Cryst. GrowthDes.* **2014**, *14*, 1572–1579.

²⁴ Guo, P.C.; Chen, T.Y.; Ren, X.M.; Ning, W.H.; Jin, W., *NewJ. Chem.* **2014**, *38*, 2254–2257.

²⁵ Froehlich, D.; Henninger, S.K.; Janiak, C., *DaltonTrans.* **2014**, *43*, 15300–15304.

²⁶ Jeremias, F.; Froehlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S.K., *NewJ.Chem.* **2014**, *38*, 1846–1852.

Furthermore, these materials can present flexible or soft porous networks, producing the third generation of porous coordination polymers,²⁷ which are especially interesting as they can exhibit structural dynamism compared to the rigid MOFs (metal organic frameworks). This dynamic nature seems to be advantageous for the development of new materials, and can be provoked by the presence of external stimuli, as light, heat, guest removal, condensation, or reactions between the ligands. This property can be enhanced by means of flexible ligands, being able to accommodate structural changes upon the exchange of different solvents located as host molecules in the cavities of the guest framework.

On the other hand, the mobility of guest molecules in SCFs with interconnected channels can be expected to produce interesting dielectric response.²⁸⁻³⁰ In this way, focus has also been directed to the possible appearance of electrical order or dielectric anomalies induced by order-disorder processes of polar and/or H-bonded guest molecules located in the channels of the host structures. Besides, phase transformations are of interest in this type of systems. Particularly, some crystalline-to-amorphous-to-crystalline (CAC) transformations in literature are outstanding.^{31,32}

Polycarboxylate spacers are some of the most used ligands to built this kind of networks, being the 2,5-pyridinedicarboxylate (PDC) our choice. This ligand is non-centrosymmetric, exhibits five potential donor atoms, and has been observed to

²⁷ Medishetty, R.; Jung, D.; Song, X.; Kim, D.; Lee, S.S.; Lah, M.S.; Vittal, J. J., *Inorg. Chem.* **2014**, *52*, 2951–2957.

²⁸ Warmbier, R.; Quandt, A.; Seifert, G., *JPhys.Chem.* **2014**, *118*, 11799–11805.

²⁹ Usman, M.; Lee, C. H.; Hung, D. S.; Lee, S.F.; Wang, C. C.; Luo, T.T.; Zhao, L.; Wu, M.K.; Lu, K. L., *J.Mater.Chem.* **2014**, *C2*, 3762–3768.

³⁰ Tang, Y. Z.; Yu, Y. M.; Tan, Y. H.; Wu, J. S.; Xiong, J. B.; Wen, H.R., *DaltonTrans.* **2013**, *42*, 10106–10111.

³¹ Colodrero, R. M. P.; Papathanasiou, K. E.; Stavgianoudaki, N.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Leon-Reina, L.; Sanz, J.; Sobrados, I.; Choquesillo-Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Atienzar, P.; Rey, F.; Demadis, K. D.; Cabeza, A., *Chem. Mater* **2012**, *24*, 3780–3792.

³² Ohara, K.; Marti-Rujas, J.; xHaneda, J.; Kawano, M.; Hashizume, D.; Izumi, F.; Fujita, M., *J.Am.Chem.Soc.* **2009**, *131*, 3860–3861.

produce up to twenty three coordination modes (we first reported four of them).³³⁻³⁶ The dimensionality of the crystalline structures is influenced, in most of the cases, by the use of a secondary organic ligand that usually acts as a structural spacer. In these sense, we have focused our work on combinations of PDC with dypiridyl ligands. More specifically, the work herein presented is devoted to the unexplored PDC-bpa combination (bpa= 1,2-di(4- pyridil)ethane). As observed in Scheme 1, where the Lewis structure for both ligands has been drawn, bpa can be found as two geometric isomers, anti and gauche.^{37,38}

Taking into account the above mentioned aspects, this work reports on two novel CuII-PDC-bpa compounds exhibiting 2D herringbone-arrays. The new solids are related to Cu-PDC-bpe compounds published by us elsewhere³⁹ where bpe is 1,2-di(4-pyridyl)ethylene). In that article we first established the different nature of the 4-c and 3-c herringbone arrays, and did identify the structural features for the 3-c ones. The interest of the present work lies on the fact that, as previously said, it first explores the PDC-bpa combination. The change from bpe³⁹ to bpa (current work) results in flexible herringbone-type SCFs related by a phase transformation. On the other hand, the lack of reversibility for this transformation is coherent with the fact that one of the compounds is the closest one to ideal 3-c herringbone-type arrangement reported so far. This work also discusses on the 2D and 3D flexibility making this phase transformation possible. In this sense, dielectric measurements

³³ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 1784–1789.

³⁴ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 6831–6838.

³⁵ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5134–5143.

³⁶ Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., *PCT Int. Appl.*, WO 2013057350 A1 20130425, **2013**.

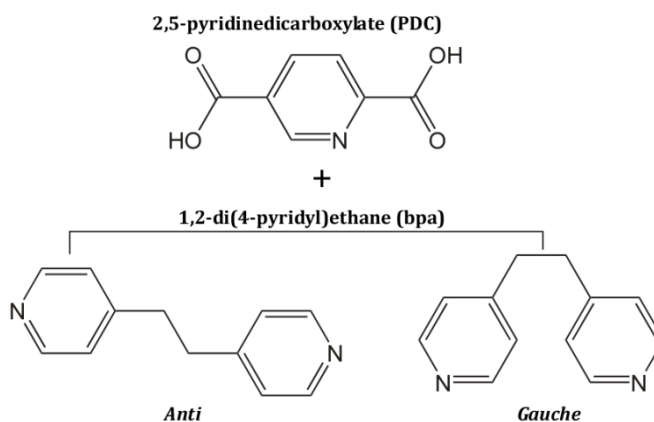
³⁷ DelaPinta, N.; Fidalgo, L.; Madariaga, G.; Mautner, F.A.; Lezama, L.; Cortes, R., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6033–6037.

³⁸ Wang, Q.M.; Mak, T.C.W., *Inorg.Chem.* **2003**, *42*, 1637–1643.

³⁹ Llano-Tomé, F.; Bazán, B.; Urriaga, M.K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726–8735.

have been performed in order to discuss the role of guest molecule mobility in the transformation.

Taking into account the above mentioned aspects, this work reports on two novel CuII-PDC-bpa compounds exhibiting 2D herringbone-arrays. The new solids are related to Cu-PDC-bpe compounds published by us elsewhere³⁹ where bpe is 1,2-di(4-pyridyl)ethylene). In that article we first established the different nature of the 4-c and 3-c herringbone arrays, and did identify the structural features for the 3-c ones. The interest of the present work lies on the fact that, as previously said, it first explores the PDC-bpa combination. The change from bpe³⁹ to bpa (current work) results in flexible herringbone-type SCFs related by a phase transformation. On the other hand, the lack of reversibility for this transformation is coherent with the fact that one of the compounds is the closest one to ideal 3-c herringbone-type arrangement reported so far. This work also discusses on the 2D and 3D flexibility making this phase transformation possible. In this sense, dielectric measurements have been performed in order to discuss the role of guest molecule mobility in the transformation.



Scheme 1. Lewis structure for PDC and bpa ligands.

III. 2. Experimental Section

III. 2. 1 Materials and general methods

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants, 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H_2PDC), 1,2-di(4-pyridyl)ethane, copper (II) nitrate hydrated 99%, triethylamine (Et_3N) and the solvent *N,N*-dymethylformamide (DMF) 99.8%, were purchased from Sigma-Aldrich Co. The nitric acid 65% (HNO_3) and ethanol (EtOH) 96% were purchased from Panreac.

The thermogravimetric analysis (TG) was performed under air atmosphere on a SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instrument. Heating rate was $RT-500^\circ C$ ($5^\circ \cdot min^{-1}$). The IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the $400-4000\text{ cm}^{-1}$ range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental analyzer.

The complex dielectric permittivity ($\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$) of these samples was measured as a function of frequency and temperature with a parallel-plate capacitor coupled to a Solartron 1260A Impedance / Gain-Phase Analyzer, capable of measuring in the frequency range of $10\ \mu\text{Hz}$ to 1 MHz. The capacitor was mounted in a Jains SVT200T cryostat refrigerated with liquid nitrogen and with Lakeshore 332 incorporated to control the temperature from 100 K to 350 K.

As the obtained single crystals of **1** were not big enough to perform single crystal dielectric measurements, pellets made out of well-dried samples were measured instead. Such pellets with an area of approximately of 300 mm^2 and thickness of approximately 0.6 mm were prepared to fit into the capacitor, and silver paste was painted on their surfaces to ensure a good electrical contact with the electrodes.

All the dielectric measurements were carried out in a nitrogen atmosphere where several cycles of vacuum and nitrogen gas were performed to ensure that the sample environment was free of water.

III. 2. 2. Synthesis of compound 1

H₂PDC (40.4 mg, 0.25 mmol), bpa (46.3 mg, 0.25 mmol) and Cu(NO₃)₂·6H₂O (93.3 mg, 0.5 mmol) were dissolved in a solvent mixture of DMF/H₂O (10/10 mL) after stirring for 1h at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using Et₃N and HNO₃ (0,5 M). The resulting solution was sealed in a teflon-lined autoclave for microwaves (XP1500), heating at 140 °C during 45 min in order to improve the solubility of the reagents. Then, the solution was filtered and dropped in a glass crystallizing dish. After twelve hours, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, collecting a crystal for X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform/choloroform being 1.68(5) g·cm⁻³ (Found: C, 43.1(2); H, 3.95(2); N, 8.43(3). Calc. for C₂₉H₃₅Cu₂N₅O₁₄: C, 43.24; H, 4.35; N, 8.70. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3424 (OH), 1656 and 1622 (aroC-C), 1281 (C-N), 1560 (asCOO), 1425, 1389 and 1352 (sCOO), 835, 768 and 693 (C-H) and 549-532 (Cu-N) (Figure S1, ESI⁺)).

III. 2. 3. Synthesis of compound 2

H₂PDC (93.3 mg, 0.5 mmol), bpa (81.1 mg, 0.5 mmol) and Cu(NO₃)₂·2.5H₂O were dissolved in a solvent mixture of H₂O/EtOH (20/10 mL) after stirring for 1h at 60 °C. The resulting solution was filtered and dropped in a glass crystallizing dish. After several days, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed with ethanol, collecting a crystal for X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform/chloroform being 1.58(5) g·cm⁻³ (Found: C, 39.1(2); H, 4.24(2); N, 6.75(3). Calc. for C₂₆H₃₆Cu₂N₄O₁₇: C, 38.82; H, 4.48; N, 6.96. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3415 (OH), 1652 and 1617 (aroC-C), 1284 (C-N), 1568 (asCOO), 1428, 1398 and 1352 (sCOO), 837, 768 and 690 (C-H) and 552-538 (Cu-N) (Figure S2, ESI⁺)).

III. 2. 4. Single Crystal X-ray diffraction

Prismatic single-crystals of compounds **1** and **2** with dimensions given in Table 1 were selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Cu-K α radiation (1.54184 Å) for compound **1** and Mo-K α (0.71073 Å) radiation for compound **2**. Details of crystal data and some features of the structures refinements are reported in Table 1, and selected bond length and angles are listed in Table S1 and S2 (ESI[†]).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals. The Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals.⁴⁰ The structures were solved by direct methods using SIR92 program,⁴¹ with the monoclinic *Pn* space group for compound **1**, and the *C2/c* for compound **2**, which allowed us to obtain the positions of the copper atoms, as well as the oxygen and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both PDC and bpa ligands of compounds **1** and **2**. The refinement of the crystal structures was performed by full-matrix least-squares based on F₂, using the SHELXL-97 program,⁴² obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms (Figure S3 and S4, ESI[†]). The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically and allowed the ride on their parent carbon atoms (C-H 0.93 Å), and were refined with common isotropic displacements. The position of the hydrogen atoms bonded to the coordinating water molecules of compounds **1** and **2**, as well as the hydrogen atoms bonded to the

⁴⁰ Yinghua, W.; *J. Appl. Crystallogr.*, **1987**, *20*, 258–259.

⁴¹ Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, **1993**, *26*, 343–350.

⁴² Sheldrick, G.M., *Acta Crystallogr. Sect.* **2008**, *A64*, 112–122.

crystallization water molecules of compound **1**, were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O-H distance to 0.82 Å and the H-O-H angle to 112°, respectively. In compound **2**, there is one crystallization molecule of water disordered in two parts, and another one is situated in a special position, being its occupancy of 0.5. The hydrogen atoms of these water molecules were not considered due to the lack of density in the residual density map. Attempts to solve the structure for **1** in $P2_1/n$ were fruitless.

Table 1. Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **2**.

Compound	1	2
Formula	C ₂₉ H ₃₅ N ₅ O ₁₄ Cu ₂	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₁₇ Cu ₂
FW, g·mol⁻¹	804.70	803.67
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
S. G., (no.)	<i>Pn</i> , (7)	<i>C2/c</i> , (15)
<i>a</i>, Å	11.4795(10)	18.8827(5)
<i>b</i>, Å	8.8862(10)	9.8114(2)
<i>c</i>, Å	15.9648(10)	19.5013(4)
β, °	93.7080(10)	108.692
<i>V</i>, Å³	1625.15(3)	3422.36(13)
<i>Z</i>, <i>F</i>(000)	2, 828	4, 1600
ρ_{obs}, ρ_{cal}, g·cm⁻³	1.68(5), 1.67	1.58(5), 1.56
μ, mm⁻¹	2.30	1.321
Crystal size, mm	0.103 x 0.077 x 0.067	0.108 x 0.162 x 0.12
Radiation, Å	1.54184	0.71073
Temperature, K	100.0(10)	100(10)
Reflections collected, unique	27613, 6660 (R_{int} =0.024)	12908, 3878 (R_{int} =0.027)
Limiting indices	-14<= <i>h</i> <=14 -11<= <i>k</i> <=11 -20<= <i>l</i> <=20	-23<= <i>h</i> <=24 -13<= <i>k</i> <=12 -21<= <i>l</i> <=25
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]^a	$R_1 = 0.024$, $wR_2 = 0.067$	$R_1 = 0.040$, $wR_2 = 0.101$
<i>R</i> indices (all data)^a	$R_1 = 0.024$, $wR_2 = 0.068$	$R_1 = 0.047$, $wR_2 = 0.105$
Goodness of fit on <i>F</i>²	1.011	1.098
Parameters / restraints	494/ 8	238/3
L. diff. Peak and hole (e Å⁻³)	0.625, -0.338	1.451, -0.986

III. 3. Results and discussion

III. 3. 1. Crystal structures

Crystal structures for compounds $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMF}$ (**1**), and $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**) are quite similar, so they will be described together. In fact, both compounds consist of 2D arrays of the 3-c herringbone-type (Figure 1). We have recently reported on similar arrays for Cu-PDC-bpe systems (bpe=(1,2-di(4-pyridyl)ethene)).⁴³ For both compounds, Cu atoms have square pyramidal coordination environment, being coordinated to two oxygen atoms and a nitrogen atom (from two different PDC ligands) and to a nitrogen atom belonging to a bpa ligand in the equatorial plane and to a water molecule on the apical position. (Figures S3 and S4, ESI†).

As observed in Figure 1, herringbone arrays exhibit different angles and distances which will be discussed below. These differences are based on the distinct torsion angles for bpa in compounds **1** (10.15°) and **2** (5.55°). Both angles correspond to the *anti* conformation. On the other hand, PDC ligands linking Cu1 and Cu2 atoms in **1** are rotated in comparison to the PDC ligands linking equivalent Cu1 atom in **2** (Figure S5, ESI†).

⁴³ Llano-Tomé, F.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm* 2014, 16, 8726–8735.

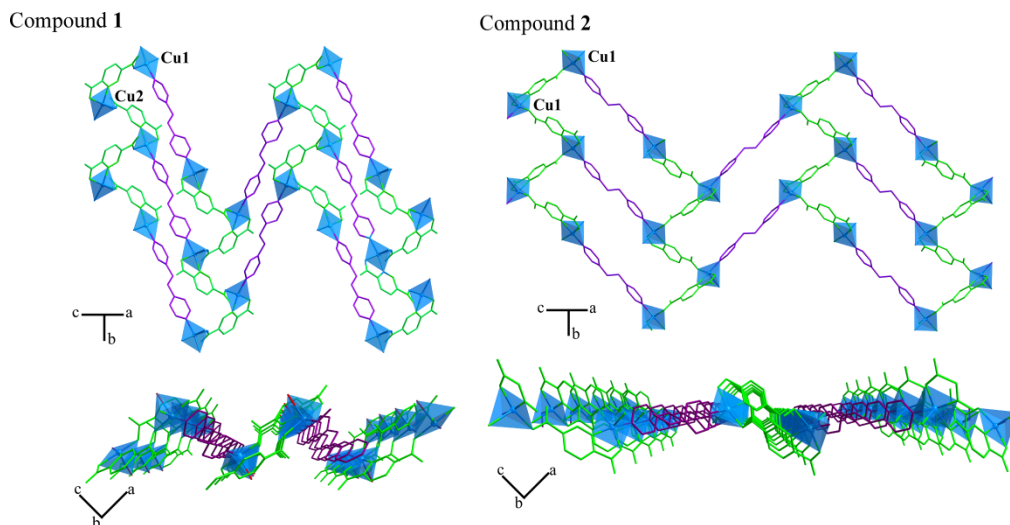


Figure 1. Herringbone arrays of the 3-c type for (top) compound **1** and (bottom) compound **2**. Color codes: CuI polyhedral in blue, PDC ligands in green and bpa in purple (all hydrogen atoms are omitted for clarity).

These herringbone layers are interconnected via hydrogen bonds (Tables S3 and S4, ESI[†]) through the crystallization molecules (1 DMF and 3 H₂O molecules per 2 Cu atoms in compound **1**, and 7 H₂O molecules per 2 Cu atoms in compound **2**, giving rise to a 3D supramolecular framework (Figure 2) with channels along the [010] direction.

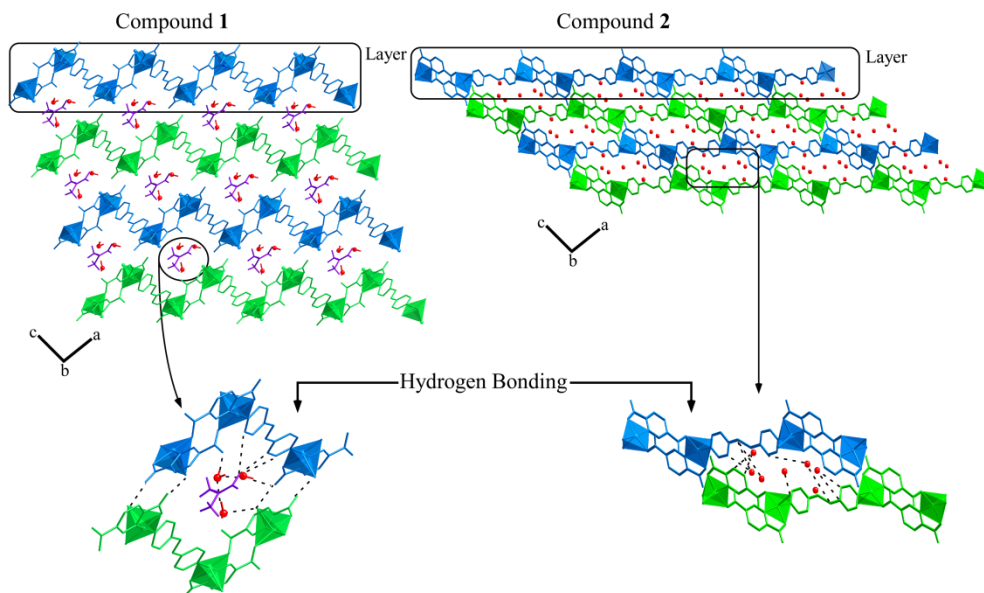


Figure 2. 3D supramolecular framework for (left) compound **1** and (right) compound **2**. Crystallization molecules of water are shown in red, and DMF molecules in violet. Zoomed images at the bottom show the hydrogen bonds as dashed lines (all hydrogen atoms are omitted).

There are two crystallographically independent Cu atoms (Cu1 and Cu2) in the asymmetric unit for compound **1**. This way, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ and $\text{Cu2}\cdots\text{Cu1}^i$ ($i = x, 1+y, z$) distances for compound **1** are 7.2483(4) Å and 7.2436(4) Å, respectively. Cu1-Cu2-Cu1^i angle is $75.640^\circ(4)$. In the case of compound **2**, the $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$ ($i = 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$) distance is 8.0719(5) Å, and $\text{Cu1}^{ii}\text{-Cu1-Cu1}^i$ ($ii = x, 1/2-y, z$) angle is $74.854^\circ(4)$.

In both cases, Cu-O distances lie within the range 1.934(2)-2.259(2) Å, and Cu-N distances exhibit values between 1.992(2) Å and 2.0366(2) Å (Tables S1 and S2, ESI[†]). Most significant bond distances and angles for compounds **1** and **2** are reported in Tables S5 and S6 (ESI[†]), respectively.

In summary, the same synthon (Cu-PDC-0.5bpa-H₂O) produces herringbone arrays with quite different features. In fact, as observed in Figure 1, the 2D array for **2**

is closer to an ideal 3-c herringbone (where metal atoms should be coplanar). Thus, these differences influence on the stacking mode.

As observed in Figure 3, packing of these layers takes place along the [101] direction for both compounds. The packing is, obviously, influenced by the crystallization molecules. The layers in **1** are packed according to an A-A-A fashion. However, the packing for **2** follows an A-B-A fashion due to a displacement of the layers.

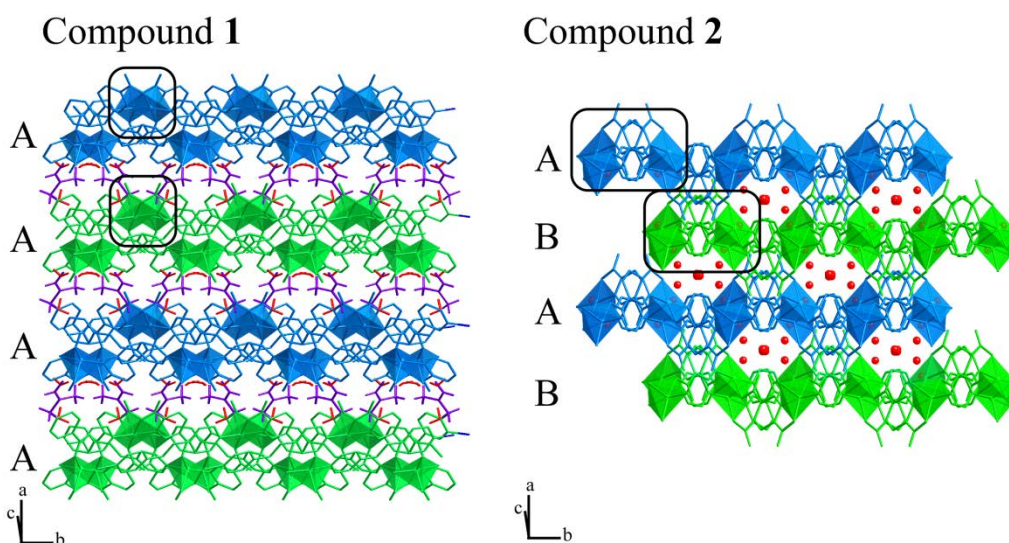


Figure 3. Packing for (left) compound **1** and (right) compound **2**, showing the A-A-A and A-B-A disposition of the layers, respectively. Crystallization molecules of water are shown in red, and DMF molecules in violet (all hydrogen atoms are omitted for clarity).

The disposition of the herringbone-type layers in compounds **1** and **2** gives rise to channels along the [010] direction. The diameter of the channels has been evaluated by means of the Voronoi-Dirichlet polyhedra, which were constructed through the Dirichlet program included in TOPOS⁴⁴ [43] (Figure S6, ESI[†]). The dimensions of these channels are 2.888 Å x 2.584 Å for **1**, and 3.150 Å x 2.014 Å for **2**.

⁴⁴ Blatov, V.A.; *ToposPro: The Program Package for Multipurpose Geometrical and Topological Analysis of Crystal Structures*. (<http://topospro.com>), **2014** (accessed 21.03.15).

On the other hand, the interlayer distances are quite different for both compounds. Minimum and maximum intermetal distances are 7.858 Å and 11.479 Å for **1**, and 6.366 Å and 7.155 Å for **2** (Figure S7, ESI[†]). The fact that compound **2** is nearer the ideal 3-c herringbone array permits the planes to be closer.

Topological features for compounds **1** and **2** were analyzed by means of the TOPOS⁴⁴ software, revealing a hcb Shubnikov hexagonal plane net (Point symbol = 6^3 and vertex symbol = [6.6.6]), corresponding to the topology shown in Figure S8, ESI[†].

The distortion of coordination polyhedra was evaluated according to Avnir method^{45,46} based on the continuous symmetry measures (CSM), by means of SHAPE program,⁴⁷ and the results can be seen on Table 2. The projection of the as-calculated values on the distortion diagram can be seen in Figure S9, ESI[†]. As observed for the three analyzed Cu^{II} ions, distortion is on a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid⁴⁸ (SPY) with a soft contribution of a vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, for Cu1 and Cu2 in compound **1**, the axial distances (Cu1-O2W=2.2488(2) Å and Cu2-O1W=2.2197(2) Å) are longer than the equatorial ones (going from 1.9340(2) Å to 2.0366(2) Å). Similarly, for compound **2**, the axial distance Cu1-O5W is 2.259(2) Å, and the equatorial ones go from 1.9737(2) Å to 1.999(2) Å.

⁴⁵ Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.

⁴⁶ Pinsky, M.; Avnir, D., *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.

⁴⁷ Llunel, D.C.M.; Cirera, J.; Bofill, J.M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; Yanutir, D., *SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculation of Polyhedral Xn and MLn Fragments*, **2003**. (<http://www.ee.uib.edu/>).

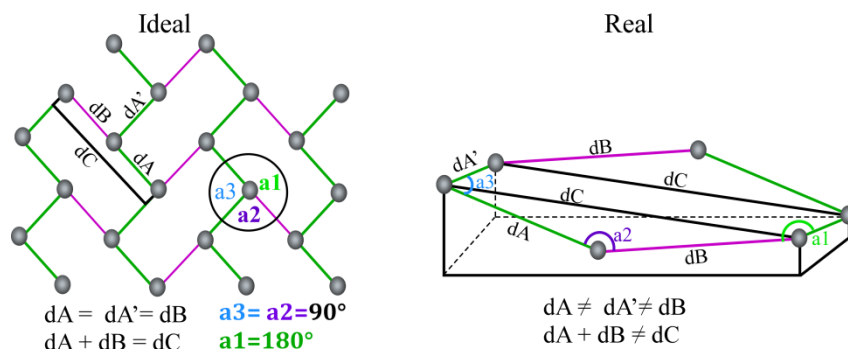
⁴⁸ Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1693–1708.

Table 2. Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry Square pyramid (SPY), calculated using SHAPE software.

Compound	Pentacoordinate	S(TBPY)	S(SPY)
1	Cu(1)	5.73	1.20
	Cu(2)	5.47	1.08
2	Cu(1)	4.40	0.75

III. 3. 2. Herringbone mapping

As said before, we elsewhere reported a mapping of the herringbone-type structures identifying two types of arrays depending on the number of connections for each metal ion: this is, 4-connected (4-c) or 3-connected (3-c). Furthermore, we identified the structural parameters defining the 3-c herringbone arrays, correlating angles and distances (Scheme 2).^{49- 58}



Scheme 2. (left) Ideal high symmetry plane for a 3-c herringbone array, and (right) real non-coplanar herringbone array.

⁴⁹ Llano-Tomé, F.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm* **2014**, *16*, 8726–8735.

⁵⁰ Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 74–76.

⁵¹ Rogers, C. M.; Murray, N. H.; Supkowski, R. M.; La Duca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, *407*, 167–174.

⁵² Shyu, E.; Braverman, M. A.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 2283–2292.

⁵³ Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 8353–8365.

⁵⁴ Wen, D.-C.; Liu, S.-X.; Ribas, J., *Inorg. Chem. Commun.*, **2007**, *10*, 661–665.

⁵⁵ Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Schroder, M., *New J. Chem.*, **1999**, *23*, 573–575.

⁵⁶ Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, **2006**, *20*, 399–403.

⁵⁷ Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288–1299.

⁵⁸ Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schroder, M.; J. Chem. Soc., *Dalton Trans.*, **2000**, 3261–3268.

Representative values for compounds **1** and **2** are shown in table 3.

Table 3. Structural parameters for compound **1** and **2**.

	Compound 1	Compound 2
a1(°)	136.48	162.19
a2(°)	68.03	95.46
a3(°)	75.64	74.85
dA(Å)	7.25	8.07
dB(Å)	13.45	13.33
dB*(Å)	12.11	13.09
a1-a3(°)	60.84	87.34

Representation of these values can be seen in Figure 4. As observed, compound **1** lies on the typical zone around $a1-a3 \approx 60^\circ$ and $a2 \approx 75^\circ$. On the other hand, as far as we are concerned, values for **2** indicate that this compound is the closest one to an ideal 3-c herringbone reported so far (ideality referred to angles). Obviously, the fact that $a1+a2+a3$ for **2** is 332.50° (this is, close to 360° which is the value corresponding to coplanarity) is in accordance with the later. For compound **1**, $a1+a2+a3= 280.15^\circ$. This is an habitual value for similar arrays.

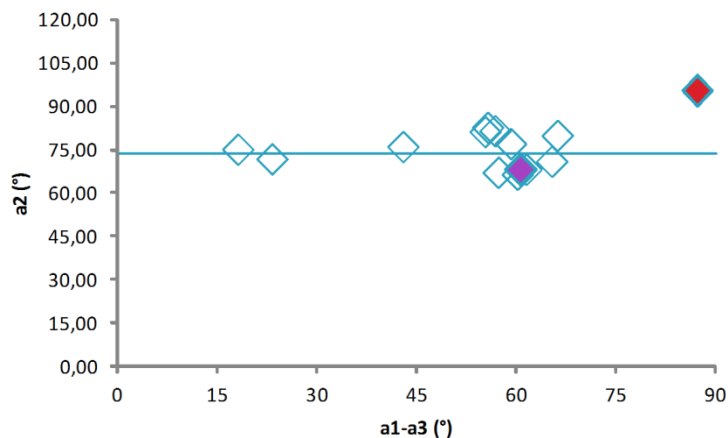


Figure 4. Representation of the $a2$ parameter vs. the $a1-a3$ parameter for the herringbone arrays found in literature. Compound **1** (purple) and **2** (red) are marked by filled symbols.

III. 3. 3. Thermogravimetry

In order to study the thermal stability of compounds **1** and **2**, thermogravimetric (TG) analysis was performed.

Compound **1** shows two-stages of mass loss (Figure S10, ESI[†]). The first of them, starting at RT and finishing at about 245 °C, has been assigned to the removal of the crystallization and coordination molecules of water and DMF (20.1% calc. and 18.32% exp.). The second one (63.35% calc. and 61.38% exp.) is an abrupt mass loss, and corresponds to the removal of both organic ligands occurring between 245 °C and 340 °C. The residue has been identified by X-ray powder diffraction as CuO.⁵⁹

The TG analysis of compound **2** shows a weight loss of 17.1% from RT to 100 °C (Figure S11, ESI[†]), attributed to the crystallization and coordination molecules of water (18.5% calc). The curve shows a plateau up to 225 °C, when the calcination of the organic molecules takes place with a weight loss of 60.1% (63.1% calc.). The calcination product was also CuO.⁵⁹

III. 3. 4. Crystalline to-amorphous to-crystalline transformation

Taking into account the 2D and 3D flexibility of the synthon Cu–PDC–0.5bpa–H₂O as well as the thermogravimetric analysis of compounds **1** and **2**, we decided to explore the structural dynamism of these crystalline structures through the exchange of solvent molecules under a thermal treatment. As said before, the flexibility of these networks upon external stimuli represents an important property of these kinds of materials, being in many cases dependent of the organic linkers used to build the molecular scaffold. In this sense, the bpa⁶⁰⁶¹ ligand plays an important role in compounds **1** and **2**.

⁵⁹ Powder Diffraction File-Inorganic and Organic, ICDC, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268-1268, **2001**.

⁶⁰ Hwang, I.H.; Kim, H.Y.; Lee, M.M.; Na, Y.J.; Kim, J.H.; Kim, H.C.; Kim, C.; Huh, Kim, Y.; Kim, S.J., *Cryst.Growth Des.*, **2013**, *13*, 4815–4823.

Single crystals of **1** were grounded and heated in an air conduction furnace during 4 h at 140 °C. At this temperature the sample becomes amorphous (Figure S12, ESI†) and a color change is observed from intense azure blue to Prussian blue. This amorphous phase is stable at RT. Addition of distilled water to it results in a second change of color (from Prussian blue to pale azure blue) that corresponds to the appearance of a crystalline product (Figure 5). The reaction occurs instantly in contact with water. This compound was characterized by means of X-ray diffraction performing a full profile analysis without structural model (pattern matching, FULLPROF⁶² software). This product was identified as compound **2**, confirming the substitution of guest DMF molecules in **1** by water molecules. It is also worth mentioning that the purity of samples for **1** and **2** (the one obtained by the synthetic route explained in section 2.3 and the one obtained by hydration of the amorphous phase resulting after the thermal treatment of **1**) was confirmed via pattern matching (Figure S13, ESI†). Thus, this crystalline to-amorphous to-crystalline (CAC) transformation confirms the 2D and 3D flexibility of this type of frameworks as it implies not only a re-packing of the herringbone-type planes but also a rearrangement of the herringbone array itself.

⁶¹ Fernandez de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urtiaga, M. K.; Larrea, E.S.; Rojo, T.; Arriortua, M.I., *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 2130–2139.

⁶² J. Rodriguez Carvajal., *FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*, **2011**.

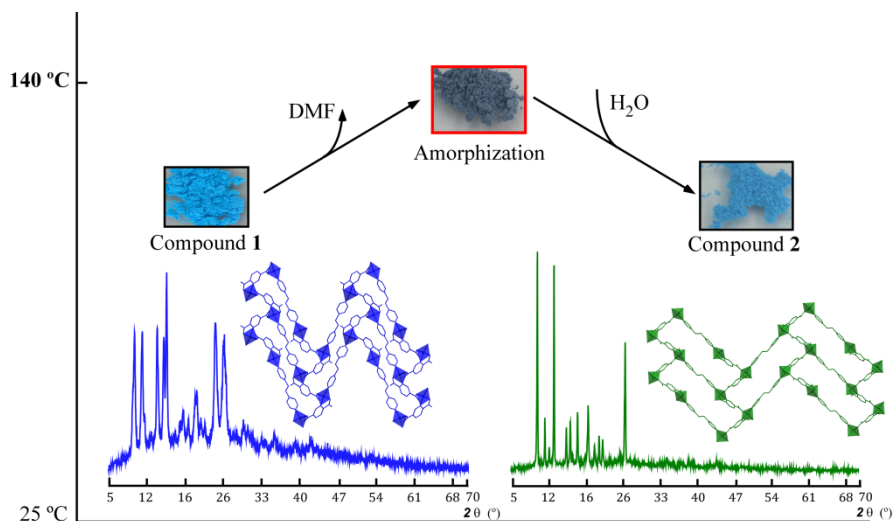


Figure 5 Crystalline to-amorphous to-crystalline transformation from compound **1** to compound **2** under a thermal treatment.

Similar experiments were carried out in order to analyse the reversibility of this CAC transformation. However, as expected, transformation of **2** into **1** was not achieved. In fact, guest molecules of water are responsible for the formation of the most regular of the herringbone-arrays reported so far (this is compound **1**). Therefore, the lack of the reversibility is in accordance with the structural features for **1** and **2**.

III. 3. 5. Dielectric Behavior

Dielectric properties are interesting for various technological applications. In fact, outstanding materials exhibiting colossal dielectric constants (CDC), like some metal oxides, have been reported elsewhere.⁶³⁻⁶⁶ Concerning this topic, there has

⁶³ Sebald, J.; Krohns, S.; Lunkenheimer, P.; Ebbinghaus, S.G.; Riegg, S.; Reller, A.; Loidl, A.; *Solid State Commun.* **2015**, *150*, 857–860.

⁶⁴ Krohns, S.; Lunkenheimer, P.; Ebbinghaus, S.G.; Loidl, A.; *J.Appl.Phys.* **2008**, *103*, 084107/1–084107/9.

⁶⁵ Lunkenheimer, P.; Fichtl, R.; Ebbinghaus, S.G.; Loidl, A.; *Phys.Rev.* **2004**, *B70*, 172102/1–172102/4.

⁶⁶ Lunkenheimer, P.; Bobnar, V.; Pronin, A.V.; Ritus, A.I.; Volkov, A.A.; Loidl, A.; *Phys. Rev.*, **2002**, *B66*, 052105/1–052105/4.

been a fruitful debate about intrinsic and apparent colossal dielectric constants. In this sense, we elsewhere reported on some nanoporous SCFs (also known as metal-organic frameworks) exhibiting apparent CDCs⁶⁷ in which the dielectric behaviour is attributed to an order-disorder process of the guest molecules allocated in the cavities of the framework. Additionally, this effect is enhanced by the activation of extrinsic interfacial polarization effects associated with the diffusion of numerous guest molecules through the channels and the formation of a concomitant electrical double layer.

Compounds **1** and **2** are also SCFs but the cavities occupied by solvent molecules are much smaller (2.888 Å x 2.584 Å for **1**, and 3.150 Å x 2.014 Å for **2**). Therefore, mobility of the guest molecules is expected to be lower than required for CDC. However, even if there is a reduced mobility, dielectric measurements could provide useful information associated to the CAC transformation from **1** to **2**, as it involves the removal of DMF molecules and the entrance of water into the cavities of the framework.

Thus, Figure 6 shows the temperature dependence of the real part of the complex dielectric permittivity ϵ'_r (the so-called dielectric constant) of pressed pellets of **1**. The obtained results show the following interesting features; (i) this compound displays an almost constant ϵ'_r (about 4-4.5) in the low-temperature regime below 225 K; (ii) above that temperature the dielectric constant increases with temperature, and the rise is more pronounced above 300 K, reaching a maximum value $\epsilon'_{\max} \sim 14$ at 350 K (iii) the increasing of the dielectric constant with temperature depends on the frequency of the ac electric field and agrees well with the common dielectric law.⁶⁸

⁶⁷ Sanchez-Andujar, M.; Yanez-Vilar, S.; Pato-Doldan, B.; Gomez-Aguirre, C.; Castro-Garcia, S.; Senaris-Rodriguez, M.A., *J.Phys.Chem.*, **2012**, C116, 13026–13032.

⁶⁸ Tang, Y. Z.; Yu, Y. M.; Tan, Y. H.; Wu, J. S.; Xiong, J. B.; Wen, H.R., *DaltonTrans.* **2013**, 42, 10106–10111.

Similar values of the dielectric constant have been reported elsewhere for other 2D SFCs.⁶⁹⁻⁷¹

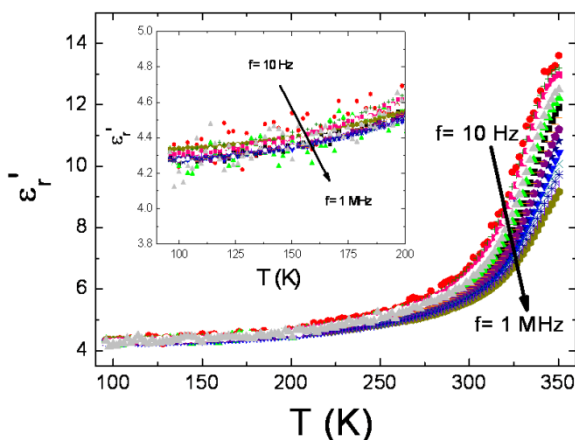


Figure. 6 Temperature dependence of the dielectric constant of compound 1 measured at different frequencies in the temperature interval $100 < T(K) < 350$.

The dielectric response exhibited by compound 1 can be directly attributed to the presence of dipolar guest molecules inside the cavities of the framework and to their concomitant orientational polarizability. In view of the obtained results, at low temperatures the guest molecules exhibit very reduced thermal motion. Nevertheless, their degree of freedom markedly increases with temperature, resulting in a higher polarizability close to room temperature, and thus in a higher dielectric constant. On the other hand, the absence of any dielectric anomalies excludes the presence of cooperative order-disorder processes of the dipolar guest molecules located in the structure within the temperature range studied.

⁶⁹ Tan, Y.H.; Yu, Y.M.; Xiong, J.B.; Gao, J.X.; Xu, Q.; Fu, C.W.; Tang, Y.Z.; Wen, H.R, *Polyhedron*, **2014**, *70*, 47–51.

⁷⁰ Mendiratta, S.; Usman, M.; Luo, T.T.; Chang, B.C.; Lee, S.F.; Lin, Y.C.; Lu, K.L., *Cryst. GrowthDes.* **2014**, *14*, 1572–1579.

⁷¹ Li, X.Z.; Qu, Z.R.; *Inorg.Chem.Commun.* **2010**, *13*, 220–222.

III. 4. Conclusions

The same synthon (Cu-PDC-0.5bpa-H₂O) produces two different 3-c herringbone arrays thanks to the torsion flexibility of bpa ligand. Additionally, these planes get 3D packed according to distinct modes that are solvent dependent since the interlayer connections are based on hydrogen bonds. Therefore, 2D and 3D flexibility has been observed for the compounds herein studied. The role of the guest molecules has been determined, and a CAC transformation has been detected. The lack of reversibility of this transformation is in accordance with the fact that water molecules produce the most regular 3-c herringbone reported so far. Mobility of the guest molecules has been confirmed by means of dielectric measurements.

Supplementary Information

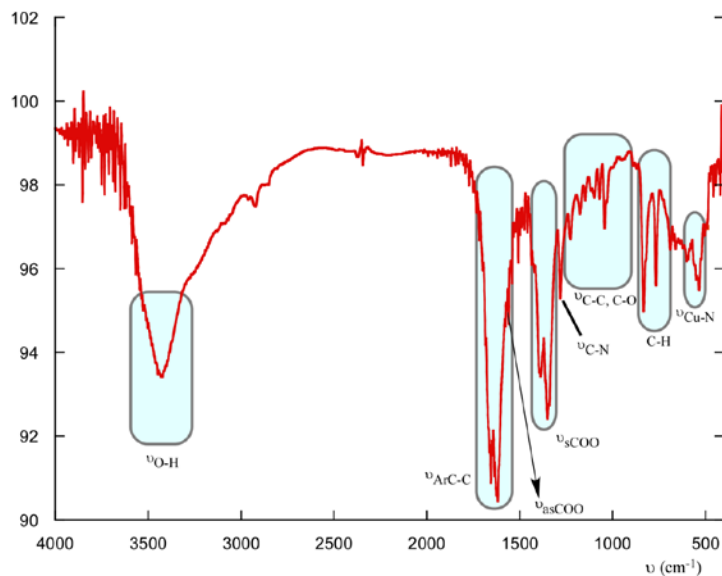


Figure S1. IR spectra for compound **1** ($C_{29}H_{35}N_5O_{14}Cu_2$). The following bands (cm^{-1}) are marked: 3424 (OH), 1656 and 1622 (aroC-C), 1281 (C-N), 1560 (asCOO), 1425, 1389 and 1352 (sCOO), 835, 768 and 693 (C-H) and 549-532 (Cu-N).

