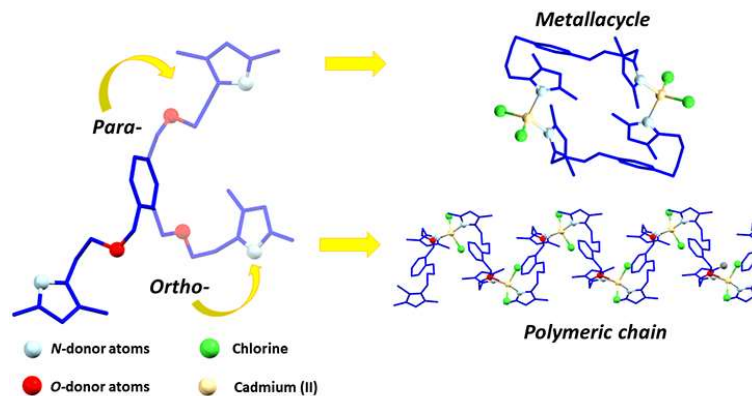


08/10/2020

Dímers i cadenes polimèriques: efectes de la posició dels grups funcionals en un lligand heterocíclic



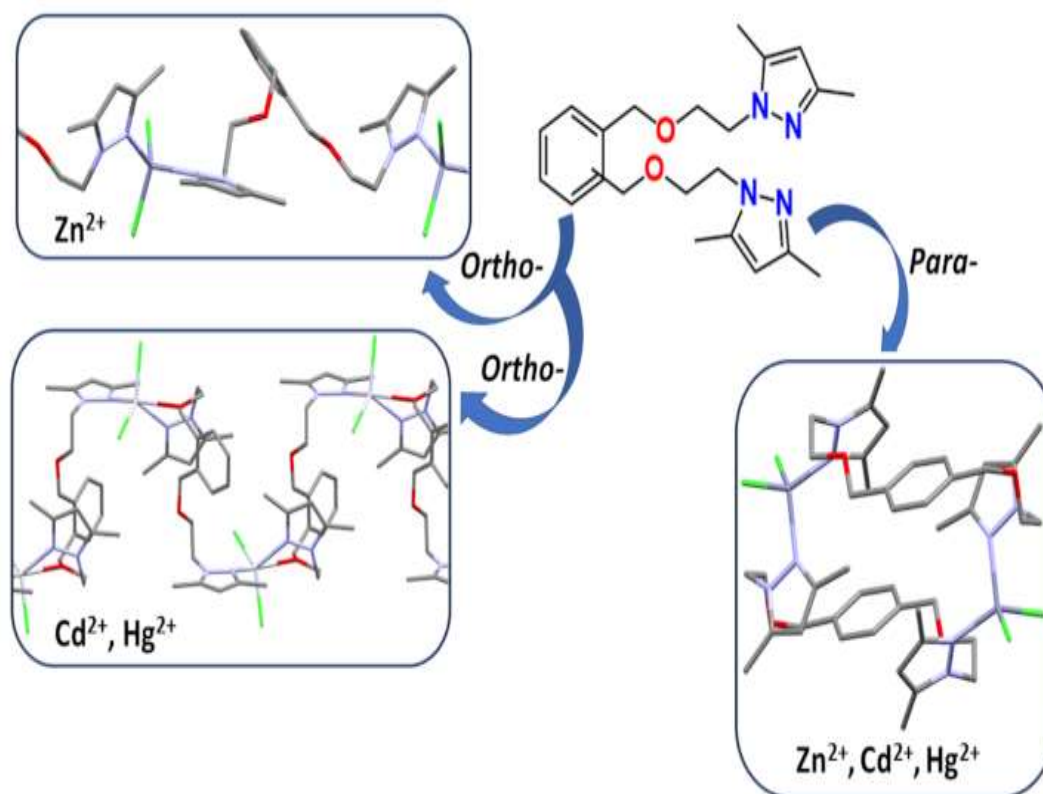
Sintetitzar materials més eficients i amb propietats diverses és una realitat gràcies a la possibilitat de manipular la geometria i estructura molecular dels compostos. En aquest article, el grup *Design of metalorganic materials* de la UAB presenta 6 compostos a partir dels cations metàl·lics Zn(II), el Cd(II) i el Hg(II) i de dos lligands flexibles. Aquests lligands, que també són híbrids, tenen els mateixos grups funcionals, però estan coordinats diferent en l'espai i tenen formes distintes a causa dels isòmers emprats *para*-i *orto*-.

