



HAL
open science

Compuestos metal-orgánicos con propiedades multifuncionales

Bianca Baldo Hurtado

► **To cite this version:**

Bianca Baldo Hurtado. Compuestos metal-orgánicos con propiedades multifuncionales. Inorganic chemistry. Université de Rennes; Universidad Andrés Bello (Santiago), 2018. Español. NNT : 2018REN1S012 . tel-01838200

HAL Id: tel-01838200

<https://theses.hal.science/tel-01838200>

Submitted on 13 Jul 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Compuestos Metal-Orgánicos con Propiedades Multifuncionales

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN FISICOQUÍMICA MOLECULAR**

**en cotutela internacional con la
Université Rennes 1, Francia**

**PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN QUÍMICA INORGÁNICA**

Bianca Baldo Hurtado

Director de Tesis Dra. Verónica Paredes García
Dra. Nathalie Audebrand

**SANTIAGO DE CHILE
2018**



**Universidad
Andrés Bello**

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

En Cotutelle Internationale avec
Universidad Andrés Bello, Santiago, Chili

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention Chimie Inorganique

Ecole doctorale Matière, Molécules et Matériaux

Bianca BALDO HURTADO

Préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6226
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Matériaux hybrides
métaux-organiques
multifonctionnels**

**Thèse soutenue à Santiago
le 23 Janvier 2018**

devant le jury composé de :

Nancy PIZARRO

Professeur, Universidad Andrés Bello, Santiago / *examineur*

Álvaro MUÑOZ

Professeur, Universidad Autónoma de Chile, Santiago /
examineur

Diego VENEGAS

Professeur, Universidad Santiago de Chile, Santiago / *examineur*

Maria AMELA-CORTES

Maître de Conférences, Université de Rennes 1, Rennes /
examineur

Eric LE FUR

Maître de Conférences HDR, Ecole Nationale Supérieure de
Chimie de Rennes / *examineur*

Rapporteurs :

Patricia HORCAJADA

Chercheur HDR, IMDEA-Energy Foundation, Madrid

Carlos KREMER

Professeur, Universidad de la República, Montevideo



VICERRECTORIA DE INVESTIGACIÓN Y DOCTORADO
ACTA EXAMEN PÚBLICO
PROGRAMA DE DOCTORADO EN FISCOQUÍMICA MOLECULAR

En Santiago, Martes 23 de enero de 2018, en ceremonia solemne se efectúa defensa pública de la Tesis presentada por la Srta. Bianca Baldo Hurtado, “**Compuestos Metal-Orgánicos con Propiedades Multifuncionales**”, como el último requisito para la obtención del grado de Doctor en Físicoquímica Molecular de la Universidad Andrés Bello. La comisión examinadora está integrada por Dr. Álvaro Muñoz (UA), Dr. Diego Venegas (USACH), Dra. Nancy Pizarro (UNAB), Dra. María Amela-Cortes (UR 1, Francia), Eric Le Fur (ENSCR, Francia).

Esta ceremonia es co-presidida por el Vicerrector de Investigación y Doctorado, Dr. Ariel Orellana, por el Decano de la Facultad de Ciencias Exactas, Dr. Pierre Paul Romagnoli y la Directora Académica de Doctorados, Dra. Erika Poblete.

Luego de escuchar la defensa de Tesis expuesta por la Srta. Baldo, la comisión ha decidido aprobarla y manifestar sus felicitaciones.

Por lo anterior se otorga el grado de
Doctor en Físicoquímica Molecular

A

Bianca Baldo Hurtado

Dra. Verónica Paredes
Tutor
Universidad Andrés Bello

Dra. Nathalie Audebrand
Tutor
Université de Rennes 1, Francia

Dra. Nancy Pizarro
Universidad Andrés Bello

Dr. Álvaro Muñoz
Universidad Autónoma

Dr. Diego Venegas
Universidad Santiago de Chile

Dra. María Amela Cortes
Université de Rennes 1, Francia

Dr. Eric Le Fur
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes
Francia

Dr. Ramiro Arratia Pérez
Director
Doctorado en Físicoquímica Molecular
Universidad Andrés Bello



FINANCIAMIENTO



Proyecto FONDECYT 1130643

Proyecto FONDECYT 1170887

FINANCIAMIENTO



Beca Doctorado Nacional N° 21140908

Ecole Doctorale Science de la Matière



AGRADECIMIENTOS

**Proyecto CONICYT Anillos, Polyfunctional Inorganic Materials Based on Strategic
Chilean Metals - IPMaG.**



CONICYT-FONDEQUIP/PPMS/EQM130086

Proyecto ECOS/CONICYT C15E02.

Proyecto LIA-MIF 836

Proyecto - LIAM3-CNRS N°1027

Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología



AGRADECIMIENTOS**Université de Rennes 1****Universidad Andrés Bello****Institut des Sciences Chimiques de
Rennes****Ecole Doctorale Sciences de la Matière**

INDICE

	Página
RÉSUMÉ ÉTENDU	xvii
RESUMEN	xxxix
ABSTRACT	xli
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1 Métodos sintéticos	14
I.2 Ligante ácido imidazol-4-acrílico	16
II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	19
II.1 Hipótesis	19
II.2 Objetivos Generales	19
II.3 Objetivos Específicos	19
III. METODOLOGÍA	20
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
IV.1. Síntesis	24
IV.1.1 Precursores basados en cationes <i>nd</i>	24
IV.1.1.1 Síntesis de precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ ($P-M^{II}$)	24
IV.1.1.2 Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$ (1D-Cd)	24
IV.1.2 Compuestos heterometalicos <i>nd/4f</i>	25
IV.1.2.1 Síntesis de compuestos del tipo $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu ^{II} /Ln ^{III})	26
IV.1.2.2 Síntesis del compuesto $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (3D-Cd ^{II} /Ce ^{IV})	26
IV.1.2.3 Síntesis de los compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ ($Ni-Ln^{II}$)	27
IV.1.3 Comentarios Generales	27
IV.2 Descripción estructural	29
IV.2.1 Precursores basados en cationes <i>nd</i>	30
IV.2.1.1 Precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ ($P-M^{II}$)	30
IV.2.1.2 Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$	34

IV.2.2	Compuestos heterometalicos <i>nd/4f</i>	41
IV.2.2.1	Compuestos heterometálicos del tipo $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu ^{II} /Ln ^{III})	41
IV.2.2.2	Compuesto heterometálico $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (3D-Cd ^{II} /Ce ^{IV})	48
IV.2.3	Compuestos del tipo Ni ₂ [LnCl ₆] (Ni/Ln ^{II})	52
IV.2.4	Comentarios Generales	56
IV.3	Propiedades ópticas	59
IV.3.1	Caracterización óptica	59
IV.3.2	Ligante Ácido midazol-4-acrílico (H ₂ IA)	60
IV.3.3	Precusores basados en cationes <i>nd</i>	61
IV.3.3.1	Precusores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ (P-M ^{II})	61
IV.3.3.2	Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$ (1D-Cd)	62
IV.3.4	Compuestos heterometálicos <i>nd/4f</i>	64
IV.3.5	Compuestos del tipo Ni ₂ [LnCl ₆] (Ni/Ln ^{II})	66
IV.3.6	Comentarios Generales	68
IV.4	Caracterización magnética	69
IV.4.1	Compuestos heterometálicos del tipo $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu ^{II} /Ln ^{III})	70
IV.4.2	Compuestos del tipo Ni ₂ [LnCl ₆] (Ni/Ln ^{II})	80
IV.4.3	Comentarios Generales	83
V.	<i>CONCLUSIÓN</i>	84
VI.	REFERENCIAS	86
VII.	<i>ANEXO</i>	96
VII.1	<i>Coordenadas atómicas fraccionarias ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) para Shelx.</i>	96
VII.2	<i>Congresos Nacionales</i>	103
VII.3	<i>Congresos Internacionales</i>	104

VII.4 *Especificaciones de equipos* **105**

INDICE FIGURAS

N°		Página
Figura 1	Ejemplos de ligantes orgánicos con dos o más sitios de coordinación	1
Figura 2	Modos de coordinación de grupo carboxilato	2
Figura 3	Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino de los orbitales <i>d</i> con diferentes geometrías de coordinación	3
Figura 4	Geometrías de coordinación (a) Cationes <i>nd</i> ; (b) Cationes <i>4f</i>	4
Figura 5	Diagrama de energía para los cationes Ce ³⁺ , Eu ³⁺ y Gd ³⁺	6
Figura 6	Esquema representativo de procesos absorción, migración, emisión de energía	8
Figura 7	Estructura (a) [Nd(L) ₃]; (b) [Nd(LCl ₂ -Me) ₃]; (c) [Nd(LCl ₂) ₃]	9
Figura 8	Esquema representativo de procesos absorción, migración, emisión de energía en compuestos heterometálicos <i>nd/4f</i>	10
Figura 9	Compuestos del tipo [LnCd(Imdc)(SO ₄)(H ₂ O) ₃]·0,5H ₂ O. (a) Estructura ; (b) Coordinación del ligante Imdc ⁻³ y del anión SO ₄ ²⁻	11
Figura 10	Espectro de emisión de (a) Tb/Cd (λ = 309 nm), Eu/Cd (λ = 394 nm), Dy/Cd (λ = 312 nm), (b) Gd/Cd (λ = 310 nm), Er/Cd (λ = 330 nm), Yb/Cd (λ = 350nm) y Y/Cd (λ = 350 nm) en estado sólido a temperatura ambiente	11
Figura 11	Compuestos del tipo {[Ln ₂ Zn ₂ (μ ₃ -Hmimda) ₂ (μ ₃ -mimda) ₂ ·4H ₂ O]mH ₂ O} _n . (a) Estructura; (b) Modos de coordinación del ligante H ₃ mimda	12
Figura 12	Compuesto {[Tb ₂ Zn ₂ (μ ₃ -Hmimda) ₂ (μ ₃ -mimda) ₂ ·4H ₂ O]mH ₂ O}. (a) Espectro de emisión a 309 nm; (b) Gráfica χ _M T vs T	13
Figura 13	Síntesis mecanoquímica. (a) Equipamiento; (b) Esquema	14

	proceso de reacción	
Figura 14	Ácido imidazol-4-acrílico. a) Isómero trans. b) Isómero cis	16
Figura 15	Tautómeros para los isómeros cis y trans del ligante ácido imidazol-4-acrílico	17
Figura 16	Transformación tautomérica mas común del ligante ácido imidazol-4-acrílico	17
Figura 17	Esquema de síntesis en una etapa	20
Figura 18	Esquema de síntesis por etapas	21
Figura 19	Esquema de equipos utilizados en sonoquímica. (a) Baño sonoquímico. (b) Punta sonoquímica	25
Figura 20	Patrón de difracción ($^{\circ}$) para las fases obtenidas basadas en: (a) Zn^{II} ; (b) Ni^{II} ; (c) Cu^{II} ; (d) Cd^{II}	30
Figura 21	Compuesto del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ obtenido por Baran y col. (a) Estructura; (b) Como precursor para el ensamble con cationes $4f$	32
Figura 22	Compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$. (a) Entorno de coordinación de los cationes Cd^{2+} ; (b) Cadena zig-zag unidimensional; (c) Modos de coordinación del ligante HIA^- y H_2IA ; (d) Disposición de las cadenas a lo largo del eje a	36
Figura 23	Tipos de cadenas 1D en el compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$. (a) Vista eje c ; (b) Vista eje b	37
Figura 24	Diferentes especies del ligante H_2IA de acuerdo al pH	39
Figura 25	Polímeros de coordinación basados en Cd^{2+} . (a) Red del compuesto $[Cd(HIA)_2 \cdot 1.7H_2O]_n$ vista del plano $[100]$; (b) Red del compuesto $\{[Cd(HIA)_2(H_2O)_{3/2}(EtOH)]_n$ vista del plano $[010]$	40
Figura 26	Representación de estructura cristalina de $\{[Cu^{II}_2Ln^{III}(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$. Entorno de coordinación de (a) Cu^{2+} y (b) Ln^{3+} . Vista de la estructura de	42

- $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2]\cdot(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$: (c) Celda cristalina en el plano[010] y (d) Zoom de red tridimensional
- Figura 27** Cadenas de de $[\text{Cu}(\text{HIA})_2]_n$ interpenetradas enlazadas por cationes Ln^{3+} **45**
- Figura 28** Modo de coordinación del ligante HIA^- **46**
- Figura 29** Compuestos del tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$. (a) Modo de coordinación del ligante α -metacrilato; (b) Cadena unidimensional a lo largo del eje c **47**
- Figura 30** Compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6]\cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Entorno de coordinación de (a) Cd^{2+} y (b) Ce^{4+} . (c) Modo de coordinación del ligante HIA^- **49**
- Figura 31** Vista de la estructura tridimensional del compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6]\cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$: (c) Celda cristalina en el plano [100] y (d) Zoom de red tridimensional **50**
- Figura 32** Compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$, donde $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}$ o Gd **52**
- Figura 33** Celda unitaria (a) $[\text{C}_2\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]$; (b) $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N})_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}$ **54**
- Figura 34** Estructura compuesto $[\text{K}(2,2,2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$ **55**
- Figura 35** Modos de coordinación del ligante H_2IA en (a) Compuestos moleculares del tipo $[\text{M}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$; (b) Polímero de coordinación unidimensional $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$; Polímeros de coordinación tridimensionales: (c) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2]\cdot(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ y (d) $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6]\cdot m(\text{MeOH})\}_n$ **57**
- Figura 36** Modo de coordinación grupos carboxilatos en (a) $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\cdot(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$; (b) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2]\cdot(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ con $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$ y (c) $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6]\cdot m(\text{MeOH})\}_n$ **58**
- Figura 37** Estructura y espectro electrónico del ligante ácido imidazol-4-acrílico **60**
- Figura 38** Compuestos del tipo $[\text{M}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (P-M^{II}). (a) Espectro **61**

	UV-Vis en fase sólida; Diagrama de orbitales moleculares. (b) Para configuración d^8 ; (c) Para configuración d^9	
Figura 39	Espectro UV-Vis en fase sólida para el compuesto 1D-Cd	62
Figura 40	Compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Espectro de: (a) Excitación; (b) Emisión con $\lambda_{\text{exc}}=350 \text{ nm}$	63
Figura 41	Espectro UV-Vis en fase sólida para el compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})\}_n$ (4) y los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	64
Figura 42	Desdoblamiento de orbitales d para cationes Cd^{2+} y Cu^{2+} según su geometría de coordinación	65
Figura 43	Espectro UV-Vis en fase sólida para los compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ con $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$	66
Figura 44	Espectro de absorción correspondiente a compuestos del tipo $[\text{K}(2,2,2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$	67
Figura 45	Gráfico χ_{MT} vs T para (a) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$, (b) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, (c) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ a 1 kOe y 10 kOe	72
Figura 46	Gráfico N_{β} vs H para (a) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$, (b) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, (c) 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ a 1,8 K, 3 K, 5 K y 8 K	74
Figura 47	Trímero de Cu_2Ln en compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$	75
Figura 48	Ajuste de la curva de χ_{MT} vs T para 3D- $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Gd}^{\text{III}}$, $R=1,64 \cdot 10^{-5}$	76
Figura 49	Curva de χ_{MT} vs T. (a) Para (O) $[\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$ y (Δ) $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$; (b) $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$	77
Figura 50	Compuestos del tipo $\{[\text{CuLn}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$. (a) Vista de celda unitaria desde el plano [010]; (b) Modos de coordinación del ligante ácido 3,5-pirazoldicarboxílico	78
Figura 51	Curva de χ_{MT} vs T. (a) Compuesto $[\text{CuEu}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) $[\text{CuGd}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$	79

Figura 52	Curva de $\chi_M T$ vs T para compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$	82
------------------	--	-----------

INDICE DE TABLAS

Nº		Página
Tabla 1	Características de las transiciones luminiscentes ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$) del catión Eu^{3+}	7
Tabla 2	Tiempo de vida (τ) y rendimiento cuántico de los compuestos basados en cationes Nd^{3+}	9
Tabla 3	Resumen de compuestos obtenidos	23
Tabla 4	Parámetros de celda obtenidos mediante la indexación con DICVOL06	31
Tabla 5	Parámetros de celda obtenidos para el compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$	34
Tabla 6	Distancias (Å) $Cd^{II} \dots Cd^{II}$, $Cd^{II}-O$ y $Cd^{II}-N$	38
Tabla 7	Parámetros de celda de los compuestos heterometálicos 3D- Cu^{II}/Ln^{III}	41
Tabla 8	Distancias (Å) $Cu-Cl$, $Cu-O$, $Cu-N$ y $Ln-O$ para los distintos compuestos heterometálicos	43
Tabla 9	Distancias (Å) $Cu^{II} \dots Ln^{III}$ y $Cu^{II} \dots Cu^{II}$ en los compuestos del tipo 3D- Cu^{II}/Ln^{III}	46
Tabla 10	Parámetros de celda obtenidos para el compuesto 3D- Cd^{II}/Ce^{IV}	48
Tabla 11	Distancias de enlace (Å) del compuesto 3D- Cd^{II}/Ce^{IV}	51
Tabla 12	Parámetros obtenidos mediante SQUEEZE	51
Tabla 13	Datos cristalográficos para $Ni_2[LnCl_6]$ ($Ln = Ce, Eu, Gd$)	53
Tabla 14	Resumen modos de coordinación de compuestos basados en el ligante H_2IA	56
Tabla 15	Resumen de valores de $\chi_M T$ para cationes Cu^{II} y Ln^{III}	73
Tabla 16	Valores calculados de $\chi_M T_{2Ni+Ln}$ ($emu \cdot K \cdot mol^{-1}$) para configuración $4f^{n+1}$, $4f^n 5d^1$ y $4f^n 5d^1$ con valor de spin total	81

RÉSUMÉ ÉTENDU

Les matériaux de type métal-organique ou polymères de coordination (PC) apparaissent comme une classe émergente de matériaux dont l'intérêt principal est qu'ils peuvent être considérés comme une plate-forme adaptable capable de contribuer à la compréhension à un niveau fondamental de la chimie et à une recherche très appliquée. En ce sens, durant les deux dernières décennies, les polymères de coordination ont été attrayants non seulement pour leur connectivité fascinante et leurs topologies, mais aussi pour leurs applications potentielles dans divers domaines tels que la luminescence, les capteurs chimiques, la séparation, l'adsorption et la séparation de gaz, la catalyse ou le magnétisme moléculaire, entre autres. Des stratégies de synthèse efficaces et multiples ont été utilisées pour obtenir des polymères de coordination ayant différentes dimensionnalités et propriétés, permettant ainsi des progrès notables en science des matériaux. Cependant, la conception ciblée et la synthèse afférente des polymères de coordination visés constituent un véritable challenge. Comprendre comment contrôler les caractéristiques structurales et donc les propriétés souhaitées n'est pas une tâche facile, surtout si l'on considère la versatilité à la fois des groupes constitutifs organiques et inorganiques des polymères de coordination.

D'un point de vue structural, la caractéristique chimique des ligands et les mode de coordination préférentiels des ions métalliques conjointement aux restrictions spatiale de chaque composant (capacité de coordination du ligand et nombre de coordination du métal) déterminent les caractéristiques structurales des polymères de coordination. Du point de vue de la synthèse, la plupart des PC a été construite à partir d'unités de construction moléculaires rigides tels que les carboxylates aromatiques et les combinaisons avec des ligands N-hétérocycliques ont également été utilisées en raison de leurs divers modes de liaison et de pontage. Cependant, il est également possible de réduire la rigidité du ligand en introduisant certains groupes fonctionnels. Habituellement, les synthèses ont lieu dans un solvant et à des températures allant de la température ambiante à environ 250 °C. L'énergie est généralement fournie en utilisant un chauffage électrique conventionnel. La

source d'énergie (température de réaction) est l'un des principaux paramètres dans la synthèse des polymères de coordination et, avec la pression, elle peut avoir une forte influence sur la nature du produit formé et sa morphologie. En plus de la synthèse par chauffage électrique conventionnel, au cours des 20 dernières années, des procédés de chauffage par micro-ondes, d'électrochimie, de mécano-chimie et d'ultrasons ont été récemment utilisés pour obtenir les polymères de coordination souhaités.

D'autre part, il est bien connu que la formation de polymères de coordination peut être affectée à la fois par les conditions chimiques et physiques, telles que la température, le solvant, le pH et les propriétés de coordination des ligands et des cations métalliques. Bien que le contrôle des produits de réaction semble presque impossible, ce type de composés reste une des classe de matériaux les plus fascinantes. Les PC sont assemblés au travers de liaisons de coordination, de liaisons hydrogène et d'empilements de type π - π , générant des réseaux qui ont une structure ordonnée et bien définie, avec un contenu élevé en centres métalliques. Dans ces structures, la présence de cavités ou des pores est souhaitée pour les applications de stockage, de détection et de séparation du gaz. On parle alors de polymères de coordinations poreux (PCPs) ou de MOFs (Metal-Organic Frameworks). Le type d'ions métalliques et l'identité chimique du ligand organique peuvent être associés au centre catalytique actif ou aux propriétés optiques du matériau. De plus, l'utilisation d'ions métalliques paramagnétiques avec les connecteurs organiques est essentielle voire critique pour les propriétés magnétiques, et l'utilisation des ions lanthanides est intéressante non seulement pour leurs sphères de coordination, mais aussi pour leurs propriétés magnétiques et luminescentes. Par rapport aux polymères de coordination à base de métaux de transition, les recherches sur les polymères de coordination à base de lanthanides ont considérablement augmenté ces dernières années non seulement en raison du nombre élevé de coordination des ions lanthanides et de leur diversité structurale, mais aussi en raison des propriétés physiques attrayantes des électrons 4f du lanthanide et des larges applications dans de nombreux domaines, en particulier dans les propriétés magnétiques et luminescentes.

Le fait que les scientifiques conçoivent et obtiennent constamment de nouveaux composés et matériaux caractérisés de différentes manières explique que de nouvelles technologies peuvent être développées. Il est clair que pour améliorer les technologies actuelles, il faut constamment apporter la contribution de la science fondamentale à travers la synthèse et la caractérisation de nouveaux composés. D'autre part, connaissant la variabilité des propriétés, topologies et applications potentielles des réseaux des composés de coordination, la proposition de recherche de cette thèse considère la synthèse de polymères de coordination utilisant des cations métalliques nd et $4f$, qui doivent être caractérisés d'un point de vue structural ainsi que par la fonctionnalité présente dans les réseaux obtenus.

Comme résultats de ce travail de thèse, sont rapportés la synthèse, les structures cristallines et les propriétés physiques de huit nouveaux composés à base de ligand acide imidazole-4-acrylique (H_2IA). Les résultats ont été séparés en deux approches : (I) *les précurseurs basés sur des cations nd* ; (II) *les composés hétérométallique $nd/4f$* . Il est important de noter que tous les composés hétérométalliques $nd/4f$ synthétisés durant cette thèse utilisant le ligand imidazole-4-acide acrylique n'ont pas été rapportés jusqu'à présent dans la littérature.

(I) Précurseurs à bases de cations nd

Un polymère de coordination et trois autres composés moléculaires ont été obtenus à l'Université de Rennes 1 par différentes méthodes de synthèse. Le polymère de coordination à base de Cd^{II} a été obtenu par une méthode sonochimique et caractérisé d'un point de vue structural par diffraction des rayons X par le monocristal. Il s'agit d'un nouveau polymère unidimensionnel (**1D-Cd**) de formule $\{[Cd(H_2IA)(HIA)(H_2O)_2]_2H_2O(NO_3)_2\}_n$, où les cations Cd^{II} sont coordonnés au ligand à travers le groupe carboxylate et aussi à travers l'azote du cycle imidazole. Cet assemblage conduit à des propriétés luminescentes qui n'ont pas été observées précédemment dans le ligand libre. D'autre part, trois composés isostructuraux à base de cations Cu^{II} , Cd^{II} et Ni^{II}

ont été obtenus par synthèse mécano-chimique. Ils ont été caractérisés d'un point de vue structural par diffraction des rayons X par la poudre. L'indexation des diagrammes de poudre a montré des paramètres de mailles similaires à ceux rapportés par Baran *et al.*¹ pour les composés $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ à base de cations Zn^{II} et Co^{II} , où le centre métallique est lié à deux ligands par l'azote du cycle imidazole, laissant libre le groupe carboxylate. Pour cette raison, les composés moléculaires obtenus (**P-M^{II}**), de formule $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ avec $M = Cu^{II}, Cd^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}$, ont été proposés comme précurseurs pour l'assemblage, *via* les groupes carboxylate, avec les cations de lanthanides tels que Ce^{III} , Eu^{III} et Gd^{III} . Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir jusqu'à présent de nouveaux composés hétérométalliques en utilisant les voies de synthèse hydro/solvothermales et mécano-chimiques.

Précurseurs de type $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ (P-M^{II})

Les composés ont été préparés à partir d'un mélange de $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ et d'acide 4-imidazolacrylique (H_2IA) dans un rapport molaire de 1:1 avec six gouttes d'eau et un temps de broyage de six minutes. Les solides correspondants ont été lavés avec de l'eau et analysés par diffraction des rayons X par la poudre (figure 1).

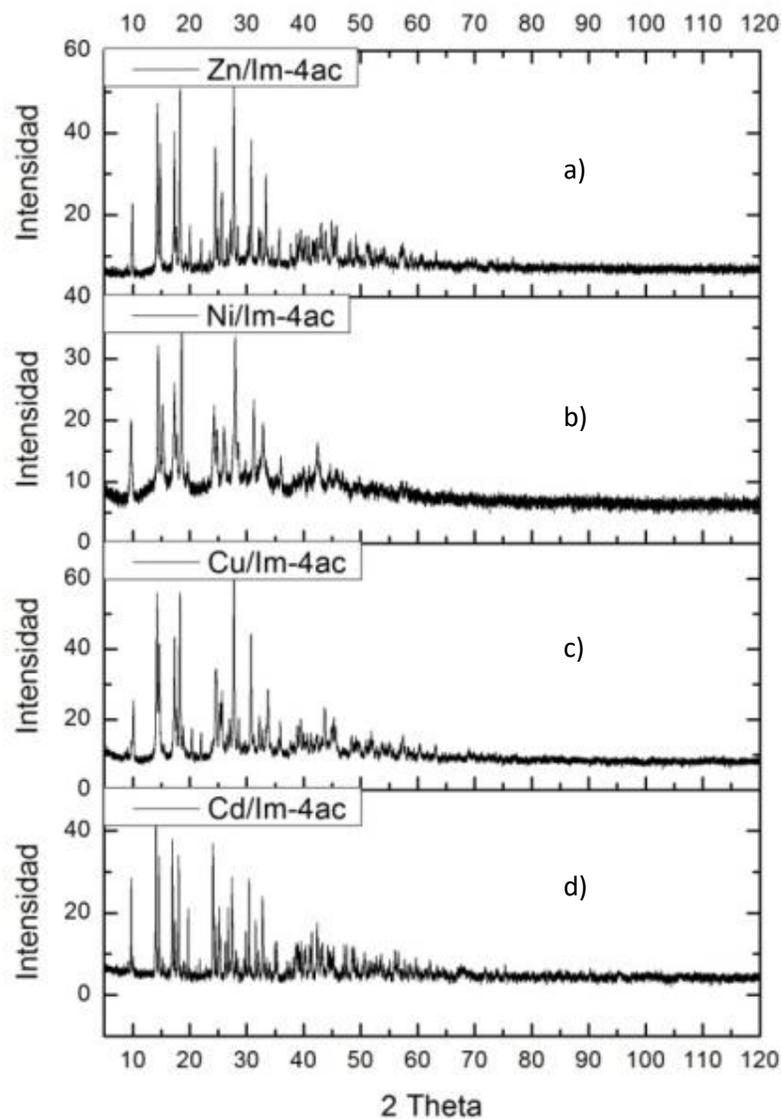


Figure 1. Diagrammes de diffraction par la poudre ($\text{CuK}\alpha 1$) des phases basées sur : (a) Zn^{II} ; (b) Ni^{II} ; (c) Cu^{II} ; (d) Cd^{II}

Comme le montre la figure 1, toutes les phases présentent des pics de diffraction d'intensités et de positions similaires, ce qui permet de conclure que ce sont des composés isostructuraux. La caractérisation structurale de la série $[\text{M}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (P-M^{II}) a été faite en utilisant la diffraction des rayons X par la poudre et chaque diagramme de diffraction a été indexé avec le programme DICVOL06 après extraction des intensités avec le programme Winplotr (Tableau 1).