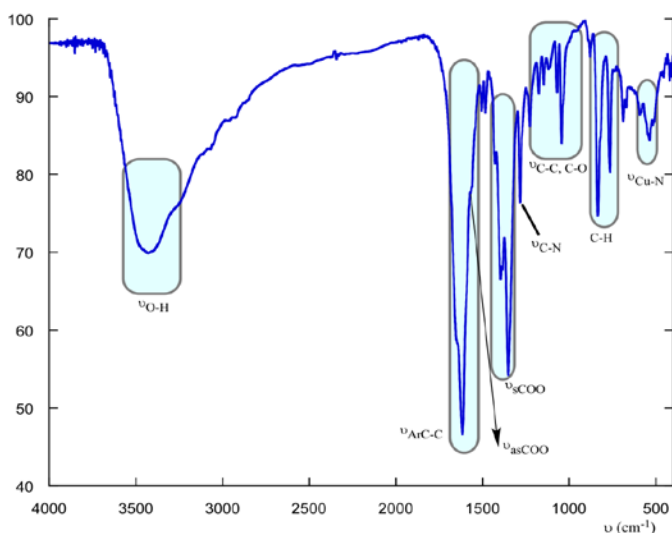


Figure S2. IR spectra for compound **2** ($C_{26}H_{36}N_4O_{17}Cu_2$). The following bands (cm^{-1}) are marked: 3415 (OH), 1652 and 1617 (aroC-C), 1284 (C-N), 1568 (asCOO), 1428, 1398 and 1352 (sCOO), 837, 768 and 690 (C-H) and 552-538 (Cu-N).

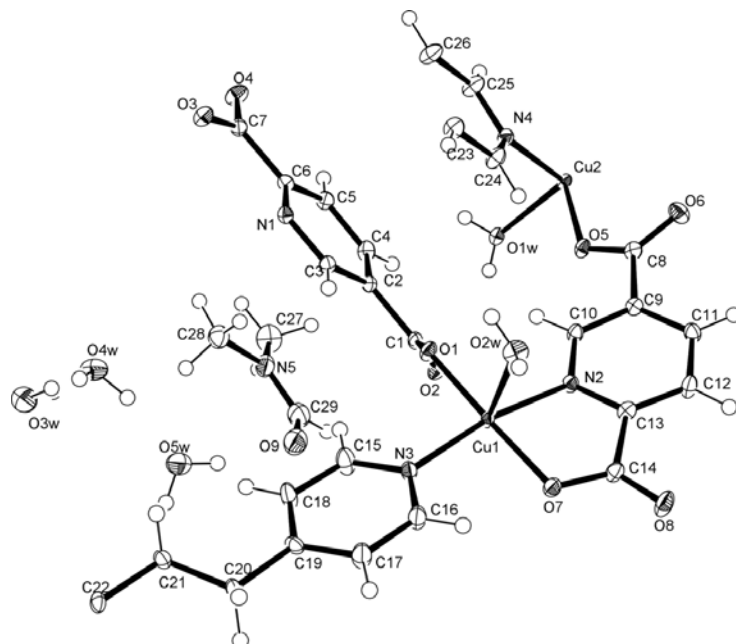


Figure S3. Thermal ellipsoid plot (50% of probability) for compound 1.

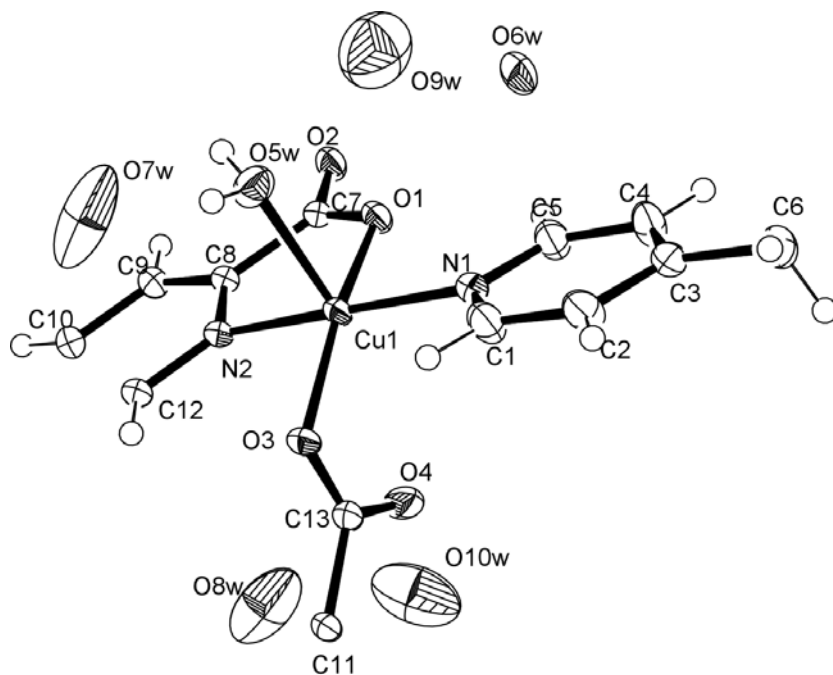


Figure S4. Thermal ellipsoid plot (50% of probability) for compound 2.

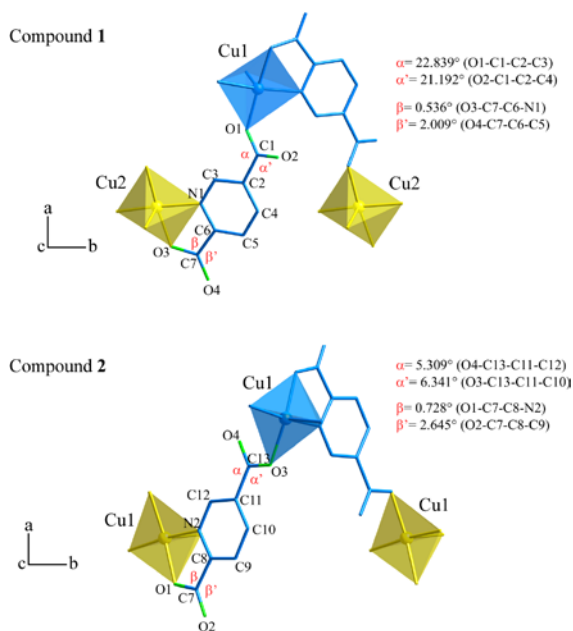


Figure S5. Torsion angles for the carboxylic groups of the PDC ligand.

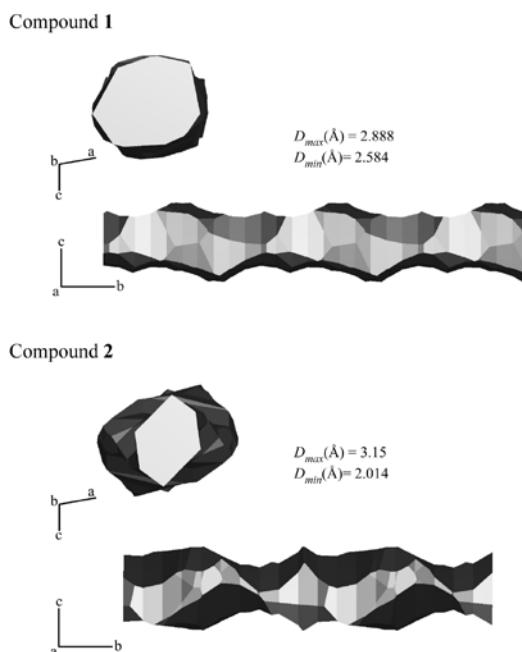


Figure S6. Voronoi-Dirichlet representations for the channels observed for compounds **1** and **2**.

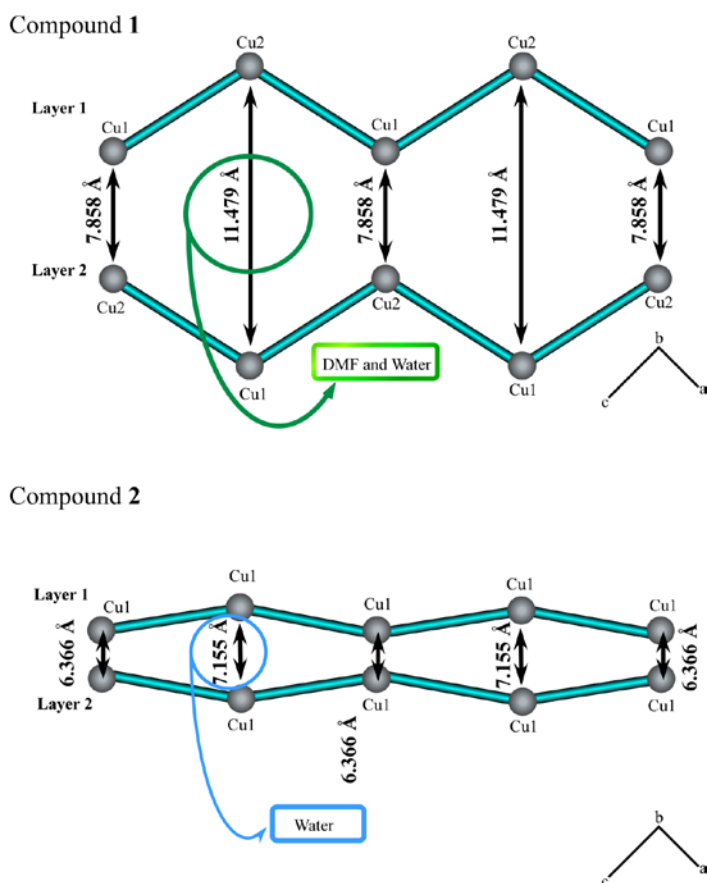


Figure S7. Interlayer distances for compounds 1 and 2.

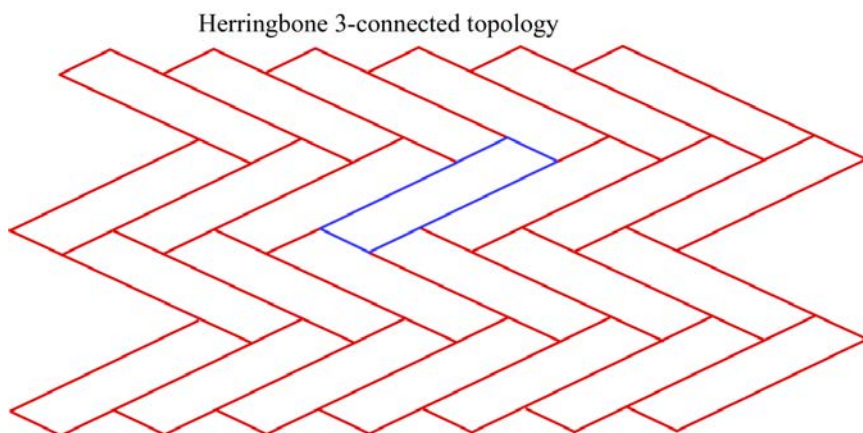


Figure S8. 2D herringbone array based on three-connected nodes.

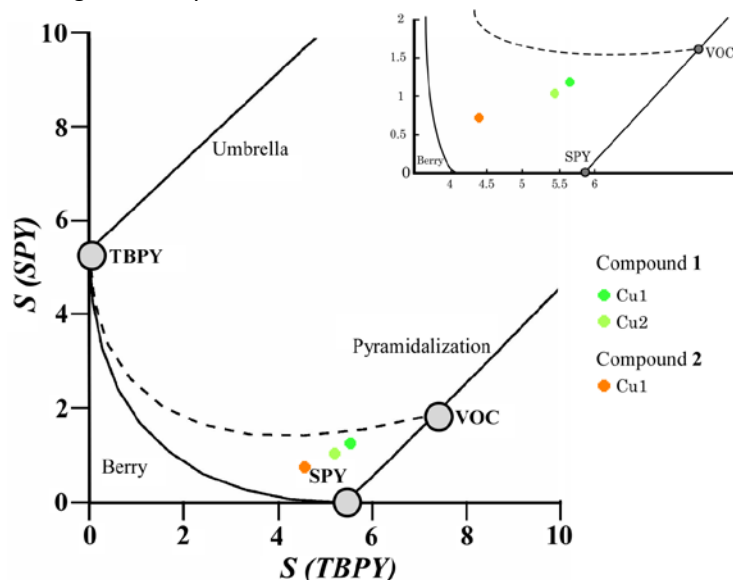


Figure S9. Distortion modes diagram of a pyramidal based squared coordination environment. In the upper right is a zoom of the distortion for compound 1 Cu1 (green) and Cu2 (green light), and for compound 2 Cu1 (orange).

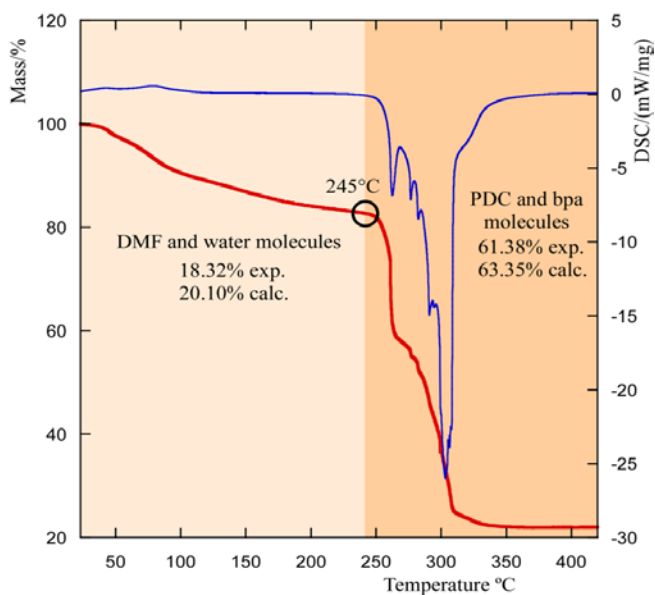


Figure S10. Thermogravimetric analysis for compound 1. Orange ranges show the weight loss intervals.

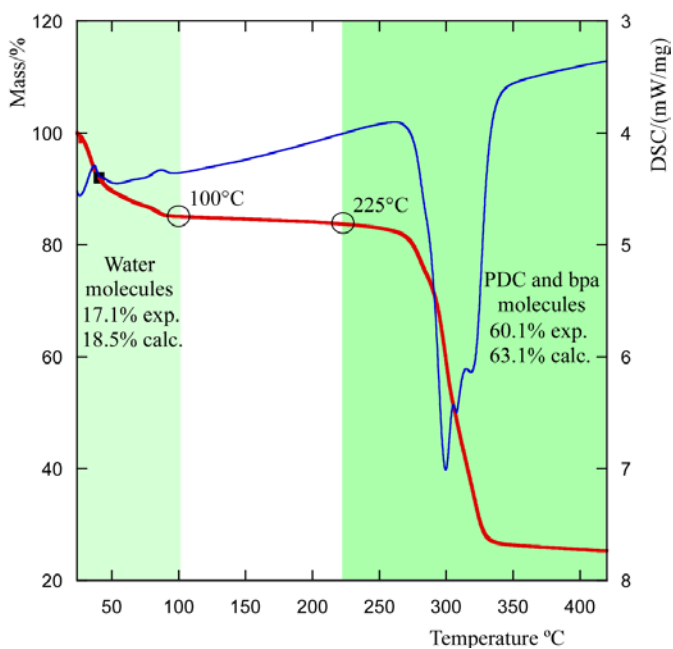


Figure S11. Thermogravimetric analysis for compound 2. Green ranges show the weight loss intervals.

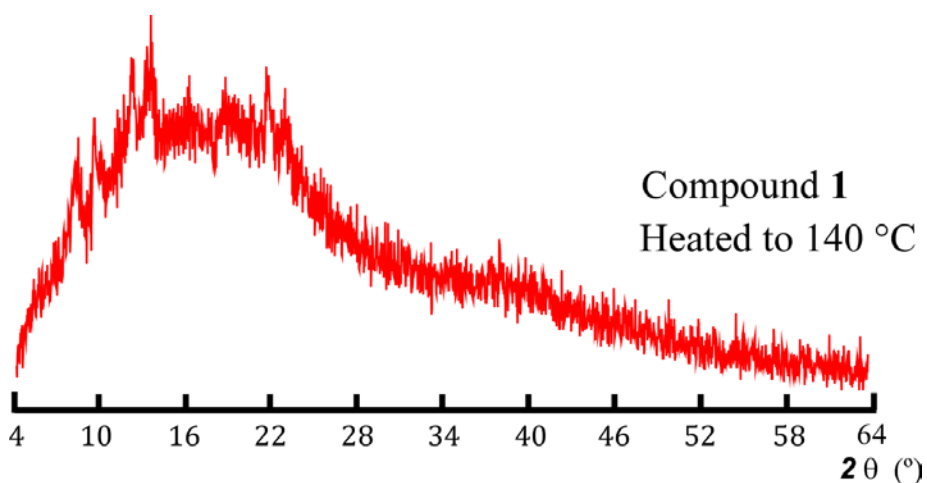


Figure S12. Amorphous phase upon be heated up to 140 °C compound 1.

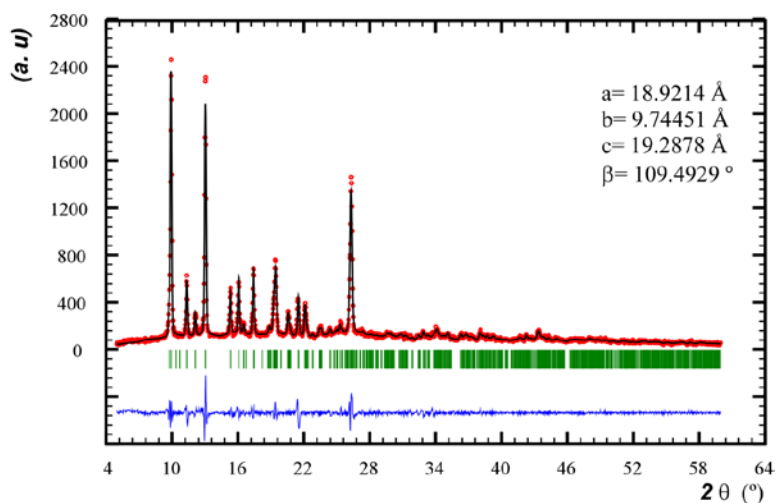


Figure S13. Pattern matching of the powder sample obtained as compound **2** after the thermal treatment

Table S1. Selected bond angles ($^\circ$) and distances (\AA) for compound **1** (distances in bold).

Cu1	O1	O7	O2W	N2	N3
N3	91.50(8)	91.06(8)	99.69(7)	169.92(8)	2.0133(19)
N2	95.68(7)	81.66(8)	87.20(7)	2.026(2)	
O2W	91.70(7)	88.88(7)	2.2488(18)		
O7	177.25(7)	1.9520(17)			
O1	1.9445(16)				

Cu2	O3 ⁱ	O5	O1W	N1 ⁱ	N4
N4	91.92(7)	92.09(7)	99.67(7)	168.77(8)	2.0366(19)
N1 ⁱ	81.57(7)	94.08(7)	89.25(7)	2.024(2)	
O1W	87.70(7)	94.06(7)	2.2197(16)		
O5	175.29(7)	1.9340(16)			
O3 ⁱ	1.9693(16)				

i) $x, 1+y, z$

Table S2. Selected bond angles ($^{\circ}$) and distances (\AA) for compound **2** (distances in bold).

Cu1	O1	O3	O5W	N1	N2
N2	81.68(8)	91.62(8)	93.54(8)	172.31(9)	1.999(2)
N1	92.43(8)	92.82(8)	91.78(9)	1.992(2)	
O5W	94.64(8)	101.00(8)	2.259(2)		
O3	163.32(8)	1.9898(17)			
O1	1.9737(18)				

Table S3. Interlayer Hydrogen bonds for compound **1**.

O-H	A(O)	O-H(\AA)	H \cdots A (\AA)	O \cdots A (\AA)	O-H \cdots A ($^{\circ}$)
O(3W)-H(3AW)	O(4W)	0.95(3)	1.89(3)	2.824(2)	169(2)
O(3W)-H(3BW)	O(6) $-1/2+x, 2-y, 1/2+z$	0.83(4)	1.81(4)	2.630(4)	166(5)
O(1W)-H(1AW)	O(8) $-1+x, y, z$	0.819(18)	1.883(18)	2.700(2)	175(2)
O(1W)-H(1BW)	O(4W) $x, 1+y, z$	0.81(2)	1.94(2)	2.740(2)	168(2)
O(4W)-H(4BW)	O(5W)	0.88(3)	1.81(3)	2.659(3)	162(3)
O(4W)-H(4AW)	O(2) $x, -1+y, z$	0.85(3)	1.91(3)	2.752(2)	172(2)
O(5W)-H(5AW)	O(9)	0.843(11)	1.923(11)	2.746(2)	165(2)
O(2W)-H(2AW)	O(3W) $1/2+x, 1-y, 1/2+z$	0.82(3)	1.97(3)	2.761(3)	162(3)
O(2W)-H(2BW)	O(4) $1+x, y, z$	0.73(3)	2.12(3)	2.834(2)	166(3)
O(5W)-H(5BW)	O(4) $1/2+x, 1-y, -1/2+z$	0.837(19)	1.95(2)	2.783(3)	173(3)
C(5)-H(5)	O(8) $-1+x, y, z$	0.95(3)	2.53(2)	3.258(3)	133(2)
C(10)-(H10)	O(2)	0.95(3)	2.47(4)	3.172(3)	131(2)
C(10)-H(10)	O(5)	0.95(3)	2.39(3)	2.715(3)	100(3)
C(15)-H(15)	O(1)	0.95(3)	2.40(3)	2.932(3)	115(2)
C(16)-H(16)	O(7)	0.95(3)	2.39(4)	2.917(3)	115(2)
C(18)-H(18)	O(5W)	0.95(3)	2.51(3)	3.362(3)	150(3)
C(24)-H(24)	O(5)	0.95(3)	2.34(4)	2.923(3)	119(2)
C(25)-H(25)	O(3) $x, 1+y, z$	0.95(3)	2.33(4)	2.922(3)	119(2)
C(25)-H(25)	O(9) $-1/2+x, 2-y, 1/2+z$	0.95(3)	2.57(3)	3.226(3)	126(3)
C(28)-H(28)	O(5W)	0.98(3)	2.54(3)	3.298(3)	134(3)
C(15)-(H15)	O(9)	0.95(2)	2.712(2)	3.426(3)	132(2)
C(26)-H(26)	O(9) $x-1/2, -y+2, z+1/2$	0.95(2)	2.709(2)	3.285(3)	120(2)

Table S4. Interlayer Hydrogen bonds for compound **2**.

O-H	A(O)	O-H(\AA)	H \cdots A (\AA)	O \cdots A (\AA)	O-H \cdots A ($^{\circ}$)
O(5w)-H(5BW)	O(2) $1/2-x, 3/x-y, z$	0.82(4)	1.94(5)	2.757(3)	175(6)
O(5w)-H(5AW)	O(7w)	0.82(4)	1.95(4)	2.752(3)	167(6)
C(1)-H(1)	O(3)	0.95(4)	2.48(4)	2.982(4)	113(3)
C(2)-H(2)	O(8W) $x+1/2, y-1/2, z$	0.95(3)	2.766(4)	3.595(4)	146(2)
C(4)-H(4)	O(10W) $-x+1/2, -y+1/2, -z$	0.95(3)	2.429(1)	3.085(2)	126(2)
C(5)-H(5)	O(1)	0.95(4)	2.36(5)	2.930(4)	118(3)
C(6)-H(6A)	O(8W) $x+1/2, y-1/2, z$	0.99(3)	2.673(3)	3.438(4)	134(2)
C(6)-H(6A)	O(10W) $x+1/2, y-1/2, z$	0.99(3)	2.976(2)	3.563(2)	119(2)

C(9)-H(9)	O(9W) $-x+1/2, -y+1/2+1, -z$	0.95(2)	2.895(6)	3.799(6)	159(2)
C(10)-H(10)	O(9W) $-1/2+x, 1/2+y, z$	0.95(3)	2.56(4)	3.388(7)	146(4)
C(12)-H(12)	O(3)	0.95(3)	2.56(4)	3.049(4)	112(4)
C(12)-H(12)	O(10W)	0.95(2)	2.647(1)	3.382(9)	134(2)
C(12)-H(12)	O(4) $1/2-X, 1/2+y, 1/2-z$	0.95(4)	2.47(4)	2.787(3)	100(4)

Table S5. Bond distances (Å) and angles (°) for compound 1.

Distance	Å	Distance	Å
Cu(1)-O(1)	1.9445(16)	C(2)-C(3)	1.401(3)
Cu(1)-O(7)	1.9520(17)	C(2)-C(1)	1.515(3)
Cu(1)-N(3)	2.0133(19)	C(3)-H(3)	0.9500
Cu(1)-N(2)	2.026(2)	C(4)-C(5)	1.387(4)
Cu(1)-O(2W)	2.2488(18)	C(4)-H(4)	0.9500
Cu(2)-O(5)	1.9340(16)	C(5)-H(5)	0.9500
Cu(2)-O(3)ⁱ	1.9693(16)	C(6)-C(5)	1.385(3)
Cu(2)-N(1)ⁱ	2.024(2)	C(6)-C(7)	1.512(3)
Cu(2)-N(4)	2.0366(19)	C(9)-C(11)	1.397(3)
Cu(2)-O(1W)	2.2197(16)	C(9)-C(8)	1.509(3)
O(2)-C(1)	1.225(3)	C(10)-C(9)	1.382(3)
O(3)-C(7)	1.282(3)	C(10)-H(10)	0.9500
O(3)-Cu(2)ⁱⁱ	1.9693(16)	C(11)-H(11)	0.9500
O(4)-C(7)	1.234(3)	C(12)-C(11)	1.387(4)
O(5)-C(8)	1.275(3)	C(12)-H(12)	0.9500
O(6)-C(8)	1.241(3)	C(13)-N(2)	1.349(3)
O(1W)-H(1AW)	0.821(10)	C(13)-C(12)	1.383(3)
O(1W)-H(1BW)	0.811(10)	C(14)-O(8)	1.230(3)
O(2W)-H(2AW)	0.83(3)	C(14)-O(7)	1.277(3)
O(2W)-H(2BW)	0.73(3)	C(14)-C(13)	1.513(3)
O(3W)-H(3AW)	0.94(3)	C(15)-N(3)	1.342(3)
O(3W)-H(3BW)	0.93(3)	C(15)-H(15)	0.9500
O(4W)-H(4BW)	0.88(3)	C(16)-N(3)	1.346(3)
O(4W)-H(4AW)	0.84(3)	C(16)-H(16)	0.9500
O(5W)-H(5AW)	0.843(10)	C(17)-C(16)	1.387(3)
O(5W)-H(5BW)	0.837(10)	C(17)-H(17)	0.9500
N(1)-C(3)	1.331(3)	C(18)-C(19)	1.377(4)
N(1)-C(6)	1.347(3)	C(18)-C(15)	1.385(4)
N(1)-Cu(2)ⁱⁱ	2.024(2)	C(18)-H(18)	0.9500
N(2)-C(10)	1.334(3)	C(19)-C(17)	1.397(3)
N(4)-C(24)	1.341(3)	C(19)-C(20)	1.508(3)
N(4)-C(25)	1.344(3)	C(20)-H(20B)	1.06(3)
N(5)-C(29)	1.326(3)	C(20)-H(20A)	1.03(3)
N(5)-C(27)	1.451(3)	C(21)-C(22)	1.517(3)
N(5)-C(28)	1.452(3)	C(21)-C(20)	1.525(3)
C(1)-O(1)	1.280(3)	C(21)-H(21B)	0.95(3)
C(2)-C(4)	1.392(3)	C(21)-H(21A)	0.99(3)

C(22)-C(26) ^{iv}	1.388(3)	C(26)-H(26)	0.9500
C(22)-C(23) ^{iv}	1.388(4)	C(27)-H(27A)	0.9800
C(23)-H(23)	0.9500	C(27)-H(27B)	0.9800
C(23)-C(22) ⁱⁱⁱ	1.388(4)	C(27)-H(27C)	0.9800
C(24)-C(23)	1.382(3)	C(28)-H(28A)	0.9800
C(24)-H(24)	0.9500	C(28)-H(28B)	0.9800
C(25)-H(25)	0.9500	C(28)-H(28C)	0.9800
C(26)-C(25)	1.380(3)	C(29)-O(9)	1.233(3)
C(26)-C(22) ⁱⁱⁱ	1.388(3)	C(29)-H(29)	0.9500

Angles	(°)	Angles	(°)
O(1)-Cu(1)-O(7)	177.25(7)	C(11)-C(9)-C(8)	123.1(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)	91.50(8)	N(2)-C(10)-C(9)	122.7(2)
O(7)-Cu(1)-N(3)	91.06(8)	N(2)-C(10)-H(10)	118.7
O(1)-Cu(1)-N(2)	95.68(7)	C(9)-C(10)-H(10)	118.7
O(7)-Cu(1)-N(2)	81.66(8)	C(12)-C(11)-C(9)	118.8(2)
N(3)-Cu(1)-N(2)	169.92(8)	C(12)-C(11)-H(11)	120.6
O(1)-Cu(1)-O(2W)	91.70(7)	C(9)-C(11)-H(11)	120.6
O(7)-Cu(1)-O(2W)	88.88(7)	C(13)-C(12)-C(11)	119.2(2)
N(3)-Cu(1)-O(2W)	99.69(7)	C(13)-C(12)-H(12)	120.4
N(2)-Cu(1)-O(2W)	87.20(7)	C(11)-C(12)-H(12)	120.4
O(5)-Cu(2)-O(3) ⁱ	175.29(7)	N(2)-C(13)-C(12)	121.8(2)
O(5)-Cu(2)-N(1) ⁱ	94.08(7)	N(2)-C(13)-C(14)	113.6(2)
O(3) ⁱ -Cu(2)-N(1) ⁱ	81.57(7)	C(12)-C(13)-C(14)	124.6(2)
O(5)-Cu(2)-N(4)	92.09(7)	O(8)-C(14)-O(7)	125.2(2)
O(3) ⁱ -Cu(2)-N(4)	91.92(7)	O(8)-C(14)-C(13)	119.5(2)
N(1) ⁱ -Cu(2)-N(4)	168.77(8)	O(7)-C(14)-C(13)	115.4(2)
O(5)-Cu(2)-O(1W)	94.06(7)	N(3)-C(15)-C(18)	123.3(2)
O(3) ⁱ -Cu(2)-O(1W)	87.70(7)	N(3)-C(15)-H(15)	118.3
N(1) ⁱ -Cu(2)-O(1W)	89.25(7)	C(18)-C(15)-H(15)	118.3
N(4)-Cu(2)-O(1W)	99.67(7)	N(3)-C(16)-C(17)	122.5(2)
C(1)-O(1)-Cu(1)	128.46(16)	N(3)-C(16)-H(16)	118.7
C(7)-O(3)-Cu(2) ⁱⁱ	115.24(15)	C(17)-C(16)-H(16)	118.7
C(8)-O(5)-Cu(2)	123.76(16)	C(16)-C(17)-C(19)	120.5(2)
C(14)-O(7)-Cu(1)	115.40(15)	C(16)-C(17)-H(17)	119.7
Cu(2)-O(1W)-H(1AW)	110.1(18)	C(19)-C(17)-H(17)	119.7
Cu(2)-O(1W)-H(1BW)	117.2(19)	C(19)-C(18)-C(15)	120.4(2)
H(1AW)-O(1W)-H(1BW)	108(2)	C(19)-C(18)-H(18)	119.8
Cu(1)-O(2W)-H(2AW)	109.8(19)	C(15)-C(18)-H(18)	119.8
Cu(1)-O(2W)-H(2BW)	120(2)	C(18)-C(19)-C(17)	116.3(2)
H(2AW)-O(2W)-H(2BW)	113(3)	C(18)-C(19)-C(20)	123.7(2)
H(3AW)-O(3W)-H(3BW)	99(2)	C(17)-C(19)-C(20)	120.0(2)
H(4BW)-O(4W)-H(4AW)	101(3)	C(19)-C(20)-C(21)	113.88(18)
H(5AW)-O(5W)-H(5BW)	106.1(19)	C(19)-C(20)-H(20B)	108.2(15)
C(3)-N(1)-C(6)	118.86(19)	C(21)-C(20)-H(20B)	111.6(15)
C(3)-N(1)-Cu(2) ⁱⁱ	128.67(16)	C(19)-C(20)-H(20A)	107.5(15)
C(6)-N(1)-Cu(2) ⁱⁱ	111.84(15)	C(21)-C(20)-H(20A)	113.4(15)
C(10)-N(2)-C(13)	119.0(2)	H(20B)-C(20)-H(20A)	102(2)
C(10)-N(2)-Cu(1)	128.95(16)	C(22)-C(21)-C(20)	115.58(18)
C(13)-N(2)-Cu(1)	111.07(16)	C(22)-C(21)-H(21B)	106.0(17)
C(15)-N(3)-C(16)	116.9(2)	C(20)-C(21)-H(21B)	109.6(17)

C(15)-N(3)-Cu(1)	121.99(17)	C(22)-C(21)-H(21A)	107.9(16)
C(16)-N(3)-Cu(1)	121.07(15)	C(20)-C(21)-H(21A)	106.9(16)
C(24)-N(4)-C(25)	117.0(2)	H(21B)-C(21)-H(21A)	111(2)
C(24)-N(4)-Cu(2)	121.73(16)	C(26) ^{iv} -C(22)-C(23) ^{iv}	117.0(2)
C(25)-N(4)-Cu(2)	121.23(15)	C(26) ^{iv} -C(22)-C(21)	119.4(2)
C(29)-N(5)-C(27)	122.2(2)	C(23) ^{iv} -C(22)-C(21)	123.5(2)
C(29)-N(5)-C(28)	122.4(2)	C(24)-C(23)-C(22) ⁱⁱⁱ	119.3(2)
C(27)-N(5)-C(28)	115.4(2)	C(24)-C(23)-H(23)	120.4
O(2)-C(1)-O(1)	126.7(2)	C(22) ⁱⁱⁱ -C(23)-H(23)	120.4
O(2)-C(1)-C(2)	120.7(2)	N(4)-C(24)-C(23)	123.7(2)
O(1)-C(1)-C(2)	112.6(2)	N(4)-C(24)-H(24)	118.2
C(4)-C(2)-C(3)	118.4(2)	C(23)-C(24)-H(24)	118.2
C(4)-C(2)-C(1)	123.0(2)	N(4)-C(25)-C(26)	122.5(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(2)	N(4)-C(25)-H(25)	118.8
N(1)-C(3)-C(2)	122.2(2)	C(26)-C(25)-H(25)	118.8
N(1)-C(3)-H(3)	118.9	C(25)-C(26)-C(22) ⁱⁱⁱ	120.5(2)
C(2)-C(3)-H(3)	118.9	C(25)-C(26)-H(26)	119.8
C(5)-C(4)-C(2)	119.5(2)	C(22) ⁱⁱⁱ -C(26)-H(26)	119.8
C(5)-C(4)-H(4)	120.3	N(5)-C(27)-H(27A)	109.5
C(2)-C(4)-H(4)	120.3	N(5)-C(27)-H(27B)	109.5
C(6)-C(5)-C(4)	118.2(2)	H(27A)-C(27)-H(27B)	109.5
C(6)-C(5)-H(5)	120.9	N(5)-C(27)-H(27C)	109.5
C(4)-C(5)-H(5)	120.9	H(27A)-C(27)-H(27C)	109.5
N(1)-C(6)-C(5)	122.8(2)	H(27B)-C(27)-H(27C)	109.5
N(1)-C(6)-C(7)	113.81(19)	N(5)-C(28)-H(28A)	109.5
C(5)-C(6)-C(7)	123.4(2)	N(5)-C(28)-H(28B)	109.5
O(4)-C(7)-O(3)	124.4(2)	H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
O(4)-C(7)-C(6)	120.0(2)	N(5)-C(28)-H(28C)	109.5
O(3)-C(7)-C(6)	115.5(2)	H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
O(6)-C(8)-O(5)	126.1(2)	H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
O(6)-C(8)-C(9)	120.3(2)	O(9)-C(29)-N(5)	123.3(3)
O(5)-C(8)-C(9)	113.6(2)	O(9)-C(29)-H(29)	118.4
C(10)-C(9)-C(11)	118.5(2)	N(5)-C(29)-H(29)	118.4
C(10)-C(9)-C(8)	118.4(2)		

Symmetry codes: i) $x, y+1, z$; ii) $x, y-1, z$; iii) $x-1/2, -y+1, z+1/2$; iv) $x+1/2, -y+1, z-1/2$

Table S6. Bond distances (Å) and angles (°) for compound 2.

Distance	Å		
Cu(1)-O(1)	1.9737(18)	C(6)-H(6B)	0.9900
Cu(1)-O(3)	1.9898(17)	C(7)-O(2)	1.240(3)
Cu(1)-N(1)	1.992(2)	C(7)-O(1)	1.270(3)
Cu(1)-N(2)	1.999(2)	C(7)-C(8)	1.519(3)
Cu(1)-O(5W)	2.259(2)	C(8)-N(2)	1.347(3)
O(5W)-H(5BW)	0.818(10)	C(8)-C(9)	1.380(4)
O(5W)-H(5AW)	0.819(10)	C(9)-C(10)	1.393(3)
C(1)-N(1)	1.338(4)	C(9)-H(9)	0.9500
C(1)-C(2)	1.381(4)	C(10)-C(11) ⁱⁱ	1.384(4)
C(1)-H(1)	0.9500	C(10)-H(10)	0.9500
C(2)-C(3)	1.389(4)	C(11)-C(10) ⁱⁱⁱ	1.384(4)
C(2)-H(2)	0.9500	C(11)-C(12) ⁱⁱⁱ	1.394(4)
C(3)-C(4)	1.384(4)	C(11)-C(13)	1.507(3)
C(3)-C(6)	1.510(4)	C(12)-N(2)	1.333(3)
C(4)-C(5)	1.381(4)	C(12)-C(11) ⁱⁱ	1.394(4)
C(4)-H(4)	0.9500	C(12)-H(12)	0.9500
C(5)-N(1)	1.340(3)	C(13)-O(4)	1.248(4)
C(5)-H(5)	0.9500	C(13)-O(3)	1.265(3)
C(6)-C(6) ⁱ	1.510(5)		
C(6)-H(6A)	0.9900		
Angles	(°)	Angles	(°)
O(1)-Cu(1)-O(3)	163.32(8)	C(6) ⁱ -C(6)-C(3)	114.0(3)
O(1)-Cu(1)-N(1)	92.43(8)	C(6) ⁱ -C(6)-H(6A)	108.7
O(3)-Cu(1)-N(1)	92.82(8)	C(3)-C(6)-H(6A)	108.7
O(1)-Cu(1)-N(2)	81.61(8)	C(6) ⁱ -C(6)-H(6B)	108.7
O(3)-Cu(1)-N(2)	91.62(8)	C(3)-C(6)-H(6B)	108.7
N(1)-Cu(1)-N(2)	172.31(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	107.6
O(1)-Cu(1)-O(5W)	94.64(8)	O(2)-C(7)-O(1)	124.9(2)
O(3)-Cu(1)-O(5W)	101.00(8)	O(2)-C(7)-C(8)	119.6(2)
N(1)-Cu(1)-O(5W)	91.78(9)	O(1)-C(7)-C(8)	115.5(2)
N(2)-Cu(1)-O(5W)	93.54(8)	N(2)-C(8)-C(9)	122.6(2)
C(7)-O(1)-Cu(1)	116.14(15)	N(2)-C(8)-C(7)	113.1(2)
C(13)-O(3)-Cu(1)	106.68(17)	C(9)-C(8)-C(7)	124.3(2)
Cu(1)-O(5W)-H(5BW)	105(5)	C(8)-C(9)-C(10)	118.4(2)
Cu(1)-O(5W)-H(5AW)	122(5)	C(8)-C(9)-H(9)	120.8
H(5BW)-O(5W)-H(5AW)	108(3)	C(10)-C(9)-H(9)	120.8
N(1)-C(1)-C(2)	123.1(3)	C(11) ⁱⁱ -C(10)-C(9)	119.1(2)
N(1)-C(1)-H(1)	118.4	C(11) ⁱⁱ -C(10)-H(10)	120.4
C(2)-C(1)-H(1)	118.4	C(9)-C(10)-H(10)	120.4
C(1)-C(2)-C(3)	119.7(3)	C(10) ⁱⁱⁱ -C(11)-C(12) ⁱⁱⁱ	118.9(2)
C(1)-C(2)-H(2)	120.2	C(10) ⁱⁱⁱ -C(11)-C(13)	122.3(2)
C(3)-C(2)-H(2)	120.2	C(12) ⁱⁱⁱ -C(11)-C(13)	118.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	116.9(2)	N(2)-C(12)-C(11) ⁱⁱ	122.0(2)
C(4)-C(3)-C(6)	123.1(2)	N(2)-C(12)-H(12)	119.0
C(2)-C(3)-C(6)	120.1(3)	C(11) ⁱⁱ -C(12)-H(12)	119.0
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(3)	O(4)-C(13)-O(3)	124.3(2)
C(5)-C(4)-H(4)	119.8	O(4)-C(13)-C(11)	118.9(2)
C(3)-C(4)-H(4)	119.8	O(3)-C(13)-C(11)	116.8(2)
N(1)-C(5)-C(4)	122.5(3)	C(4)-C(5)-H(5)	118.8

Symmetry codes: i) $-x+1, -y, -z$; ii) $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; iii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$

Table S7. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters of compound **1**.

