



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

FACULTAD DE QUÍMICA

COMPLEJOS DE COBRE (II):

TERMOCROMISMO

(Química Inorgánica)

TRABAJO FIN DE GRADO EN QUÍMICA

Sergio Fombona Corriero

Oviedo, Junio, 2014

ÍNDICE

Abreviaturas	2
1. Introducción	3
2. Objetivo	10
3. Parte experimental	11
3.1. Condiciones de trabajo	11
3.2. Técnicas instrumentales	11
3.3. Reactivos y disolventes	12
3.4. Procedimiento experimental	12
3.4.1. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$	12
3.4.2. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$	14
3.4.3. Síntesis de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$	15
4. Resultados y discusión	17
4.1. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$	17
4.2. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$	20
4.3. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$	24
5. Conclusiones	27
6. Bibliografía	28
6.1. Libros, artículos y revisiones	28
6.2. Recursos web	30
7. Anexos	31
7.1. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$	31
7.2. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$	32
7.3. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$	33

Abreviaturas

AT: alta temperatura

bipy: 2,2'-bipiridina

BT: baja temperatura

cm⁻¹: centímetros recíprocos

dieten: *N,N*-dietiletilendiamina

DSC: Differential Scanning Calorimetry (calorimetría diferencial de barrido)

en: etilendiamina

ESR: Electron Spin Resonance (resonancia de espín electrónico)

et al.: y otros (locución latina)

IC: índice de coordinación

IR: infrarrojo

MB: magnetones de Bohr

OTf: anión triflato o trifluorometanosulfonato

phen: 1,10-fenantrolina

RMN: Resonancia Magnética Nuclear

TCC: Teoría de Campo Cristalino

TGA: Thermogravimetric Analysis (análisis termogravimétrico)

Vis-UV: visible-ultravioleta

1. Introducción

La mayoría de los complejos de cobre son compuestos de Cu(I) ó Cu(II); en muchos casos, los primeros se oxidan a especies de Cu(II) al aire, las cuales son estables frente a la posterior oxidación a Cu(III).¹ El efecto Jahn-Teller consiste en que cualquier sistema molecular no lineal en un estado electrónico degenerado es inestable y sufrirá algún tipo de distorsión que disminuirá su simetría de forma que consiga tener una energía menor.² El efecto Jahn-Teller no predice qué distorsión concreta se producirá. Si los complejos de Cu(II) —con una configuración electrónica d^9 — tuviesen una geometría octaédrica, su estado electrónico sería degenerado puesto que el electrón impar podría ocupar tanto el orbital $d_{x^2-y^2}$ como el orbital d_{z^2} , por lo que sufren una distorsión para disminuir su energía (Figura 1).^{*} La distorsión tetragonal es una de las más comunes, en la cual cuatro de los seis enlaces Cu–L se encuentran en un plano cuadrado con distancias de enlace pequeñas y los otros dos ligandos se sitúan encima y debajo del plano del cuadrado a mayor distancia de enlace, lo cual indica que son enlaces más débiles.

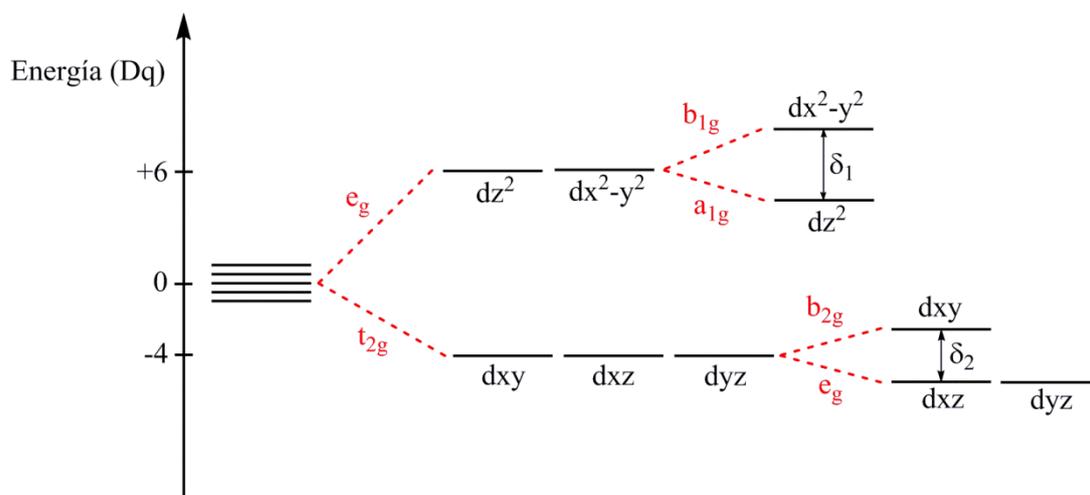


Figura 1. Diagrama de orbitales moleculares según la Teoría de Campo Cristalino (TCC) para un complejo octaédrico CuL_6 que sufre una distorsión tetragonal.

En la parte izquierda del diagrama de la figura 1 aparecen los cinco orbitales d degenerados del ión libre antes de formar el complejo. En la parte central se representa el

^{*}Se encontró en un artículo de Wikipedia¹ que el compuesto $[Cu(H_2O)_6][NO_3]_2$ presenta una geometría octaédrica sin distorsión Jahn-Teller, según un artículo publicado en 2006 por R. Zibaseresht *et al.* en la revista Acta Cryst.³ Sin embargo, este artículo fue corregido en 2013 y los autores reconocieron que el átomo metálico era, en realidad, níquel.⁴

desdoblamiento en tres orbitales t_{2g} y dos orbitales e_g por efecto del campo octaédrico. Aquí puede observarse claramente el estado degenerado, ya que el electrón impar puede ocupar tanto el orbital $d_{x^2-y^2}$ como el d_{z^2} por tener ambos orbitales igual energía. En la parte derecha del diagrama se representa el desdoblamiento de orbitales producido por la distorsión tetragonal debido al efecto Jahn-Teller. Se trata de un efecto estabilizador, siendo $\delta_1 > \delta_2$ y el electrón impar ocupa el orbital d_{z^2} . La configuración electrónica del complejo CuL_6 octaédrico (d^9) sería $(t_{2g})^6(e_g)^3$, mientras que con una distorsión tetragonal sería $(e_g)^4(b_{2g})^2(a_{1g})^2(b_{1g})^1$. Un ejemplo representativo de la geometría octaédrica con distorsión tetragonal es el ión acuoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Figura 2).⁵

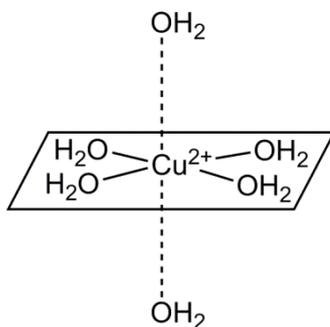


Figura 2. Estructura de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

El Cu^{2+} es uno de los iones de transición con más variación en su esteoquímica debido al efecto Jahn-Teller.⁶ El índice de coordinación varía de cuatro a seis, con geometrías plano-cuadrada (IC=4), bipiramidal trigonal (IC=5) y octaédrica (IC=6). Las geometrías más comunes son la octaédrica distorsionada y la plano-cuadrada, siendo esta última un caso extremo de geometría octaédrica con distorsión tetragonal.⁷ Los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ (d^9) son paramagnéticos y tienen un momento magnético de sólo spin de 1.73 MB (para complejos mononucleares), mientras que sus momentos magnéticos efectivos se encuentran entre 1.75 y 2.20 MB.⁵ Esta variación respecto al momento de sólo spin es debida a la contribución orbital en el momento magnético, que depende de la geometría de cada complejo.

La química acuosa del Cu^{2+} es bien conocida. La mayoría de sales de $\text{Cu}(\text{II})$ se disuelven fácilmente en agua formando una disolución de color azul debido al ión acuoso $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. La adición de ligandos a la disolución acuosa permite la formación de complejos por el sucesivo desplazamiento de moléculas de agua. En el caso del amoníaco, por ejemplo, las moléculas de NH_3 desplazan a moléculas de agua hasta formar $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, pero la adición de la quinta y sexta moléculas de NH_3 no se produce

fácilmente. La adición de la quinta molécula de NH_3 puede ocurrir en disolución acuosa aunque con dificultad. Sin embargo, la sexta adición solo se produce en amoníaco líquido. Este comportamiento está relacionado con el efecto Jahn-Teller, ya que debido a dicho efecto, el octaedro se encuentra muy distorsionado y el Cu^{2+} no se enlaza fuertemente al quinto y sexto ligando, ni siquiera con el agua. Se encuentra de manera semejante, en el caso de la etilendiamina (en), que tanto el $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ como el $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ se forman con facilidad, mientras que el $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ se forma solo en concentraciones extremadamente altas de etilendiamina.⁸

La química de coordinación del Cu(II) con ligandos *N*-dadores que forman quelatos es extensa. Algunos complejos presentan una coordinación plano-cuadrada (IC=4), como los que se tratarán en este trabajo (al menos a temperatura ambiente). También se han caracterizado complejos con geometría de bipirámide trigonal (IC=5), por ejemplo el complejo $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{2+}$, que adquiere dicha geometría en disolución acuosa con una molécula de agua.⁹ Por último, la geometría octaédrica con distorsión tetragonal (IC=6) es muy común, como en el compuesto $[\text{Cu}(\text{en})_2(\text{OTf})_2]$, donde los dos ligandos etilendiamina (en) ocupan el plano ecuatorial y los ligandos triflato las posiciones axiales.¹⁰ Otros ligandos, como *N,N*-dimetiletilendiamina, *trans*-1,2-diaminociclohexano, 2,2'-bipiridina (bipy) o 1,10-fenantrolina (phen) también forman complejos con esta geometría.^{9,11-14}

Algunos complejos de Cu(II) con ligandos *N*-dadores presentan termocromismo. El termocromismo es un fenómeno muy estudiado en la química de la coordinación y puede definirse como el cambio reversible en el color de un compuesto cuando éste se calienta o se enfría. Dicho termocromismo puede ser continuo si el color varía constantemente al variar la temperatura, o discontinuo si el compuesto mantiene su color hasta una temperatura determinada, a la cual cambia de color. En 1938 Pfeiffer y Glaser publicaron los resultados de sus investigaciones sobre las propiedades dadoras de algunas *N*-alquiletilendiaminas con el perclorato de cobre(II).¹⁵ Se encontró que el compuesto formado con el ligando *N,N*-dietiletilendiamina (dieten, Figura 3), de fórmula $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$, es de color rojo ladrillo a temperatura ambiente y se vuelve azul a unos 44 °C, por tanto presenta termocromismo discontinuo.