Tableau 1. Paramètres de maille obtenus par indexation avec DICVOL06

Paramètres de maille	[Cu(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Ni(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Cd(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]
	(P-Cu ^{II})	(P-Ni ^{II})	(P-Cd ^{II})	(P-Zn ^{II})
<i>a</i> (Å)	8,689(3)	8,983(8)	8,956(8)	8,836(2)
<i>b</i> (Å)	7,229(2)	7,143(3)	7,324(8)	7,229(1)
<i>c</i> (Å)	12,002(2)	11,589(4)	12,075(7)	11,905(1)
β (°)	92,46(2)	92,87(4)	92,83(6)	92,39(1)
<i>V</i> (Å ³)	753,15	742,66	791,10	759,63
Facteurs d'accord	M(20)=33 F(20)=64 (0,0062 , 50)	M(18)=16 F(18)=21 (0,0133 , 66)	M(20)=108 F(20)=233 (0,0025 , 34)	M(20)=55 F(20)=113 (0,0044 , 40)

Les résultats obtenus ont conduit à des paramètres similaires à ceux rapportés par Baran *et al.*¹ pour les composés apparentés basés sur les cations Zn^{II} et Co^{II}. Ces composés sont constitués d'un centre métallique lié à quatre molécules d'eau et deux molécules de 4-imidazolacrylate *via* l'atome d'azote du cycle imidazole (figure 2).

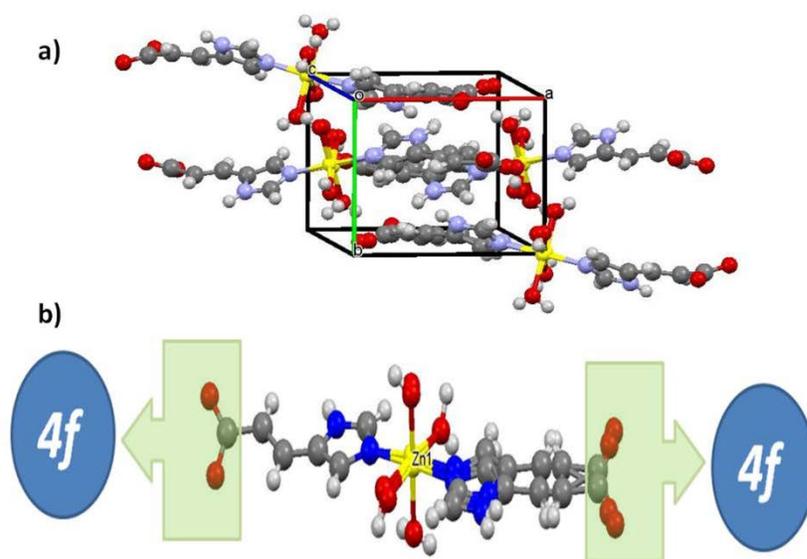


Figure 2. Composé moléculaire [M(HIA)₂(H₂O)₄] obtenu par Baran *et al.*¹ (a) Structure cristalline ; (b) précurseur à assembler ultérieurement avec des cations 4f.

Les composés moléculaires ont été proposés comme précurseur pour l'obtention de nouveaux composés hétérométalliques *nd/4f*. Malheureusement, les conditions appropriées n'ont pas été trouvées.

Polymère de coordination $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$ (1D-Cd)

Les composés ont été préparés par un mélange de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et d'acide 4-imidazolacrylique dans un rapport molaire de 1:1:1 avec 8 mL de MeOH / H_2O (3:1) comme solvant. Le mélange a été laissé à réagir pendant 30 minutes dans un bain d'ultrasons à 80°C. La solution obtenue a été laissée à évaporation à température ambiante pendant une semaine jusqu'à la formation de cristaux blancs dont la structure a été déterminée. Il en résulte un polymère de coordination qui cristallise dans le groupe spatial *C2/c* dans le système monoclinique, avec les paramètres de maille suivants : $a = 26,093(2)$ Å, $b = 16,404(1)$ Å, $c = 18,808(1)$ Å, $\beta = 119,8^\circ$.

Tableau 2. Données cristallographiques pour le composé $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$

Formule	$\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$
Groupe d'espace	<i>C2/c</i>
Système cristallin	Monoclinique
Paramètres de maille (Å, °)	$a = 26,093(2)$ Å; $b = 16,404(1)$ Å; $c = 18,808(1)$ Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 119,8^\circ$
Volume (Å³)	6983,1(8)
R_1	0,0286
wR_2	0,0776
<i>GooF</i>	1,007

Dans ce composé (figure 3), les cations Cd^{2+} sont coordonnés à deux molécules d'eau et deux molécules de ligand. L'anion HIA^- est coordonné à travers les groupes carboxylate et l'atome d'azote du cycle imidazole, tandis que le ligand H_2IA qui est une forme zwitterion, n'est coordonné que par le groupe carboxylate. La coordination entre les cations Cd^{2+} et le ligand génère des chaînes en zigzag suivant l'axe c , ces chaînes étant localisées l'une au-dessus de l'autre, le long de l'axe a et distantes d'environ 3,5 Å. Cet arrangement permet l'interaction des chaînes *via* des liaisons hydrogène.

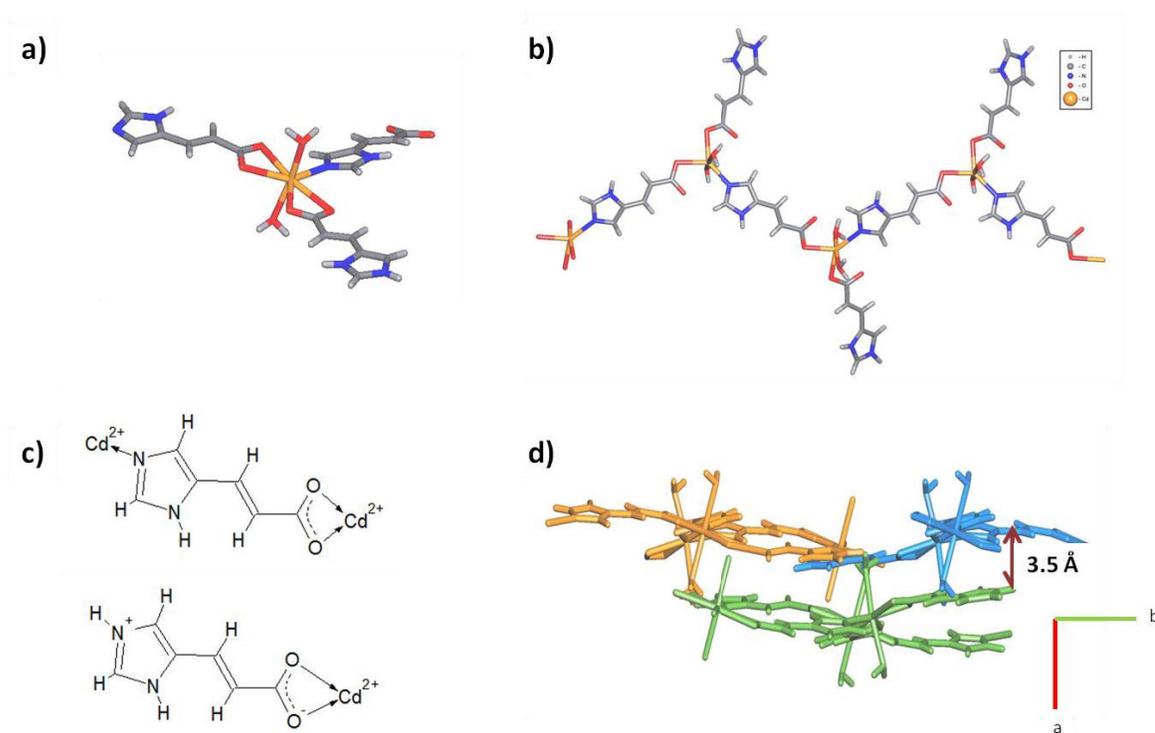


Figure 3. Composé $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. (a) Coordination des cations Cd^{2+} ; (b) chaînes en zig-zag unidimensionnelles; (c) mode de coordination des ligands HIA^- et H_2IA ; (d) disposition des chaînes le long de l'axe a .

Dans la structure, on observe deux sortes de chaînes, qui sont disposées par deux de manière intercalée, comme le montre la figure 4. Les deux chaînes présentent la même composition chimique mais diffèrent par la longueur des liaisons Cd-O et Cd-N et par la distance entre cations Cd-Cd. Par exemple, la distance entre le cation Cd^{2+} et les molécules d'eau est proche de 2,3 Å pour Cd1, tandis que pour Cd2 elle est proche de 2,4 Å. Les longueurs de liaison Cd-N sont proches de 2,27 Å et de 2,23 Å, respectivement pour Cd1 et

Cd2. Le même phénomène est observé pour les longueurs de la liaison Cd-O du groupe carboxylate, qui sont comprises entre 2,3 Å et 2,6 Å pour Cd1, alors que pour Cd2, elles vont de 2,3 Å à 2,8 Å. Enfin, les distances entre cations Cd-Cd sont de 10,96 Å et 11,1 Å pour Cd1 et Cd2.

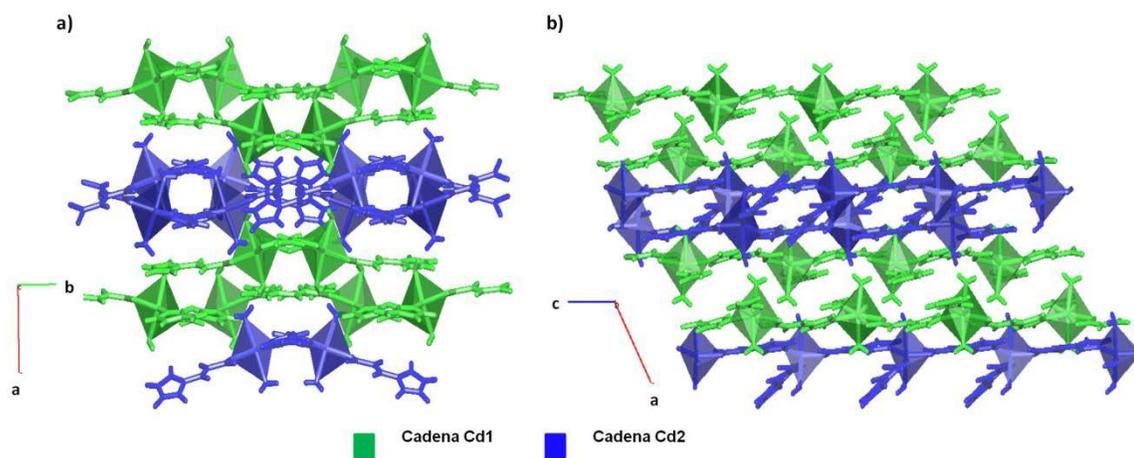


Figure 4. Représentation des chaînes unidimensionnelles dans le composé $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. (a) Vue le long de [001]; (b) Vue le long de [010].

Les analyses d'émission et d'excitation ont été effectuées sur un spectrofluomètre Fluorolog Horiba Jobin Yvon à température ambiante. Le composé présente un pic d'excitation à 371 nm (figure 5a). Le spectre d'émission présente une large bande d'émission maximale à 431 nm lorsque le composé est excité à 350 nm. Il est important de noter qu'une analyse préalable effectuée sur le ligand libre n'a révélé aucune émission. Les données de la littérature montrent qu'un composé analogue, contenant le même précurseur que $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, rapporté par R.Q. Zou *et al.*² $\{[\text{Cd}(\text{HIA})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1/2}\}_n$ présente un maximum d'émission à 483 nm lorsqu'il est excité à 380 nm. Cette bande a été attribuée à l'émission du ligand à travers un processus de transfert de charge métal-ligand du fait de la coordination avec le cation Cd^{2+} . En prenant en compte cet argument, l'émission observée pour $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ peut également être attribuée au processus de transfert de charge métal-ligand.

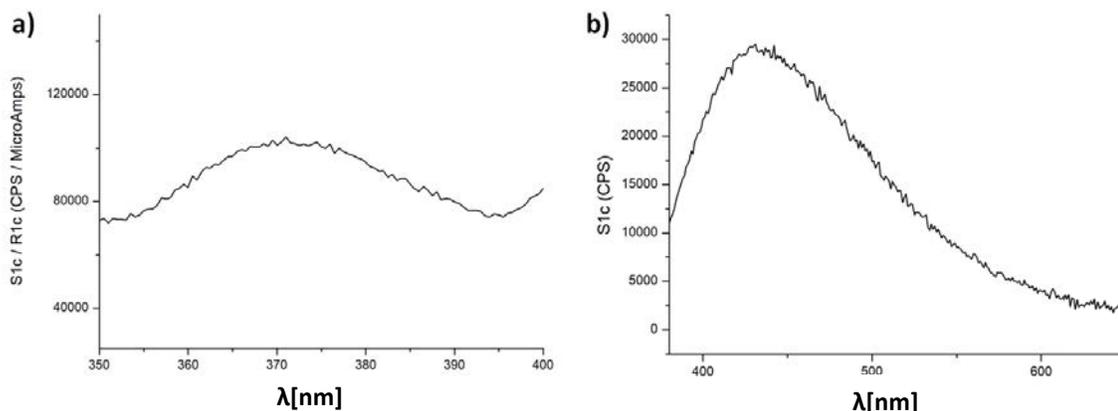


Figure 5. Analyse optique de $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. (a) spectre d'excitation ; (b) spectre d'émission ($\lambda_{\text{exc}}=350$ nm)

(II) Composés hétérométalliques $nd/4f$

D'autre part, quatre nouveaux composés hétérométalliques ont été obtenus par des synthèses sonochimiques avec différents types de conditions. Ils ont été également caractérisés par la diffraction des rayons X par le monocristal. L'un d'entre eux a été obtenu à l'aide d'un bain sonochimique, conduisant à un polymère tridimensionnel et poreux à base de $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ de formule $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6]\cdot\text{MeOH}\}_n$. Les autres composés ont été obtenus à l'aide d'une micropointe à ultrasons, donnant les polymères tridimensionnels : $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2]\cdot\text{DMF}\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ avec $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$. Dans tous les composés hétérométalliques le ligand agit comme une espèce tridentate en se coordonnant, selon la théorie HSAB, aux cations nd et $4f$ à travers le groupe carboxylate et à travers l'azote, appartenant au cycle imidazole, au cation n .

**Composés hétérométalliques de type $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$
(3D-Cu^{II}/Ln^{III})**

Les composés ont été préparés par un mélange de CuCl₂·nH₂O, Ln(NO₃)₃·nH₂O (avec Ln = Ce^{III}, Eu^{III} or Gd^{III}) et d'acide 4-imidazolacrylique dans un rapport molaire 1:1:1 avec 10 mL de N'.N-diméthylformamide (DMF) comme solvant. Le mélange a été mis à réagir pendant dix minutes avec un sonicateur et la solution obtenue a été laissée à évaporer à température ambiante pendant quelques semaines jusqu'à la formation de cristaux. Les structures des trois composés isostructuraux ont été déterminées à partir de données de diffraction des rayons X sur monocristal conduisant aux paramètres de maille rapportés dans le tableau 3.

Tableau 3. Données cristallographiques pour les composés hétérométalliques 3D-Cu^{II}/Ln^{III}

	3D-Cu^{II}/Ce^{III}	3D-Cu^{II}/Eu^{III}	3D-Cu^{II}/Gd^{III}
Formule	$\{[Ce(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$	$\{[Eu(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$	$\{[Gd(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$
Groupe d'espace	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>P</i> 3 ₂ 21	<i>P</i> 3 ₂ 21
Système cristallin	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Paramètres de maille (Å, °)	<i>a</i> = <i>b</i> =13,977(2) <i>c</i> = 22,773(2) $\alpha=\beta=90; \gamma=120$	<i>a</i> = <i>b</i> =13,952(2) <i>c</i> = 22,836(4) $\alpha=\beta=90; \gamma=120$	<i>a</i> = <i>b</i> =13,917(3) <i>c</i> = 22,8189(1) $\alpha=\beta=90; \gamma=120$
Volume (Å³)	3852,88	3849,67	3827,57
R₁	0,0381	0,0460	0,0498
wR₂	0,1029	0,1369	0,1330
Goof	1,019	1,021	1,060

Dans les composés 3D-Cu^{II}/Ln^{III}, les cations Cu^{II} présentent une coordination de cinq, formée par quatre ligands HIA en position équatoriale, deux d'entre eux coordonnés par un atome d'oxygène appartenant à des groupes carboxylates, et les deux autres coordonnés par

l'azote du cycle imidazole, et enfin un anion chlorure en position apicale complétant la sphère de coordination comme le montre la figure 6.a, donnant lieu à l'environnement de coordination $\text{CuCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ avec la géométrie pyramide à base carrée (C_{4v}). Les cations Ln^{III} (Figure 6.b) possèdent une coordination de huit avec l'environnement LnO_8 dodécaédrique (D_{2d}), généré uniquement par la coordination des atomes d'oxygène appartenant à quatre molécules ligand HIA, un anion NO_3^- chélatant et deux molécules DMF. De cette manière la coordination entre le ligand et les différents cations donne lieu à un réseau tridimensionnel.

Dans les composés, le ligand est présent comme une espèce déprotonée (HIA^-) agissant comme ligand tridentate (imidazole-4-acrylate- $k^3\text{O}',\text{O}'',\text{N}$), où par l'intermédiaire de l'azote du cycle imidazole il coordonne un cation Cu^{II} , tandis qu'à travers le groupe carboxylate il coordonne deux cations différents, donnant naissance à un pont entre un cation Ln^{III} et un cation Cu^{II} .

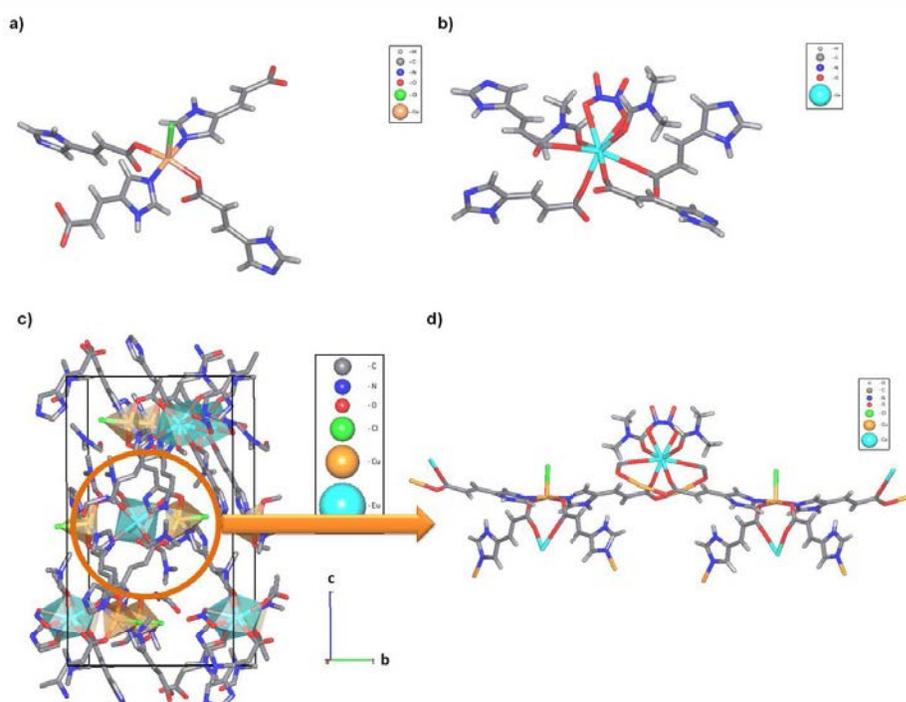


Figure 6. Structure cristalline de $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Coordination de (a) Cu^{2+} et (b) Ln^{3+} ; (c) maille projetée le long de l'axe a et (d) zoom du réseau tri-dimensionnel.

Plus simplement, il est également possible de décrire les structures de ces composés comme deux réseaux interpénétrés de $[\text{Cu}(\text{HIA})_2]_n$ liés par des cations Ln^{3+} à travers le groupe carboxylate du ligand, comme le montre la figure 7. De même, dans la littérature sont rapportés des composés homométalliques avec des réseaux tridimensionnels basés sur des cations Zn^{2+} ou Cd^{2+} et le ligand imidazole-4-acide acrylique.²⁻⁴

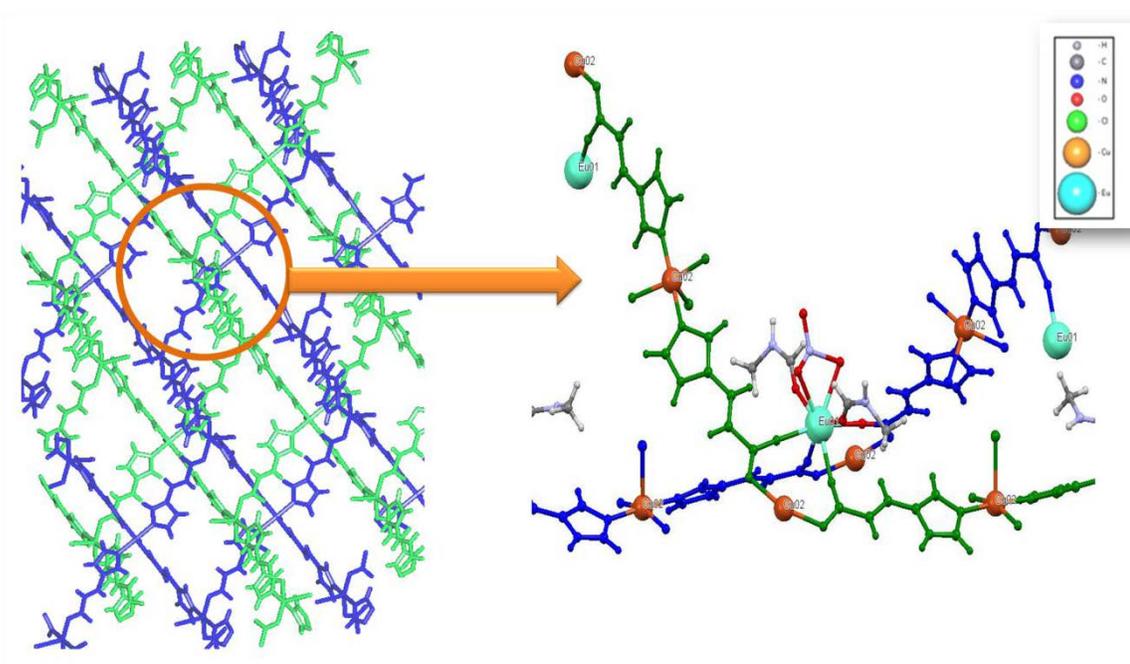


Figure 7. Réseaux interpénétrés de $[\text{Cu}(\text{HIA})_2]_n$, connectés *via* les cations Ln^{3+}

Les mesures magnétiques en courant continu pour **3D-Cu^{II}/Ce^{III}**, **3D-Cu^{II}/Eu^{III}** et **3D-Cu^{II}/Gd^{III}** ont été effectuées en fonction du champ magnétique et de la température. La dépendance à la température de la susceptibilité magnétique a été obtenue entre 1,8 et 300 K à des champs de 1 et 10 kOe. Les diagrammes $\chi_M T$ et T sont rapportés dans la figure 8.

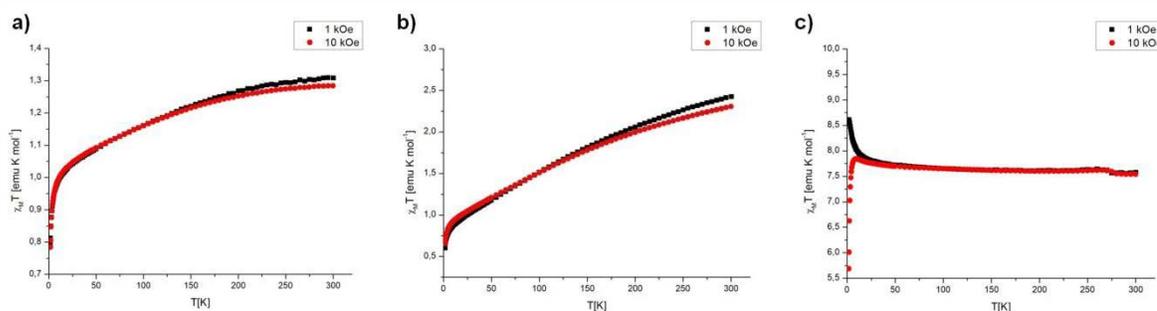


Figure 8. Plot $\chi_M T$ versus T pour (a) 3D-Cu^{II}/Ce^{III}, (b) 3D-Cu^{II}/Eu^{III}, (c) 3D-Cu^{II}/Gd^{III} à 1 kOe et 10 kOe

Pour les composés **3D-Cu^{II}/Ce^{III}** et **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, la valeur de $\chi_M T$ diminue proportionnellement avec la température, pour les deux champs magnétiques, ce qui suggère un comportement antiferromagnétique. D'autre part, pour **3D-Cu^{II}/Gd^{III}**, la valeur de $\chi_M T$ augmente en dessous de 50 K, suggérant un comportement ferromagnétique. De plus, des graphes de N_β en fonction de HT^{-1} à 8, 5, 3 et 1,8 K montrent une saturation pour **3D-Cu^{II}/Gd^{III}** à 35 kOe, ce qui donne une valeur de 8,7 N_β , qui est très proche de la valeur attendue pour neuf électrons sans interaction, en considérant deux de Cu^{II}(d⁹) et un de Gd^{III}(f⁷). De plus, un recouvrement complet des courbes confirme l'absence de contribution du moment orbital comme prévu pour les cations isotropes. D'autre part, la valeur de N_β obtenue pour **3D-Cu^{II}/Ce^{III}** et **3D-Cu^{II}/Eu^{III}** est de 2,7 et 2,3, respectivement, montrant également qu'aucune saturation n'est atteinte dans les deux cas. Les valeurs de N_β obtenues sont inférieures à celles attendues pour deux Cu^{II}(d⁹) et un Ce^{III}(f¹) ou pour deux Cu^{II}(d⁹) et un Eu^{III}(f⁶), indiquant l'état antiferromagnétique pour les deux composés à basse température. De plus, le tracé de N_β en fonction de HT^{-1} montre également l'absence de recouvrement de la courbe à différentes températures, confirmant la présence de la contribution du moment orbital dans les deux composés. D'autre part, l'étude des propriétés optiques de $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ne met en évidence aucune émission dans les conditions employées dans ce travail de thèse. Cela pourrait être attribué à la présence de Cu²⁺ contribuant au *quenching* de la luminescence et aussi à la relaxation non-radiative due à la coordination des molécules de solvant.

Composé hétérométallique $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (3D-Cd^{II}/Ce^{IV})

Le composé a été préparé par un mélange de $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et d'acide 4-imidazolacrylique dans un rapport molaire de 1:1:1 avec 9 mL de MeOH/H₂O (7/2) comme solvant. Le mélange a été laissé à réagir pendant 1 heure dans un bain de sonication à 80°C. La solution obtenue a été laissée à évaporation à température ambiante pendant une semaine jusqu'à la formation de cristaux blancs correspondant au polymère de coordination. Il cristallise dans le groupe spatial *R*-3, dans le système trigonal, avec des paramètres de maille : $a = 16,5435(11) \text{ \AA}$ et $c = 28,0364(19) \text{ \AA}$.

Tableau 4. Données cristallographiques pour les composés hétérométalliques 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}

Formule	$\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$
Groupe d'espace	<i>R</i> -3
Système cristallin	Trigonal
Paramètres de maille (Å, °)	$a = 16,5435(11) \text{ \AA}$; $b = 16,544 \text{ \AA}$; $c = 28,0364(19) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volume (Å³)	6645,39
R₁	0,0659
wR₂	0,1919
GooF	1,020

Dans ce composé (3D-Cd^{II}/Ce^{IV}), de porosité calculée de 40%, les cations Cd²⁺ sont coordonnés à six molécules HIA, dont trois sont coordonnées par un atome d'oxygène du groupe carboxylate et les trois autres molécules par les atomes d'azote du cycle imidazole, donnant naissance à l'environnement CdO₃N₃ avec une conformation *fac* (figure 9). D'autre part, les cations Ce⁴⁺ se coordonnent à six molécules HIA⁻ à travers les deux atomes

d'oxygène du groupe carboxylate, donnant lieu à un environnement CeO_{12} avec une géométrie icosaédrique.

