



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
FACULTAD DE QUÍMICA

**POLÍMEROS DE COORDINACIÓN DE COBRE.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.**

(Química Inorgánica)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Mario Figueiras González

Oviedo, Junio, 2022

ÍNDICE

1. Abreviaturas y Acrónimos	1
2. Resumen	2
3. Introducción	3
3.1. ¿Qué es un Polímero de Coordinación?	3
3.1.1. Unidades Básicas de un Polímero de Coordinación	5
3.1.2. Clasificación	7
3.2. Métodos de síntesis	10
3.3. Aplicaciones de los Polímeros de Coordinación	13
3.3.1. Almacenamiento de gases	13
3.3.2. Catálisis	13
3.3.3. Otras aplicaciones	13
4. Objetivos	14
5. Parte Experimental	14
5.1. Condiciones generales y reactivos empleados	14
5.2. Técnicas de caracterización empleadas	14
5.3. Preparación y caracterización de los compuestos	15
6. Resultados y discusión	18
6.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1)	18
6.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)	21
6.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (3)	22
6.4. Descomposición térmica de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ en $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$	24
6.5. Descomposición térmica de $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ en $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$	26
7. Conclusiones	26
8. Bibliografía	27

1. ACRÓNIMOS

ATG	Análisis Termogravimétrico
CHN	Análisis Elemental Carbono-Hidrógeno-Nitrógeno
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial
IC	Índice de Coordinación
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de la Química Pura y Aplicada
PC	Polímero de Coordinación
PydcH	Ácido piridina dicarboxílico
PymSH	2-mercaptopirimidina
Pyz	Pirazina
MOF	Red metal-orgánica

2. RESUMEN

Un polímero de coordinación es un compuesto formado por una unidad estructural básica que se repite en 1, 2 o 3D. La presencia de unidades de coordinación les diferencia de los polímeros convencionales, mientras que un polímero es la repetición de unidades simples denominadas monómeros unidos mediante diferentes tipos de enlace como covalentes o enlaces de hidrógeno, el polímero de coordinación se basa en la repetición de entidades de coordinación (*tectons*) unidas mediante enlaces coordinativos (*synthons*). Las características de cada polímero dependen de diferentes factores como el metal central, las geometrías, los procesos fluxionales o el tamaño que poseen. Este campo de la química inorgánica ha derivado en multitud de aplicaciones como catálisis, adsorción o separación de compuestos. En el presente trabajo se estudia la síntesis de tres polímeros de coordinación diferentes: $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ y $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$, obtenidos al variar la proporción molar de la pirazina con respecto al nitrato de cobre hemi-pentahidratado. Los compuestos obtenidos se caracterizarán mediante espectroscopía de IR, análisis termogravimétrico (ATG), análisis elemental (CHN) y calorimetría de barrido diferencial (DSC). Se ha podido demostrar que se pueden sintetizar tres polímeros de coordinación totalmente diferentes con la única diferencia experimental de la proporción de uno de los ligandos utilizados, así como la inestabilidad al aire de compuestos de cobre, susceptibles a sufrir descomposiciones.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. ¿Qué es un Polímero de Coordinación?

Los Polímeros de Coordinación (PCs) y su investigación constituyen una parte fundamental en desarrollo de la Química Inorgánica, que ha atraído la atención tanto en el ámbito académico como en el industrial. Un Polímero de Coordinación se define, de acuerdo con la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), como aquel compuesto formado por la repetición en 1, 2 o 3 direcciones del espacio de una unidad estructural basada en enlaces coordinativos. El término unidad de coordinación (más tarde se verá que se denominan ``tectons``) es un elemento central, que puede ser eléctricamente neutro (sin carga, como por ejemplo el Cobre, Cu^0) o un ion que puede ser un catión (con carga positiva, como por ejemplo el Al^{3+}) o un anión (con carga negativa) enlazado a un átomo o grupo de átomos denominados ligandos.¹

El término Polímero de Coordinación fue definido por primera vez en 1964 por J.C Bailar. En el transcurso de sus estudios, estableció las primeras reglas para la construcción de este tipo de compuestos, así como introdujo una serie de nuevas especies que se construían a partir de iones metálicos y ligandos orgánicos. Este trabajo le llevó a ser considerado como uno de los padres de la Química de Coordinación.² Estos últimos, se denominan MOF's (Metal-Organic Frameworks). Conocidas como redes metal orgánicas, son aquellos polímeros de coordinación que poseen una estructura cristalina 3D.

Los PCs se pueden clasificar en Geles, MOFs, o polímeros de coordinación en una o dos dimensiones (ver Figura 1).

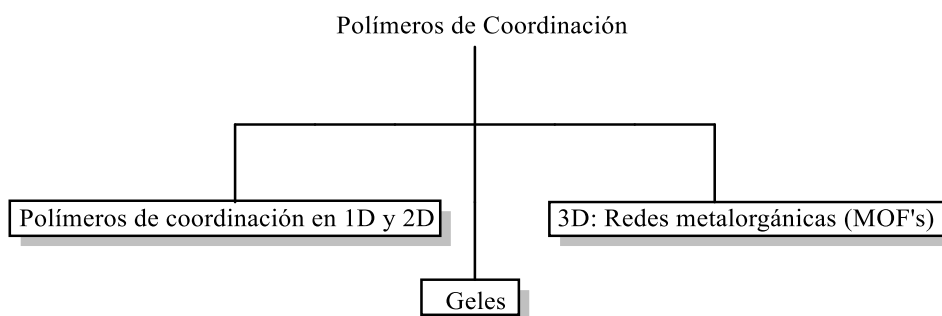


Figura 1 Clasificación de los PCs. Adaptado de la Ref (3)

Su clasificación atiende principalmente a la dimensión en la que las diferentes unidades de coordinación se repiten. De acuerdo con esto, se clasifican en 1D (estructura en cadenas), en 2D (estructura en capas) o en 3D (estos últimos son los MOF's).³ También existe un cuarto grupo, los llamados geles. Estos presentan dos fases coexistentes, una líquida y una red

sólida. Suscitan interés debido a un amplio rango de aplicaciones en campos como la cosmética, la medicina o la alimentación. Los geles se pueden clasificar en hidrogeles (el agua es el disolvente inmovilizado en la red sólida) y en organogeles (el disolvente es un compuesto orgánico, también inmovilizado en la red sólida). Se forman a partir de agentes gelificantes, con bajo peso molecular, que se auto-ensamblan (el sistema se va creando a partir de sí mismo, sin acciones externas) a través de diferentes interacciones no covalentes, como enlaces de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Estos agentes se enlazan a los centros metálicos formando este tipo de polímero de coordinación.⁴

Profundizando en el estudio de los MOF's, son unidades metálicas enlazadas entre sí mediante ligandos orgánicos, formando redes 3D infinitas.³ Estos enlaces son fuertes, lo que les aporta estabilidad, estructura definida y naturaleza cristalina. Entre sus propiedades se destacan:

- Versatilidad estructural: la elevada variedad tanto de metales como de ligandos orgánicos confiere a los MOF's la posibilidad de presentar multitud de estructuras y modos de coordinación diferentes. Los motivos principales de esta característica son: la naturaleza del átomo metálico (prácticamente existen MOF's con todos los metales de la Tabla Periódica) y la naturaleza del ligando, pudiendo coordinarse con ligandos de varios tipos en función de los grupos funcionales que posea, su tamaño y coordinación.⁵
- Superficie: los MOF's son redes porosas con estructuras abiertas, característica estructural que permite utilizarlos como adsorbentes.⁵
- Tamaño de poro: tienen la capacidad de presentar varios tamaños de poro diferente, lo que permite aumentar la capacidad de adsorción si los poros son grandes, o aumentar la interacción molecular si son pequeños. Esta característica también le aporta ventajas en otras aplicaciones como la catálisis.⁵
- Interpenetración: este fenómeno consiste en el proceso donde dos o más estructuras cristalinas se amalgaman debido a un inter-crecimiento de las redes que las conforman, sin que se produzca un enlace entre ellas ni provoque ningún cambio estructural. Es una propiedad exclusiva en MOF's con menor densidad de red, debido a que presentan más huecos. Esta característica, les aporta una mayor estabilidad.⁵
- Flexibilidad: la mayoría son compuestos flexibles, lo que le permite presentar cambios en su estructura reversibles.⁵

3.1.1. Unidades Básicas de los Polímeros de Coordinación

Un Polímero de Coordinación está compuesto por dos unidades:

- **Tectons:** se trata de un ion (catión o anión) o una molécula neutra central + ligando (lo que anteriormente se ha definido como Unidad de Coordinación).⁶
- **Synthons:** se trata del enlace o conjunto de enlaces que mantienen unidos a los *tectons* a lo largo de una dirección.⁶

En la Figura 2 se puede ver un ejemplo de estas unidades. La unidad *tecton* está compuesta por la plata que actúa como metal central y la piridina, que actúa como ligando. La repetición de esta unidad a lo largo de una determinada dirección se debe al enlace entre el nitrógeno de la piridina y la plata, conformando el otro elemento, *synthon*.

