

Revisión

## Química supramolecular de los compuestos obtenidos por la combinación entre los macrociclos poliaza y los ácidos aromáticos

Elena V. Basiuk,<sup>1\*</sup> Jacobo Gómez Lara<sup>1</sup> y Vladimir A. Basiuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México 04510, D.F. Tel: (52) 5622-4514, Fax: (52) 5616-2203, E-mail: elenagd@servidor.unam.mx

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México 04510, D.F. Tel: (52) 5622-4674, Fax: (52) 5616-2233, E-mail: basiuk@nuclecu.unam.mx

Recibido el 27 de septiembre del 2000; aceptado el 9 de octubre del 2000

**Resumen.** Se presentan los resultados recientes sobre la síntesis y caracterización de la estructura cristalina para los nuevos materiales obtenidos por la combinación entre los macrociclos poliaza (ligantes libres y complejos metálicos) y los ácidos aromáticos, con enfoque al papel de los enlaces de hidrógeno en la formación de las redes supramoleculares extensas.

**Palabras clave:** macrociclos poliaza, ácidos aromáticos, enlaces de hidrógeno, redes supramoleculares.

**Abstract.** Recent developments in the synthesis and crystal structure characterization of new materials composed of polyaza macrocyclic compounds (free ligands and metal complexes) and aromatic acids are summarized, with emphasis on the role of hydrogen bonds in the formation of developed supramolecular networks.

**Keywords:** polyaza macrocycles, aromatic acids, hydrogen bonds, supramolecular networks.

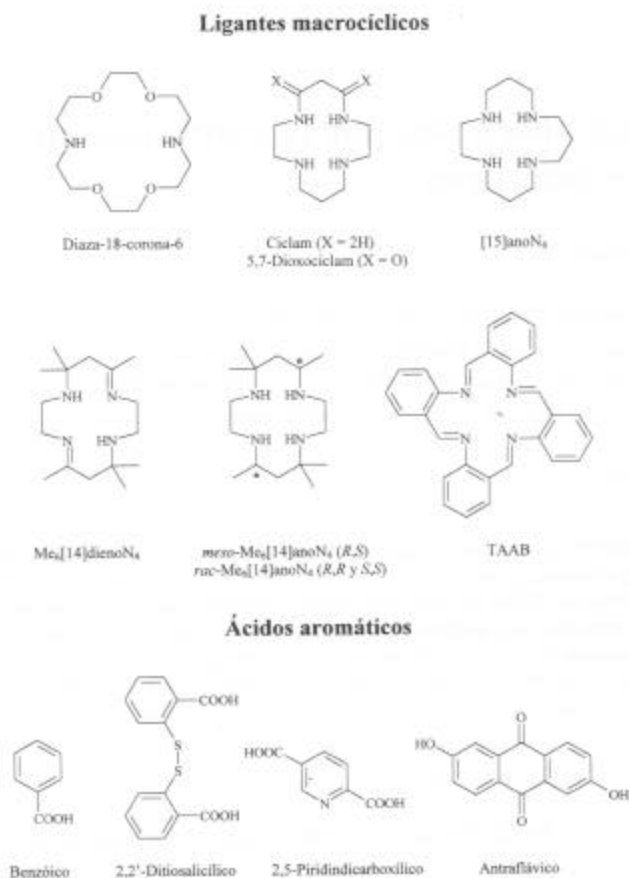
### Introducción

La química supramolecular [1] es un campo altamente interdisciplinario que cubre tanto aspectos químicos, como físicos y biológicos, de las especies químicas de complejidad más grande que las moléculas mismas que se mantienen unidas y organizadas por medio de interacciones no covalentes. Uno de los aspectos más importantes y rápidamente desarrollados de la química supramolecular es la síntesis de cristales moleculares, la cual es también un objetivo mayor de otra área relativamente nueva, la ingeniería cristalina. La ingeniería cristalina se define como el estudio de las interacciones intermoleculares en el contexto del empaquetamiento cristalino, por un lado, y como la utilización del dicho entendimiento en el diseño de los sólidos nuevos con las propiedades físicas y químicas deseadas, por el otro. Los cristales moleculares, que consisten de las moléculas orgánicas, organometálicas o de los complejos de coordinación, cuales están ensamblados en el estado sólido como la consecuencia de las interacciones no-covalentes, son los objetos de investigaciones numerosas durante las últimas décadas. El interés hacia tales materiales es el resultado de la posibilidad de manipular con las propiedades de los cristales singulares en el estado sólido a través de la variación sistemática de sus estructuras moleculares y de las propiedades de sus componentes moleculares. Para la química supramolecular, los compuestos macrocíclicos son una de las clases de compuestos más atractivas y estudiadas, por la diversidad de sus estructuras moleculares (tipo y número de átomos donadores, iones de metales, grado de saturación del anillo macrocíclico, etc.) y