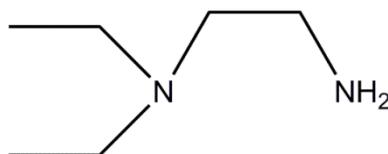


Figura 3. Estructura del ligando *N,N*-dietiletilendiamina (dieten).

Hatfield *et al.* en 1963, para comprobar el efecto del tamaño del grupo alquilo sustituido en el nitrógeno, prepararon los percloratos con *N,N*-di-*n*-butil- y *N,N*-dimetiletilendiamina, dichas sales no presentaron termocromismo.¹⁶ No pudieron determinar con claridad la causa del termocromismo observado, aunque propusieron que podría deberse a un cambio en la conformación del anillo Cu-4N.

Lever *et al.* encontraron en 1971 que los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (**2**) también presentan termocromismo discontinuo.¹⁷ Ambos compuestos cambian de rojo a violeta, el primero aproximadamente a 20 °C y el segundo a unos 150 °C. El compuesto (**2**) a 50 °C vuelve a ser de color rojo de forma lenta (en unas 24 horas) y a 120 °C el cambio se produce en pocos minutos. Consiguieron aislar el isómero violeta enfriándolo rápidamente a temperatura ambiente, a la cual parece ser estable de forma indefinida. Sin embargo el proceso de cambio de color rojo-violeta-rojo no puede ser repetido indefinidamente, ya que hay una descomposición lenta con pérdida del ligando diamina. Para estos autores el origen del termocromismo en el compuesto (**2**) estaba clara, debido a las frecuencias encontradas en su espectro infrarrojo en la región de 1700-1800 cm^{-1} . El isómero de baja temperatura (BT) exhibe una única banda estrecha a 1750 cm^{-1} , mientras que el de alta temperatura (AT) exhibe dos bandas menos intensas a 1748 y 1760 cm^{-1} aproximadamente. Esto implica que el isómero BT contiene iones nitrato no coordinados, mientras que el isómero AT contiene grupos nitrato enlazados como ligandos monodentados al cobre. Por tanto, a baja temperatura el compuesto es plano-cuadrado y al alcanzar la temperatura de transición su geometría cambia a octaédrica distorsionada, siendo este cambio de coordinación la causa del termocromismo. Otros autores que han estudiado el compuesto (**2**) siguen considerando correcto este mecanismo.¹⁸⁻²⁰

Sin embargo, Lever *et al.* no tenían tan clara la causa del termocromismo observado en los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**) y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$. Basándose en un estudio más completo de los espectros IR, plantearon que el termocromismo fuese consecuencia del incremento en la interacción del Cu^{2+} con los contraiones (BF_4^- , ClO_4^-) con el aumento de la temperatura, al igual que para el compuesto (**2**). De esta forma, los isómeros BT serían plano-cuadrados y al aumentar la temperatura se formaría un enlace débil entre los aniones y el catión metálico, adquiriendo una geometría octaédrica con distorsión tetragonal.

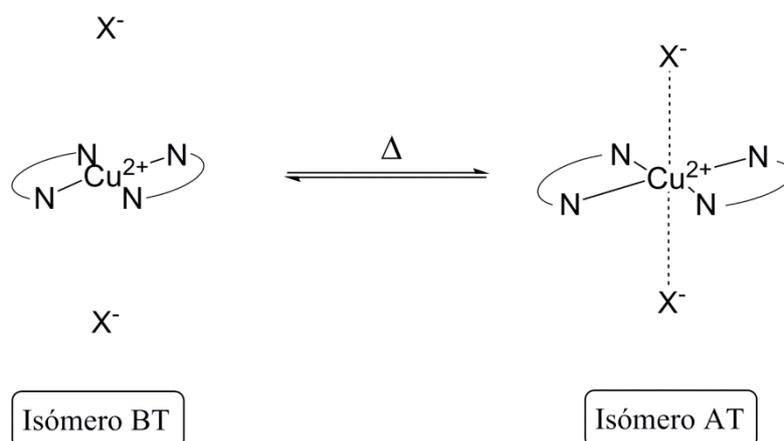


Figura 4. Mecanismo propuesto por Lever *et al.*, donde $X = \text{BF}_4^-$, ClO_4^- , NO_3^- . En el isómero AT los enlaces Cu–N se alargan, abriéndose ligeramente el anillo y las distancias Cu–X se acortan ligeramente para formar el enlace coordinado.

Tres trabajos posteriores resultaron coherentes con este mecanismo, el primero mediante el estudio de los espectros IR del complejo $[\text{Cu}(\text{dieten})_2]^{2+}$ con BF_4^- , ClO_4^- , y NO_3^- .¹⁸ El segundo obtuvo la estructura molecular y cristalina de la forma BT del $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$ mediante difracción de rayos X, confirmando que se trata de un catión Cu^{2+} con dos ligandos dieten formando un quelato en una estructura plano-cuadrada con las posiciones axiales libres.²¹ La estructura cristalina es triclínica y está compuesta por cationes $[\text{Cu}(\text{dieten})_2]^{2+}$ y aniones ClO_4^- discretos. Los aniones ClO_4^- tienen una configuración aproximadamente tetraédrica y cada uno de ellos mantiene dos enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{O}$ con los cationes complejos vecinos. Los grupos dietilo sustituidos en los nitrógenos del ligando constituyen un factor estérico suficiente para impedir la coordinación entre el perclorato y el Cu^{2+} . Puede suponerse que la estructura BT del compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**) es muy similar. En el tercero de ellos se estudió el efecto de la presión en los espectros IR de las tres sales complejas,²² y sus resultados no fueron incoherentes con la explicación para el termocromismo propuesta por Lever *et al.*

No obstante, para poder confirmar completamente esta hipótesis era necesario determinar la estructura molecular y cristalina de los isómeros AT. En 1979, Grenthe *et al.* dilucidaron las estructuras de los isómeros BT y AT del $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$.²³ Los resultados para el isómero BT fueron coherentes con los encontrados anteriormente. Sin embargo, para el isómero AT se encontró que el anillo formado por el Cu^{2+} y los cuatro nitrógenos sufre una ligera distorsión que rompe la planicidad formando una estructura tetraédrica distorsionada. Además, en esta estructura el efecto estérico de los grupos dietilo sigue siendo suficiente para impedir la coordinación de los aniones al cobre, así que la

explicación propuesta por Lever *et al.* debe rechazarse. El cambio termocrómico en $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$ (y puede asumirse que en el compuesto **1** también) se debe a un cambio en el ángulo diedro (α) del anillo Cu-4N. En los isómeros BT el ángulo diedro es de 0° por lo que la geometría es idealmente plano-cuadrada. A la temperatura a la que cambia el color de los compuestos se produce una distorsión de dicho ángulo de forma que se pierde la planicidad y los isómeros AT adquieren una geometría tetraédrica distorsionada. En el extremo, una hipotética distorsión de 90° daría una estructura idealmente tetraédrica (Figura 5). Este mecanismo fue propuesto por primera vez por Hatfield *et al.* en 1963.¹⁶

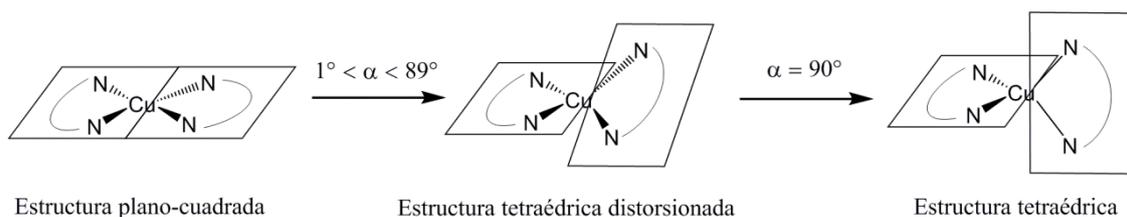


Figura 5. Transición entre las geometrías plano-cuadrada y tetraédrica en función del ángulo diedro (α).

Aunque se ha visto que en los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$ y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ no se produce coordinación del anión y por tanto no es la causa del cambio de color, es obvio que los aniones juegan un papel fundamental en el termocromismo. Diferentes autores prepararon sales $[\text{Cu}(\text{dieten})_2]\text{X}_2$ con $\text{X} = \text{ClO}_3^-$, BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , CN^- , SCN^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , etc. sin que la mayoría de ellas presentasen termocromismo.^{16-18,24} Se ha referido termocromismo continuo en las sales con $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- .^{18,24} Estos aniones no pueden reordenarse fácilmente como BF_4^- , ClO_4^- y NO_3^- , y se aprecia un cambio de color progresivo en los compuestos debido a un cambio gradual en el espectro visible de absorción con el aumento de la temperatura, sin que haya un cambio de fase.