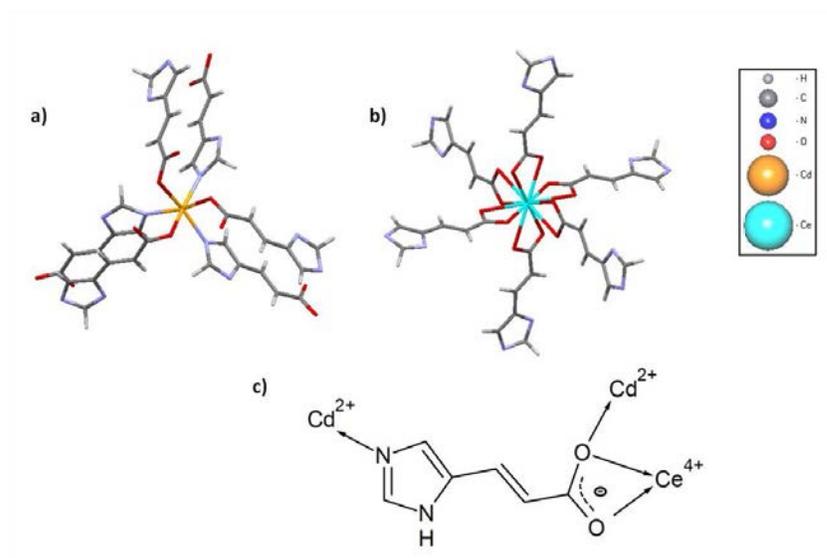


Figure 9. Composé $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Coordination de (a) Cd^{2+} et (b) Ce^{4+} ; (c) mode de coordination du ligand HIA $^-$.

Par ailleurs, la caractérisation des propriétés optiques, en utilisant les mêmes conditions que pour $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ ne traduit aucun processus de transfert de charge ligand-métal, nécessaire pour produire une réponse de luminescence dans un système $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$. Clairement la grande quantité de la molécule de solvant peut également contribuer à l'absence d'émission de $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$.

Composé de type $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ ($\text{Ni}/\text{Ln}^{\text{II}}$)

Les composés ont été synthétisés dans des conditions solvothermales à partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol), $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmol), d'acide imdazole-4-acrylique (0,5 mmol) et de triéthylamine (0,5 mL) en utilisant le N, N'- diméthylformamide, comme solvant et un autoclave en acier inoxydable contenant un réacteur en Teflon d'un volume de 23 mL. Les réacteurs ont été chauffés à 170°C pendant 24 h sous pression autogène, puis refroidis lentement (0,06 °C/min), ce qui a permis d'obtenir un mélange de poudre brune avec des cristaux violets pyramidaux pour trois cations chloro-lanthanides. Bien que les conditions de synthèses initiales prévoyaient d'obtenir des composés de coordination avec le ligand imdazole-4-acide acrylique, il est intéressant de noter que nous avons trouvé les conditions appropriées pour stabiliser les cations Ln^{II} comme $\text{Ni}_4[\text{LnCl}_6]$. Les structures ont été déterminées à partir de la diffraction des rayons X données sont les résultats de l'affinement sont rapportés dans le tableau 5.

Tableau 5. Données cristallographiques pour $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$)

	$\text{Ni}_2[\text{CeCl}_6]$	$\text{Ni}_2[\text{EuCl}_6]$	$\text{Ni}_2[\text{GdCl}_6]$
Système cristallin	Cubique	Cubique	cubique
Groupe d'espace	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>Fm-3m</i>
<i>a</i> (Å)	10,1404(13)	10,1666(13)	10,1164(4)
<i>V</i> (Å ³)	1042,71	1050,82	1035,33
R₁	0,0479	0,0473	0,0375
wR₂	0,1131	0,1401	0,1017
Goof	1,213	1,131	1,266

Longueurs de liaisons et distances (Å)			
$\text{Ln}^{\text{II}} \dots \text{Cl}$	2,167(7)	2,143(9)	2,131(6)
$\text{Ni}^{\text{II}} \dots \text{Cl}$	3,6040(8)	3,6165(11)	3,5988(7)
$\text{Ln}^{\text{II}} \dots \text{Ln}^{\text{II}}$	7,1703(9)	7,1890(1)	7,1534(3)
$\text{Ln}^{\text{II}} \dots \text{Ni}^{\text{II}}$	4,3909(6)	4,4023(6)	4,3805(2)
$\text{Ni}^{\text{II}} \dots \text{Ni}^{\text{II}}$	5,0702(6)	5,0833(6)	5,0582(2)

Dans les composés, l'ion lanthanide présente un état d'oxydation non usuel, 2+, et est coordonné à six atomes de chlorure, donnant lieu à une géométrie octaédrique (figure 10). D'autre part, comme les distances $\text{Ni}^{2+} \dots \text{Cl}$ sont proches de 3,6 Å permettant de considérer que les cations Ni^{2+} agissent uniquement comme contre-ions. De plus, les angles formés entre les cations Ln^{2+} et les ions chlorure ont des valeurs de 90° et 180°, formant un octaèdre parfait.

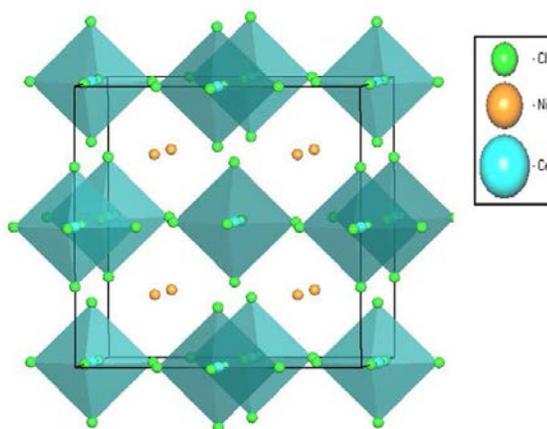


Figure 10. Composés du type $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$, où Ln= Ce, Eu ou Gd

Les mesures magnétiques en courant continu de Ni/Ce^{II} , Ni/Eu^{II} et Ni/Gd^{II} ont été effectuées en fonction du champ magnétique et de la température. La dépendance à la température de la susceptibilité magnétique a été obtenue entre 1,8 et 300 K avec un champ appliqué de 1 kOe. Les diagrammes $\chi_{\text{M}}T$ en fonction de T sont présentés dans la figure 11.

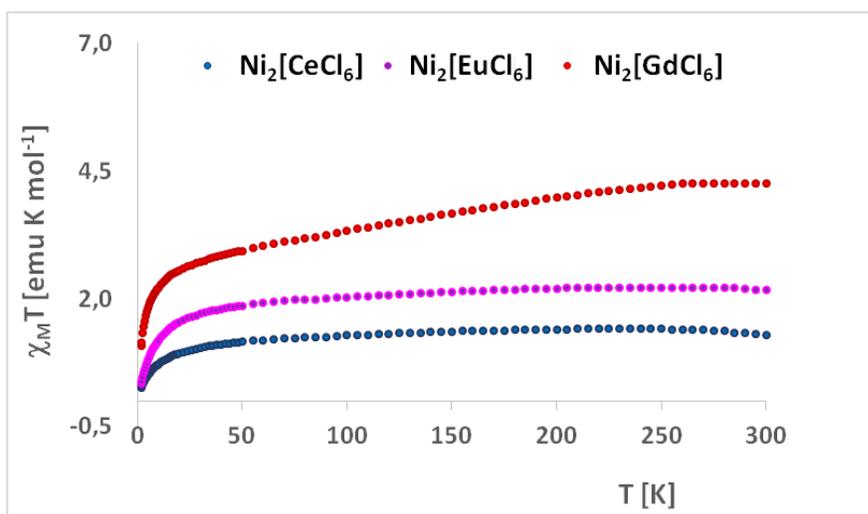


Figure 11. Plot de $\chi_{\text{M}}T$ versus T pour les composés de type $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$

Comme le montre la figure 11, pour les composés Ni/Ln^{II} , $\chi_{\text{M}}T$ diminue proportionnellement avec la température, ce qui suggère une interaction antiferromagnétique entre les centres métalliques. Il est important de noter que les propriétés optiques et magnétiques des cations Ln^{2+} n'ont pas été très explorées jusqu'à présent. Pour cette raison il est nécessaire effectuer des études supplémentaires pour expliquer avec plus d'exactitude la nature des interactions présentes dans ces composés.

Comme observé, l'utilisation des techniques de mécanochimie et de sonochimie a permis d'obtenir des composés à base de cation nd et également des composés hétérométalliques $nd/4f$. L'utilisation de différentes méthodes de synthèse a également influencé la dimensionnalité des composés obtenus, à savoir des composés moléculaires par mécanosynthèse et des polymères de coordination 3D pour la synthèse sonochimique.

Comme expériences à réaliser, la stratégie consistera à utiliser un co-ligand avec des précurseurs *nd* pour obtenir des composés hétérométalliques à partir de la synthèse sonochimique.

Conclusion

Il est important de noter que, comme proposé dans ce travail de thèse, l'utilisation d'un ligand approprié a permis d'obtenir quatre nouveaux composés hétérométalliques tridimensionnels *nd/4f*: 3D-Cu^{II}/Ce^{III}, 3D-Cu^{II}/Eu^{III}, 3D-Cu^{II}/Gd^{III} et 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}.

De plus, comme le propose la théorie de Pearson, dans les composés hétérométalliques, les cations Lnⁿ⁺ sont coordonnés préférentiellement aux atomes d'oxygène appartenant au groupe carboxylate, tandis que les cations *nd* sont coordonnés respectivement aux atomes d'oxygène et d'azote appartenant aux groupes carboxylate et imidazole. La versatilité du ligand acide imidazole-4-acrylique a été mise en évidence par la présence des espèces mono-, bi- ou tridentates dans les différents composés rapportés dans ce travail. De plus, la coordination du ligand avec un nombre plus élevé de cations conduit à la formation de composés de plus grandes dimensions.

D'autre part, la coordination du cation Cd²⁺ avec le ligand H₂IA génère le composé {[Cd(HIA)(H₂IA)(H₂O)₂]₂·(NO₃)₂(H₂O)} qui présente des propriétés de luminescence par un processus de transfert de charge métal-ligand. Pour les composés hétérométalliques 3D-Cu^{II}/Ln^{III}, la présence du cation Cu²⁺ conjointement avec les molécules de solvant coordonnées est probablement la raison pour laquelle le phénomène de luminescence n'a pas été observé dans ce type de composés. En revanche pour le composé {[Cd₂Ce(HIA)₆]·m(MeOH)(H₂O)}_n, l'émission non radiative pourrait être expliquée en terme d'absence de transfert de charge métal-ligand (HIA⁻ → Ce^{IV}) et la plus grande quantité de molécules de solvant présentes dans cette structure.

Dans la famille $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, les composés basés sur $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ et $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, présentent des interactions antiferromagnétiques, tandis que le composé à base de cations $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ montre un comportement paramagnétique jusqu'à 50 K environ. En dessous de cette température, un comportement ferromagnétique devient prédominant. Ces phénomènes démontrent le rôle fondamental du cation Ln^{III} dans les propriétés observées.

L'utilisation de la synthèse solvothermale, et en considérant des sels de Ni^{II} comme réactifs, a permis d'obtenir des composés de type $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$. Dans ces composés l'ion lanthanide présente l'état d'oxydation $2+$ inhabituel et les cations Ni^{2+} sont isolés. Du point de vue structural, les composés rapportés sont nouveaux, puisque jusqu'à présent, seul le cation Ln^{2+} avait été stabilisé dans des composés organométalliques. Puisque jusqu'à maintenant les propriétés des cations Ln^{2+} n'ont pas été largement étudiées, une interprétation complète des propriétés magnétiques obtenues devrait être un nouveau défi dans ce domaine. Clairement, une nouvelle fenêtre pour l'étude des propriétés des cations Ln^{2+} basés sur des composés non rapportés à ce jour dans la littérature tels Ce^{II} , Eu^{II} et Gd^{II} , est maintenant ouverte surtout si l'on tient compte des conclusions de S.A. Cotton: "*None of this metals exhibits a stable +2 state in any of its compounds, and ... they are unlikely to form stable compounds in this state*"^{5,6}

Enfin, il est nécessaire de souligner qu'en termes de résultats de ce travail de thèse, des composés organométalliques avec des caractéristiques structurales et des propriétés différentes ont été obtenus. Ainsi, les composés chiraux tels que $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, avec $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$, sont intéressants, d'autant plus que moins de 25% des composés rapportés dans la base des données structurales de Cambridge sont non centrosymétriques. Ils présentent également une réponse magnétique dépendante du cation lanthanide. Un composé poreux $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, devrait être intéressant pour des applications en tant que capteur et pour le stockage de molécules ou la catalyse. Enfin l'utilisation d'un ligand versatile et moins exploité pour obtenir des polymères de coordination rend tous ces systèmes très attractifs dans le domaine des matériaux polyfonctionnels.

Références

1. E. J. Baran, E. G. Ferrer, C. I. Muglia. *Crystal Structure, vibrational spectra, and thermal behavior of the cobalt(II) and zinc(II) complexes of urocanic acid*, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, **623**, 316-323.
2. R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, L. Jiang, Y. Yamada, N. Kuriyama, Q. Xu. *Tuning the Formation of Cadmium(II) Urocanate Frameworks by Control of Reaction Conditions: Crystal Structure, Properties, and Theoretical Investigation*, Chem. Asian J. 2006, **1**, 536 – 543.
3. Y.-H.Liu, H.-Ch. Wu, H.-M. Lin, W.-H. Hou, K.-L. Lu, *Crystal engineering toward intersecting channels in a interpenetrated diamondoid network based on a net-to-net H-bonding interaction*, Chem. Commun., 2003, 60–61.
4. R.-Q. Zou, Y. Yamada, Q. Xu. *Strong fluorescent emission of a new fourfold-interpenetrated diamondoid metal-organic framework of zinc(II) urocanate with one-dimensional open channels*, Micropor. Mesopor. Mat. 2006, **91**, 233–237.
5. P. Hitchcock, M. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Lanthanum Does Form Stable Molecular Compounds in the +2 Oxidation State*, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, **47**, 1488 –1491.
6. S.Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons,2006, Rutland.

RESUMEN

El hecho que un compuesto metal-orgánico contenga tanto una parte orgánica como una inorgánica, hace que estos sistemas sean altamente modulables, desde la dimensionalidad de su estructura hasta las propiedades que se obtienen. Es así como durante el último tiempo, la química de coordinación ha estado enfocada en la síntesis de nuevos materiales basados en cationes *3d* y *4f*, enlazados a través de ligantes orgánicos con grupos funcionales de diferente naturaleza química, lo que hace posible encontrar en este tipo de materiales propiedades interesantes como luminiscencia, óptica no lineal y magnetismo, entre otras.

Por otra parte, la síntesis de compuestos metal-orgánicos de mayor dimensionalidad se ha visto dominada por tiempos largos de reacción, además de la utilización de solventes orgánicos expuestos a condiciones de temperatura y presión mayores a las utilizadas en métodos de síntesis tradicionales. Sin embargo, en los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de nuevas técnicas sintéticas con menores tiempos de reacción y más amigables con el medio ambiente, como son la mecanoquímica y sonoquímica.

En este trabajo de tesis se informa la síntesis, caracterización estructural y óptica de nueve compuestos de coordinación basados en el ligante ácido imidazol-4-acrílico. Los compuestos están clasificados en dos tipos: (1) basados en cationes *nd*, dentro de los cuales se encuentran los precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ (con $M = Cu^{II}$, Ni^{II} , Cd^{II} y Zn^{II}), obtenidos mediante síntesis mecanoquímica, y el polímero de coordinación $\{[Cd(H_2IA)(HIA)(H_2O)_2]_2 \cdot H_2O(NO_3)_2\}_n$ obtenido mediante sonoquímica; y (2) compuestos heterometálicos *nd/4f*, los cuales están basados en los cationes Cu^{II}/Eu^{III} , Cu^{II}/Gd^{III} , Cu^{II}/Ce^{III} y Cd^{II}/Ce^{IV} , todos obtenidos mediante síntesis sonoquímica. Cabe destacar que los compuestos basados en los cationes Cu^{II}/Ln^{III} también fueron caracterizados magnéticamente. Adicionalmente se informa una familia de compuestos basados en Ni^{II}/Ln^{II} , obtenidos mediante síntesis estructural. Si bien en estos últimos el ligante H_2IA no participa en el producto final, estos se consideran novedosos desde el punto de vista

estructural, ya que hasta ahora sólo había logrado estabilizar los cationes Ln^{2+} en compuestos organometálicos.

Finalmente, es importante destacar que el trabajo de tesis presentado ha sido realizado en el marco de una cotutela entre la Universidad Andrés Bello, Chile y la Université de Rennes 1, Francia, para lo cual se realizaron dos estancias en Francia, de seis meses de duración cada una. Los resultados presentados fueron obtenidos tanto en *Laboratoire ISCR Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Francia*, como en el *Laboratorio de Compuestos Polimetálicos, Chile*.

ABSTRACT

The fact that metal-organic compound contains an organic and an inorganic part, makes these systems highly modulable, from the dimensionality of their structure to the properties that are obtained. For this reason during the last time, the coordination chemistry has been focused on the synthesis of new materials based on 3d and 4f cations, linked through organic ligand with functional groups of different chemical nature, which contribute to obtain new materials with interesting properties such as luminescence, non-linear optics and magnetism, among others.

On the other hand, the synthesis of metal-organic compounds of greater dimensionality has been dominated by long reaction times, using organic solvents exposed to conditions of temperature and pressure higher than those used in traditional synthesis methods. However, the interest for new synthetic techniques with shorter reaction times and more friendly to the environment, such as mechanochemistry and sonochemistry has grown in last years.

In this thesis, are reported the synthesis, structural and optical characterization of nine coordination compounds based on the imidazole-4-acrylic acid ligand. The compounds are classified into two types: (1) based on *nd* cations, which are the precursors of the type $[M(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ (with $M = \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}$ and Zn^{II}), obtained by mechanochemical synthesis, and also the coordination polymer $\{[\text{Cd}(\text{H}_2\text{IA})(\text{HIA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{NO}_3)_2\}_n$ obtained by sonochemistry; and (2) *nd/4f* heterometallic compounds obtained by sonochemical synthesis, which are based on the $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$, $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ and $\text{Cd}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ cations. It should be noted that the compounds based on the $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{III}}$ cations were also magnetically characterized. Additionally, a family of compounds based on $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ln}^{\text{II}}$, obtained by structural synthesis is reported. Although, the H_2IA ligand does not participate in the final product, the compounds are considered novel from the structural point of view, because the Ln^{2+} cation, had stabilized only in organometallic compounds until now.

Finally, it is important to highlight that the thesis work presented has been carried out within the framework of a co-supervision between the Université de Rennes 1, France, and the Andrés Bello University, Chile, for which two stays were made in France, with six months of duration each one. The results presented were obtained in *Laboratoire ISCR Institut des Sciences Chimiques in Rennes, France*, and in the *Laboratorio de Compuestos Polimetálicos, Chile*.

I. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, las investigaciones en el área de química inorgánica, han estado principalmente enfocadas en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación que puedan ser aplicables a diversas áreas de la ciencia. Es así, como los polímeros de coordinación han surgido por tener potenciales aplicaciones en energía limpia, como absorbente de gases, membranas, films, catálisis e imágenes biomédicas, entre otras.¹⁻³ Estos compuestos se caracterizan por estar formados por centros metálicos unidos a un ligante de origen orgánico.⁴ El hecho de presentar un fragmento orgánico y uno inorgánico, hace que estos compuestos sean altamente modulables, dando lugar a compuestos uni-, bi- o tri-dimensionales, pudiendo además presentar en los últimos dos casos porosidades, siendo llamados Metal-Organic Frameworks (MOFs).^{1,2} Dentro de este contexto, la elección del ligante determina también la dimensionalidad del producto. Por ejemplo, para dar lugar a compuestos de mayores dimensiones, usualmente se utilizan ligantes orgánicos conteniendo uno o más grupos funcionales en su estructura, como carboxilatos, azoles, nitrilos, entre otros (Figura 1).^{1,5}

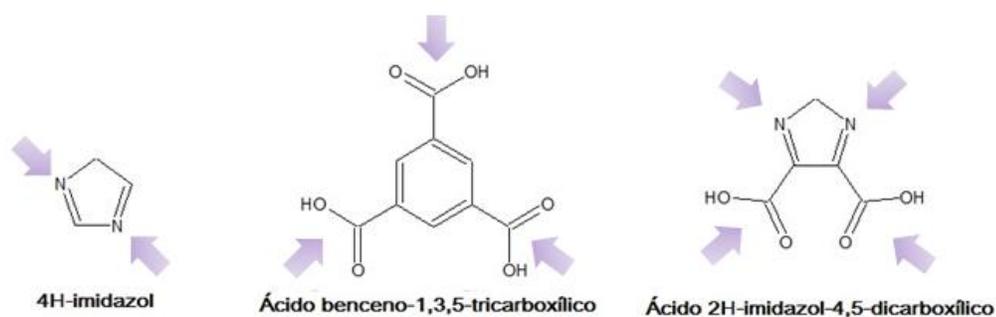


Figura 1. Ejemplos de ligantes orgánicos con dos o más sitios de coordinación

Dentro de los grupos funcionales mayormente utilizados, se encuentran los grupos carboxilatos, dado que pueden presentar variados modos de coordinación, permitiendo coordinar a uno o más centros metálicos, como se muestra en la figura 2.⁶

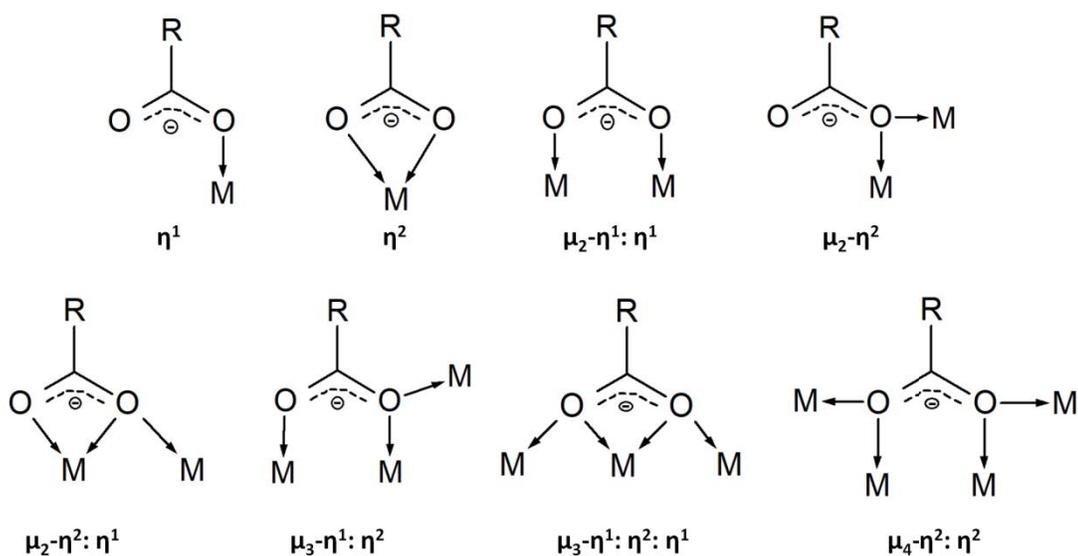


Figura 2. Modos de coordinación de grupo carboxilato

Otro aspecto importante de este tipo de compuestos, es que dependiendo del tipo de cationes o de la mezcla de éstos, es posible dar lugar a compuestos con diversas propiedades.

Por su parte, los metales de transición se caracterizan por tener los electrones de valencia en su capa *d*. Los cationes *nd*, presentan estados de oxidación que van desde el 1+ al 7+, siendo los más estables 2+ y 3+, además de números de coordinación comprendidos entre 2 y 7. El desdoblamiento de los orbitales *d*, se encuentra altamente influenciado por el entorno de coordinación, dependiendo tanto del ligante, como de su geometría de coordinación (Figura 3), característica que también se ve reflejada en las propiedades que estos presenten.⁷

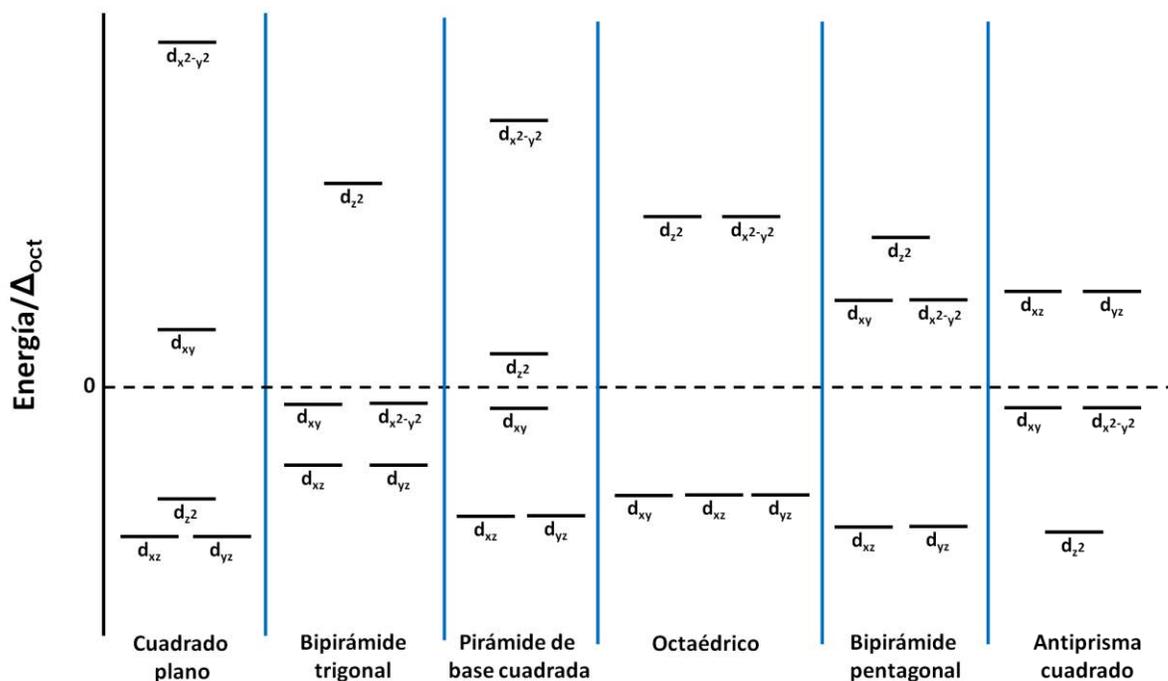


Figura 3. Diagrama de desdoblamiento de campo cristalino de los orbitales d con diferentes geometrías de coordinación

Por otro lado, los cationes lantánidos se caracterizan por tener los electrones de valencia en su capa f . Este tipo de cationes generalmente presentan estados de oxidación que van desde 2+ al 4+, siendo su estado 3+ el más común. Sin embargo, en las últimas décadas, también se han logrado obtener compuestos organometálicos basados en cationes lantánidos con estado de oxidación 2+, el cual se creía inexistente para algunos cationes.⁸

A diferencia de los cationes nd , los cationes lantánidos presentan mayores números de coordinación que van desde el 7 hasta el 12, dando lugar a geometrías de coordinación mucho más variadas y complejas. Además, como se observa en su configuración electrónica ($[Xe]4f^n$), los lantánidos tienen sus orbitales $5s$ y $5p$ completos, lo cuales son radialmente más externos que los orbitales $4f$, lo que provoca una baja interacción de los electrones $4f$ con el entorno químico, resultando en un bajo grado de covalencia en sus enlaces y una alta similitud en las propiedades químicas de la serie.⁹

Considerando que la inclusión de los distintos cationes, como nd y $4f$, permite realizar modificaciones estructurales determinadas por el número y geometría de coordinación característico de cada centro metálico,⁴ es posible obtener compuestos con estructuras bien definidas y ordenadas.¹⁰ Si bien, la mayoría de los polímeros de coordinación informados en literatura incorporan en sus estructuras cationes de transición, durante los últimos años la incorporación de iones de metales de transición y lantánidos en estos compuestos, ha permitido modificar notoriamente las características estructurales en las redes obtenidas, como resultado de las diferencias coordinativas que existen entre iones nd y $4f$ (Figura 4).