posibilidades de formación de varios tipos de enlaces en el sistema. Por lo mismo, los compuestos macrocíclicos deben ser de un gran interés para la ingeniería cristalina; pero esta ciencia todavía no es capaz de predecir la estructura de materiales tan complejos como estos compuestos.

Los cristales moleculares que contienen componentes macrocíclicos tipo poliaza y moléculas aromáticas, a su vez, son especialmente importantes porque, debido a la posibilidad de transferencia de carga, pueden presentar algunas propiedades interesantes no solamente desde el punto de vista químico, sino para el uso práctico, por ejemplo como semi- y superconductores y materiales para óptica no lineal. Aunque los tipos de macrociclos más comunes para la química supramolecular e ingeniería cristalina tradicionalmente siguen siendo las porfirinas y ftalocianinas, los macrociclos poliaza sintéticos menos complejos atraen últimamente atención debido a una enorme diversidad de su estructura molecular (tipo y número de átomos donadores, iones de metales, grado de saturación del anillo macrocíclico, etc.) y posibilidades de formación de tipos de enlaces muy versátiles.

Durante los últimos años, este campo de investigación ha sido intensamente desarrollado en nuestro laboratorio, con el enfoque principal en la síntesis de nuevos materiales cristalinos por la combinación de los macrociclos poliaza con los ácidos aromáticos y estudios de su estructura supramolecular y propiedades físico-químicas. En el aspecto estructural, las cuestiones que recibieron máxima atención son la formación de redes supramoleculares y el papel de las moléculas de agua en la estabilización de la estructura cristalina. El presente



**Fig. 1.** Los ligantes macrocíclicos y los ácidos aromáticos utilizados para la síntesis.

artículo resume los resultados recientes obtenidos en nuestro laboratorio.

## Los complejos con ácido antraflávic

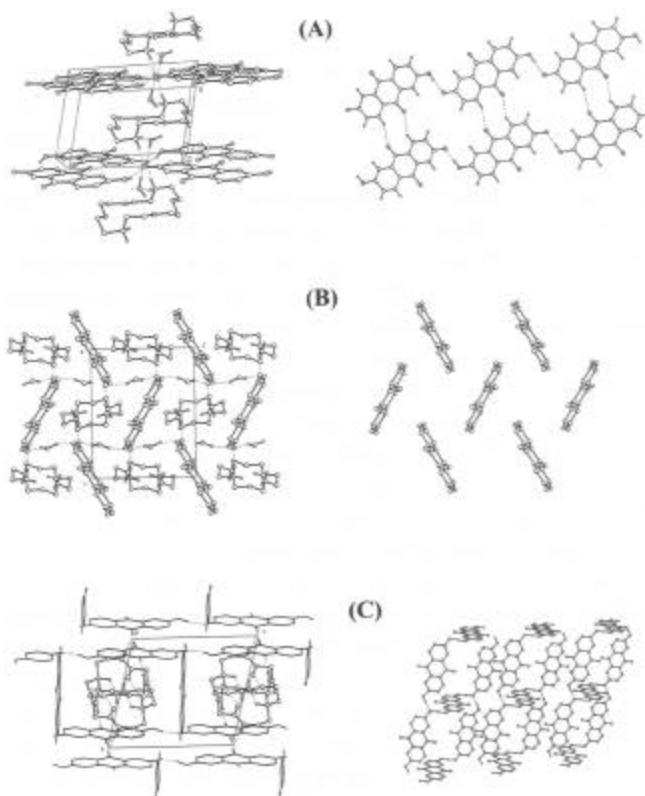
Los ligantes macrocíclicos y los ácidos aromáticos utilizados para la síntesis se presentan en la figura 1. De los cuatro componentes ácidos, los resultados más interesantes y detallados fueron obtenidos para los complejos del ácido antraflávic. Tal atención a los antraflavatos se explica por la presencia de los grupos C=O, OH y CH capaces de participar en las interacciones débiles y, como se esperaba, en la formación de las redes supramoleculares desarrolladas.