	X	Y	Z	U(eq)
Cu(1)	6865(1)	9279(1)	4830(1)	11(1)
Cu(2)	2334(1)	14283(1)	6130(1)	10(1)
O(1)	5272(1)	8728(2)	5043(1)	14(1)
O(2)	4219(2)	10270(2)	4183(1)	17(1)
O(3)	798(1)	4993(2)	6447(1)	15(1)
O(4)	-495(1)	6834(2)	6202(1)	19(1)
O(5)	3885(1)	13755(2)	5824(1)	14(1)
O(6)	4880(2)	15117(2)	6812(1)	20(1)
O(7)	8443(1)	9933(2)	4620(1)	16(1)
O(8)	9770(2)	11662(2)	5014(1)	24(1)
O(9)	3691(2)	7406(2)	2877(1)	35(1)
O(1W)	1492(2)	13702(2)	4881(1)	18(1)
O(2W)	7501(2)	8703(2)	6153(1)	20(1)
O(3W)	881(2)	2135(2)	2270(1)	28(1)
O(4W)	2608(2)	2382(2)	3604(1)	24(1)
O(5W)	3727(2)	4336(2)	2683(1)	28(1)
N(1)	2458(2)	6447(2)	5751(1)	11(1)
N(2)	6742(2)	11438(2)	5220(1)	13(1)
N(3)	7127(2)	7288(2)	4270(1)	14(1)
N(4)	2145(2)	12286(2)	6733(1)	13(1)
N(5)	1785(2)	7722(2)	3088(1)	22(1)
C(1)	4318(2)	9270(2)	4711(2)	13(1)
C(2)	3250(2)	8565(2)	5060(1)	11(1)
C(3)	3355(2)	7137(3)	5428(1)	13(1)
C(4)	2165(2)	9271(2)	5029(2)	15(1)
C(5)	1236(2)	8566(3)	5381(1)	14(1)
C(6)	1421(2)	7159(2)	5739(1)	11(1)
C(7)	485(2)	6283(3)	6151(1)	13(1)
C(8)	4819(2)	14213(2)	6219(2)	13(1)
C(9)	5913(2)	13518(3)	5914(1)	13(1)
C(10)	5819(2)	12161(3)	5491(1)	13(1)
C(11)	7016(2)	14171(2)	6047(2)	15(1)
C(12)	7970(2)	13443(3)	5741(2)	17(1)
C(13)	7806(2)	12077(3)	5335(1)	13(1)
C(14)	8766(2)	11173(3)	4966(1)	15(1)
C(15)	6238(2)	6416(3)	3977(2)	24(1)
C(16)	8212(2)	6747(3)	4200(2)	21(1)
C(17)	8422(2)	5370(3)	3829(2)	22(1)
C(18)	6390(2)	5029(3)	3603(2)	22(1)
C(19)	7495(2)	4472(3)	3515(1)	14(1)
C(20)	7735(2)	3001(3)	3087(1)	15(1)
C(21)	6677(2)	1964(3)	2984(1)	14(1)
C(22)	6880(2)	474(3)	2554(1)	14(1)
C(23)	2922(2)	9907(3)	7212(2)	17(1)
C(24)	3011(2)	11273(3)	6808(2)	17(1)
C(25)	1136(2)	11918(3)	7063(2)	19(1)
C(26)	979(2)	10568(2)	7468(2)	20(1)

C(27)	725(2)	8606(3)	2962(2)	32(1)
C(28)	1660(2)	6300(3)	3521(2)	23(1)
C(29)	2787(2)	8155(3)	2795(2)	26(1)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Table S8. Anisotropic displacement parameters for compound 1.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	9(1)	8(1)	17(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
Cu(2)	9(1)	7(1)	15(1)	2(1)	3(1)	1(1)
O(1)	10(1)	12(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(2)	18(1)	15(1)	19(1)	5(1)	2(1)	-4(1)
O(3)	13(1)	11(1)	22(1)	4(1)	4(1)	3(1)
O(4)	13(1)	18(1)	26(1)	6(1)	6(1)	4(1)
O(5)	11(1)	8(1)	22(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O(6)	19(1)	20(1)	20(1)	-6(1)	0(1)	3(1)
O(7)	14(1)	12(1)	23(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
O(8)	12(1)	16(1)	44(1)	-5(1)	7(1)	-3(1)
O(9)	29(1)	28(1)	49(1)	-8(1)	13(1)	-4(1)
O(1W)	18(1)	18(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	-8(1)
O(2W)	17(1)	20(1)	23(1)	3(1)	1(1)	5(1)
O(3W)	33(1)	25(1)	26(1)	3(1)	1(1)	4(1)
O(4W)	25(1)	26(1)	22(1)	5(1)	5(1)	7(1)
O(5W)	33(1)	25(1)	28(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
N(1)	10(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
N(2)	12(1)	9(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	1(1)
N(3)	14(1)	11(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
N(4)	15(1)	10(1)	15(1)	1(1)	2(1)	0(1)
N(5)	27(1)	20(1)	18(1)	1(1)	-1(1)	-6(1)
C(1)	11(1)	10(1)	17(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(2)	13(1)	9(1)	13(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(3)	10(1)	12(1)	15(1)	-1(1)	0(1)	1(1)
C(4)	16(1)	10(1)	18(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
C(5)	12(1)	13(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(6)	11(1)	11(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(7)	13(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(8)	16(1)	8(1)	16(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(9)	13(1)	12(1)	13(1)	2(1)	0(1)	1(1)
C(10)	11(1)	10(1)	19(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(11)	15(1)	12(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(12)	12(1)	13(1)	26(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(13)	12(1)	12(1)	16(1)	4(1)	0(1)	2(1)
C(14)	13(1)	12(1)	20(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(15)	13(1)	20(1)	37(1)	-11(1)	-2(1)	1(1)
C(16)	14(1)	16(1)	33(1)	-8(1)	4(1)	-2(1)
C(17)	14(1)	17(1)	36(1)	-7(1)	3(1)	-1(1)
C(18)	14(1)	18(1)	33(1)	-13(1)	-3(1)	-1(1)
C(19)	19(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(20)	20(1)	10(1)	16(1)	-3(1)	1(1)	-2(1)
C(21)	18(1)	11(1)	14(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(22)	21(1)	9(1)	12(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(23)	17(1)	13(1)	22(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(24)	13(1)	13(1)	24(1)	5(1)	2(1)	1(1)
C(25)	16(1)	13(1)	28(1)	7(1)	7(1)	4(1)

C(26)	18(1)	16(1)	27(1)	7(1)	9(1)	2(1)
C(27)	30(1)	31(1)	35(1)	1(1)	-4(1)	2(1)
C(28)	24(1)	20(1)	24(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
C(29)	28(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	2(1)	1(1)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Table S9. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters of compound **2**.

	X	Y	Z	U(eq)
Cu(1)	3174(1)	4790(1)	1186(1)	20(1)
O(1)	2614(1)	5213(2)	167(1)	23(1)
O(2)	1681(1)	6462(2)	-540(1)	24(1)
O(3)	3450(1)	4152(2)	2207(1)	24(1)
O(4)	2448(1)	2879(2)	1689(1)	38(1)
O(5W)	4096(1)	6308(2)	1264(1)	29(1)
O(6W)	1942(2)	4849(2)	-1643(1)	42(1)
O(7W)	5000	7549(4)	2500	95(2)
O(8W)	1076(2)	4074(3)	2089(2)	97(1)
O(9W)	5132(3)	5578(6)	680(3)	88(2)
O(10W)	1095(6)	2390(15)	1487(5)	97(4)
N(1)	3744(1)	3298(2)	909(1)	22(1)
N(2)	2484(1)	6200(2)	1356(1)	21(1)
C(1)	4340(2)	2744(3)	1401(2)	29(1)
C(2)	4745(2)	1683(3)	1246(2)	28(1)
C(3)	4541(2)	1157(3)	549(1)	24(1)
C(4)	3929(2)	1744(3)	41(2)	29(1)
C(5)	3547(2)	2797(3)	234(1)	26(1)
C(6)	4971(2)	-20(3)	377(2)	28(1)
C(7)	2098(2)	6094(2)	62(1)	20(1)
C(8)	2002(2)	6710(2)	741(1)	19(1)
C(9)	1490(2)	7715(3)	741(1)	22(1)
C(10)	1480(2)	8230(3)	1404(1)	23(1)
C(11)	3018(2)	2722(3)	2965(1)	23(1)
C(12)	2476(2)	6696(3)	1989(1)	23(1)
C(13)	2966(2)	3278(3)	2229(1)	26(1)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Table S10. Anisotropic displacement parameters for compound **2**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu(1)	33(1)	16(1)	15(1)	1(1)	13(1)	3(1)
O(1)	35(1)	20(1)	17(1)	1(1)	13(1)	5(1)
O(2)	37(1)	21(1)	16(1)	0(1)	10(1)	5(1)
O(3)	41(1)	19(1)	19(1)	4(1)	17(1)	3(1)
O(4)	71(2)	28(1)	16(1)	0(1)	14(1)	-15(1)
O(5W)	34(1)	23(1)	29(1)	3(1)	7(1)	-1(1)
O(6W)	69(2)	36(1)	22(1)	-6(1)	19(1)	0(1)
O(7W)	99(4)	38(2)	85(3)	0	-61(3)	0
O(8W)	116(3)	59(2)	66(2)	21(2)	-42(2)	-17(2)
O(9W)	85(4)	72(4)	110(5)	7(3)	34(3)	11(3)
O(10W)	61(6)	169(12)	55(5)	8(7)	11(5)	-17(7)
C(1)	35(2)	31(2)	21(1)	-2(1)	12(1)	5(1)
C(2)	30(2)	33(2)	24(1)	2(1)	11(1)	7(1)

C(3)	27(1)	22(1)	27(1)	0(1)	15(1)	1(1)
C(4)	35(2)	30(2)	23(1)	-6(1)	9(1)	5(1)
C(5)	32(2)	26(1)	22(1)	-1(1)	10(1)	5(1)
C(6)	33(2)	26(1)	29(2)	-1(1)	14(1)	7(1)
C(7)	33(1)	15(1)	18(1)	-1(1)	14(1)	-3(1)
C(8)	28(1)	16(1)	17(1)	-1(1)	12(1)	-2(1)
C(9)	31(1)	20(1)	18(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(10)	32(2)	19(1)	23(1)	-3(1)	15(1)	-1(1)
C(11)	39(2)	16(1)	18(1)	2(1)	16(1)	4(1)
C(12)	38(2)	18(1)	17(1)	1(1)	14(1)	-1(1)
C(13)	47(2)	16(1)	19(1)	2(1)	18(1)	2(1)

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Table S10. Fractional Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal factors ($\times 10^3$) of hydrogen atoms for compound **1**.

	X	Y	Z	U(eq)
H(4)	2062	10228	4770	18
H(18)	5727	4457	3408	26
H(17)	9202	5034	3789	27
H(3)	4091	6645	5448	15
H(15)	5464	6768	4028	28
H(16)	8858	7331	4412	25
H(5)	492	9036	5377	17
H(12)	8726	13878	5809	20
H(28A)	855	6195	3684	34
H(28B)	2196	6274	4023	34
H(28C)	1843	5470	3147	34
H(24)	3727	11508	6570	20
H(29)	2809	9090	2508	32
H(27A)	87	8095	3225	48
H(27B)	524	8719	2359	48
H(27C)	849	9602	3216	48
H(10)	5068	11726	5388	16
H(11)	7112	15096	6341	18
H(26)	250	10350	7691	24
H(23)	3567	9235	7255	21
H(25)	506	12613	7015	22
H(3AW)	1430(30)	2350(30)	2721(18)	20
H(3BW)	570(20)	3100(30)	2190(17)	20
H(1AW)	949(16)	13120(20)	4935(16)	16
H(1BW)	1908(18)	13360(30)	4536(14)	16
H(4BW)	3070(30)	3060(40)	3402(19)	20
H(4AW)	3090(30)	1690(30)	3738(17)	20
H(21B)	6420(20)	1720(30)	3522(18)	16
H(20B)	8080(20)	3240(30)	2503(17)	16
H(20A)	8440(20)	2510(30)	3408(17)	16
H(21A)	6070(20)	2520(30)	2641(17)	16
H(5AW)	3840(20)	5273(12)	2713(16)	20
H(2AW)	6970(30)	8320(30)	6402(17)	16
H(2BW)	8050(30)	8300(30)	6232(18)	16
H(5BW)	3980(20)	4060(30)	2228(11)	20

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

Table S11. Fractional Atomic coordinates ($\times 10^4$) and isotropic thermal factors ($\times 10^3$) of hydrogen atoms for compound **2**.

	X	Y	Z	U(eq)
H(1)	4491	3096	1880	34
H(2)	5162	1316	1614	34
H(4)	3770	1419	-443	35
H(5)	3128	3182	-124	32
H(6A)	5482	-24	731	34
H(6B)	4725	-883	438	34
H(9)	1153	8049	300	27
H(10)	1134	8920	1421	28
H(12)	2817	6340	2423	28
H(5BW)	3890(30)	6990(40)	1050(30)	145
H(5AW)	4390(30)	6550(60)	1655(17)	145

$$U_{eq} = 1/3[U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{13}aca^*c^*\cos\beta]$$

CONCLUSIONES

1- Similarmente a lo observado en el sistema M-PDC-(py)₂(CO) con M=Ni, la naturaleza quelante del ligando (py)₂(CO) también produce SCFs basados en monómeros cuando M=Cu. La red de enlaces de hidrógeno que sostiene el edificio cristalino es muy flexible, lo que permite que la estructura (host) incluso se acomode al intercambio térmico de moléculas (guest) de agua coordinadas mediante una transformación de fase reversible que ha sido estudiada con radiación sincrotrón.

2- La introducción del ligando bpe se traduce, como se esperaba, en un aumento de la dimensionalidad de los compuestos del sistema Cu/PDC/bpe. Así, las estructuras presentan capas de tipo *herringbone* que dotan al edificio cristalino de una considerable estabilidad térmica en relación a la observada para el sistema M-PDC-(py)₂(CO). Sin embargo, la pérdida de flexibilidad del edificio cristalino impide el intercambio de moléculas con el entorno. La rigidez de las capas *herringbone* obedece a la naturaleza del ligando bpe, que presenta un sistema conjugado de enlaces π .

3- El estudio cristalográfico de la gran variedad de estructuras *herringbone* descritas en bibliografía ha llevado a identificar dos tipos de disposiciones dependiendo del número de conexiones de los nodos metálicos: nodos triconectados (3-c) y tetraconectados (4-c). Asimismo, dado que los compuestos Cu/PDC/bpe obtenidos en esta tesis son del tipo *herringbone* 3-c, se han definido los parámetros estructurales que caracterizan a este tipo de capas.

4- La sustitución del ligando bpe por el bpa, un ligando con mayor libertad conformacional, en el sistema Cu/PDC/bpa, presenta el efecto deseado, ya que se reproducen las capas *herringbone* 3-c. Con ello, además de mantener la estabilidad térmica, se consigue aumentar considerablemente la flexibilidad de las capas, lo que

permite que la red cristalina (host) pueda intercambiar moléculas (guest) con el entorno.

5- Las características de las capas del sistema Cu/PDC/bpa cuando las moléculas de cristalización son exclusivamente de agua son próximas a las de la herringbone 3-c ideal. En consecuencia, la adsorción de moléculas de agua por parte de la red produce una estructura tan estable que pierde su capacidad de intercambio.

1.- Similarly to what it was observed for the M / PDC/ (py)₂(CO) system when M = Ni, the chelating nature of the ligand (py)₂(CO) also produces SCFs based on monomers when M= Cu^{II}. The hydrogen bond system, which sustains the crystal structure, is very flexible, allowing the accommodation of the crystal network (host) upon the thermally induced exchange of coordination molecules of water by a reversible phase transformation that has been studied using synchrotron radiation.

2.- The use of the bpe ligand results, as expected, in an increase of the dimensionality for the compounds of the Cu / PDC / bpe system. Thus, the crystal structures show herringbone-type layers, giving rise to an increase of the thermal stability for the crystal network in comparison to the M / PDC/ (py)₂(CO) system. However, the loss of flexibility of the crystal structure prevents the exchange of solvent molecules with the environment. The stiffness of the herringbone layers is related to the nature of the bpe ligand, that exhibits a π -type conjugated system.

3.- The crystallochemical study based on the crystal structures described in the literature as herringbone-type networks has led to the identification of two types of dispositions depending on the number of connections of the metal nodes: three-connected (3-c) and four-connected (4-c) nodes, respectively. Also, since the layered compounds reported in this research work exhibit 3-c herringbone planes, the structural parameters that characterize this type of layers have been defined.

4.- The replacement of bpe by bpa, a ligand with a higher conformational freedom, in the Cu / PDC / bpa system produces the desired effect, since the herringbone-type layers are also present formed. Thus, the flexibility of the layers has been increased significantly, keeping the thermal stability, therefore allowing the crystal lattice (host) to exchange molecules (guest) with the environment.

5.- When the crystallization molecules are exclusively water, the characteristics of the herringbone type layers for the Cu / PDC / bpa system are close to a ideal 3-c herringbone array. Consequently, the adsorption of water molecules in the network produces a stable structure that loses his exchange capacity.

ANEXO A

Técnicas Instrumentales



A.1. Síntesis hidrotermal

El término síntesis hidrotermal engloba una serie de técnicas de síntesis en las cuales las reacciones se llevan a cabo en disolución acuosa y en condiciones de presión y temperatura mayores que las ambientales, 25 °C y 1 atm. Esto supone una gran variedad de condiciones de reacción. En general, la síntesis hidrotermal se suele agrupar en dos tipos, en función de las condiciones de presión y temperatura: 1) síntesis hidrotermal en condiciones moderadas (presión de 5 a 50 atm y temperatura de 100 a 200 °C); 2) síntesis hidrotermal a alta presión y temperatura (presión de 50 a 1400 atm y temperatura de 200 a 700 °C). Según cuál sea el objetivo sintético será más recomendable la utilización de una u otra metodología. También es importante definir el término síntesis solvotermal, con el que se generaliza este tipo de síntesis para cualquier otro disolvente distinto del agua.

Este método de síntesis consiste en calentar un líquido, en un recipiente cerrado, por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). De este modo, se han preparado una gran variedad de nuevos materiales y minerales.

Una característica de interés de la síntesis hidro o solvotermal es que los reactivos que no se disuelven fácilmente en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente, de la T^a o debido al empleo de agentes mineralizadores tanto básicos (carbonatos, hidróxidos...) como ácidos (nitríco, clorhídrico...), oxidantes o reductores, complejantes, etc., que actúan como disgregantes. Por lo tanto, se logran disolver o hacer reaccionar reactivos muy poco solubles en condiciones habituales.

Las variables controlables de este tipo de síntesis son la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración de los reactivos, el pH y el factor de llenado de los recipientes de reacción. La elección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de reacción se ha realizado tras diversos ensayos.

La instrumentación necesaria para llevar a cabo la síntesis es diferente dependiendo de las condiciones de presión y temperatura que se desee utilizar. Para la obtención del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se ha utilizado síntesis solvotermal en condiciones suaves de presión y temperatura, para favorecer la disolución de los reactivos, utilizando recipientes herméticos. Estos reactores de una capacidad máxima de 40 mL, están fabricados de politetrafluoroetileno (teflón), material que se caracteriza por ser inerte (libre de metales y silicio) y por presentar unas características mecánicas, como es el grado de expansión térmica, bien conocidas. El recipiente de teflón se introduce dentro de un recipiente cilíndrico fabricado en una aleación de acero inoxidable, que posee una alta capacidad calorífica, para evitar su deformación (Figura A.1). La presión que se alcanza dentro del teflón depende del grado de llenado del mismo. De esta manera, pueden generarse condiciones de T° y presión moderadas al aumentar la T° , mediante el empleo de estufas, y alcanzar presiones de entre 5 y 30 atm. con porcentajes de llenado del recinto del 75 al 90%.



Figura A.1. Recipiente de teflón y carcasa de acero empleados en la síntesis a presión y temperatura moderadas.

Este tipo de síntesis conlleva un desconocimiento de los procesos que se dan en su interior. El método de síntesis es, por lo tanto, un método de prueba-error, del que únicamente se conocerán las condiciones iniciales y el resultado final. El alto número de variables que se pueden modificar, implica el desarrollo de una gran cantidad de ensayos para la obtención de las condiciones óptimas de síntesis.

En general, el proceso ha consistido en mezclar disoluciones de los reactivos en el recipiente de reacción, manteniéndolo a 80-140 °C durante 3-5 días y llevándolo, lentamente, a temperatura ambiente.

A.2. Síntesis asistida por microondas

La síntesis en microondas se basa en la activación de una reacción química mediante la calefacción dieléctrica del microondas, que utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos en transformar la energía electromagnética en calor.

A diferencia de la calefacción convencional, en la radiación microondas la transferencia de energía no ocurre por convección o conducción, sino por pérdidas dieléctricas. La región de microondas del espectro electromagnético está asociada a longitudes de onda desde 1cm hasta 1m, aunque para las aplicaciones químicas, la frecuencia está regulada en 2450MHz.

Existen diversas técnicas y montajes instrumentales según las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la síntesis. Para la síntesis de los compuestos $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}_2(\text{PDC})_2(\text{bpa})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se ha utilizado un microondas CEM MARS 5 (Microwave Accelerated Reaction System) (Figura A.2) equipado con sensor de presión (ESP -1500 Plus) y temperatura (RTP -300 Plus).



Figura A.2. Microondas CEM MARS 5 empleado en la síntesis asistida por microondas.

Los recipientes utilizados (EasyPrep y OMNI-XP 1500) tienen una capacidad máxima de 100 ml y están fabricados en politetrafluoroetileno (PTFE, teflón), un material inerte con propiedades mecánicas conocidas. Los recipientes de teflón se introducen en una carcasa plástica de elevada capacidad calorífica para prevenir deformaciones. Por último, al igual que en la síntesis hidrotermal, el grado de llenado del vaso determinará la presión del interior.

En general, el proceso ha consistido en mezclar disoluciones de los reactivos en el recipiente de reacción, basificar con hidróxido de sodio y cerrar el sistema, manteniéndolo a 140-160 °C durante 2 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, los cristales obtenidos se han lavado varias veces con agua destilada o etanol.

A.3. Análisis cuantitativo

El análisis elemental ha permitido determinar el contenido de N, C, S, O e H de los compuestos estudiados. Éste se ha realizado en un analizador elemental Euro AE Elemental Analyzer (CHNS), disponible en el Servicio Central de Análisis, SGIker, de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

La técnica se basa en la combustión, en una atmosfera de oxígeno pura, de la muestra a analizar. La oxidación completa de la molécula orgánica da lugar a gases simples, CO₂, H₂O, N₂..., que se presurizan y separan en función de su conductividad térmica. La separación de los gases se lleva a cabo en una columna cromatográfica.

A.4. Densidad del material

Las medidas de densidad se han llevado a cabo por flotación¹ (Figura A.3). Las medidas según el método de flotación se basan en obtener un líquido de densidad semejante al de la muestra problema, de forma que se realice el cálculo de la densidad del líquido. Se emplean mezclas de líquidos de densidades relativamente altas como, bromoformo (2.89 g/cm³), yoduro de metileno (3.33 g/cm³), añadidos a líquidos ligeros como la acetona (0.79 g/cm³). El límite de medida será por tanto la densidad del líquido más pesado empleado. Se introduce el cristal en un líquido pesado y la solución se completa hasta que el cristal ni ascienda ni descienda. Para calcular la densidad se usa una balanza analítica a través de la cual se pesa una bola de cristal recubierta de mercurio en aire, en la mezcla de líquidos y en un medio de densidad conocida (Eq. 1).

Eq. 1

$$\rho = \frac{W_a - W_m}{W_a - W_w} \rho_w$$

Siendo:

p_w: densidad del agua

W_a: peso de la bola en aire

W_m: peso de la bola en el líquido

W_w: peso de la bola en el agua.

¹ Hurlburt, C.S.; Klein, C., "Manual de Mineralogía", Ed. Reverte, Barcelona, 1996.



Figura A.3. Método de flotación.

A.5. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja puede resultar de gran ayuda en el estudio preliminar de un determinado compuesto. Esta técnica permite identificar grupos funcionales específicos o moléculas orgánicas presentes en las estructuras cristalinas.

En esta técnica la muestra se irradia con radiación infrarroja, haciendo un barrido de número de onda. La radiación infrarroja es poco energética, por lo que no es capaz de producir transiciones electrónicas. La absorción de la radiación se limita a especies moleculares para las que existen pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales.

Para absorber en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. En estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración

natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La consecuencia es la absorción de radiación.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la Figura A.4 se representan los tipos de vibraciones moleculares.

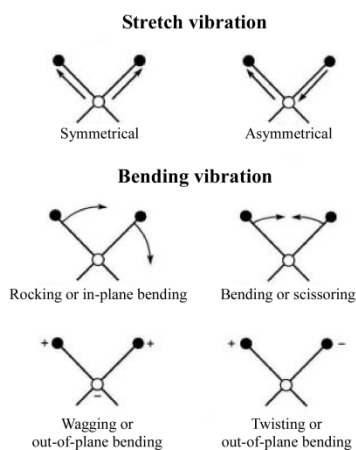


Figura A.4. Tipos de vibraciones moleculares (+ indica movimiento hacia arriba, - indica movimiento hacia abajo).

El empleo de esta técnica ha resultado muy útil para la identificación de la existencia de uno o los dos ligandos orgánicos introducidos en los sistemas a estudiar. En la Figura A.5 se muestra un esquema de las zonas donde aparecen las frecuencias de enlaces más importantes para los compuestos estudiados.

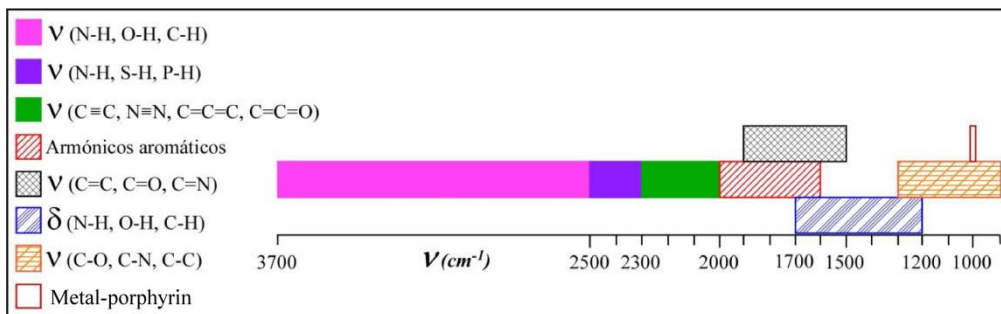


Figura A.5. Diferenciación de las distintas zonas de vibración para los enlaces indicados en un espectro IR.

Los espectros infrarrojos de los compuestos estudiados se han realizado en un espectrofotómetro con transformada de Fourier JASCO FT/IR-6100. Los equipos con transformada de Fourier presentan una relación señal/ruido mejor que la mayoría de instrumentos que funcionan en el intervalo espectral infrarrojo. También se caracterizan por sus altas resoluciones y por su elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de las frecuencias. Esto se debe a que su óptica permite la llegada al detector de mayor intensidad de radiación. Sin embargo, los detectores de respuesta rápida requeridos para estos instrumentos tienen poca sensibilidad, con lo que se compensa la llegada de mayor intensidad.

Para realizar los espectros de infrarrojo de las fases estudiadas se han preparado previamente pastillas en bromuro potásico con las muestras al 1%. El bromuro potásico, de calidad espectroscópica MERCK, se ha secado previamente y las pastillas se han obtenido aplicando una presión aproximada de 10 Pa. Los espectros se han registrado en el intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

A.6. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X se basa en la emisión que se produce en una muestra cuando es irradiada con radiación X. El método más habitual utiliza tubos de rayos X para excitar las muestras, que al absorber el haz primario emiten sus propios rayos X característicos. Este método es uno de los más utilizados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos superiores a 8. También se utiliza, a menudo, para el análisis semicuantitativo y cuantitativo. Una de las ventajas importantes de este método es que no es destructivo en la mayoría de los casos, como la gran parte de las técnicas de análisis elemental.

Un espectro de fluorescencia de rayos X (FRX) utiliza como fuente de radiación un tubo de rayos X para provocar la emisión de rayos X secundarios de una muestra. La radiación emitida por la muestra contiene las líneas de rayos X características de los elementos que la componen. La dispersión de estos rayos X secundarios en un espectro permite identificar los elementos presentes en la muestra. La intensidad de la línea característica de rayos X está relacionada con la concentración del elemento que las produce en la muestra analizada. Esto permite hacer análisis cuantitativos de la mayoría de los elementos.

Para producir la emisión de rayos X de una muestra es preciso excitarla previamente con radiación X primaria. En el proceso de excitación se crean huecos en las capas más internas del átomo que pasan a ser ocupados por electrones de capas superiores. Las transiciones electrónicas que se producen para ocupar las vacantes creadas conllevan la emisión de rayos X secundarios.

La fuente de radiación primaria más común en FRX es un tubo de rayos X. Los componentes principales de estos tubos son un filamento de wolframio y un ánodo o anticátodo metálico, introducidos en un tubo de vidrio a alto vacío. El filamento se calienta mediante el paso de una corriente eléctrica, lo que produce una nube de

electrones. Éstos son acelerados mediante un potencial negativo hacia el ánodo. La rápida deceleración de estos electrones al interactuar con los átomos del ánodo libera energía en forma de rayos X, lo que produce un espectro continuo. El impacto de los electrones puede también ionizar los átomos del ánodo expulsando electrones de las capas más internas. Los electrones de capas más externas tienden a reemplazar las vacantes creadas emitiendo así rayos X con longitudes de onda características del material del ánodo. El espectro de rayos X generado consiste en un continuo y un conjunto de líneas características ($K\alpha$ y $K\beta$). La radiación sale del tubo a través de una ventana, que normalmente es de berilio.

Las medidas de fluorescencia de rayos X sobre los compuestos porfirínicos obtenidos se han realizado en un equipo FISCHERSCOPE X-RAY XDAL, utilizando monocristales de los materiales de estudio.

A.7. Análisis termogravimétrico

Para llevar a cabo el estudio de la evolución térmica de los compuestos sintetizados se han utilizado la termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

En un análisis termogravimétrico se registra, de forma continua, la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, al ir aumentando la temperatura. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función de la temperatura se denomina termograma.

Los instrumentos comerciales empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar la atmósfera requerida, inerte o reactiva, y un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

La información que proporciona la termogravimetría se limita a los procesos que producen un cambio en la masa del compuesto analizado. Éstos son básicamente reacciones de descomposición, oxidación y procesos tales como la vaporización, sublimación y la desorción.

Los análisis térmicos presentados en este trabajo se han realizado, indistintamente, en una Termobalanza SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instruments (Departamento de Química Inorgánica) y en una Termobalanza NETZSCH STA 449 F3 Simultaneous DSC-TGA (Grupo Eidos). En todos los análisis se ha utilizado una atmósfera de aire sintético y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta una temperatura de 600°C.

A.8. Difracción de rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda, λ , del mismo orden que los parámetros de celda de los cristales. Esto hace que las sustancias cristalinas sean capaces de difractar los rayos X. Cuando esta radiación incide sobre la nube electrónica de los átomos de una red cristalina, éstos se convierten en emisores puntuales de esa radiación. La radiación emitida por cada átomo se expande en forma de onda esférica e interfiere con la creada por los átomos del entorno. Esta interferencia puede ser destructiva o constructiva. Las direcciones en las que la interferencia es constructiva son la que cumplen la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y d_{hkl} es la distancia entre dos planos consecutivos definidos por un vector de componentes hkl .

A.8.1. Difracción de rayos X sobre monocristal

La difracción de rayos X sobre monocristal es una técnica muy poderosa para la determinación de la estructura cristalina de los materiales. Un experimento de difracción de rayos X sobre una muestra monocristalina permite obtener datos sobre la distribución espacial de los máximos de difracción, que contienen información acerca de la geometría de la celda unidad y orientación del monocristal, así como medir la intensidad de esos máximos de difracción, relacionada con el tipo y distribución de los átomos en la celda unidad.

Para llevar a cabo un experimento de difracción de rayos X sobre monocristal es preciso disponer de un cristal único con un tamaño que se encuentre dentro de los límites de capacidad resolutive del difractómetro utilizado para el experimento y de buena calidad, es decir, sin defectos visibles.

Los equipos de difracción de rayos X de monocristal utilizados para realizar la toma de datos de los compuestos descritos en este trabajo, son difractómetros automáticos, con detector de áreas CCD. Se han empleado tres de los cuatro difractómetros existentes en el Servicio General de Rayos X: Moléculas y Materiales (SGIker) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU): Oxford Diffraction Xcalibur2 y dos Oxford Diffraction Xcalibur Supernova con anticátodo de cobre y molibdeno. Estos equipos están dotados de un monocromador primario, por lo que la radiación utilizada corresponde a la línea $K_{\alpha 1}$ del anticátodo empleado, molibdeno ($\lambda_{\text{Mo-K}_{\alpha}} = 0.71073 \text{ \AA}$) para el Oxford Diffraction Xcalibur2 y uno de los Supernova, y cobre ($\lambda_{\text{Cu-K}_{\alpha}} = 1.54018 \text{ \AA}$), para el otro. Además, dos de ellos, Xcalibur2 y Xcalibur Supernova de cobre, disponen de sistema de baja temperatura Helojet (desde 15 K) y de alta temperatura RKD Hotjet (hasta 259 °C).

- *Selección del monocristal*

Se han seleccionado los monocristales por observación en lupa binocular bajo luz polarizada, de tal manera que los mismos carezcan de defectos visibles. Se ha procurado, en la medida de lo posible, que los ejemplares seleccionados tengan un tamaño mínimo de 0.1 mm en todas sus dimensiones, con el fin de que la intensidad de rayos X difractados pueda ser lo suficientemente alta como para asegurar una buena estadística en las tomas de datos. A continuación, se ha fijado cada monocristal sobre el extremo de una fibra de vidrio o sobre un MicroMount cubierto de aceite y éstos sobre una base metálica con forma de cilindro. Esta base permite situar el monocristal sobre la cabeza goniométrica empleada en el difractor.

- *Toma y reducción de datos*

Se ha realizado una primera toma de intensidades mediante un programa estándar de cinco minutos, con el fin de determinar la calidad de los cristales y los posibles parámetros de celda unidad, a partir de un número reducido de imágenes. Posteriormente, se ha realizado una toma de datos completa de cada uno de los cristales midiendo máximos de difracción de toda la esfera de Ewald. Una vez finalizados los procesos de toma de datos, se ha procedido a la reducción de los mismos, aplicando las correcciones de Lorentz y polarización,² así como las correcciones de absorción, en función de la forma y el tamaño del cristal.

- *Resolución estructural*

La resolución de la estructura cristalina de las fases se ha llevado a cabo empleando los programas SHELXS-97,³ SIR92⁴ o Superflip.⁵ Los dos primeros se basan en métodos directos, mientras que el último se basa en el *Charge flipping*.⁶ Esto ha

² Yinghua, W., *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 258-259.

³ Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112-122.

⁴ Altomare, A.; Casciarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.

⁵ Palatinus, L.; Chapuis, G., *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786-790.

⁶ Oszlányi, G.; Süto, A., *Acta Crystallogr.*, **2008**, *A64*, 123-134.

permitido localizar los átomos metálicos y gran parte de los átomos de oxígeno, nitrógeno y carbono, presentes en cada una de las estructuras.

A continuación, se ha procedido al afinamiento estructural, empleando el programa SHELXL-97⁷, que utiliza el método de mínimos cuadrados de matriz completa. De este modo, tras varios afinamientos, se han localizado las posiciones de los átomos ligeros de carbono, nitrógeno y carbono en los mapas de densidad residual. Los átomos de hidrógeno de las moléculas orgánicas se han posicionado geoméricamente. Por el contrario, los átomos de hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua de coordinación se han localizado en el mapa de densidades electrónicas residuales, siendo necesario introducir restricciones suaves para obtener las distancias O-H.

Todos los átomos se han afinado utilizando factores térmicos anisotrópicos, excepto los átomos de hidrógeno y los átomos de oxígeno de las moléculas de agua de cristalización.

Por último, se han llevado a cabo cálculos geoméricos de las estructuras con el programa PLATON⁸ y se han analizado las mismas con el programa TOPOS 4.0⁹ y Crystal Maker.

El proceso de resolución de estructuras cristalinas en monocristal se muestra resumido en la Figura A.6.

⁷ Yinghua, W., *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, *20*, 258-259.

⁸ Spek A. L., *Acta Crystallogr.*, **2009**, *D65*, 148-155, "Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry", University of Utrecht, The Netherlands.

⁹ Blatov, V. A., *IUCr CompComm Newsl.* **2006**, *7*, 4-38. <http://www.topos.ssu.samara.ru>

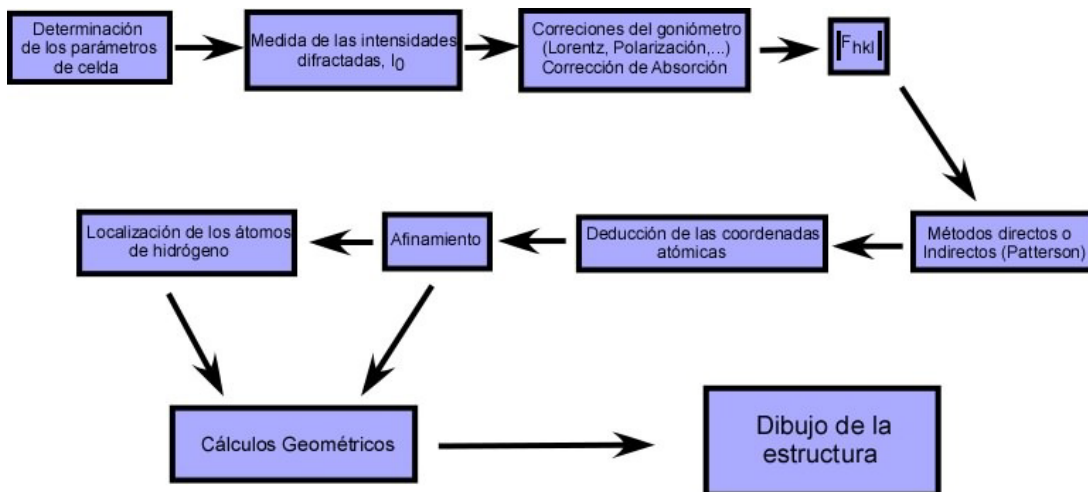


Figura A.6. Proceso de resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal.

A.8.2. Difracción de rayos X sobre muestra policristalina

La difracción de rayos X sobre muestra policristalina se ha utilizado, en general, para el análisis cualitativo de las fases presentadas en esta memoria. Estos experimentos han sido útiles tanto para la identificación de las fases como para la determinación de su pureza química, ya que todos los sólidos cristalinos tienen un difractograma característico (huella dactilar).

Un material policristalino está formado por un gran número de cristales diminutos dispuestos al azar, unos con respecto a otros. Una muestra de estas características, al ser irradiada con un haz de rayos X, siempre presentará un determinado número de cristalitos que satisfagan la ley de Bragg. Los difractómetros permiten determinar con precisión la dirección en la que se produce la difracción. La geometría más habitual de los difractómetros, y la que poseen los difractómetros utilizados en este trabajo, se denomina Bragg-Brentano. En este tipo de geometría, el goniómetro incorpora dos giros coaxiales: uno para la muestra y otro para el detector.

Estos giros están acoplados, de tal forma que si la muestra se desplaza un ángulo θ , el detector recorre, en el mismo tiempo, un ángulo 2θ . La representación de la intensidad de la radiación X que llega al detector con respecto al ángulo de giro 2θ es lo que se denomina difractograma.

Para obtener información de los difractogramas es preciso hacer un análisis de los mismos, en el que se deben tener en cuenta la posición de los máximos de difracción, su forma y su intensidad.

Todos los difractómetros empleados pertenecen al Servicio General de Rayos X: Rocas y Minerales (SGIker), de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Los difractogramas presentados se han medido en un difractómetro Bruker D8 Advance Vario o en un Philips X'Pert MD, ambos con geometría $\theta-2\theta$. El primero dispone de un monocromador primario Vario ($\text{CuK}\alpha_1$) y un detector de estado sólido SolX, con una ventana de discriminación de energías optimizada para dicha radiación, mientras que el segundo dispone de un monocromador secundario. Los intervalos angulares medidos, el tamaño y el tiempo por paso varían en función del compuesto estudiado.

Los difractogramas empleados para la caracterización inicial de las fases se han registrado en un difractómetro Philips PW1710, con geometría Bragg-Brentano y anticátodo de cobre. Las medidas se han realizado desde 5 hasta 70° en 2θ , con un paso de 0.02 y un tiempo de conteo por paso de 1 s. Los difractogramas así obtenidos para las fases estudiadas se emplearon para realizar el *Patern Matching* de las mismas.

También, se han realizado mediante termodifractometría de rayos X, en muestra policristalina, los estudios de la evolución de la cristalinidad con la temperatura de las fases. Este método permite conocer los intervalos de estabilidad térmica de las fases estudiadas, identificar las fases originadas por la descomposición térmica y caracterizar los procesos de cambio de fase, siendo una técnica complementaria a los análisis termogravimétricos. Los termodifractogramas se han

llevado a cabo en un difractómetro Bruker D8 Advance Vantec, el cual opera con geometría Theta-Theta y tiene una cámara HTK2000 de alta temperatura con portamuestras de Pt. Dispone de un detector ultrarápido Vantec de 6° de apertura máxima. Las medidas se han realizado, en atmósfera de aire, entre temperatura ambiente y 550 °C, en distintos intervalos de temperatura, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en diferentes intervalos angulares, dependiendo del compuesto. Todos los difractogramas se han registrado empleando un paso de 0.033° en 2θ y un tiempo de contaje de 0.8 s por paso.

A.9. Estudio de la distorsión de los poliedros

El análisis de la distorsión de los poliedros de coordinación de las fases presentadas en esta memoria, se ha llevado a cabo por el método de medida continua de la simetría (CSM, Continuous Symmetry Measure). Este método cuantifica la mínima distancia que deben desplazarse los puntos de un poliedro para transformarse en otro.¹⁰ Es decir, la CSM de una estructura original es la desviación normalizada de la media cuadrática de la estructura con simetría deseada más próxima. Por lo tanto, dada una estructura distorsionada compuesta por N vértices, las coordenadas de los cuales vienen dadas por los vectores Q_k ($k= 1, 2, \dots, N$), y la estructura ideal más cercana, cuyas coordenadas de los vértices están descritas por los vectores P_k ($k= 1, 2, \dots, N$), se define la medida de simetría como:

$$S = \min \frac{\sum_{k=1}^N |Q_k - P_k|^2}{\sum_{k=1}^N |Q_k - Q_d|^2} \times 100$$

¹⁰ Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843-7851.

Donde Q_0 es el vector del centro del poliedro estudiado. La CSM definida en la ecuación anterior, es independiente de la posición, de la orientación y del tamaño del poliedro estudiado.

Los cálculos de medida continua de la simetría se han realizado con el programa Shape v1.1a, desarrollado en la Universidad de Barcelona por Álvarez y *col.*¹¹

En las estructuras estudiadas se han observado poliedros de coordinación seis y cuatro. Un octaedro puede presentar diferentes distorsiones debidas a las variaciones de las distancias y ángulos de enlace (Figura A.7). La distorsión más característica del octaedro es el giro Bailar,¹² por el que se transforma en un prisma trigonal al girar las caras opuestas 60° .

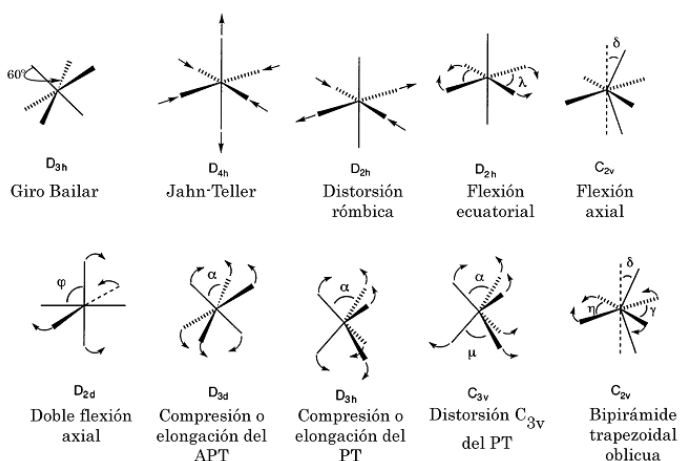


Figura A.7. Algunos de los posibles modos de distorsión de un octaedro.