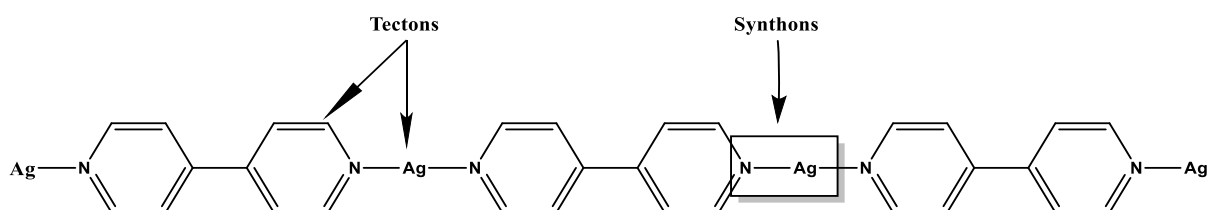


Figura 2 Representación de las unidades básicas de un PC. Imagen adaptada de la Ref (6)

Dentro de un *tecton* podemos encontrar dos partes bien diferenciadas:

- **LIGANDO:** puede ser tanto orgánico como inorgánico. Se clasifican en función de varios parámetros:⁷
 - En base a la denticidad (número de átomos en un ligando que se enlazan al metal central). Existen:
 - Monodentados: presentan un único átomo de enlace en el ligando que se une al núcleo de coordinación.
 - Polidentados: presentan más de un átomo de enlace al núcleo de coordinación, pudiendo producirse dos o más uniones simultáneas. Pueden ser bidentados, tridentados, tetradentados etc.⁸
 - En base a la hapticidad (número de átomos contiguos del ligando que se enlazan al metal). Se denota por la letra η , junto a un superíndice para indicar el número de átomos del ligando unidos.
 - En base al tipo de enlace
 - Ligandos σ y π dadores. Son electronegativos, con gran densidad electrónica y estabilizan metales en altos estados de oxidación. Estos son, por ejemplo, los halogenuros X^- (F^- , Cl^- , Br^- , I^-).

- Ligandos σ dadores. Donan electrones únicamente a través de la componente σ . Son, por ejemplo, el agua H_2O o el amoníaco NH_3 .
- Ligandos σ dadores y π aceptores. Donan electrones a través de la componente σ , pero con la posibilidad de aceptar electrones en la componente π . Por ejemplo, el nitrógeno N_2 o las fosfinas PR_3 .

El grado en el que los ligandos pueden sufrir procesos fluxionales, o su mayor o menor rigidez debida a los grados de libertad rotacional pueden determinar el tipo de estructura, existiendo tipos con mayor predisposición a adaptarse a geometrías más variadas que otros.

- **ÁTOMO METÁLICO CENTRAL:** Su tamaño, dureza o la estabilización aportada por el ligando o grupo de ligandos a los que esté enlazado definen tanto la geometría como la coordinación del PC. Los más utilizados son:
 - Metales de los grupos I y II: Este grupo presenta tanto variedad de estructuras como de índices de coordinación. La principal ventaja es su solubilidad en medio acuoso.^{9,10}
 - Metales de los elementos de transición: entre los que cabe destacar su versatilidad, característica destacable en los d^{10} , como Au^+ o el Cu^+ . Estos metales presentan esferas de coordinación variables pero controlables según las condiciones de reacción o el ligando empleado, lo que permite sintetizar PCs con diferentes índices de coordinación y formas geométricas.^{9,10}
 - Lantánidos: su principal característica es la tendencia que presentan a construir polímeros con índices de coordinación superiores a 8, flexibles y con estructuras difíciles de predecir en el proceso de síntesis. La coordinación entre el metal y el ligando es fuerte y, siendo común la presencia de vacantes, les hace útiles en aplicaciones como la catálisis o procesos de adsorción.^{9,10}

Como se ha descrito, la posición del metal que va a actuar como átomo central en la formación del PC en la Tabla Periódica, puede determinar características estructurales del polímero final. Así, por ejemplo, en el caso de los metales de la primera serie de transición, suelen estar en estados de oxidación +2 y +3, que tienen una preferencia a coordinación Tetraédrica (IC=4) u octaédrica (IC=6). Otro ejemplo de la importancia del átomo metálico en la estructura del PC es la formación de clústeres, que afectan a la geometría.⁹

La estabilidad cinética de los polímeros es un factor importante para tener en cuenta a la hora de seleccionar tanto un átomo metálico como los ligandos. La mayor parte de los metales cuyos estados de oxidación sean +2 o +3 presentan facilidad para el intercambio de ligandos

respecto a metales con estados de oxidación superiores, y esto se debe a los efectos de estabilización de los ligandos.¹⁰

Otro factor influyente es el disolvente. Las moléculas de disolvente entran a formar parte de la estructura cristalina de los PCs. Este proceso puede provocar que las vacantes de la estructura sean ocupadas por este disolvente, jugando un papel importante en procesos de construcción de polímeros porosos, pudiendo afectar a sus propiedades finales y su estabilidad.¹⁰

Una vez descritas las características generales del átomo central y los ligandos, nos centraremos en el enlace. Un enlace de coordinación consiste en la unión entre un ligando, que actúa como una base de Lewis cediendo electrones, y un átomo metálico que actúa como ácido de Lewis y los acepta. En los PCs hay otros enlaces más allá del propio de coordinación (el cual es el principal). Suelen ser más débiles y se denominan enlaces secundarios. Además, condicionan la geometría final. Así, se pueden encontrar:

- Enlaces de Hidrógeno: son enlaces de mayor fortaleza que un enlace de tipo Van der Waals.
- Interacciones π - π : en el proceso de formación del complejo, destacan este tipo de enlaces. Consisten en la suma de multitud de interacciones de tipo Van der Waals y procesos de atracción y repulsión electrónica que involucran orbitales π de sistemas aromáticos.
- Interacciones Metal-Metal: principalmente se originan en complejos con dos o más núcleos compuestos por metales de tipo d^{10} .
- Interacciones Metal-Compuesto aromático: se forman en el momento en el que un metal es capaz de aceptar en su estructura electrones en sus orbitales π provenientes de compuestos orgánicos insaturados (con enlaces C-C dobles o triples).

3.1.2. Clasificación

Como se ha explicado anteriormente, a la hora de clasificar polímeros, se atiende a su dimensionalidad. De acuerdo con este criterio, se distinguen:¹⁰

- **Polímeros de Coordinación en 1D:** se pueden subdividir en:
 - **Estructura en cadena lineal:** es la más simple, pero puede presentar cambios en el empaquetado que deriven en otro tipo de estructuras.

- **Estructura en cadena de tipo zigzag:** suele formarse como consecuencia de las diferentes geometrías que adoptan los polímeros debido a los efectos de los ligandos.
- **Estructura en doble cadena:** tras estudios, se ha determinado esta estructura a partir de un complejo de cobre, piridina y ácido dicarboxílico ($\{[\text{Cu}(2,3\text{-pydcH})_2]\}_n$ (2,3-pydcH=Ácido 2,3-piridinadicarboxílico).¹⁰. La estructura observada consiste en la repetición de dos moléculas de ligando que actúan como puente entre dos átomos de cobre con una esfera de coordinación octaédrica distorsionada. Las posiciones apicales quedan ocupadas por átomos de oxígeno del ácido dicarboxílico anteriormente mencionado, no protonados, y las ecuatoriales con átomos de nitrógeno y de oxígeno de los ácidos desprotonados.
- **Estructura de tipo “escalera”:** un ejemplo es un complejo con cadmio heptacoordinado. Este metal se coordina con tres ligandos diferentes formando una estructura en T. Las otras posiciones de coordinación están bloqueadas por los contraaniones, evitando que la estructura se extienda.¹⁰
- **Estructura de tipo hélice:** es la estructura menos común en todo el conjunto de las 1D. En ellas, el metal presenta un entorno tetraédrico distorsionado. La forma en la que se enlazan los ligandos aporta a la cadena la capacidad de girar de forma helicoidal.

En la Figura 3 se puede ver gráficamente los diferentes polímeros 1D.

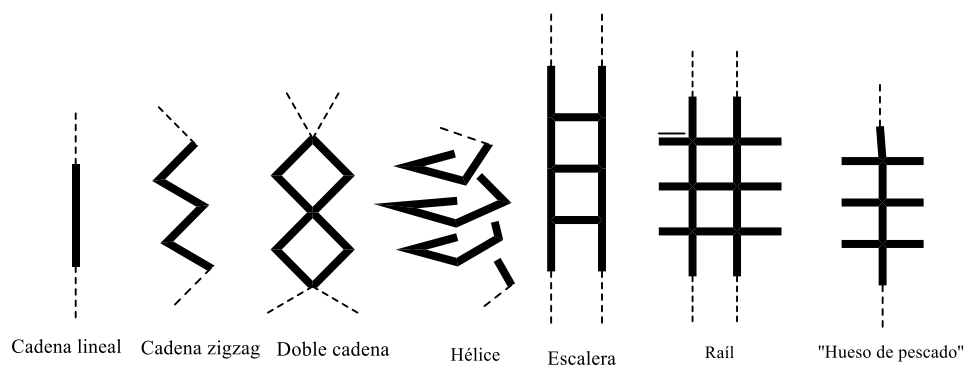


Figura 3 Polímeros de Coordinación en 1D. Imagen adaptada de la Ref (10)

- **Polímeros de Coordinación en 2D:** se pueden subdividir en¹⁰:
 - **Redes cuadradas:** es la forma más sencilla. Presentan proporción Metal-Ligando de 1:2. El centro metálico se enlaza a cuatro ligandos diferentes (de ahí su estructura cuadrada) y se repite a lo largo de 2 dimensiones. Presenta

variedades con otras geometrías como las redes rectangulares o las redes rómbicas.

- **Forma de T:** surgen en situaciones en las que el ion metálico se coordina a tres ligandos. Esta estructura se repite en capas, generando lo que se conoce como red de tipo panal de abejas.

En la Figura 4 se presentan gráficamente las principales estructuras de 2D.