Los estudios estructurales de los antraflavatos de diaza-18-corona-6, ciclam y 5,7-dioxociclam [2-4] demostraron que en todos estos complejos las unidades macrocíclicas se unen a las antraflávicas con la transferencia de los protones hidroxílicos para los átomos de nitrógeno macrocíclicos. La naturaleza del macrociclo juega un papel muy importante para el patrón estructural. La desprotonación del componente ácido es total sólo para el caso del complejo con el ciclam (Fig. 2B): aquí el ácido antraflávic pierde ambos protones. En la formación de los otros antraflavatos de los macrociclos poliaza participan

monoaniones del ácido antraflávic, con la transferencia parcial de los protones hidroxílicos (Fig. 2A, C).

La molécula de diazacorona tiene dos átomos de N, y ambos están protonados en el complejo antraflávic [2]. En la serie de tres complejos tetraazamacrocíclicos (ciclam, su análogo de 15 miembros [15]anoN<sub>4</sub> y 5,7-dioxociclam) la protonación de los nitrógenos se varía entre 1 y 3 (2, 3 y 1, respectivamente), resultando en la formación de redes antraflávicas diferentes (Fig. 2). Otra diferencia interesante entre los complejos es su grado de hidratación. El complejo de 5,7-dioxociclam [3] no contiene agua, mientras que en los demás complejos las moléculas de agua están presentes e involucradas en el sistema de los enlaces de hidrógeno entre el macrociclo y el ácido, estabilizando de esta manera la estructura cristalina del compuesto [2,4]. Para todos los casos mencionados se generan los sistemas de enlaces de hidrógeno bastante desarrollados, formando las redes supramoleculares infinitas (Fig. 2). Aquí se distinguen los siguientes enlaces de hidrógeno:

1. Entre los grupos amínicos protonados del fragmento macrocíclico y los grupos hidroxílicos deprotonados del ácido (ciclam y diaza-18-corona-6);
2. entre los grupos amínicos no-protonados y los protonados dentro del macrociclo (ciclam y 5,7-dioxociclam);



**Fig. 2.** El empaquetamiento cristalino (izquierda) y las redes formadas por las moléculas y aniones del ácido antraflávic en sus complejos con los ligantes macrocíclicos diaza-18-corona-6 (A), ciclam (B) y 5,7-dioxociclam (C).

3. entre las moléculas del agua y los grupos hidroxílicos del ácido deprotonados (ciclám y diaza-18-corona-6); y
4. entre los grupos hidroxílicos deprotonados y protonados del ácido (ciclám y diaza 18-corona-6).

Además de estas, se encuentran otras interacciones específicas para cada compuesto. Por ejemplo, el antraflavato de diaza-18-corona-6 tiene los enlaces adicionales entre los grupos carbonílicos del ácido antraflávico y sus grupos C-H. Las distancias C...O típicas se observan en el intervalo de 3.00-4.00 Å con las distancias H...O en el intervalo de 2.20-3.00 Å, y con los ángulos de enlace de hidrógeno en el intervalo de 100-180°, básicamente alrededor de 150-160° [5]. Estas interacciones C-H...O están normalmente clasificadas como fuerzas direccionales débiles, a diferencia de los enlaces de hidrógeno comunes. Sin embargo, llamarlos “enlaces de hidrógeno” es también correcto, porque son electrostáticos con un carácter de larga distancia [5]. En nuestro caso, se encuentran los siguientes valores promedio: la distancia C...O de 3.41 Å; la distancia H...O de 2.57 Å; el ángulo C-H...O de 149°; en otras palabras, todos estos valores caben en los típicos intervalos para tales interacciones. El arreglo resultante (Fig. 2A) recuerda al motivo supramolecular de tipo “listón” (“ribbon”) formado por medio de los enlaces de hidrógeno comunes en empaquetamientos cristalinos de algunas amidas cíclicas [6]. Debido a este patrón, se forma una capa supramolecular de los monoaniones de ácido antraflávico, con enlazamiento no solamente de tipo cola-cabeza a través de los grupos hidroxílicos, sino también a los lados a través de los átomos O quinónicos [2].