Álvarez y *col.* han estudiado, ampliamente, la distorsión de los octaedros lo que les ha llevado a la elaboración de un mapa de simetría de distorsión del octaedro

¹¹ Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; Yatunir, D. SHAPE v1.1a, "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral X_n and ML_n Fragments", **2003**.

¹² Álvarez, S.; Avnir, D.; Lluell, M.; Pinsky, M., *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996-1009.

(Figuras presentadas en los Capítulos de la memoria), que sirve para clasificar el tipo de distorsión que presenta un octaedro en función de los valores de $S(O_h)$ y $S(D_{3h})$, siendo $S(O_h)$ la medida continua de simetría con respecto al octaedro ideal, y $S(D_{3h})$ la medida continua de simetría para un prisma trigonal.

En la Figura A.8 se muestran los diferentes modos de distorsión que puede presentar un tetraedro.

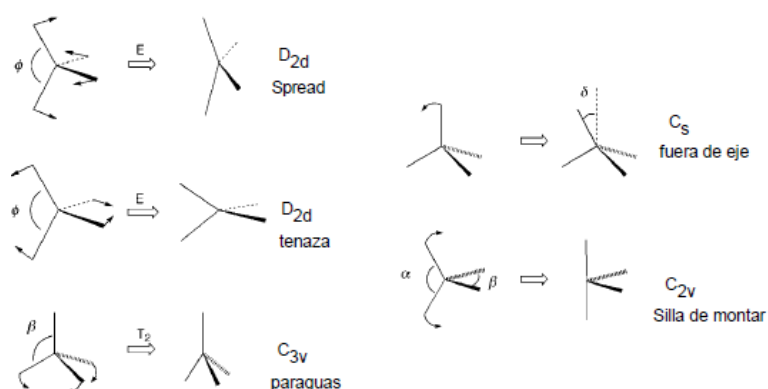


Figura A.8. Algunos modos de distorsión para un poliedro ML_4 .

En este caso, la distorsión más característica es la de tipo Spread,¹³ que se basa en la conversión de la geometría tetraédrica (T_d) en la plano cuadrada (D_{4h}).

A.10. Estudio de la topología

La simplificación de las estructuras cristalinas y el análisis topológico de las redes obtenidas se ha realizado con el programa TOPOS 4.0.¹⁴ En las fases discutidas en esta memoria se han seguido dos pautas diferentes para obtener las redes simplificadas:

¹³ Cirera, J.; Alemany, P.; Álvarez, S., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 190-207.

¹⁴ Blatov, V. A., *IUCr CompComm Newsl.* **2006**, *7*, 4-38. <http://www.topos.ssu.samara.ru>

I.- Estándar: se han considerado los centros metálicos como nodos de la red, y los ligandos orgánicos que conectan a más de dos nodos entre sí, como un segundo tipo de nodo, denominado baricentro. Por último, todo ligando orgánico que conecte a dos nodos se define como conector entre los mismos.

II.- Contract to: se han seleccionando los centros metálicos como nodos de la red, y todos los ligandos orgánicos como conectores entre centros metálicos.

Usualmente, la topología de los polímeros de coordinación se ha determinado empleando el primero de los criterios. Pero, en ocasiones, debido a la complejidad de algunas estructuras cristalinas se emplea el segundo para poder observar, de forma rápida y fácil, el edificio cristalino de los compuestos. Siempre hay que tener en cuenta que la red simplificada debe ser reflejo de la estructura cristalina de partida, conteniendo la información básica de la conectividad entre nodos a través del ligando.¹⁵

Las redes obtenidas se describen en base a las invariantes topológicas. Antes de comenzar con la descripción de las mismas, se detallarán algunos conceptos de la descripción de las estructuras cristalinas en base a gráficos simplificados.¹⁶

Se define el gráfico de una red como una serie de vértices (i, j, k, \dots) unidos mediante enlaces (i, j). Si los enlaces (i, j) y el (j, i) son diferentes se denomina al enlace entre vértices como directo. Mientras que si la unión (i, j) y (j, i) es igual, el enlace es indirecto. Un gráfico simple es aquel que tiene solamente enlaces indirectos.

Los vértices a los cuales está enlazado un vértice central definen su entorno de coordinación y el número de coordinación. Si todos los vértices de un gráfico poseen el mismo número de coordinación, n , se define el gráfico como n -regular.

¹⁵ Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., *Nature*, **2003**, 423, 705-714.

¹⁶ Delgado-Friedrichs, O.; O'Keeffe, M., *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2480-2485.

Una cadena es una secuencia de vértices enlazados mediante enlaces indirectos. Un ciclo se define como una cadena cerrada. El ciclo es elemental si solo posee un tipo de vértices y un tipo de enlace.

Una red se define como un gráfico simple conectado. Una red n-periódica es aquella generada por simetría traslacional en n-dimensiones.

A continuación se definirán los términos anillo fuerte, anillo y ciclo. Un anillo fuerte es un ciclo que no es la suma de diferentes ciclos. Un anillo es la suma de tres o más anillos fuertes que no contiene atajos en su interior. Definido de otra forma, un anillo se define como aquel ciclo en el interior del cual no existe un camino más corto entre nodos que el que une nodos entre si, en el propio anillo. Un ciclo es aquel circuito cerrado que no cumple las condiciones mencionadas para los anillos fuertes o anillos.

Dado que la terminología es confusa, se mostrará mediante un ejemplo. En la Figura A.9a se muestra el gráfico de un cubo. La Figura A.9b representa mediante líneas gruesas uno de los anillos fuertes contenidos en el gráfico. La Figura A.9c muestra, mediante líneas gruesas, un ciclo de seis miembros que es la suma de dos anillos fuertes y, por lo tanto, no es un anillo. Es decir, podemos unir los nodos del ciclo (línea gruesa), mediante un solo enlace que atraviesa el ciclo (línea delgada en el interior de la línea gruesa). Es decir existe un atajo. En la Figura A.9d se muestra un ciclo de seis miembros que es un anillo, ya que no podemos unir los nodos de anillo mediante un solo enlace. Por último, en la Figura A.9e se observa un ciclo de ocho miembros que no es un anillo, dado que podemos unir mediante un enlace nodos que forman parte del ciclo de ocho miembros.

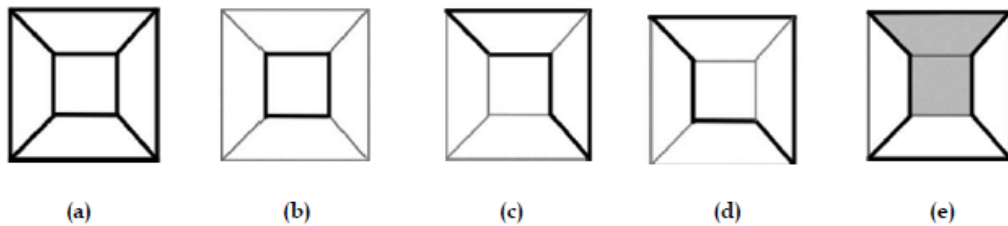


Figura A.9. (a) Gráfico de un cubo, (b) uno de los anillos fuertes del cubo, (c) ciclo de seis nodos que es la suma de dos anillos fuertes y, por lo tanto, no es un anillo, (d) ciclo de seis miembros que es la suma de tres anillos fuertes, pero no de dos, por lo tanto es un anillo, pero no un anillo fuerte, (e) ciclo de ocho nodos que es la suma de tres ciclos fuertes, pero se considera como la suma de un ciclo de seis (suma de dos anillos fuertes de cuatro (zona sombreada)) más una anillo fuerte, por lo tanto, no es un anillo.

Los términos definidos con anterioridad son de gran importancia, porque las invariantes topológicas que describen las redes están definidas en base a anillos ó ciclos.

Partiendo de las definiciones previas, una red se describe en base a cuatro invariantes topológicas, el símbolo puntual (símbolo de Schläfli) (SP), el símbolo puntual extendido (SPE), el símbolo de los vértices (SV), y la secuencia de coordinación (SC).

El símbolo puntual (SP) y símbolo puntual extendido se basan en los ciclos existentes en cada ángulo asociado a un nodo determinado. El símbolo de los vértices (SV) se define en base al mismo criterio pero solamente considera los anillos (es decir ciclos que no son la suma de otros ciclos). En una red tridimensional n-coordinada existen $n(n-1)/2$ ángulos, asociados a cada vértice o nodo.

Las invariantes topológicas se denotan como:

I.- Símbolo puntual (SP): Viene dado por $Aa.Bb.Cc\dots$, donde $A < B < C\dots$ y $a+b+c\dots = n(n-1)/2$. A, B, C... definen el tamaño de los ciclos más cortos, mientras que a, b, c... hacen referencia al número de ángulos en los cuales están incluidos los ciclos.

Sin embargo, redes que poseen conectividades diferentes pueden tener el mismo símbolo puntual, por lo que se debe complementar esta información con la del símbolo extendido y la secuencia de coordinación.

II.- Símbolo puntual extendido (SPE): Es el mismo que el símbolo puntual, pero, en este caso, se detalla el tamaño de los ciclos más cortos para cada uno de los ángulos asociado a un nodo determinado. El símbolo extendido se nota como Aa.Bb.Cc..., donde A, B, C... es el tamaño de los ciclos más cortos en cada uno de los ángulos del vértice considerado, mientras que a, b, c... son el número de dichos ciclos en el ángulo dado.

III.- Símbolo de los vértices (SV): Determina los anillos más cortos (ciclos que no son la suma de otros ciclos) coincidentes en cada ángulo. La notación es la misma que en el caso del símbolo extendido. El número de miembros máximos de los anillos que calcula el programa TOPOS 4.0 es de 10, pero se puede incrementar si es necesario. En el caso de que para un ángulo dado no exista un anillo de diez o menos miembros, el símbolo para ese ángulo se define con un asterisco ó el símbolo de infinito.

IV.- Secuencia de coordinación (SC): Número de nodos, incluido el central, en las diez primeras esferas de coordinación.

Resumiendo, hay dos principios básicos que hay que tener en cuenta a la hora de visualizar una topología, la diferencia entre ciclo y anillo, y que para definir las invariantes topológicas se analizan los ciclos o anillos más cortos posibles asociados a un ángulo determinado. Una vez obtenidas las invariantes topológicas, el programa

TOPOS las compara con las topologías que contienen las bases de datos RSCR¹⁷ y EPINET.¹⁸

En el caso de existir una red simplificada con la misma conectividad, el programa identifica la topología con un código “abc-d”. Las tres primeras letras del código hacen referencia al símbolo del compuesto del cual se ha obtenido la topología; por ejemplo, “dia” de diamante ó “sod” de sodalita, ó bien a tres letras que son el código del autor que ha reportado la topología a la base de datos correspondiente. El código “-d” después de las tres primeras letras, hace referencia al tipo de red:

-a (red aumentada): Los vértices de la red original son sustituidos por polígonos o poliedros que poseen la misma coordinación que los vértices originales.

-b (red binaria): Una red con dos tipos de vértices, A y B, y en la cual los vértices A solamente están unidos a los vértices B, y viceversa.

-c (catenada): Dos o más redes catenadas, en las cuales los conectores de una red atraviesan los huecos de la otra. La simetría de las redes catenadas es diferente a la de las redes individuales.

-e (red de los vértices): Los conectores de la red original se sustituyen por nodos, considerando la nueva conectividad entre nodos, y descartando los nodos y conectores originales.

-f, -g (decorada): Los vértices de la red son grupos de átomos, o poliedros.

-x (coordinación extendida): Cuando se considera la unión con los vértices que no son de la primera esfera de coordinación.

¹⁷ RCSR, <http://rcsr.anu.edu.au>; O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M.; *Accts. Chem. Res.*, **2008**, *41*, 1782-1789.

¹⁸ EPINET, <http://epinet.anu.edu.au/>; *Data on the sphere packings derived by Fischer, Koch & Sowa*, Sowa, H.; Koch, E., *Acta Crystallogr.*, **2005**, *A61*, 331-342.

-z: configuraciones alternativas.

A.10.1. Poliedros VDP y análisis de la porosidad estructural

Un poliedro VDP (Voronoi-Dirichlet polyhedra) consiste en una geometría cerrada formada por las caras perpendiculares a los enlaces de un átomo determinado. Esta descripción geométrica del espacio ocupado por un átomo tiene una relación directa con el volumen ó radio iónico del mismo, así como con la fuerza de los enlaces a través de los cuales se conecta.

Los poliedros VDP se han construido a partir del programa TOPOS. En primer lugar, y mediante el programa AutoCN (incluido en TOPOS), se establece la conectividad entre los átomos de la estructura cristalina. Para ello, se utiliza el algoritmo Sectors (método de los sectores esféricos), en el cual la esfera de radio R_{sd} (átomo central del poliedro VDP) se reemplaza por una serie de sectores esféricos que corresponden a los contactos interatómicos (Figura A.10a). El radio r_{sec} , de los diferentes sectores, viene determinado por la fórmula:

$$r_{sec}=(3V_i/\Omega_i)^{1/3}$$

donde V_i y Ω_i son el volumen y el ángulo sólido de la pirámide formada por la cara del poliedro VDP y el centro del átomo. La sección de la esfera que representa el átomo, y que es atravesada por la pirámide, define el ángulo sólido (Figura A.10b).

En función de cuantos cortes se produzcan entre los sectores esféricos de átomos adyacentes, el contacto será covalente, ó de carácter débil. Por ejemplo, el sector esférico exterior del átomo A (Figura A.10a) corta tanto al sector esférico interior como exterior del átomo B, luego el enlace será de tipo fuerte (covalente ó iónico). En cambio, entre los átomos A y C únicamente se cortan los sectores esféricos exteriores, por lo que el enlace entre éstos será de tipo débil. Para los átomos B y C no existe contacto y, por lo tanto, no hay enlace.

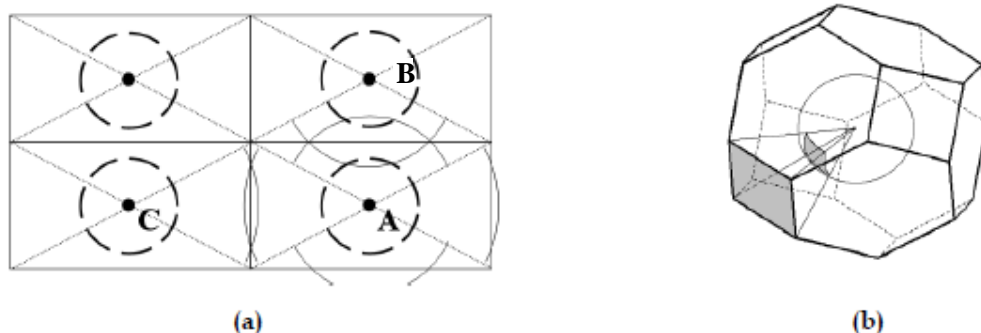


Figura A.10. (a) Método de los sectores esféricos para determinar el contacto entre átomos. (b) Poliedros VDP.

El área de las caras del poliedro VDP (Figura A.10b) y, por lo tanto, la sección de la esfera del átomo que corta la pirámide construida a partir de la cara (Ω_i) (Figura A.10b), es reflejo de la fortaleza del enlace entre el átomo central, y con el que comparte la cara del poliedro VDP.

Los poliedros VDP son una partición del espacio cristalino que ha dado lugar a diferentes descriptores cristaloquímicos de gran utilidad, dado que tanto el volumen como el radio del poliedro están en relación directa con los radios y volúmenes atómicos. De hecho, los mismos criterios se han aplicado a nivel de las moléculas, determinándose el radio y volumen de las mismas en diferentes entornos cristalinos, así como otras características asociadas a ellas.

En las Tablas A.1, A.2 y A.3 se resumen los diferentes descriptores cristaloquímicos que se pueden calcular en base a los poliedros VDP. Entre los estudios realizados, resultan de gran interés, los desarrollados para determinar la geometría de los canales en los cuales se aloja el solvente de las estructuras cristalinas.

Tabla A.1. Significado físico-químico de los parámetros calculados a partir de los poliedros VDP.

Parámetro	Dimensionalidad	Significado
V_{VDP}	Å^3	Tamaño relativo del átomo en el entorno cristalino.
R_{sd}	Å	Radios atómicos cristalquímicos generalizados.
G_3	Adimensional	Grado de esfericidad del entorno de coordinación más cercano del átomo. A menor valor de G_3 , más se aproxima el entorno de coordinación a una esfera.
\bar{z}_i	Porcentaje de la esfera	Fuerza de la interacción atómica.
D_A	Å	Distancia entre los centros de carga positiva y negativa en los dominios atómicos.
N_f	Adimensional	Número de átomos en el entorno de coordinación más cercano para el átomo del poliedro VDP.

Tabla A.2. Significado físico-químico de los parámetros calculados a partir de los parámetros de la partición Voronoi-Dirichlet del espacio cristalino.

Parámetro	Dimensionalidad	Significado
$\langle G_3 \rangle$	Adimensional	Uniformidad de la estructura cristalina.
Coordenadas de los vértices del poliedro VDP	Fracciones de los parámetros de celda	Coordenadas de los huecos en la estructura cristalina.
Longitud de los lados del poliedro VDP	Adimensional	Longitud de los canales entre los huecos.

Tabla A.3. Significado físico-químico de los parámetros calculados a partir de los poliedros VDP moleculares.

Parámetro	Dimensionalidad	Significado
$V_{VDP}(\text{mol})$	Å^3	Tamaño relativo de la molécula u otra subunidad estructural en su entorno de coordinación.
$R_{sd}(\text{mol})$	Å	Radio efectivo de la molécula o subunidad estructural.
$G_3(\text{mol})$	Adimensional	Grado de esfericidad de la molécula o subunidad estructural secundaria.
MCN (número de caras del poliedro VDP molecular)	Adimensional	Número de moléculas ó subunidades estructurales que contactan con la subunidad estructural central.
$\Omega_i(\text{mol})$	Porcentaje de la suma de $\Omega_i(\text{mol})$	Fortaleza de la interacción intermolecular.
Número de caras de la celda definida por los poliedros VDP	Adimensional	Número de moléculas ó subunidades estructurales que rodean a la central, considerando un empaquetamiento ideal de esferas.

A este respecto, la construcción de los poliedros VDP de puntos equidistantes localizados a lo largo del canal, permite calcular la variación del radio y la sección eficaz de los mismos.

A.11. Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica utilizada para el estudio de compuestos con electrones desapareados (aquellos que no están en estado singlete). Esta técnica puede usarse para definir la distribución de un electrón desapareado en una molécula y, en cierta medida, decidir la extensión en que los electrones están desapareados. Asimismo, la espectroscopia de RPE puede proporcionar información sobre los niveles de energía de los compuestos estudiados.

Esta técnica se basa en el hecho de que el espín de un electrón puede adoptar dos orientaciones a lo largo de la dirección definida por el campo magnético aplicado, H. Esta ruptura de la degeneración de espín da lugar a una diferencia de energía entre los estados $m_s = +1/2$ y $-1/2$ (estados Zeeman) y siendo su valor:

$$\Delta E = \gamma \mu_B H$$

Donde: μ_B es el magnetón de Bohr electrónico, H es el campo magnético exterior aplicado y g es el factor de Lande.

El valor de g es una constante característica para cada sustancia. Para un electrón libre tiene el valor $g_e = 2.0023$, siendo una de las constantes físicas conocidas más precisas. El símbolo g se utiliza cuando los electrones interactúan con otras partículas, en cuyo caso $g \neq g_e$.

Para la mayoría de los sistemas simples, con un solo electrón desapareado, la resonancia tiene lugar en un campo de unos 3000G, si ν vale aproximadamente 9GHz. Las energías de los dipolos magnéticos en un campo magnético considerado como típico son tales que requieren frecuencias de radiación en la región de microondas.

El factor g de una sustancia difiere del valor g_e en una cantidad que depende de la capacidad de campo aplicado para inducir campos magnéticos locales. De esta forma, puede considerarse la cantidad $(g/g_e)B$ como una modificación del campo aplicado que tiene en cuenta cualquier campo inducido localmente. Si $g > g_e$, el campo local es mayor que el aplicado; mientras que si $g < g_e$, dicho campo es menor. El signo y la magnitud de los campos locales inducidos dependen de la separación de los niveles de energía del compuesto a estudio. Cuanto menor sea la separación entre ellos, más fácil le resultará al campo aplicado inducir la circulación de los electrones y, en consecuencia, producir el campo magnético local.

El valor de g puede medirse teniendo en cuenta el valor del campo aplicado necesario para alcanzar la absorción de resonancia a una determinada frecuencia de

microondas. Si la muestra es un monocristal, el valor de g se puede medir a lo largo de las diferentes direcciones y, por lo tanto, puede utilizarse para deducir la simetría del compuesto. La anisotropía de g proviene, fundamentalmente, del acoplamiento del momento angular de espín con el momento asociado a los electrones que se mueven en los orbitales moleculares. Así, los efectos del momento orbital se incorporan al valor de g , que, consecuentemente, varía con la dirección de medida y que, además, es anisotrópico.

Los estudios de RPE proporcionan información sobre la geometría del entorno de los iones paramagnéticos, así como sobre la existencia de posibles interacciones magnéticas entre los mismos.

El espectro de RPE, sobre muestra tanto policristalina, como en forma de monocristal de los compuestos estudiados, se ha registrado en un espectrómetro Bruker ESP300, operando en banda Q y banda X, equipado con un criostato de nitrógeno y de helio de flujo continuo. Los espectros se obtuvieron variando el campo magnético a frecuencia constante cuyo valor se ha medido mediante un frecuencímetro de microondas Hewlett-Packard 5352B. El campo magnético se midió con un Gaussómetro Bruker ERO35M NMR. Estos equipos están adscritos a los Servicios Generales de Investigación (SGiker) de la UPV/EHU.

A.12. Susceptibilidad magnética

La estructura cristalina de los materiales está en el origen de determinados comportamientos magnéticos, no solo como soporte de la estructura magnética (disposición en cuanto a posiciones y direcciones de los momentos magnéticos en la red cristalina), sino influyendo en los mecanismos de imanación, mediante la anisotropía cristalina y, por lo tanto, condicionando el carácter magnético de los materiales.

La caracterización magnética a nivel macroscópico la proporcionan la imanación \mathbf{M} y la susceptibilidad magnética χ que indican cómo responde un material a la acción de un campo magnético externo \mathbf{H} . La susceptibilidad magnética se define como la imanación de un material por unidad de campo aplicado.

Debido a los efectos anisotrópicos en un material cristalino, la susceptibilidad dependerá de la dirección del campo aplicado H con respecto a los ejes cristalográficos.

En todos los átomos existe un efecto diamagnético que proviene de la acción del campo sobre las orbitas electrónicas y es varios órdenes de magnitud inferior a otros efectos, por lo que solo es reseñable cuando éstos no existen, es decir, cuando no existe momento magnético intrínseco, dando lugar a un valor de $\chi < 0$. En cierto modo, el diamagnetismo se manifiesta por la ausencia de magnetismo.

El material paramagnético, ($\chi > 0$), es aquel que teniendo los momentos inicialmente desordenados, tiende a ordenarse bajo la acción del campo magnético que debe vencer los efectos térmicos que tenderán a desordenar el material al aumentar la temperatura. El comportamiento general viene dado por las expresiones:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_v \mu^2}{3k_B T} \kappa_m \mu_0$$

Donde: N_v es el número de dipolos por unidad de volumen, μ es el momento bipolar magnético, k_B es la constante de Boltzman, $\kappa_m = 1 + \chi_m$ es la permeabilidad relativa comparada con el espacio libre, y μ_0 es la permeabilidad en el vacío ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ JC}^{-2}\text{s}^2 \rightarrow \text{m}^{-1}\text{T}^2\text{J}^{-1}\text{m}^3$).

Cuando el campo magnético externo \mathbf{H} es pequeño y la temperatura T es elevada, se obtiene la conocida ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \geq 0$$

siendo C la constante de Curie ($C = NV\mu_{ef}^2/3k_B$). La determinación de esta constante permite una estimación inmediata del momento efectivo μ_{ef} , a partir de las medidas experimentales. En muchos casos, en ausencia de campo magnético existe un orden entre momentos magnéticos debido a la existencia de la interacción de canje. Este ordenamiento permanece en tanto en cuanto la temperatura sea suficientemente baja para que el desorden térmico no supere el ordenamiento. Esta temperatura es la temperatura de Curie (si el ordenamiento es paralelo, ferromagnetismo), o de Neel (si el ordenamiento es antiparalelo, antiferromagnetismo).

Un compuesto ferromagnético se comporta para $T > T_c$ según la ley de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}$$

donde θ , de signo positivo en este caso, es la constante de Weiss y está relacionada con la intensidad de las interacciones de canje.

Análogamente, la susceptibilidad magnética χ_m de una sustancia antiferromagnética se ajusta a la ley de Curie-Weiss por encima de la temperatura de Neel, siendo θ de signo negativo. Los compuestos antiferromagnéticos muestran un máximo de susceptibilidad ligeramente por encima de la temperatura de Neel. Por debajo de este valor, χ_m decrece según disminuye la temperatura.

Las medidas de susceptibilidad magnética se han llevado a cabo entre 2 o 5 K y 300 K, utilizando un magnetómetro SQUID (MPMS-7T, Quantum Design), que suministra el campo magnético mediante una bobina superconductora que alcanza un campo máximo de 7 Teslas. El sistema de regulación de temperatura, permite trabajar hasta 1.4 K, con una estabilidad de hasta ± 0.02 K (Servicio General de Medidas Magnéticas, SGiker, UPV/EHU).

A.13. Cálculos teóricos

La Química Teórica y Computacional juega un papel de primer orden en el desarrollo de la Química Moderna. La investigación en este área requiere una amplia formación en fundamentos matemáticos y físicos, en metodología mecanocuántica, en programación y en métodos estadísticos de simulación molecular por ordenador, entre otros.

Se denomina Química Computacional (o Teórica) a la obtención de información estructural de sistemas químicos por medio de cálculos matemáticos basados en leyes fundamentales de la física. Se puede utilizar la Mecánica Clásica para realizar cálculos, siempre con la ayuda de modelos. Pero, la única teoría capaz de dar una interpretación a las ecuaciones de movimiento en sistemas del tamaño de las moléculas es la Mecánica Cuántica. Se pueden encontrar dos áreas principales para realizar los cálculos, la mecánica molecular y la teoría de estructura electrónica, gracias a los cuales se podrán realizar:

I.- cálculos de la energía de una estructura particular.

II.- optimización de la geometría.

III.- cálculos de frecuencia vibracionales.

La **mecánica molecular** utiliza las leyes de la física clásica para predecir estructuras y propiedades moleculares. No trata los electrones de un sistema molecular, sino que optimiza el cálculo basado en la interacción electrón-núcleo. Esta teoría se encuentra limitada debido a que:

I.- no todos los campos de fuerza pueden usarse para los sistemas de interés.

II.- los efectos electrónicos no son los predominantes, por lo que no se pueden hacer estudios sobre procesos que involucren formación o rotura de enlaces.

III.- las propiedades moleculares que dependan del ambiente electrónico no son reproducibles.

Por otra parte, **los métodos de estructura electrónica** están basados en las leyes de la mecánica cuántica y se caracterizan por las aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger. Se pueden encontrar tres tipos de métodos:

➤ métodos semiempíricos:

- utilizan parámetros experimentales para simplificar.
- son de bajo coste.
- se realiza una descripción cualitativa razonable.
- la exactitud en la predicción depende de lo buenos que sean los conjuntos de parámetros, el tamaño del sistema y el tipo de átomos que lo conformen.

➤ métodos ab-initio:

- basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y valores de las constantes físicas fundamentales.
- mayor exactitud.
- mayor coste.
- se pueden estudiar sistemas en estado base y estados excitados, y en fase gaseosa o en solución.

➤ métodos de Funcional de la Densidad (DFT):

- basados en el modelo molecular teniendo en cuenta la correlación electrónica como un funcional general de la densidad electrónica.
- similar a los métodos ab-initio.

Los cálculos teóricos presentados en la memoria están basados en esta última teoría. De esta forma, se han calculado las energías de distintas entidades, empleando el programa Gaussian 03 mediante métodos DFT. Los mismos se han realizado en el

superordenador Arina perteneciente al Servicio de Informática Aplicada a la Investigación (SGIker), de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Para realizar estos cálculos es preciso disponer de un modelo químico, el cual consiste en la combinación de un método teórico con un conjunto base (descripción matemática de los orbitales de un sistema molecular). Cada par único método/conjunto base representa una aproximación diferente a la ecuación de Schrödinger. Hay que tener en cuenta que las energías predichas por cualquiera de los métodos, resultarán en un valor mayor al real debido a las aproximaciones realizadas.

En los métodos DFT se define la correlación electrónica por medio de funcionales de la densidad electrónica, siendo éstos, la energía cinética, las interacciones electrón-núcleo, las repulsiones coulombicas y los términos de correlación-intercambio. Los funcionales que se han definido y que se distinguen por la forma en que tratan los componentes de intercambio y correlación son:

a. Funcionales de intercambio local y de correlación: Sólo involucran los valores de las densidades de espín de electrón; los más utilizados son Slater, $X\alpha$ y el tratamiento de densidad de espín Vosko Wilk y Nusair (VWN).

b. Funcionales de correlación-correctados (no locales): Tienen en cuenta los valores de las densidades de espín de electrón y sus gradientes; entre ellos, los más conocidos son Becke, LYP y una combinación de ambos conocida por B-LYP.

c. Funcionales híbridos: Resultan de la combinación lineal de términos de intercambio Hartree-Fock, local y gradiente-correctado, siendo la mejor combinación conocida la B3LYP y B3PW91.

Una vez vistos los diferentes métodos, hay que evaluar las distintas posibilidades que se tienen en los conjuntos base, para así poder elegir un modelo

correcto, método/conjunto base, para realizar los cálculos que se pretendan. Existen tres tipos de funciones base:

a. Base mínima: únicamente incluye los orbitales internos y de valencia.

b. Base de valencia: describe a cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia.

c. Base extendida: además de los orbitales internos y de valencia, tiene en cuenta un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales.

Dentro de este tipo de base existen tres posibilidades diferentes:

i. Conjunto base splits valence.

ii. Conjunto base polarizada.

iii. Funciones difusas.

El modelo químico empleado para la realización de los cálculos se basa en el funcional híbrido B3LYP junto con la base extendida 6-31G, donde se añaden funciones de polarización a todos los átomos del sistema, incluyéndose, en alguno de los casos, los átomos de hidrógeno.

Todos los archivos de entrada, para los cálculos, se han preparado con el programa GaussView05, instalado en la máquina virtual de Guinness, dentro del superordenador Arina.

A.14. Estudio de las propiedades dieléctricas

El análisis dieléctrico mide la respuesta de un material a un voltaje alterno aplicado. Este análisis cuantifica las dos magnitudes eléctricas fundamentales y características de un material: la capacitancia y la conductancia, en función de la temperatura y de la frecuencia. La capacitancia de un material mide su eficacia a la hora de almacenar carga eléctrica; mientras que su conductancia mide su aptitud de cara a la transferencia de carga eléctrica.

Aunque estas dos propiedades eléctricas son importantes por sí mismas, son todavía más significativas cuando se pueden correlacionar con cambios en el estado molecular o estructural del material, como en el caso de las transiciones de orden eléctrico.

Las variables estudiadas mediante el análisis dieléctrico son la constante dieléctrica, ϵ'_r , y el factor de pérdidas, ϵ''_r .

Para medir las propiedades dieléctricas se ha empleado un equipo comercial perteneciente al grupo de investigación de la Universidad de A Coruña como el que se muestra en el diagrama de la Figura A.11. Se realizaron las medidas en el intervalo de frecuencias $10 \leq \nu(\text{Hz}) \leq 10^6$ y en el intervalo de temperaturas de $90 \text{ K} \leq T(\text{K}) \leq 350 \text{ K}$. Este equipo comercial solamente permite realizar medidas subiendo la temperatura, por lo que todas las medidas dieléctricas que aparecen en esta tesis han sido realizadas calentando. La velocidad de calentamiento varía de unas medidas a otras y dentro de una misma medida (aumenta al disminuir la cantidad de nitrógeno líquido en el Dewar).

Las muestras se preparan en forma de pastilla circular con caras planas y paralelas de 12 mm^2 de área, y un espesor de $\sim 1 \text{ mm}$) y se han medido utilizando como contactos una fina capa de oro depositada por medio de la técnica de "sputtering".

Los datos así obtenidos se tratan mediante el software del equipo, para obtener los correspondientes valores de la parte real de la permitividad dieléctrica compleja (ϵ'_r), la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja (ϵ''_r), la tangente de pérdidas ($\text{tg } \delta$), la parte real de la impedancia compleja (Z') y la parte imaginaria de la impedancia compleja (Z'').

En la figura A.11 se muestra un esquema del equipo,¹⁹ que consta de los siguientes componentes:

- criostato, modelo Super Vari Temp de Janis Research Company.
- analizador de impedancia Solartron SI 1260.
- controlador de temperatura, modelo Lakeshore 332.
- bomba turbomolecular Pfeiffer Vacuum.
- controlador de nivel de nitrógeno.
- equipo informático.

Para el análisis de los datos obtenidos se ha utilizado el programa SMART.

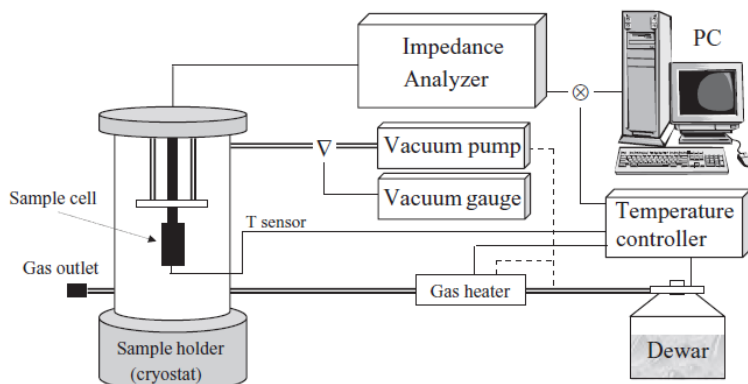


Figura A.11 Diagrama de los componentes usados en el análisis dieléctrico.

¹⁹ West, A. R. *Solid State Chemistry and Its Applications*; John Wiley and Sons, 1991; p. 742.

ANEXO B

Bibliografía



INTRODUCCIÓN

- Adams, J.; Pendlebury, D., Global Research Report. Materials Science and Technology. In Thomson Reuters: Junio 2011.
- Arriortua M. I., Barandika G., Bazán B., Calderón-Casado A., Urriaga M. K., PCT Int. Appl. (2013),WO 2013057350, A1, 20130425.
- Batten, S. R; Champness, N. R.; Chen, X. M.; García-Martínez, J.; Kitawaga, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., Pure Appl. Chem. 2013, 85, 1715.
- Bazán, B. Arseniatos Porosos de Hierro (III) y Diaminas Orgánicas con Estructura Abierta. Nuevos Polimorfos de la Fase, Fe(ASO₄). Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2003.
- Berrocal, T.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Bazán, B.; Iglesias, M.; Arriortua, M.I.; Rojo, T., Chem. Commun., 2008, 4738-4740.
- Berrocal, T.; Larrea, E. S.; Iglesias, M.; Arriortua, M. I., J. Mol. Catal. A Chem. 2011, 335, 176-182.
- Berrocal, T.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Bazán, B.; Iglesias, M.; Vilas, J. L.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., Dalton Trans. 2010, 39, 834-846.
- Bordiga, S.; Regli, L.; Bonino, F.; Groppo, E.; Lamberti, C.; Xiao, B.; Wheatley, P. S.; Morris, R. E.; Zecchina, A., Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 2676–2685
- Bourelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G., J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13519-13521
- Britt, D.; Furukawa, H.; Wang, B.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2009, 106, 20637-20640.
- Cabello, C. P.; Arean, C. O.; Parra, J. B.; Ania, C. O.; Rumoria, P.; Palomino, G. T., Dalton Trans., 2015, 44, 9955–9963.
- Calderón-Casado A., Barandika M. G., Bazán B., Urriaga M. K., Vallcorba O., Rius J., Miravitles C., Arriortua M. I., CrystEngComm., 2011, 13, 6831-6838.
- Calderon-Casado, A. Transformaciones Estructurales en Arquitecturas Supramoleculares Basadas en el Ligando PDC. Tesis Doctoral, UPV/EHU, 2012.
- Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M. K.; Arriortua, M. I., CrystEngComm. 2013, 15, 5134-5143.

- Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; García, J. A.; Lanchas, M.; Luque, A., *Dalton Trans.*, 2015, 44, 6972–6986.
- Chandrasekhar V., Mohapatra C., Butcher R, J., *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 3285-3295.
- Chuang, S. T.; Shen, F. W.; Kuo, T. S.; Shiu, K. B., *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, 2007, 54, 893.
- Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Open, A. G.; Williams, I. D.; *Science* 1999, 283, 1148-1150.
- Coronado, E.; Giménez-Marqués, M.; Espallargas, M., *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 4403-4410.
- Cortés, R.; Urtiaga, M.K.; Lezama, L.; Pizarro, J.L.; Arriortua, M.I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.*, 1997, 36, 5016.
- Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B., *Chem. Rev.* 2012, 112, 1084-1104.
- Datos cristalográficos de la CSD (Cambridge Structural Database) y la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).
- Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M., *Science* 2012, 336, 1018-1023.
- Escobal, J.; Pizarro, J.L.; Mesa, J. L.; Olazcuaga, R.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Chem. Mater*, 2000, 12, 376-382.
- Fairén-Jimenez, D.; Moggach, S. A.; Wharmby, M. T.; Wright, P. A.; Parsons, S.; Düren, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 8900-8902.
- Fang M. I., Li M. X., He X., Shao M., Pang W., Zhu S. R., *J. Mol. Struct.*, 2009, 921, 137-143.
- Férey, G., *C. R. Acad. Sci. II.*, 1998, 1, 1-13.
- Fernández de Luis, R. Auto-Ensamblaje de Vanadatos Heterometálicos Basados en Redes Metal Orgánicas con Ligandos Bipodales. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2009.
- Fernández, S. Nuevos Fosfitos con Estructura Abierta de Metales de Transición y Diaminas Orgánicas: Síntesis, Estructura y Propiedades. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2003.
- Fernández, S.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 3683-3685.

- Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Arriortua, M. I., Dalton Trans. 2015, 44, 213-222.
- Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., CrystEngComm, 2013, 15, 4181-4188.
- Froehlich, D.; Henninger, S. K.; Janiak, C., Dalton Trans, 2014, 43, 15300.
- Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K., J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 1151-1152.
- Furuta, T.; Kanoya, I.; Sakai, I.; Hosoe, M., Polymers 2011, 3, 2133-2141.
- Gao, C., Nature 2013, 494, 404.
- Gao, Q.; Jiang, F. L.; Wu, M. Y.; Huang, Y. G.; Yuan, D. Q.; Wei, T.; Hong, M. C., CrystEngComm., 2009, 11, 918-926.
- Gargiulo, V.; Raganati, F.; Ammendola, P.; Alfe, M.; Chirone R., Chem. Eng. Trans. 2015, 43, 1087-1092.
- Goldsmith, J.; Wong-Foy, A. G.; Cafarella, M. J.; Siegel, J., Chem. Mater., 2013, 25, 3373-3382.
- Guo, Y.; Feng, X.; Han, T.; Wang, S.; Lin, Z.; Dong, Y.; Wang, B., J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 15485-15488.
- Habib, H. A.; Sanchiz, J.; Janiak, C., Dalton Trans, 2008, 13, 1734-1744.
- Hamon, L.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Ghoufi, A.; Clet, G.; Guillerm, V.; Pirngruber, G. D.; Maurin, G.; Serre, C.; Driver, G.; Van Beek, W.; Jolimaître, E.; Vimont, A.; Dalturi, M.; Férey, G., J. Am. Chem. Soc, 2009, 131, 17490-17499.
- Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; Weireld, G. D., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 8775-8777.
- Hannemann, C. Implant comprising foamed titanium material and process for production of same. Patent: 2012-102012005293.
- Höller, C. J.; Müller-Buschbaum, K., Eur. J. Inorg. Chem., 2010, 454-460.
- Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., Nat. Mater. 2010, 9, 172.
- http://ec.europa.eu/europe2020/index_es.htm.
- <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/>.

- <http://www.eshorizonte2020.es/>.
- Hutagalung, S. D., *Materials Science and Technology*. Ed. InTech, Rejika, Croatia, 2012, 324 pp.
- Itakura, T.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S., *Dalton Trans*, 2016, DOI: 10.1039/C5DT03286E.
- Ke, F.; Yuan, Y. P.; Qiu, L. G.; Shen, Y. H.; Xie, A. J.; Zhu, J. F.; Tian, X. Y.; Zhang, L. D., *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3843-3848.
- Kitagawa, S.; Kondo, M., *Angew. Chem. Int. Ed*, 1997, 36, 1725.
- Kole, G. K.; Vittal, J. J., *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 1755-1775.
- Kondo, A.; Nakagawa, H.; Kajiro, H.; Chinen, A.; Hattori, Y.; Okino, F.; Ohba, T.; Kaneko, K.; Kanoh H., *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 9247-9252.
- Kurmoo, M.; *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1353-1379.
- Kuroda, R.; Higashiguchi, K.; Hasebe, S.; Imai, Y., *CrystEngComm*, 2004, 6(76), 463-468.
- Lanchas, M.; Arcediano, S.; Aguayo, A. T.; Beobide, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Vallejo-Sanchez, D.; Luque, A., *RSC Adv.*, 2014, 4, 60409-60412.
- Larrañaga, A. *Selenitos de Metales de Transición (Mn, Co, Ni, Fe, Cu, Zn y Cd) Sintetizados en Condiciones Hidrotermales. Estudio Estructural y de las Propiedades Físicas*. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2004.
- Larrea, E. S.; Fernández De Luis, R.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Urriaga, M. K.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., "Hybrid Vanadates, Towards Metal-Organic Frameworks", *Coordination Polymers and Metal Organic Frameworks: Properties, Types and Applications*, Nova-Publishers, USA, 2012, 1-58.
- Larrea, E. S.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Iglesias, M.; Rojo, T.; Arriortua, M. I., *Dalton Trans*. 2011, 40, 12690-12698.
- Larrea, E. S.; *Nuevos Vanadatos Híbridos de Metales de Transición. Síntesis Hidrotermal, Estudio Estructural y de sus Propiedades Espectroscópicas y Magnéticas*. Tesis Doctoral UPV/EHU, Leioa, 2009.
- Li, H., Eddaoudi, M., Yaghi, O. M., *Nature* 1999, 402, 276-279.
- Li, Z. G.; Wang, G. H.; Jia, H. Q.; Hu, N. H.; Xu, J. W.; Batten, S. R., *CrystEngComm.*, 2008, 10, 983-985.
- Liu, D.; Huxford, R. C.; Lin, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3696-3700.