También se han observado cambios de color en algunos de estos compuestos termocrómicos por causas distintas a la temperatura. K. Takahashi *et al.* descubrieron un nuevo tipo de comportamiento fotocromático inducido por radiación UV (>250 nm) a muy baja temperatura (35 K) del compuesto (**1**), el cual cambia de rojo a violeta.²⁵ También se ha observado un nuevo cambio de color del compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$ (de rojo a azul pálido) cuando el isómero BT, de coordinación plano-cuadrada, queda fijado a una superficie de gel de sílice. Debido a la fijación sobre esta superficie su geometría cambia a tetraédrica distorsionada, sin ser equivalente al isómero AT.²⁶

Aunque en este trabajo no se discutirán, cabe mencionar que los compuestos $[\text{Ni}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ y $[\text{Ni}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$ también presentan termocromismo discontinuo; son de color amarillo-naranja a temperatura ambiente y cambian a rojo claro a 94 y 110 °C respectivamente. Son isomorfos respecto a los análogos de cobre(II) y el cambio de fase se produce mediante el mismo mecanismo, el anillo Ni-4N se distorsiona pasando de una estructura plano-cuadrada a una tetraédrica distorsionada.^{19,27} Las temperaturas de transición para estos compuestos de níquel son aproximadamente 70 °C superiores a la de los correspondientes compuestos de cobre. Este podría ser el motivo por el cual el compuesto $[\text{Ni}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ no presenta termocromismo, ya que su temperatura de transición esperada es de unos 220 °C, superando la temperatura a la cual se descompone.¹⁸

2. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo consiste en sintetizar varios de los compuestos mencionados y analizar su termocromismo. Inicialmente se planteó preparar los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{ClO}_4]_2$. Sin embargo, la preparación del último de ellos requiere la manipulación del ácido perclórico o del ión perclorato, los cuales pueden reaccionar de forma violenta y explosiva con compuestos orgánicos. En libros de texto y artículos de investigación se menciona este problema y se desaconseja su manipulación en presencia de compuestos orgánicos u organometálicos.^{28,29} En su lugar, se recomienda utilizar otros aniones de comportamiento similar como CF_3SO_3^- , PF_6^- o BF_4^- .

Por lo tanto, además de los compuestos (**1**) y (**2**), se llevará a cabo la síntesis del compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$ (**3**) sustituyendo el anión perclorato por el anión trifluorometanosulfonato (CF_3SO_3^-) —también llamado triflato (OTf^-)— y se estudiará su comportamiento frente a la temperatura. No se han encontrado referencias anteriores sobre este compuesto.

3. Parte experimental

3.1. Condiciones de trabajo

El compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**) es delicuescente y se obtiene un sólido azul si las posiciones axiales son ocupadas por moléculas de agua. Esto es posible que ocurra también con el compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (**3**) (no hay referencias anteriores). Este cambio de color no debe confundirse con el efecto termocrómico en los compuestos anhidros, los cuales son rojos a baja temperatura y cambian a violeta a partir de su temperatura de transición. Por ello, una vez que los compuestos (**1**) y (**3**) precipitaron, se aislaron y conservaron bajo atmósfera de nitrógeno.

La reacción de cobre con ácido nítrico se llevó a cabo en vitrina debido al desprendimiento de NO_2 , un gas tóxico.

El AgOTf es sensible a la luz por lo que su manipulación y su reacción con CuCl_2 se llevaron a cabo utilizando las precauciones necesarias.

Se empleó agitación magnética, usando núcleos magnéticos revestidos de teflón y un calentador-agitador magnético. La evaporación a presión reducida se llevó a cabo empleando una bomba de vacío conectada a una línea de vacío/nitrógeno e intercalando una trampa para disolventes sumergida en nitrógeno líquido.

3.2. Técnicas instrumentales

Los espectros IR fueron registrados en suspensión de Nujol y pastillas de NaCl utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Paragon 1000.

Las temperaturas de transición de los compuestos fueron determinadas utilizando un aparato de determinación del punto de fusión.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA) fueron realizados en un DSC 30 (Mettler) en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 50 mL/min. Se utilizaron crisoles de aluminio de 40 μL y una cantidad de masa comprendida entre 3-8 mg. Los procesos de calentamiento-enfriamiento fueron realizados con una velocidad de 8 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3. Reactivos y disolventes

Disolventes

Etanol absoluto comercial (99,9%)	Inflamable
Éter dietílico comercial (98%)	Inflamable, Nocivo
Agua destilada	

Reactivos

Na ₂ CO ₃	Irritante
CuSO ₄ ·5H ₂ O comercial (99%)	Nocivo, Peligroso para el medio ambiente
BaCl ₂	Tóxico
HF ₄ comercial (48%)	Corrosivo
<i>N,N</i> -dietiletilendiamina comercial (98+%)	Inflamable, Corrosivo, Tóxico
Cu en lámina	
HNO ₃ comercial (65%)	Corrosivo, Oxidante
CuCl ₂ comercial (97%)	Nocivo, Peligroso para el medio ambiente
AgOTf	Nocivo

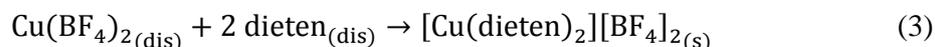
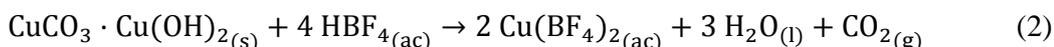
3.4. Procedimiento experimental

3.4.1. Síntesis de [Cu(dieten)₂][BF₄]₂ (1)

En primer lugar se preparó CuCO₃·Cu(OH)₂ siguiendo el procedimiento dado en el texto de Brauer para poder utilizarlo posteriormente en la síntesis del compuesto (1).³⁰ Aunque es un producto comercial, se decidió prepararlo a partir de los reactivos de los que se disponía en el laboratorio. Para ello, se añadió una disolución acuosa de Na₂CO₃ 1M (50 mL) sobre una disolución acuosa de CuSO₄ 1M (50 mL) en un vaso de precipitados de 200 mL con agitación, produciéndose la reacción (1). Una vez que cesó la efervescencia (desprendimiento de CO₂) la mezcla se dejó reposar durante 48 horas y posteriormente se

filtró por succión con embudo Büchner empleando papel de filtro. El sólido azul claro, muy poco soluble en agua, se añadió a un vaso de precipitados de 200 mL con agua destilada caliente (100 mL) y se agitó con calentamiento durante 5 minutos para lavarlo, de forma que el color del sólido cambió a verde. Se eliminó la mayor parte del líquido por decantación y se volvió a filtrar por succión con embudo Büchner y papel de filtro. El sólido se lavó con porciones de agua destilada caliente hasta comprobar la ausencia de sulfato en las aguas de lavado utilizando BaCl₂. Finalmente se lavó con etanol, se secó a presión reducida y se pesó (4.96 g, 22.4 mmol, 90%).

La síntesis del compuesto (**1**) está recogida en trabajos anteriores.^{17,31} Se adicionó gota a gota una disolución acuosa de HBF₄ al 48% (2.6 mL, 20 mmol) a un exceso de CuCO₃·Cu(OH)₂ (1.66 g, 7.5 mmol) en un vaso de precipitados de 100 mL, llevándose a cabo la reacción (2). Cuando cesó la efervescencia (desprendimiento de CO₂) se añadió etanol (30 mL) y la mezcla se filtró con embudo cónico para eliminar el exceso de CuCO₃·Cu(OH)₂ que quedó sin reaccionar. Sobre esta disolución de color azul se adicionó gota a gota y con agitación una disolución de *N,N*-dietiletilendiamina (2.32 g, 20 mmol) en etanol (50 mL), produciéndose la reacción (3). La disolución presentó un color azul muy oscuro al finalizar la adición de la diamina. La agitación se mantuvo 10 minutos y se observó la aparición de un precipitado de color violeta. El volumen de la disolución se redujo hasta la mitad a presión reducida y el resto del líquido se eliminó por decantación. El sólido se secó a presión reducida, se pesó al aire (1.46 g, 3.1 mmol, 31%) y se conservó en atmósfera de N₂.



El compuesto se caracterizó mediante la determinación de la temperatura de transición, espectroscopia infrarroja (Figura 9), DSC (Anexo 7.1.) y TGA. La temperatura de transición hallada fue de 28 °C.

El compuesto aislado a temperatura ambiente era de color rojo. Para ver el cambio de color se calentó una porción del compuesto en un matraz Schlenk de 100 mL bajo N₂ en un baño de agua a 35 °C. Tras varios minutos se produjo un cambio de rojo a violeta. Tras retirar el matraz del baño de agua, el compuesto volvió al color inicial al cabo de 15 minutos aproximadamente.

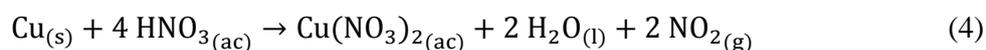


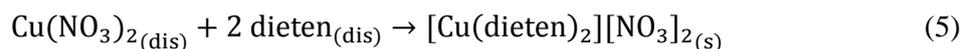
Figura 6. Isómeros BT (izquierda) y AT (derecha) de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (1).

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

Inicialmente se preparó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ según el procedimiento recogido en la enciclopedia de Ullmann para poder utilizarlo posteriormente en la síntesis del compuesto (2).³² Pese a ser un producto comercial, se decidió prepararlo a partir de los reactivos de los que se disponía en el laboratorio. Se dispuso cobre en pequeñas láminas (10.31 g, 162.2 mmol) en un vaso de precipitados de 200 mL y se añadió agua destilada hasta cubrir completamente el cobre. Se añadió un exceso de HNO_3 al 65% (30 mL, 430.2 mmol) con agitación, teniendo lugar la reacción (4). Tras varios minutos, la mezcla de reacción se calentó para acelerar el proceso hasta la desaparición completa del cobre metálico. Entonces se mantuvo el calentamiento para concentrar la disolución resultante hasta el mínimo volumen y eliminar el exceso de ácido nítrico. La disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente, cristalizando $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un sólido cristalino de color azul intenso. El sólido se filtró por succión con embudo Büchner utilizando papel de filtro y se dejó secar al aire.

Para realizar la síntesis del compuesto (2)³¹ se disolvió $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2.42 g, 10 mmol) en etanol (50 mL) en un vaso de precipitados de 200 mL. Sobre esta disolución de color azul se adicionó gota a gota y con agitación una disolución de *N,N*-dietiletilendiamina (2.32 g, 20 mmol) en etanol (50 mL), produciéndose la reacción (5) y variando el color a azul oscuro al finalizar la adición. La agitación se mantuvo 10 minutos y se observó la aparición de un precipitado de color rojo. Se eliminó la mayor cantidad posible de disolución por decantación, el precipitado se secó a presión reducida y se pesó al aire (2.92 g, 6.9 mmol, 70%).





El compuesto se caracterizó mediante la determinación de la temperatura de transición, espectroscopia infrarroja (Figuras 10 y 11), DSC (Anexo 7.2.) y TGA. La temperatura de transición del compuesto fue de 149 °C.