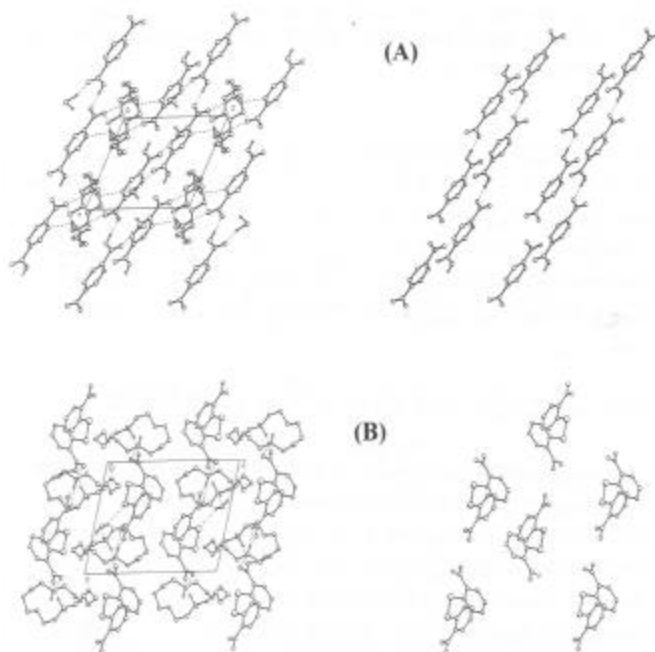
En el complejo de 5,7-dioxociclám [3] se observa la formación de una red totalmente diferente (Fig. 2C). En el empaquetamiento cristalino se puede distinguir dos tipos de componentes antraflávicos: unos, que tienen la orientación paralela con respecto a la eje cristalográfica Y y están unidos por los enlaces de hidrógeno, formando cadenas infinitas; y otro tipo de estas moléculas, que están orientadas en la dirección perpendicular a la eje Y, y no forman dichos enlaces entre sí. El motivo supramolecular resultante es de tipo “jaula”.

En la red cristalina del complejo de ciclám con el ácido antraflávico (Fig. 2B) se distingue solo un tipo del componente antraflávico, a diferencia del análogo con 5,7-dioxociclám. Otra diferencia, que es mucho más importante y, además, distingue este complejo de la mayoría de otros reportados antraflavatos de macrociclos, consiste en la ausencia de alguna red supramolecular formada directamente entre componentes antraflávicos (aunque una red desarrollada si se forma en este caso por medio de las moléculas de agua que conectan los aniones entre sí).

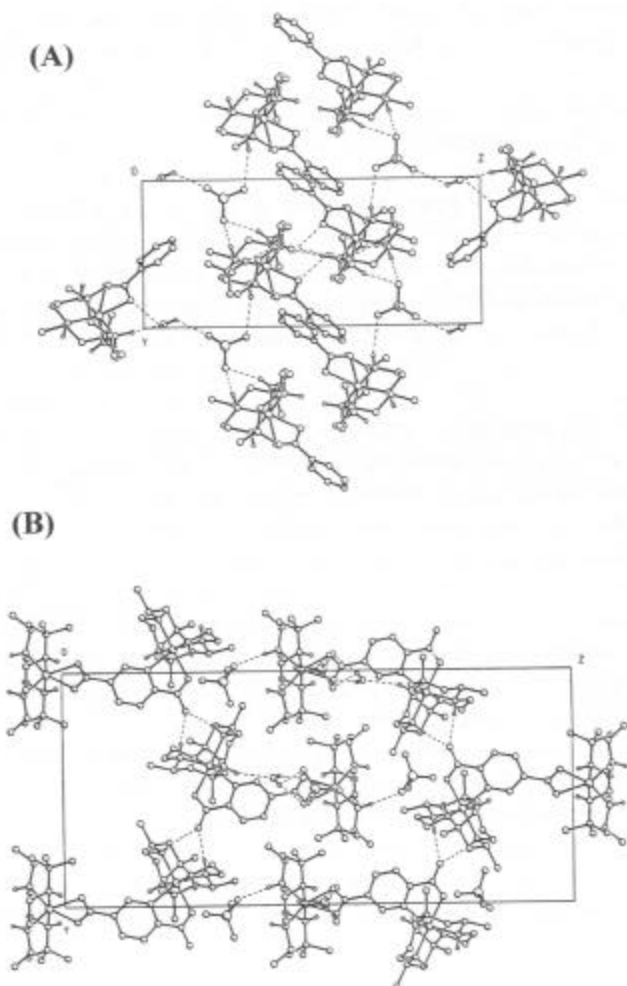
Otra serie de los antraflavatos fué sintetizada en nuestro laboratorio a partir de los complejos macrocíclicos catiónicos de níquel y cobre con los ligantes Me<sub>6</sub>[14]anoN<sub>4</sub>, Me<sub>6</sub>[14]dienoN<sub>4</sub> y TAAB [7,8] (Fig. 1). A diferencia de los compuestos sin metal discutidos arriba (obtenidos por reacción directa entre los ligantes macrocíclicos y el ácido antraflávi-