- Llabres i Ximena, F. X.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H., *J. Catal.* 2007, 250, 294-298.
- Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Flinchuk, Y.; Férey, G.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, 45, 7751-7754.
- Martí-Rujas, J.; Islam, N.; Hashizume, D.; Izumi, F.; Fujita, M.; Kawano, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 5865-5860.
- Millange, F.; Serre, C.; Férey, G., *Chem. Comm.* 2002, 8, 822-823.
- Momirlan, M.; Veziroglu, T. N., *Int. J. Hydrogen Energy* 2005, 30, 795-802.
- Orellana-Tavra, C.; Baxter, E. F.; Tian, T.; Bennet, T. D.; Slater, N.K. H.; Cheetham, A. K.; Fairen-Jimenez, D., *Chem. Comm.* 2015, 51, 13878-13881.
- Orive, J. *Materiales Condensados y con Estructura Abierta Basados en Fosfitos de Metales 3d*. Tesis Doctoral, UPV/EHU, Leioa, 2011.
- Orive, J.; Mesa, J. L.; Balda, R.; Fernández, J.; Rodríguez Fernández, J.; Rojo, T.; Arriortua, M. I.; *Inorg. Chem.* 2011, 50, 12463-12476.
- Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H.K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *PNAS*, 2006, 10310186-10191.
- Phan, N. T. S.; Le, K. K. A.; Phan, T. D., *Appl. Catal. A: General.*, 2010, 382, 246-253.
- Serratosa, J. M., *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 2010, 49, 129-138.
- Sharma, S.; Ghosal, S. K., *Renew. Sust. Energy. Rev* 2015, 43, 1151-1158.
- Specchia, S., *Fuel processing activities at European level: A panoramic overview.* *Int. J. Hydrog. Energ.* 2014, 39, 17953-17968.
- Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., *ACS Catal.* 2011, 1, 120-127.
- Wang, D. E.; Tian, Z. F.; Wang, F.; Wen, L. L.; Li, D. F., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2009, 19, 196.
- Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H., *Nature* 1995, 378, 703-706.
- Zeng, M. H.; Feng, X. L.; Chen, X. M., *Dalton. Trans.*, 2004, 2217-2223.
- Zhang P., Song Y. J., Ma Y., Han Z. B., *Koord.Khim.(Russ.)(Coord. Chem.)*. 2009, 35, 454.
- Zhang, B.; Zhu, D.; Zhang, Y., *Chem. Eur. J.*, 2010, 16, 9994-9997.
- Zhang, W.; Xiong, R. -G., *Chem. Rev.* 2012, 112, 1163-1195.
- Zhao, Z.; Ma, X.; Kasik, A.; Li, Z.; Lin, Y. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 1102-1108.

- Zhong,R.; Liu, J.; Huang, X.; Yu, X.; Sun, C.; Chen, G.; Zou, R., CrystEngComm 2015, 17, 8221-8225.

CAPÍTULO I

- Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; Robson, R., *Chem. Eur. J.*, 2006, 12, 7095-7102.
- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, 26, 343-350.
- Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Lluell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1693-1708.
- Arriortua Marcaida, M. I. ; Barandika Argoitia, M. G.; Bazán Blau, B. d. P.; Calderon Casado, A.; Urtiaga Greaves, M. K., Alcohol and water sensor compounds, detection method and device. Patent: PCT Int. Appl., WO 2013 057350 A1.
- Barandika, M. G. ; Hernandez-Pino, M. L.; Urtiaga, M. K.; Cortes, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Dalton*, 2000, 9, 1469-1473.
- Barandika, M. G.; Cortes, R.; Serna, Z.; Lezama, L.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Chem. Commun*, 2001, 45-46.
- Barandika, M. G.; Serna, Z. E.; Urtiaga, M. K.; De Larramendi, J. I. R.; Arriortua, M. I.; Cortes, R., *Polyhedron*, 1999, 18, 1311-1316.
- Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648-5652.
- Bernini, M. C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M.; Ramirez- Pastor, A. J.; Snurr, R. Q., *J. Mater. Chem. B* 2014, 2, 766-774.
- Bernstein, J.; Davis, R. E.; Shimon, L.; Chang, N-L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1555-1573.
- Blatov, V. A. ; Shevchenko, A. P.; Proserpio, D. M., *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 3576-3586.
- Bravo-Garcia, L.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Polyhedron*, **2015**, 92, 117-123.
- Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K, Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2011, 13, 6831-6838.
- Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2010, 12, 1784-1789.
- Calderón-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *CrystEngComm*, 2013, 15, 5134-5143.
- Chaemchuen, S.; Zhou, K.; Kabir, N. A.; Chen, Y.; Ke, X.; Van Tendeloo, G.; Verpoort, F., *Microporous Mesoporous. Mater.*, 2015, 201, 277-285.
- Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, 2013, 113, 734-777.

- Coronado, E.; Gimenez-Marques, M.; Minguez Espallargas, G., *Inorg. Chem*, 2012, 51, 4403-4410.
- Dang, G. H.; Nguyen, D. T.; Le, D. T.; Truong, T.; Phan, N. T. S., *J. Mol. Catal. A Chem*, 2014, 395, 300-306.
- Diaz-Gallifa, P.; Fabelo, O.; Canadillas-Delgado, L.; Pasan, J.; Labrador, A.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Perez, C., *Cryst. Growth Des*, 2013, 13, 4735-4745.
- Efthymiou, C. G.; Papatriantafyllopoulou, C.; Aromi, G.; Teat, S. J.; Christou, G.; Perlepes, Polyhedron, S. P., 2011, 30, 3022-3025.
- Etter, M. C.; MacDonald, J. C., *Acta Cryst*, 1990, B46, 256- 262.
- Fernandez de Luis, R.; Orive, J.; Larrea, E. S.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I., *Cryst. Growth Des*, 2014, 14, 658-670.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, J. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M. ; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M. ; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C. ; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M. ; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W. ; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., GAUSSIAN 03, (Revision D.02). Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- Froehlich, D.; Henninger, S. K.; Janiak, C., *Dalton Trans*, 2014, 43, 15300-15304.
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, 2013, 341, 974.
- Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc*, 2014, 136, 5271-5274.
- Guo, J.-S.; Xu, G.; Jiang, X.-M.; Zhang, M.-J.; Liu, B.-W.; Guo, G.-C., *Inorg. Chem*, 2014, 53, 4278-4280.
- Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., *Nat. Mater*, 2010, 9, 172-178.
- Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem. Rev*, 2012, 112, 1232-1268.
- Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y., *J. Med. Chem*, 2014, 57, 5679-5685.

- Jasuja, H.; Peterson, G. W.; Decoste, J. B.; Browe, M. A.; Walton, K. S., *Chem. Eng. Sci*, 2015, 124, 118-124.
- Jiang, X.; Liu, Y.; Wu, P.; Wang, L.; Wang, Q.; Zhu, G.; Li, X.-l.; Wang, J., *RSC Adv*, 2014, 4, 47357-47360.
- Jiang, Y.-M.; Yin, Z.; He, K.-H.; Zeng, M.-H.; Kurmoo, M., *Inorg. Chem*, 2011, 50, 2329-2333.
- Ke, S.-Y.; Chang, Y.-F.; Wang, H.-Y.; Yang, C.-C.; Ni, C.-W.; Lin, G.-Y.; Chen, T.-T.; Ho, M.-L.; Lee, G.-H.; Chuang, Y.-C.; Wang, C.-C., *Cryst. Growth Des*, 2014, 14, 4011-4018.
- Kole, G. K.; Vittal, J. J., *Chem. Soc. Rev*, 2013, 42, 1755-1775.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1988, 37, 785-789.
- Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev*, 2014, 114, 1343-1370.
- Liu, B.; Wei, L.; Li, N.-n.; Wu, W.-P.; Miao, H.; Wang, Y.-Y.; Shi, Q.-Z., *Cryst. Growth Des*, 2014, 14, 1110-1127.
- Liu, H.; Wang, H.; Chu, T.; Yu, M.; Yang, Y., *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 8683-8690.
- Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.-Y., *Chem. Soc. Rev*, 2014, 43, 6011-6061.
- Liu, J.-Q.; Wu, J.; Jia, Z.-B.; Chen, H.-L.; Li, Q.-L.; Sakiyama, H.; Soares, T.; Ren, F.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Ng, S. W., *Dalton Trans*, 2014, 43, 17265-17273.
- Llano-Tome, F.; Bazán, B.; Urtiaga, M.K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.I., *CrystEngComm* 2014, 16, 8726-8735.
- Lluñel, M.; Cirera, D. C.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Yanutir, D., *SHAPE v1.1a*, 2003, Program for continuous shape measure calculation of polyhedral Xn and MLn fragments, <http://www.ee.ub.edu/>.
- Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev*, 2012, 41, 7761-7779.
- O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev*, 2012, 112, 675-702.
- Papaefstathiou, G. S.; Escuer, A.; Mautner, F. A.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Perlepes, S. P.; Vicente, R., *Eur. J. Inorg. Chem*, 2005, 879-893.
- Petricek, V.; M. D. a. L. P., *The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006, 7.
- Pinsky, M.; Avnir, D.; *Inorg. Chem*, 1998, 37, 5575-5582.
- Roman, P.; Gutierrez-Zorrilla, J. M., *J. Chem. Educ*, 1985, 62, 167-168.
- Saha, D.; Maity, T.; Koner, S., *Dalton Trans*, 2014, 43, 13006-13017.
- Serna, Z. E.; Cortes, R.; Urtiaga, M. K.; Barandika, M. G.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T., *Eur. J. Inorg. Chem*, 2001, 865-872.

- Serna, Z.; Barandika, M. G.; Cortes, R.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Polyhedron, 1998, 18, 249-255.
- Sheldrick, G. M. , Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr, 2008, 64, 112-122.
- Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M., J. Phys. Chem, 2012, 116, 13143-13151.
- Venna, S. R.; Carreon, M. A., Chem. Eng. Sci, 2014, 120, 174-190.
- Washizaki, T.; Ishikawa, R.; Yoneda, K.; Kitagawa, S.; Kaizaki, S.; Fuyuhiko, A.; Kawata, S., *RSC Adv*, **2012**, 2, 12169-12172.
- Wendler, K.; Thar, J.; Zahn, S.; Kirchner, B., J. Phys. Chem. A, 2010, 114, 9529-9536.
- Yang, X.; Ranford, J. D.; Vittal, J. J., *Cryst. Growth Des*, **2004**, 4, 781-788.
- Yinghua, W., J. Appl. Crystallogr, 1987, 20, 258-259.
- Zbrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D.; J. Am. Chem. Soc, 1992, 114, 7843-7851.

CAPÍTULO II

- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacobazzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, 26, 343–350.
- Álvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Lluell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1693–1708.
- Bernini, M. C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M. A.; Ramirez-Pastor, J.; Snurr, R. Q., *J. Mater. Chem. B*, 2014, 2, 766–774.
- Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N. R.; Crew, M.; Hanton, L. R.; Hubberstey, P.; Parsons, S.; Schroder, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2813–2817.
- Blatov, V. A., *IUCr CommPComm Newsl*, 2006, vol. 7, pp. 4–38, <http://www.topos.ssu.samara.ru>.
- Booner, J. C.; Fisher, M. E., *Phys. Rev.*, 1964, 135, A640–A658.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2011, 13, 6831–6838.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2013, 15, 5134–5143.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2010, 12, 1784–1789.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *PCT Int. Appl.*, WO 2013057350 A1 20130425, 2013.
- Cook, T. R.; Zheng, Y. R.; Stang, P. J., *Chem. Rev.*, 2013, 113, 734–777.
- Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Science*, 2013, 341, 974.
- Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 5271–5274.
- Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijn, F.; Llabres i Xamena, F. X., *ACS Catal.*, 2014, 4, 361–378.
- He, Z.; Wang, Z.-M.; Yan, C.-H., *CrystEngComm*, 2005, 7, 143–150.
- Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Ferey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., *Nat. Mater.*, 2010, 9, 172–178.
- Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1232–1268.
- Hu, Z.; Benjamin, J. D.; Li, J., *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 5815–5840.

- J. C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Goetzendoerfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick and K. Mueller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 6896–6902
- Khan, O.; *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem.Mater.*, 2000, 12, 1288–1299.
- Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1105–1125.
- Li, M.; Li, D.; M. O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, 2014, 114, 1343–1370.
- Li, Z.-G.; Wang, G.-H.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H.; Xu, J.-W.; Batten, S. R., *CrystEngComm*, 2008, 10, 983–985.
- Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 74–76.
- Liu, B.; Jie, S.; Li, B., *Prog. Chem.*, 2013, 25, 36–45.
- Lluñel, D. C. M.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; X Yanutir, M., *SHAPE v1.1a*, 2003.
- Lu, G.; Hupp, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7832–7833.
- Makal, T. A.; Li, J.-R.; Lu, W.; Zhou, H.-C., *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7761–7779.
- Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, 2006, 20, 399–403.
- Mondloch, J. E.; Farha, O. K.; Hupp, J. T., *RSC Catal. Ser.*, 2013, 12, 289–309.
- Moon, H. R.; Lim, D. W.; Suh, M. P., *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1807–1824.
- Nugent, P.; Belmabkhout, Y.; Burd, S. D.; Cairns, A. J.; Luebke, R.; Forrest, K.; Pham, T.; Ma, S.; Space, B.; Wojtas, L.; Eddaoudi, M.; Zaworotko, M. J., *Nature*, 2013, 495, 80–84.
- O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *Chem. Rev.*, 2012, 112, 675–702.
- Pinsky, M.; Avnir, D., *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 5575–5582.
- Powder Diffraction File - Inorganic and Organic, ICCD, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268, 2001.
- Rogers, C. M.; Murray, N. H.; Supkowski, R. M.; La Duca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, 2013, 407, 167–174.
- Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, 2013, 15, 8353–8365.
- Sheldrick, G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, 64, 112–122.

- Shyu, E.; Braverman, M. A.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, 2283–2292.
- Sun, C.-Y.; Wang, X.-L.; Zhang, X.; Qin, C.; Li, P.; Su, Z.-M.; Zhu, D.-X.; Shan, G.-G.; Shao, K.-Z.; Wu, H.; Li, J., *Nat. Commun.*, 2013, 4, 2717.
- Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C. B.; Yaghi, O. M., *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 13143–13151.
- Wack, J.; Siegel, R.; Ahnfeldt, T.; Stock, N.; Mafra, L.; Senker, J., *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117, 19991–20001.
- Wang, C.; Liu, D.; Lin, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 13222–13234.
- Wen, D.-C.; Liu, S.-X.; Ribas, J., *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 661–665.
- Wen, L.-L.; Dang, D.-B.; Duan, C.-Y.; Li, Y.-Z.; Tian, Z.-F.; Meng, Q.-J., *Inorg. Chem.*, 2005, 44, 7161–7170.
- Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Schroder, M., *New J. Chem.*, 1999, 23, 573–575.
- Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schroder, M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3261–3268.
- Yinghua, W., *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, 20, 258–259.
- Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7843–7851.
- Zhang, Z.; Zhao, Y.; Gong, Q.; Li, Z.; Li, J., *Chem. Commun.*, 2013, 49, 653–661.
- Zheng, W.; Liu, X.; Guo, J.; Wu, L.; Liao, D., *Inorg. Chim. Acta*, 2004, 357, 1571–1578.
- Zhuang, J.; Kuo, C.-H.; Chou, L.-Y.; Liu, D.Y.; Weerapana, E.; Tsung, C.-K., *ACS Nano*, 2014, 8, 2812–2819.

CAPÍTULO III

- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacobozzo, C.; Guagliardi, A., *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, 26, 343–350.
- Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1693–1708.
- Alvarez, S.; Alemany, P.; Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Avnir, D., *Coord.Chem. Rev.* 2005, 249, 1693–1708.
- Bernini, M.C.; Fairen-Jimenez, D.; Pasinetti, M.; Ramirez-Pastor, A.J.; Snurr, R.Q., *J. Mater.Chem.* 2014, 2, 766–774.
- Blatov, V.A.; ToposPro: The Program Package for Multipurpose Geometrical and Topological Analysis of Crystal Structures. (<http://topospro.com>), 2014(ac- cessed 21.03.15).
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K, Vallcorba, O.; Rius, J.; Miravittles, C.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2011, 13, 6831–6838.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2010, 12, 1784–1789.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *CrystEngComm*, 2013, 15, 5134–5143.
- Calderon-Casado, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urriaga, M.-K.; Arriortua, M.-I., *PCT Int. Appl.*, WO 2013057350 A1 20130425, 2013.
- Chaemchuen, S.; Zhou, K.; Kabir, N.A.; Chen, Y.; Ke, X.; VanTendeloo, G.; Verpoort, F., *Microporous Mesoporous Mater.* 2015, 201, 61–90.
- Colodrero, R. M. P.; Papathanasiou, K. E.; Stavgianoudaki, N.; Olivera-Pastor, P.; Losilla, E. R.; Aranda, M. A. G.; Leon-Reina, L.; Sanz, J.; Sobrados, I.; Choquesillo- Lazarte, D.; Garcia-Ruiz, J. M.; Atienzar, P.; Rey, F.; Demadis, K. D.; Cabeza, A., *Chem. Mater* 2012, .24, 3780–3792.
- Cook, T.R.; Zheng, Y.R ; Stang, J.P., *Chem.Rev.* 2013, 113, 734–777.
- Dang, G.H.; Nguyen, D.T.; Le, D.T.; Truong, T.; Phan, N.T.S., *J. Mol. Catal. AChem.* 2014, 395, 300–306.
- DelaPinta, N.; Fidalgo, L.; Madariaga, G.; Mautner, F.A.; Lezama, L.; Cortes, R., *Dalton Trans.* 2011, 40, 6033–6037.
- Fernandez de Luis, R.; Mesa, J. L.; Urriaga, M. K.; Larrea, E.S.; Rojo, T.; Arriortua, M.I., *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 2130–2139.
- Froehlich, D.; Henninger, S.K.; Janiak, C., *DaltonTrans.* 2014, 43, 15300–15304.

- Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M. *Science* 2013, 341, 1230444/1-1230444/12.
- Gandara, F.; Furukawa, H.; Lee, S.; Yaghi, O.M., *J.Am.Chem.Soc.* 2014, 136, 5271–5274.
- Gao, J.; Miao, J.; Li, P.-Z.; Teng, W.-Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, Q., *Chem. Commun.* 2014, 50, 3786–3788.
- Guo, P.C.; Chen, T.Y.; Ren, X.M., Ning, W.H.; Jin, W., *NewJ. Chem.* 2014, 38, 2254–2257.
- Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P.K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Ferey, G.; Morris, R. E.; Serre, C., *Chem.Rev.* 2012, 112, 1232–1268.
- Hu, Q.; Yu, J.; Liu, M.; Liu, A.; Dou, Z.; Yang, Y., *J.Med.Chem.* 2014, 57, 5679–5685.
- Hwang, I.H.; Kim, H.Y.; Lee, M.M.; Na, Y.J.; Kim, J.H.; Kim, H.C.; Kim, C.; Huh, Kim, Y.; Kim, S.J., *Cryst. Growth. Des.*, 2013, 13, 4815–4823.
- J. Rodriguez Carvajal., FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, 2011.
- Jasuja, H.; Peterson, G.W.; Decoste, J.B.; Browe, M.A.; Walton, K.S., *Chem. Eng. Sci.* 2015, 124, 118–124.
- Jeremias, F.; Froehlich, D.; Janiak, C.; Henninger, S.K., *NewJ.Chem.* 2014, 38, 1846–1852.
- Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S. I.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S., *Chem.Mater.*, 2000, 12, 1288–1299.
- Kreno, E.L.; Leong, K.; Farha, K.O.; Allendorf, M.; VanDuyne, R.P.; Hupp, J.T., *Chem. Rev.* 2012, 112, 1105–1125.
- Krohns, S.; Lunkenheimer, P.; Ebbinghaus, S.G.; Loidl, A.; *J.Appl.Phys.* 2008, 103, 084107/1–084107/9.
- Li, M.; Li, D.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O.M., *Chem. Rev.* 2014, 114, 1343–1370.
- Li, X.Z.; Qu, Z.R.; *Inorg.Chem.Commun.* 2010, 13, 220–222.
- Lin, J.; Wen, L.; Zang, S.; Su, Y.; Lu, Z.; Zhu, H.; Meng, Q., *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10, 74–76.
- Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C.Y., *Chem.Soc.Rev.* 2014, 43, 6011–6061.
- Liu, J.Q.; Wu, J.; Jia, Z.B.; Chen, H.L.; Li, Q.L.; Sakiyama, H.; Soares, T.; Fei, R.; Daiguebonne, C.; Guillou, O.; Weng, S., *DaltonTrans.* 2014, 43, 17265–17273.
- Llano-Tomé, F.; Bazán, B.; Urtiaga, M.K.; Barandika, G.; Lezama, L.; Arriortua, M.I., *CrystEngComm* 2014, 16, 8726–8735.
- Llunel, D.C.M.; Cirera, J.; Bofill, J.M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; Yanutir, D., SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculation of Polyhedral Xn and MLn Fragments, 2003. (<http://www.ee.ub.edu/>).

- Lunkenheimer, P.; Bobnar, V.; Pronin, A.V.; Ritus, A.I.; Volkov, A.A.; Loidl, A., *Phys. Rev.*, 2002, B66, 052105/1–052105/4.
- Lunkenheimer, P.; Fichtl, R.; Ebbinghaus, S.G.; Loidl, A., *Phys.Rev.* 2004, B70, 172102/1–172102/4.
- Makal, T.A.; Li, J.R.; Lu, W.; Zhou, H.C., *Chem.Soc.Rev.* 2012, 41, 7761–7779.
- Medishetty, R.; Jung, D.; Song, X.; Kim, D.; Lee, S.S.; Lah, M.S.; Vittal, J. J., *Inorg. Chem.* 2014, 52, 2951–2957.
- Mendiratta, S.; Usman, M.; Luo, T.T.; Chang, B.C.; Lee, S.F.; Lin, Y.C., Lu, K.L., *Cryst. Growth. Des.* 2014, 14, 1572–1579.
- Meng, W.-L.; Zhang, Z.-H.; Lv, Y.; Kawaguchi, H.; Sun, W.-Y., *Appl. Organomet. Chem.*, 2006, 20, 399–403.
- O’Keeffe, O.; Yaghi, O.M., *Chem.Rev.* 2012, 112, 675–702.
- Ohara, K.; Marti-Rujas, J.; xHaneda, J.; Kawano, M.; Hashizume, D.; Izumi, F.; Fujita, M., *J.Am.Chem.Soc.* 2009, 131, 3860–3861.
- Pinsky, M.; Avnir, D., *Inorg.Chem.* 1998, 37, 5575–5582.
- Powder Diffraction File-Inorganic and Organic, ICDC, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268-1268, 2001.
- Rogers, C. M.; Murray, N. H.; Supkowski, R. M.; La Duca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, 2013, 407, 167–174.
- Saha, D.; Maity, T.; xKoner, T., *DaltonTrans.* 2014, 43, 13006–13017.
- Sanchez-Andujar, M.; Yanez-Vilar, S.; Pato-Doldan, B.; Gomez-Aguirre, C.; Castro-Garcia, S.; Senaris-Rodriguez, M.A., *J.Phys.Chem.*, 2012, C116, 13026–13032.
- Sebald, J.; Krohns, S.; Lunkenheimer, P.; Ebbinghaus, S.G.; Riegg, S.; Reller, A.; Loidl, A.; *Solid State Commun.* 2015, 150, 857–860.
- Sengupta, S.; Ganguly, S.; Goswami, A.; Sukul, P. K.; Mondal, R., *CrystEngComm*, 2013, 15, 8353–8365.
- Sheldrick, G.M., *ActaCrystallogr.Sect.* 2008, A64, 112–122.
- Shyu, E.; Braverman, M. A.; Supkowski, R. M.; LaDuca, R. L., *Inorg. Chim. Acta*, 2009, 362, 2283–2292.
- Stavila, V.; Talin, A.A.; Allendorf, M.D.; *Chem.Soc.Rev.* 2014, 43, 5994–6010.
- Tan, Y.H.; Yu, Y.M.; Xiong, J.B.; Gao, J.X.; Xu, Q.; Fu, C.W.; Tang, Y.Z.; Wen, H.R., *Polyhedron*, 2014, 70, 47–51.
- Tang, Y. Z.; Yu, Y. M.; Tan, Y. H.; Wu, J. S.; Xiong, J. B.; Wen, H.R., *DaltonTrans.* 2013, 42, 10106–10111.

- Tang, Y. Z.; Yu, Y. M.; Tan, Y. H.; Wu, J. S.; Xiong, J. B.; Wen, H.R., DaltonTrans. 2013, 42, 10106–10111.
- Tranchemontagne, D. J.; Park, K. S.; Furukawa, H.; Eckert, J.; Knobler, C.B.; Yaghi, O. M., J.Phys.Chem.C, 2012, 116, 13143–13151.
- Usman, M. ; Lee, C. H.; Hung, D. S.; Lee, S.F.; Wang, C. C.; Luo, T.T.; Zhao, L.; Wu, M.K.; Lu, K. L., J.Mater.Chem. 2014, C2, 3762–3768.
- Venna, S.R.; Carreon, M.A., Chem.Eng.Sci. 2015, 124, 401–417.
- Wang, J.; Xu, H.; Qian, X.; Dong, Y.; Gao, J.; Qian, G.; Yao, J., Chem. Asian J. 2015, <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201500131>.
- Wang, Q.M.; Mak, T.C.W., Inorg.Chem. 2003, 42, 1637–1643.
- Warmbier, R.; Quandt, A.; Seifert, G., JPhys.Chem. 2014, 118, 11799–11805.
- Wen, D.-C.; Liu, S.-X.; Ribas, J., Inorg. Chem. Commun., 2007, 10, 661–665.
- Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Schroder, M., New J. Chem., 1999, 23, 573–575.
- Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schroder, M.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, 3261–3268.
- Yinghua, W.; J.Appl.Crystallogr., 1987, 20, 258–259.
- Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., J.Am.Chem.Soc. 1992, 114, 7843–7851.

ANEXO A: Técnicas Instrumentales

- Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A., J. Appl. Crystallogr. 1993, 26, 343-350.
- Álvarez, S.; Avnir, D.; Lluell, M.; Pinsky, M., New J. Chem. 2002, 26, 996-1009.
- Blatov, V. A., IUCr CompComm Newsl. 2006, 7, 4-38. <http://www.topos.ssu.samara.ru>
- Cirera, J.; Alemany, P.; Álvarez, S., Chem. Eur. J. 2004, 10, 190-207.
- Delgado-Friedrichs, O.; O’Keeffe, M., J. Solid State Chem., 2005, 178, 2480-2485.
- EPINET, <http://epinet.anu.edu.au/>; Data on the sphere packings derived by Fischer, Koch & Sowa, Sowa, H.; Koch, E., Acta Crystallogr., 2005, A61, 331-342.
- Hurlburt, C.S.; Klein, C., “Manual de Mineralogía”, Ed. Reverte, Barcelona, 1996.
- Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Álvarez, S.; Pinsky, M.; Yatunir, D. SHAPE v1.1a, "Program for Continuous Shape Measure Calculations of Polyhedral Xn and MLn Fragments", 2003.

- Oszlányi, G.; Süto, A., Acta Crystallogr., 2008, A64, 123-134.
- Palatinus, L.; Chapuis, G., J. Appl. Crystallogr. 2007, 40, 786-790.
- RCSR, <http://rcsr.anu.edu.au>; O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M.; Accts. Chem. Res., 2008, 41, 1782-1789.
- Sheldrick, G. M., Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr. 2008, A64, 112-122.
- Spek A. L., Acta Crystallogr., 2009, D65, 148-155, "Program for the Automated Analysis of Molecular Geometry", University of Utrech, The Netherlands.
- Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Nature, 2003, 423, 705-714.
- Yinghua, W., J. Appl. Crystallogr. 1987, 20, 258-259.
- Zabrodsky, H.; Peleg, S.; Avnir, D., J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 7843-7851.

ANEXO C

Trabajos Publicados



PUBLICACIONES

1.- Francisco Llano-Tomé, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urtiaga, Gotzone Barandika, Luis Lezama, María-Isabel Arriortua, “Cu^{II}-PDC-bpe frameworks (PDC= 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe= 1,2-di(4-pyridyl)ethylene): mapping of herringbone-type structures”, *CrystEngComm* **2014**, 16, 8726-8735.

2.- Francisco Llano-Tomé, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urtiaga, Gotzone Barandika, María Antonia Señarís-Rodríguez, Manuel Sánchez-Andújar, María-Isabel Arriortua, “Cu-PDC-bpa solid coordination frameworks (PDC= 2,5-pyridinedicarboxylate; bpa= 1,2-DI(4-pyridil)ethane)): 2D and 3D structural flexibility producing a 3-c herringbone array next to ideal”, *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, 230, 191-198.

3.- Francisco Llano-Tomé, Begoña Bazán, Miren-Karmele Urtiaga, Gotzone Barandika, Arkaitz Fidalgo-Marijuan, Roberto Fernández de Luis, María-Isabel Arriortua, “Water-induced phase transformation of a Cu^{II} coordination framework with pyridine-2,5-dicarboxylate and di-2-pyridyl ketone: synchrotron radiation analysis”, *CrystEngComm* **2015**, 17, 6346-6354.

COMUNICACIONES A CONGRESOS

1- F. Llano-Tomé, B Bazán, M. K. Urtiaga, G. Barandika, L. Lezama y M. I. Arriortua, “Estudio de la estabilidad térmica del compuesto $[Cu(PDC)(dpk)(H_2O)]$ (PDC= piridin-2,5-dicarboxilato) (dpk= dipiridil cetona)”. XXII Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino, (Sevilla), **2012**.

2- A. Caderón-Casado, A. Fidalgo-Marijuan, F. Llano-Tomé, B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urtiaga y M. I. Arriortua, “MOFs Porosos: Tallando el espacio en arquitecturas supramoleculares”. XXII Simposio del Grupo Especializado de Cristalografía y Crecimiento Cristalino, (Sevilla), **2012**.

3- B. Bazán, G. Barandika, A. Caderón-Casado, A. Fidalgo-Marijuan, F. Llano-Tomé, M. K. Urtiaga y M. I. Arriortua, “Metodologías sintéticas para la obtención de compuestos de coordinación metal-orgánicos”. XXXII Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía y XXII Reunión Científica de la Sociedad Española de Arcillas SEM-SEA, (Bilbao), **2012**.

4- F. Llano-Tomé, B. Bazán, M. K. Urtiaga, G. Barandika y M. I. Arriortua, “Implicación estructural en las propiedades de un MOF 3D $[Co(COOH)_3] \cdot (CH_3)_2NH$ ”. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, (Santander), **2013**.

5- M. I. Arriortua, F. Llano-Tomé, B. Bazán, M. K. Urtiaga y G. Barandika, “Estudio de las propiedades de un tetrámero de Mn(II) con dpk (dpk= dipiridil cetona)”. XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química, (Santander), **2013**.

6- B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urtiaga, F. Llano-Tomé, M. I. Arriortua, “Synthesis and thermal characterization of the compound $Cu_2[(PDC)_2(bpa)(H_2O)_2] \cdot 3(H_2O) \cdot (DMF)$ ”

(PDC=2,5-pyridinedicarboxylic acid) (bpa=1,2-Bis(4-pyridyl) ethane)". Meeting of the Italian, Spanish and Swiss Crystallographic Associations (MISSCA), Como (Italia), **2013**.

7- F. Llano-Tomé, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika y M. I. Arriortua, "Exchange of solvent molecules in flexible networks Based on PDC and bpa ligands (PDC=2,5-pyridinedicarboxylate, bpa=1,2-di(4-pyridyl)ethane)". European Chemistry Congress - 5th EuCheMS, (Estambul, Turquía), **2014**.

8- F. Llano-Tomé, L. Bravo, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika, M. I. Arriortua, "MOFs basados en Cu^{II}-PDC-bpe (PDC= 2,5-piridindicarboxilato, bpe= 1,2-di(4-piridil)etileno): cristalografía de redes 2D tipo herringbone". XXIV Simposio del GE3C, (Bilbao), **2014**.

9- F. Llano-Tomé, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika y M. I. Arriortua, "New herringbone array in the Cu^{II}-PDC system: thermal analysis and crystallochemical correlations". Third EuCheMS Inorganic Chemistry Conference, (Wroclaw), **2015**.

10- E. S. Larrea, R. Fernández de Luis, A. Fidalgo-Marijuan, F. Llano-Tomé, E. Amayuelas, L. Bravo-García, B. Bazán, G. Barandika, M. K. Urriaga, M. I. Arriortua, "Polímeros de coordinación con centros metálicos en entornos de coordinación variables: posibles aplicaciones". 1er Simposio sobre propiedades y aplicaciones de MOFs y COFs, **2015**, Granada.

11- F. Llano-Tomé, B. Bazán, M. K. Urriaga, G. Barandika y M. I. Arriortua, "Transformación estructural reversible en una red sólida de coordinación de Cu^{II} con piridin-2,5-dicarboxilato y di-2-piridilcetona: Análisis con radiación sincrotrón". XXXV Reunión Bienal Real Sociedad Española de Química, (A Coruña), **2015**.


 Cite this: *CrystEngComm*, 2015, 17, 6346

Water-induced phase transformation of a Cu^{II} coordination framework with pyridine-2,5-dicarboxylate and di-2-pyridyl ketone: synchrotron radiation analysis†

 Francisco Llano-Tomé,^a Begoña Bazán,^{*ab} M. Karmele Urriaga,^a Gotzone Barandika,^c Arkaitz Fidalgo-Marijuan,^a Roberto Fernández de Luis^{ab} and María I. Arriortua^{ab}

Phase transformations in solid coordination frameworks (SCFs) are of interest for several applications, and this work reports a crystal-to-crystal transformation found for hydrogen-bonded Cu^{II}-based solid coordination frameworks (SCFs). Thus, the combination of PDC and (py)₂C(OH)₂ ligands, where PDC is pyridine-2,5-dicarboxylate and (py)₂C(OH)₂ is the derivative *gem*-diol of di-2-pyridyl ketone ((py)₂CO), produces [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂(H₂O))] (**1**). Compound **1** transforms into [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**) by thermally-induced dehydration. Characterization of both compounds has been carried out by means of IR spectroscopy, single crystal and powdered sample X-ray diffraction (XRD) through conventional and synchrotron radiation, thermogravimetry (TG), X-ray thermodiffraction (TDX), and scanning electron microscopy (SEM). Since the molecules of water in **1** are coordinated to the metal ions, their removal induces local distortions on the coordination sphere (square pyramidal for **1** and square planar for **2**), which extend through the whole framework, affecting the hydrogen bond system and the packing. In fact, the wavy nature of the planes in **1** becomes sharper in **2**, producing an oscillation of the framework, *i.e.*, from open (**1**) to close (**2**) waves. The crystal-to-crystal transformation is reversible (**1** ↔ **2**) and hysteresis has been observed associated with it. Quantum-mechanical calculations based on density functional theory (DFT) show that the **1** ↔ **2** structural rearrangement involves a high amount of energy, which means that the role of the coordinated molecule of water exceeds the mere formation of hydrogen bonds.

 Received 29th May 2015,
Accepted 8th July 2015

DOI: 10.1039/c5ce01033k

www.rsc.org/crystengcomm

Introduction

Crystal engineering of solid coordination frameworks (SCFs)^{1–4} has received a lot of interest during the past decade, not only for their potential applications as functional materials in gas storage,^{5–7} gas separation,^{8–10} heterogeneous catalysis,^{11–13} drug delivery,^{14–16} chemical sensing,^{17,18} nonlinear optics¹⁹ and biomedical imaging,^{20,21} but also for

their fascinating variety of structural topologies and flexible response to external stimuli.^{22,23} Thus, many interesting solid-state transformations²⁴ of SCFs can be induced by light, heat, guest removal, uptake or exchange, expansion or reduction of the coordination sphere, oxidation of metal centers, condensation, or reactions between the ligands.^{25,26}

Due to changes in the coordination sphere, it is worth noting that removal/uptake of a ligand can induce local distortions that can extend along the whole framework. When the latter occurs, in order to maintain crystalline integrity (*i.e.* in order to avoid the collapse of the framework), appropriate additional ligands must be used. These additional ligands must assume the necessary structural rearrangement affecting not only local distortions on secondary building units (SBUs) but also those influencing inter-SBU cohesion.

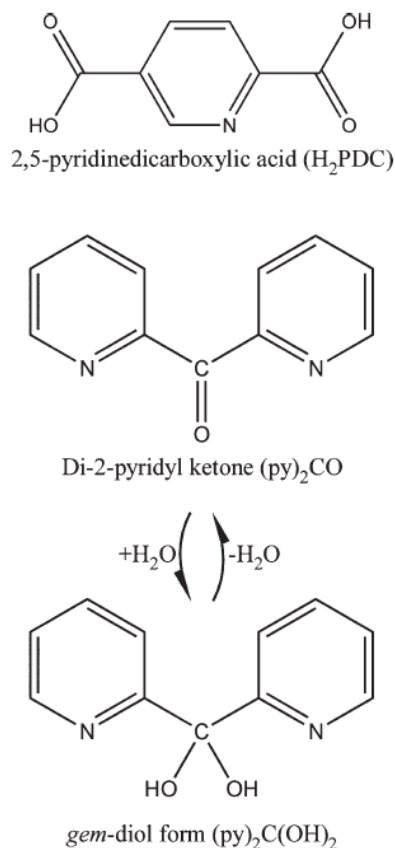
Among the vast variety of organic ligands that can be used for SCFs, polycarboxylates (like PDC) and dipyridyls (like (py)₂CO) are good candidates. The PDC ligand is the divalent anion of pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC, Scheme 1). It is non-centrosymmetric and exhibits five potential donor atoms

^a Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain. E-mail: bego.bazan@ehu.es

^b BCMaterials, Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Bizkaia, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: ORTEP details of the structures, IR spectra, thermogravimetry and distortion diagrams of coordination spheres for metal complexes, Rietveld refinement of compound **2**, X-ray thermodiffraction, crystallographic data and CIF files. CCDC 1059613 (compound **1**) and 1059614 (compound **2**). See DOI: 10.1039/c5ce01033k



Scheme 1 Lewis structures of H_2PDC , $(py)_2CO$ and $(py)_2C(OH)_2$.

which produce a large variety of possible bonding modes. In fact, up to twenty three coordination modes have been reported for this ligand, and we first reported four of them.^{27–31} On the other hand, di-2-pyridyl ketone $((py)_2CO)$, also abbreviated as dpk in the literature (Scheme 1), can be *in situ* transformed into a new specimen in an aqueous medium through nucleophilic attack on the keto group in the presence of metal ions.^{32–38} The derivative gem-diol $(py)_2C(OH)_2$ can coordinate to the metal ion as a neutral molecule or a monovalent anion.

In this sense, we previously reported the $PDC-(py)_2C(OH)_2$ combination of ligands.^{29,30} In fact, the host-guest chemistry of $Ni^{II}-PDC-(py)_2C(OH)_2$ compounds is characterized by the exchange of solvents associated with reversible crystal-to-amorphous transformations, and their reversibility is attributed to the use of this system as a solvent sensor (patent WO2013057350A1).³⁰ As far as we are concerned, no further $M-PDC-(py)_2C(OH)_2$ systems have been explored to date, so we decided to investigate the combination for $M = Cu^{II}$.

Selection of Cu^{II} is based on some outstanding phase transformations found in the literature. In fact, Diaz-Gallifa *et al.*³⁹ prepared five $Cu^{II}-Ln^{III}$ heteronuclear metal-organic frameworks $[Ln_4Cu_4(H_2O)_n(bta)_5]mH_2O$ ($H_4bta = 1,2,4,5$ -benzenetetracarboxylic acid, $n = 24, 26$ and $m = 14–22$). The

noticeable fact is that, even if the amount of water molecules in the frameworks is very high, the transformation from expanded to shrinking phases only occurs in a dry atmosphere. On the other hand, Yang *et al.*⁴⁰ reported the influence of the solvent and the coordination sphere on the conformation of some 1D Cu^{II} -based coordination polymers, in which the removal/adsorption of water molecules induces the formation of different isomers. Washizaki *et al.*⁴¹ prepared a Cu^{II} -based SCF where dimeric SBUs form a supramolecular array stabilized through $\pi-\pi$ interactions. A reversible crystal transformation was found involving reversible apical-ligand substitution at the copper centres upon hydration-dehydration. Jiang *et al.*⁴² reported another outstanding single-crystal-to-single-crystal transformation taking place upon removal of non-coordinated water molecules in an ionic net, exhibiting cationic and anionic Cu^{II} -complexes and affecting the $\pi-\pi$ and hydrogen bond system. Finally, we have reported recently the crystal-to-crystal transformation of the ionic net $[Cu((py)_2C(OH)_2)_2](H_2bta)$ (ref. 43) where dehydration of the coordinated molecules and counteranions is involved. Therefore, with the exception of the transformations observed for $Cu^{II}-Ln^{III}$ heteronuclear metal-organic frameworks,³⁹ the rest of them are water-related.

Taking into account the above mentioned aspects, we have explored the $Cu^{II}-PDC-(py)_2C(OH)_2$ system, and this work reports the synthesis, crystal structure and thermal stability of $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)(H_2O)]$ (1) and $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)]$ (2). Both compounds have been analyzed by means of IR spectroscopy, X-ray diffractometry (XRD) on single crystal and powdered samples (including conventional and synchrotron radiation), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), and X-ray thermodiffractometry (TDX). Quantum-mechanical calculations have been also carried out by means of density functional theory (DFT). The interest in this work lies on the fact that we have found a reversible $1 \leftrightarrow 2$ transformation that is induced by a single molecule of coordinated water (per metal ion), causing a rearrangement of the system which involves high energy exchange.

Experimental section

General

All solvents and chemicals were used as-received from reliable commercial sources. The reactants 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H_2PDC), di-2-pyridyl ketone $((py)_2CO)$, copper(II) nitrate hydrate (99%), and agarose were purchased from Sigma-Aldrich Co.

Synthesis of $[Cu(PDC)((py)_2C(OH)_2)(H_2O)]$ (1)

H_2PDC (16.4 mg, 0.1 mmol), $(py)_2CO$ (18.4 mg, 0.1 mmol) and agarose (100 mg) were dropped into a test tube and dissolved in a water solution (10 mL) after stirring and heating (50 °C) in a bain-marie. Once 50 °C was reached, the temperature was increased slowly until 90 °C, keeping it constant at this temperature for 20 minutes. Finally, the solution

was cooled slowly until 65 °C, and two drops of NaOH (1 M) were added to the solution. The agarose gel was formed after ten minutes.

On the other hand, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (37.3 mg, 0.2 mmol) was dissolved in a water solution (5 mL) and added slowly above the gel. After two days, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, collecting single crystals for the X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method⁴⁴ in a mixture of bromoform/chloroform. The experimental value is 1.68(4) g cm⁻³.

Elemental analysis: found: C, 48.2(3); H, 3.1(2); N, 9.2(2); calc. for C₁₈H₁₅N₃O₇Cu: C, 48.12; H, 3.34; N, 9.35. IR: ν_{max} (cm⁻¹) 3470 (OH), 1656 and 1604 (arC–C), 1557 (asCOO), 1390, 1364 and 1453 (sCOO), 1282 (C–N), 826, 774 and 693 (C–H) and 548–514 (Cu–N) (Fig. S1, ESI†).