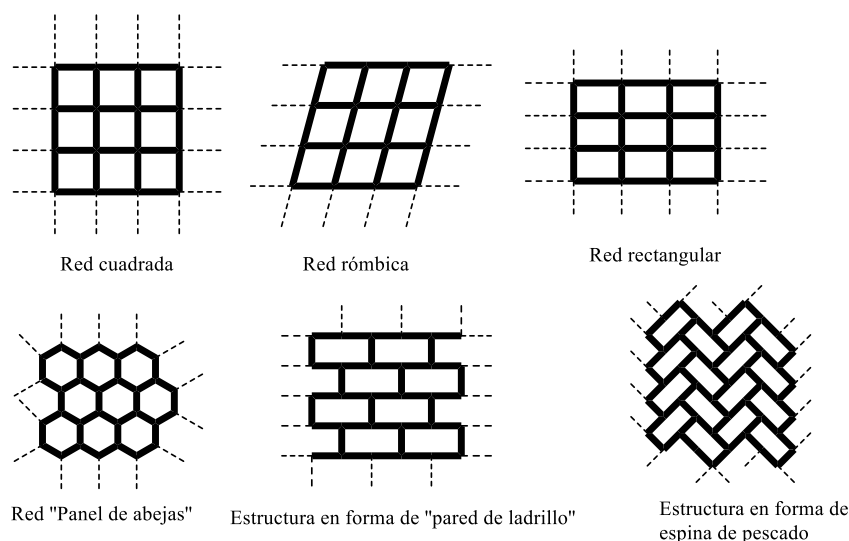


Figura 4 Polímeros de Coordinación en 2D. Imagen adaptada de la Ref (10).

- **Polímeros de Coordinación en 3D:** dentro de este grupo se pueden encontrar¹⁰:
 - **Red en forma de diamante:** es una de las estructuras más típicas de este grupo. Cada centro metálico se coordina a cuatro ligandos que actúan como puentes, formando una estructura tetraédrica que se extiende a lo largo de las tres dimensiones. Se conoce por este nombre debido a la semejanza con la estructura del Carbono Diamante
 - **Red octaédrica:** consiste en la formación de un octaedro y su extensión a lo largo de las tres dimensiones. El principal inconveniente que presentan es la aparición de impedimentos estéricos en la estructura, lo que conlleva a que, en muchas ocasiones, no se produzca una coordinación completa y ciertas posiciones se vean ocupadas por moléculas de disolvente, reduciendo su capacidad coordinativa y su dimensionalidad.
 - **Estructuras tridimensionales "tipo":** existen polímeros de coordinación que presentan estructuras particulares que sirven como referencia para asignar a otros compuestos. Esto es semejante al cloruro de sodio, cuya estructura tipo NaCl engloba a varias redes cristalinas con la misma

disposición de los átomos, mismo índice de coordinación y mismo tipo de celda.

En la Figura 5 se muestra gráficamente las diferentes estructuras 3D de los PCs.

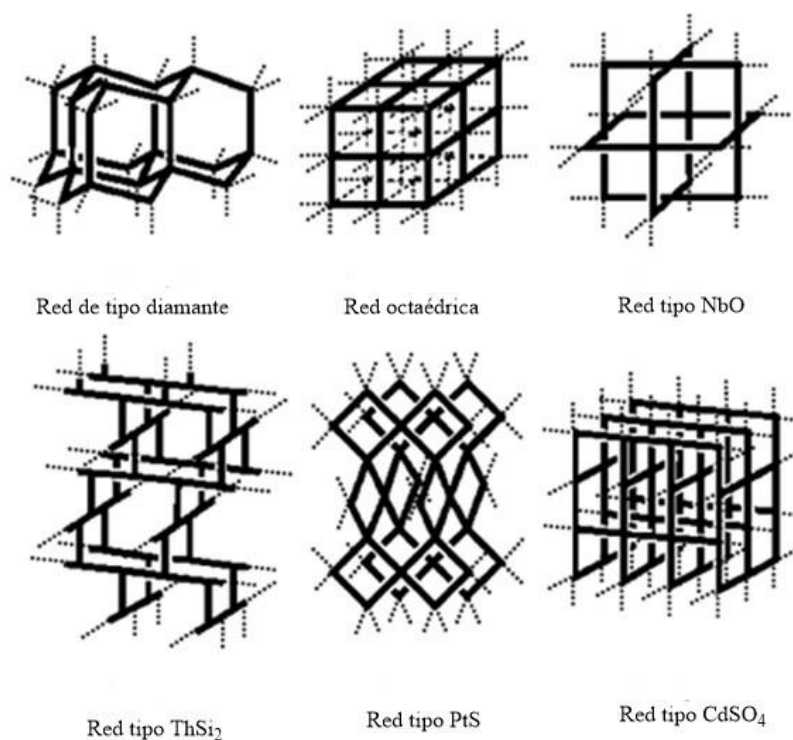


Figura 5 Polímeros de Coordinación en 3D. Imagen adaptada de la Ref (10)

3.2. Métodos de síntesis

El proceso de síntesis de un PC es clave para determinar, a posteriori, sus principales características, así como su estructura general, importante a la hora de comprender su comportamiento y sus posibles aplicaciones. En una visión resumida, se describen los principales métodos en la Figura 6.

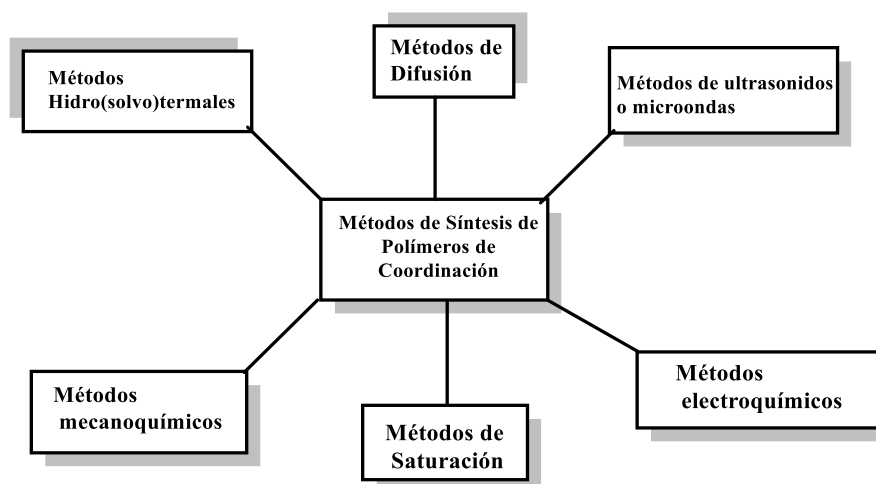
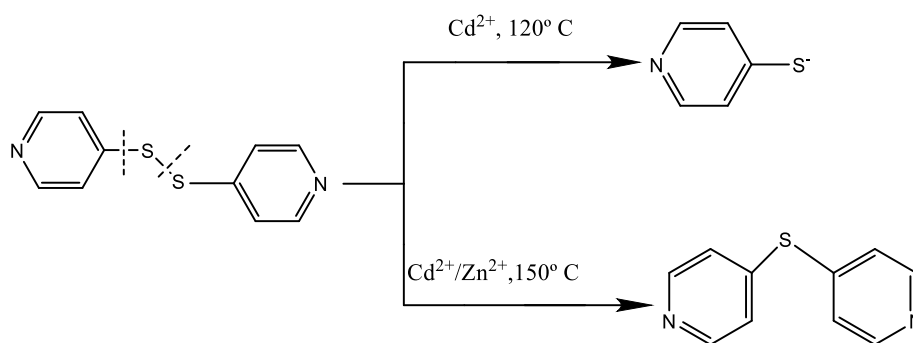


Figura 6 Clasificación de los diferentes métodos de síntesis de los Polímeros de Coordinación.

De entre todos ellos, destacaremos los siguientes:

- **Métodos hidro(solvo) termales:** un proceso solvotermal se puede definir como un método de síntesis polimérica que consiste en llevar a cabo una reacción química de los precursores, en unas condiciones determinadas de temperatura por encima del punto de ebullición del disolvente. Pueden ser hidrotermales, si el disolvente utilizado es agua. En este tipo, la temperatura de trabajo (superior a 100° C) produce una reducción de la viscosidad del medio, siendo cercana a la del agua. Por lo tanto, se establecen condiciones que favorecen la difusión tanto de las sales de los metales como de los ligandos, lo que favorece la cristalización de los PCs.¹¹

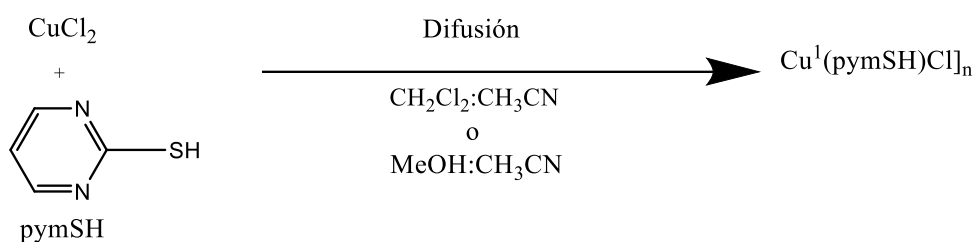
Un ejemplo de este tipo de métodos es el descrito por Gallego González y colaboradores que se muestra en el Esquema 1. Se trata de la formación, mediante síntesis solvotermal, de ligandos 4-piridintiol y 4,4'-dipiridinsulfuro para formar polímeros de coordinación.¹²



Esquema 1 Reacción de formación de ligandos organoazufrados mediante síntesis solvotermal. Extraída de la Ref (12).