co), los complejos metálicos fueron sintetizados por medio de intercambio iónico entre el perclorato del complejo macrocíclico y el antraflavato de potasio. La presencia en los compuestos sintetizados de los átomos de metal de transición permite una coordinación axial de las moléculas de agua con el átomo de metal (en los casos de [Ni(Me<sub>6</sub>[14]anoN<sub>4</sub>)<sup>2+</sup>, [Ni(TAAB)]<sup>2+</sup> y [Cu(TAAB)]<sup>2+</sup>), lo que facilita la formación de las redes supramoleculares desarrolladas entre los aniones y los cationes. Aquí también se puede observar los motivos supramoleculares diferentes, debido a diferente naturaleza del fragmento macrocíclico. Los antraflavatos de [Ni(TAAB)]<sup>2+</sup>, [Cu(TAAB)]<sup>2+</sup> y [Ni(Me<sub>6</sub>[14]anoN<sub>4</sub>)<sup>2+</sup> poseen unas características estructurales parecidas: aquí se forman las cadenas infinitas de aniones, unidos entre sí por enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxílicos ionizados y no-ionizados, resultando en un arreglo altamente regular del tipo “listón” [7,8]. También, para estos tres compuestos están presentes los enlaces de hidrógeno entre los aniones y los cationes con la participación de las moléculas del agua coordinada. En el mismo tiempo, en el complejo de [Ni(Me<sub>6</sub>[14]dienoN<sub>4</sub>)<sup>2+</sup> no se observa ningún motivo supramolecular de los aniones antraflávicos conectados directamente. Sin embargo, la estructura supramolecular se forma con participación de las moléculas del agua y por medio de los enlaces de hidrógeno entre los grupos de NH de los cationes metalomacrocíclicos y los grupos hidroxílicos ionizados de los aniones.

Para concluir, el uso del ácido antraflávico en combinación con los componentes catiónicos macrocíclicos permite obtener un amplio espectro de redes supramoleculares: desde



**Fig. 3.** El empaquetamiento cristalino (izquierda) y las redes formadas por los aniones aromáticos (derecha) en los complejos de diaza-18-corona-6 con el ácido 2,5-piridindicarboxílico (A) y 2,2'-ditiosalicílico (B).



**Fig. 4.** El empaquetamiento cristallino de los complejos octaédricos de  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$  con el ácido benzóico (A) y 2,5-piridindicarboxílico (B).

las que no presentan contacto directo entre los aniones (en los complejos de ciclám y de  $[\text{Ni}(\text{Me}_6[14]\text{dienoN}_4)]^{2+}$ ), hasta las que se forman por el contacto directo entre los componentes antraflávicos resultando en los motivos infinitos tipo “listón” (en los complejos de diaza-18-corona-6,  $[\text{Ni}(\text{TAAB})]^{2+}$  y  $[\text{Cu}(\text{TAAB})]^{2+}$ ) o “jaula” (el complejo de 5,7-dioxociclám).

### Los complejos con otros ácidos aromáticos

El ácido antraflávicico es solo un ejemplo de una enorme diversidad de los ácidos polifuncionales que pueden ser utilizados en la ingeniería cristallina para construir redes supramoleculares desarrolladas (por ejemplo, [5,9,10]. En nuestros estudios de otros representantes de este tipo de compuestos, hemos empezado con los ácidos dicarboxílicos 2,2'-ditiosalicílico y 2,5-piridindicarboxílico (Fig. 1).