Formation of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (2)

Formation of compound 2 was carried out by thermal treatment of 1. Further details will be discussed in the section “Thermal analysis and structural transformation”.

Single-crystal X-ray diffraction of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂](H₂O)] (1)

A prismatic single crystal of compound 1 with dimensions given in Table 1 was selected under a polarizing microscope and mounted on MicroMounts™. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies SuperNova single source diffractometer with Cu-Kα radiation (1.54184 Å).

Table 1 Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for 1 (single crystal X-ray diffraction)

Compound 1	[Cu(PDC)((py) ₂ C(OH) ₂)(H ₂ O)]
Formula	C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₇ Cu
FW, g mol ⁻¹	448.87
Crystal system	Orthorhombic
Space group (no. 61)	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	7.2953(2)
<i>b</i> , Å	17.2658(5)
<i>c</i> , Å	28.4236(7)
<i>V</i> , Å ³	3580.2(2)
<i>Z</i>	8
ρ _{obs} , ρ _{cal} , g cm ⁻³	1.68(5), 1.666
<i>F</i> (000)	1832
μ, mm ⁻¹	2.178
Crystal size, mm	0.033 × 0.032 × 0.019
Absorption correction	Multi-scan
Radiation (λ), Å	1.54184
Temperature, K	100(2)
Reflections collected, unique	19752, 3272 (<i>R</i> _{int} = 0.0646)
Limiting indices	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -20 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -34 ≤ <i>l</i> ≤ 34
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0390, <i>wR</i> ₂ = 0.1032
<i>R</i> indices (all data) ^a	<i>R</i> ₁ = 0.0494, <i>wR</i> ₂ = 0.1122
Goodness of fit on <i>F</i> ²	0.855
Parameters/restraints	268/3

^a *R*₁ = [(|*F*₀| - |*F*_c|)/|*F*₀|]; *wR*₂ = [w(|*F*₀|² - |*F*_c|²)²]/[w(|*F*₀|²)²]^{1/2}.

Details of the crystal data and some features of the structure refinement are reported in Table 1, and the selected bond lengths and angles are listed in Tables S1 and S2 (ESI†).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single crystals.⁴⁵ Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals. The structure was solved by direct methods using the SIR92 (ref. 46) program, with the orthorhombic *Pbca* space group, which allowed us to obtain the positions of the copper atom, as well as the oxygen and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both PDC and (py)₂C(OH)₂ ligands.

Refinement of the crystal structure was performed by full-matrix least-squares based on *F*² using the SHELXL-97 (ref. 47) program, obtaining the positions of the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically, allowed to ride on their parent carbon atoms (C–H 0.95 Å), and refined with common isotropic displacements. The positions of the hydrogen atoms bonded to the coordinated water molecule were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O–H distance to 0.82 Å and the H–O–H angle to 112°, respectively. The ORTEP image of the asymmetric unit of 1 can be seen in Fig. S2, ESI†.

X-Ray powder diffraction (XRPD) of [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (2)

A powdered crystalline sample of compound 2 was formed by transformation of 1, as explained in the “Thermal analysis and structural transformation” section. The powder pattern of the sample at 130 °C was collected in the BM25B SpLine of the ESRF (European Synchrotron Radiation Facility). The powdered sample was introduced into a 1 mm capillary and the wavelength was set at 0.8276(2) Å. The pattern was recorded from 3.5 to 40.24° in 2θ, with a step of 0.01° and 2 s per point.

In the initial steps of the refinement, profile matching analysis allowed us to determine the cell parameters and to refine the profile variables. The structural model obtained for compound 1 was used as the starting point for the structural refinement of 2 using the JANA2006 (ref. 48) program. Rigid bodies were constructed for the pyridyl rings and the carboxylate groups of the ligands. The bond distances between rigid bodies were restrained to usual values, for example, for the C–C and C–N bonds of the PDC and (py)₂C(OH)₂ pyridyl rings, a distance restraint of 1.39 Å with an SD of 0.001 was imposed, and for the Cu–N and Cu1–O bonds between the PDC, (py)₂C(OH)₂ and Cu^{II}, typical values between 1.93 Å and 2.097 Å with an SD of 0.05 were used. Torsion angles for both ligands were also restrained to usual values.

First, each rigid body orientation and translation was refined separately until the refinement achieved convergence. In the second step of the refinement, the pyridyl groups were

refined jointly. In the last step, all the rigid bodies, including the carboxylic groups, were refined at the same time.

At that point of the refinement, the rigid bodies of the PDC and pyridyl rings, including the carboxylic groups of both ligands, were set free and the copper, oxygen and nitrogen atoms were refined independently, but introducing several bond distance and angle restraints, in order to maintain the general shape of the square-planar geometry. Bond valence values were checked routinely during the refinement, progressively introducing more accurate bond distance restraints. Common isotropic thermal parameters were used for the copper, oxygen, carbon and nitrogen atoms. In the last steps of the refinement, the hydrogen atoms belonging to the PDC and (py)₂C(OH)₂ ligands were geometrically introduced, and the angles regarding the linkage between the pyridyl ring and the carboxylic groups of the PDC ligand were also restrained.

A large number of restraints were used during the refinement, but most of them were related to the rigid pyridyl groups belonging to the organic ligands.

Details of the crystal data and some features of the structure refinement are reported in Table 2. The ORTEP image of the asymmetric unit of **2** can be seen in Fig. S3 and Tables S1–S9 of the ESI† collect the bond distances and angles, atomic coordinates, anisotropic thermal parameters and hydrogen atom coordinates for **1** and **2**.

Physicochemical characterization techniques

Thermogravimetric analysis (TG) was performed in air atmosphere, up to 500 °C, with a heating rate of 5 °C min⁻¹ on a

DSC 2960 Simultaneous DSC-TGA (TA Instruments). Thermogravimetric analysis (TDX) was carried out in air atmosphere on a Bruker D8 Advance Vantec diffractometer (CuKα radiation) equipped with a variable-temperature stage (HTK 2000) with a Pt sample holder. The patterns were recorded each at 10 °C intervals from 30 to 350 °C (2θ step = 0.033, 2θ range = 8–38°, exposure time = 0.6 s, time of measurement = 10 min).

IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the 400–4000 cm⁻¹ range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were conducted using a Euro EA3000 elemental analyzer.

Results and discussion

Crystal structure of compounds **1** and **2**

[Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)(H₂O)] (**1**) and [Cu(PDC)((py)₂C(OH)₂)] (**2**) are related through a reversible crystal-to-crystal transformation which will be explained below (“Thermal analysis and structural transformation” section), so they will be described together. In fact, both of them consist of monomers (Fig. S1 and S2, ESI†) where the metal centre is coordinated to (N,O)-PDC and (N,N)-(py)₂C(OH)₂ ligands. In this way, four equatorial positions are occupied around the metal ion in both compounds. For **2**, no other ligands can be found, so the coordination sphere is square-planar. For **1**, however, there is a single coordinated molecule of water completing a square pyramidal sphere. The Cu–O and Cu–N distances for **1** (Table S1, ESI†) lie within the ranges 1.949(2)–2.322(2) Å and 2.001(2)–2.021(2) Å, respectively. For **2** (Table S2, ESI†), the Cu–O distance is 1.96(2) Å and the Cu–N distances exhibit values between 1.92(2)–2.03(2) Å. The monomers form dimeric associations through hydrogen bonds (Tables S3 and S4, ESI†) between both organic ligands (Fig. 1).

The dimers are packed as shown in Fig. 2. As observed, the packing is similar in both cases. However, the presence of the apical molecule of water in **1** allows the formation of hydrogen bonds with adjacent dimers through PDC ligands along the [100] direction, resulting in chains of dimers, and between these chains along the [001] direction, forming planes (Table S3, ESI†).

The hydrogen bonds of compounds **1** and **2** have been analysed by graph-set.^{49,50} While for **2**, there is just a single type of hydrogen bond resulting in a R₂²(8) assignment, for compound **1**, there are three types of hydrogen bonds resulting in a DC(6) R₂²(8) assignment. As observed in Fig. 2, the hydrogen bonds marked with dotted black lines are the most relevant as they form the dimeric entities. The ones marked with blue and red dotted lines connect the dimers, and they are weaker.

Fig. 3 shows a view of the whole framework, where the wavy nature of the planes shown in Fig. 2 can be seen. As observed, compound **2** shows sharper waves as a result of significant compression of the framework (Tables 1 and 2) along the *c* direction (16.19%) in the absence of a coordinated molecule of water (*c* = 28.4236(7) Å for **1** and *c* = 23.844(2) Å for

Table 2 Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **2** (synchrotron radiation on powdered sample)

Compound 2	[Cu(PDC)((py) ₂ C(OH) ₂)]
Formula	C ₁₈ H ₁₃ N ₃ O ₆ Cu
FW, g mol ⁻¹	430.85
Crystal system	Orthorhombic
Space group (no. 61)	<i>Pbca</i>
<i>a</i> , Å	7.4970(5)
<i>b</i> , Å	19.828(2)
<i>c</i> , Å	23.844(2)
<i>V</i> , Å ³	3544.5(4)
<i>Z</i>	8
ρ _{obs} , σ _{calc} g cm ⁻³	1.68(5), 1.687
<i>F</i> (000)	1752
μ, mm ⁻¹	1.946
Synchrotron radiation (λ), Å	0.8276(2)
Temperature, K	403.15(3)
No. of points	3675
2θ (deg) interval	3.5–40.24
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] ^a	<i>R</i> _p = 0.050, <i>R</i> _{wp} = 0.065
<i>R</i> indices (all data) ^a	<i>R</i> _{exp} = 0.023, <i>R</i> _(f) = 0.105
Goodness of fit on <i>F</i> ²	2.84
Parameters/restraints	114/95

^a $R_1 = \frac{(\sum w|F_o| - |F_c|)/(\sum w|F_o|)}{(\sum w(F_o)^2 - (F_c)^2)^{1/2}}$, $R_2 = \frac{(\sum w(F_o)^2 - (F_c)^2)^{1/2}}{(\sum w(F_o)^2)^{1/2}}$, GOF = $\frac{(\sum w(F_o)^2 - (F_c)^2)^{1/2}}{(\sum w(F_o)^2)^{1/2}}$.

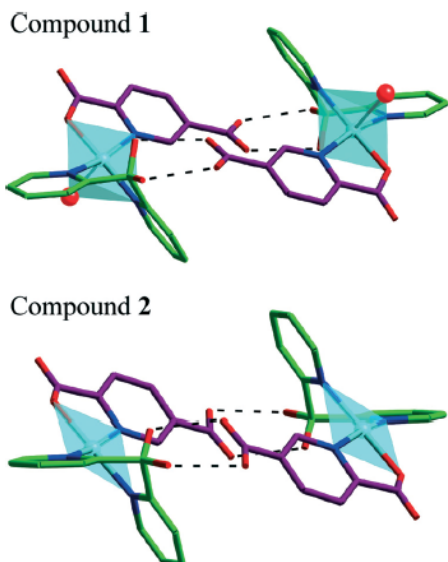


Fig. 1 Dimeric associations for compounds 1 and 2. Colour codes: Cu, turquoise; C(PDC), purple; C((py)₂C(OH)₂), green; N, blue; O, red (the oxygen corresponding to the coordinated molecule of water is the red ball). H-bonds are marked with black dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

2). The *b* parameter, however, increases by 14.73% from *b* = 17.2658(5) Å (for 1) to 19.828(2) Å (for 2). On the other hand,

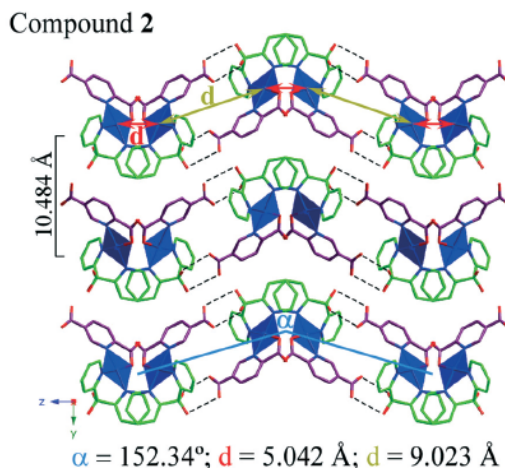
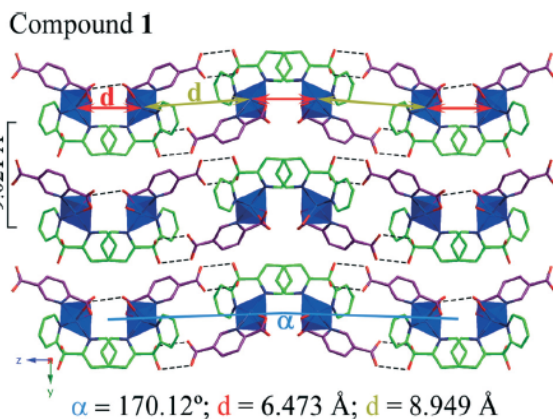


Fig. 3 [100] view of the crystal structure for 1 and 2 showing intradimeric Cu–Cu distances (green arrow), interchain distances (red arrow), intralayer distances (black line) and interchain angles (blue line). Colour codes: Cu polyhedra, blue; C(PDC), purple; C((py)₂C(OH)₂), green; N, blue; O, red. H-bonds are marked with black dotted lines. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

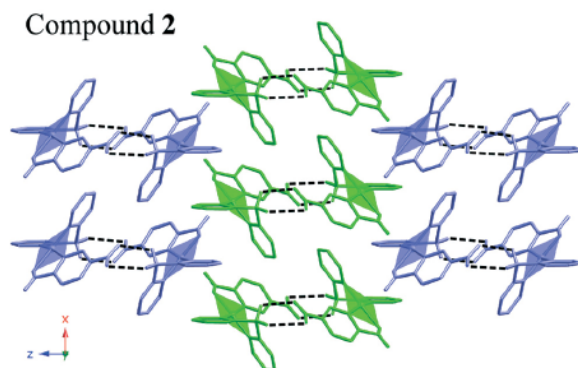
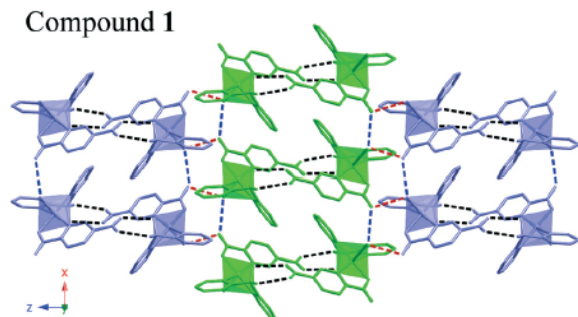


Fig. 2 Packing of the dimers for compounds 1 and 2. Hydrogen bonds are represented by dotted lines (black lines: intradimeric; blue lines: intrachain; red lines: interchain/intraplane).

the change in the *a* parameter is less significant (*a* = 7.2953(2) Å for 1 and 7.4970(5) Å for 2). As a result, there is a slight reduction in the unit cell volume (*V* = 3580.2(2) Å³ for 1 and *V* = 3544.5(5) Å³ for 2). In fact, if we look at this system with a perspective from 2 to 1, it seems that molecules of water act as pins that alternatively push down the planes in opposite directions, opening the angle formed by three consecutive chains (from 152.34° for 2 to 170.12° for 1). As a consequence, the intradimeric Cu–Cu distances span from 9.023 Å (2) to 8.949 Å (1), the interchain ones from 5.042 Å (2) to 6.473 Å (1), and the interlayer ones from 9.021 Å (2) to 10.484 Å (1). That is, the presence/absence of a single water molecule per metal ion causes the framework to oscillate from open to close waves.

In summary, when the hydrogen bond system is taken into account, compound 1 can be described as a 2D

supramolecular framework, while compound **2** is 0D. Therefore, the topological features of **1** were analyzed by means of TOPOS (ref. 51) software. The result is a uninodal 5-c net (Shubnikov $\{3^3 \cdot 4^2\}$), shown in Fig. S4 (ESI†).

Distortion of coordination spheres for metal complexes

The distortion of coordination polyhedra was evaluated according to the Avmir^{52,53} method, based on the continuous symmetry measures (CSM), using the SHAPE (ref. 54) program and the results can be seen in Table 3. Hypothetical compound **1_{SP}** has been also evaluated. Compound **1_{SP}** (square planar) is the result of manually removing the water molecule in **1** (square pyramidal) for direct comparison with **2** (square planar). The projection of the as-calculated values on the distortion diagrams can be seen in Fig. S5 and S6 (ESI†).

As observed in Table 3, the distortion of the Cu^{II} sphere in **1** occurs *via* a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid⁵⁵ (SPY) with a soft contribution of a vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, the axial distance (Cu1–OW = 2.322(2) Å) is longer than the equatorial ones (ranging from 1.949(2) Å to 2.021(2) Å). For compound **2**, the square planar Cu^{II} sphere exhibits a soft distortion occurring *via* the spread mode that traces the inter-conversion between the tetrahedron and the square.⁵⁵ In fact, the bond distances in **2** lie in a narrow range (from 1.91(2) Å to 2.023(2) Å). For hypothetical compound **1_{SP}**, there is a higher degree of distortion explained by the fact that the bond angles are far from the ideal ones (Tables S1 and S2, ESI†). This fact will be mentioned again below in the section “DFT calculations”.

Thermal analysis and structural transformation

Thermal analysis of **1** has been carried out by means of thermogravimetry (TG/DSC) and X-ray thermodiffractometry (TDX). TG analysis shown in Fig. S7 (ESI†) reveals that compound **1** suffers from a mass loss of 4.55% between 86 °C and 125 °C (approximately), which has been associated with the coordination molecule of water (4.01% calc.). The TG curve shows a stable plateau from 125 °C to 155 °C, and then a second mass loss takes place (76.85%) up to 320 °C. This second step has been assigned to the calcination of PDC and (py)₂C(OH)₂ molecules (78.26% calc.). The final residue has been identified as CuO.⁵⁶

Table 3 Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry square pyramid (SPY) for **1** and of the tetrahedron (D_{4h}) and square (T_d) for **2** and **1_{SP}**, calculated using SHAPE software

	Pentacoordinate	S (TBPY)	S (SPY)
Compound 1	Cu1	4.620	1.226
	Tetracoordinate	S (D_{4h})	S (T_d)
Compound 2	Cu1	0.299	29.469
Compound 1_{SP}	Cu1	0.150	29.989

S = symmetry

A value of $\Delta H = 44.67$ kJ mol⁻¹ has been calculated from the DSC curve for the loss of the coordination water molecule. If we consider that removal of a water molecule implies the loss of two hydrogen bonds per metal ion in **1**, the calculated ΔH value is in agreement with the value of 21.5 kJ mol⁻¹ proposed by Wendler *et al.*⁵⁷ as the interaction energy per hydrogen bond involving coordinated molecules of water. It is worth mentioning that the value of 21.5 kJ mol⁻¹ does not correspond to a metal complex, so the similarity between the values is outstanding.

Evidence of the existence of compound **2** was first detected from TG analysis, since the mass plateau along the TG curve (125–155 °C) indicated the presence of a stable specimen. Thus, TDX diffractograms were collected on the powdered sample from 30 °C to 350 °C at 10 °C min⁻¹ (Fig. S8, ESI†). The results indicated the occurrence of a phase transformation at approximately 100 °C, yielding a crystalline product which is stable up to approximately 180 °C. Upon further heating, the crystal structure collapses. This product was later identified to be compound **2**. With the main purpose of acquiring more information about the 1-to-2 transformation, additional diffractograms were produced in steps of 2 °C from 80 °C to 120 °C (Fig. 4). As observed, the formation of compound **2** starts at about 95 °C and finishes at 110 °C.

Several attempts were carried out in order to reproduce the 1-to-2 transformation on a single crystal. However, the attempts were fruitless because single crystals do not maintain their integrity upon heating. On the other hand, elucidation of the crystal structure by powdered sample diffraction analysis was not possible with conventional X-ray because of the inadequate quality of the diffractograms (Fig. S9, ESI†). This is the reason why synchrotron radiation was used to elucidate the crystal structure of **2** (Fig. S10, ESI†).

In order to acquire *in situ* images of the 1-to-2 transformation, several single crystals of compound **1** have been metallized for SEM analysis. A surface was selected and attacked by the microscope's electron beam at different intensities (I) and exposures times with the aim of producing local heating. Fig. 5 shows the changes occurring on a fresh surface of **1**

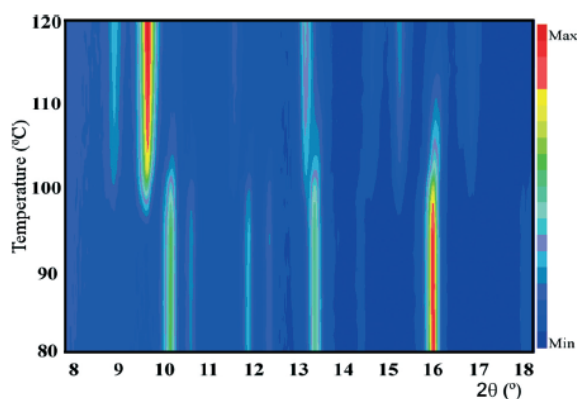


Fig. 4 TDX diffractogram of **1** from 80 to 120 °C at 2 °C min⁻¹.

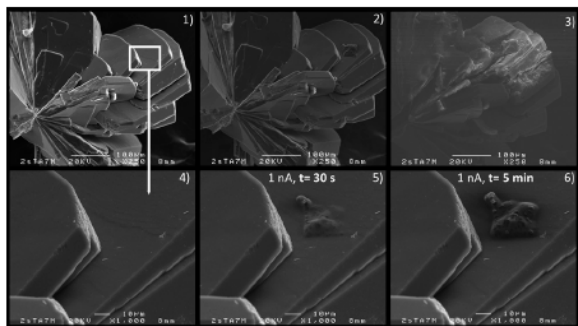


Fig. 5 SEM images of the single-crystal surface of compound 1. (1) Fresh single crystal, (2) after exposure at 1 nA for 30 seconds, and (3) after exposure at 1 nA for 5 minutes. (4–6) are details of images (1–3), respectively.

($I = 1$ nA) after exposure of 30 seconds and 5 minutes. As observed, the electron beam probably causes the 1-to-2 phase transformation, including the amorphisation of compound 2. It is worth noticing that exposure at 40 nA for 30 seconds induces the total collapse of the crystal.

Reversibility of the crystal-to-crystal transformation

The 1-to-2 crystal transformation detected by TDX analysis results in a color change of the sample from intense (1) to light (2) blue. The light tonality is maintained upon cooling down to RT, indicating that 2 is stable at temperatures below its upon-heating formation temperature (95 °C). However, this is a short-time stability because, after exposure to the atmosphere at RT for nine minutes, the intense tonality is recovered, indicating the formation of 1. Thus, soaking of 2 into water induces immediately the light-to-intense color change. Thus, before knowing the crystal structure of 2, we had evidence of the reversibility of the 1-to-2 transformation. It must be considered, that after elucidating it, it seems obvious that the transformation is reversible but, prior to this, the color change was our first evidence.

In order to confirm the reversibility of the transformation ($1 \leftrightarrow 2$), a powdered sample of 1 was heated to 130 °C (heating rate 15 °C min⁻¹) and then cooled down to RT. The as-cooled sample was determined to be compound 1 by means of FULLPROF pattern matching⁵⁸ of the XRD diffractogram (Fig. S11, ESI†). Additionally, upon-cooling TDX analysis was performed from 130 °C to 30 °C in 5 °C min⁻¹ steps. As observed in Fig. S12 (ESI†), the formation of compound 1 starts at 50 °C but it coexists with compound 2 down to 35 °C. As previously mentioned, the upon-heating formation of 2 starts at 95 °C, so the temperature divergence indicated the occurrence of thermal hysteresis. In order to evaluate it, diffraction peak areas were integrated (at $2\theta = 10.40^\circ$ for 1 and $2\theta = 9.90^\circ$ for 2) by using the FIT mode of the FULLPROF suite program⁵⁸ on the XRD diffractograms collected from 30 to 130 °C and from 130 to 30 °C at 5 °C min⁻¹. The as-calculated values can be seen in Fig. 6.

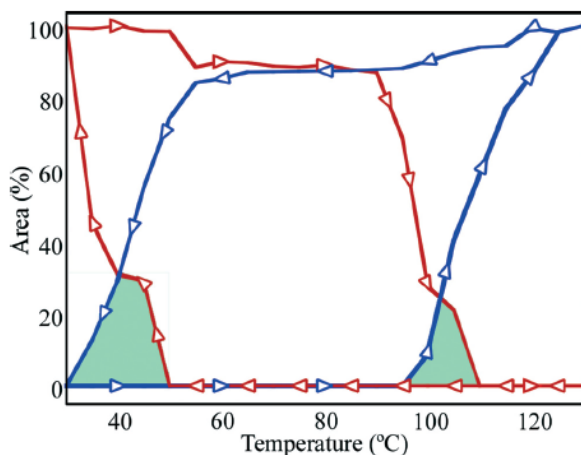


Fig. 6 Hysteresis curves for 1 (red) and 2 (blue) under thermal treatment. Zones for phase coexistence are marked in green.

As observed in Fig. 6, the values of diffraction peak areas exhibit hysteresis curves for both compounds, and permit the easy identification of the thermal ranges for phase coexistence (95–110 °C upon heating and 55–35 °C upon cooling).

DFT calculations

The fact that a single molecule of water induces such a reversible transformation is possible because of the structural rearrangement. Taking into account that the loss of the coordinated molecule implies the disappearance of the hydrogen bond system which sustains the 2D array in 1, the structural rearrangement producing 2 is expected to compensate for it somehow. Therefore, we decided to investigate the energetic aspects of the transformation by means of quantum-mechanical DFT calculations (Gaussian 03 program)⁵⁹ using Becke's three-parameter hybrid functional with the correlation functional of Lee, Yang and Parr (B3LYP)^{60,61} and a split-valence basis set of 6-31G. Thus, we performed the calculations on the fragment shown in Fig. 2, consisting of 14 monomeric units. Obviously, the fragment of 1 in Fig. 2 contains 14 water molecules that were manually erased. In this way, direct comparison between 1_{SP} and 2 was carried out. The results (Table S10, ESI†) show that 2 is more stable than 1_{SP}, in accordance with the experimental observations. Furthermore, a value of 5.4208493 hartree (for the 14-unit fragment in Fig. 2) has been calculated for the energy difference between both selected fragments. Thus, even if the value is not representative of the whole network, it allows us to conclude that the structural rearrangement involves a high amount of energy. In other words, the role of the coordinated molecule of water exceeds the mere formation of hydrogen bonds. As explained above, the upon-cooling introduction of a single molecule of water into the square planar coordination sphere in 2 induces a local, small distortion (explained above by comparison between 1_{SP} and 2) that extends through the whole framework. Upon heating, when water

leaves 1, a structural rearrangement occurs which causes the stabilization of the structural units by the formation of 2.

In the introduction, we have mentioned other structural transformations in Cu^{II}-based SCFs involving coordinated and/or crystallization molecules of water that are removed/introduced or substituted.^{40–42} Therefore, the transformation herein reported adds a new case characterized by its simplicity and effectiveness.

Conclusions

Among the diverse ways in which Cu^{II}-based SCFs can be experimented for crystal transformations, this work reports one of the simplest, involving the removal/introduction of a single molecule of water into the coordination sphere of the metal ion. The as-induced local, small distortion is magnified through the framework which responds through a complete structural rearrangement. This transformation is reversible, producing an oscillation of the wavy planes.

Acknowledgements

This work was financially supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R), the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Group, IT-630-13) and UPV/EHU (UFI 11/15) which we gratefully acknowledge. Technical support from SGIker (UPV/EHU) is gratefully acknowledged. The authors thank Sergio Fernández for his support with SEM measurements. F. Llano-Tomé thanks the “Ministerio de Ciencia e Innovación” for a fellowship (BES-2011-045781).

Notes and references

- 1 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, 341, 974.
- 2 M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 675–702.
- 3 M. Li, D. Li, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2014, 114, 1343–1370.
- 4 T. R. Cook, Y. R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, 113, 734–777.
- 5 F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 5271–5274.
- 6 D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem.*, 2012, 116, 13143–13151.
- 7 T. A. Makal, J.-R. Li, W. Lu and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7761–7779.
- 8 S. R. Venna and M. A. Carreon, *Chem. Eng. Sci.*, 2014, 120, 174–190.
- 9 S. Chaemchuen, K. Zhou, N. A. Kabir, Y. Chen, X. Ke, G. Van Tendeloo and F. Verpoort, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, 201, 277–285.
- 10 H. Jasuja, G. W. Peterson, J. B. Decoste, M. A. Browe and K. S. Walton, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 124, 118–124.
- 11 G. H. Dang, D. T. Nguyen, D. T. Le, T. Truong and N. T. S. Phan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2014, 395, 300–306.
- 12 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 6011–6061.
- 13 D. Saha, T. Maity and S. Koner, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 13006–13017.
- 14 Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou and Y. Yang, *J. Med. Chem.*, 2014, 57, 5679–5685.
- 15 J.-Q. Liu, J. Wu, Z.-B. Jia, H.-L. Chen, Q.-L. Li, H. Sakiyama, T. Soares, F. Ren, C. Daigebonne, O. Guillou and S. W. Ng, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 17265–17273.
- 16 M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor and R. Q. Snurr, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 2, 766–774.
- 17 X. Jiang, Y. Liu, P. Wu, L. Wang, Q. Wang, G. Zhu, X.-L. Li and J. Wang, *RSC Adv.*, 2014, 4, 47357–47360.
- 18 H. Liu, H. Wang, T. Chu, M. Yu and Y. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 8683–8690.
- 19 J.-S. Guo, G. Xu, X.-M. Jiang, M.-J. Zhang, B.-W. Liu and G.-C. Guo, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 4278–4280.
- 20 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Ferey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, 9, 172–178.
- 21 P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1232–1268.
- 22 E. Coronado, M. Gimenez-Marques and G. Minguez Espallargas, *Inorg. Chem.*, 2012, 51, 4403–4410.
- 23 R. Fernandez de Luis, J. Orive, E. S. Larrea, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 658–670.
- 24 S.-Y. Ke, Y.-F. Chang, H.-Y. Wang, C.-C. Yang, C.-W. Ni, G.-Y. Lin, T.-T. Chen, M.-L. Ho, G.-H. Lee, Y.-C. Chuang and C.-C. Wang, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 4011–4018.
- 25 G. K. Kole and J. J. Vittal, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 1755–1775.
- 26 D. Froehlich, S. K. Henninger and C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2014, 43, 15300–15304.
- 27 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2010, 12, 1784–1789.
- 28 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2011, 13, 6831–6838.
- 29 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M. K. Urriaga and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, 15, 5134–5143.
- 30 M. I. Arriortua Marcaida, M. G. Barandika Argoitia, B. D. P. Bazan Blau, A. Calderon Casado and M. K. Urriaga Greaves, Alcohol and water sensor compounds, detection method and device. Patent: PCT Int. Appl., *WO Pat.*, 2013057350A1, 2013.
- 31 F. Llano-Tome, B. Bazan, M. K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama and M. I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2014, 16, 8726–8735.
- 32 G. S. Papaefstathiou, A. Escuer, F. A. Mautner, C. Raptopoulou, A. Terzis, S. P. Perlepes and R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 879–893.
- 33 B. F. Abrahams, T. A. Hudson and R. Robson, *Chem. – Eur. J.*, 2006, 12, 7095–7102.

- 34 C. G. Efthymiou, C. Papatriantafyllopoulou, G. Aromi, S. J. Teat, G. Christou and S. P. Perlepes, *Polyhedron*, 2011, 30, 3022–3025.
- 35 Z. Serna, M. G. Barandika, R. Cortes, M. K. Urteaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 1998, 18, 249–255.
- 36 M. G. Barandika, R. Cortes, Z. Serna, L. Lezama, T. Rojo, M. K. Urteaga and M. I. Arriortua, *Chem. Commun.*, 2001, 45–46.
- 37 Z. E. Serna, R. Cortes, M. K. Urteaga, M. G. Barandika, L. Lezama, M. I. Arriortua and T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 865–872.
- 38 M. G. Barandika, Z. E. Serna, M. K. Urteaga, J. I. R. De Larramendi, M. I. Arriortua and R. Cortes, *Polyhedron*, 1999, 18, 1311–1316.
- 39 P. Diaz-Gallifa, O. Fabelo, L. Canadillas-Delgado, J. Pasan, A. Labrador, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Perez, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 4735–4745.
- 40 X. Yang, J. D. Ranford and J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, 2004, 4, 781–788.
- 41 T. Washizaki, R. Ishikawa, K. Yoneda, S. Kitagawa, S. Kaizaki, A. Fuyuhiko and S. Kawata, *RSC Adv.*, 2012, 2, 12169–12172.
- 42 Y.-M. Jiang, Z. Yin, K.-H. He, M.-H. Zeng and M. Kurmoo, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, 2329–2333.
- 43 L. Bravo-García, G. Barandika, B. Bazán, M. K. Urteaga and M. I. Arriortua, *Polyhedron*, 2015, 92, 117–123.
- 44 P. Roman and J. M. Gutierrez-Zorrilla, *J. Chem. Educ.*, 1985, 62, 167–168.
- 45 W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, 20, 258–259.
- 46 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, 26, 343–350.
- 47 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, 64, 112–122.
- 48 V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus, *The crystallographic Computing System*, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006, vol. 7.
- 49 M. C. Etter and J. C. MacDonald, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1990, 46, 256–262.
- 50 J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni and N.-L. Chang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1555–1573.
- 51 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 3576–3586.
- 52 H. Zbrodsky, S. Peleg and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 7843–7851.
- 53 M. Pinsky and D. Avnir, *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 5575–5582.
- 54 M. Llunel, D. Casanova, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yanutir, *SHAPE v1.1a*, 2003, Program for continuous shape measure calculation of polyhedral X_n and M_Ln fragments, <http://www.ee.uib.edu/>.
- 55 S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249, 1693–1708.
- 56 B. Liu, L. Wei, N.-N. Li, W.-P. Wu, H. Miao, Y.-Y. Wang and Q.-Z. Shi, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 1110–1127.
- 57 K. Wandler, J. Thar, S. Zahn and B. Kirchner, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 9529–9536.
- 58 M. G. Barandika, M. L. Hernandez-Pino, M. K. Urteaga, R. Cortes, L. Lezama, M. I. Arriortua and T. Rojo, *Dalton*, 2000, 9, 1469–1473.
- 59 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, J. T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03, (Revision D.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 60 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5652.
- 61 C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1988, 37, 785–789.



Cite this: *CrystEngComm*, 2014, 16, 8726

Cu^{II}-PDC-bpe frameworks (PDC = 2,5-pyridinedicarboxylate, bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene): mapping of herringbone-type structures†

Francisco Llano-Tomé,^a Begoña Bazán,^{*ab} Miren-Karmele Urriaga,^a Gotzone Barandika,^c Luis Lezama^{bd} and María-Isabel Arriortua^{ab}

Solid coordination frameworks (SCF) are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. In this sense, combination of polycarboxylate anions and dipyriddy ligands is an effective strategy to produce extended structures. In this context, this work is focused on two novel Cu^{II}-based SCFs incorporating PDC (2,5-pyridinedicarboxylate) and bpe (1,2-di(4-pyridyl)ethylene): Cu₂[(PDC)₂(bpe)(H₂O)₂·3H₂O·DMF] (1), and Cu[(PDC)(bpe)_{0.5}(H₂O)]·2H₂O (2), where DMF is dimethylformamide. Both compounds were synthesized by slow evaporation, and their crystal structures were determined by X-ray diffraction. Further structural, thermal and magnetic characterization was carried out by means of IR, TG/DTG, DTA analysis, EPR, and measurements of the magnetic susceptibility. The crystallographic analysis revealed that compounds 1 and 2 can be described as herringbone-type layers formed by helicoidal Cu-PDC-Cu chains connected through bpe ligands. Solvent molecules are crystallized between the layers, providing the inter-layer connections through hydrogen bonds. Differences between the two compounds are attributable to these solvent molecules, being indicative of the flexibility of this type of SCFs. On the other hand, due to the variety of structures found in the literature that have been described as “herringbone arrays”, this work also presents a crystallochemical study based on them. The study considers stoichiometry and structural parameters leading to the identification of two types of herringbone arrays, depending on the number of connections for the metal nodes (*i.e.* 3- and 4-connected).

Received 12th May 2014,
Accepted 18th July 2014

DOI: 10.1039/c4ce00989d

www.rsc.org/crystengcomm

Introduction

Solid coordination frameworks (SCF), also known as metal-organic frameworks (MOFs), have evolved over the last decade thanks to the variety of molecular complexes that can be formed using a broad range of organic ligands and metal ions.^{1–4}

Their structural features, including large cavities and high surface areas, have opened up a wide range of applications⁵ in fields such as gas storage,^{6–8} gas separation,^{9,10} heterogeneous catalysis,^{11–14} drug delivery,^{15–17} chemical sensing,^{18–20} nonlinear optics^{21,22} and biomedical imaging.²³

One of the interesting points about these materials is the flexibility of the crystalline structures to allow the exchange of different solvents in host-guest chemistry.²⁴ The structural versatility of these molecular scaffolds is based on the large number of available ligands to create infinite topologies, with polycarboxylate spacers being some of the most used ligands. Among them, 2,5-pyridinedicarboxylate (PDC) is mentionable as it is a non-centrosymmetric ligand, exhibiting five potential donor atoms. In fact, this ligand has been observed to produce up to twenty-three coordination modes, and we first reported four of them as part of our research on the PDC ligand.^{25–28} In this sense, we have been focusing our work on combinations of PDC with dipyriddy ligands. Thus, the work presented herein is devoted to the PDC-bpe combination (bpe = 1,2-di(4-pyridyl)ethylene). As shown in Scheme 1, where the Lewis structure for both ligands has been drawn, bpe can be found as two geometric isomers, *anti* and *gauche*, with the *anti* isomer being the most habitual.

The PDC-bpe combination has been poorly explored in the literature, as concluded from the fact that just two isostructural compounds (with Co^{II} and Zn^{II}) have been reported so far exhibiting this combination.²⁹ Thus, this work reports two novel Cu^{II}-based compounds with PDC

^a Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain.

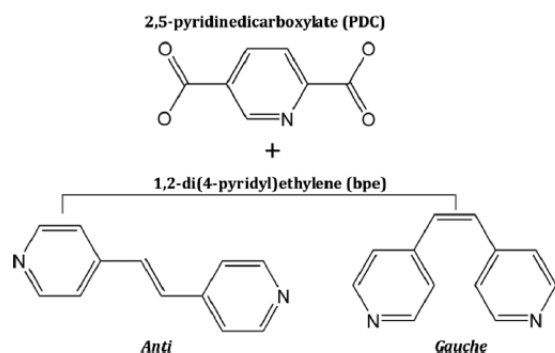
E-mail: bego.bazan@ehu.es; Fax: +34 946013500; Tel: +34 946012609

^b BCMaterials Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160, Derio, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Paseo de la Universidad, 7, 01006 Vitoria-Gasteiz, Spain

^d Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Crystallographic data, IR, TGA, distortion modes diagram. CCDC 997147 and 997148. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c4ce00989d

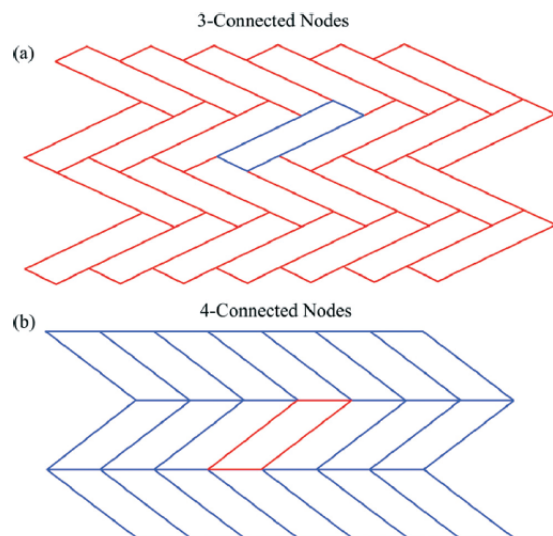


Scheme 1 Lewis structure for PDC and bpe ligands.

and bpe: $\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ (1), and $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2), where DMF is dimethylformamide. Both compounds were synthesized by slow evaporation, and their crystal structures were determined by X-ray diffraction. Further structural, thermal and magnetic characterization was carried out by means of IR, TG/DTG, DTA analysis, EPR, and measurements of the magnetic susceptibility. The crystallographic analysis revealed that compounds 1 and 2 can be described as herringbone-type layers.

The term “herringbone” is used in the literature to describe a variety of 2D arrays with four-connected nodes (4-c)^{30–33} and three-connected nodes (3-c).^{34–42} Scheme 2 shows that both arrays consist of the 2D packing of four-vertex polygons that exhibit nodes with three (3-c) and four connections (4-c), respectively.

As far as we are concerned, no distinction between these two possibilities has been made so far when describing 2D



Scheme 2 2D herringbone arrays based on four-vertex polygons. Nodes can be (a) three-connected or (b) four-connected (4-c).

arrays as herringbone layers. Therefore, this work also presents a crystallochemical study stating the differences.

Additionally, as compounds 1 and 2 can be described as 3-c herringbone arrays, the study has been extended to other possible 3-c planar arrays. The conclusions lead to the identification of the structural features defining the 3-c herringbone arrays. Finally, several 3-c herringbone arrays found in the literature have been mapped (including compounds 1 and 2). This mapping reveals the most favored structural features for this type of compound.

Experimental section

General

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H_2PDC), 1,2-di(4-pyridyl)ethene (bpe), copper(II) nitrate hexahydrate 99%, triethylamine (Et_3N), and the solvent *N,N*-dimethylformamide (DMF) 99.8% were purchased from Sigma-Aldrich Co. Nitric acid 65% (HNO_3) was purchased from Panreac.

Synthesis of compound 1

H_2PDC (40.4 mg, 0.25 mmol), bpe (46.3 mg, 0.25 mmol) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (93.3 mg, 0.5 mmol) were dissolved in a solvent mixture of $\text{DMF}\text{-H}_2\text{O}$ (10/10 mL) by stirring for 1 h at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using Et_3N and HNO_3 (0.5 M). The resulting solution was sealed in a Teflon-lined autoclave for microwaves (XP1500), heating at 140 °C for 45 min in order to improve the solubility of the reagents. Then, the solution was filtered and poured into a glass crystallizing dish. After twelve hours, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, and a crystal was collected for X-ray diffraction. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform–chloroform, and was found to be 1.68(5) g cm^{-3} (found: C, 42.5(2); H, 3.59(2); N, 8.64(3). Calc. for $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{Cu}_2\text{N}_5\text{O}_{14}$: C, 43.57; H, 3.75; N, 8.75. IR: $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ 3415 (OH), 1656 and 1608 (aroC–C), 1286 (C–N), 1561 (asCOO), 1428, 1387 and 1352 (sCOO), 833, 770 and 692 (C–H) and 550–534 (Cu–N) (Fig. S1, ESI†).