El compuesto aislado a temperatura ambiente era de color rojo. Para observar el cambio de color se calentó una porción del compuesto en un matraz Schlenk de 100 mL bajo N₂ en un baño de arena a 170 °C. Tras varios minutos el color del compuesto cambió de rojo a violeta. El isómero violeta no cambia de color en un periodo de al menos 2 meses a temperatura ambiente.



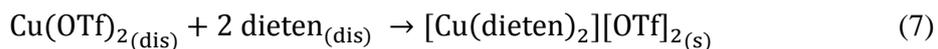
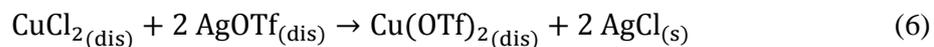
Figura 7. Isómeros BT (izquierda) y AT (derecha) de [Cu(dieten)₂][NO₃]₂ (2).

3.4.3. Síntesis de [Cu(dieten)₂][OTf]₂ (3)

Inicialmente se preparó Cu(OTf)₂ para poder utilizarlo posteriormente en la síntesis del compuesto (3). Aunque es un producto comercial, se decidió prepararlo a partir de los reactivos de los que se disponía en el laboratorio. A un matraz Schlenk de 100 mL envuelto en papel de aluminio se añadió AgOTf (1.00 g, 3.89 mmol), CuCl₂ (0.26 g, 1.93 mmol) y etanol (20 mL). La mezcla se agitó durante 20 minutos produciéndose la reacción (6) y posteriormente se dejó reposar durante 30 minutos para que decantase completamente el precipitado blanco formado (AgCl). Con una jeringa se extrajo parte de la disolución sobrenadante de Cu(OTf)₂ (10 mL) a otro matraz Schlenk de 100 mL.

Sobre esta disolución de Cu(OTf)₂ se adicionó gota a gota y con agitación una disolución de *N,N*-dietiletilendiamina (221 mg, 1.90 mmol) en etanol (5 mL), teniendo lugar la reacción (7). El color de la disolución, inicialmente azul claro, cambió a azul

oscuro. Se mantuvo la agitación durante 15 minutos y posteriormente se redujo a la mitad el volumen de la disolución a presión reducida. Se añadió éter dietílico (5 mL) y precipitó un sólido de color violeta. Se eliminó la mayor parte de la disolución por decantación, el sólido se secó a presión reducida, se pesó al aire (0.45 g, 0.7 mmol, 39%) y se conservó en atmósfera de N₂.



El compuesto se caracterizó por espectroscopia infrarroja (Figura 12), DSC (Anexo 7.3) y TGA. Su color a temperatura ambiente era violeta, para intentar encontrar un posible termocromismo se enfrió en un matraz Schlenk de 100 mL bajo N₂ en un baño de isopropanol y nitrógeno líquido a -80 °C. No se observó cambio de color. Posteriormente se calentó en un baño de agua a 100 °C y tampoco se observó cambio de color.



Figura 8. [Cu(dieten)₂][OTf]₂ (**3**).

4. Resultados y discusión

4.1. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**)

Inicialmente se sintetizó el precursor $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ siguiendo el procedimiento descrito en el texto de Brauer.³⁰ Se mezclaron cantidades equimolares de Na_2CO_3 y CuSO_4 en disolución acuosa, teniendo lugar la reacción (1). Se obtuvo un precipitado azul claro parcialmente coloidal³⁰ muy poco soluble en agua que se dejó reposar durante 48 horas, se filtró, se lavó con agua caliente y etanol, se secó a presión reducida y se pesó (90% de rendimiento). Cuando se lavó con agua caliente, el color del sólido cambió a verde. Esto pudo deberse a un cambio en el tamaño de las partículas del compuesto.

A continuación se hizo reaccionar un exceso de carbonato básico de cobre ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) con una disolución de ácido tetrafluorobórico al 48% para llevar a cabo la reacción (2). De esta forma, tras añadir etanol y filtrar el exceso de carbonato básico de cobre que no reaccionó se obtuvo una disolución de tetrafluoroborato de cobre(II) de color azul intenso. Sobre esta disolución se añadió *N,N*-dietiletilendiamina en etanol, teniendo lugar la reacción (3) y precipitando el compuesto (**1**) tras varios minutos de agitación. El compuesto precipitó con color violeta (isómero AT) por su baja temperatura de transición (28 °C aproximadamente) y cambió a rojo (isómero BT) tras secarse a presión reducida, debido el enfriamiento del matraz durante la evaporación. Finalmente se pesó al aire y se conservó bajo atmósfera de nitrógeno. El rendimiento fue del 31%.

Los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**), $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (**2**) y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (**3**) fueron caracterizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia IR en suspensión de Nujol y la comparación de sus temperaturas de transición (salvo para el compuesto **3**) con las fuentes bibliográficas.

La temperatura de transición encontrada para el compuesto (**1**) fue de 28 °C. El valor de esta temperatura oscila entre 15 y 29 °C dependiendo de la fuente bibliográfica,^{26,31,33} por lo que el resultado está dentro de este intervalo y puede considerarse válido.

En el experimento DSC, realizado entre 0 y 75 °C, se observa un pico endotérmico bien definido centrado en 34 °C. Este pico corresponde al cambio de fase que produce el termocromismo discontinuo en el compuesto (**1**),^{18,20} mientras que en sales con termocromismo continuo no se observa ninguna transición endotérmica.²⁴ También se

realizó la DSC inversa en el mismo rango de temperaturas, observándose un pico exotérmico que comienza a 15 °C y se centra en 6 °C, lo cual verifica que el proceso es reversible. El análisis termogravimétrico indica que no hay ningún cambio de masa entre 0 y 75 °C. Las curvas DSC están recogidas en el anexo 7.1.

El espectro IR obtenido (Figura 9) corresponde al isómero AT ya que la simple manipulación del isómero BT para realizar el espectro provoca el cambio de fase. Las aminas primarias presentan dos bandas intensas entre 3250 y 3500 cm^{-1} debido a la tensión N-H y una banda alrededor de 1600 cm^{-1} debida a la flexión simétrica N-H.³⁴ El ligando *N,N*-dietiletilendiamina contiene una amina primaria y una amina terciaria (Figura 3) y las bandas de tensión N-H de la amina primaria pueden verse a 3326 y 3267 cm^{-1} , mientras que la banda de flexión simétrica N-H se encuentra a 1599 cm^{-1} . Las señales características de Nujol aparecen a 2929, 2852, 1457 y 1377 cm^{-1} . Alrededor de 2350 cm^{-1} aparece la banda de tensión C-O debido a un exceso de CO₂ en el ambiente con respecto al background utilizado. La banda característica del BF₄⁻ libre^{35,36} (con simetría T_d) debido a la tensión asimétrica B-F (ν_3) se observa a 1055 cm^{-1} , siendo ésta muy intensa. Por último, cabe mencionar que no se observa agua en el espectro a pesar de ser un compuesto supuestamente delicuescente y haberlo expuesto al aire en periodos cortos de tiempo para pesarlo y realizar su espectro IR.

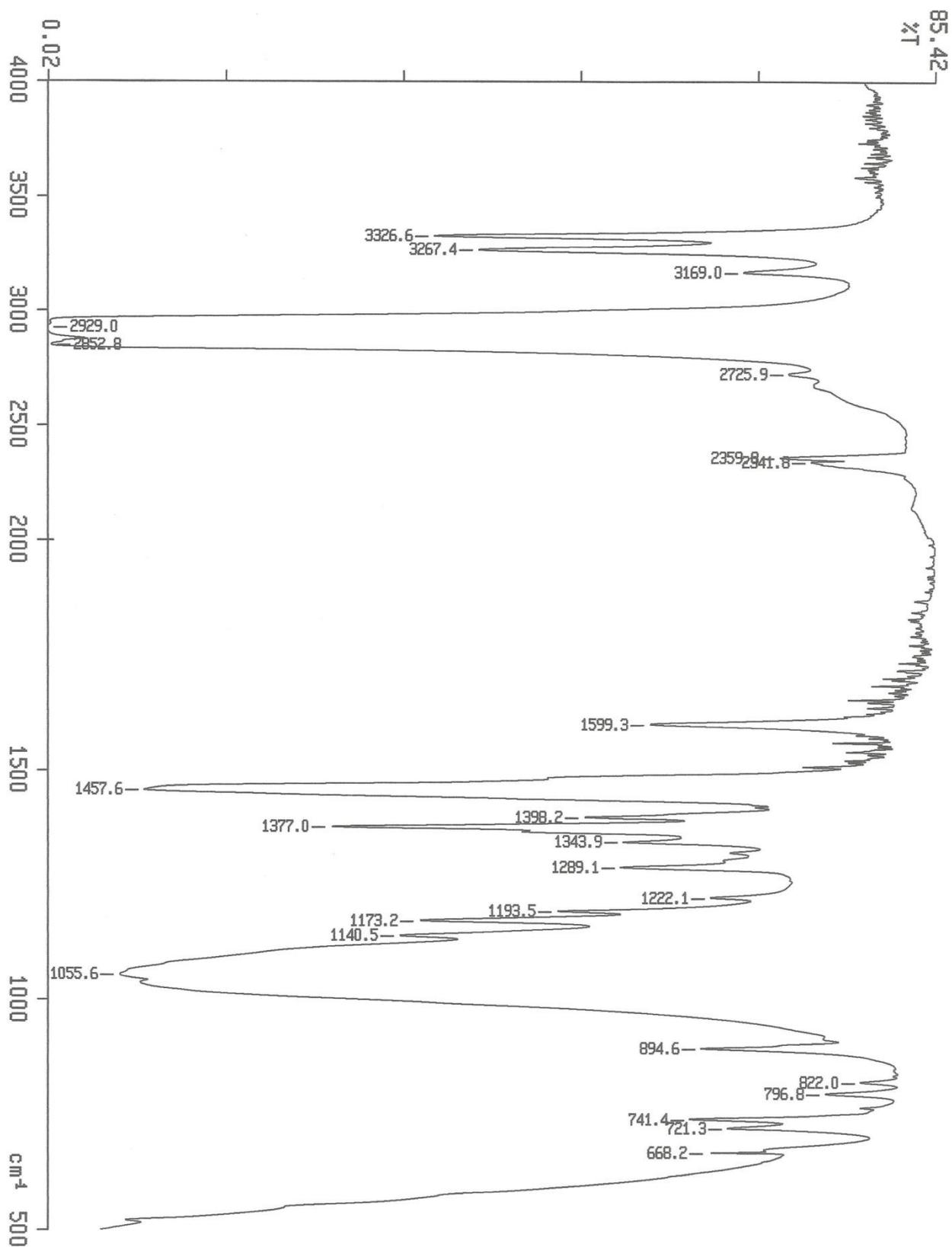


Figura 9. Espectro IR del isómero AT de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (**1**).