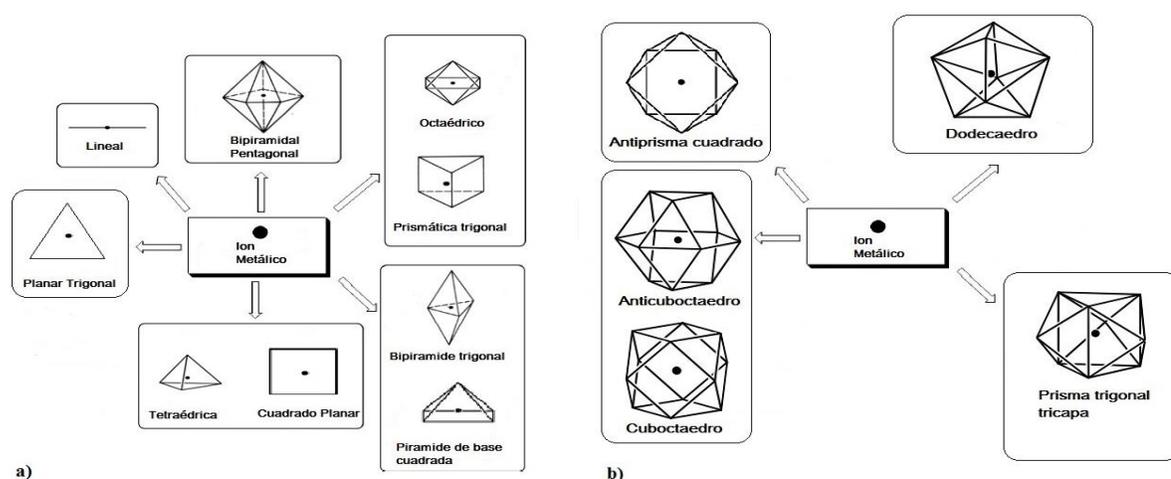


Figura 4. Geometrías de coordinación (a) Cationes nd ; (b) Cationes $4f$

Desde el punto de vista sintético, una de las estrategias que permiten obtener compuestos heterometálicos del tipo $nd/4f$, es la utilización de un ligante que otorgue potenciales sitios de coordinación para ensamblar los distintos cationes. Este requerimiento se cumple por ejemplo, cuando en un mismo ligante se encuentran disponibles para coordinar átomos de oxígeno y átomos de nitrógeno, ya que de acuerdo a la teoría de ácido-base de Pearson,¹¹ los cationes nd en general se pueden clasificar como ácidos blandos, mientras que los cationes $4f$ se clasifican como ácidos duros. En consecuencia, los iones nd tienen mayor afinidad con átomos de nitrógeno, mientras que los iones $4f$ tienen mayor afinidad con los átomos de oxígeno.

Desde el punto de vista de sus propiedades, la interacción en una misma estructura con dos o más cationes paramagnéticos con diferente naturaleza química, puede dar lugar a una variedad de propiedades magnéticas.¹² Durante mucho tiempo, los compuestos de coordinación con propiedades magnéticas estuvieron basados en cationes $3d$, sin embargo, en las últimas décadas, la utilización de cationes Ln^{3+} ha ganado lugar debido a las características propias de su configuración electrónica, como por ejemplo su contribución con altos valores de espín y su anisotropía magnética, características que han concluido en propiedades magnéticas más complejas. Un ejemplo de ello, es el trabajo de D. Gatteschi y col.,¹³ en el cual los autores reportan en el año 1985, unos de los primeros estudios magnéticos de compuestos basados en la combinación de cationes Cu(II) y Gd(III) con salicilaldiminas como ligante. Estos datos fueron los primeros indicios de interacciones de super-intercambio magnético entre este tipo de iones, en otras palabras, establecieron un solapamiento no despreciable entre los orbitales magnéticos de los cationes Cu^{2+} y Gd^{3+} , y por ende una covalencia no despreciable en el enlace Gd-O. Claramente este hecho, abrió un campo de investigación que hasta la sigue siendo estudiado.

Dadas las diferencias que presentan los cationes nd y $4f$ individualmente, diversos autores han considerado la inclusión de ambos iones en una misma molécula, para la obtención de compuestos interesantes desde el punto de vista magnético, como por ejemplo, imanes moleculares, también conocidos como "Single Molecule Magnets" (SMM), los cuales presentan propiedades magnéticas iguales a las de un imán de gran escala, característica que los ha hecho de interés para aplicaciones de dispositivos de almacenamiento de datos. Este tipo de compuestos presentan características como alto valor de spin total, una fuerte componente anisotrópica, que produce como consecuencia una relajación magnética lenta, esta última dada por la existencia de una barrera energética que debe ser sobrepasada para así orientar los spin en una dirección.^{14,15}

Por otro lado, la síntesis de nuevos materiales ha estado centrada también en la obtención de polímeros de coordinación basados en cationes lantánidos, ya que este tipo de compuestos, con ayuda del ligante adecuado, puede dar lugar a materiales con propiedades luminiscentes, los que pueden ser utilizados en la creación de diferentes dispositivos, como

por ejemplo, pantallas de televisores y computadores, ampollas económicas, análisis biomédicos, entre otros.¹⁶⁻¹⁸

En general, la mayoría de los cationes Ln^{3+} son luminiscentes, presentando emisión en la zona comprendida entre el visible y del infrarrojo cercano (NIR), situación que queda determinada principalmente por las propiedades de cada ion Ln^{3+} , la facilidad con que pueden ser poblados sus estados excitados y también de su entorno de coordinación.¹⁶

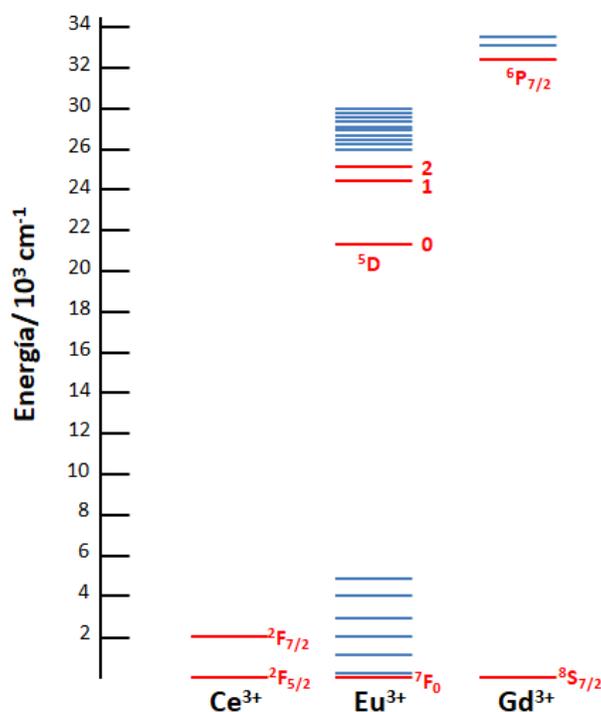


Figura 5. Diagrama de energía para los cationes Ce^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+}

Entre los cationes Ln^{3+} utilizados en esta tesis (Ce^{3+} , Eu^{3+} y Gd^{3+}), destacan Gd^{III} y Eu^{III} por emitir en el rango del ultravioleta y el visible, respectivamente.¹⁶ Por un lado, el catión Gd^{III} se caracteriza por presentar la mayor diferencia energética entre estado basal (${}^8\text{S}_{7/2}$) y su primer estado excitado (${}^6\text{P}_{7/2}$) de toda la serie de lantánidos, esta característica hace que en muchas ocasiones su estado excitado presente energía superior a los niveles excitados del ligante, razón por la cual usualmente no es posible excitar electrones de su estado basal

(Figura 5). Por otra parte, el ion Eu^{3+} se caracteriza por ser un buen emisor ya que su estado basal (${}^7\text{F}_J$) y excitado (${}^5\text{D}_0$) presentan una diferencia menor de energía en comparación con otros cationes, sin embargo, la separación de sus niveles de energía se ve también levemente influenciada por el ligante, haciendo que sea diferente para cada compuesto. Es así, como el campo ligando puede cambiar la degeneración de un término espectral e incluso afectar su emisión (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) dependiendo de la simetría presentada por el ion (Tabla 1). Por ejemplo, las emisiones dadas por las transiciones ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ y ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ se ven directamente afectadas por la simetría que presente el catión Eu^{3+} , estando la primera ausente en altas simetrías, y la segunda ausente cuando existe centro de inversión.^{19,20} Finalmente, los cationes Ce^{3+} se caracterizan por presentar bandas anchas de emisión producidas por las transiciones permitidas $5d^1-4f^1$ (${}^2\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{F}_{5/2}$), mientras que su posición depende fuertemente del entorno del ligando del ion.²¹

Tabla 1. Características de las transiciones luminiscentes (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$) del catión Eu^{3+}

J	Región (nm)	Intensidad	Características
0	577-581	Débil	Ausente en alta simetría (prohibida)
1	585-600	Fuerte	Intensidad independiente del entorno
2	610-625	Débil a fuerte	Ausente si el ion presenta centro de inversión
3	640-655	Débil	Prohibida
4	680-710	Media a fuerte	Sensible al entorno

Normalmente, los ligantes orgánicos, principalmente con conjugaciones en su estructura, pueden actuar como captadores de energía para luego transferirla al ion metálico correspondiente. En general, cuando una molécula orgánica absorbe un fotón de energía apropiada, se producen una serie de fenómenos fotofísicos, como son la conversión interna

o la relajación vibracional, fluorescencia, cruce entre sistemas, y fosforescencia (Figura 6). El fenómeno de fluorescencia (**F**) se encuentra asociado a la transición radiativa desde el primer estado excitado (singlete S_1) al estado singlete basal (singlete S_0). Esta transición $S_1 \rightarrow S_0$, se denomina fluorescencia molecular, y está permitida por espín, con tiempos de vida de no más de 10 ns. En cambio, la fosforescencia (**FF**) corresponde a la transición radiativa del estado triplete (T_1) al estado de singlete basal (S_0), $T_1 \rightarrow S_0$, prohibida por spin y con un tiempo de vida del orden de varios microsegundos a segundos.²²

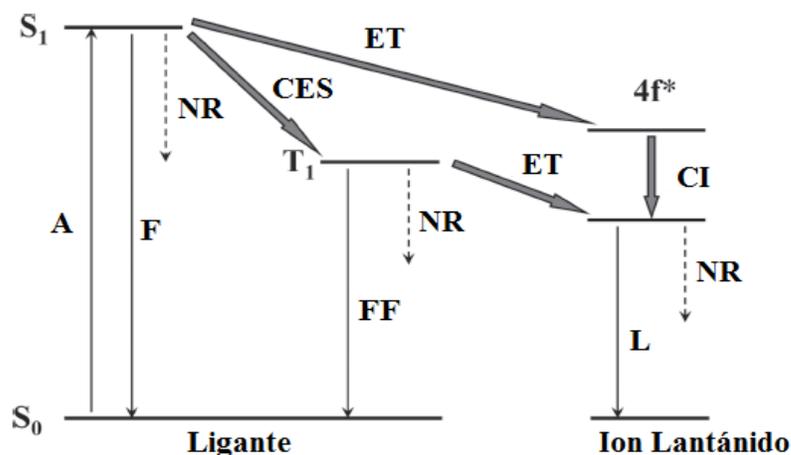


Figura 6. Esquema representativo de procesos absorción, migración, emisión de energía. Abreviaciones: A=absorción; F=fluorescencia; FF= fosforescencia; L=luminiscencia centrada en el ion lantánido; CES= cruce entre sistemas; ET=energía de transferencia; CI=conversión interna; S=singlete; T=triplete; NR=no radiativo

Es así como realizando modificaciones al ligante es posible modificar la luminiscencia de los iones Ln^{3+} . Este fenómeno es observado, por ejemplo, en el trabajo de N. Shavaleev y col.,²³ donde los autores estudian la luminiscencia de compuestos basados en cationes Nd^{3+} y 2-(2'-benzoxazol)-8-hidroxiquinolina (L) sustituidos como ligante. En este trabajo se estudia la variación de las propiedades luminiscentes cuando el ligante es sustituido con grupos halogenuros y con grupos metilos, como se muestra en la figura 7.

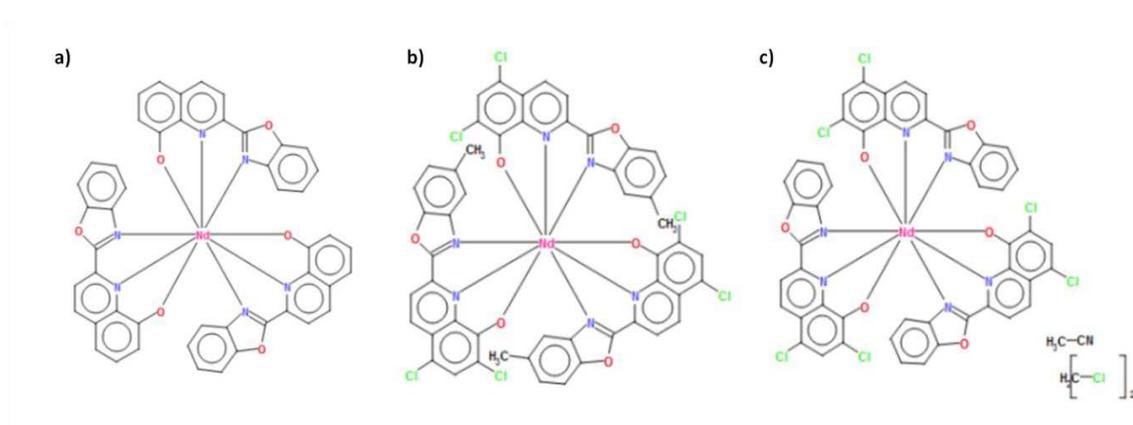


Figura 7. Estructura²³ (a) $[\text{Nd}(\text{L})_3]$; (b) $[\text{Nd}(\text{LCl}_2\text{-Me})_3]$; (c) $[\text{Nd}(\text{LCl}_2)_3]$

Como se muestra en la tabla 2, es posible observar como consecuencia, las variaciones en su rendimiento cuántico y tiempos de vida. En los compuestos tenemos que los tiempos de vida y el rendimiento cuántico correspondiente al ion Nd^{3+} , aumentan mientras más sustituido se encuentra el ligante ($[\text{Nd}(\text{L})_3] < [\text{Nd}(\text{LCl}_2)_3] < [\text{Nd}(\text{LCl}_2\text{-Me})_3]$).

Tabla 2. Tiempo de vida (τ) y rendimiento cuántico de los compuestos basados en cationes Nd^{3+} .²³

	τ (μs)	$Q_{\text{Ln}}^{\text{Ln}}(\%)$
$[\text{Nd}(\text{L})_3]$	0,84(4)	0,32
$[\text{Nd}(\text{LCl}_2)_3]$	1,26(3)	0,47
$[\text{Nd}(\text{LCl}_2\text{-Me})_3]$	1,88(1)	0,70

Adicionalmente, con la incorporación de un catión d^n se producen procesos de comunicación intermetálicos, afectando directamente las velocidades de desactivación, y con ello los tiempos de vida de la emisión.^{16,24} Como se muestra en la figura 8, una de las posibilidades de comunicación intermetálica entre los distintos cationes, es la que se produce a través del ligante, en la cual, tanto el catión d^n , como el ligante actúan como antena para luego producir una emisión por parte del catión lantánido. En este sentido, los cationes de metal de transición con configuración d^{10} contribuyen al aumento de tiempos de

vida de fotoluminiscencia, debido a que generalmente participan en procesos de transferencia de carga metal-ligante.²⁵

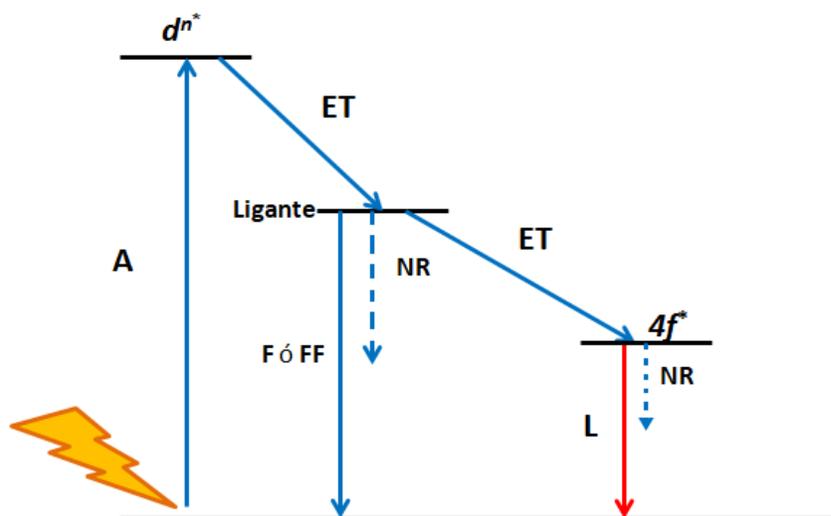


Figura 8. Esquema representativo de procesos absorción, migración, emisión de energía en compuestos heterometálicos $nd/4f$. Abreviaciones: A=absorción; F=fluorescencia; FF= fosforescencia; L=luminiscencia centrada en el ion lantánido; ET=energía de transferencia; R= radiativo; NR=no radiativo

Un ejemplo de este fenómeno es el reportado por Y.-Q. Sun y col.²⁶ informan las propiedades luminiscentes de una serie de compuestos heterometálicos basados en los cationes Cd^{II}/Ln^{III} (Figura 9). Los autores presentan nueve compuestos isoestructurales del tipo $[LnCd(Imdc)(SO_4)(H_2O)_3] \cdot 0.5H_2O$, donde $Ln = Tb^{III}, Eu^{III}, Dy^{III}, Gd^{III}, Er^{III}, Yb^{III}, Y^{III}$, e H_3Imdc corresponde al ligante ácido imidazol-4,5-dicarboxílico.

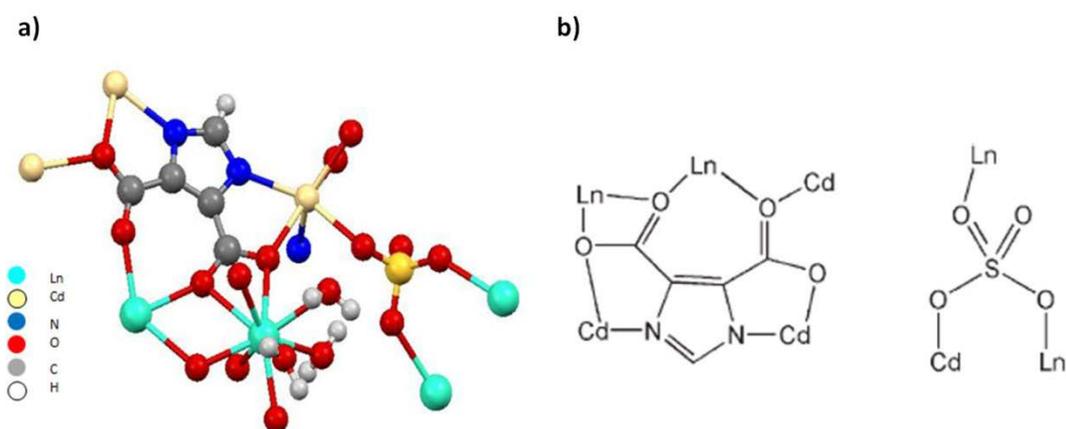


Figura 9. Compuestos del tipo²⁶ $[\text{LnCd}(\text{Imdc})(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. (a) Estructura ; (b) Coordinación del ligante Imdc^{3-} y del anión SO_4^{2-}

La caracterización óptica realizada por los autores (Figura 10), sugiere que el efecto de campo ligante sobre los centros metálicos es marcadamente diferente. Para Tb/Cd, Eu/Cd y Dy/Cd, se observaron transiciones electrónicas atribuidas a LMCT (Ligand-Metal Charge Transfer) desde el ligante Imdc^{3-} a los iones Ln, las que se traducen en colores intensos característicos de la emisión de iones Ln como verde, rojo y amarillo, respectivamente. En contraste, Gd/Cd, Er/Cd, Yb/Cd y Y/Cd, muestran bandas amplias, lo que indica una transferencia de energía entre Cd^{2+} y el ligante Imdc^{3-} .

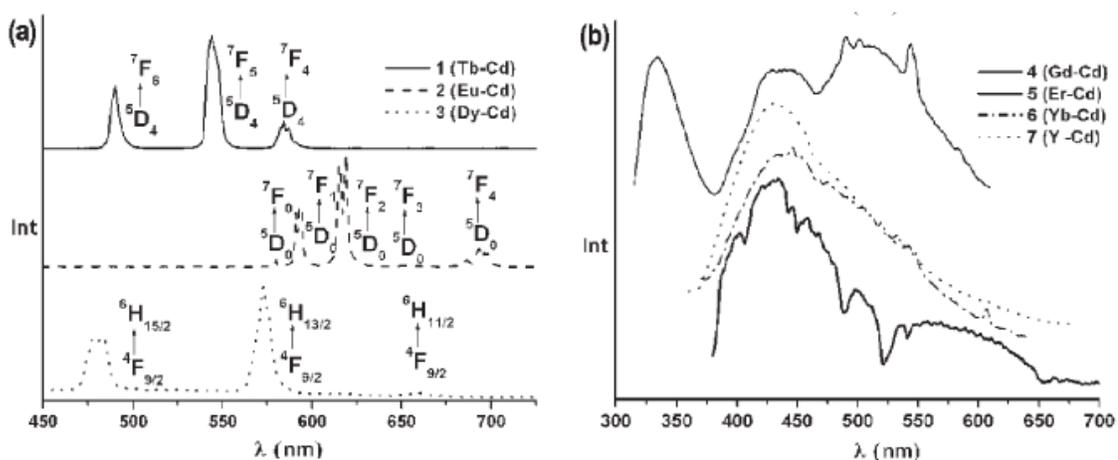


Figura 10. Espectro de emisión²⁶ de (a) Tb/Cd ($\lambda = 309$ nm), Eu/Cd ($\lambda = 394$ nm), Dy/Cd ($\lambda = 312$ nm), (b) Gd/Cd ($\lambda = 310$ nm), Er/Cd ($\lambda = 330$ nm), Yb/Cd ($\lambda = 350$ nm) y Y/Cd ($\lambda = 350$ nm) en estado sólido a temperatura ambiente.

En literatura existen diversos polímeros de coordinación heterometálicos *nd/4f*, como los obtenidos por X. Feng y col.,²⁷ en los cuales los cationes se encuentran enlazados por ligantes basados en imidazoles funcionalizados con carboxilatos. En este caso, la combinación de cationes Zn^{II} con diferentes cationes lantánidos, permite dar lugar a compuestos que poseen tanto propiedades luminiscentes como magnéticas. En el trabajo reportado, los autores informan cinco nuevos polímeros heterometálicos isoestructurales, del tipo $\{[Ln_2Zn_2(\mu_3\text{-Hmimda})_2(\mu_3\text{-mimda})_2 \cdot 4H_2O] \cdot mH_2O\}_n$ (Figura 11.a), obtenidos mediante síntesis solvotermal y utilizando la combinación de cationes Ln^{III} ($Ln^{III} = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$), con Zn^{II} enlazados mediante el ligante ácido 1H-2-metil-4,5-imidazolidicarboxílico (H_3mimda), el cual junto con actuar como puente entre los centros metálicos, evidencia la preferencia coordinativa de cada catión (Figura 11.b).

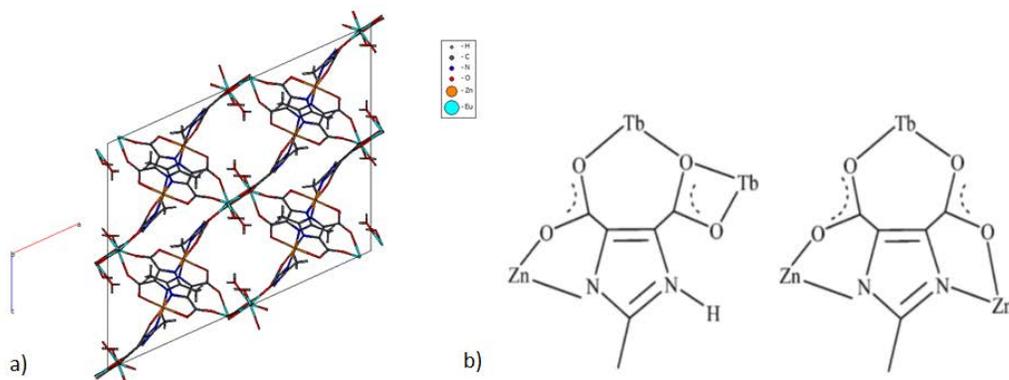


Figura 11. Compuestos del tipo²⁷ $\{[Ln_2Zn_2(\mu_3\text{-Hmimda})_2(\mu_3\text{-mimda})_2 \cdot 4H_2O] \cdot mH_2O\}_n$. (a) Estructura; (b) Modos de coordinación del ligante H_3mimda .

Además de las estructuras tridimensionales obtenidas en estos compuestos heterometálicos, podemos encontrar que algunos de ellos también presentan propiedades luminiscentes y magnéticas. Por ejemplo, del estudio de luminiscencia (Figura 12.a) realizado por los autores para el compuesto basado en Zn^{II}/Tb^{III} , sugieren que tanto los cationes de Zn^{II} como el ligante $Hmimda^{2-}$ actúan como cromóforos antena, transfiriendo una energía suficientemente alta como para poblar los estados excitados del catión Tb^{III} , permitiendo

una transición $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, que da lugar a una fuerte emisión de luz verde. Por otra parte, el estudio magnético (Figura 12.b) realizado para el mismo compuesto, sugiere una interacción antiferromagnética bajo los 50 K, atribuida a un acoplamiento entre los cationes Tb^{III} .

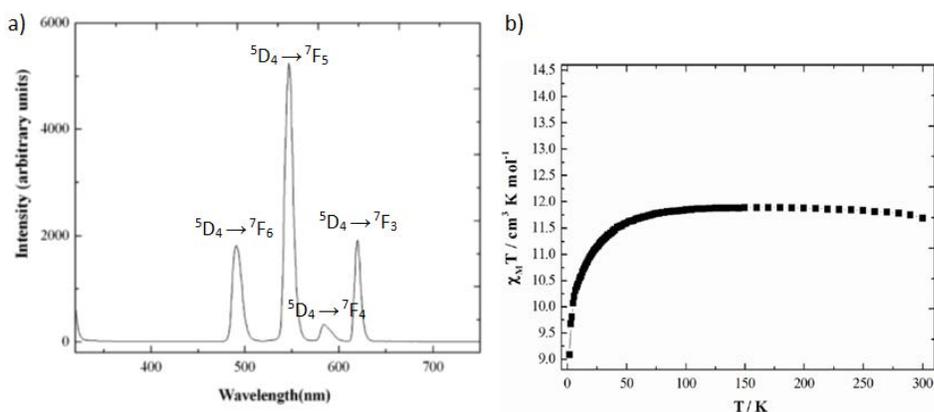


Figura 12. Compuesto²⁷ $\{[Tb_2Zn_2(\mu_3\text{-Hmimda})_2(\mu_3\text{-mimda})_2 \cdot 4H_2O]mH_2O\}$. (a) Espectro de emisión a 309 nm; (b) Gráfica $\chi_M T$ vs T.

Es así, como compuestos que poseen más de una propiedad, como los anteriormente descritos, han permitido dar origen al desarrollo de un grupo de nuevos materiales, llamados "multifuncionales".