- **Métodos de difusión:** se emplea en aquellos procesos que buscan obtener monocristales para analizar mediante difracción de rayos X. El principio de funcionamiento de este método consiste en llevar a cabo el contacto entre disoluciones que contengan las diferentes especies reactivas, de forma que la reacción se produzca por difusión lenta. En el medio de reacción se forman PCs en forma de capas alternas, de modo que una contiene el producto polimérico disuelto en el solvente y la otra capa contiene únicamente precipitado. El precipitado comienza a difundir y separarse. Justo en la interfase generada por la difusión de la capa de precipitado, comienza el crecimiento cristalino.¹⁰

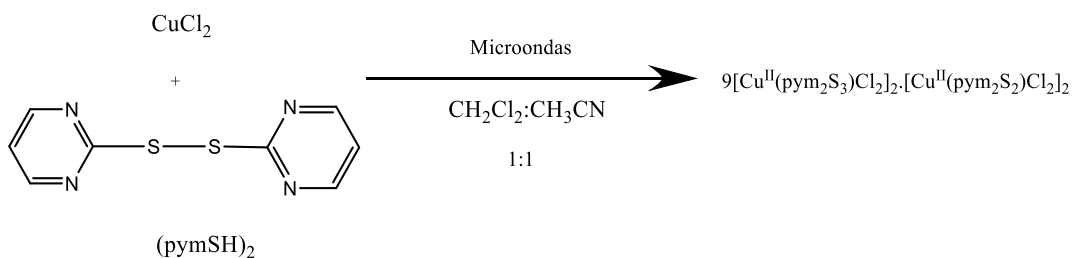
Un ejemplo de este tipo de métodos es el descrito en el Esquema 2.



Esquema 2 Reacción entre CuCl₂ y pymSH mediante el método de difusión. Extraída de la Ref (12).

- Métodos basados en el empleo de ultrasonidos o microondas:** son métodos menos frecuentes. Su fundamento consiste en obtener una mejora en la solubilidad de los reactivos con el objetivo de mejorar el proceso de cristalización. Un tipo destacado son los sonoquímicos, donde la aplicación de energía mediante ultrasonidos permite la formación de un núcleo cristalino en el seno de la disolución y su correspondiente crecimiento a una mayor velocidad que en el caso de no aplicar dicha energía.¹⁰

Un ejemplo de este tipo de métodos es el descrito en el Esquema 3. Se puede apreciar que la reacción con el ligando (pymSH)₂.



Esquema 3 Reacción entre CuCl₂ y pymSH₂ mediante el método de microondas. Extraído de la Ref (12).

3.3. Aplicaciones de los Polímeros de Coordinación

Los polímeros de coordinación son compuestos con multitud de aplicaciones, entre las que se puede destacar su empleo como catalizadores, materiales conductores, materiales para el almacenamiento de gases, compuestos luminiscentes o materiales magnéticos. Una de las claves de esta variedad de aplicaciones reside en la presencia de estructuras porosas, lo que les permite adsorber moléculas y retenerlas en su red cristalina.¹⁰

3.3.1. Almacenamiento de gases

La capacidad adsorbente de los polímeros de coordinación permite un elevado grado de interacción entre la superficie porosa y el gas a retener, proporcionando unos valores de entalpía de adsorción adecuados. Se pueden almacenar gran diversidad de gases como por

ejemplo el H₂, CH₄, CO₂, u O₂. Como cada gas presenta una forma, tamaño y naturaleza química diferente, el tamaño del poro y su forma, así como el carácter del sólido a utilizar va a ser muy diferente en función del gas.¹³

3.3.2. Catálisis

La presencia de centros metálicos de los elementos de transición en la estructura de los PCs es la clave de su aplicación como catalizadores. Esto se debe a la facilidad que presentan dichos metales a la hora de ceder y aceptar electrones en su estructura.¹⁰

Cabe destacar el uso de los MOF's en procesos de química verde como catalizadores sostenibles de reacciones como hidrogenación, oxidación, reacciones de formación de enlaces C-C, eliminación de CO₂ o procesos de transformación de biomasa.³

3.3.3. Otras aplicaciones

Los PCs pueden ser la base estructural para formar pequeñas y delgadas películas que actúen como sustituyentes del silicio en dispositivos tecnológicos como los teléfonos móviles.

También, son utilizados para crear células fotovoltaicas (para transformar energía lumínica en eléctrica), transistores (para transformar una señal obtenida en una respuesta) o como fuentes de luz.

También se presentan como materiales prometedores para su empleo en dispositivos electrocrómicos, esto es, un material que puede cambiar sus propiedades ópticas de forma reversible y constante en respuesta a estímulos eléctricos externos, lo que permite su utilización en ventanas o espejos inteligentes, o incluso, en camuflaje infrarrojo.¹⁴

4. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo Fin de Grado es el estudio de la síntesis de tres polímeros de coordinación diferentes, con estructuras mono- y bidimensionales. Para ello se llevará a cabo la reacción de una sal de cobre, el nitrato de cobre hemi-pentahidratado con la pirazina en diferentes proporciones molares. De esta forma se sintetizarán los polímeros de coordinación [Cu(pyz)(NO₃)₂] (**1**), [Cu(pyz)₂(NO₃)₂] (**2**) y [Cu(pyz)₃(NO₃)₂] (**3**) y se caracterizarán mediante FT-IR, CHN, ATG y DSC para constatar la correcta formación de los compuestos objetivo.

Además, se llevará a cabo un estudio de la descomposición térmica de los polímeros con una mayor proporción molar de pirazina, $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**), para obtener el de proporción 1:1, $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**).

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Condiciones generales y reactivos empleados

Las reacciones descritas en el presente Trabajo de Fin de Grado se han llevado tanto al aire como en condiciones de atmósfera de nitrógeno, utilizando línea de vacío y técnicas de Schlenk convencionales.

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin ningún tipo de purificación previa.

5.2 Técnicas de caracterización empleadas

Los compuestos que se describen en el presente Trabajo de Fin de Grado han sido caracterizados, en estado sólido, empleando las siguientes técnicas:

Espectroscopía de infrarrojo IR: Los espectros han sido registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Paragon 1000. Se han efectuado en estado sólido mediante dispersión en Nujol, recogiendo una zona del espectro comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} . La intensidad de las bandas de absorción viene indicada entre paréntesis por: *md*= muy débil, *d*= débil, *m*= media, *f*= fuerte, *mf*= muy fuerte. El error en la determinación de las posiciones de las absorciones es del orden de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

Análisis termogravimétrico (ATG): Los análisis térmicos se llevaron a cabo con una termobalanza TGA-SDTA 851e (Mettler) en el rango de temperatura comprendido entre los 25 y 800 °C, empleando atmósfera de nitrógeno y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. La toma de muestras fue de aproximadamente 20-30 mg.

Análisis elemental CHN: Los análisis elementales de composición Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno se llevaron a cabo con un analizador Elemental C, N, H, S Elemental Vario EL.

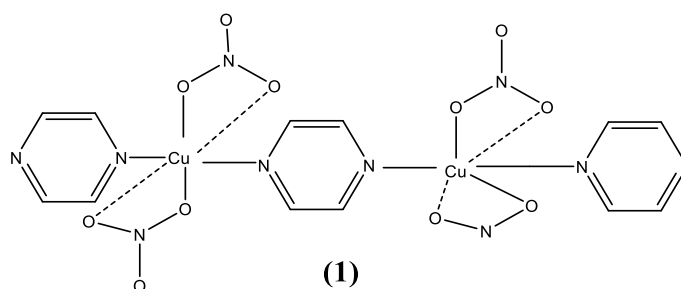
Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC): Los análisis por calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo con un calorímetro Mettler-Toledo DSC 822e en el

rango de temperatura comprendido entre los 25 °C hasta 600 °C, con velocidades de barrido de 10 °C/min en atmósfera de N₂.

5.3 Preparación y caracterización de los compuestos

5.3.1 Síntesis de [Cu(py_z)(NO₃)₂] (1).

En dos vasos de precipitados de 250 mL se disolvieron 0,99 g de nitrato de cobre en 10 mL de etanol y 0,34 g de pirazina en 5 mL de etanol. Bajo agitación, se mezclaron ambas disoluciones y se mantuvo durante 10 min. Transcurrido ese tiempo se enfrió en un baño de hielo. El precipitado obtenido se filtró a vacío utilizando una trompa de agua. El sólido obtenido se dejó secando 24h a temperatura ambiente sobre un vidrio de reloj. Posteriormente se secó a presión reducida en la línea de vacío obteniéndose un sólido de color violeta que se correspondía al compuesto (1) con un rendimiento del 81,6%.



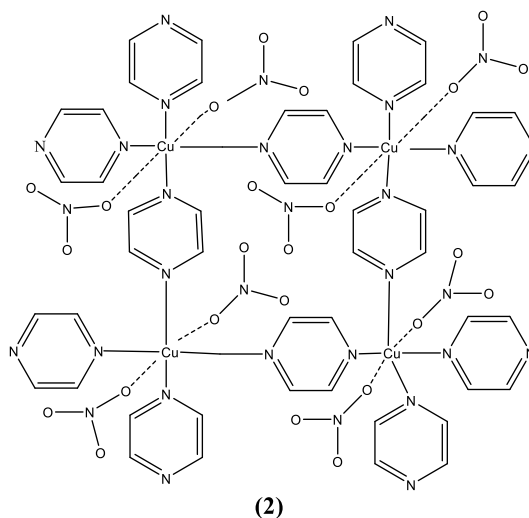
IR (nujol, cm⁻¹): ν (Nujol) 2918,68 (f), ν (Nujol) 2843,95 (f), 1719,45 (d), ν (Nujol + NO₃⁻) 1484,93 (f), 1460,82 (m), 1425,75 (m), 1373,15 (m), ν (Nujol + NO₃⁻) 1287,67 (f), 1164,93 (m), 1123,38 (m), 1013,69 (m), 823,01 (m), ν (Pirazina) 492,05 (f).