4.2. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (**2**)

El primer paso fue preparar el precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ según el procedimiento recogido en la enciclopedia de Ullmann.³² Se hizo reaccionar cobre metálico con un exceso de HNO_3 al 65%, produciéndose la reacción (4). De esta forma, tras finalizar la reacción se calentó la disolución resultante, eliminándose el exceso de ácido nítrico y obteniéndose una disolución de nitrato de cobre(II) de color azul intenso. Se mantuvo el calentamiento para concentrar la disolución hasta mínimo volumen y a temperatura ambiente cristalizó $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (sólido azul cristalino), que se filtró y se secó al aire. Fue necesario evaporar el disolvente hasta un volumen muy reducido debido a la alta solubilidad del nitrato de cobre(II) en agua (145 g por cada 100 g de agua a 25 °C).^{II}

A continuación se disolvió $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en etanol y sobre esta disolución de color azul intenso se añadió *N,N*-dietiletilendiamina en etanol, obteniéndose el compuesto (**2**) según la reacción (5) tras varios minutos de agitación. El sólido, de color rojo, se secó a presión reducida y se pesó al aire. El rendimiento obtenido fue del 70%.

La temperatura de transición hallada para el compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (**2**) fue de 149 °C. En la literatura se encuentran temperaturas de transición de entre 145 y 160 °C para este compuesto.^{17,20,22,31}

La DSC fue realizada en el rango 25-180 °C y se observa un pico endotérmico bien definido que se centra en 147 °C, correspondiente al cambio de fase termocrómico del compuesto (**2**).¹⁸ La DSC inversa muestra un pico exotérmico con máximo en 165 °C que refleja la reversibilidad del proceso. El análisis termogravimétrico no muestra cambio de masa en el mismo rango de temperaturas, lo cual implica que el compuesto no cristalizó con moléculas de etanol o de agua. Las curvas DSC se encuentran en el anexo 7.2.

Fue posible realizar el espectro IR de ambos isómeros del compuesto: BT (Figura 10) y AT (Figura 11). Para realizar el espectro IR del isómero de alta temperatura se tomó una porción del compuesto calentado en baño de arena (a 170 °C) una vez que cambió completamente de rojo a violeta y se enfrió bruscamente con baño de hielo. Con un rápido enfriamiento hasta temperatura ambiente, el isómero AT parece ser estable de forma indefinida.¹⁷ Una vez aislado se realizó su espectro IR sin ningún problema, al igual que se hizo para una porción del isómero BT que no se calentó.

Las bandas de tensión N-H de la amina primaria se observan a 3205 y 3120 cm^{-1} para el isómero BT y a 3233 y 3124 para el isómero AT. Estas bandas suelen presentarse entre

3250 y 3500 cm^{-1} , por lo que aparecen a menor frecuencia de lo esperado y que para el compuesto **(1)** (Figura 9) y para el compuesto **(3)** (Figura 12). Esto es debido a la formación de enlaces de hidrógeno fuertes entre el oxígeno del anión nitrato y el hidrógeno de la amina primaria, que debilitan el enlace N-H por lo que su banda de tensión aparece a menor frecuencia. Esto no se observa para los otros dos compuestos, por lo que los enlaces de hidrógeno formados con el anión nitrato son mucho más fuertes que para los aniones tetrafluoroborato y triflato. La banda de flexión simétrica N-H se presenta a 1602 y 1603 cm^{-1} para los isómeros BT y AT respectivamente. Las bandas características de Nujol se observan a 2916, 1457 y 1376 cm^{-1} para el BT y a 2928, 2854, 1464 y 1377 cm^{-1} para el AT. En ambos espectros aparece entorno a 2350 cm^{-1} la banda de tensión C-O debido a un exceso de CO_2 en el ambiente con respecto al background utilizado.

La región más importante en los espectros IR de este compuesto para poder dilucidar las estructuras se encuentra alrededor de 1750 cm^{-1} . En esta región, el nitrato no coordinado (con simetría D_{3h}) exhibe una única banda que ha sido asignada como una combinación de la tensión simétrica N-O (ν_1) y la flexión en el plano doblemente degenerada (ν_4). Sin embargo, cuando el nitrato se coordina como ligando monodentado, su simetría disminuye a C_{2v} y como consecuencia la flexión en el plano doblemente degenerada se divide en dos componentes. La combinación de ambos modos con la tensión simétrica N-O produce dos bandas de combinación en la misma región y menos intensas que la correspondiente al nitrato no coordinado. Varios autores han estudiado y utilizado esta combinación $\nu_1 + \nu_4$ como herramienta para dilucidar estructuras.^{17,37,38} En este caso se observa una única banda a 1746 cm^{-1} para el isómero BT, mientras que para el isómero AT se observan dos bandas a 1756 y 1746 cm^{-1} . Esto significa que en el isómero de baja temperatura los iones nitrato no se encuentran coordinados al ión metálico (IC=4) y a la temperatura de transición se produce un cambio de fase en el que los nitratos se coordinan (IC=6), como ya se trató en la introducción.

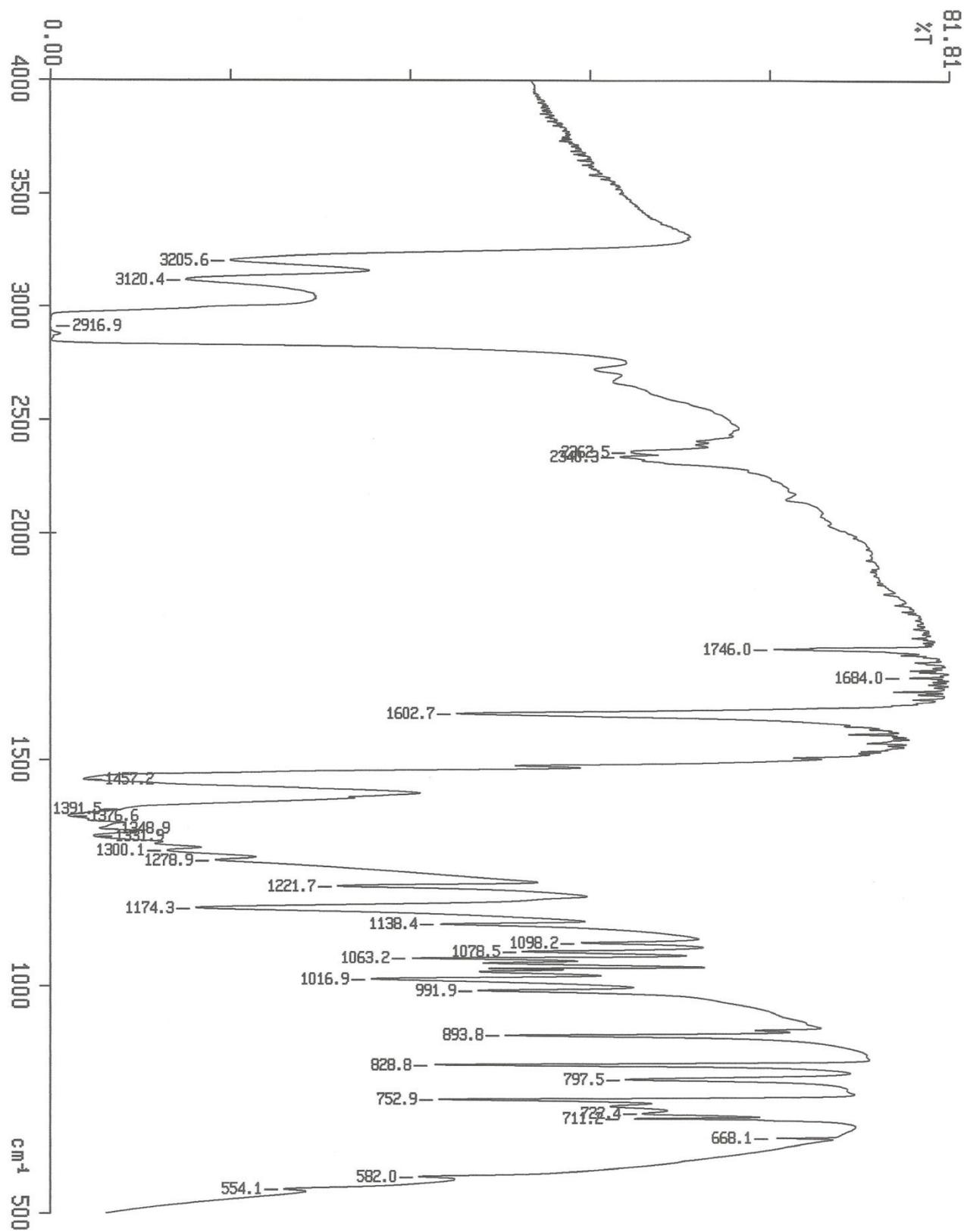


Figura 10. Espectro IR del isómero BT de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (2).