I.1 Métodos sintéticos

Otro aspecto igual de importante, son los diversos métodos sintéticos utilizados para la obtención de polímeros de coordinación. Durante su desarrollo, la síntesis de compuestos metal-orgánicos se ha basado principalmente en la utilización de métodos como el solvo/hidrotermal, que involucra solventes orgánicos expuestos, durante largos tiempos de reacción, a temperaturas y presiones mayores a las utilizadas en métodos de síntesis tradicionales.^{1,28} Sin embargo, durante los últimos años ha crecido el interés por el desarrollo de nuevas técnicas sintéticas con menores tiempos de reacción y más amigables con el medio ambiente como son la mecanoquímica y sonoquímica.^{28,29}

El método mecanoquímico, comenzó a ser utilizado en la síntesis de compuestos metal-orgánicos a partir de los años 70's. Este método consiste en la molienda mecánica de los precursores, permitiendo formar enlaces metal-ligante y dar lugar a arquitecturas extendidas.³⁰ En este proceso se introducen los precursores, en presencia o no de una pequeña cantidad de solvente, a un reactor que contiene pequeñas piezas, ya sean de piedra (ágata) o metal (acero), que al chocar entre sí, producto del movimiento de rotación y traslación al que es sometido el reactor, se produce la mezcla y posteriormente la reacción química de los componentes, dando lugar a un nuevo compuesto.³⁰⁻³³



Figura 13. Síntesis mecanoquímica. Equipo marca Glen Creston modelo McCrone Micronising Mill

Entre los primeros autores que utilizaron la mecosíntesis para la obtención de compuestos de coordinación, se pueden encontrar dos trabajos simultáneos, el primero realizado por Orita y col.³⁴ quienes obtuvieron compuestos de coordinación voluminosos, mientras que Belcher y col.³⁵ reportan el primer polímero de coordinación. Posteriormente, la utilización de la síntesis mecanoquímica ha sido utilizada para la obtención de compuestos de coordinación basados tanto en metales de transición como en lantánidos, permitiendo obtener *metal-organic frameworks*, compuestos tipo zeolitas, así como también nanopartículas metálicas.^{30,32,36,37}

Por otro lado, el método sonoquímico, también proporciona rapidez sintética y el uso eficiente de energía. Este método consiste en la aplicación de energía a través del ultrasonido. El ultrasonido, consiste en una vibración mecánica cíclica con una frecuencia entre 20 kHz-10 MHz. A esta frecuencia las longitudes de onda son más largas que las dimensiones moleculares, y para que ocurra una reacción química, se debe lograr una interacción directa entre las ondas ultrasónicas y las moléculas presentes.^{29,38} Este método sintético ha sido principalmente utilizado para la obtención de nanopartículas metálicas, siendo en los últimos años recién utilizado en la síntesis de compuestos de coordinación.^{38,39} En literatura es posible encontrar compuestos basados tanto en cationes de metales de transición (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+}),⁴⁰⁻⁴⁴ como en cationes lantánidos⁴⁵, tratándose en la mayoría de los casos polímeros de coordinación.

I.2 Ligante ácido imidazol-4-acrílico

Dado que la estrategia principal para la síntesis de compuestos heterometálicos $nd/4f$, se enfoca en la utilización de ligantes con grupos funcionales afines con los diferentes cationes, en esta tesis se utiliza un ligante que contiene un anillo imidazol y un grupo carboxilato en su estructura. El anillo imidazol, al tener átomos de nitrógeno proporciona sitios potenciales para coordinar los iones metálicos nd , mientras que la incorporación de grupos carboxilatos proporciona sitios potenciales de coordinación para los iones metálicos $4f$.¹¹

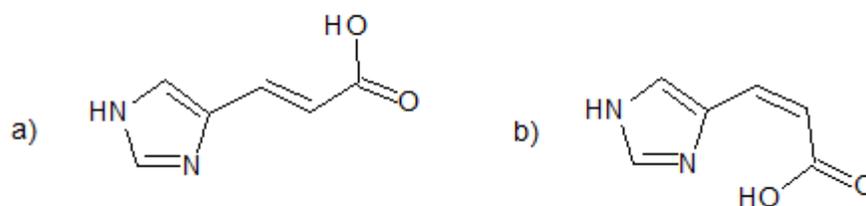


Figura 14. Ácido imidazol-4-acrílico. a) Isómero trans. b) Isómero cis

El ligante el ácido imidazol-4-acrílico (H_2IA) (Figura 14), utilizado en esta tesis, es un ligante comercial, que se caracteriza por presentar: (1) diferentes modos de coordinación; (2) especies tautoméricas^{46,47}; (3) e isómeros geométricos generados por el doble enlace del grupo acrílico. Características que dan lugar a una serie de posibles especies, que se muestran en la figura 15.

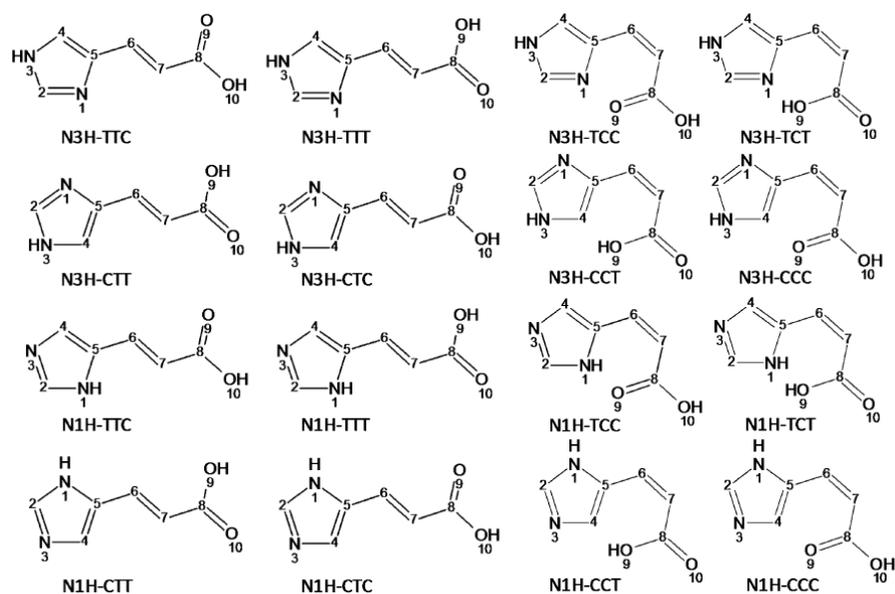


Figura 15. Tautómeros para los isómeros cis y trans del ligante ácido imidazol-4-acrílico⁴⁶

Dentro de las posibles especies tautoméricas que presenta este ligante, la más común es la transformación de ácido imidazol-4-acrílico a ácido imidazol-5-acrílico, la cual está dada por el cambio de posición de un átomo de hidrógeno dentro del anillo de imidazol (Figura 16).⁴⁷ Dado que en la especie tautomérica ácido imidazol-5-acrílico los potenciales sitios de coordinación están en los extremos del ligante, la obtención de compuestos extendidos puede ser favorecida.

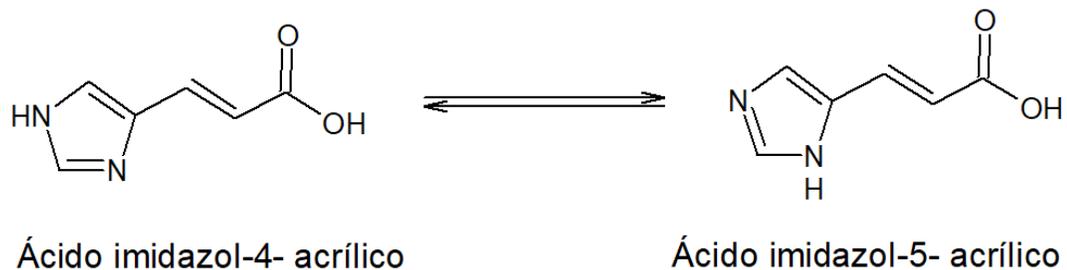


Figura 16. Transformación tautomérica mas común del ligante ácido imidazol-4-acrílico

El hecho que científicos en diferentes partes del mundo constantemente diseñen y obtengan nuevos compuestos o materiales, los cuales son caracterizados desde diferentes puntos de vista, ha permitido que nuevas tecnologías puedan ser desarrolladas. Claramente el mejorar las tecnologías actuales, requiere del aporte constante de nuevos compuestos. Conociendo la variabilidad de propiedades, topologías y potenciales aplicaciones que poseen los compuestos basados en componentes metal-orgánicos, este trabajo de tesis considera el diseño y obtención de nuevos polímeros de coordinación heterometálicos del tipo $nd/4f$ como aporte al desarrollo de materiales inorgánicos. De acuerdo a los fundamentos presentados, se consideró interesante la combinación de cationes nd $Cu^{II}(d^9)$, $Zn^{II}/Cd^{II}(d^{10})$ desde el punto de vista magnético y óptico, respectivamente, y $4f$ $Ce^{III}(f^1)$, $Eu^{III}(f^6)$ y $Gd^{III}(f^7)$, los cuales presentan diferentes radios atómicos y modos de coordinación, which present different sizes and coordination modes, ensamblados a través de un ligante como el ácido imidazol-4-acrílico, ligante que además de proporcionar sitios para coordinar ambos tipos de cationes, se caracteriza por presentar enlaces conjugados en su estructura, que contribuirían a través de una transferencia de carga ligante-metal, a la obtención de compuestos con propiedades ópticas interesantes. Esto último permitiría caracterizar los compuestos obtenidos a través de propiedades ópticas y magnéticas.

II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

II.1 Hipótesis

La combinación de cationes *nd* y *4f* enlazados a través de ligantes con características de versatilidad para coordinar a ambos cationes, puede dar lugar a nuevos compuestos metal-orgánicos con nuevas topologías y propiedades dependiendo de los componentes escogidos.

II.2 Objetivos Generales

- Diseñar nuevas estrategias de síntesis para la obtención de compuestos heterometálicos *nd/4f* con características multifuncionales.
- Identificar y analizar las propiedades encontradas en funciones de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en los compuestos sintetizados.
- Correlacionar las características estructurales con las propiedades encontradas.

II.3 Objetivos Específicos

- Sintetizar compuestos heterometálicos *nd/4f* utilizando imidazoles funcionalizados a partir de técnicas sintéticas, hidro/solvotermal, mecanoquímicas o asistida por microondas.
- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos.
- Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos.
- Caracterizar ópticamente los compuestos obtenidos.

III. METODOLOGÍA

En este trabajo fueron consideradas dos estrategias de síntesis para la obtención de compuestos heterometálicos: (i) síntesis en un paso y (ii) síntesis por etapas.^{48,49} En la primera estrategia (Figura 17) realiza una selección cuidadosa de los precursores, condiciones de pH, solvente y temperatura para la obtención del compuesto deseado.

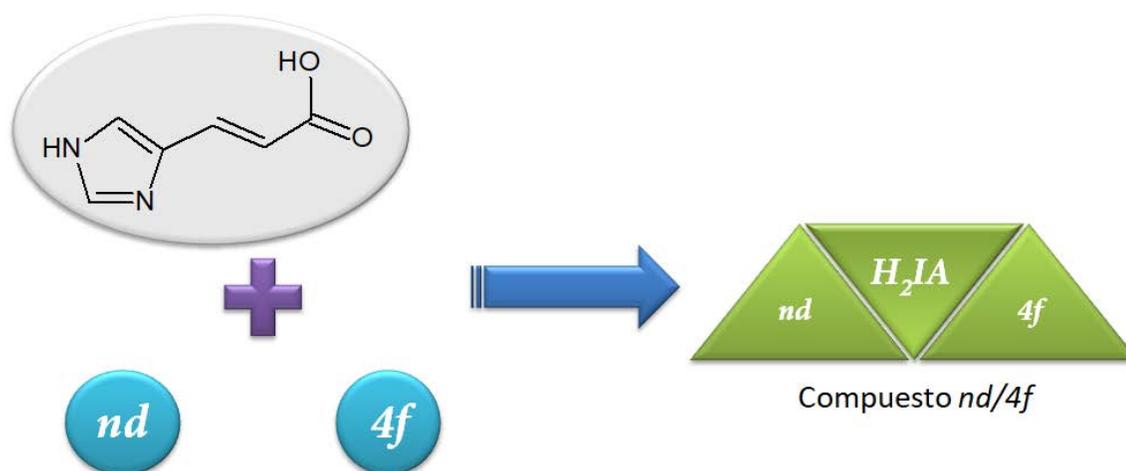


Figura 17. Esquema de síntesis en una etapa

Mientras que, en la síntesis por etapas, se obtiene en primera instancia un compuesto de coordinación simple el cual es, en un segundo paso, utilizado como precursor, ensamblando así a otro catión metálico o bien aumentando la nuclearidad inicial al incorporar otro ligante en su estructura. En este caso, se considera como primera etapa la síntesis de un compuesto precursor basado en uno o más cationes nd ; y como una segunda etapa, variando diferentes condiciones de síntesis como pH, solvente y temperatura, ensamblar de este precursor al catión $4f$, dando lugar al compuesto heterometálico (Figura 18).

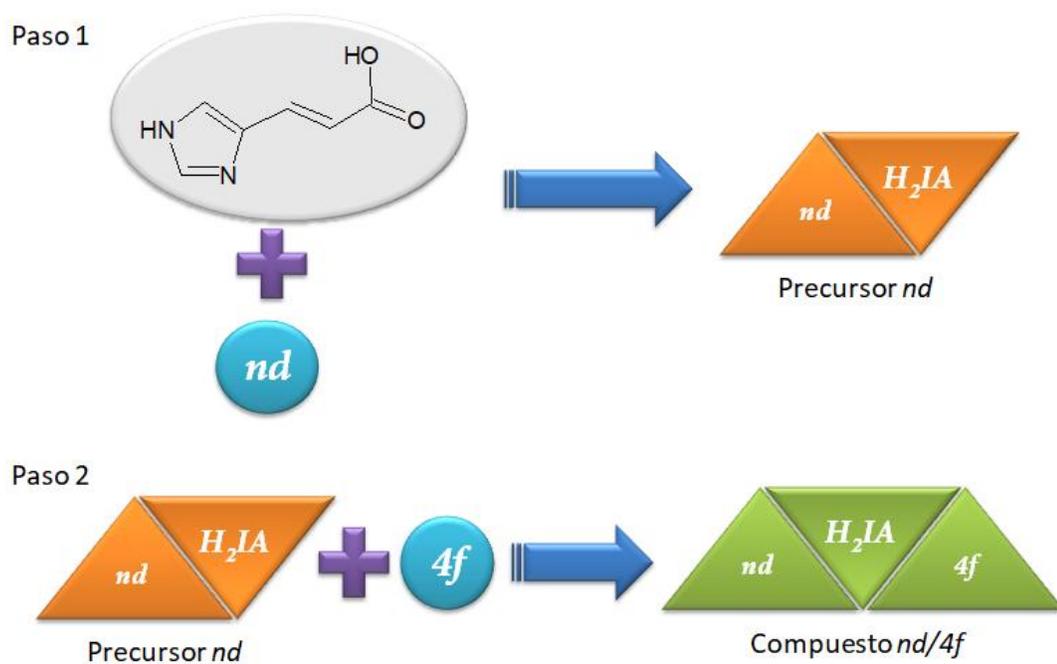


Figura 18. Esquema de síntesis por etapas.

Por otro lado, los métodos de síntesis utilizados para obtener los compuestos fueron: mecanoquímica, sonoquímica y solvotermal.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados presentados en este trabajo de tesis se abordarán mediante dos enfoques: (a) *Precusores basados en cationes nd*; (b) *Compuestos heterometálicos nd/4f*.

La tabla 3, resume todos los compuestos obtenidos a través de distintos métodos de síntesis. Mediante el método mecanoquímico, fue posible obtener cuatro compuestos moleculares (**P-M^{II}**) del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ basados en cationes *nd* (M= Cu^{II} (**P-Cu^{II}**), Cd^{II}(**P-Cd^{II}**), Zn^{II}(**P-Zn^{II}**) o Ni^{II} (**P-Ni^{II}**)), los que fueron propuestos como precursores de materiales más complejos. Adicionalmente, mediante la utilización de sonosíntesis, fue posible obtener cinco nuevos polímeros de coordinación, uno de ellos corresponde a un compuesto unidimensional homometálico basado en Cd^{II} (**1D-Cd**), mientras que los otros cuatro son compuestos heterometálicos tridimensionales basados en cationes *nd/4f* (**3D-Cu^{II}/Ce^{III}**, **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, **3D-Cu^{II}/Gd^{III}** y **3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**). Finalmente, mediante síntesis solvotermal fue posible obtener tres nuevos compuestos basados en cationes Ni^{II}/Ln^{II} (**Ni-Ce^{II}**, **Ni-Eu^{II}**, **Ni-Gd^{II}**).

Tabla 3. Resumen de compuestos obtenidos

Método	Clasificación	Sub-clasificación	Compuestos
Mecanoquímico	Precusores basados en cationes <i>nd</i>	Compuestos Moleculares (P-M^{II})	[Cu(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄] (P-Cu^{II}) [Ni(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄] (P-Ni^{II}) [Cd(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄] (P-Cd^{II}) [Zn(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄] (P-Zn^{II})
Sonoquímico		Polímero de coordinación	{[Cd(HIA)(H ₂ IA)(H ₂ O) ₂] ₂ ·(NO ₃) ₂ (H ₂ O)} _n (1D-Cd)
Sonoquímico	Compuestos heterometálicos <i>nd/4f</i>	Basados en cationes <i>3d/4f</i> (3D-Cu^{II}/Ln^{III})	{[Cu ₂ Ce(NO ₃)Cl ₂ (HIA) ₄ (DMF) ₂]·(DMF)(H ₂ O)} _n (3D-Cu^{II}/Ce^{III}) {[Cu ₂ Eu(NO ₃)Cl ₂ (HIA) ₄ (DMF) ₂]·(DMF)(H ₂ O)} _n (3D-Cu^{II}/Eu^{III}) {[Cu ₂ Gd(NO ₃)Cl ₂ (HIA) ₄ (DMF) ₂]·(DMF)(H ₂ O)} _n (3D-Cu^{II}/Gd^{III})
		Basado en cationes <i>4d/4f</i>	{[Cd ₂ Ce(HIA) ₆]·m(MeOH)(H ₂ O)} _n (3D-Cd^{II}/Ce^{IV})
Solvotermal		Compuestos heterometálicos	Basados en cationes <i>Ni^{II}/Ln^{II}</i> (Ni-Ln^{II})

IV.1 Síntesis

Todos los reactivos y solventes utilizados en este trabajo son de calidad p.a, y fueron usados sin previo proceso de purificación.

IV.1.1 Precursores basados en cationes nd

IV.1.1.1 Síntesis de precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4] (P-M^{II})$

En un recipiente plástico con piedras cilíndricas de ágata, fue introducida una mezcla de $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ (0,5 mmol) (con $M = Cu^{II}(P-Cu^{II}), Ni^{II}(P-Ni^{II}), Cd^{II}(P-Cd^{II})$ o $Zn^{II}(P-Zn^{II})$) y ácido imidazol-4-acrílico (H_2IA) en una relación molar 1:1, con seis gotas de agua. Posteriormente fue sometido a molienda durante seis minutos. Los sólidos obtenidos fueron lavados con agua destilada, secados a temperatura ambiente y analizados mediante difracción de rayos-X para muestras en polvo.

IV.1.1.2 Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n (1D-Cd)$

El compuesto fue preparado en un recipiente cerrado (15 mL) de PFA (Perfluoroalcoxido), a partir de una mezcla de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0,5 mmol), $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y H_2IA en relación 1:1:1, con 8 mL de MeOH/ H_2O (3:1) como solvente. Esta mezcla fue sonicada en un baño continuamente por 30 minutos con 37 KHz de frecuencia, llegando a 80 °C como producto del proceso de sonicado. Como resultado se obtuvo una solución incolora que fue dejada en evaporación lenta a temperatura ambiente por una semana, hasta la obtención de cristales incoloros de forma triangular. Cabe destacar, que a pesar de la presencia de cationes Ce^{3+} en la solución inicial, las condiciones sintéticas no son suficientes para producir un compuesto heterometálico.

IV.1.2 Compuestos heterometálicos nd/4f

Para la obtención de compuestos heterometálicos, fueron utilizadas dos tipos de síntesis sonoquímicas (Figura 19): (1) baño ultrasónico y (2) punta ultrasónica.

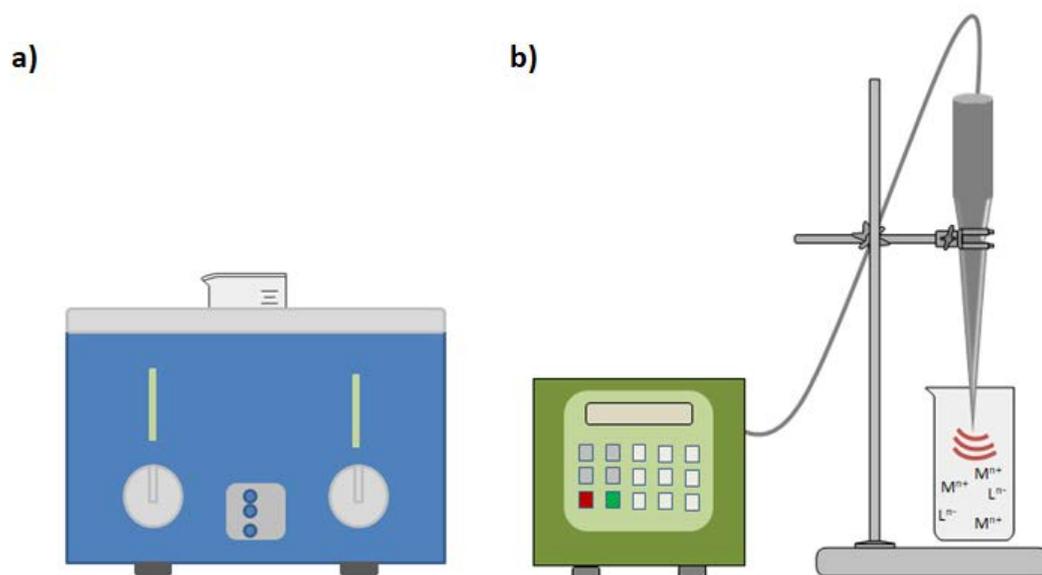


Figura 19. Esquema de equipos utilizados en sonoquímica. (a) Baño ultrasónico. (b) Punta ultrasónica.

IV.1.2.1 Síntesis de compuestos del tipo $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu^{II}/Ln^{III})

Mediante el uso de una punta ultrasónica, se obtuvo tres nuevos compuestos heterometálicos $\{[Cu_2Ce(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu^{II}/Ce^{III}), $\{[Cu_2Eu(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu^{II}/Eu^{III}) y $\{[Cu_2Gd(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$ (3D-Cu^{II}/Gd^{III}), los cuales fueron preparados mediante la mezcla de CuCl₂·nH₂O, Ln(NO₃)₃·nH₂O (con Ln= Ce, Eu o Gd) y ácido imidazol-4-acrílico (H₂IA) en una relación molar 1:1:1, utilizando N,N'-dimetilformamida (DMF) como solvente. Esta mezcla fue sonicada continuamente por 10 minutos a temperatura ambiente utilizando una potencia de 500W y 20 KHz de frecuencia, dando como resultado para los tres compuestos una solución de color verde, la cual fue dejada en evaporación a temperatura ambiente hasta la aparición de cristales color verde con forma de prisma. Posteriormente, los cristales obtenidos fueron separados de la solución y analizados mediante difracción de rayos-X para monocristal (D8 VENTURE).

IV.1.2.2 Síntesis del compuesto $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (3D-Cd^{II}/Ce^{IV})

El compuesto fue preparado en un recipiente cerrado (15 mL) de PFA (Perfluoroalcóxido), a partir de una mezcla de Cd(CH₃COO)₂·2H₂O (0,5 mmol), Ce(NO₃)₃·6H₂O y H₂IA en una relación 1:1:1, con 9 mL de MeOH/H₂O (7:2) como solvente. Esta mezcla fue sonicada en un baño ultrasónico continuamente por una hora con 37 KHz de frecuencia, llegando a 80 °C como producto del proceso de sonicado. Como resultado se obtuvo una solución incolora que fue dejada en evaporación lenta a temperatura ambiente por diez días, hasta la obtención de cristales cúbicos incoloros, los cuales son inestables al ser expuestos al aire. Los cristales obtenidos fueron analizados mediante difracción de rayos-X para monocristal (D8 VENTURE).

IV.1.2.3 Síntesis de los compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ ($Ni-Ln^{II}$)

Mediante síntesis solvotermal, se obtuvo tres nuevos compuestos heterometálicos utilizando catión Ni^{II} , que si bien no fue considerado inicialmente en este trabajo de tesis, es importante informar los compuestos obtenidos debido a la novedad de su composición y su estructura. Los compuestos son $Ni_2[CeCl_6]$ (**Ni-Ce^{II}**), $Ni_2[EuCl_6]$ (**Ni-Eu^{II}**) y $Ni_2[GdCl_6]$ (**Ni-Gd^{II}**), los cuales fueron preparados mezclando los precursores $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ (con $Ln = Ce, Eu$ o Gd), ácido imidazol-4-acrílico, en relación molar 1:1:1, 0,5 mL de trietilamina y 7 mL de DMF como solvente, y llevados a un reactor Parr de 15mL, que posteriormente se hizo reaccionar a 170°C por 24 horas y luego enfriado a una velocidad de 3°C/hora hasta temperatura ambiente. Como producto, se obtuvo cristales de color morado y forma de pirámide de base cuadrada, e inestables al aire.

IV.1.3 Comentarios generales

A partir de los compuestos obtenidos, se considera tanto el método mecanoquímico como el sonoquímico, apropiados para la síntesis de compuestos de coordinación basados en la utilización de ácido imidazol-4-acrílico como ligante. Ambos métodos proporcionan energía de manera adecuada para coordinar los cationes metálicos, sin producir reacciones químicas no deseadas, como por ejemplo la reducción de los cationes, situación común en síntesis solvotermal.

Por otro lado, en función de los resultados obtenidos se tiene que mediante el uso del método mecanoquímico se obtuvo compuestos moleculares, mientras que la utilización de ultrasonido permitió obtener polímeros de coordinación. En este punto, es importante destacar que uno de los factores preponderantes en la caracterización estructural de los compuestos, es la cristalinidad. Como los picos del patrón de difracción de rayos-X representan los planos cristalográficos de la celda del compuesto obtenido, la cristalinidad

de un producto influye directamente en la resolución del patrón de difracción, ya que a menor cristalinidad, los picos pierden intensidad y se vuelven más anchos, haciéndose menos definidos. En este sentido, la utilización de síntesis mecanoquímica presenta un desafío, al tener que compatibilizar los tiempos y condiciones de reacción para la obtención de nuevos compuestos con una cristalinidad adecuada que permita por un lado, caracterizarlos estructuralmente, y por otro obtener desde las bases de datos correspondientes, patrones de difracción adecuados que permita la comparación con los patrones obtenidos.

De esta manera, se puede inferir que bajo condiciones de síntesis correctas, y la utilización de un ligante que proporcione sitios de coordinación adecuados para los distintos cationes, como es el caso del ácido imidazol-4-acrílico, es posible dar lugar a compuestos heterometálicos *nd/4f*, como los propuestos en esta tesis.

La serie Ni/Ln, obtenida por método solvotermal, se consideró también importante de informar en este trabajo, ya que ejemplos de compuestos basados en Ce^{II}, Eu^{II} y Gd^{II} son escasos. Es importante notar, que si bien, el ligante ácido imidazol-4-acrílico no forma parte del producto final, este fue considerado como reactivo de partida, y su participación es un factor importante en la reacción, ya que sólo en su presencia los compuestos son producidos. También es necesario destacar que las condiciones de síntesis, además de permitir la reducción de los cationes Ln³⁺ a cationes Ln²⁺, permiten estabilizar estos últimos con un entorno de coordinación distinto, como en compuestos organometálicos, habitualmente reportados en literatura.

IV.2 Descripción estructural

Los datos de difracción de rayos-X para monocristal fueron tomados a 150 K en un difractor D8 VENTURE Bruker AXS y procesados con el programa APEX3⁵⁰. La longitud de onda del rayos-X usado fue Mo-K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). La integración y reducción de datos fueron llevadas a cabo con el programa SAINT.⁵¹ Las estructuras fueron determinadas usando el programa SHELXT⁵² en el software OLEX2⁵³. Por otro lado, las posiciones de los átomos de hidrógeno fueron fijadas utilizando el comando AFIX. Además, para el compuesto 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}, se utilizó PLATON SQUEEZE para determinar el número de electrones correspondientes a moléculas de solvente. Finalmente, las correcciones de absorción son de tipos Multi-scan.

Para determinar la geometría de coordinación y la simetría de los distintos cationes, fueron utilizados tanto el programa SHAPE⁵⁴, a partir del entorno de coordinación dibujado con el programa ORTEP⁵⁵. Mientras que para generar los esquemas y figuras que describen las estructuras de los compuestos, fueron utilizados los programas ChemSketch⁵⁶ y ToposPRO⁵⁷, respectivamente.