Análisis elementales (C, H, N). Calculados para la fórmula molecular Cu₄H₄N₄O₆ (267.546 g/mol). Teórico: 17,94 % C, 1,49 % H, 20,93 % N. Experimental: 18,42 % C, 1,16 % H, 21,13 % N.

5.3.2 Síntesis de [Cu(py_z)₂(NO₃)₂] (2)

En dos vasos de precipitados de 250 mL se disolvieron 0,99 g de nitrato de cobre en 10 mL de etanol y 2,06 g de pirazina en 5 mL de etanol. Bajo agitación se mezclaron ambas disoluciones. Se mezclaron ambas tras un proceso previo de desoxigenación en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Inmediatamente apareció una disolución de color azul que se mantuvo bajo agitación durante 10 min. Se dejó reposar y se eliminó el sobrenadante. Se realizaron lavados con etanol frío y se eliminó el máximo sobrenadante posible.

Posteriormente se secó a presión reducida en la línea de vacío. Una vez seco, el sólido de color azul (**2**) obtenido se pesó y se devolvió a la atmósfera de nitrógeno, obteniéndose un rendimiento del 83.1 %.

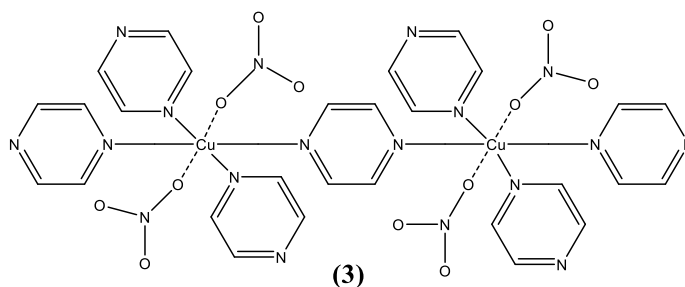


IR (nujol, cm⁻¹): ν (Nujol) 2949,45 (f), ν (Nujol) 2852,74 (f), ν (Nujol + NO₃⁻) 1458,63 (f), 1375,34 (m), ν (Nujol + NO₃⁻) 1295,05 (m), 1121,09 (m), 809,36 (m), ν (Pirazina) 485,47 (m) y 474,52 (f).

Análisis elemental (C, H, N). Calculados para la fórmula molecular CuC₈H₈N₆O₆ (347,546 g/mol). Teórico: 27,6 2% C, 2,30 % H, 24,17 % N. Experimental: 28,51 % C, 2,14 % H, 24,64 % N.

5.3.3 Síntesis de [Cu(pyz)₃(NO₃)₂]. (3)

En dos vasos de precipitados de 250 mL se disolvieron 1,01 g de nitrato de cobre en 10 mL de etanol y 4,13 g de pirazina en 10 mL de etanol. Bajo agitación se mezclaron ambas disoluciones y se dejó agitando durante 10 min. Ambas disoluciones se desoxigenaron y se mezclaron en un matraz Schlenk bajo atmósfera de nitrógeno. Inmediatamente se formó una disolución de color azul que se mantuvo bajo agitación durante 10 min. El líquido se dejó reposar y se decantó. Se realizaron tres lavados con etanol frío y se decantó el sobrenadante residual. El producto se secó a presión reducida en la línea de vacío. El sólido azul obtenido (**3**) se pesó, obteniéndose un rendimiento del 51,3 %.



IR (Nujol, cm^{-1}): ν (Nujol) 2918,68 (f), ν (Nujol) 2848,35 (f), 1460,82 (m), ν (Nujol + NO_3^-) 1375,34 (m), ν (Nujol + NO_3^-) 1300,82 (f), 1121,09 (m), 1035,61 (m), 809,86 (m), ν (Pirazina) 492,05 (f), ν (Pirazina) 461,36 (f).

Análisis elemental (C, H, N). Calculados para fórmula molecular $\text{CuC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_8\text{O}_6$ (427,546 g/mol). Teórico: 33,68 % C, 2,80 % H, 26,19 % N. Experimental: 33,66 % C, 2,65 % H, 25,77 % N.

5.3.4 Descomposición térmica del complejo $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) para producir el complejo $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1).

En un vidrio de reloj se depositaron 0,5 g del compuesto **2** y se introdujo en una estufa a 110 °C durante 24h.

IR (Nujol, cm^{-1}): ν (Nujol) 2923,07 (f), ν (Nujol) 2848,35 (f), 1758,90 (d), ν (Nujol + NO_3^-) 1463,01 (f), 1427,74 (m), 1375,34 (m), ν (Nujol + NO_3^-) 1272,32 (f), 1164,93 (m), 1013,69 (m), 830,58 (m), ν (Pirazina) 492,05 (f).

Análisis elemental (C, H, N). Para el compuesto esperado, **1**, de fórmula molecular $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ (267,546 g/mol). Teórico: 17,94 % C, 1,49 % H, 20,93 % N. Experimental: 18,41 % C, 1,11 % H, 21,26 % N.

5.3.5 Descomposición térmica del complejo $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (3) para producir el complejo $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1)

Se realizó exactamente el mismo proceso que el descrito en el apartado 5.3.4 pero utilizando el producto **3**.

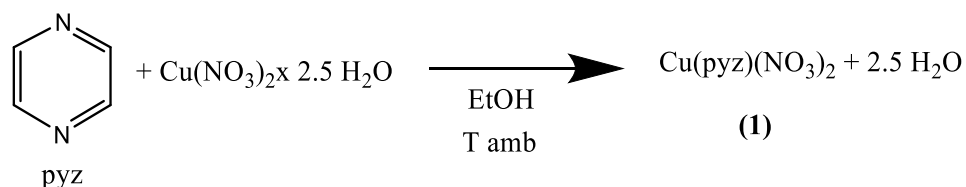
IR (Nujol, cm^{-1}) ν (Nujol) 2923,07 (f), ν (Nujol) 2848,35 (f), 1717,26 (d), 1489,31 (m), ν (Nujol + NO_3^-) 1463,01 (m), 1427,95 (m), 1375,34 (m), ν (Nujol + NO_3^-) 1276,71 (f), 1164,93 (m), 1123,28 (m), 820,82 (d), ν (Pirazina) 492,05 (f).

Análisis elemental (C, H, N). Para el compuesto esperado, **1**, de fórmula molecular $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ (267,546 g/mol). Teórico: 17,94 % C, 1,49 % H, 20,93 % N. Experimental: 18,37 % C, 1,14 % H, 21,3 % N.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1).

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1) se sintetizó siguiendo la reacción descrita en el Esquema 4.



Esquema 4 Reacción para la obtención de fórmula molecular (1)

Para ello, se prepararon sendas disoluciones de ambos precursores, nitrato de cobre y pirazina en proporción molar 1:1 en etanol como disolvente. Ambas se mezclaron obteniéndose un precipitado violeta. El tamaño de grano obtenido fue muy pequeño, por lo que fue necesario filtrar varias veces las aguas madres, así como centrifugarlas, con el objetivo de maximizar el rendimiento obtenido (81,6%).

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1) fue caracterizado, primeramente, mediante FT-IR (nujol, Figura 7)

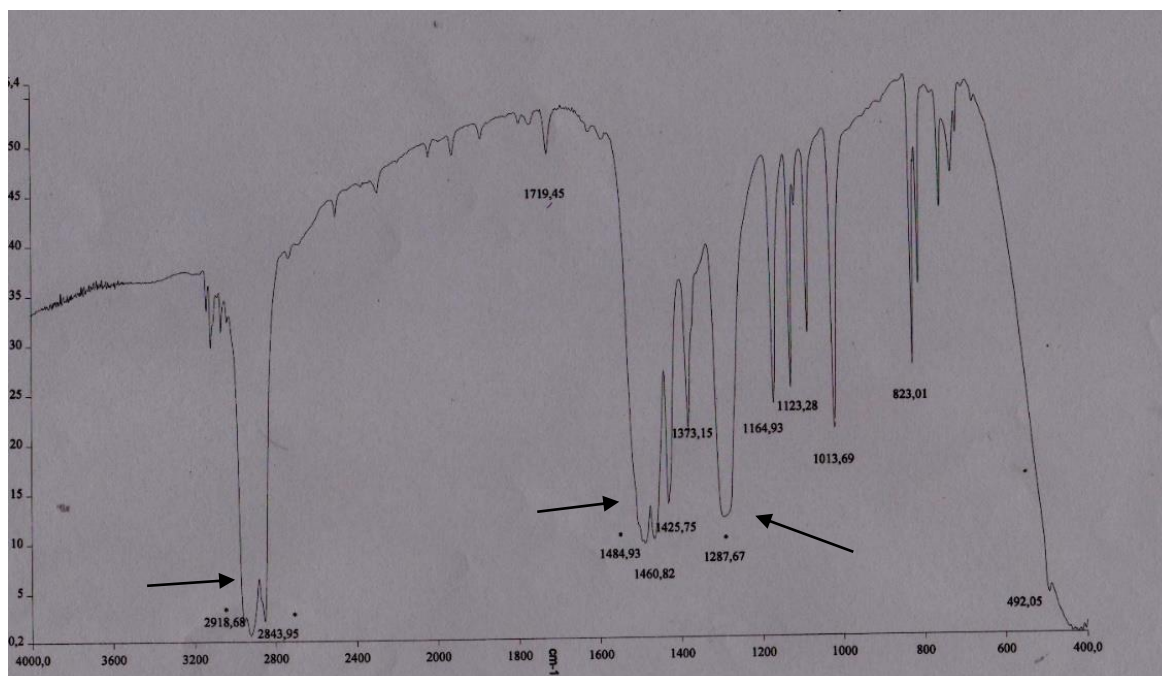


Figura 7 FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1) en Nujol (las señales del Nujol se indican con una flecha).