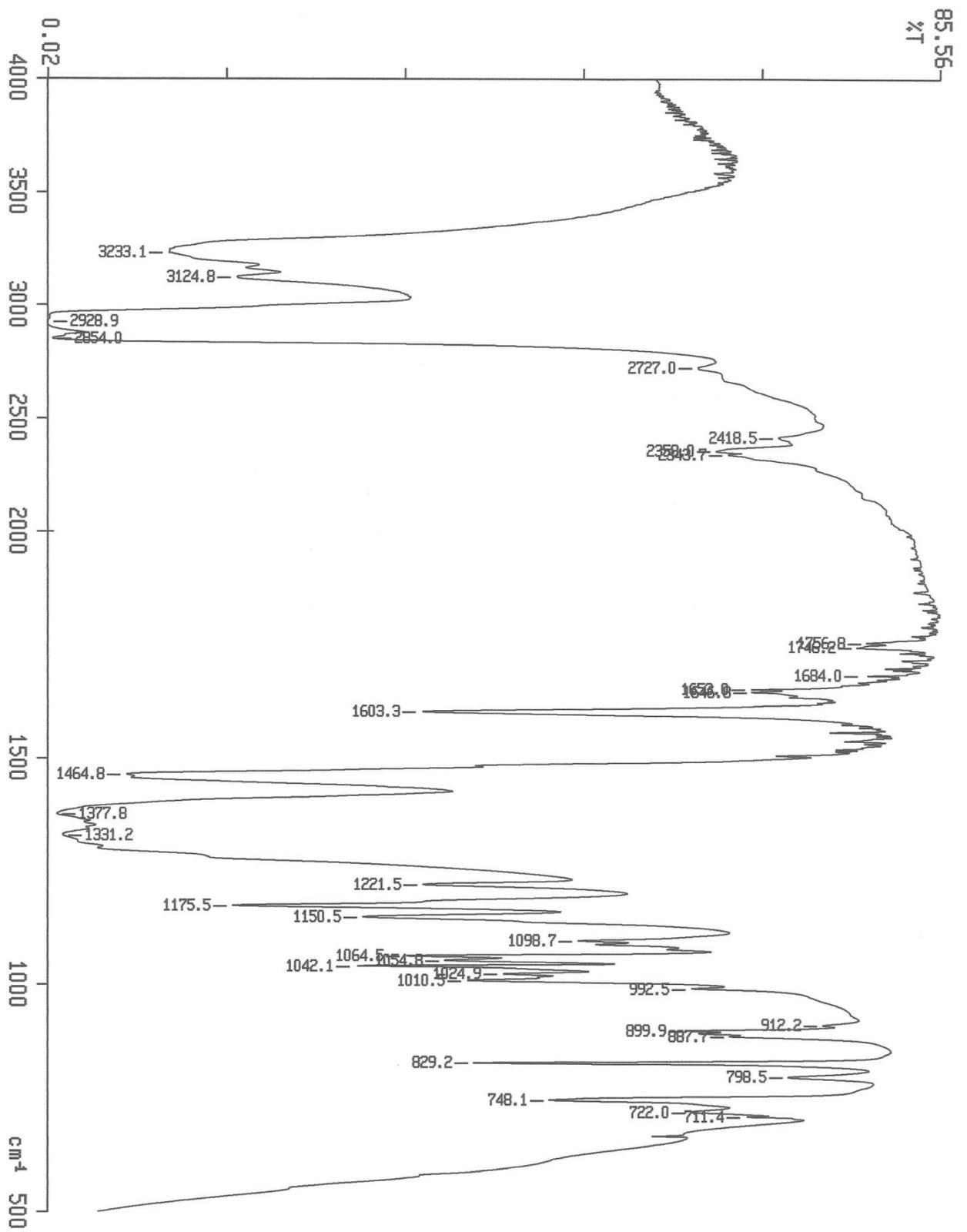


Figura 11. Espectro IR del isómero AT de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (2).

4.3. Preparación y caracterización de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (**3**)

Este compuesto era previamente desconocido. Para su preparación, se añadió AgOTf , CuCl_2 y etanol a un matraz Schlenk protegido de la luz con papel de aluminio y se agitó durante varios minutos teniendo lugar la reacción (6). Esta consiste en una sustitución de los cloruros unidos al cobre por aniones triflato. La reacción está favorecida por la precipitación de cloruro de plata. Posteriormente se dejó reposar la mezcla el tiempo suficiente para que decantase completamente el precipitado de color blanco que se formó (AgCl) y así extraer parte de la disolución sobrenadante. No se intentó optimizar el rendimiento de este paso, si no que se prefirió obtener un producto puro sin contaminación de cloruro de plata. Esta disolución de color azul claro contenía únicamente triflato de cobre(II) en etanol, ya que se utilizaron cantidades estequiométricas de triflato de plata y cloruro de cobre(II). Sobre la disolución de triflato de cobre(II) se añadió *N,N*-dietiletilendiamina en etanol produciéndose la reacción (7). Se agitó varios minutos y se añadió éter dietílico para provocar la precipitación del compuesto (**3**). El sólido se secó a presión reducida, se pesó al aire y se conservó bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo un rendimiento del 39%.

El compuesto sólido $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (**3**) era violeta a temperatura ambiente. Se enfrió hasta $-80\text{ }^\circ\text{C}$ en baño de isopropanol y nitrógeno líquido sin observarse algún cambio en el color. También se calentó hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ en baño de agua sin apreciar cambio en el color.

La calorimetría diferencial de barrido se realizó entre -150 y $180\text{ }^\circ\text{C}$ para abarcar un amplio rango de temperaturas y así poder detectar posibles procesos no observados con anterioridad. Y efectivamente se encontró un pico endotérmico bien definido centrado en $165\text{ }^\circ\text{C}$. Este pico no puede deberse a una descomposición del compuesto (**3**) ya que el TGA no muestra ningún cambio de masa en el mismo rango de temperaturas. Además, en la DSC inversa también se observa un pico exotérmico con máximo en $171\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que parece tratarse de un cambio de fase reversible. Los resultados de los experimentos DSC y TGA se obtuvieron 2 meses después de concluir el trabajo de laboratorio —a pocos días de la entrega del trabajo— y no fue posible repetir el calentamiento del compuesto (**3**) hasta $170\text{ }^\circ\text{C}$ para comprobar si exhibe termocromismo discontinuo. Este compuesto tampoco cristalizó con moléculas de etanol o agua, como indica la ausencia de cambio de masa en el TGA. Las curvas DSC están recogidas en el anexo 7.3.

En el espectro IR (Figura 12) se presentan a 3321 y 3264 cm^{-1} las bandas de tensión N-H de la amina primaria y a 1583 cm^{-1} la banda de flexión simétrica N-H de dicha amina. Las señales de Nujol se encuentran a 2923, 2853, 1456 y 1376 cm^{-1} . En la región de 2350 cm^{-1} se aprecia la banda de tensión C-O debido al exceso de CO_2 en el ambiente.

En la bibliografía hay cierta ambigüedad en la asignación de las bandas correspondientes a los modos de vibración del anión triflato. Las bandas que se han asignado son las siguientes: tensión asimétrica S-O^{39,41} a 1250 cm^{-1} , tensión simétrica C-F^{39,40,42} a 1221 cm^{-1} , tensión asimétrica C-F^{40,42} a 1163 cm^{-1} , tensión simétrica S-O^{39,40,42} a 1064 cm^{-1} , deformación simétrica CF_3 ^{39,41} a 758 cm^{-1} , deformación simétrica SO_3 ^{40,41} a 635 cm^{-1} y deformación asimétrica CF_3 ó SO_3 ^{40,41} a 574 cm^{-1} . Las bandas correspondientes al triflato libre y triflato coordinado aparecen a frecuencias muy similares, debido a esto y a la falta de referencias sobre el compuesto (**3**) no se ha podido determinar si el anión se encuentra coordinado al cobre. No obstante, se trata de un anión poco coordinante y en los compuestos análogos con perclorato y tetrafluoroborato, que son aniones de comportamiento similar, no hay coordinación entre el anión y el Cu^{2+} . Por tanto cabe esperar que los aniones triflato no se coordinen y el centro metálico tenga un índice de coordinación 4, formando un anillo de cinco miembros Cu-4N con los dos ligandos *N,N*-dietiletilendiamina.

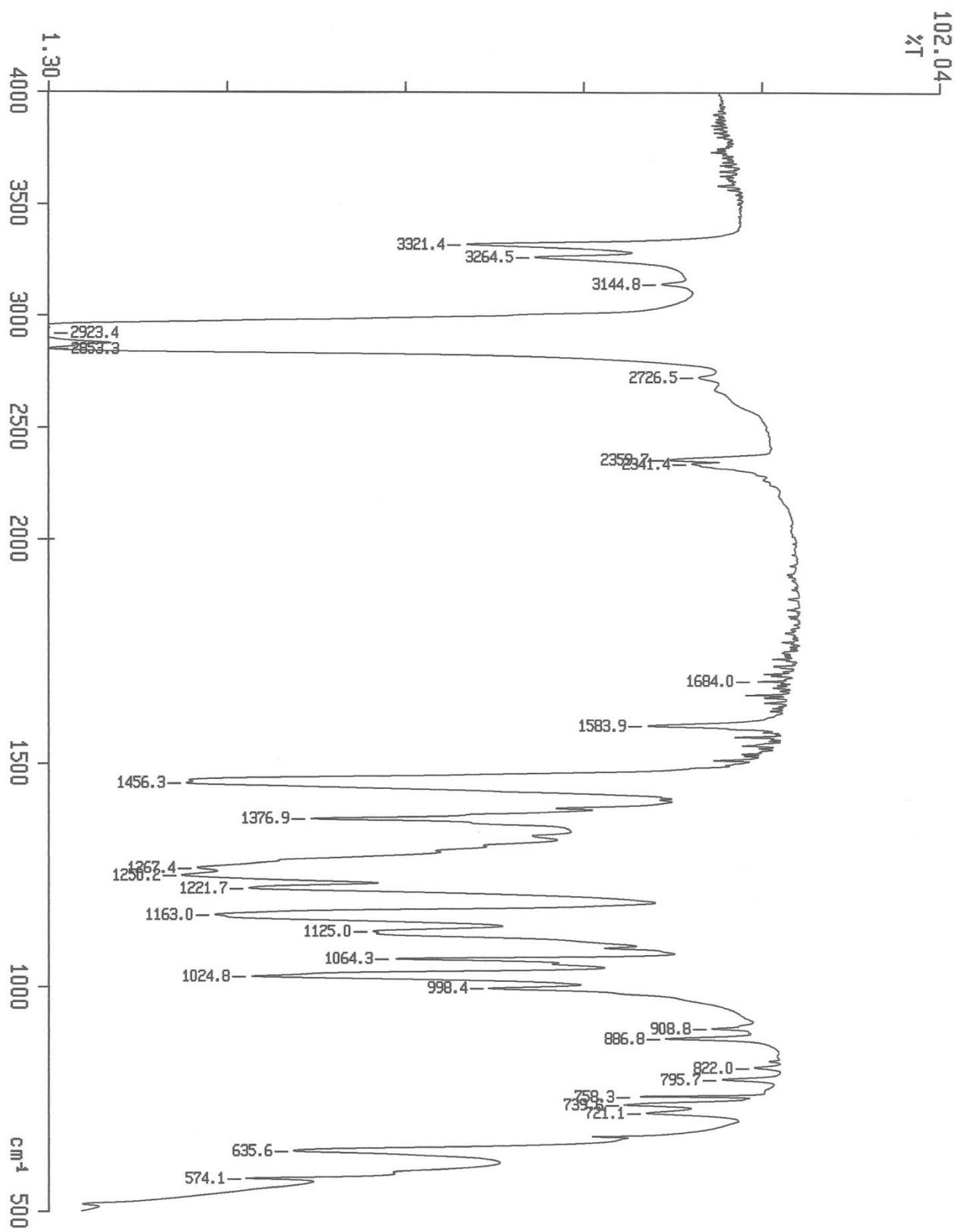


Figura 12. Espectro IR de [Cu(dieten)₂][OTf]₂ (3).