Efecte de la substitució del *orto*- o *para*- en l'estructura dels compostos de coordinació Zn (II), Cd (II) i Hg (II).

L'enginyeria cristal·lina és una branca de la química dedicada al disseny de compostos de coordinació amb estructures i geometries controlables, i és un dels camps de recerca més actius actualment¹. Es basa en la combinació de cations metàl·lics, que actuen com a nodes de la xarxa, i ligands orgànics, que uneixen aquests nodes. La modificació d'aquests lligands permet incidir en el resultat final de la xarxa cristal·lina².

La cerca de materials més eficients i amb noves funcions ha generat un gran interès en els lligands flexibles (en contraposició als lligands rígids investigats anteriorment). En particular, els formats per heterocicles que contenen àtoms de nitrogen. A més a més, també són d'interès els lligands híbrids, és a dir, aquells que posseeixin a la seva estructura àtoms donadors diferents³.

En aquest treball es presenten dos lligands flexibles posseïdors de grups heterocíclics amb àtoms de nitrogen (pirazols) i àtoms d'oxigen els quals han donat lloc a un lligand *N,O*-híbrid. Els dos lligands sintetitzats presenten els mateixos grups funcionals a la seva estructura, però es diferencien en la seva posició relativa a l'espai. Així doncs, es tenen els isòmers *para*- i *orto*-, i s'estudia com afecten aquests canvis posicionals a l'estructura dels compostos obtinguts. Els cations metàl·lics seleccionats per aquest estudi han estat el Zn(II), el Cd(II) i el Hg(II).



Representació esquemàtica dels sis compostos de coordinació resultants.

En aquest treball s'han obtingut sis compostos, tres de cada lligand. Tots els compostos han estat caracteritzats completament mitjançant tècniques analítiques i espectroscòpiques i s'ha pogut resoldre la seva estructura cristal·lina per difracció de raigs X de monocristall.

L'estudi permet observar que el petit canvi en els lligands té un efecte enorme en l'estructura i les propietats dels compostos obtinguts. Els tres compostos obtinguts amb l'isòmer *para*- són dímers i formen un anell de trenta-quatre membres. Per contra, els tres compostos que contenen l'isòmer *orto*- són cadenes polimèriques infinites. A més, la coordinació de l'isòmer *orto*- presenta diferències entre els compostos de Zn(II) i els de Cd(II) i Hg(II). En el compost de Zn(II), el lligand només es coordina a través l'àtom de nitrogen, però en els compostos de Cd(II) i Hg(II) també ho fa amb el d'oxigen. Aquesta diferència fa que els compostos tinguin estructures moleculars diferents; el de Zn(II) forma una cadena en zig-zag i els de Cd(II) i Hg(II) formen cadenes en hèlix.

Finalment, també s'ha estudiat el comportament en solució d'aquests compostos mitjançant espectroscòpia RMN ¹H, RMN ¹³C, UV-Vis i estudis de fotoluminescència.

Josefina Pons Picart

Àrea de Química Inorgànica.

Departament de Química.

Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).

Josefina.Pons@uab.cat**Referències**

J. Soldevila-Sanmartín, M. Guerrero, D. Choquesillo-Lazarte, J.G. Planas, J. Pons. **Dimeric metallacycles and coordination polymers: Zn(II), Cd(II) and Hg(II) complexes of two positional isomers of a flexible N,O-bispyrazole derived ligand.** *Inorg. Chim. Acta* 506 (2020) 119549. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119549>

Referències complementàries

[1] L. Brammer. **Developments in inorganic crystal engineering.** *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 476–489. <https://doi.org/10.1039/b313412c>.

[2] W. Lu, Z. Wei, Z.Y. Gu, T.F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, H.C. Zhou. **Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design.** *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/c4cs00003j>.

[3] C. Sanchez, K.J. Shea, S. Kitagawa. **Recent progress in hybrid materials science.** *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 471. <https://doi.org/10.1039/c1cs90001c>.

[View low-bandwidth version](#)