En el espectro de FTIR obtenido para $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (1) se observaron bandas a 1484 y 1287 cm^{-1} correspondientes a las señales características del anión nitrato. Los valores

esperados para las mismas bandas en el trabajo bibliográfico empleado como referencia para la preparación de este compuesto son 1488 y 1292, valores próximos a los obtenidos experimentalmente.¹⁵. Además, se observó una señal ancha a 492 cm^{-1} banda correspondiente a la pirazina que en este compuesto se coordina de forma bidentada, mediante ambos nitrógenos de la cadena. De acuerdo con la bibliografía, la pirazina bidentada presenta una única banda a valores de 491 cm^{-1} semejante a la obtenida experimentalmente, por lo que es indicativo de su presencia en el producto y coordinada de la forma anteriormente indicada.¹⁵

Los análisis elementales (C, H, N) del compuesto (**1**) son coherentes con la fórmula molecular propuesta para el mismo. Así, el valor teórico esperado para el análisis elemental de acuerdo con la fórmula $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ (267,546 g/mol) es de C = 17,94 %, H = 1,49 % y N = 20,93 %, valores similares a los obtenidos experimentalmente (C= 18,42 %, H = 1,16 %, N = 21,13 %).

Los termogramas de ATG (Figura 8) mostraron descomposición del compuesto a partir de 230 °C. La descomposición se produce en una sola etapa con una pérdida de un 73,02 % de masa inicial, lo que puede corresponder a la pérdida de la molécula de pirazina de la esfera de coordinación (29,9 % de la masa total del complejo) y las dos moléculas de nitrato (un 46,3 % de la masa total del compuesto (un 23,17 % cada nitrato)). La pérdida de la pirazina y el nitrato correspondería a un 76,2% de masa inicial, cercano al valor determinado experimentalmente. De acuerdo con esto, se obtendría CuO como residuo final.

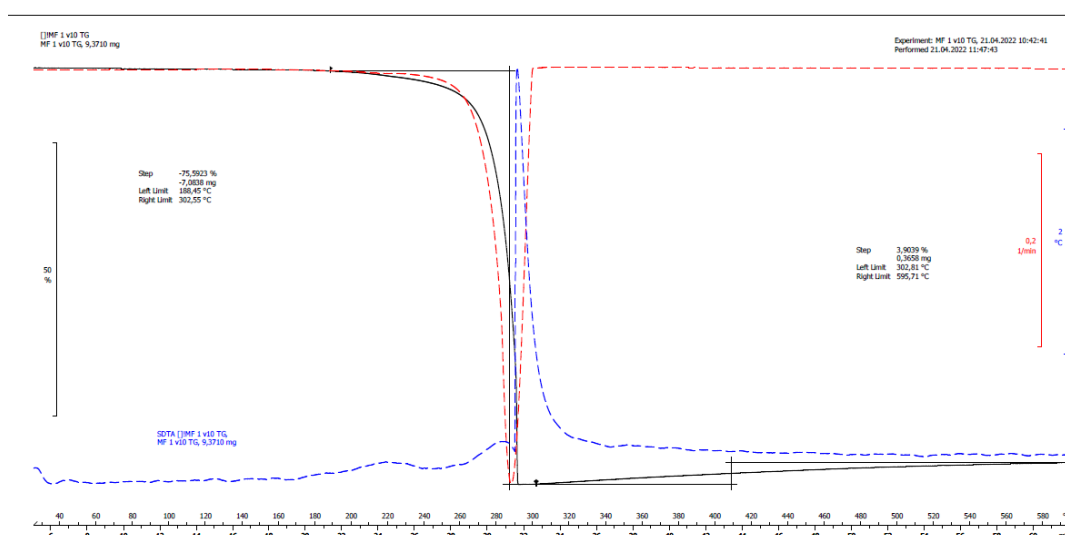
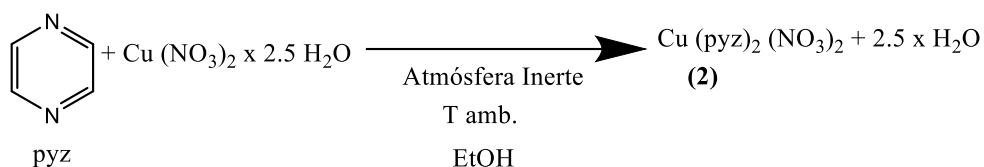


Figura 8 Termograma de ATG del compuesto (**1**). Línea negra corresponde al análisis TG.

En los análisis de DSC (ver termograma en la Información Suplementaria) se puede observar un pico endotérmico a 300 °C que corresponde a un proceso de descomposición. No se observan señales adicionales en el rango de temperaturas estudiado.

6.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2)

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) se sintetizó siguiendo la reacción descrita en el Esquema 5.



Esquema 5 Reacción para la obtención de fórmula molecular (2)

En esta síntesis se varió la proporción molar de reactivos de partida (nitrato: pirazina) a 1:6. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de N_2 debido a la inestabilidad del producto al aire. La purificación y aislamiento de (2) se realizó también bajo nitrógeno, decantando sucesivamente las disoluciones sobrenadantes tras los procesos de lavado.

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) fue caracterizado, primeramente, mediante FT-IR en nujol (Figura 9)

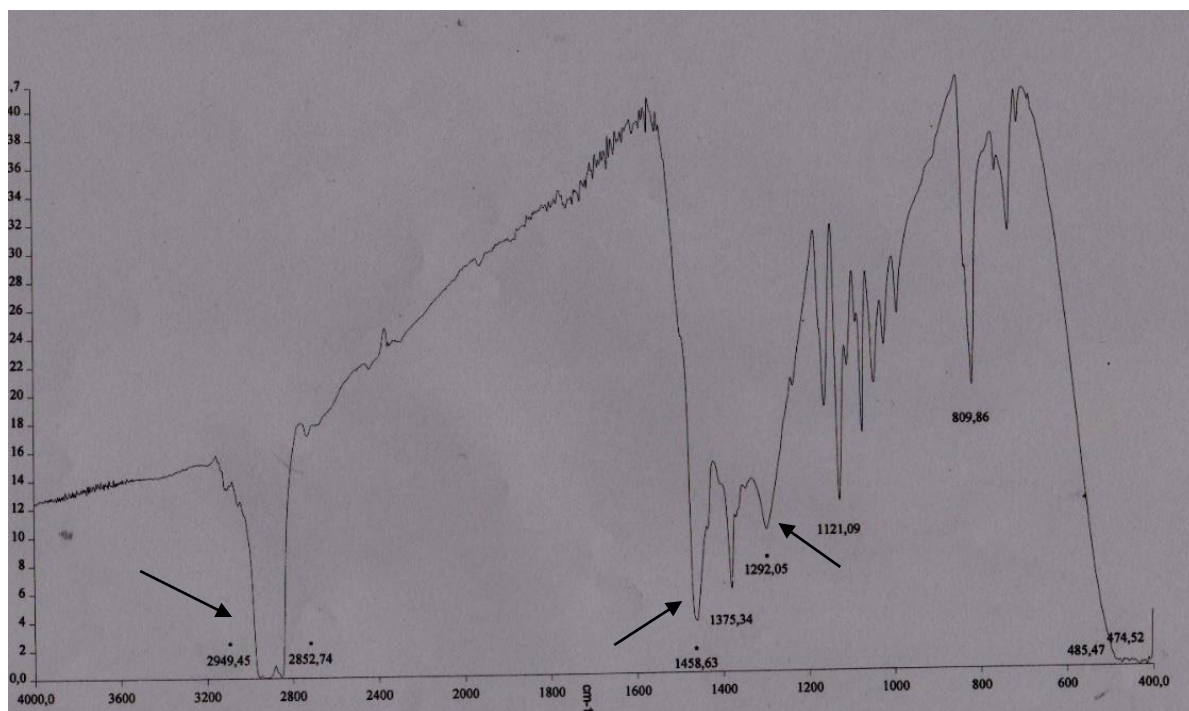


Figura 9 FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (2) en Nujol (las señales del Nujol se indican con una flecha).

En el espectro de FTIR obtenido para $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) se observaron bandas a 1458 y 1295 cm^{-1} correspondientes a las señales características del anión nitrato. Los valores esperados para las mismas bandas en el trabajo bibliográfico empleado como referencia para la preparación de este compuesto son 1398 y 1295, resultados semejantes a los obtenidos.¹⁵ Además, se observó dos señales anchas a 485 y 474 cm^{-1} respectivamente, que, de acuerdo con la bibliografía, cuyo valor obtenido fue a 486 y 478 cm^{-1} , banda correspondiente a la pirazina.¹⁵

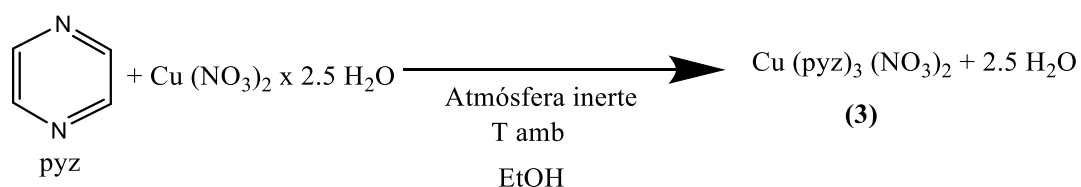
Los análisis elementales (C, H, N) de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) son coherentes con la fórmula molecular propuesta para el mismo. Así, el valor teórico esperado para el análisis elemental de acuerdo con la fórmula molecular $\text{CuC}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6$ (347,546 g/mol) es de C=27,62%, H=2,30% y N=24,17%, valores similares con los obtenidos experimentalmente (C=28,51%, H=2,20%, N=24,64%).