Por otro lado, para las muestras en polvo, los datos de difracción de rayos-X fueron tomados a temperatura ambiente en un difractor Bruker-AXS modelo D8 Advance con operación en geometría Bragg-Brentano, radiación monocromática CuK α 1 seleccionada con monocromador de Ge y detector LynxEye. Las medidas fueron realizadas en el rango de 2-120 θ , con una velocidad de 1,2s/ θ . Luego de obtenido el patrón de difracción, con ayuda de los programas Winplotr⁵⁸ y Dicvol06⁵⁹ fueron extraídas las intensidades e indexados los picos, respectivamente.

IV.2.1 Precursores basados en cationes nd

IV.2.1.1 Precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ ($P-M^{II}$)

Como se muestra en la figura 20, todas las fases presentan picos de similar intensidad y posición, lo que preliminarmente permite inferir que las fases obtenidas corresponden a compuestos isoestructurales.

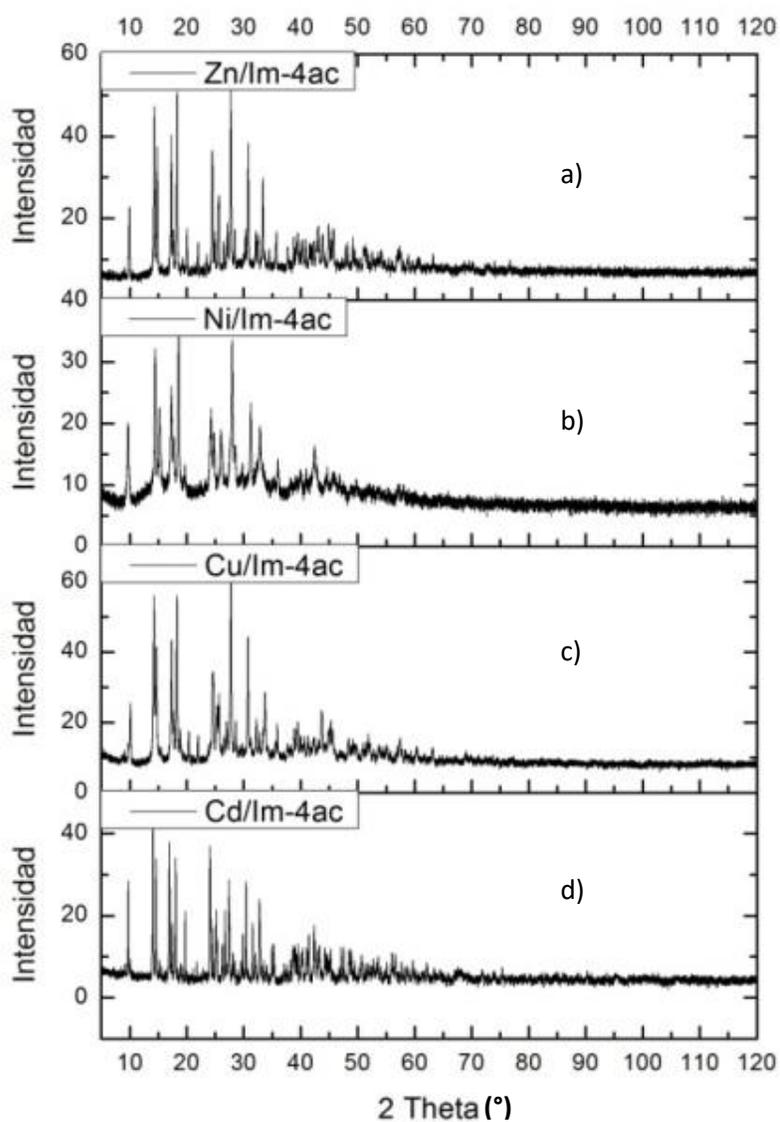


Figura 20. Patrón de difracción (°) de rayos-X para las fases obtenidas basadas en: (a) Zn^{II}; (b) Ni^{II}; (c) Cu^{II}; (d) Cd^{II}

Analizada la pureza de las fases a través de la comparación con precursores, la línea base del patrón de difracción es refinado, y posteriormente con ayuda del programa Winplotr fueron extraídas las intensidades de las líneas del patrón de difracción, para luego ser indexadas utilizando el programa DICVOL06⁵⁹, en el cual en su última versión, además se puede ingresar un número de picos permitidos que serian asignados a impurezas en caso de ser necesario. Al realizar la indexación de los picos, el programa genera un archivo que contiene todas las aproximaciones realizadas para la obtención de los parámetros de celda y sus respectivos resultados. Dentro del archivo, es posible realizar una rápida evaluación de los resultados de acuerdo a dos factores, M_N ⁶¹ y F_N ⁶², llamados "Figures of Merits" (FOM), que muestran la discrepancia entre los valores observados y calculados, tanto para la cantidad de picos indexados, como para sus posiciones. De acuerdo a estos parámetros se consideran como buenos resultados los valores sobre 20 para M_N , y un error asociado a 2θ entre $0,00^\circ$ - $0,04^\circ$ para F_N ($F_N=n(\langle\Delta 2\theta\rangle, N_{cal})$, donde N_{cal} es el número de picos calculados hasta que el valor de N fue encontrado).

Utilizando este criterio, se consideraron como aceptables los parámetros de celda que se muestran a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de celda obtenidos mediante la indexación con DICVOL06⁵⁹

Parámetros de celda	[Cu(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Ni(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Cd(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]	[Zn(HIA) ₂ (H ₂ O) ₄]
	(P-Cu ^{II})	(P-Ni ^{II})	(P-Cd ^{II})	(P-Zn ^{II})
<i>a</i> (Å)	8,689(3)	8,983(8)	8,956(8)	8,836(2)
<i>b</i> (Å)	7,229(2)	7,143(3)	7,324(8)	7,229(1)
<i>c</i> (Å)	12,002(2)	11,589(4)	12,075(7)	11,905(1)
β (°)	92,46(2)	92,87(4)	92,83(6)	92,39(1)
<i>V</i> (Å ³)	753,15	742,66	791,10	759,63
FOM	M(20)=33	M(18)=16	M(20)=108	M(20)=55
	F(20)=64 (0,0062 , 50)	F(18)=211 (0,0133 , 66)	F(20)=233 (0,0025 , 34)	F(20)=113 (0,0044 , 40)

Posteriormente, utilizando los parámetros de celda calculados, se realiza una búsqueda en CSD (Cambridge Structural Database) ⁶³ para compuestos obtenidos mediante muestra monocristalina, dando como resultado que las fases presentan parámetros coincidentes a los reportados por Baran y col. ⁶⁴, para compuestos isoestructurales del tipo $[M(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, basados en metales Zn^{II} y Co^{II} , los cuales presentan sistema cristalino monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$, y sus parámetros de celda son los siguientes: para $[\text{Zn}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $a=8,819(5)\text{Å}$, $b=7,160(4)\text{ Å}$, $c=11,825(5)\text{ Å}$, $\beta=92,45(5)^\circ$; y para $[\text{Co}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $a=8,832(2)\text{Å}$, $b=7,168(2)\text{ Å}$, $c=11,809(3)\text{ Å}$, $\beta=92,59(4)^\circ$. En estos compuestos los cationes están enlazados a dos moléculas de imidazol-4-acrilato (HIA^-) a través de un nitrógeno del anillo imidazol, y a cuatro moléculas de agua (Figura 21.a), las cuales generan puentes de hidrógeno con los átomos de oxígeno pertenecientes al grupo carboxilato de las moléculas vecinas. A modo de comprobación, también se realiza la simulación del patrón de difracción de los compuestos obtenidos por Baran y col. ⁶⁴ y se compara con las fases obtenidas encontrando coincidencias en los picos principales, tanto en posición como intensidad. Además cabe destacar, que no se observan picos atribuibles a posibles impurezas ya que todos los picos del patrón de difracción fueron indexados por DICVOL ⁵⁹.

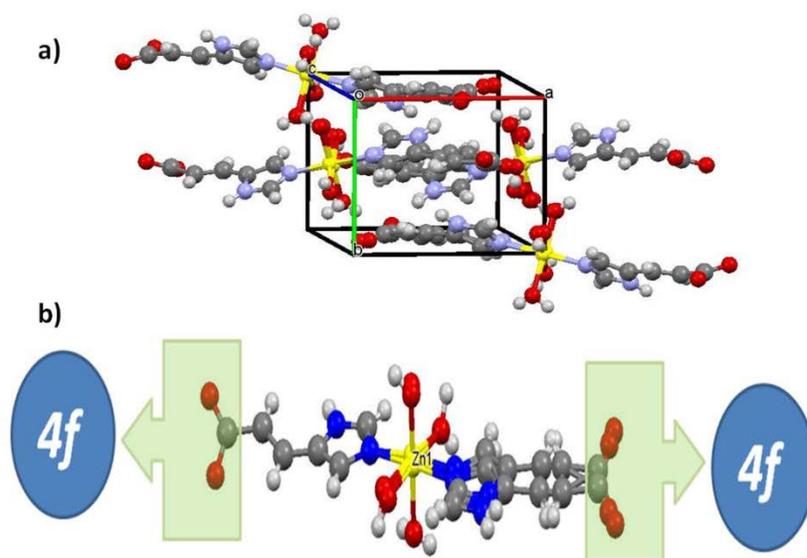


Figura 21. Compuesto del tipo $[\text{M}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ obtenido por Baran y col. ⁶⁴ (a) Estructura; (b) Como precursor para el ensamble con cationes $4f$

Como se observa en la figura 21.b, ambas moléculas imidazol-4-acrilato se encuentran enlazadas al catión metálico a través del átomo de nitrógeno del anillo de imidazol, dejando libre el grupo carboxilato. Por esta razón los compuestos del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$, fueron propuestos, como precursores para ser ensamblados con cationes *4f*. Sin embargo, aun cuando estos precursores fueron sometidos a diferentes condiciones de síntesis (mecanoquímica, hidro/solvotermal, sonoquímica), con la finalidad de obtener compuestos de mayor complejidad, no fue posible hasta la fecha encontrar las condiciones necesarias para el ensamblaje de los cationes lantánidos, o bien, fases con la cristalinidad adecuada que permitieran elucidar sus estructuras.

IV.2.1.2 Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$ (1D-Cd)

Los cristales obtenidos fueron difractados mediante difracción de rayos-X para monocristal, a partir de la cual se obtuvo los datos cristalográficos adjuntos en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de celda obtenidos para el compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2O)_2(H_2IA)]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$

Parámetros de Celda	
Fórmula	$\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$
Grupo espacial	<i>C2/c</i>
Sistema Cristalino	Monoclínico
Longitud de celda (Å)	$a= 26,093(2)$ Å; $b= 16,404(1)$ Å; $c= 18,808(1)$ Å
Ángulos de celda (°)	$\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta= 119,8^\circ$
Volumen de celda (Å³)	6983,1(8)
Longitud de onda (Å)	0,71073
Theta full (°)	25,242
No. de reflexiones refinadas	8006
No. de parámetros refinados	521
No. restrains	12
<i>R</i>₁	0,0286
<i>wR</i>₂	0,0776
<i>GooF</i>	1,007

En este compuesto, los cationes Cd^{2+} están coordinados a dos moléculas de agua, y a tres moléculas de ligante (Figura 22.a y c), dos de ellas se encuentran mono-protonadas y coordinando tanto por el grupo carboxilato, como por el átomo de nitrógeno del anillo de imidazol, mientras que la tercera molécula de H_2IA se encuentra presente como especie zwitteriónica, coordinando con el catión Cd^{2+} a través del grupo carboxilato, dando lugar a un entorno CdO_6N con geometría de coordinación poco común como bpirámide pentagonal. La coordinación entre los cationes Cd^{2+} y las moléculas de ligante, da lugar a cadenas zig-zag unidimensionales que crecen a lo largo del eje c (Fig. 22 b), y que se encuentran localizadas una sobre otra a lo largo del eje a , con una distancia aproximada de 3,5 Å (Fig. 22 d), tomada desde el centro de dos anillos de imidazol. La proximidad entre estas cadenas, genera puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos. Adicionalmente, entre las cadenas se observan tanto moléculas de agua de cristalización, como moléculas de NO_3^- , estas últimas estabilizando carga.

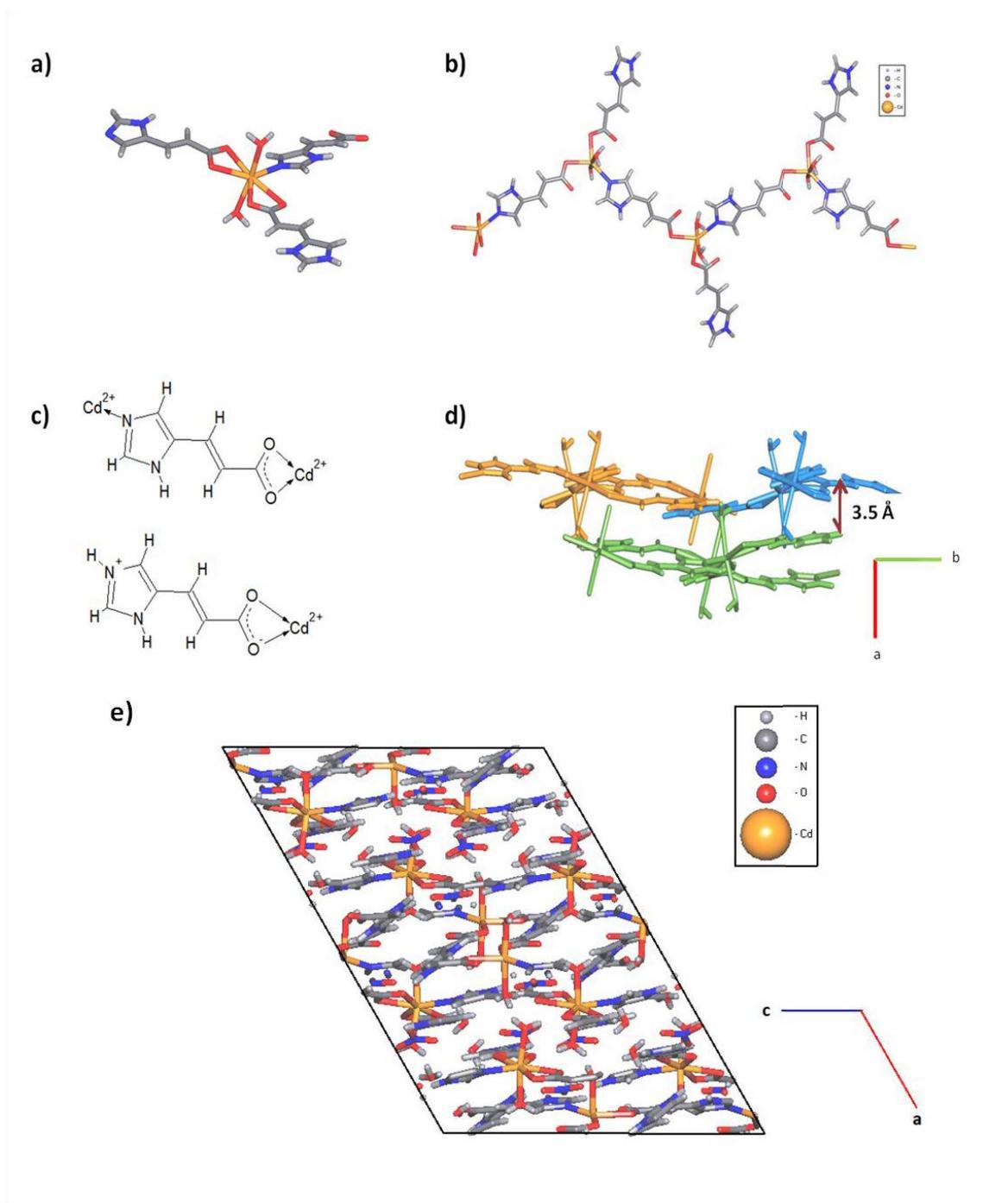


Figura 22. Compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$. (a) Entorno de coordinación de los cationes Cd^{2+} ; (b) Cadena zig-zag unidimensional; (c) Modos de coordinación del ligante HIA y H_2IA ; (d) Disposición de las cadenas a lo largo del eje *a*; (e) Celda unitaria

En la estructura de este compuesto (**1D-Cd**), se observa que las cadenas unidimensionales presentan distinta disposición a lo largo del eje *a*, pudiendo ser ordenadas en pares intercalados, como se muestra en la figura 23.

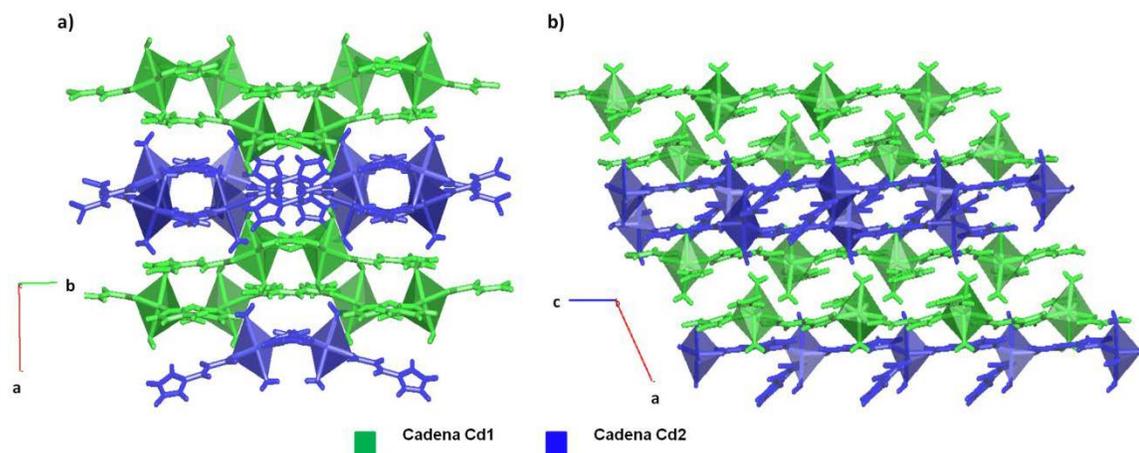


Figura 23. Tipos de cadenas 1D en el compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. (a) Vista eje *c* ; (b) Vista eje *b*

Ambas cadenas presentan la misma composición química, pero se pueden distinguir por las diferencias mínimas mostradas por las distancias de enlace Cd-O y Cd-N, y por la distancia intracatenaria $\text{Cd}^{\text{II}} \dots \text{Cd}^{\text{II}}$ (Tabla 6). Por ejemplo, las distancias de los cationes Cd^{2+} con las moléculas de agua son 2,2988(19) Å y 2,3299(19) para Cd1 (Cd1-O6 y Cd1-Ob), mientras que para Cd2 son un poco mayores, 2,351(2) Å y 2,364(2) (Cd2-O1 y Cd2-O2). También existe diferencia en las distancias Cd-N, las que son aproximadamente 2,27 Å y 2,23 Å, para Cd1 y Cd2 respectivamente. Lo mismo se observa para las distancias Cd-O de los grupos carboxilatos, que van desde 2,3 Å a 2,6 Å para Cd1, mientras que para Cd2 van 2,3 Å a 2,8 Å. Cabe destacar que las distancias Cd-O y Cd-N observadas, son coincidentes con las observadas en literatura para otros compuestos de coordinación.^{65,66} Al igual que en el compuesto **1D-Cd**, para compuestos de coordinación basados en Cd^{2+} y ligandos funcionalizados con grupos carboxilatos, es posible encontrar dos distancias Cd-O, siendo la más larga atribuida a un enlace más débil.^{65,66} Finalmente, las distancias $\text{Cd}^{\text{II}} \dots \text{Cd}^{\text{II}}$

intracatenarias observadas, son 10,95556(6) Å y 11,0543(6) Å, para Cd1 y Cd2 respectivamente.

Tabla 6. Distancias (Å) Cd^{II}...Cd^{II}, Cd^{II}-O y Cd^{II}-N

{[Cd(H ₂ IA)(HIA)(H ₂ O) ₂] ₂ ·H ₂ O(NO ₃) ₂] _n }			
Cd1 - O4	2,4744(19)	Cd2 - O1	2,351(2)
Cd1 - O5	2,3821(19)	Cd2 - O2	2,364(2)
Cd1 - O6	2,2988(19)	Cd2 - O3	2,8059(19)
Cd1 - O8	2,310(2)	Cd2 - O7	2,2568(19)
Cd1 - Oe	2,580(2)	Cd2 - O9	2,259(2)
Cd1 - Ob	2,3299(19)	Cd2 - Oa	2,761(2)
Cd1 - Ne	2,269(2)	Cd2 - Nf	2,228(2)
Cd1 - Cd1	10,9556(6)	Cd2 - Cd2	11,0543(6)
O6-Ha...O3ⁱ	1,94	O1-H1a..Ob^{vii}	1,93
O6-Hb...O3ⁱⁱ	1,90	O1-H1b...O4^{viii}	1,94
Ob-Hc...O1ⁱⁱⁱ	2,04	O2-H2b...Oa^{viii}	1,97
Ob-Hd...O8^{iv}	1,76	O3-H3a...Op	1,90(5)
Ni-Hi...Oj^v	1,94	Nw-Hw...Ok^{ix}	1,76(5)
Nm-Hm...Oq	1,94	O3-H3b...Od^x	1,83(6)
Cn-Hn...O5	1,79	N1e-H1e-O3	1,83(5)
Cs-Hs...O7^{vi}	1,83		

Códigos de simetría: (i) x, -y+1, z+1/2; (ii) -x+1, -y+1, -z+1; (iii) x+1/2, y-1/2, z+1; (iv) -x+3/2, -y+1/2, -z+2; (v) -x+1, y+1, -z+1/2; (vi) -x+1, y-1, -z+1/2; (vii) x-1/2, y+1/2, z-1; (viii) -x+1, y, -z+1/2; (ix) -x+3/2, -y-1/2, -z+2; (x) -x+3/2, y-1/2, -z+3/2.

Otro punto interesante de este compuesto es la especie zwitteriónica del ligante coordinando con los cationes Cd²⁺, coordinación que no ha sido reportada en otros compuestos. Existen estudios teóricos y experimentales en literatura, sobre la protonación

del ligante ácido imidazol-4-acrílico y la existencia del zwitterión (Figura 24). En estos se muestran que en medio acuoso, el zwitterion está presente cuando el sistema se encuentra en un pH cercano a 7, sin embargo esto varía dependiendo del solvente utilizado.^{67,68}

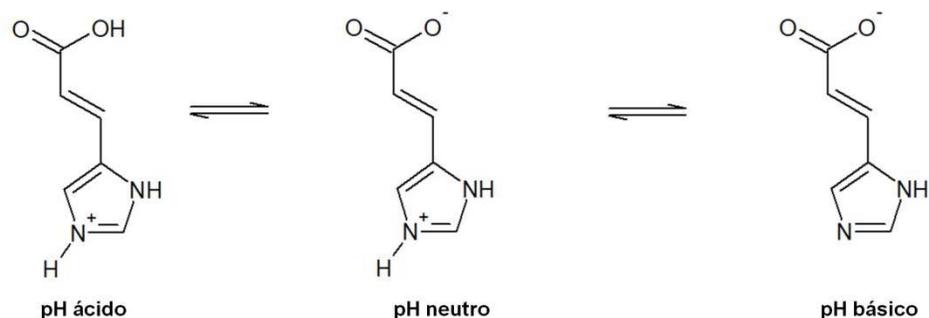


Figura 24. Diferentes especies del ligante H₂IA de acuerdo al pH

Por otro lado, en literatura no es posible encontrar polímeros de coordinación unidimensionales basados en cationes Cd^{II} y el ligante H₂IA. Por el contrario, existen redes de mayor dimensionalidad con cationes Cd²⁺ (Figura 25), como es el caso de los compuestos $[\text{Cd}(\text{HIA})_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}]_n$ ⁶⁹ y $\{[\text{Cd}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_{3/2}(\text{EtOH})]\}_n$,⁷⁰ ambos tridimensionales, en los cuales los cationes Cd²⁺ presentan geometría de coordinación octaédrica, con distancias Cd^{II}-Cd^{II} cercanas a 11,0 Å, y en los que además el ligante presenta el mismo modo de coordinación que el compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. En este sentido, al hacer una comparación de los entornos de coordinación del compuesto **1D-Cd** con los compuestos de literatura, es posible inferir que la dimensionalidad del compuesto se ve influenciada por el número de ligantes que actúan como puente entre los cationes Cd^{II}, es decir, que a mayor número de ligantes puentes es posible obtener compuestos con mayores dimensiones (3D).

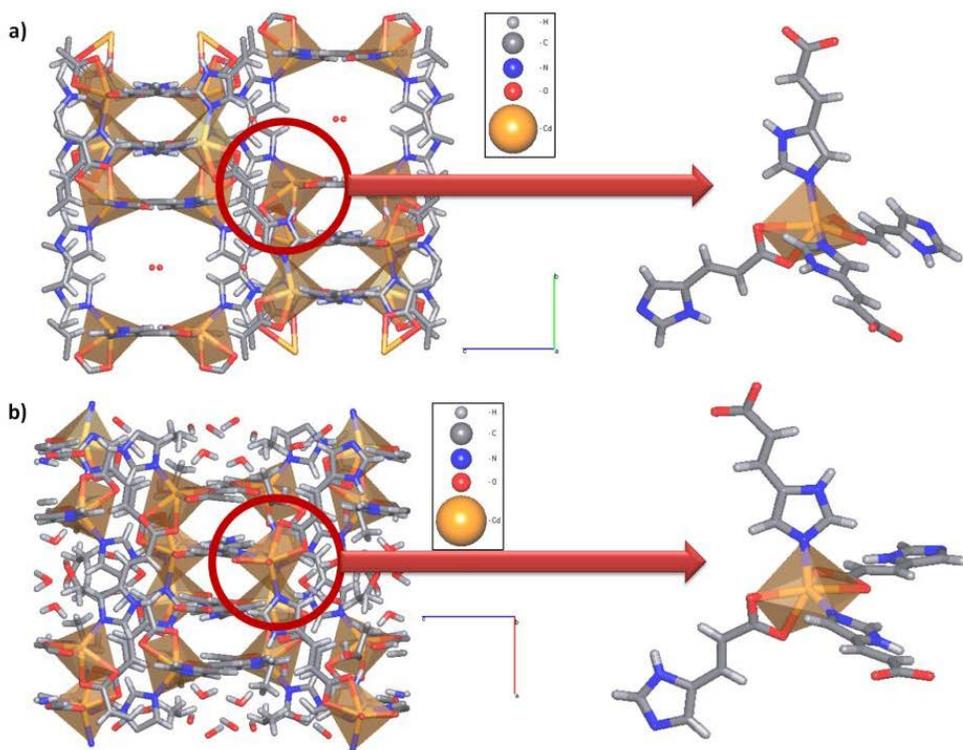
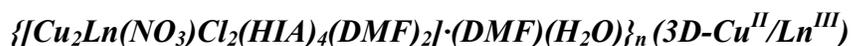


Figura 25. Polímeros de coordinación basados en Cd^{2+} . (a) Red del compuesto $[\text{Cd}(\text{HIA})_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}]_n$ vista del plano $[100]$ ⁶⁹; (b) Red del compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_{3/2}(\text{EtOH})]_n$ vista del plano $[010]$ ⁷⁰

Finalmente, es importante destacar el trabajo reportado por R.-Q. Zou y col.,⁷⁰ donde el ensamble de los cationes Cd^{2+} con el ligante HIA^- , da lugar al compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})_2(\text{H}_2\text{O})_{3/2}(\text{EtOH})]_n$, que además de ser interesante desde el punto de vista estructural, también posee propiedades luminiscentes, dadas por transferencia de carga metal-ligante.

IV.2.2 Compuestos heterometálicos nd/4f

IV.2.2.1 Compuestos heterometálicos del tipo



El análisis de difracción de rayos-X para monocristal, permitió establecer las características estructurales para tres compuestos heterometálicos basados en los cationes Cu^{II} - Ln^{III} ($Ln^{III}=Ce^{III}$, Eu^{III} y Gd^{III}). A través de esta técnica se permitió establecer que los tres compuestos son isoestructurales, presentando el mismo sistema cristalino quiral y grupo espacial, y similares parámetros de celda (Tabla 7).