5. Conclusiones

- Se han sintetizado con éxito los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$, $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ a partir de los procedimientos propuestos.
- Se ha observado termocromismo discontinuo en los compuestos $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ y $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ a las temperaturas previstas y con los colores esperados: el primero cambia de rojo a violeta a 28 °C y el segundo cambia de rojo a violeta a 149 °C.
- Se ha podido comprobar mediante espectroscopia IR que el compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ cambia de color como consecuencia de una variación en el índice de coordinación del cobre, que pasa de una geometría plano-cuadrada (IC=4) a una octaédrica distorsionada (IC=6) debido a la coordinación del anión nitrato en esta última geometría.
- Se ha comprobado que el compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ no exhibe termocromismo continuo ni discontinuo entre -80 y 100 °C.
- Se ha detectado un posible cambio de fase reversible en el compuesto $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ a 165 °C, sin poder comprobar que implique un cambio en el color del compuesto.

6. Bibliografía

6.1. Libros, artículos y revisiones

- (1) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley, 1999, pág. 864.
- (2) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2001, pág. 1192.
- (3) R. Zibaseresht, R. M. Hartshorn, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, i19.
- (4) R. Zibaseresht, R. M. Hartshorn, *Acta Cryst.* **2013**, *E69*, e1.
- (5) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2001, pág. 1260.
- (6) I. S. Butler, J. F. Harrod, *Inorganic Chemistry: Principles and Applications*, Benjamin/Cummings, 1989, pág. 416.
- (7) T. Moeller, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, 1988, pág. 506.
- (8) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley, 1999, pág. 868.
- (9) K. Ozutsumi, T. Kawashima, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *180*, 231.
- (10) E. Carter, E. L. Hazeland, D. M. Murphy, B. D. Ward, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 15088.
- (11) S. Koner, A. Ghosh, N. Ray Chaudhuri, A. K. Mukherjee, M. Mukherjee, R. Ikeda, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1311.
- (12) C. Pariya, F. L. Liao, S. L. Wang, C. S. Chung, *Polyhedron* **1998**, *17*, 547.
- (13) C. Pariya, K. Panneerselvan, C. S. Chung, T. H. Lu, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2555.
- (14) E. Garribba, G. Micera, D. Sanna, L. S. Erre, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 253.
- (15) P. Pfeiffer, H. Glaser, *J. Prakt. Chem.* **1938**, *151*, 134.
- (16) W. E. Hatfield, T. S. Piper, U. Klabunde, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 629.
- (17) A. B. P. Lever, E. Mantovani, J. C. Donini, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2424.
- (18) L. Fabbrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 3019.

- (19) D. R. Bloomquist, R. D. Willett, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 125.
- (20) V. Fernández, J. García, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, *An. Quím.* **1991**, *87*, 704.
- (21) M. Andino, D. Curet, M. Muir, *Acta Cryst. Sect. B* **1976**, *32*, 3185.
- (22) R. Ferraro, J. Basile, R. García-Iniguez, P. Paoletti, L. Fabrizzi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2342.
- (23) I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandström, S. Glikberg, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2687.
- (24) J. Pylkki, D. Willett, W. Dodgen, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 594.
- (25) K. Takahashi, R. Nakajima, Z. Gu, H. Yoshiki, A. Fujishima, O. Sato, *Chem. Commun.* **2002**, 1578.
- (26) K. Mori, K. Kagohara, H. Yamashita, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 586.
- (27) R. Ikeda, K. Kotani, H. Ohki, S. Ishimaru, K. Okamoto, A. Ghosh, *J. Molec. Struct.* **1995**, *345*, 159.
- (28) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6^a ed., Wiley, 1999, pág. 569.
- (29) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, 2001, pág. 448.
- (30) G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2^a ed., vol. 2, Academic Press, 1965, pág. 1024.
- (31) A. Cui, X. Chen, L. Sun, J. Wei, J. Yang, H. Kou, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 311.
- (32) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7^a ed., Wiley-VCH, 2011, "Copper Compounds" pág. 20.
- (33) P. Naumov, K. Sakurai, T. Asaka, A. Belik, S. Adachi, J. Takahashi, S. Koshihara, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5027.
- (34) P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Química Orgánica, Estructura y Función*, 5^a ed., Omega, 2008, pág. 962.
- (35) S. Pereygin, A. Klimchuk, *J. Appl. Spectr.* **1989**, *50*, 207.
- (36) H. Selig, J. Shamir, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 294.

- (37) A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1957.
- (38) N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 804.
- (39) W. Huang, R. Frech, R. A. Wheeler, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 100.
- (40) H. Johnston, F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1045.
- (41) S. York, E. Boesch, A. Wheeler, R. Frech, *Phys. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 99.
- (42) J. M. Alía, Y. Díaz de Mera, H. G. M. Edwards, F. J. García, E. E. Lawson, *J. Molec. Struct.* **1997**, *408*, 349.

6.2. Recursos web

(I) [http://en.wikipedia.org/wiki/Copper\(II\)_nitrate](http://en.wikipedia.org/wiki/Copper(II)_nitrate)

(II) “Aqueous Solubility of Inorganic Compounds at Various Temperatures”, en *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, D. R. Lide, ed., <<http://www.hbcnetbase.com>>, CRC Press, 2005.

7. Anexos

7.1. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (1)

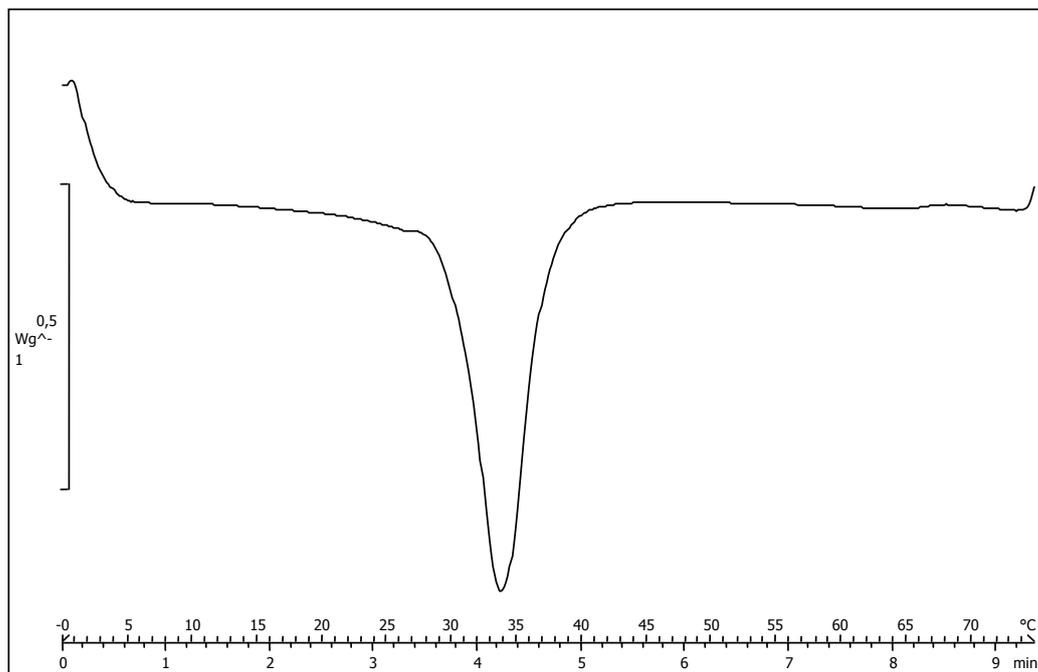


Figura 13. Curva DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (1).

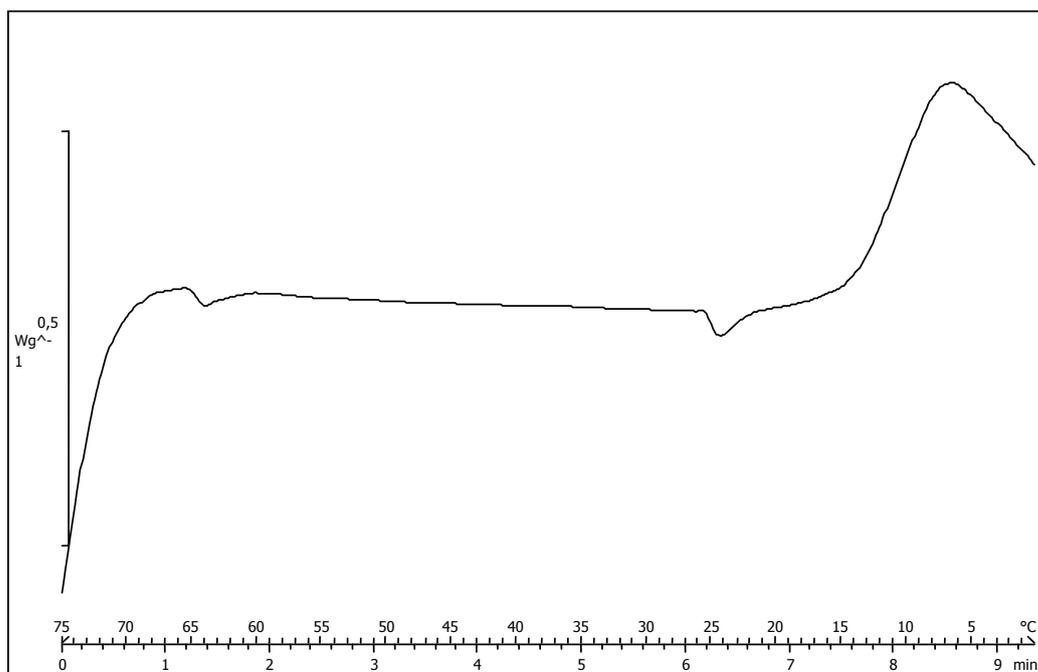


Figura 14. Curva DSC inversa de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{BF}_4]_2$ (1).