Los termogramas de ATG (ver termograma en la Información Suplementaria) mostraron descomposición de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) a partir de 110° C una pérdida de masa del 22%, en dos etapas, lo que concuerda aproximadamente con lo calculado teóricamente (23,01 %) y con lo descrito en la bibliografía para la pérdida de una molécula de pirazina.¹⁵ Centrada en 310° C se observó una segunda pérdida de masa que corresponde a un 60% de la masa inicial. Por tanto, el compuesto ha perdido un total del 82% de su masa inicial, valor que se asemeja al teórico en el caso de que se perdiese la otra molécula de pirazina y las dos moléculas de nitrato (81,71% de pérdida teórica), restando un residuo de un 18%, lo que está en concordancia con la presencia de CuO como residuo cerámico, ya que se correspondería teóricamente al 22% de la masa inicial del compuesto (**2**).

En los análisis de DSC (ver termograma en la Información Suplementaria) se puede observar un pico endotérmico a aproximadamente 300° C que corresponde a un proceso de descomposición. No se observan señales adicionales en el rango de temperaturas estudiado.

6.3 Síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**)

El compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**) se sintetizó siguiendo la reacción descrita en el Esquema 6.



Esquema 6 Reacción para la obtención de fórmula molecular (**3**)

En esta síntesis se varió la proporción molar de reactivos de partida a 1:12. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de N₂ debido a la inestabilidad del producto al aire. La purificación y aislamiento de **(3)** se realizó también bajo nitrógeno, decantando sucesivamente las disoluciones sobrenadantes tras los procesos de lavado.

El compuesto [Cu(py₃z)₃(NO₃)₂] (**3**) fue caracterizado, primeramente, mediante FT-IR en nujol (Figura 10).

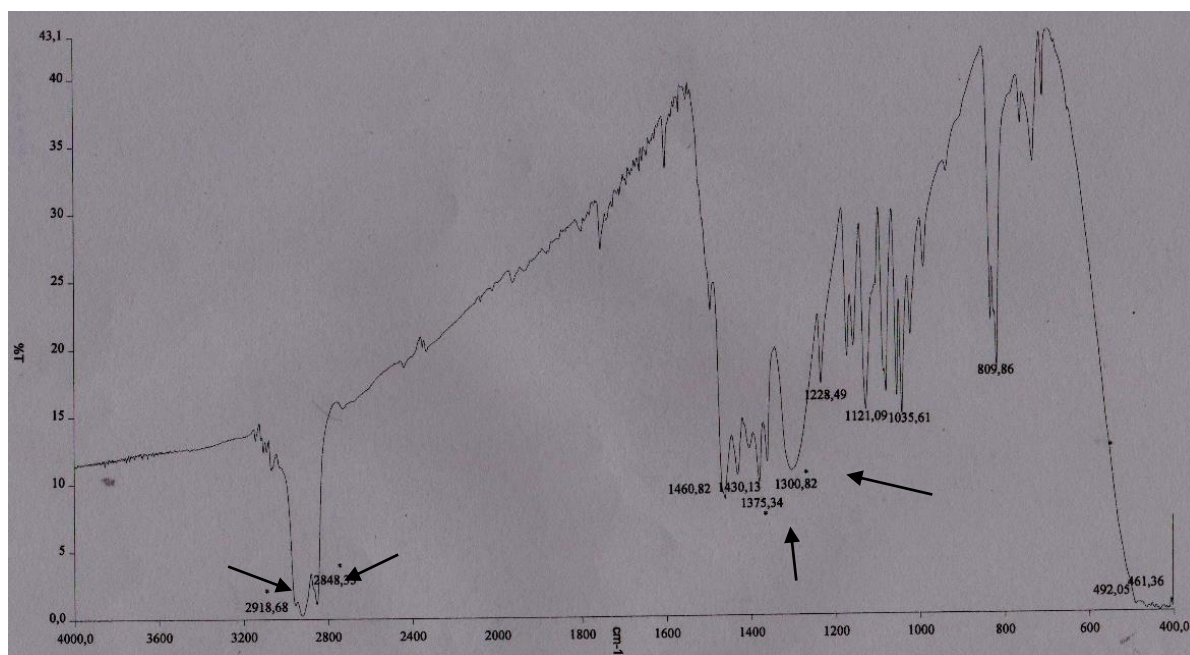


Figura 10 FT-IR [Cu(py₃z)₃(NO₃)₂] (**3**) en Nujol (las señales del Nujol se indican con una flecha).

En el espectro de FTIR obtenido para [Cu(py₃z)₃(NO₃)₂] (**3**) se observaron bandas a 1375 y 1300 cm⁻¹ correspondientes a las señales características del anión nitrato. Los valores esperados para las mismas bandas en el trabajo bibliográfico empleado como referencia para la preparación de este compuesto son 1398 y 1295, resultados semejantes a los obtenidos.¹⁵ También cabe destacar la mayor anchura de las bandas en este compuesto, obtenido en proporción molar 1:12 respecto al **1**, obtenido en 1:1. El aumento de simetría del complejo obtenido se traduce en una disminución de los valores de cm⁻¹ a los que salen las principales bandas. Además, se observó dos señales anchas a 492 y 461 cm⁻¹ respectivamente, que, de acuerdo con la bibliografía, cuyo valor obtenido fue a 490 y 459 cm⁻¹, es la banda correspondiente a la pirazina.¹⁵

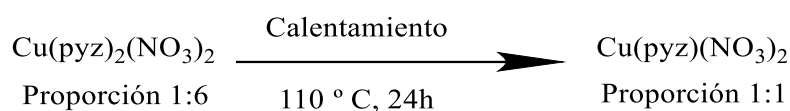
Los análisis elementales (C, H, N) de [Cu(py₃z)₃(NO₃)₂] (**3**) son coherentes con la fórmula molecular propuesta para el mismo. Así, el valor teórico esperado para el análisis elemental de acuerdo con la fórmula molecular CuC₁₂H₁₂N₈O₆ (427,546 g/mol) es de C=33,68%, H=2,80% y N=26,20%, valores similares con los obtenidos experimentalmente (C=33,66%, H=2,80%, N=21,30%).

Los termogramas de ATG (ver Información Suplementaria) mostraron descomposición del compuesto a partir de 110° C una pérdida de masa del 37.5%, y una segunda etapa de pérdida de masa, de 50.83 % entre 270 y 310 °C. La primera pérdida podría corresponder a la disociación de dos moléculas de pirazina, que si calculamos corresponde a un 37,42% (cada pirazina representa un 18,71 % de la masa total del compuesto). La segunda pérdida concuerda, aproximadamente, con la pérdida de pirazina y de ambos grupos nitrato del complejo. Los cálculos teóricos aportan que la pirazina representa un 18,71% y el nitrato un 14,50%. Estos compuestos representan un 47,71%, valor cercano al 50.83% de pérdida de masa obtenido en el termograma.

El análisis de DSC para este compuesto **3** no ha sido posible debido a pérdidas de masa que podrían corresponder a agua.

6.4. Estudio de la descomposición térmica de [Cu(py_z)₂(NO₃)₂] (2**) en [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**)**

La descomposición térmica del producto [Cu(py_z)₂(NO₃)₂] (**2**) se llevó a cabo por calentamiento de este a 110° C en una estufa al aire durante 24 horas (Esquema 7). Tras el calentamiento se observó un cambio de color de azul a violeta, indicativo de la formación de [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**).