Synthesis of compound 2

H_2PDC (122.1 mg, 0.75 mmol), bpe (176.4 mg, 1 mmol) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (187 mg, 1 mmol) were dissolved in a solvent mixture of $\text{H}_2\text{O}\text{-MeOH}$ (20/10 mL) by stirring for 30 min at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using HNO_3 (0.5 M). The resulting solution was sealed in a Teflon-lined autoclave and heated at 120 °C for 72 h. The solution was slowly cooled to RT and filtered, pouring into a glass crystallized dish. After one day, light-green prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol allowing the collection of one single-crystal for X-ray diffraction. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform–chloroform, and was found to be 1.61(5) g cm^{-3}

(found: C, 41.87(2); H, 3.65(2); N, 7.50(3). Calc. for $C_{13}H_{10}CuN_2O_7$: C, 42.57; H, 3.54; N, 7.63. IR: $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ 3410 (OH), 1656 and 1617 (aroC–C), 1281 (C–N), 1569–1560 (asCOO), 1428, 1390 and 1348 (sCOO), 834, 765 and 687 (C–H) and 551–534 (Cu–N) (Fig. S2, ESI†).

Single-crystal X-ray diffraction

Prismatic single-crystals of compounds **1** and **2** with dimensions given in Table 1 were selected under a polarizing microscope and mounted on MicroMounts. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Cu-K α radiation (1.54184 Å) for compounds **1** and **2**. Details of crystal data and some features of the structure refinements are reported in Table 1, and selected bond lengths and angles are listed in Tables S1 and S2 (ESI†).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals. The Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals.⁴³ The structures were solved by direct methods using the SIR92 (ref. 44) program, with the monoclinic Pn space group for compound **1**, and the $P2_1/n$ space group for compound **2**, which allowed us to obtain the positions of the copper atoms, as well as the oxygen and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both the PDC and bpe ligands of compounds **1** and **2**. The refinement of the crystal structures was performed by full-matrix least-squares based on F^2 , using the SHELXL-97 (ref. 45) program, obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of

the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms (Fig. S3 and S4, ESI†). The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically and allowed to ride on their parent carbon atoms (C–H 0.93 Å), and were refined with common isotropic displacements. The positions of the hydrogen atoms bonded to the coordinating water molecules of compounds **1** and **2**, as well as the hydrogen atoms bonded to the crystallization water molecules of compound **1**, were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O–H distance to 0.82 Å and the H–O–H angle to 112°, respectively. All the crystallization water molecules for compound **2** were disordered in two groups. The hydrogen atoms of these water molecules were not considered due to the lack of density in the residual density map. One important point is that the DMF molecules break the $P2_1/n$ symmetry for compound **1**, resulting in the impossibility of locating the molecules of water and DMF in the cavities during refinement. Table S3† shows the crystallographic data corresponding to this structural resolution. This resolution permits the localization of the atoms corresponding to the layers. However, crystallization molecules of DMF and water cannot be localized. Therefore, the structure was solved in the Pn space group.

Physicochemical characterization techniques

The thermogravimetric analysis (TGA) was performed under air on a SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instrument. The IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the 400–4000 cm^{-1} range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental analyzer.

Table 1 Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **2**

Compound	1	2
Formula	$C_{29}H_{33}N_5O_{14}Cu_2$	$C_{13}H_{10}N_2O_7Cu$
FW, g mol^{-1}	802.68	369.77
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
S. G., (no.)	Pn , (7)	$P2_1/n$, (15)
a , Å	11.4682(2)	11.3256(3)
b , Å	8.8977(1)	8.9352(2)
c , Å	15.6872(2)	15.1672(4)
β , °	94.074(1)	93.037(3)
V , Å ³	1596.69(1)	1532.71(3)
Z , $F(000)$	2824	4748
ρ_{obs} , ρ_{cal} , g cm^{-3}	1.68(5), 1.67	1.61(5), 1.60
μ , mm^{-1}	2.341	2.380
Crystal size, mm	$0.096 \times 0.064 \times 0.035$	$0.108 \times 0.072 \times 0.03$
Radiation, λ , Å	1.54184	1.54184
Temperature, K	100(10)	100(10)
Reflections collected, unique	11 540, 4648 ($R_{\text{int}} = 0.027$)	11 849, 3051 ($R_{\text{int}} = 0.029$)
Limiting indices	$-14 \leq h \leq 12$ $-10 \leq k \leq 11$ $-17 \leq l \leq 19$	$-14 \leq h \leq 14$ $-6 \leq k \leq 10$ $-18 \leq l \leq 18$
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.029$, $wR_2 = 0.076$	$R_1 = 0.048$, $wR_2 = 0.137$
R indices (all data)	$R_1 = 0.031$, $wR_2 = 0.078$	$R_1 = 0.054$, $wR_2 = 0.144$
Goodness of fit on F^2	1.041	1.014
Parameters/restraints	519/14	232/3
L. diff. peak and hole ($\text{e} \text{ \AA}^{-3}$)	0.776, -0.355	0.911, -0.534

Variable temperature (5–300 K) magnetic susceptibility measurements on polycrystalline samples were carried out with a Quantum Design MPMS-7 SQUID magnetometer under a magnetic field of 0.1 T. The experimental susceptibilities were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms by using Pascal's tables. X-band EPR measurements were carried out on a Bruker ELEXSYS 500 spectrometer with a maximum available microwave power of 200 mW and equipped with a super-high-Q resonator ER-4123-SHQ and standard Oxford low temperature devices. For Q-band studies, EPR spectra were recorded on a Bruker EMX system equipped with an ER-510-QT. The magnetic field was calibrated by a NMR probe and the frequency inside the cavity was determined with a Hewlett-Packard 5352B microwave frequency counter. Computer simulation: WINEPR-Simfonia, version 1.5, Bruker Analytische Messtechnik GmbH.

Results and discussion

Crystal structures

The crystal structures for compounds $\text{Cu}_2[(\text{PDC})_2(\text{bpe})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\cdot \text{DMF}$ (1) and $\text{Cu}[(\text{PDC})(\text{bpe})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) are quite similar, so they will be described together. In fact, both compounds consist of 2D arrays of the so-called herringbone type. These layers

are interconnected *via* hydrogen bonds through the crystallization molecules (1 DMF and 3 water molecules per 2 Cu^{II} ions in compound 1, and 4 water molecules per 2 Cu^{II} ions in compound 2), giving rise to a 3D supramolecular framework (Fig. 1), with channels along the [010] direction (Tables S4 and S5, ESI†).

The 2D arrays are formed by zig-zag chains of $\text{Cu}\text{--PDC}\text{--Cu}$. This is reflected in the helical axis for compound 2 (space group $P2_1/n$) but, as explained above, the presence of DMF in compound 1 leads to a lower symmetry of the framework (space group Pn). These chains are interconnected through the bpe ligands, producing the herringbone pattern (Fig. 2).

The torsion angles of the bpe ligand for compounds 1 and 2 are 7.15° and 1.47° , respectively. Therefore, bpe exists in these compounds as the *anti* geometric isomer.

The asymmetric unit for compound 1 is formed by two crystallographically independent Cu atoms ($\text{Cu}1$ and $\text{Cu}2$). This way, the $\text{Cu}1\cdots\text{Cu}2$ and $\text{Cu}2\cdots\text{Cu}1^i$ ($i = x, -1 + y, z$) distances in the chain for compound 1 are $7.271(2)$ Å and $7.235(2)$ Å, respectively. The $\text{Cu}1\text{--Cu}2\text{--Cu}1^i$ and $\text{Cu}2^{\text{ii}}\text{--Cu}1\text{--Cu}2$ ($\text{ii} = x, 1 + y, z$) angles are the same, being $75.67^\circ(1)$ in both cases. In the case of compound 2, the $\text{Cu}1\cdots\text{Cu}1^i$ ($i = 1/2 - x, -1/2 + y, 3/2 - z$) distance is $7.210(5)$ Å, and the $\text{Cu}1^{\text{ii}}\text{--Cu}1\text{--Cu}1^i$ ($\text{ii} = 1/2 - x, 1/2 + y, 3/2 - z$) angle is $76.58^\circ(5)$.

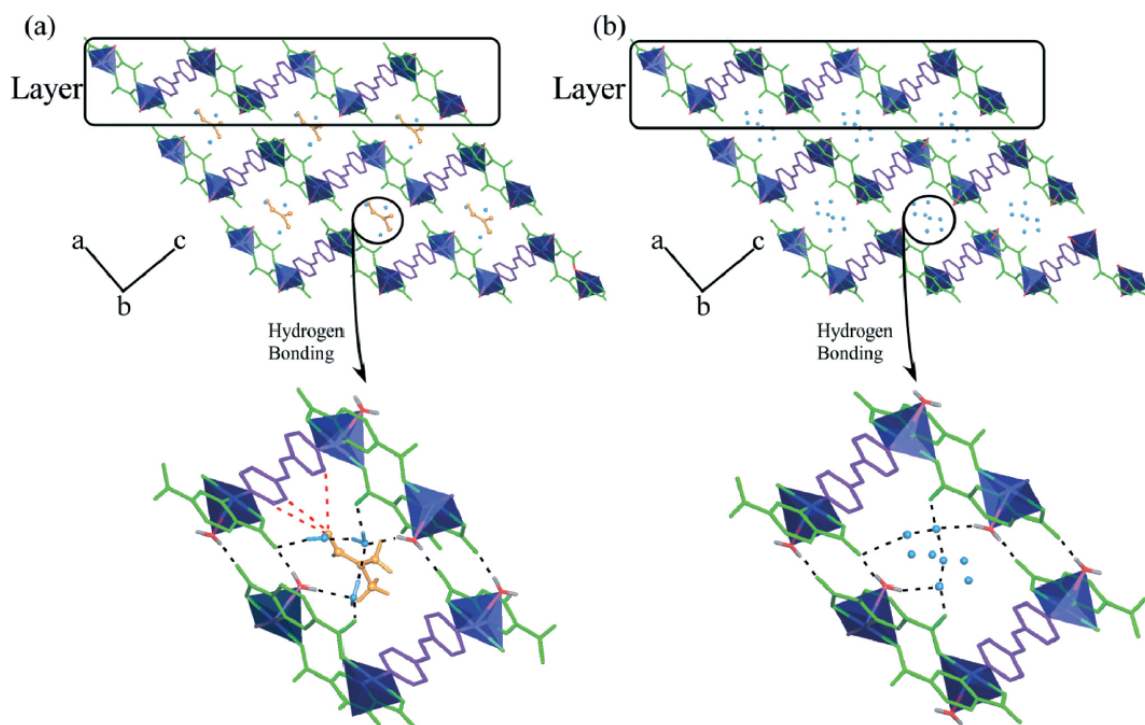


Fig. 1 3D supramolecular frameworks for compounds 1 (a) and 2 (b). The PDC and bpe ligands are colored in green and purple, respectively. (Bottom left) Zoomed image of the crystallization molecules of DMF (orange) and water (blue) for compound 1, connected to the layers through hydrogen bonds (red and black) and water (blue), and (bottom right) zoomed image of the disordered crystallization molecules of water (blue) for compound 2 (all hydrogen atoms are omitted for clarity).

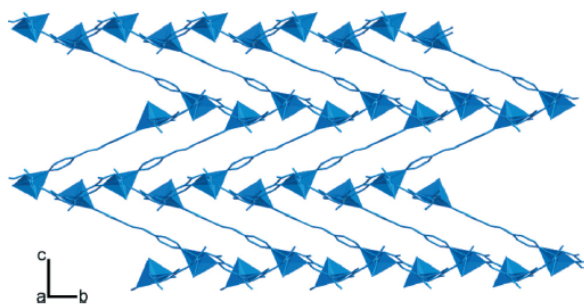


Fig. 2 2D herringbone layer observed for compound 1.

For compound 1, as well as for compound 2, the Cu atoms have a square pyramidal coordination environment, being coordinated to two oxygen atoms and a nitrogen atom (from two different PDC ligands), to a nitrogen atom belonging to a bpe ligand in the equatorial plane, and to a water molecule in the apical position.

In both cases, the Cu–O distances lie within the range 1.934(2)–2.220(1) Å, and the Cu–N distances exhibit values between 2.010(3)–2.033(1) Å, as reported for other complexes containing Cu^{II} (Tables S1 and S2, ESI[†]). The most significant bond distances and angles are reported in Tables S6 and S7 (ESI[†]), respectively. In summary, the difference between the two compounds lies in the solvent molecules connecting the layers, which is indicative of the flexibility of this type of compound.

As noted previously, there are channels along the [010] direction, and their diameter has been evaluated by means of the Voronoi–Dirichlet polyhedra, which were constructed through the Dirichlet program included in TOPOS⁴⁶ (Fig. S5, ESI[†]). As observed, both compounds show a straight channel path. The diameters (D) are quite similar: D_{\max} = 2.888 Å (for 1) and 2.818 Å (for 2), and D_{\min} = 2.588 Å (for 1) and 2.512 Å (for 2). In fact, compound 1 exhibits the largest cavities, corresponding to the fact that DMF molecules are larger. As observed, the interlayer distance is consistent with the higher size of DMF (Fig. S6, ESI[†]).

Topological features for compounds 1 and 2 were analyzed by means of the TOPOS⁴⁶ software, revealing a hcb Shubnikov hexagonal plane net (point symbol = 6^3 and vertex symbol = [6.6.6]), corresponding to the topology shown in Scheme 2a. Further discussion on topology is given in the section devoted to the mapping of 3-c herringbone-arrays.

Distortion of coordination spheres for metal centres

Distortion of coordination polyhedra was evaluated according to the Avnir^{47,48} method, based on the continuous symmetry measures (CSM), using the SHAPE⁴⁹ program, and the results can be seen in Table 2. The projection of the as-calculated values on the distortion diagram can be seen in Fig. S7 (ESI[†]). As observed for the three analyzed Cu^{II} ions, distortion occurs *via* a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid⁵⁰ (SPY) with a soft contribution of a

Table 2 Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry square pyramid (SPY), calculated using SHAPE software

Compound	Pentacoordinate	S (TBPY)	S (SPY)
1	Cu(1)	5.49	1.19
	Cu(2)	5.37	1.13
2	Cu(1)	5.70	1.13

vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, for Cu1 and Cu2 in compound 1, the axial distances (Cu1–O5 = 2.259(3) Å and Cu2–O6 = 2.216(3) Å) are longer than the equatorial ones (ranging from 1.947(3) Å to 2.030(3) Å). Similarly, for compound 2, the axial distance Cu1–O1W is 2.245(3) Å and the equatorial distance ranges from 1.943(2) Å to 2.027(3) Å.

Thermogravimetry

In order to study the thermal stability of compounds 1 and 2, thermogravimetric (TG) analysis was performed.

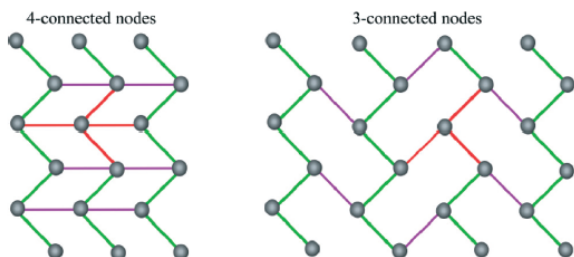
Compound 1 shows two stages of mass loss (Fig. S8, ESI[†]). The first of them, starting at RT and finishing at about 165 °C, has been assigned to the removal of the crystallization and coordination molecules of water and DMF (20.3% calc. and 22.2% exp.). The second one (63.83% calc. and 62.74% exp.) is an abrupt mass loss, and corresponds to the removal of both organic ligands occurring between 255 °C and 345 °C. The residue has been identified by X-ray powder diffraction as CuO.⁵¹

The TG analysis of compound 2 shows a mass loss of 15.4% from RT to 86 °C (Fig. S9, ESI[†]), attributed to the crystallization and coordination molecules of water (14.44% calc.). The curve shows a plateau up to 280 °C, when the calcination of the organic molecules takes place with a mass loss of 64.24% (68.54% calc.). The calcination product was also CuO.⁵¹

Mapping of 3-c herringbone-arrays

As noted previously (Scheme 2), herringbone arrays are produced by the 2D packing of four-vertex polygons that can be three- (3-c) and four-connected (4-c). If those topologies are translated to an ideal array consisting of metal nodes and two organic ligands (A and B), the result is that four-vertex polygons are produced by four-metal nodes in a 4-c herringbone array but by six-metal nodes for a 3-c array (Scheme 3). Both types of layer differ in stoichiometry, being $M_1A_1B_1$ for 4-c planes, and M_2A_2B for 3-c ones. As observed in Scheme 3, both types of arrays have in common the zig-zag chain (green), which is extended by metal nodes sharing A ligands. The connections between these chains through B ligands (purple) is the distinguishing factor between the two arrays. In summary, $M_1A_1B_1$ stoichiometry in 4-c planes produces four-vertex/four-node polygons, while M_2A_2B for 3-c ones produces four-vertex/six-node polygons.

Since compounds 1 and 2 exhibit 3-c herringbone planes, the following discussion refers to 2D arrays based on 3-c nodes.

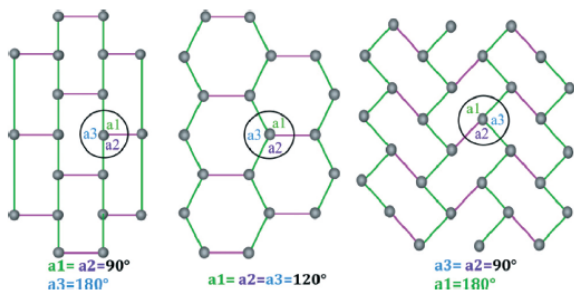


Scheme 3 (Left) 4-c and (right) 3-c herringbone 2D arrays. Green and purple lines represent A and B ligands, respectively. Lines in red mark the 4-c and 3-c nodes.

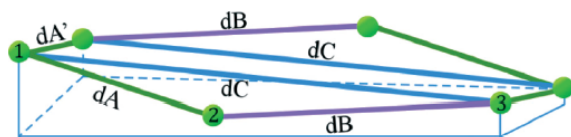
It is worth noting that in the ideal array shown in Scheme 3, all the nodes are coplanar. Additionally, distances between metal nodes through A (dA , green) and B (dB , purple) ligands are identical ($dA = dB$), producing a high-symmetry plane. Considering that an ideal geometry is highly symmetrical, the 3-c herringbone array shown in Scheme 3 is just one of the ideal possibilities for 3-c nodes to extend in planes so as to produce six-node polygons. In fact, as shown in Scheme 4, there are two other ideal geometries for $dA/dB = 1$. Therefore, there are three possibilities: the first is based on a brick-wall sheet; the second consists of regular hexagons; and the third is a 3-c herringbone array. The " a_1 ", " a_2 " and " a_3 " angles defined in Scheme 4 for the nodes mark the differences between these three possibilities.

As shown in Scheme 4, the transition from hexagon-based plane to brick-wall sheet and 3-c herringbone array causes the a_2 angle to change from 120° to 90° in both cases. Therefore, the $a_1 - a_3$ parameter becomes -90° for the brick-wall sheet and $+90^\circ$ for the 3-c herringbone array. It is also worth noting that the hexagonal array does not permit dA and dB to be different. However, the brick-wall sheet and 3-c herringbone array can be produced in cases where the distances are not equal ($dA \neq dB$).

As mentioned previously, compounds 1 and 2 exhibit 3-c herringbone planes, but their " a_2 ", " $a_1 - a_3$ " and " dA/dB " parameters are far from those corresponding to high symmetry. In fact, Scheme 5 represents the real situation for both compounds, where the non-coplanarity of the six nodes



Scheme 4 Possibilities for high-symmetry planes based on 3-c nodes according to angles " a_1 ", " a_2 ", and " a_3 ". (Left) Brick-wall sheet, (center) regular hexagons, and (right) herringbone array.



Scheme 5 Four-vertex/six-node polygons in real (non-coplanar) 3-c herringbone arrays.

can be observed. Thus, if we take three consecutive nodes (1, 2 and 3), the dC parameter (blue line) can be defined as the distance between nodes 1 and 3 (nodes 1 and 2 being linked through an A ligand, and nodes 2 and 3 being linked through a B ligand).

It is also worth noting that in real structures, two distances through the A ligand can be defined: dA and dA' . In most cases, both distances are quite similar. Thus, the four-vertex polygons are formed by $dA'-dC-dA'-dC$ sides while the six-node ones are formed by $dA-dB-dA'-dA-dB-dA'$ sides. The situation is similar for other compounds found in the literature.³⁴⁻⁴² Finally, while in an ideal 3-c herringbone array the sum of dA and dB distances is dC due to the coplanarity of the six nodes ($dA + dB = dC$), in real compounds the sum of dA and dB distances is different to dC ($dA + dB \neq dC$). Therefore, a dB^* distance has also been defined ($dB^* = dC - dA$).

Table 3 collects these angles and distances for several compounds found in the literature that are described as herringbone arrays.³⁴⁻⁴² The selection in Table 3 is not intended to be exhaustive, since more than 2300 compounds have been found in the TOPOS⁴⁶ database exhibiting the 3-c topology shown in Scheme 1.

However, many of these topologies refer to connections between M-A-M zig-zag chains through hydrogen bonds, and this is not the case under study in this work. On the other hand, there are singular characteristics in many of the so-called herringbone-arrays that do not fit with the description herein, such as the coordination number of the metal centers (4-c), angles M-A-M that do not lie within these herringbone arrays, and the dimensionality of the frameworks.

The purpose of our selection is for it to be representative of similar arrays to the one found for compounds 1 and 2. For example, one of the discarded compounds is $[Zn(H_2MBP)(IPA)] \cdot H_2O$, described by S. Sengupta *et al.*³⁷ as herringbone together with other Zn- H_2MBP compounds. The reason for discarding this compound in this study is that its parameters indicate that the 3-c array is close to ideal hexagonal but tending towards a brick-wall sheet as opposed to a 3-c herringbone array ($a_1 - a_3 = -3.24^\circ$, $dA/dB = 1.16$, and $dA/dB^* = 1.17$).

As noted previously, the 3-c herringbone array is consistent with M_2A_2B stoichiometry. Therefore, some explanations are required for the compounds in Table 3, in order to avoid confusion.

Firstly, in compound $[Zn(4,4\text{-bipyridine})(Hptc)H_2O]_n$,³⁴ half of the Hptc ligands do not act as connectors, so the stoichiometry for the bridging ligands is in fact $Zn(4,4\text{-bipyridine})(Hptc)_{0.5}$, as expected. Secondly, in

Table 3 Structural parameters for selected "herringbone" arrays

Compound	dA (Å)	dA' (Å)	dB (Å)	dC (Å)	dB^* (Å)	a_1 (°)	a_2 (°)	a_3 (°)	$a_1 + a_2 + a_3$
[Cu(PDC)(bpe) _{0.5} (H ₂ O)]·2H ₂ O	7.21	7.21	13.43	19.32	12.11	136.77	66.34	76.58	279.69
[Cu ₂ (PDC) ₂ (bpe)(H ₂ O) ₂]·3H ₂ O·DMF	7.27	7.23	13.44	19.42	12.15	137.19	68.07	75.67	280.93
[Zn(4,4-bipyridine)(Hptc)·H ₂ O] ³⁴	5.34	5.34	11.06	15.67	10.33	143.20	76.98	84.03	304.21
[Cd(hmp)(dpa)]·H ₂ O ^{35,36}	5.62	12.06	11.88	12.58	6.97	148.27	79.77	82.07	310.11
[Zn(H ₂ MBP)(Br-IPA)]·CH ₃ OH ³⁷	8.97	8.97	7.72	15.80	6.83	142.41	71.67	119.17	333.25
[Zn(H ₂ MBP)(CH ₃ -IPA)]·CH ₃ OH ³⁷	9.02	9.02	7.76	15.74	6.71	139.10	74.97	121.01	335.08
[Cu ₂ (3,5-(NO ₂) ₂ sal) ₂ (4,4'-bipy)(H ₂ O)] _n ^{34,39}	5.02	5.02	11.11	16.00	10.98	164.09	67.02	106.78	337.89
[Pr(bib) ₂ (NO ₃) ₃] ⁴⁰	14.73	14.73	15.27	29.84	15.11	168.26	70.84	102.90	342.00
[Cd ₂ (azpy) ₃ (NO ₃) ₄]·2Me ₂ CO ⁴¹	13.44	13.44	13.66	26.67	13.23	159.52	81.38	102.68	343.58
[Cd ₂ (NO ₃) ₄ (4,4'-azpy) ₃]·CH ₂ Cl ₂ ·xH ₂ O ^{39,42}	13.15	13.15	13.31	26.00	12.85	158.62	82.54	102.90	344.06
[Co ₂ (NO ₃) ₄ (4,4'-azpy) ₃]·CH ₂ Cl ₂ ·xH ₂ O ⁴²	13.30	13.30	13.36	26.25	12.94	159.78	81.06	104.46	345.30
Zn[(H ₂ MBP)(OME-IPA)] _n (H ₂ O) ³⁷	8.57	8.57	8.12	14.88	6.30	163.35	75.88	120.39	359.62

compounds with Zn and H₂MBP,³⁷ there are double bridges through Br-IPA, CH₃-IPA and OME-IPA ligands, so two ligands account for a single A unit.

Additionally, in compounds [M₂(NO₃)₄(4,4'-azpy)₃]·CH₂Cl₂·x(H₂O)^{39,42} (M = Cd, Co), the ligand 4,4'-azpy plays both roles (acting as A and B ligands); so there are three ligands for every two metal ions. Thirdly, in compound [Pr(bib)₂(NO₃)₃]⁴⁰ the nitrate oxoanions do not act as connectors, and the bib ligand acts as both A and B, but establishes double bridges when acting as B.

Finally (and similarly), in compound [Cd₂(azpy)₃(NO₃)₄]·2Me₂CO,⁴¹ the nitrate groups are terminal ligands, and the azpy connector plays the role of both A and B ligand (with single bridges for both).

All the compounds in Table 3 exhibit $a_1 + a_2 + a_3$ values distinct from the ideal value of 360°, which is consistent with the lack of coplanarity. Taking into account the relationship between a_1 , a_2 and a_3 angles (Scheme 4), the a_2 parameter has been represented vs. the $a_1 - a_3$ parameter (Fig. 3).

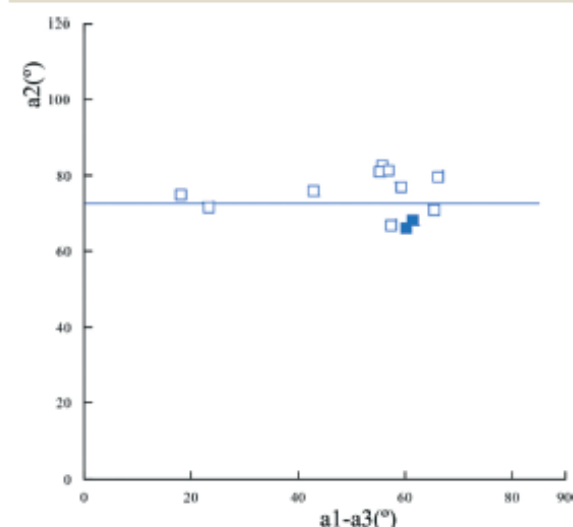


Fig. 3 Representation of the a_2 parameter vs. the $a_1 - a_3$ parameter for the compounds in Table 3. Compounds 1 and 2 are marked by filled symbols.

Most of the compounds are located on the same zone of the graph. It is also worth noting that dispersion for the a_2 values (that is, the zig-zag angle for the M-A-M chain) is very low (the average a_2 value is 74(5)°, while values of $a_1 - a_3$ range from 18.09° to 61.52°, and the majority are located around $a_1 - a_3 = 60$ °).

In order to have an holistic view of the question (including the effect of distances), dA/dB and dA/dB^* values have been represented vs. the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter (Fig. 4). It can be observed that the change of dA/dB and dA/dB^* with the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter is similar. Thus, values of dA/dB decrease for decreasing values of $a_2/(a_1 - a_3)$, the slope becoming abrupt as $a_2/(a_1 - a_3)$ tends to 1 (the value for the ideal 3-c herringbone array).

The general trend observed in Fig. 4 should be corroborated with more structural data. Thus, our contribution is the identification of the structural parameters defining a 3-c herringbone array, and the proposal of a correlation between angles and distances in this type of structure.

Electronic paramagnetic resonance

X- and Q-band EPR measurements were carried out on powdered samples at several temperatures in the range 5–300 K.

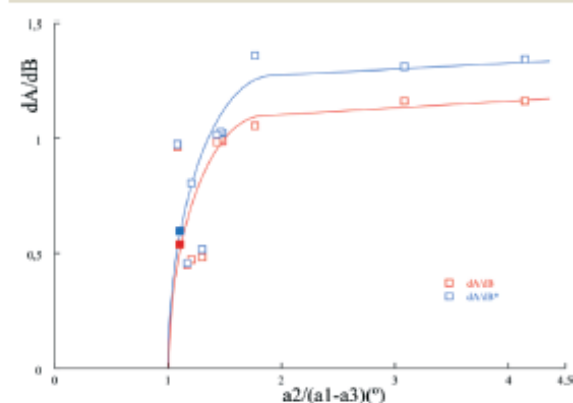


Fig. 4 Representation of dA/dB and dA/dB^* values vs. the $a_2/(a_1 - a_3)$ parameter for compounds in Table 3. Compounds 1 and 2 are marked by filled symbols.

Due to the structural similarities in compounds **1** and **2**, compound **1** was selected for measurements, as it contains two crystallographically independent metal atoms. The X-band powder EPR spectrum of compound **1** shows the characteristic shape of Cu^{II} sites with axial symmetry, remaining practically unchanged from RT down to 5 K. However, for the Q-band measurement, a rhombic signal is observed (Fig. 5).

The spin Hamiltonian parameters were estimated by comparison of the experimental spectra with those obtained using a computer simulation program working at the second order of the perturbation theory. The parameters were optimized by the trial-and-error method and the best-fit results are represented as dashed lines in Fig. 5. The principal components of the *g*-tensor are $g_1 = 2.261$, $g_2 = 2.103$ and $g_3 = 2.062$ ($g_{\text{iso}} = 2.142$). The absence of hyperfine structure is indicative of the magnetic exchange between non-equivalent Cu^{II} ions.

Magnetic properties

The thermal variation of the inverse of the magnetic molar susceptibility (χ_m^{-1}) and the $\chi_m T$ product ($\mu_{\text{eff}}^2 = 8\chi_m T$) for compound **1** is shown in Fig. 6.

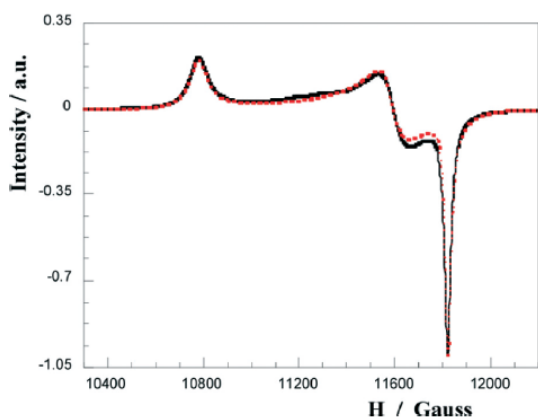


Fig. 5 Q-band EPR spectrum for compound **1**.

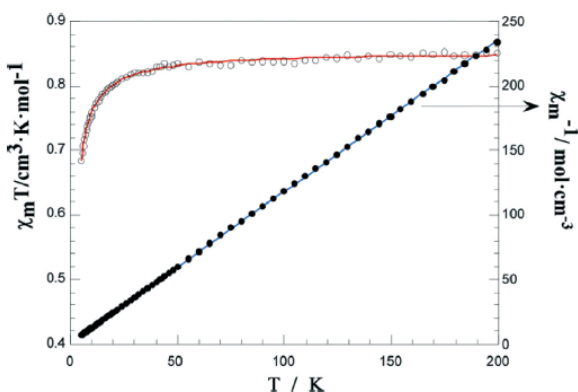


Fig. 6 Temperature dependence of $\chi_m T$ of compound **1**.

The effective magnetic moment exhibits a plateau from RT to 20 K having a value of 2.6 μ_B , and decreases to a value of 2.3 μ_B at 5 K. Above 10 K, the magnetic susceptibility follows the Curie–Weiss law with $C_m = 0.85 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ and $\theta = -1.4 \text{ K}$. Both the negative temperature intercept and the decrease of the effective magnetic moment at low temperature are in agreement with weak antiferromagnetic interactions in the compound (in accordance with EPR analysis).

According to the structural features, the magnetic measurements on **1** have been fitted using Bonner and Fisher's expression (eqn (1)) for chains of equally spaced copper(n) ions, derived from the Heisenberg–van Vleck–Dirac Hamiltonian for isotropic magnetic 1D systems with spin $S = 1/2$ (eqn (2)).^{52,53} The best least-square fitting was achieved for $J/k = -0.95 \text{ K}$ (0.66 cm^{-1}) and calculated $g = 2.13$ (experimental EPR value is 2.14).

$$\chi_m = \frac{Ng^2\beta^2}{KT} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075235x^2}{1 + 0.9931x + 0.172135x^2 + 0.757825x^3} \quad (1)$$

$$H = -2J \sum_{i=1}^{n-1} S_{Ai} \bullet S_{A(i+1)} \quad (2)$$

where

$$x = \frac{|2J|}{KT}$$

Conclusions

The combination of PDC and bpe ligands to produce SCFs (also known as MOFs) has been poorly explored thus far. In this context, we have prepared two 2D compounds using these ligands, and Cu^{II} as a metal node. Both compounds exhibit similar structural features consisting of herringbone arrays and solvent molecules located between layers. These crystallization molecules provide the hydrogen bonds that stabilize the 3D framework. The fact that similar 3D arrays are produced with different solvent molecules is indicative of the flexibility of this type of compound.

The use of the term “herringbone” in the literature is widespread and can lead to confusion, so we have identified two types of herringbone array (4-c and 3-c) depending on the number of connections for each metal node. In this sense, $M_1A_1B_1$ stoichiometry corresponds to 4-c arrays, while M_2A_2B stoichiometry corresponds to 3-c ones (M is the metal ion, and A and B are the organic ligands).

We have also identified the structural parameters defining the 3-c herringbone arrays (as adopted by the compounds reported in this work), and have observed a correlation between angles and distances in this type of structure. Finally, we have studied a set of compounds referred to as herringbone networks, and have found that the M–A–M chain zig-zag angle exhibits values close to 74° in all cases.

Acknowledgements

This work has been financially supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R) and the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Group, IT-630-13), which we gratefully acknowledge. SGIker (UPV/EHU) technical support (MEC, GV/EJ, and European Social Fund) is gratefully acknowledged. F. Llano-Tomé thanks the “Ministerio de Ciencia e Innovación” for a fellowship (BES-2011-045781).

Notes and references

- 1 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 974.
- 2 M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675–702.
- 3 M. Li, D. Li, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1343–1370.
- 4 T. R. Cook, Y.-R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734–777.
- 5 C. Wang, D. Liu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13222–13234.
- 6 F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5271–5274.
- 7 D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13143–13151.
- 8 T. A. Makal, J.-R. Li, W. Lu and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7761–7779.
- 9 Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li and J. Li, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 653–661.
- 10 P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi and M. J. Zaworotko, *Nature*, 2013, **495**, 80–84.
- 11 B. Liu, S. Jie and B. Li, *Prog. Chem.*, 2013, **25**, 36–45.
- 12 J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn and F. X. Llabres i Xamena, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 361–378.
- 13 J. E. Mondloch, O. K. Farha and J. T. Hupp, *RSC Catal. Ser.*, 2013, **12**, 289–309.
- 14 H. R. Moon, D.-W. Lim and M. P. Suh, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1807–1824.
- 15 J. Zhuang, C.-H. Kuo, L.-Y. Chou, D.-Y. Liu, E. Weerapana and C.-K. Tsung, *ACS Nano*, 2014, **8**, 2812–2819.
- 16 M. C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A. J. Ramirez-Pastor and R. Q. Snurr, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 766–774.
- 17 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Ferey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172–178.
- 18 Z. Hu, J. D. Benjamin and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5815–5840.
- 19 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1105–1125.
- 20 G. Lu and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7832–7833.
- 21 J. C. Rybak, M. Hailmann, P. R. Matthes, A. Zurawski, J. Nitsch, A. Steffen, J. G. Heck, C. Feldmann, S. Goetzendoerfer, J. Meinhardt, G. Sextl, H. Kohlmann, S. J. Sedlmaier, W. Schnick and K. Mueller-Buschbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 6896–6902.
- 22 C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu and J. Li, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2717.
- 23 P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.
- 24 J. Wack, R. Siegel, T. Ahnfeldt, N. Stock, L. Mafra and J. Senker, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 19991–20001.
- 25 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga and M.-I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 5134–5143.
- 26 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles and M.-I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6831–6838.
- 27 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga and M.-I. Arriortua, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 1784–1789.
- 28 A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.-K. Urriaga and M.-I. Arriortua, *PCT Int. Appl.*, WO 2013057350 A1 20130425, 2013.
- 29 Z.-G. Li, G.-H. Wang, H.-Q. Jia, N.-H. Hu, J.-W. Xu and S. R. Batten, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 983–985.
- 30 L.-L. Wen, D.-B. Dang, C.-Y. Duan, Y.-Z. Li, Z.-F. Tian and Q.-J. Meng, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7161–7170.
- 31 A. J. Blake, N. R. Brooks, N. R. Champness, M. Crew, L. R. Hanton, P. Hubberstey, S. Parsons and M. Schroder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 2813–2817.
- 32 Z. He, Z.-M. Wang and C.-H. Yan, *CrystEngComm*, 2005, **7**, 143–150.
- 33 W. Zheng, X. Liu, J. Guo, L. Wu and D. Liao, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 1571–1578.
- 34 J. Lin, L. Wen, S. Zang, Y. Su, Z. Lu, H. Zhu and Q. Meng, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 74–76.
- 35 C. M. Rogers, N. H. Murray, R. M. Supkowski and R. L. La Duca, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **407**, 167–174.
- 36 E. Shyu, M. A. Braverman, R. M. Supkowski and R. L. LaDuca, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 2283–2292.
- 37 S. Sengupta, S. Ganguly, A. Goswami, P. K. Sukul and R. Mondal, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 8353–8365.
- 38 D.-C. Wen, S.-X. Liu and J. Ribas, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 661–665.
- 39 M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey and M. Schroder, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 573–575.
- 40 W.-L. Meng, Z.-H. Zhang, Y. Lv, H. Kawaguchi and W.-Y. Sun, *Appl. Organomet. Chem.*, 2006, **20**, 399–403.
- 41 M. Kondo, M. Shimamura, S. I. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1288–1299.
- 42 M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, A. L. Realf, S. J. Teat and M. Schroder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3261–3268.
- 43 W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.*, 1987, **20**, 258–259.
- 44 A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo and A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.*, 1993, **26**, 343–350.
- 45 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.

- 46 V. A. Blatov, *IUCr CommComm Newsl*, 2006, vol. 7, pp. 4–38, <http://www.topos.ssu.samara.ru>.
- 47 H. Zabrodsky, S. Peleg and D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 7843–7851.
- 48 M. Pinsky and D. Avnir, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5575–5582.
- 49 D. C. M. Llunel, J. Cirera, J. M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky and D. Yanutir, *SHAPE v1.1a*, 2003.
- 50 S. Álvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llunell and D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1693–1708.
- 51 *Powder Diffraction File - Inorganic and Organic*, ICDD, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268, 2001.
- 52 O. Khan, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Weinheim, 1993.
- 53 J. C. Booner and M. E. Fisher, *Phys. Rev.*, 1964, **135**, A640–A658.



Cu-PDC-bpa solid coordination frameworks (PDC=2,5-pyr-indinedicarboxylate; bpa=1,2-DI(4-pyridil)ethane)): 2D and 3D structural flexibility producing a 3-c herringbone array next to ideal

Francisco Llano-Tomé^a, Begoña Bazán^{a,b,*}, Miren-Karme Urtiaga^a, Gotzone Barandika^c, M. Antonia Señaris-Rodríguez^d, Manuel Sánchez-Andújar^d, María-Isabel Arriortua^{a,b}

^a Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

^b BCMaterials Parque Tecnológico de Zamudio, Ibaizabal Bidea, Edificio 500-Planta 1, 48160 Derio, Spain

^c Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain

^d QUIMOLMAT, Centro de Investigaciones Científicas Avanzadas (CICA) and Departamento de Química Fundamental, Facultad de Ciencias, Universidad de A Coruña, 15071 A Coruña, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 April 2015

Received in revised form

22 June 2015

Accepted 29 June 2015

Available online 6 July 2015

Keywords:

Solid coordination frameworks

Crystal structures

Herringbone-type layers

Crystalline to-amorphous to-crystalline

transformation

Dielectric properties

ABSTRACT

Combination of polycarboxylate anions and dipyriddy ligands is an effective strategy to produce solid coordination frameworks (SCF) which are crystalline materials based on connections between metal ions through organic ligands. In this context, this work is focused on two novel Cu^{II}-based SCFs exhibiting PDC (2,5-pyridinedicarboxylate) and bpa (1,2-di(4-pyridyl)ethane), being the first structures reported in literature containing both ligands. Chemical formula are [Cu₂[(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]·3H₂O·DMF (1), and [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂]·7H₂O (2), where DMF is dimethylformamide. Compounds 1 and 2 have been characterized by means of X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric (TG) analysis, differential thermal analysis (DTA) and dielectric measurements. The crystallographic analysis revealed that compounds 1 and 2 can be described as herringbone-type layers formed by helicoidal Cu-PDC-Cu chains connected through bpa ligands. Solvent molecules are crystallized between the layers, providing the inter-layer connections through hydrogen bonds. Differences between both compounds are attributable to the flexibility of bpa (in 2D) as well as to the 3D packing of the layers which is solvent dependent. This fact results in the fact that compound 2 is the most regular 3-c herringbone array reported so far. The structural dynamism of these networks is responsible for the crystalline to-amorphous to-crystalline (CAC) transformation from compound 1 to compound 2. Crystallochemical features for both compounds have also been studied and compared to similar 3-connected herringbone-arrays.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Solid coordination frameworks (SCF) [1–4] represent one of the most studied material-family during the last decade thanks to the variety of structures that can be formed by using metal complexes as synthons.

Porous SCFs, in particular, can exhibit large cavities and high

surface areas, so they have opened a wide range of applications in fields like gas storage [5–7], gas separation [8–10], drug delivery [11–13], chemical sensing [14,15], heterogeneous catalysis [16–18], biomedical imaging [19] and many others [20,21]. Therefore, they are receiving increasing attention as they can display a wide range of interesting functional properties like dielectric [22–24] behavior and water sorption for heat transformation [25,26].

Furthermore, these materials can present flexible or soft porous networks, producing the third generation of porous coordination polymers [27], which are especially interesting as they can exhibit structural dynamism compared to the rigid MOFs (metal organic frameworks). This dynamic nature seems to be advantageous for the development of new materials, and can be provoked by the presence of external stimuli, as light, heat, guest removal, condensation, or reactions between the ligands. This property can be enhanced by means of flexible ligands, being able to accommodate

* Corresponding autor at: Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco (UPV/EHU), Apdo 644, 48080 Bilbao, Spain.