7.2. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (2)

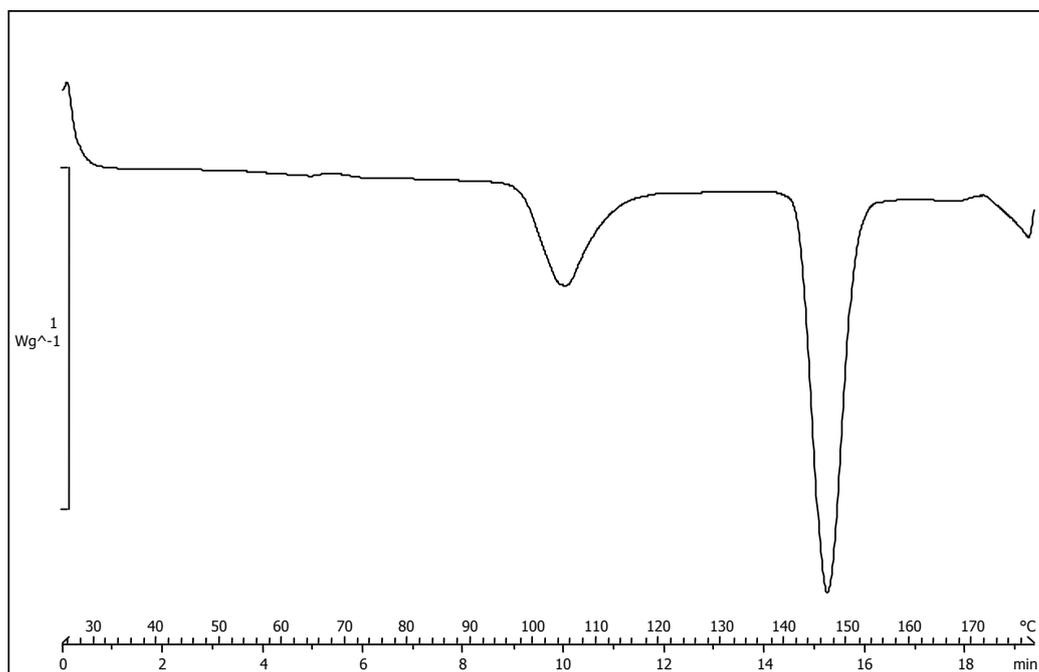


Figura 15. Curva DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (2).

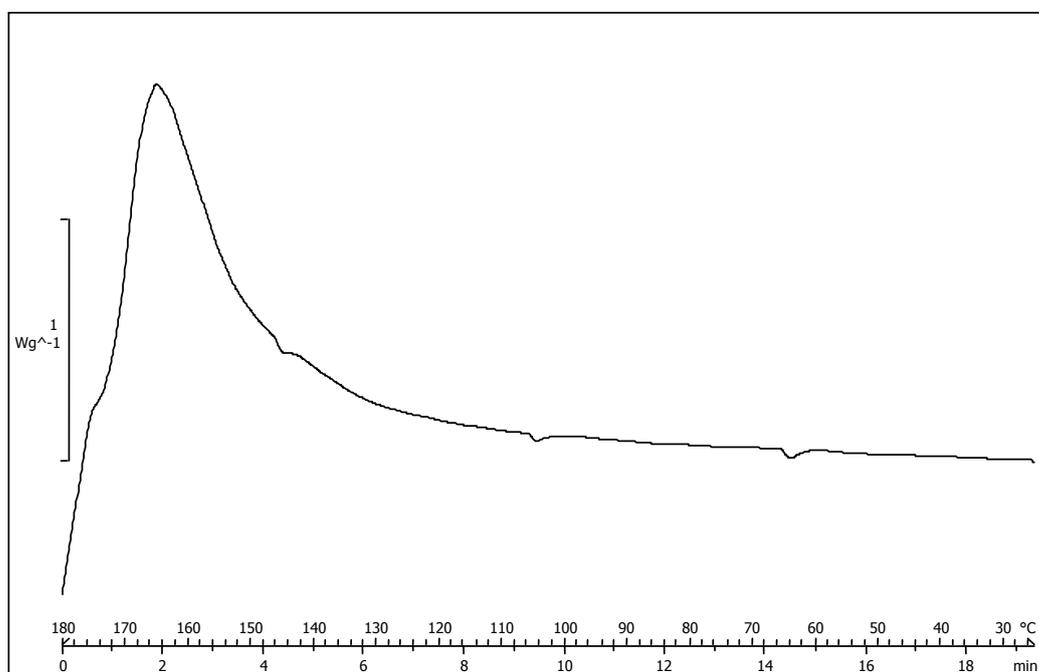


Figura 16. Curva DSC inversa de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{NO}_3]_2$ (2).

7.3. Curvas DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (3)

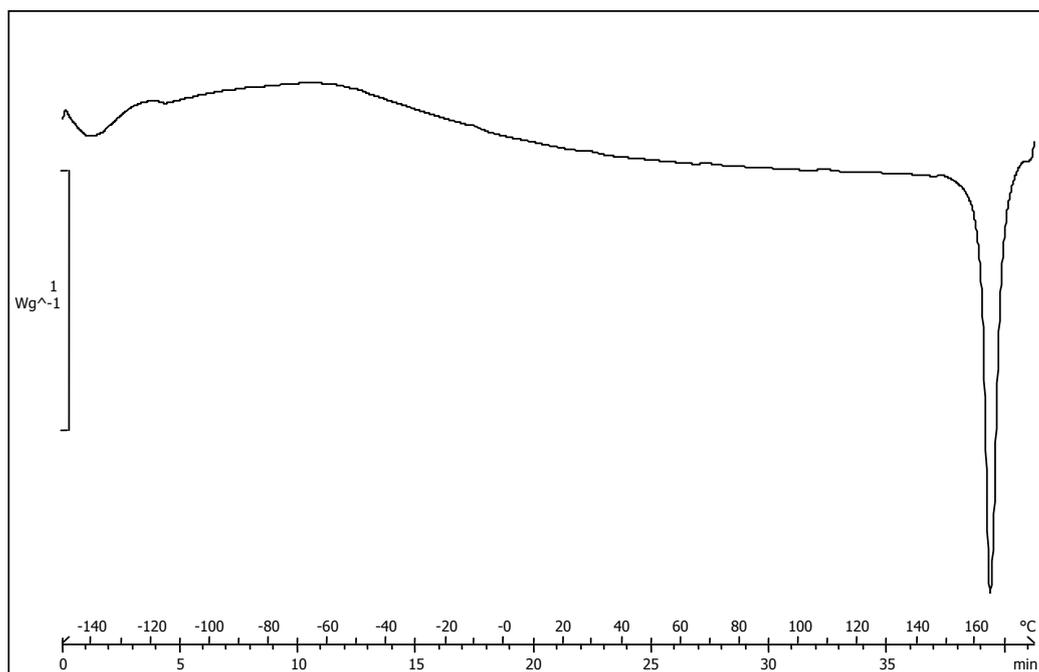


Figura 17. Curva DSC de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (3).

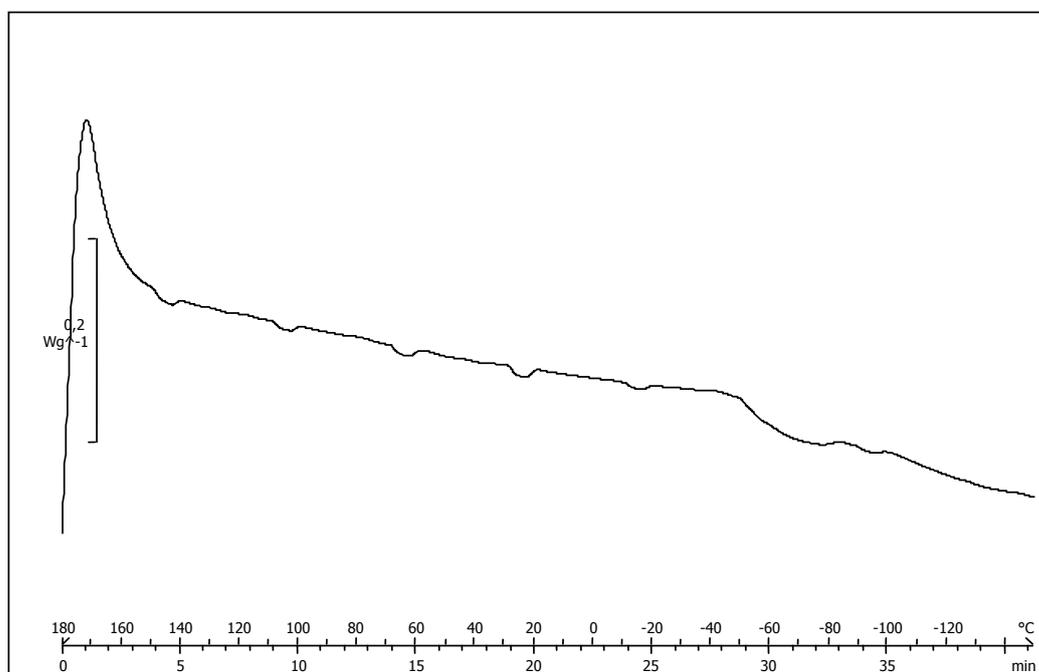


Figura 18. Curva DSC inversa de $[\text{Cu}(\text{dieten})_2][\text{OTf}]_2$ (3).