Esquema 7 Descomposición térmica del compuesto 2 para producir el compuesto 1

El compuesto obtenido fue caracterizado, primeramente, mediante FT-IR en nujol (Figura 11)

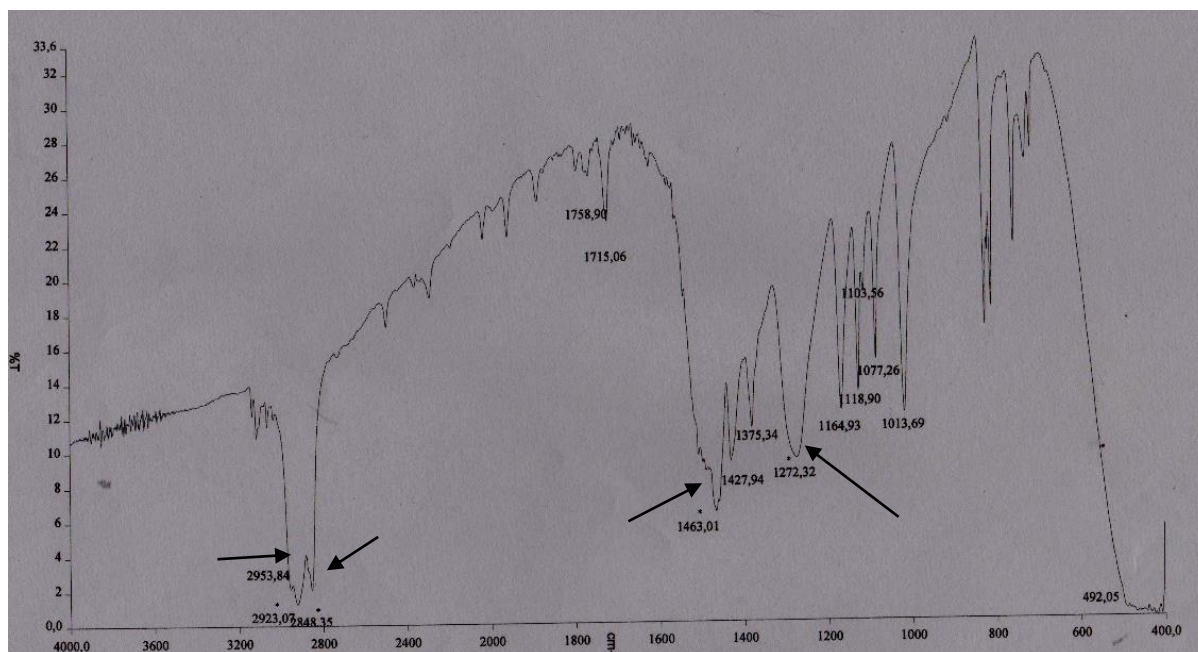


Figura 11 Espectro del compuesto $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) tras el estudio de descomposición térmica en Nujol (las señales del Nujol se indican con una flecha).

En el espectro de FTIR obtenido se observaron bandas a 1463 y 1272 cm^{-1} correspondientes a las señales características del anión nitrato. Los valores esperados para las mismas bandas en el trabajo bibliográfico empleado como referencia para la preparación de este compuesto son 1484 y 1287 , valores próximos a los obtenidos experimentalmente.¹⁵ Además, se observó una señal ancha a 492 cm^{-1} , idéntica a la obtenida en el espectro de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**).

La comparación de estos resultados con los observados en el FT-IR de (**1**) muestran una total coherencia entre los valores obtenidos de las diferentes bandas, indicativo de que la descomposición de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) en $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) se ha producido. Además, el FT-IR de $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) presenta dos bandas para la pirazina, mientras que el FT-IR obtenido tras el calentamiento presenta una única banda de pirazina, característica de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**).

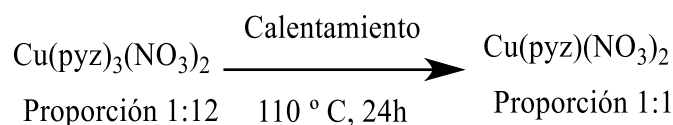
El análisis elemental mostró claramente que la descomposición térmica se produjo de forma adecuada. Así, el valor teórico esperado para el análisis de acuerdo con la fórmula molecular $\text{CuC}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ ($267,546\text{ g/mol}$) que se debería obtener, arrojan valores de $\text{C}=17,94\%$, $\text{H}=1,49\%$ y $\text{N}=20,93\%$, muy similares a los obtenidos experimentalmente ($\text{C}=18,41\%$, $\text{H}=1,11\%$, $\text{N}=21,26\%$). Además, son bastante discrepantes con los del compuesto (**2**) de partida, lo que indica que la transformación se ha producido.

Por último, el termograma de ATG (ver en Información Suplementaria) mostró descomposición del compuesto a partir de 230 °C . La descomposición se produce en una sola etapa con una pérdida de un $73,61\%$ de masa inicial, sin descomposición de la pirazina

a 100-120 °C, lo que es indicativo de que el TGA es coherente con la formación de [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**).

6.5. Estudio de la descomposición térmica de [Cu(py_z)₃(NO₃)₂] (**3**) en [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**)

La descomposición térmica del producto [Cu(py_z)₃(NO₃)₂] (**3**) se llevó a cabo por calentamiento de este a 110 ° C en una estufa al aire durante 24 horas (Esquema 8). Tras el calentamiento, se observó un cambio de color azul a violeta, indicativo de la formación de [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**).



Esquema 8 Descomposición térmica del compuesto **3** para producir el compuesto **1**

El compuesto fue caracterizado mediante FT-IR en nujol (ver espectro en la Información Suplementaria).

En el espectro se observaron las bandas a 1427 y 1276 cm⁻¹ correspondientes a las señales características del anión nitrato. Los valores esperados para las mismas bandas en el trabajo bibliográfico empleado como referencia para la preparación de este compuesto son 1484 y 1287, valores próximos a los obtenidos experimentalmente.¹⁵ Además, se observó una señal ancha a 492 cm⁻¹, idéntica a la obtenida en el espectro del compuesto (**1**).

Al igual que en el caso anterior, la comparación de los FT-IR del compuesto obtenido tras el calentamiento y el de [Cu(py_z)(NO₃)₂] (**1**) es indicativo de que la descomposición se ha producido.

El análisis elemental mostró claramente que la descomposición térmica se produjo de forma adecuada. Así, el valor teórico esperado para el análisis de acuerdo con la fórmula molecular CuC₄H₄N₄O₆ (267,546 g/mol) que se debería obtener, arrojan valores de C= 17,94 %, H= 1,49 % y N= 20,93 %, muy similares a los obtenidos experimentalmente (C=18,37%, H=1,13%, N=21,30%). Además, son discrepantes con los del compuesto (**3**) de partida, lo que indica que la transformación se ha producido.

Por último, el termograma de ATG (ver en Información Suplementaria) mostraron descomposición del compuesto a partir de 230 °C. La descomposición se produce en una sola etapa con una pérdida de un 70,61% de masa inicial, sin descomposición de la pirazina a 100-120 °C, lo que es indicativo de que el TGA es idéntico al del compuesto (**1**).

7. CONCLUSIONES

- Los métodos sintéticos empleados de la bibliografía han permitido obtener los polímeros de coordinación deseados, $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), y $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**) de forma eficiente y sencilla
- Los rendimientos de $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) (81.6 y 83.1% respectivamente) han sido mayores que el obtenido en la síntesis de $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**), con una mayor proporción de pirazina (51.3%).
- Los espectros de IR obtenidos confirman la presencia del anión nitrato y de la pirazina, indicativo de la formación de los polímeros de coordinación deseados. Además, permite diferenciar el polímero (**2**) del (**3**) por la posición de las bandas del nitrato.
- El análisis elemental es coherente con las fórmulas propuestas para $[\text{Cu}(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2]$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), y $[\text{Cu}(\text{pyz})_3(\text{NO}_3)_2]$ (**3**).
- Una conclusión de los TGAs nos aporta que todos los polímeros descomponen generando CuO y la mayor estabilidad del (**1**).
- Una conclusión sobre la inestabilidad de (**2**) y (**3**) y la formación a partir de (**1**) se determina con las técnicas de caracterización unido a un notable cambio de color de tonos azules a tonos violetas en ambos casos.

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715–1724.
- (2) Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J. Coordination Polymers versus Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth and Design* **2009**, *9* (7), 2969–2970.
- (3) Engel, E. R.; Engel, E. R.; Scott, J. L. Advances in the Green Chemistry of Coordination Polymer Materials. *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry June 21, 2020, pp 3693–3715.
- (4) Sutar, P.; Maji, T. K. Coordination Polymer Gels: Soft Metal-Organic Supramolecular Materials and Versatile Applications. *Chemical Communications* **2016**, *52* (52), 8055–8074.
- (5) Orcajo M. Gisela; Botas A. Juan; Calleja Guillermo; Sánchez-Sánchez Manuel. Materiales MOF Para El Almacenamiento de Hidrógeno. *An Quim* **2012**, *108*, 13–20.
- (6) Batten, R. S. N. M. T. R. D. Coordination Polymers: Design, Analysis and Application. In *Coordination Polymers*; Royal Society of Chemistry, 2009; pp 1–18.
- (7) G. L. M. A. T. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed.; Ed Pearson/ Prentice Hall, 2004.
- (8) IUPAC. Glossary of Terms Used in Physical Organic Chemistry. *IUPAC Recommendations* **1994**, *66*, 1077–1077.
- (9) Fromm, K. M. Coordination Polymer Networks with S-Block Metal Ions. *Coordination Chemistry Reviews*. April 2008, pp 856–885.
- (10) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. Coordination Polymer Networks with O- and N-Donors: What They Are, Why and How They Are Made. *Coordination Chemistry Reviews*. August 2006, pp 2127–2157.
- (11) Demazeau, G. *Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends*; 2010; Vol. 65.
- (12) Gallego González, A.; Zamora Abanades, F.; Delgado Gil, S. Síntesis y Caracterización de Nuevos Polímeros de Coordinación Basados En Cobre y Ligandos Organoazufrados Con Propiedades Multifuncionales, 2012.
- (13) Sánchez-Serratos, M.; Raziel Álvarez, J.; González-Zamora, E.; Ibarra, I. A. *Porous Coordination Polymers (PCPs): New Platforms for Gas Storage*; 2016; Vol. 60.
- (14) Banasz, R.; Wałęsa-Chorab, M. Polymeric Complexes of Transition Metal Ions as Electrochromic Materials: Synthesis and Properties. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. June 15, 2019, pp 1–18.
- (15) Otieno, T.; Hutchison, A. R.; Krepps, M. K.; Atwood, D. A. Synthesis and Spectral and Thermal Properties of Pyrazine-Bridged Coordination Polymers of Copper (II) Nitrate: An Experiment for Advanced Undergraduates. *Journal of Chemical Education* **2002**, *79* (11), 1355–1357.