Tabla 7. Parámetros de celda de los compuestos heterometálicos 3D- Cu^{II}/Ln^{III}

Parámetros de Celda	3D- Cu^{II}/Ce^{III}	3D- Cu^{II}/Eu^{III}	3D- Cu^{II}/Gd^{III}
Fórmula	$\{[Ce(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$	$\{[Eu(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$	$\{[Gd(DMF)_2(NO_3)Cu_2Cl_2(HIA)_4] \cdot DMF \cdot H_2O\}_n$
Grupo espacial	$P3_221$	$P3_221$	$P3_221$
Sistema Cristalino	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Longitud de celda (Å)	$a=b=13,977(2);$ $c=22,773(2)$	$a=b=13,952(2);$ $c=22,836(4)$	$a=b=13,917(3);$ $c=22,8189(1)$
Ángulos (°)	$\alpha=\beta=90; \gamma=120$	$\alpha=\beta=90; \gamma=120$	$\alpha=\beta=90; \gamma=120$
Volumen (Å³)	3852,88	3849,67	3827,57
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Theta full (°)	25,242	25,242	25,242
No.reflexiones refinadas	5931	5900	5851
No. parámetros refinados	289	301	295
No. restrains	81	30	18
R₁	0,0381	0,0460	0,0498
wR₂	0,1029	0,1369	0,1330
Goof	1,019	1,021	1,060
Flack	0,46(3)	0,32(2)	0,49(3)

En este compuesto, los cationes de Cu^{II} presentan una pentacoordinación, formada por cuatro moléculas de HIA^- , dos de ellas coordinadas a través de un átomo de oxígeno

perteneciente al grupo carboxilato, y las otras dos coordinadas a través del nitrógeno del anillo de imidazol, y con un cloruro en posición apical que completa la esfera de coordinación como muestra la figura 26, dando lugar a un entorno de coordinación CuClN_2O_2 con geometría de pirámide de base cuadrada. Los cationes Ln^{III} poseen una octacoordinación con entorno LnO_8 con geometría de dodecaedro triangular (D_{2d}), formada por pertenecientes a cuatro moléculas de HIA^- , una molécula de NO_3^- , en la cual el átomo de nitrógeno y uno de sus oxígenos presentan doble ocupación, coordinando en forma bidentada, y dos moléculas de DMF a través del oxígeno. Es así como la coordinación entre el ligante y los distintos cationes, da lugar a una red tridimensional, con moléculas de agua y DMF en sus cavidades, como la que se muestra en la figura 26.c.

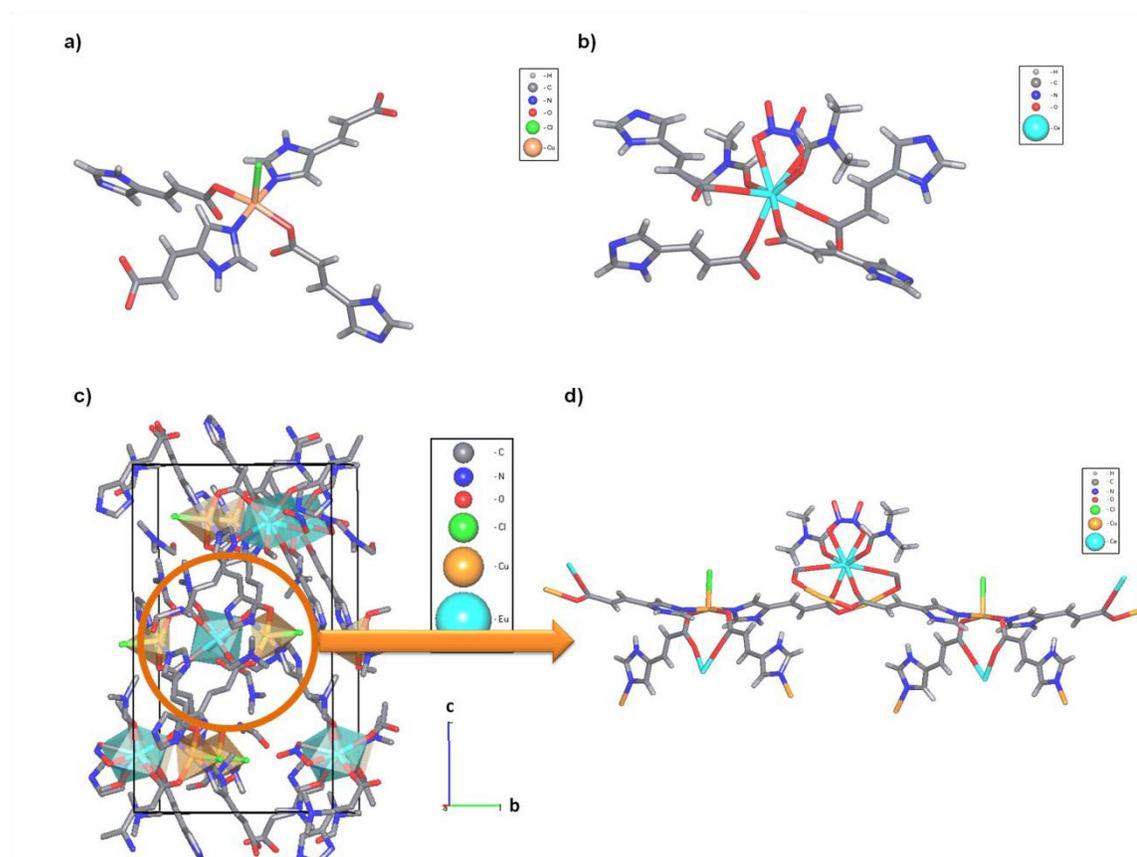


Figura 26. Representación de estructura cristalina de $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Entorno de coordinación de (a) Cu^{2+} y (b) Ln^{3+} . Vista de la estructura de $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$: (c) Celda cristalina en el plano [100] y (d) Zoom de red tridimensional.

Por otro lado, como se observa en la tabla 8, las principales diferencias en las distancias de enlaces entre los compuestos **3D-Cu^{II}/Ce^{III}**, **3D-Cu^{II}/Eu^{III}** y **3D-Cu^{II}/Gd^{III}** son las dadas por los enlaces Ln-O. Por ejemplo, la distancia Ln-O de la molécula de DMF, es 2,4 Å para Eu^{III} (**3D-Cu^{II}/Eu^{III}**) y Gd^{III} (**3D-Cu^{II}/Gd^{III}**), y de 2,50 Å para Ce^{III} (**3D-Cu^{II}/Ce^{III}**). También, las distancias Ln-O correspondientes al anión NO₃⁻ es de 2,6 Å para Ce^{III} (**3D-Cu^{II}/Ce^{III}**), mientras que para los compuestos basados en Eu^{III} (**3D-Cu^{II}/Eu^{III}**) y Gd^{III} (**3D-Cu^{II}/Gd^{III}**) es de 2,5 Å. Algo similar ocurre para las distancias Ln-O de las moléculas de HIA⁻, donde se observa un valor de 2,3 Å para Eu^{III} (**3D-Cu^{II}/Eu^{III}**) y Gd^{III} (**3D-Cu^{II}/Gd^{III}**), y un valor de 2,4 Å para Ce^{III} (**3D-Cu^{II}/Ce^{III}**). Estos últimos valores son cercanos a otros reportados en literatura para compuestos heterometálicos, donde se usan ligantes funcionalizados con grupos carboxilatos.⁷¹

Finalmente, las distancias observadas para los Cu^{II} son similares en todos los compuestos, es así como las distancias Cu^{II}-Cl son cercanas a 2,5 Å, las distancias Cu^{II}-O lo son a 2,0 Å, y por último, las distancias son cercanas a 1,9 Å. En este punto, es importante destacar que las distancias Cu-Cl presentadas en esta familia de compuestos son levemente mayores a las reportadas en literatura, las que generalmente tienen un valor entre 2,2-2,4 Å, por lo cual se puede considerar la existencia de un enlace débil.⁷²⁻⁷⁴

Tabla 8. Distancias (Å) Cu-Cl, Cu-O, Cu-N y Ln-O para los distintos compuestos heterometálicos

Cu^{II}/Ce^{III}			
Cu2-Cl3	2,539(2)	Ce1-Oa	2,623(9)
Cu2-N8	1,972(5)	Ce1-Ob	2,497(6)
Cu2-N9	1,974(5)	Ce1-O6	2,403(5)
Cu2-O4	2,056(4)	Ce1-O7	2,370(5)
Cu2-O5	2,019(4)		

Cu^{II}/Eu^{III}			
Cu2-Cl3	2,538(3)	Eu1-Oa	2,545(10)
Cu2-N8	1,968(6)	Eu1-Ob	2,428(7)
Cu2-N9	1,977(6)	Eu1-O6	2,331(5)
Cu2-O4	2,014(5)	Eu1-O7	2,302(6)
Cu2-O5	2,055(5)		

Cu^{II}/Gd^{III}			
Cu2-Cl3	2,534(3)	Gd1-Oa	2,527(12)
Cu2-N8	1,966(7)	Gd1-Ob	2,418(8)
Cu2-N9	1,977(7)	Gd1-O6	2,320(5)
Cu2-O4	2,051(5)	Gd1-O7	2,289(7)
Cu2-O5	2,008(5)		

Desde un punto de vista más simple, también es posible describir la estructura extendida de la familia de compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}** como formada por dos cadenas tridimensionales interpenetradas de [Cu(HIA)₂]_n enlazadas entre sí por cationes Ln³⁺ a través del grupo carboxilato del ligante, como se muestra en la figura 27. De la misma forma, en literatura se observan compuestos homometálicos basados en cationes de Zn²⁺ o Cd²⁺ y el ligante H₂IA, que también presentan redes tridimensionales interpenetradas.^{69,70,75,76} En los cuatro compuestos reportados, [Cd(HIA)₂·1.7H₂O]_n, {[Cd(HIA)₂(H₂O)_{3/2}(EtOH)]_n, {[Zn(HIA)₂](H₂O)_{4,25}]_n y {[Zn(HIA)₂](H₂O)]_n, las redes formadas se caracterizan por presentar topología tipo diamante, donde los cationes *nd* coordinan con cuatro moléculas de HIA⁻, con dos a través de los átomos de nitrógeno del anillo imidazólico y con las otras dos a través de los oxígenos del carboxilato, igual como lo hacen los cationes de Cu²⁺ en los compuestos heterometálicos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}**. A diferencia de los compuestos obtenidos, donde las unidades de [Cu(HIA)₂]_n forman dos redes interpenetradas, los compuestos de

literatura forman cuatro y cinco redes interpenetradas, alcanzando estructuras aún más complejas.

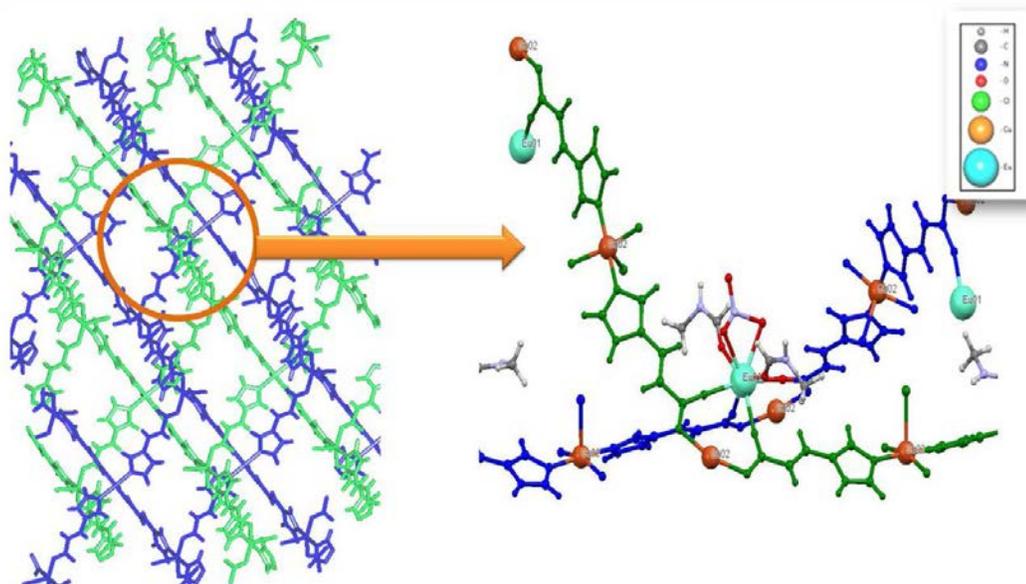


Figura 27. Cadenas de de $[\text{Cu}(\text{HIA})_2]_n$ interpenetradas enlazadas por cationes Ln^{3+}

En los compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}**, el ligante está presente como especie monoprotonada (HIA^-) actuando como ligante tridentado (Figura 28), coordinando a través de uno de los nitrógenos del anillo imidazol a un catión de Cu^{II} , mientras que a través del grupo carboxilato actúa como puente syn-anti entre cationes Ln^{III} y Cu^{II} . La distancia entre los cationes $\text{Ln}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ coordinados a través del grupo carboxilato, es cercano a 4,2 Å, mientras que la distancia entre los cationes conectados a través del anillo de imidazol y el grupo carboxilato es cercano a 9,0 Å para $\text{Ln}^{\text{III}}-\text{Cu}^{\text{II}}$ y cercano a 10,7 Å para $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$. La tabla 9 muestra las distancias más importantes entre los diferentes cationes.

Tabla 9. Distancias (Å) Cu^{II}...Ln^{III} y Cu^{II}...Cu^{II} en los compuestos del tipo 3D-Cu^{II}/Ln^{III}

3D-Cu ^{II} /Ce ^{III}			
Ce1 - Cu2 ⁱ	4,2352 (10)	Cu2 - Cu2 ⁱⁱ	10,7389 (12)
Ce1 - Cu2	9,0714 (10)		
<i>Códigos de simetría:</i> (i) -x+2, -x+y+1, -z+2/3 ; (ii) -y+2, x-y+1, z-1/3;			
3D-Cu ^{II} /Eu ^{III}			
Eu1 - Cu2 ⁱ	4,2010 (12)	Cu2 - Cu2 ⁱⁱⁱ	10,7511 (15)
Eu1 - Cu2	9,0457 (14)		
<i>Códigos de simetría:</i> (i) -y+1, x-y, z-1/3; (iii) -x+y+2, -x+1, z+1/3			
3D-Cu ^{II} /Gd ^{III}			
Gd1 - Cu2 ⁱ	4,1888 (12)	Cu2 - Cu2 ⁱⁱⁱ	10,7336 (12)
Gd1 - Cu2	9,0357 (10)		
<i>Códigos de simetría:</i> (ii) y, x, -z+1; (iii) -y+1, x-y, z-1/3			

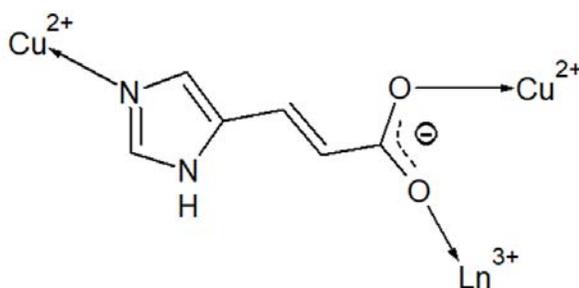


Figura 28. Modo de coordinación del ligante HIA⁻

Es importante mencionar que en la base de datos de Cambridge⁶³ no fueron encontrados resultados para sistemas heterometálicos basados en Cu^{II}-Ce^{III}, Cu^{II}-Eu^{III} o Cu^{II}-Gd^{III} utilizando el ligante H₂IA. Sin embargo, es posible encontrar una familia de polímeros de coordinación unidimensionales basados en la combinación de cationes Cu^{II}-Ln^{III}, pero

utilizando un ligante similar, como el ácido α -metacrílico (HMA). En la familia de compuestos del tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$ reportados por F. Chen y col.,⁷¹ tenemos que el grupo carboxilato actúa como puente entre los dos tipos de cationes, en disposición syn-anti al igual que en los compuestos reportados en este avance (Figura 29). Las distancias $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ reportadas por los autores para la familia de compuestos son 3,88 Å para $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ce}^{\text{III}}$ y 3,83 Å tanto para $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$, como para $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$, mientras que las distancias $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ son cercanas a 7,7Å. Tanto el puente formado entre los cationes Cu^{II} y Ln^{III} , como la distancia generada entre ellos da lugar a interacciones del tipo antiferromagnética para los compuestos basados Cu-Eu y Cu-Ce, y del tipo ferromagnética para el compuesto basado en Cu-Gd.

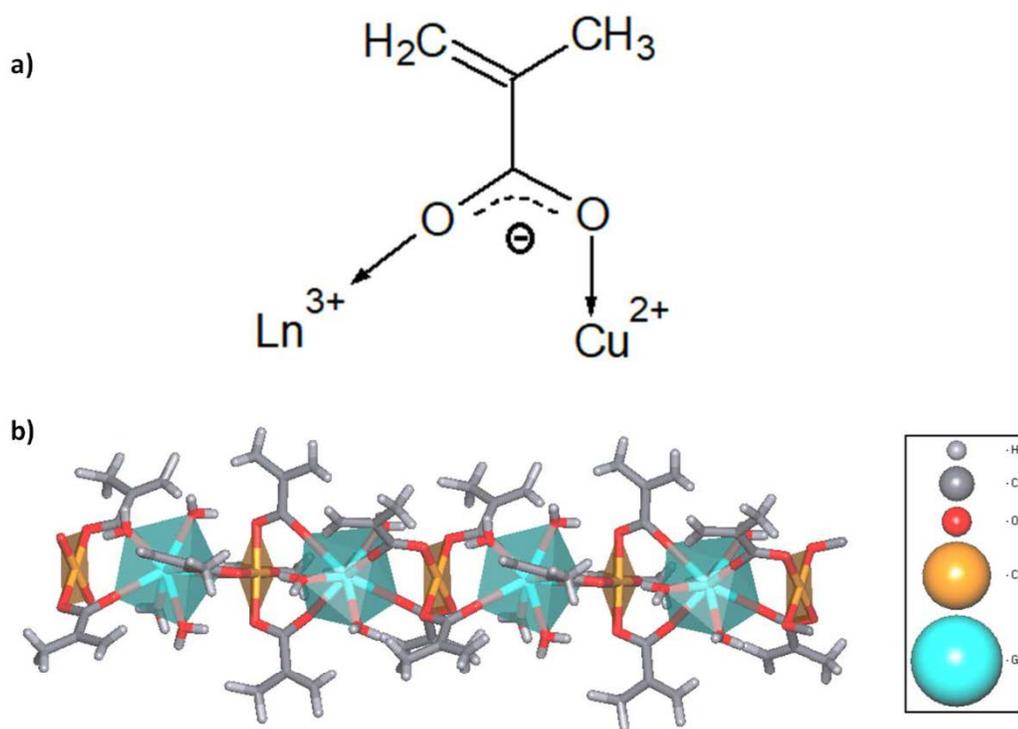


Figura 29. Compuestos del tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$ ⁷¹ (a) Modo de coordinación del ligante α -metacrílico; (b) Cadena unidimensional a lo largo del eje c

IV.2.2.2 Compuesto heterometálico $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (3D-Cd^{II}/Ce^{IV})

Mediante difracción de rayos-X para monocristal, se obtuvo los datos cristalográficos adjuntos en la tabla 10. Es importante destacar, que los cristales obtenidos son inestables fuera de la solución madre debido a la pérdida de solvente, lo que no permite que éste sea localizado adecuadamente. Es por esta razón, que para obtener una resolución más adecuada de la estructura, fue necesario utilizar el método SQUEEZE para así modelar moléculas de solventes.

Tabla 10. Parámetros de celda obtenidos para el compuesto 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}

Parámetros de Celda	
Fórmula	$\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$
Grupo espacial	<i>R</i> -3
Sistema Cristalino	Trigonal
Longitud de celda (Å)	$a = 16,5435(11) \text{ Å}; b = 16,544 \text{ Å}; c = 28,0364(19) \text{ Å}$
Ángulos de celda (°)	$\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
Volumen de celda (Å³)	6645,39
Longitud de onda (Å)	0,71073
Theta full (°)	25,242
No. reflexiones refinadas	2920
No. parámetros refinados	178
No. restrains	48
R₁	0,0659
wR₂	0,1919
Goof	1,020

En este compuesto (**3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**), los cationes Cd²⁺ están coordinados a seis moléculas de HIA⁻, tres de ellas coordinadas a través de un oxígeno del grupo carboxilato y las otras tres moléculas coordinando a través del átomo de nitrógeno perteneciente al anillo de imidazol, dando lugar a un entorno CdO₃N₃ con geometría de coordinación octaédrica de tipo fac (Figura 30.a). Por otro lado, los cationes Ce⁴⁺ coordinan con seis moléculas de HIA⁻ a través de ambos oxígenos del grupo carboxilato, generando un entorno CeO₁₂ que da lugar a una geometría icosaedro (Figura 30.b).

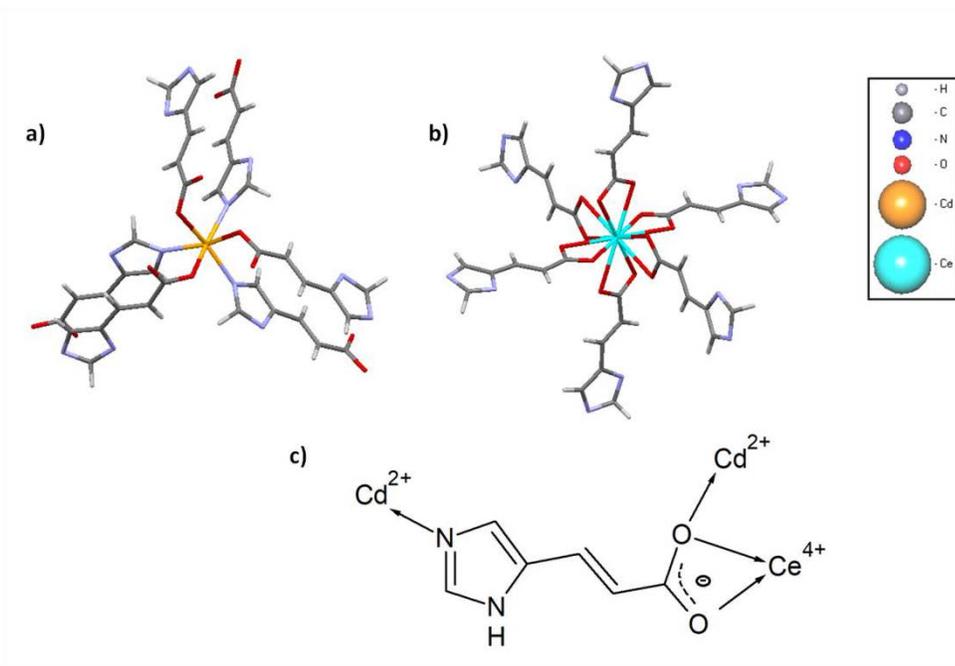


Figura 30. Compuesto {[Cd₂Ce(HIA)₆]·m(MeOH)(H₂O)}_n. Entorno de coordinación de (a) Cd²⁺ y (b) Ce⁴⁺.
(c) Modo de coordinación del ligante HIA⁻

Como se muestra en la figura 30.c, las moléculas de H₂IA que se encuentran monoprotonadas y coordinando a través del grupo carboxilato tanto cationes Cd²⁺ como cationes Ce⁴⁺, mientras que a través del anillo imidazol sólo coordina cationes Cd²⁺. Este tipo de coordinación entre el ligante y los distintos cationes, da lugar a una red tridimensional, como la que se muestra en la figura 31, la cual se caracteriza por presentar canales tridimensionales (11x11 Å²) que representan cerca del 40% del volumen de la celda unitaria, calculado con SOLV y en la cual se encuentran ocluidas moléculas de

solvente (metanol). El porcentaje de porosidad presentado por el compuesto $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$, es similar al compuesto tridimensional $[Cd(HIA)_2 \cdot 1,7H_2O]_n$ basado en el ligante H_2IA , reportado por Y.-H. Liu y col.⁶⁹

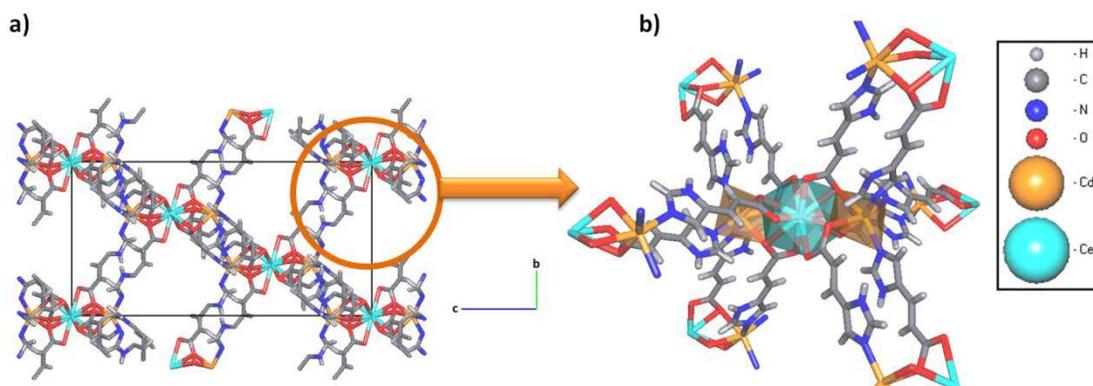


Figura 31. Vista de la estructura tridimensional del compuesto $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$: (a) Celda cristalina en el plano [100] y (b) Zoom de red tridimensional

Es importante mencionar que, al igual que en el caso de la familia de compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}**, en la base de datos de Cambridge⁶³ no fueron encontrados resultados para sistemas heterometálicos basados en Cd^{II} - Ce^{IV} utilizando el ligante H_2IA . Sin embargo, el modo de coordinación del ligante monoprotonado, también es posible observarlo en el compuesto $\{[NaCo_3(HIA)_6](NO_3) \cdot H_2O\}_n$ reportado por R.-X. Yao y col.⁷⁷, y también en el compuesto $\{[Cu(1)_3Cu(2)(HIA)_6](SO_4)\}_n \cdot n(H_2O)$ reportado por Y. Xu y col.⁴⁷, en ambos casos se trata de polímeros de coordinación tridimensionales.

Por otro lado, las principales distancias de enlace entre los centros metálicos en el compuesto $\{[Cd_2Ce(HIA)_6] \cdot m(MeOH)(H_2O)\}_n$ (**3D-Cd^{II}-Ce^{IV}**) están dadas en la tabla 11. Como es posible observar, las distancias de enlace Cd-O, dadas por la coordinación del grupo carboxilato, tienen idéntico valor, lo mismo sucede con las distancias Cd-N, dadas por la coordinación del nitrógeno del anillo imidazol. Por otra parte, tenemos dos tipos de distancias Ce-O, siendo la distancia menor dada por el oxígeno que actúa como puente entre los cationes Ce^{IV} - Cd^{II} .

Tabla 11. Distancias de enlace (Å) del compuesto 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}

{[Cd₂Ce(HIA)₆]_n · m(MeOH)(H₂O)}_n			
Cd - O	2,358(10)	Ce - O3	2,694(5)
Cd - N	2,227(12)	Ce - O4	2,639(10)
Cd-Ce	3,769(5)		

Durante el proceso de resolución estructural, usando "Differents Fourier Synthesis", es clara la existencia de densidad electrónica no definida presente en los huecos de la red tridimensional de {[Cd₂Ce(HIA)₆]_n}. Esfuerzos por modelar esta densidad como moléculas de solventes desordenadas no dieron resultados, por esta razón, la densidad electrónica remanente y no asignada fue modelada usando PLATON SQUEEZE,⁷⁸ método que permite obtener el número de electrones restantes, para así realizar un buen modelamiento de densidad electrónica no resuelta en un proceso de elucidación estructural. Como resultado de este proceso (Tabla 12), se obtuvo una cantidad de 2622 electrones por celda unitaria (873 electrones por canal), los que pueden ser asignados a moléculas de agua o metanol ocluidas en los canales de la celda. Es necesario destacar que la determinación exacta de moléculas de solvente mediante análisis térmico es complicada, dado que por la inestabilidad del compuesto, estas se pierden rápidamente a temperatura ambiente.