El complejo de diaza-18-corona-6 con el ácido 2,5-piridindicarboxílico se forma con transferencia parcial de los protones carboxílicos [11]. Su estructura cristallina incluye las

moléculas de agua (igualmente como la del complejo de la misma corona con el ácido antraflávicico), las cuales participan en la formación de los enlaces de hidrógeno entre la corona y el ácido (Fig. 3A). El elemento básico de la red supramolecular de este complejo son cadenas infinitas de los monoaniones de ácido 2,5-piridindicarboxílico, formadas a través de interacciones del tipo “cola-cabeza”.

En su análogo con el ácido 2,2'-ditiosalicílico [11], la transferencia de protones es total, y el ácido se encuentra en la fase cristallina en la forma de dianiones (Fig. 3B). Una característica interesante, que distingue este complejo del antraflavato [2], igual que del 2,5-piridindicarboxilato [11], es una conformación de diaza-18-corona-6 diferente. Primero, los cuatro átomos de oxígeno de la corona no están en el mismo plano. Segundo, la distancia entre los átomos de N del macrociclo es cerca de 4.61 Å, o sea es más larga que en el complejo con ácido 2,5-piridindicarboxílico, pero más corta que en la diazacorona neutra cristallina [12,13] y que en el complejo con el ácido antraflávicico. En el presente compuesto, un átomo de los cuatro oxígenos etéricos de diaza-18-corona-6 está involucrado en la formación de enlaces de hidrógeno y, de esta manera, en la formación de una red supramolecular; mientras que en los dos otros complejos, los heteroátomos que participan en el enlazamiento son de nitrógeno. Finalmente, el patrón supramolecular del derivado 2,2'-ditiosalicílico es también diferente a los considerados arriba (Fig. 3B): los enlaces de hidrógeno involucran a las moléculas de la corona, los dianiones aromáticos y el agua, pero los dianiones están conectados solamente a las moléculas de diaza-18-corona-6 y agua, sin la formación de un motivo supramolecular aniónico tal como se genera en los dos casos anteriores. Aunque es prematuro hablar sobre los datos obtenidos como una guía para la síntesis de los motivos supramoleculares predeterminados, estos casos dan una idea sobre las diferencias en el comportamiento de la misma molécula azamacrocíclica al variar el componente ácido: estos son los primeros pasos indispensables para la ingeniería cristallina de los sistemas basados en los macrociclos poliaza y los ácidos aromáticos.

Entre los complejos supramoleculares que tienen como el fragmento las unidades metalomacrocíclicas, recientemente obtenidos en nuestro laboratorio, son  $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -benzoato monoperclorato monohidrato y el bis- $[\text{Ni}(\text{II})(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]$ -2,5-piridindicarboxilato diperclorato monohidrato. Los datos cristalográficos para el primer compuesto [4] demostraron que el catión hexacoordinado tiene muchos rasgos típicos para su análogo acetato  $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)\text{OAc}]\text{ClO}_4$  [14], donde el átomo de níquel está unido con el grupo carboxílico del ácido a través de ambos átomos de oxígeno, y el fragmento tetraazamacrocíclico adquiere una conformación “doblada” en el lugar de la plana cuadrada común. Pero a diferencia con el acetato, el benzoato contiene agua, y debido a su presencia en el complejo cristallino se forma una red supramolecular infinita con varios tipos de enlaces de hidrógeno entre los grupos macrocíclicos NH, los aniones de perclorato, las moléculas de agua y los grupos carboxílicos del ácido benzóico (Fig. 4A).

La estructura cristalina del complejo derivado del mismo compuesto metálico  $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$  y del ácido 2,5-piridindicarboxílico resultó, como se podría esperar, aún más complicada e interesante [15]. Según los datos cristalográficos obtenidos, este compuesto incluye dos unidades “dobladas” de  $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$  (Fig. 4B), las cuales tienen las configuraciones diastereoméricas opuestas del ligante macrocíclico: *RR* y *SS* (Fig. 1). El ácido 2,5-piridindicarboxílico funciona como el puente entre las dos unidades macrocíclicas, una de las cuales está coordinada con ambos átomos de oxígeno del grupo 5-carboxílico, formando el anillo quelato de 4 miembros, igual al que se encuentra en el acetato y en el benzoato; mientras que la otra está coordinada con el átomo de O del grupo 2-carboxílico y con el átomo de N piridínico, formando el anillo quelato de 5 miembros. De esta manera, las unidades  $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)]^{2+}$ , además de tener las configuraciones ópticas diferentes, son no-equivalentes en el sentido de estructura de la esfera de coordinación. Para la formación de una red supramolecular desarrollada, un factor favorable es la presencia de agua en el empaquetamiento cristalino (Fig. 4B), lo que hace el presente complejo más parecido a su análogo benzóico (Fig. 4A) que al complejo  $[\text{Ni}(\text{rac-Me}_6[14]\text{anoN}_4)\text{OAc}]\text{ClO}_4$  [14]. Los enlaces de hidrógeno para el 2,5-piridindicarboxilato están formados entre:

1. Los grupos macrocíclicos NH y los átomos O de ambos tipos de los grupos carboxílicos;
2. entre los grupos macrocíclicos NH y las moléculas de agua;
3. entre los grupos macrocíclicos NH y los aniones de perclorato;
4. entre las moléculas de agua y los átomos de O de los grupos carboxílicos bicoordinados; y
5. entre las moléculas de agua y los aniones de perclorato.

Basándose en los resultados obtenidos, se puede proponer que la combinación de los cationes tetraazamacrocíclicos de Ni(II), que son capaces de adquirir las conformaciones “dobladas” octaédricas con los ácidos aromáticos que se coordinan con ellos, puede ser usada en la ingeniería cristalina para la síntesis de materiales novedosos con redes supramoleculares desarrolladas. Debido al hecho que tales complejos se caracterizan por alto espín (por el contrario con los complejos planos cuadrados diamagnéticos), este tipo de los materiales cristalinos podrían además presentar propiedades magnéticas interesantes. Todos estos aspectos siguen siendo estudiados y desarrollados en nuestro laboratorio.

Para concluir, cabe enfatizar la importancia de la síntesis de nuevas estructuras cristalinas, utilizando los enlaces de hidrógeno como instrumento de la creación de los rasgos específicos, la importancia de los estudios de las interacciones diferentes que estabilizan las redes supramoleculares en ellas, así como de sus propiedades, para poder acercarse a las predicciones de las estructuras y propiedades de los materiales aún no conocidos: uno de muchos retos para el nuevo milenio.

## Agradecimientos

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT (Proyecto 25793E) por su apoyo financiero.

## Bibliografía

1. Lehn, J.-M.; Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Macnicol, D.D.; Vögtle, F. (Eds.). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vol. 1-11. Pergamon, Oxford, **1996**.
2. Gómez-Lara, J.; Basiuk, V.A.; Basiuk, E.V.; Hernández-Ortega, S. *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 469-473.
3. Basiuk, E.V.; Gómez-Lara, J.; Basiuk, V.A.; Toscano, R.A. *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 199-202.
4. Golovataya Dzhybeeva de Bassiouk, E. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México **2000**.
5. Desiraju, G.R. In: D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop (Eds.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry. Vol. 6. Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*; Pergamon; Oxford, **1996**, 1-22.
6. MacDonald, J.C.; Whitesides, G.M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2383-2420.
7. González Rolón, B. Tesis de Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, México **1997**.
8. Sánchez-Vergara, M.E.; Gómez-Lara, J.; Toscano, R.A.; Hernández-Ortega, S. *J. Chem. Cryst.* **1998**, *28*, 827-834.
9. Biradha, K.; Zaworotko, M.J. *Cryst. Eng.* **1998**, *1*, 67-78.
10. Kuduva, S.S.; Craig, D.C.; Nangia, A.; Desiraju, G.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1936-1944.
11. Basiuk, E.V.; Gómez-Lara, J.; Basiuk, V.A.; Toscano, R.A. *J. Chem. Cryst.* **1999**, *29*, 1157-1163.
12. Moras, D.; Metz, B.; Herceg, M.; Weiss, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 551-555.
13. Chekhlov, A.N.; Yurtanov, A.I.; Martynov, I.V. *Doklady-Physical Chemistry, Engl. Tr.* **1991**, *320*, 733-738.
14. Whimp, P.O.; Bailey, M.F.; Curtis, N.F. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1956-1963.
15. Basiuk, E.V.; Basiuk, V.A.; Gómez-Lara, J.; Toscano, R.A. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2000**, *38*, 45-56.