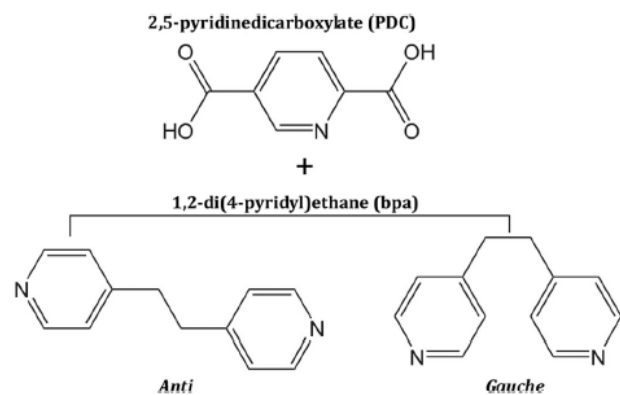
E-mail addresses: francisco.llano@ehu.eus (F. Llano-Tomé), bego.bazan@ehu.eus (B. Bazán), karme.urtiaga@ehu.eus (M.-K. Urtiaga), gotzone.barandika@ehu.eus (G. Barandika), tonasr@udc.es (M. Antonia Señaris-Rodríguez), msanchez@udc.es (M. Sánchez-Andújar), maribel.arriortua@ehu.eus (M.-I. Arriortua).

structural changes upon the exchange of different solvents located as host molecules in the cavities of the guest framework.

On the other hand, the mobility of guest molecules in SCFs with interconnected channels can be expected to produce interesting dielectric response [28–30]. In this way, focus has also been directed to the possible appearance of electrical order or dielectric anomalies induced by order-disorder processes of polar and/or H-bonded guest molecules located in the channels of the host structures. Besides, phase transformations are of interest in this type of systems. Particularly, some crystalline-to-amorphous-to-crystalline (CAC) transformations in literature are outstanding [31,32].

Polycarboxylate spacers are some of the most used ligands to build this kind of networks, being the 2,5-pyridinedicarboxylate (PDC) our choice. This ligand is non-centrosymmetric, exhibits five potential donor atoms, and has been observed to produce up to twenty three coordination modes (we first reported four of them) [33–36]. The dimensionality of the crystalline structures is influenced, in most of the cases, by the use of a secondary organic ligand that usually acts as a structural spacer. In these sense, we have focused our work on combinations of PDC with dypiridyl ligands. More specifically, the work herein presented is devoted to the unexplored PDC-bpa combination (bpa = 1,2-di(4-pyridyl)ethane). As observed in Scheme 1, where the Lewis structure for both ligands has been drawn, bpa can be found as two geometric isomers, *anti* and *gauche* [37,38].

Taking into account the above mentioned aspects, this work reports on two novel Cu^{II}-PDC-bpa compounds exhibiting 2D herringbone-arrays. The new solids are related to Cu-PDC-bpe compounds published by us elsewhere [39] where bpe is 1,2-di(4-pyridyl)ethylene). In that article we first established the different nature of the 4-c and 3-c herringbone arrays, and did identify the structural features for the 3-c ones. The interest of the present work lies on the fact that, as previously said, it first explores the PDC-bpa combination. The change from bpe [39] to bpa (current work) results in flexible herringbone-type SCFs related by a phase transformation. On the other hand, the lack of reversibility for this transformation is coherent with the fact that one of the compounds is the closest one to ideal 3-c herringbone-type arrangement reported so far. This work also discusses on the 2D and 3D flexibility making this phase transformation possible. In this sense, dielectric measurements have been performed in order to discuss the role of guest molecule mobility in the transformation.



Scheme 1. Lewis structure for PDC and bpa ligands.

2. Experimental section

2.1. Materials and general methods

All solvents and chemicals were used as received from reliable commercial sources. The reactants, 2,5-pyridinedicarboxylic acid (H₂PDC), 1,2-di(4-pyridyl)ethane, copper (II) nitrate hydrated 99%, triethylamine (Et₃N) and the solvent N,N-dimethylformamide (DMF) 99.8%, were purchased from Sigma-Aldrich Co. The nitric acid 65% (HNO₃) and ethanol (EtOH) 96% were purchased from Panreac.

The thermogravimetric analysis (TGA) was performed under air atmosphere on a SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA TA Instrument. Heating rate was RT–500 °C (5° min⁻¹). The IR spectra were obtained with a Jasco FT/IR-6100 spectrophotometer in the 400–4000 cm⁻¹ range with pressed KBr pellets. C, H and N elemental analyses were measured using a Euro EA 3000 Elemental analyzer.

The complex dielectric permittivity ($\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$) of these samples was measured as a function of frequency and temperature with a parallel-plate capacitor coupled to a Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer, capable of measuring in the frequency range of 10 μHz to 1 MHz. The capacitor was mounted in a Jains SVT200T cryostat refrigerated with liquid nitrogen and with Lakeshore 332 incorporated to control the temperature from 100 K to 350 K.

As the obtained single crystals of **1** were not big enough to perform single crystal dielectric measurements, pellets made out of well-dried samples were measured instead. Such pellets with an area of approximately of 300 mm² and thickness of approximately 0.6 mm were prepared to fit into the capacitor, and silver paste was painted on their surfaces to ensure a good electrical contact with the electrodes.

All the dielectric measurements were carried out in a nitrogen atmosphere where several cycles of vacuum and nitrogen gas were performed to ensure that the sample environment was free of water.

2.2. Synthesis of compound 1

H₂PDC (40.4 mg, 0.25 mmol), bpa (46.3 mg, 0.25 mmol) and Cu(NO₃)₂·6H₂O (93.3 mg, 0.5 mmol) were dissolved in a solvent mixture of DMF/H₂O (10/10 mL) after stirring for 1 h at RT. The pH value was adjusted to 4.5 using Et₃N and HNO₃ (0.5 M). The resulting solution was sealed in a teflon-lined autoclave for microwaves (XP1500), heating at 140 °C during 45 min in order to improve the solubility of the reagents. Then, the solution was filtered and dropped in a glass crystallizing dish. After twelve hours, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed and dried with ethanol, collecting a crystal for X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture of bromoform/chloroform being 1.68(5) g cm⁻³ (Found: C, 43.1(2); H, 3.95(2); N, 8.43(3). Calc. for C₂₉H₃₅Cu₂N₅O₁₄: C, 43.24; H, 4.35; N, 8.70. IR: ν_{max}/cm⁻¹ 3424 (OH), 1656 and 1622 (aroC-C), 1281 (C-N), 1560 (asCOO), 1425, 1389 and 1352 (sCOO), 835, 768 and 693 (C-H) and 549–532 (Cu-N) (Fig. S1, ESI†).

2.3. Synthesis of compound 2

H₂PDC (93.3 mg, 0.5 mmol), bpa (81.1 mg, 0.5 mmol) and Cu(NO₃)₂·2.5H₂O were dissolved in a solvent mixture of H₂O/EtOH (20/10 mL) after stirring for 1 h at 60 °C. The resulting solution was filtered and dropped in a glass crystallizing dish. After several days, blue prismatic crystals were obtained. The sample was washed with ethanol, collecting a crystal for X-ray diffraction experiment. The density was measured by the flotation method in a mixture of

Table 1
Details of the crystal data, structural resolution and refinement procedure for **1** and **2**.

Compounds	1	2
Formula	C ₂₉ H ₃₅ N ₅ O ₁₄ Cu ₂	C ₂₆ H ₃₆ N ₄ O ₁₇ Cu ₂
FW, g mol ⁻¹	804.70	803.67
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
S.G., (n°)	Pn, (7)	C2/c, (15)
a, Å	11.4795(10)	18.8827(5)
b, Å	8.8862(10)	9.8114(2)
c, Å	15.9648 (10)	19.5013(4)
β, °	93.7080(10)	108.692
V, Å ³	1625.15(3)	3422.36(13)
Z, F(000)	2, 828	4, 1600
ρ _{obs} , ρ _{calc} , g cm ⁻³	1.68(5), 1.64	1.58(5), 1.56
μ, mm ⁻¹	2.30	1.321
Crystal size, mm	0.103 × 0.077 × 0.067	0.108 × 0.162 × 0.12
Radiation, λ, Å	1.54184	0.71073
Temperature, K	100.0(10)	100.0(10)
Reflections collected, unique	27,613, 6660 (R _{int} = 0.024)	12,908, 3878 (R _{int} = 0.027)
Limiting indices	-14 ≤ h ≤ 14 -11 ≤ k ≤ 11 -20 ≤ l ≤ 20	-23 ≤ h ≤ 24 -13 ≤ k ≤ 12 -21 ≤ l ≤ 25
Final R indices [I > 2σ(I)] ^a	R1 = 0.024, wR2 = 0.067	R1 = 0.040, wR2 = 0.101
R indices (all data) ^a	R1 = 0.024, wR2 = 0.068	R1 = 0.047, wR2 = 0.105
Goodness of fit on F ²	1.011	1.098
Parameters/restraints	494 / 8	238 / 3
L. Diff. peak and hole (e Å ⁻³)	0.625, -0.338	1.451, -0.986

bromoform/chloroform being 1.58(5) g cm⁻³ (Found: C, 39.1(2); H, 4.24(2); N, 6.75(3). Calc. for C₂₆H₃₆Cu₂N₄O₁₇: C, 38.82; H, 4.48; N, 6.96. IR: ν_{max}/cm⁻¹ 3415 (OH), 1652 and 1617 (aroC-C), 1284 (C-N), 1568 (asCOO), 1428, 1398 and 1352 (sCOO), 837, 768 and 690 (C-H) and 552-538 (Cu-N) (Fig. S2, ESI†).

2.4. Single-crystal X-ray diffraction

Prismatic single-crystals of compounds **1** and **2** with dimensions given in Table 1 were selected under polarizing microscope and mounted on MicroMounts. Single-crystal data were collected at 100 K on an Agilent Technologies Supernova single source diffractometer with Cu-Kα radiation (1.54184 Å) for compound **1** and Mo-Kα (0.71073 Å) radiation for compound **2**. Details of crystal data and some features of the structures refinements are reported in Table 1, and selected bond length and angles are listed in Tables S1 and S2 (ESI†).

Lattice constants were obtained by using a standard program belonging to the diffractometer software, confirming at the same time the good quality of the single-crystals. The Lorentz polarization and absorption corrections were made with the diffractometer software, taking into account the size and shape of the crystals [40]. The structures were solved by direct methods using SIR92 program [41], with the monoclinic Pn space group for compound **1**, and the C2/c for compound **2**, which allowed us to obtain the positions of the copper atoms, as well as the oxygen and nitrogen atoms and some of the carbon atoms of both PDC and bpa ligands of compounds **1** and **2**. The refinement of the crystal structures was performed by full-matrix least-squares based on F², using the SHELXL-97 program [42], obtaining the remaining carbon atoms and allowing the allocation of the hydrogen atoms. Anisotropic thermal parameters were used for all non-hydrogen atoms (Figs. S3 and S4, ESI†). The hydrogen atoms belonging to the organic molecules were fixed geometrically and allowed the ride on their parent carbon atoms (C-H 0.93 Å), and were refined with common isotropic displacements. The position of the hydrogen

atoms bonded to the coordinating water molecules of compounds **1** and **2**, as well as the hydrogen atoms bonded to the crystallization water molecules of compound **1**, were fixed using DFIX and DANG instructions in the refinement to adjust the O-H distance to 0.82 Å and the H-O-H angle to 112°, respectively. In compound **2**, there is one crystallization molecule of water disordered in two parts, and another one is situated in a special position, being its occupancy of 0.5. The hydrogen atoms of these water molecules were not considered due to the lack of density in the residual density map. Attempts to solve the structure for **1** in P2₁/n were fruitless.

3. Results and discussion

3.1. Crystal structures

Crystal structures for compounds [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂] · 3H₂O · DMR(**1**), and [Cu₂(PDC)₂(bpa)(H₂O)₂] · 7H₂O (**2**) are quite similar, so they will be described together. In fact, both compounds consist of 2D arrays of the 3-c herringbone-type (Fig. 1). We have recently reported on similar arrays for Cu-PDC-bpe systems (bpe = (1,2-di(4-pyridyl)ethene) [39]. For both compounds, Cu atoms have square pyramidal coordination environment, being coordinated to two oxygen atoms and a nitrogen atom (from two different PDC ligands) and to a nitrogen atom belonging to a bpa ligand in the equatorial plane and to a water molecule on the apical position. (Figs. S3 and S4, ESI†).

As observed in Fig. 1, herringbone arrays exhibit different angles and distances which will be discussed below. These differences are based on the distinct torsion angles for bpa in compounds **1** (10.15°) and **2** (5.55°). Both angles correspond to the *anti* conformation. On the other hand, PDC ligands linking Cu1 and Cu2 atoms in **1** are rotated in comparison to the PDC ligands linking equivalent Cu1 atom in **2** (Fig. S5, ESI†).

These herringbone layers are interconnected via hydrogen

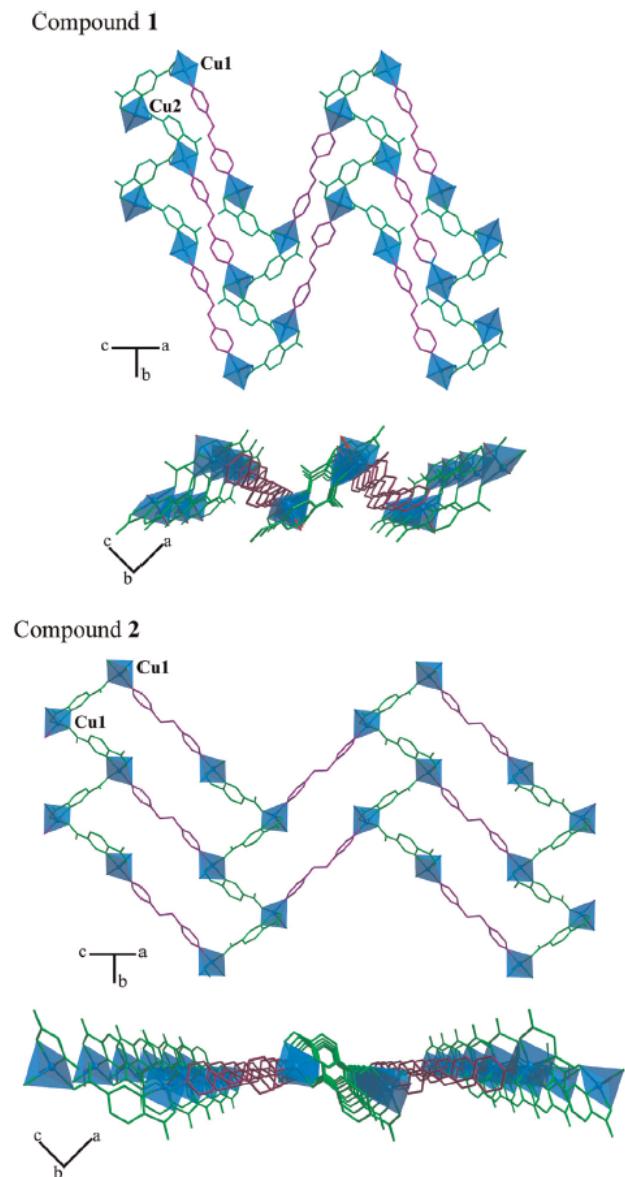


Fig. 1. Herringbone arrays of the 3-c type for (top) compound 1 and (bottom) compound 2. Color codes: Cu^{II} polyhedra in blue, PDC ligands in green and bpa in purple (all hydrogen atoms are omitted for clarity). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

bonds (Tables S3 and S4, ESI†) through the crystallization molecules (1 DMF and 3 H_2O molecules per 2 Cu atoms in compound 1, and 7 H_2O molecules per 2 Cu atoms in compound 2, giving rise to a 3D supramolecular framework (Fig. 2) with channels along the [010] direction.

There are two crystallographically independent Cu atoms (Cu1 and Cu2) in the asymmetric unit for compound 1. This way, $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2}$ and $\text{Cu2} \cdots \text{Cu1}^i$ ($i=x, 1+y, z$) distances for compound 1 are 7.2483(4) Å and 7.2436(4) Å, respectively. Cu1-Cu2-Cu1^i angle is 75.640°(4). In the case of compound 2, the $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}^i$ ($i=1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$) distance is 8.0719(5) Å, and $\text{Cu1}^i\text{-Cu1-Cu1}^i$ ($ii=x, 1/2-y, z$) angle is 74.854°(4).

In both cases, Cu–O distances lie within the range 1.934(2)–2.259(2) Å, and Cu–N distances exhibit values between 1.992(2) Å

and 2.0366(2) Å (Tables S1 and S2, ESI†). Most significant bond distances and angles for compounds 1 and 2 are reported in Tables S5 and S6 (ESI†), respectively.

In summary, the same synthon ($\text{Cu-PDC-0.5bpa-H}_2\text{O}$) produces herringbone arrays with quite different features. In fact, as observed in Fig. 1, the 2D array for 2 is closer to an ideal 3-c herringbone (where metal atoms should be coplanar). Thus, these differences influence on the stacking mode.

As observed in Fig. 3, packing of these layers takes place along the [101] direction for both compounds. The packing is, obviously, influenced by the crystallization molecules. The layers in 1 are packed according to an A–A–A fashion. However, the packing for 2 follows an A–B–A fashion due to a displacement of the layers.

The disposition of the herringbone-type layers in compounds 1 and 2 gives rise to channels along the [010] direction. The diameter of the channels has been evaluated by means of the Voronoi–Dirichlet polyhedra, which were constructed through the Dirichlet program included in TOPOS [43] (Fig. S6, ESI†). The dimensions of these channels are 2.888 Å × 2.584 Å for 1, and 3.150 Å × 2.014 Å for 2. On the other hand, the interlayer distances are quite different for both compounds. Minimum and maximum intermetal distances are 7.858 Å and 11.479 Å for 1, and 6.366 Å and 7.155 Å for 2 (Fig. S7, ESI†). The fact that compound 2 is nearer the ideal 3-c herringbone array permits the planes to be closer.

Topological features for compounds 1 and 2 were analyzed by means of the TOPOS [46] software, revealing a hcb Shubnikov hexagonal plane net (Point symbol = 6^3 and vertex symbol = [6.6.6]), corresponding to the topology shown in Fig. S8, ESI†.

The distortion of coordination polyhedra was evaluated according to Avnir method [44,45] based on the continuous symmetry measures (CSM), by means of SHAPE program [46], and the results can be seen on Table 2. The projection of the as-calculated values on the distortion diagram can be seen in Fig. S9, ESI†. As observed for the three analyzed Cu^{II} ions, distortion is on a non-Berry pathway that converts the trigonal bipyramid into a square pyramid [47] (SPY) with a soft contribution of a vacant octahedron (VOC) distortion. In fact, for Cu1 and Cu2 in compound 1, the axial distances ($\text{Cu1-O2W}=2.2488(2)$ Å and $\text{Cu2-O1W}=2.2197(2)$ Å) are longer than the equatorial ones (going from 1.9340(2) Å to 2.0366(2) Å). Similarly, for compound 2, the axial distance Cu1-O5W is 2.259(2) Å, and the equatorial ones go from 1.9737(2) Å to 1.999(2) Å.

3.2. Herringbone mapping

As said before, we elsewhere reported a mapping of the herringbone-type structures identifying two types of arrays depending on the number of connections for each metal ion: this is, 4-connected (4-c) or 3-connected (3-c). Furthermore, we identified the structural parameters defining the 3-c herringbone arrays, correlating angles and distances (Scheme 2) [39,48–56].

Representative values for compounds 1 and 2 are shown in Table 3. Representation of these values can be seen in Fig. 4. As observed, compound 1 lies on the typical zone around $a_1-a_3 \approx 60^\circ$ and $a_2 \approx 75^\circ$. On the other hand, as far as we are concerned, values for 2 indicate that this compound is the closest one to an ideal 3-c herringbone reported so far (ideality referred to angles). Obviously, the fact that $a_1+a_2+a_3$ for 2 is 332.50° (this is, close to 360° which is the value corresponding to coplanarity) is in accordance with the later. For compound 1, $a_1+a_2+a_3=280.15^\circ$. This is an habitual value for similar arrays.

3.3. Thermogravimetry

In order to study the thermal stability of compounds 1 and 2, thermogravimetric (TG) analysis was performed.

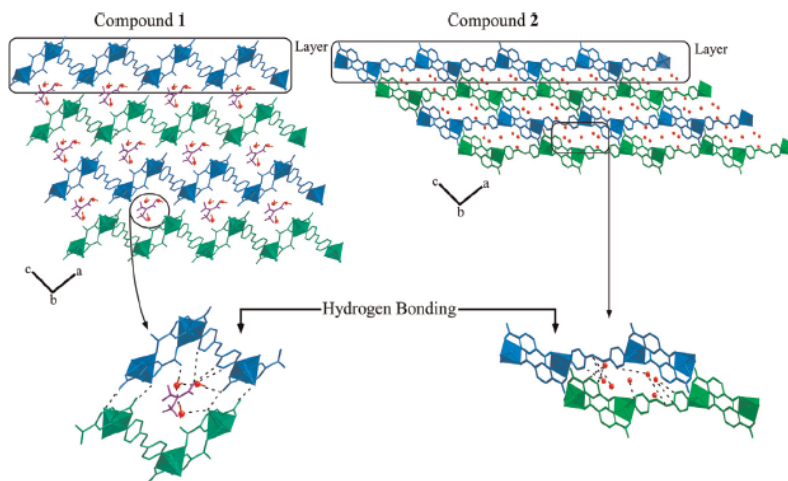


Fig. 2. 3D supramolecular framework for (left) compound 1 and (right) compound 2. Crystallization molecules of water are shown in red, and DMF molecules in violet. Zoomed images at the bottom show the hydrogen bonds as dashed lines (all hydrogen atoms are omitted). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

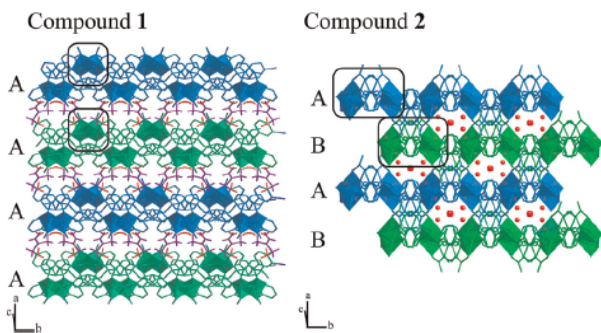
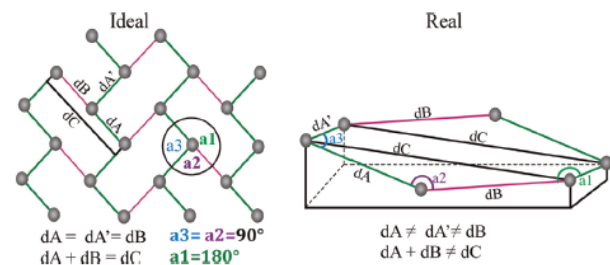


Fig. 3. Packing for (left) compound 1 and (right) compound 2, showing the A–A–A and A–B–A disposition of the layers, respectively. Crystallization molecules of water are shown in red, and DMF molecules in violet (all hydrogen atoms are omitted for clarity). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2
Geometrical distortions of the trigonal bipyramid (TBPY) and Berry square pyramid (SPY), calculated using SHAPE software.

Compounds	Pentacoordinate	S(TBPY)	S(SPY)
Compound 1	Cu(1)	5.73	1.20
	Cu(2)	5.47	1.08
Compound 2	Cu(1)	4.40	0.75



Scheme 2. (Left) Ideal high symmetry plane for a 3-c herringbone array, and (right) real non-coplanar herringbone array.

Table 3
Structural parameters for compounds 1 and 2.

	Compound 1	Compound 2
a1 (°)	136.48	162.19
a2 (°)	68.03	95.46
a3 (°)	75.64	74.85
dA (Å)	7.25	8.07
dB (Å)	13.45	13.33
dB* (Å)	12.11	13.09
a1–a3	60.84	87.34

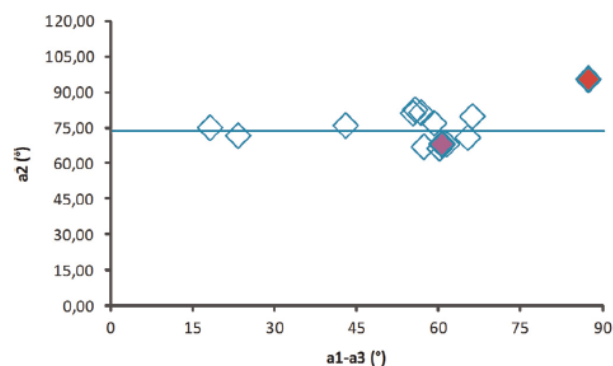


Fig. 4. Representation of the a2 parameter vs. the a1–a3 parameter for the herringbone arrays found in literature. Compounds 1 (purple) and 2 (red) are marked by filled symbols. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Compound 1 shows two-stages of mass loss (Fig. S10, ESI†). The first of them, starting at RT and finishing at about 245 °C, has been assigned to the removal of the crystallization and coordination molecules of water and DMF (20.1% calc. and 18.32% exp.). The second one (63.35% calc. and 61.38% exp.) is an abrupt mass loss, and corresponds to the removal of both organic ligands occurring between 245 °C and 340 °C. The residue has been identified by X-ray powder diffraction as CuO [57].

The TG analysis of compound 2 shows a weight loss of 17.1% from RT to 100 °C (Fig. S11, ESI†), attributed to the crystallization and coordination molecules of water (18.5% calc.). The curve shows

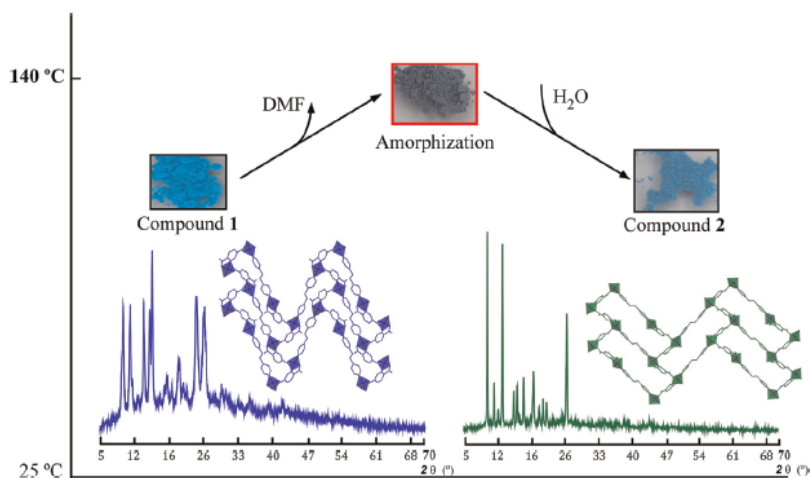


Fig. 5. Crystalline to-amorphous to-crystalline transformation from compound 1 to compound 2 under a thermal treatment.

a plateau up to 225 °C, when the calcination of the organic molecules takes place with a weight loss of 60.1% (63.1% calc.). The calcination product was also CuO [57].

3.4. Crystalline to-amorphous to-crystalline transformation

Taking into account the 2D and 3D flexibility of the synthon Cu–PDC–0.5bpa–H₂O as well as the thermogravimetric analysis of compounds 1 and 2, we decided to explore the structural dynamism of these crystalline structures through the exchange of solvent molecules under a thermal treatment. As said before, the flexibility of these networks upon external stimuli represents an important property of these kinds of materials, being in many cases dependent of the organic linkers used to build the molecular scaffold. In this sense, the bpa [58,59] ligand plays an important role in compounds 1 and 2.

Single crystals of 1 were grounded and heated in an air conduction furnace during 4 h at 140 °C. At this temperature the sample becomes amorphous (Fig. S12, ESI†) and a color change is observed from intense azure blue to Prussian blue. This amorphous phase is stable at RT. Addition of distilled water to it results in a second change of color (from Prussian blue to pale azure blue) that corresponds to the appearance of a crystalline product (Fig. 5). The reaction occurs instantly in contact with water. This compound was characterized by means of X-ray diffraction performing a full profile analysis without structural model (pattern matching, FULLPROF [60] software). This product was identified as compound 2, confirming the substitution of guest DMF molecules in 1 by water molecules. It is also worth mentioning that the purity of samples for 1 and 2 (the one obtained by the synthetic route explained in Section 2.3 and the one obtained by hydration of the amorphous phase resulting after the thermal treatment of 1) was confirmed via pattern matching (Fig. S13, ESI†). Thus, this crystalline to-amorphous to-crystalline (CAC) transformation confirms the 2D and 3D flexibility of this type of frameworks as it implies not only a re-packing of the herringbone-type planes but also a rearrangement of the herringbone array itself.

Similar experiments were carried out in order to analyse the reversibility of this CAC transformation. However, as expected, transformation of 2 into 1 was not achieved. In fact, guest molecules of water are responsible for the formation of the most regular of the herringbone-arrays reported so far (this is compound 1). Therefore, the lack of the reversibility is in accordance with the structural features for 1 and 2.

3.5. Dielectric behavior

Dielectric properties are interesting for various technological applications. In fact, outstanding materials exhibiting colossal dielectric constants (CDC), like some metal oxides, have been reported elsewhere [61–64]. Concerning this topic, there has been a fruitful debate about intrinsic and apparent colossal dielectric constants. In this sense, we elsewhere reported on some nanoporous SCFs (also known as metal–organic frameworks) exhibiting apparent CDCs [65] in which the dielectric behavior is attributed to an order-disorder process of the guest molecules allocated in the cavities of the framework. Additionally, this effect is enhanced by the activation of extrinsic interfacial polarization effects associated with the diffusion of numerous guest molecules through the channels and the formation of a concomitant electrical double layer.

Compounds 1 and 2 are also SCFs but the cavities occupied by solvent molecules are much smaller (2.888 Å × 2.584 Å for 1, and 3.150 Å × 2.014 Å for 2). Therefore, mobility of the guest molecules is expected to be lower than required for CDC. However, even if there is a reduced mobility, dielectric measurements could provide useful information associated to the CAC transformation from 1 to 2, as it involves the removal of DMF molecules and the entrance of water into the cavities of the framework.

Thus, Fig. 6 shows the temperature dependence of the real part of the complex dielectric permittivity ϵ'_r (the so-called dielectric constant) of pressed pellets of 1. The obtained results show the following interesting features; (i) this compound displays an almost constant ϵ'_r (about 4–4.5) in the low-temperature regime below 225 K; (ii) above that temperature the dielectric constant increases with temperature, and the rise is more pronounced above 300 K, reaching a maximum value $\epsilon'_{\max} \sim 14$ at 350 K (iii) the increasing of the dielectric constant with temperature depends on the frequency of the ac electric field and agrees well with the common dielectric law [30]. Similar values of the dielectric constant have been reported elsewhere for other 2D SFCs [22,23,66].

The dielectric response exhibited by compound 1 can be directly attributed to the presence of dipolar guest molecules inside the cavities of the framework and to their concomitant orientational polarizability. In view of the obtained results, at low temperatures the guest molecules exhibit very reduced thermal motion. Nevertheless, their degree of freedom markedly increases with temperature, resulting in a higher polarizability close to room temperature, and thus in a higher dielectric constant. On the other

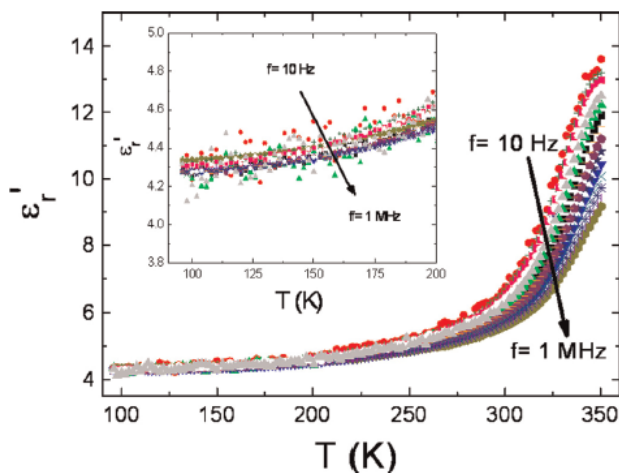


Fig. 6. Temperature dependence of the dielectric constant of compound **1** measured at different frequencies in the temperature interval $100 < T(K) < 350$.

hand, the absence of any dielectric anomalies excludes the presence of cooperative order-disorder processes of the dipolar guest molecules located in the structure within the temperature range studied.

The dielectric response exhibited by compound **1** can be directly attributed to the presence of dipolar guest molecules inside the cavities of the framework and to their concomitant orientational polarizability. In view of the obtained results, at low temperatures the guest molecules exhibit very reduced thermal motion. Nevertheless, their degree of freedom markedly increases with temperature, resulting in a higher polarizability close to room temperature, and thus in a higher dielectric constant. On the other hand, the absence of any dielectric anomalies excludes the presence of cooperative order-disorder processes of the dipolar guest molecules located in the structure within the temperature range studied.

4. Conclusions

The same synthon (Cu–PDC–0.5bpa–H₂O) produces two different 3-c herringbone arrays thanks to the torsion flexibility of bpa ligand. Additionally, these planes get 3D packed according to distinct modes that are solvent dependent since the interlayer connections are based on hydrogen bonds. Therefore, 2D and 3D flexibility has been observed for the compounds herein studied. The role of the guest molecules has been determined, and a CAC transformation has been detected. The lack of reversibility of this transformation is in accordance with the fact that water molecules produce the most regular 3-c herringbone reported so far. Mobility of the guest molecules has been confirmed by means of dielectric measurements.

Acknowledgments

This work has been financially supported by the “Ministerio de Economía y Competitividad” (MAT2013-42092-R, FEDER MAT2010-21342-CO2-01), the “Gobierno Vasco” (Basque University System Research Group, IT-630-13), “Xunta de Galicia” (Grupos de Referencia Competitiva GRC 2014/042) and UPV/EHU (UFI 11/15) which we gratefully acknowledge. SGIker (UPV/EHU) technical support is gratefully acknowledged. F. Llano-Tomé thanks

the “Ministerio de Ciencia e Innovación” for a fellowship (BES-2011-045781).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2015.06.039.

References

- [1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Science* 341 (2013) 1230444/1–1230444/12.
- [2] O. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 112 (2012) 675–702.
- [3] M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1343–1370.
- [4] T.R. Cook, Y.R. Zheng, J.P. Stang, *Chem. Rev.* 113 (2013) 734–777.
- [5] F. Gandara, H. Furukawa, S. Lee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 5271–5274.
- [6] D.J. Tranchemontagne, K.S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C.B. Knobler, O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13143–13151.
- [7] T.A. Makal, J.R. Li, W. Lu, H.C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7761–7779.
- [8] S.R. Venna, M.A. Carreon, *Chem. Eng. Sci.* 124 (2015) 401–417.
- [9] S. Chaemchuen, K. Zhou, N.A. Kabir, Y. Chen, X. Ke, G. Van Tendeloo, F. Verpoort, *Microporous Mesoporous Mater.* 201 (2015) 61–90.
- [10] H. Jasuja, G.W. Peterson, J.B. Decoste, M.A. Browe, K.S. Walton, *Chem. Eng. Sci.* 124 (2015) 118–124.
- [11] Q. Hu, J. Yu, M. Liu, A. Liu, Z. Dou, Y. Yang, *J. Med. Chem.* 57 (2014) 5679–5685.
- [12] J.Q. Liu, J. Wu, Z.B. Jia, H.L. Chen, Q.L. Li, H. Sakiyama, T. Soares, R. Fei, C. Daiguebonne, O. Guillou, S. Weng, *Dalton Trans.* 43 (2014) 17265–17273.
- [13] M.C. Bernini, D. Fairen-Jimenez, M. Pasinetti, A.J. Ramirez-Pastor, R.Q. Snurr, *J. Mater. Chem.* 2 (2014) 766–774.
- [14] E.L. Kreno, K. Leong, K.O. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1105–1125.
- [15] V. Stavila, A.A. Talin, M.D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5994–6010.
- [16] G.H. Dang, D.T. Nguyen, D.T. Le, T. Truong, N.T.S. Phan, *J. Mol. Catal. A Chem.* 395 (2014) 300–306.
- [17] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 6011–6061.
- [18] D. Saha, T. Maitly, S. Koner, *Dalton Trans.* 43 (2014) 13006–13017.
- [19] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P.K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1232–1268.
- [20] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W.-Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* 50 (2014) 3786–3788.
- [21] J. Wang, H. Xu, X. Qian, Y. Dong, J. Gao, G. Qian, J. Yao, *Chem. Asian J.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1002/asia.201500131>.
- [22] Y.H. Tan, Y.M. Yu, J.B. Xiong, J.X. Gao, Q. Xu, C.W. Fu, Y.Z. Tang, H.R. Wen, *Polyhedron* 70 (2014) 47–51.
- [23] S. Mendiratta, M. Usman, T.T. Luo, B.C. Chang, S.F. Lee, Y.C. Lin, K.L. Lu, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 1572–1579.
- [24] P.C. Guo, T.Y. Chen, X.M. Ren, W.H. Ning, W. Jin, *New J. Chem.* 38 (2014) 2254–2257.
- [25] D. Froehlich, S.K. Henninger, C. Janiak, *Dalton Trans.* 43 (2014) 15300–15304.
- [26] F. Jeremias, D. Froehlich, C. Janiak, S.K. Henninger, *New J. Chem.* 38 (2014) 1846–1852.
- [27] R. Medisshetty, D. Jung, X. Song, D. Kim, S.S. Lee, M.S. Lah, J.J. Vittal, *Inorg. Chem.* 52 (2014) 2951–2957.
- [28] R. Warmber, A. Quandt, G. Seifert, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 11799–11805.
- [29] M. Usman, C.H. Lee, D.S. Hung, S.F. Lee, C.C. Wang, T.T. Luo, L. Zhao, M.K. Wu, K. L. Lu, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 3762–3768.
- [30] Y.Z. Tang, Y.M. Yu, Y.H. Tan, J.S. Wu, J.B. Xiong, H.R. Wen, *Dalton Trans.* 42 (2013) 10106–10111.
- [31] R.M.P. Colodrero, K.E. Papatathanasiou, N. Stavgiannoudaki, P. Olivera-Pastor, E. R. Losilla, M.A.G. Aranda, L. Leon-Reina, J. Sanz, I. Sobrados, D. Choquesillo-Lazarte, J.M. Garcia-Ruiz, P. Atienzar, F. Rey, K.D. Demadis, A. Cabeza, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3780–3792.
- [32] K. Ohara, J. Marti-Rujas, T. Haneda, M. Kawano, D. Hashizume, F. Izumi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3860–3861.
- [33] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *CrystEngComm* 12 (2010) 1784–1789.
- [34] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.K. Urriaga, O. Vallcorba, J. Rius, C. Miravittles, M.I. Arriortua, *CrystEngComm* 13 (2011) 6831–6838.
- [35] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *CrystEngComm* 15 (2013) 5134–5143.
- [36] A. Calderon-Casado, G. Barandika, B. Bazan, M.K. Urriaga, M.I. Arriortua, *PCP Int. Appl.*, WO 2013057350 A1, 2013.
- [37] N. de la Pinta, L. Fidalgo, G. Madariaga, F.A. Mautner, L. Lezama, R. Cortes, *Dalton Trans.* 40 (2011) 6033–6037.
- [38] Q.M. Wang, T.C.W. Mak, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1637–1643.
- [39] F. Llano-Tomé, B. Bazan, M.K. Urriaga, G. Barandika, L. Lezama, M.I. Arriortua, *CrystEngComm* 16 (2014) 8726–8735.
- [40] W. Yinghua, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 258–259.
- [41] A. Altomare, G. Casciaro, C. Giacovazzo, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 343–350.
- [42] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- [43] V.A. Blatov, ToposPro: The Program Package for Multipurpose Geometrical and

- Topological Analysis of Crystal Structures. (<http://topospro.com>), 2014 (accessed 21.03.15).
- [44] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7843–7851.
- [45] M. Pinsky, D. Avnir, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 5575–5582.
- [46] D.C.M. Llanet, J. Cirera, J.M. Bofill, P. Alemany, S. Álvarez, M. Pinsky, D. Yanutir, SHAPE v1.1a, Program for Continuous Shape Measure Calculation of Polyhedral Xn and MLn Fragments, 2003. (<http://www.ee.ub.edu/>).
- [47] S. Alvarez, P. Alemany, D. Casanova, J. Cirera, M. Llanet, D. Avnir, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1693–1708.
- [48] J. Lin, L. Wen, S. Zang, Y. Su, Z. Lu, H. Zhu, Q. Meng, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 74–76.
- [49] C.M. Rogers, N.H. Murray, R.M. Supkowski, R.L. La Duca, *Inorg. Chim. Acta* 407 (2013) 167–174.
- [50] E. Shyu, M.A. Braverman, R.M. Supkowski, R.L. La Duca, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 2283–2292.
- [51] S. Sengupta, S. Ganguly, A. Goswami, P.K. Sukul, R. Mondal, *CrystEngComm* 15 (2013) 8353–8365.
- [52] D.C. Wen, S.X. Liu, J. Ribas, *Chem. Commun.* 10 (2007) 661–665.
- [53] M.A. Withersby, A.J. Blake, N.R. Champness, P.A. Cooke, P. Hubberstey, M. Schroder, *New J. Chem.* 23 (1999) 573–575.
- [54] W.L. Meng, Z.H. Zhang, Y. Lv, H. Kawaguchi, W.Y. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* 20 (2006) 399–403.
- [55] M. Kondo, M. Shimamura, S.I. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1288–1299.
- [56] M.A. Withersby, A.J. Blake, N.R. Champness, P.A. Cooke, P. Hubberstey, A. L. Realf, S.J. Teat, M. Schroder, *Dalton Trans. J. Chem. Soc.* (2000) 3261–3268.
- [57] Powder Diffraction File-Inorganic and Organic, ICDD, Pennsylvania, ref. code: 01-080-1268-1268, 2001.
- [58] I.H. Hwang, H.Y. Kim, M.M. Lee, Y.J. Na, J.H. Kim, H.C. Kim, C. Kim, S. Huh, Y. Kim, S.J. Kim, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 4815–4823.
- [59] R. Fernandez de Luis, J.L. Mesa, M.K. Urtiaga, E.S. Larrea, T. Rojo, M.I. Arriortua, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 2130–2139.
- [60] J. Rodriguez Carvajal, FULLPROF Program, Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, 2011.
- [61] J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller, A. Loidl, *Solid State Commun.* 150 (2010) 857–860.
- [62] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 084107/1–084107/9.
- [63] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 172102/1–172102/4.
- [64] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A.V. Pronin, A.I. Ritus, A.A. Volkov, A. Loidl, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 052105/1–052105/4.
- [65] M. Sanchez-Andujar, S. Yanez-Vilar, B. Pato-Doldan, C. Gomez-Aguirre, S. Castro-Garcia, M.A. Senaris-Rodriguez, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 13026–13032.
- [66] X.Z. Li, Z.R. Qu, *Inorg. Chem. Commun.* 13 (2010) 220–222.