Tabla 12. Parámetros obtenidos mediante SQUEEZE.

	R₁	wR₂	Goof	N° electrones encontrados por SQUEEZE
Sin SQUEEZE	0,0916	0,2865	1,130	-
Con SQUEEZE	0,0667	0,1919	1,020	2622

Por otra parte, es importante destacar, que la proporción entre Cd y Ce, fue confirmada mediante análisis EDS, encontrando un proporción de 2:1 (Cd:Ce), lo cual es coincidente con la determinación estructural cristalográfica. Además, el estado de oxidación 4+ del átomo de Ce, el cual es necesario para equilibrar las cargas, fue comprobado mediante análisis magnético, el cual dio como resultado valores de magnetización negativos en todo el rango de temperatura, lo que permite inferir un comportamiento diamagnético, concordante con un compuesto con centro metálicos de capa cerrada en su estructura.

IV.2.3 Compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ (Ni/Ln^{II})

Con la finalidad de obtener compuestos heterometálicos adicionales a los ya informados en este trabajo de tesis, se utilizaron sales de Ni^{II} y los cationes Ce^{III}, Eu^{III} y Gd^{III}, las cuales fueron hechas reaccionar bajo condiciones solvotermales. A partir del análisis de difracción de rayos-X para monocristal, se obtuvo como resultado una familia de compuestos heterometálicos isoestructurales del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ (Ni/Ln^{II}), donde Ln puede ser Ce (Ni/Ce^{II}), Eu (Ni/Eu^{II}) o Gd (Ni/Gd^{II}), que cristalizan en un sistema cúbico y grupo espacial $Fm-3m$, como se muestra en la tabla 13.

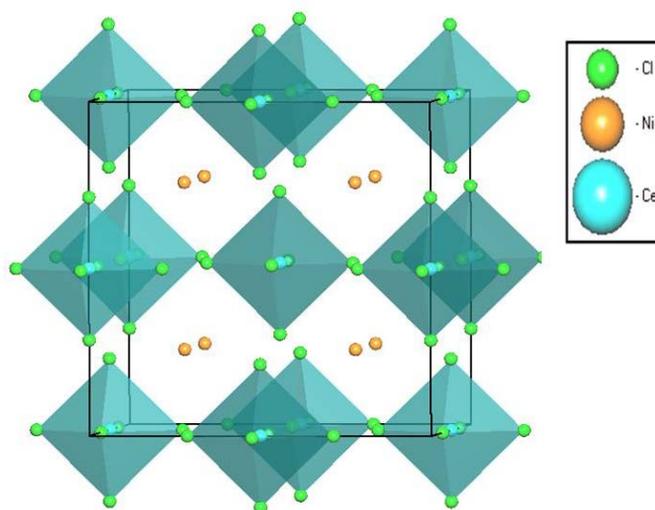


Figura 32. Compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$, donde Ln= Ce, Eu o Gd

En los compuestos, el ion lantánido presenta un poco usual estado de oxidación 2+, el cual se encuentra coordinando a seis átomos de cloro, dando lugar a una geometría octaédrica (Figura 32). Por otra parte, dado que las distancias Ni²⁺...Cl son cercanas a 3,6 Å, se considera que los cationes Ni²⁺ se encuentran desnudos y actuando sólo como contraión. Además, los ángulos formados entre los cationes Ln²⁺ y átomos de cloro tienen valores de 90° y 180°, por su parte, las distancias de enlace Ln^{II}-Cl son aproximadas a 2,1 Å.

Tabla 13. Datos cristalográficos para Ni₂[LnCl₆] (Ln= Ce, Eu, Gd)

Parámetros	Ni₂[CeCl₆]	Ni₂[EuCl₆]	Ni₂[GdCl₆]
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	<i>F m-3m</i>	<i>F m-3m</i>	<i>F m-3m</i>
<i>a</i> (Å)	10,1404(13)	10,1666(13)	10,1164(4)
<i>V</i> (Å ³)	1042,71	1050,82	1035,33
Longitud de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Theta full (°)	25,242	25,242	25,242
No. reflexiones refinadas	75	75	75
No. parámetros refinados	6	6	6
No. restrains	0	0	0
R₁	0,0479	0,0473	0,0375
wR₂	0,1131	0,1401	0,1017
GooF	1,213	1,131	1,266
Distancias (Å)			
Ln ^{II} ...Cl	2,167(7)	2,143(9)	2,131(6)
Ni ^{II} ...Cl	3,6040(8)	3,6165(11)	3,5988(7)
Ln ^{II} ...Ln ^{II}	7,1703(9)	7,1890(1)	7,1534(3)
Ln ^{II} ...Ni ^{II}	4,3909(6)	4,4023(6)	4,3805(2)
Ni ^{II} ...Ni ^{II}	5,0702(6)	5,0833(6)	5,0582(2)

Es importante mencionar que en la base de datos de Cambridge⁶³ no se encuentran resultados para sistemas basados en los cationes Ni^{II} y Ln^{II} . Sin embargo, existen otros compuestos basados en LnCl_6 , en los cuales los iones lantánidos presentan estado de oxidación 3+ y en los que un catión orgánico se encuentra actuando como contraión, como por ejemplo: imidazoles^{79,80}, aminas⁸¹, fenantrolina⁸² o fosfina⁸³, como se puede observar en la figura 33.

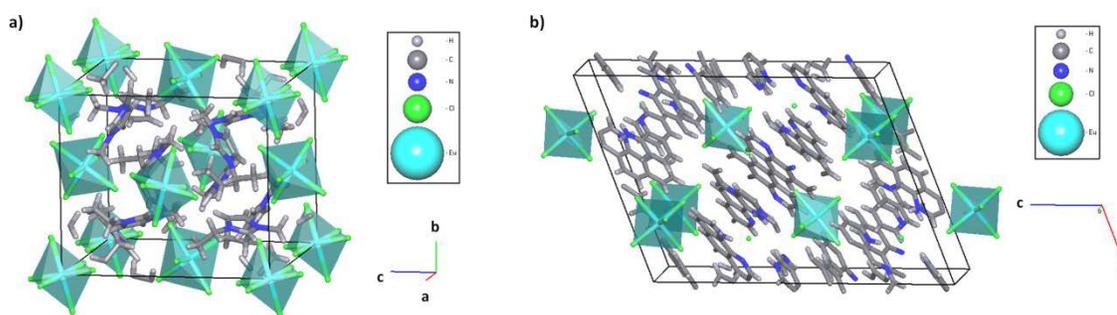


Figura 33. Celda unitaria (a) $[\text{C}_2\text{mim}]_3[\text{LnCl}_6]^{80}$; (b) $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N})_4[\text{EuCl}_6]\text{Cl}^{82}$

Cabe destacar que hasta algunas décadas atrás, solo se habían logrado estabilizar algunos iones Ln^{2+} en estado sólido y/o líquido.⁸⁴ Posteriormente, esto fue logrado a través de la síntesis de compuestos organometálicos,⁸⁵ como los presentados por los autores M. Fieser y col.⁸⁶ quienes reportan una familia de compuestos organometálicos del tipo $[\text{K}(2,2,2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$, en los cuales los cationes lantánidos se encuentran estabilizados por la coordinación con los anillos ciclopentadienil (Figura 34).

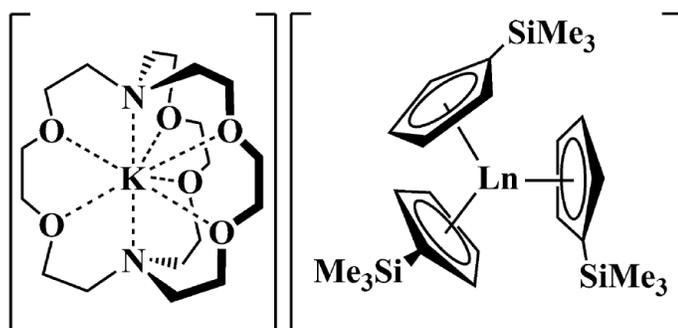


Figura 34. Estructura compuesto⁸⁶ [K(2,2,2-cryptand)][(C₅H₄SiMe₃)₃Ln]

Finalmente, es importante destacar que los compuestos del tipo Ni₂[LnCl₆], reportados en esta tesis, además de ser interesantes y novedosos desde el punto de vista estructural, también se hacen interesantes de estudiar debido a que abren una ventana a las química de los Ln^{II}, bastante menos investigadas a sus homólogos Ln^{III}.

IV.2.4 Comentarios Generales

En los compuestos informados, el ligante ácido imidazol-4-acrílico se encuentra presente como la especie tautomérica ácido imidazol-5-acrílico, actuando como especie mono-, bi- y tridentada. Como se muestra en la figura 35, a mayor número de cationes coordinados, mayor es la dimensionalidad de los compuestos obtenidos, es así como el modo de coordinación $\eta^1\text{-}\kappa\text{N}$, da lugar a compuestos moleculares del tipo **P-M^{II}**, mientras que los modos de coordinación $\eta^2\text{-}\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{N}$ correspondiente al compuesto **1D-Cd** y $\eta^3\text{-}\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{O}''\text{-}\kappa\text{N}$ al compuesto **3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**, dan lugar a polímero uni- y tridimensional, respectivamente (Tabla 14).

Tabla 14. Resumen modos de coordinación de compuestos basados en el ligante H₂IA

Compuesto	Dimensionalidad de compuesto	Modo coordinación grupo carboxilato	Modo coordinación ligante HIA ⁻ (IUPAC)
P-M^{II}	Molecular	-	$\eta^1\text{-}\kappa\text{N}$
1D-Cd	Unidimensional	η^2	$\eta^2\text{-}\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{N}$
		η^2	$\eta^1\text{-}\kappa\text{O}',\text{O}''$
3D-Cu^{II}/Ln^{III}	Tridimensional	$\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1$	$\eta^3\text{-}\kappa\text{O}'\text{-}\kappa\text{O}''\text{-}\kappa\text{N}$
3D-Cd^{II}/Ce^{IV}	Tridimensional	$\mu_2\text{-}\eta^2:\eta^1$	$\eta^3\text{-}\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{O}''\text{-}\kappa\text{N}$

Además, y como es de esperar, en los compuestos heterometálicos, los cationes Ln³⁺ y el catión Ln⁴⁺, tienen preferencia por coordinar con los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, mientras que los cationes *nd* coordinan tanto con los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, como con el átomo de nitrógeno perteneciente al anillo imidazol.

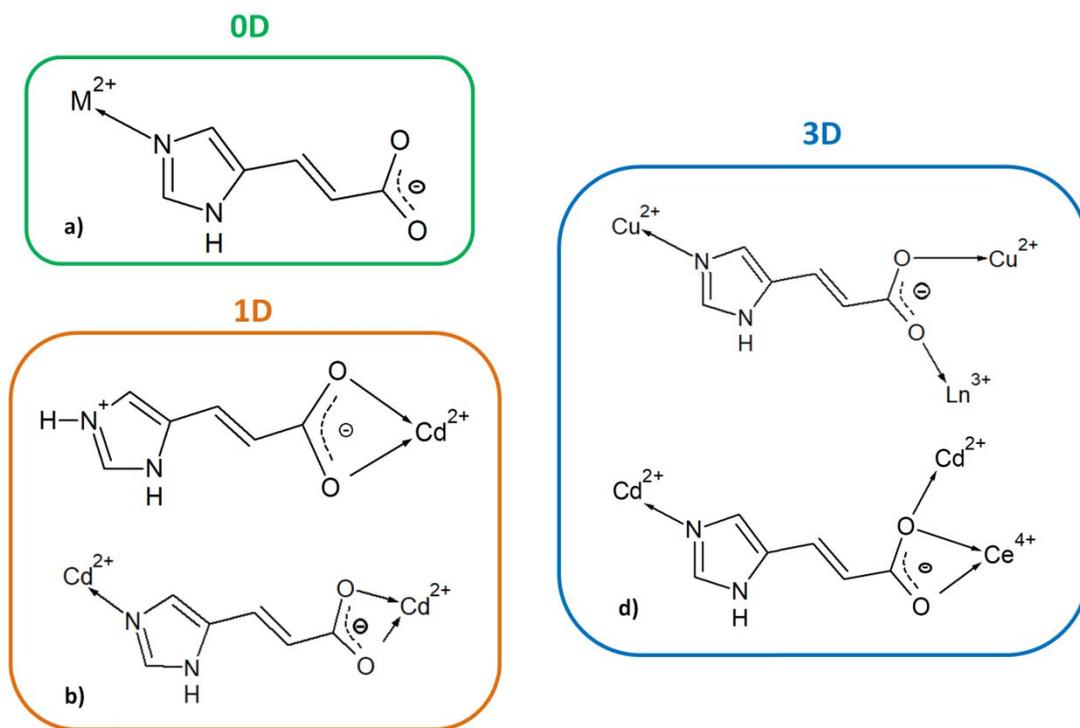


Figura 35. Modos de coordinación del ligante H₂IA en (a) Compuestos moleculares del tipo [M(HIA)₂(H₂O)₄] con M= Cu, Ni, Cd, Zn; (b) Polímero de coordinación unidimensional {[Cd(HIA)(H₂IA)(H₂O)₂]₂·(NO₃)₂(H₂O)}_n; Polímeros de coordinación tridimensionales: (c) {[Cu^{II}₂Ln^{III}(NO₃)Cl₂(HIA)₄(DMF)₂]₂·(DMF)(H₂O)}_n con Ln= Ce, Eu, Gd y (d) {[Cd₂Ce(HIA)₆]_n·m(MeOH)(H₂O)}_n

Por otro lado, también es posible observar distintos modos de coordinación de los grupos carboxilatos (Figura 36). Por ejemplo, para el compuesto homometálico **1D-Cd** se observa que el grupo carboxilato se encuentra actuando como quelante cuando coordina un catión de Cd²⁺, mientras que para los compuestos heterometálicos el grupo carboxilato se encuentra actuando como puente, coordinado tanto cationes *nd* como *4f*. Es importante también notar, que el compuesto 1D-Cd es el único en el cual el ligante H₂IA, junto con aparecer en la forma deprotonada esperada, también se presenta en una forma zwitteriónica. Adicionalmente, el ligante H₂IA, independiente del grado de deprotonación en que se presente, se dispone en todos los compuestos en configuración trans.

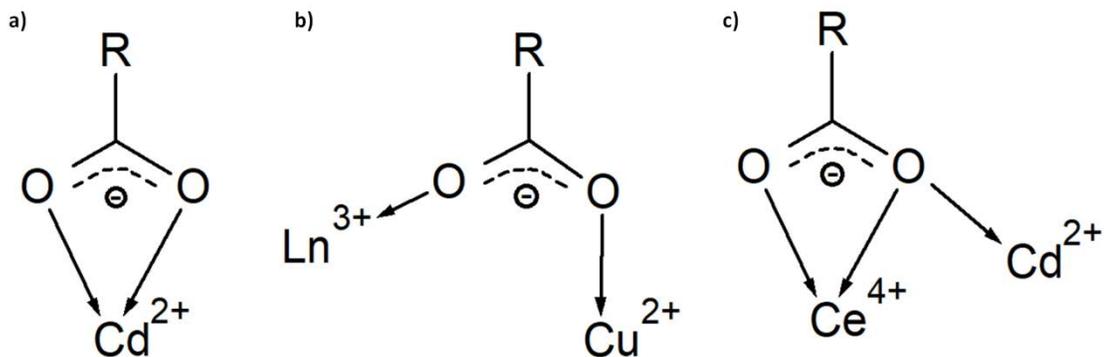


Figura 36. Modo de coordinación grupos carboxilatos en (a) $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$; (b) $\{[\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ con Ln= Ce, Eu, Gd y (c) $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$

Finalmente, es importante destacar que tal como fue propuesto en esta tesis, mediante la utilización de un ligante apropiado, es decir, que proporciona sitios de coordinación adecuados para cada tipo de catión, se dio lugar a cuatro nuevos compuestos heterometálicos *nd/4f*. Además, es importante mencionar que en literatura sistemas basados en cationes *nd/4f* y el ligante H₂IA no han sido ampliamente estudiados hasta ahora, por lo que los resultados abren paso a la utilización de este ligante para la obtención de sistemas heterometálicos.

IV.3 Propiedades ópticas

IV.3.1 Caracterización óptica

Todas las medidas de absorción y luminiscencia fueron realizadas en muestras sólidas y a temperatura ambiente. Para los compuestos **P-M^{II}** y **Ni/Ln^{II}**, fue utilizado el equipo Lambda 1050, y su caracterización fue realizada a través de medidas de absorción en el rango de 200-2000 nm, usando como soporte KBr y KCl para **P-M^{II}** y **Ni/Ln^{II}**, respectivamente. Las medidas de absorción del ligante libre (**H₂IA**), y de los compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}**, **1D-Cd** y **3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**, fueron realizadas a través de medidas de absorción en el rango de 200-900 nm, sin la utilización de soporte. Mientras que las medidas de luminiscencia para estos mismos, fueron realizadas en el espectrómetro de fluorescencia Fluorolog Horiba Jobinyvon, a través de medidas de excitación y emisión en el rango 350-700 nm.

Es importante destacar que los resultados obtenidos en cada caso fueron comparados también con los resultados correspondientes al ligante H₂IA libre.

IV.3.2 Ligante Ácido midazol-4-acrílico (H₂IA)

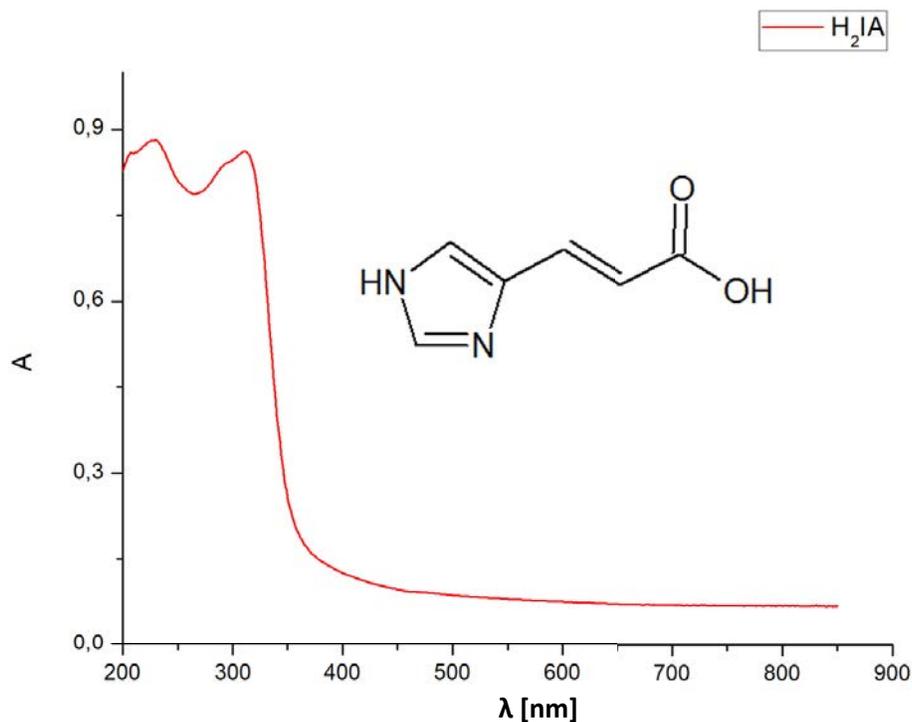


Figura 37. Estructura y espectro de absorción tomado a temperatura ambiente del ligante Ácido imidazol-4-acrílico.

Como se observa en la figura 37, el espectro electrónico correspondiente al ligante presenta dos absorciones, una a 230 nm y 320 nm, atribuidas por distintos autores en literatura a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Estas transiciones están dadas por la presencia del doble enlace y el anillo imidazol en la estructura.⁸⁷⁻⁸⁹

IV.3.3 Precursores basados en cationes nd

IV.3.3.1 Precursores del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ (P-M^{II})

Las medidas de UV-Vis fueron tomadas en sólido con soporte de KBr. Como resultado se obtuvo espectros electrónicos similares entre sí, los cuales se caracterizan por presentar solo una banda de absorción ancha e intensa en el rango 250-400 nm, correspondiente a las transiciones del ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$). Por otro lado, transiciones $d-d$ no son observadas. En el caso de los cationes Zn^{2+} (P-Zn^{II}) y Cd^{2+} (P-Cd^{II}) esto se debe a que tienen sus orbitales d completos, con una configuración electrónica $[Ar]3d^{10}$ y $[Kr]4d^{10}$, respectivamente. Sin embargo, en geometría octaédrica (Figura 38), para el catión Cu^{2+} (P-Cu^{II}) una absorción ancha sobre los 500 nm debiese ser observada, mientras que para el catión Ni^{2+} (P-Ni^{II}) deberían aparecer dos absorciones, una cercana a los 400 nm y la segunda sobre los 600 nm. Sin embargo, dado que las transiciones $d-d$ son prohibidas por la regla de selección de Laporte en complejos octaédricos, pueden ser absorciones débiles, o como en este caso, no son observadas.

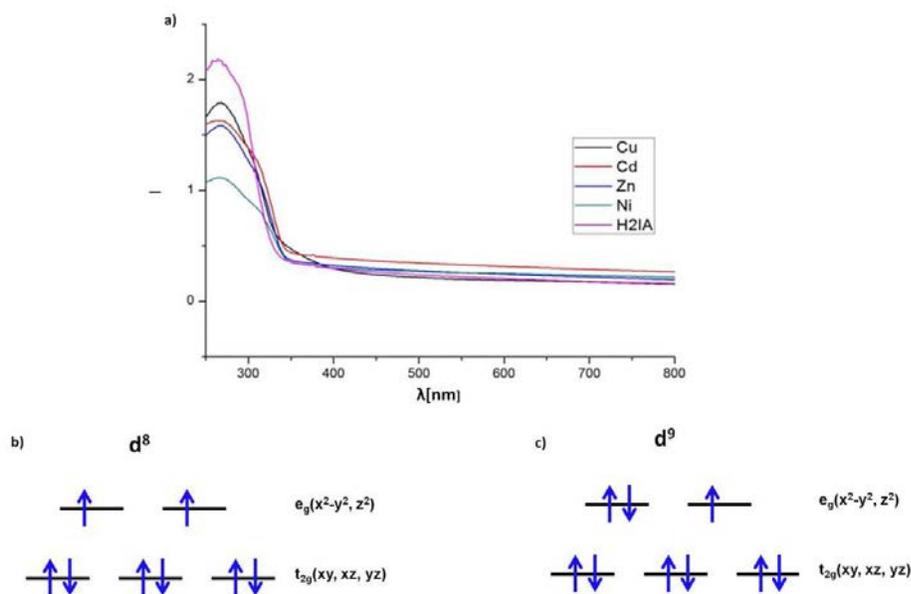


Figura 38. Compuestos del tipo $[M(HIA)_2(H_2O)_4]$ (P-M^{II}). (a) Espectro UV-Vis en fase sólida a temperatura ambiente; Diagrama de orbitales moleculares. (b) Para configuración d^8 ; (c) Para configuración d^9

IV.3.3.2 Polímero de coordinación $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$ (1D-Cd)

Las medidas de UV-Vis fueron tomadas en sólido sin la utilización de ningún soporte. Al igual que en la serie de compuestos anterior, el espectro electrónico obtenido para el compuesto $\{[Cd(HIA)(H_2IA)(H_2O)_2]_2 \cdot (NO_3)_2(H_2O)\}_n$, se caracteriza por presentar solo una banda de absorción correspondiente al ligante (Figura 39), y dado que los cationes Cd^{2+} tienen todos sus orbitales d ocupados ($[Kr]4d^{10}$), transiciones $d \rightarrow d$ no son observadas.

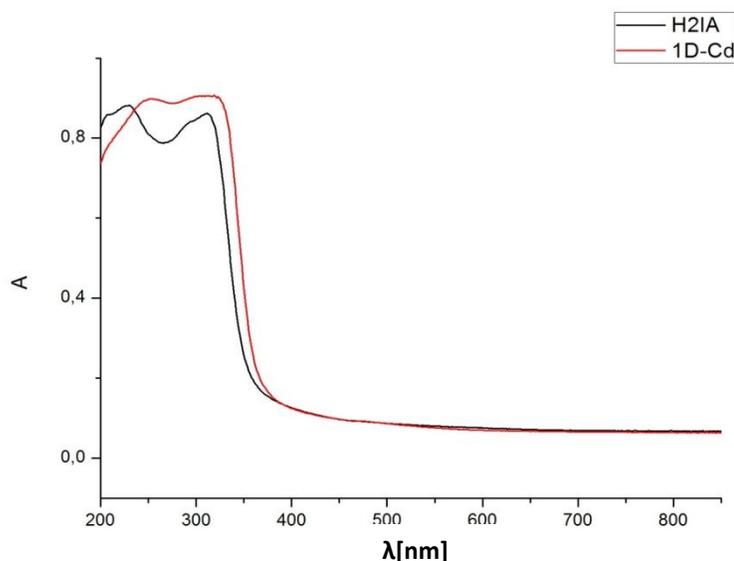


Figura 39. Espectro UV-Vis en fase sólida a temperatura ambiente para el compuesto 1D-Cd

Adicionalmente, se realizaron estudios a temperatura ambiente para comprobar la existencia de algún fenómeno luminescente (Figura 40). Como resultado se obtuvo que el espectro muestra una señal de excitación a 370 nm, mientras que el espectro de emisión muestra una banda ancha con un máximo a 430 nm, cuando el compuesto es excitado a $\lambda_{exc} = 350$ nm. En el análisis realizado al ligante H_2IA libre, no se observa emisión, por lo cual se puede inferir que la coordinación de los cationes Cd^{2+} con el ligante favorece que

exista una emisión radiativa luminiscente. Por otro lado, los autores R.Q Zou y col.⁷⁰ reportan el polímero de coordinación tridimensional $\{[\text{Cd}(\text{HIA})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1/2}\}_n$, en el cual el ligante presenta un modo de coordinación similar, y que además se caracteriza por presentar un máximo de emisión a 483 nm cuando es excitado a $\lambda_{\text{exc}}=380$ nm, esta banda de emisión también es atribuida a una transferencia de carga metal-ligante producida por la coordinación de los cationes Cd^{2+} con el ligante.

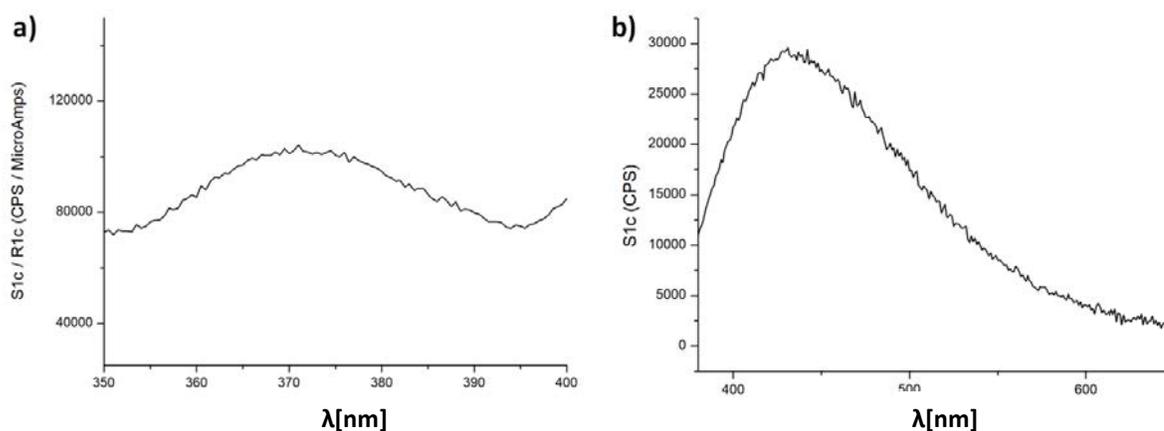


Figura 40. Compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$. Espectro de: (a) Excitación; (b) Emisión con $\lambda_{\text{exc}}=350$ nm a temperatura ambiente

Finalmente, el tiempo de vida media de luminiscencia por parte del compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**1D-Cd**) no pudo ser estimado debido a que es menor al tiempo mínimo ($< 10\mu\text{s}$) de detección del equipo utilizado.

IV.3.4 Compuestos heterometálicos *nd/4f*

Al igual que en el compuesto anterior, las medidas de UV-Vis fueron tomadas en sólido sin la utilización de ningún soporte y a temperatura ambiente.

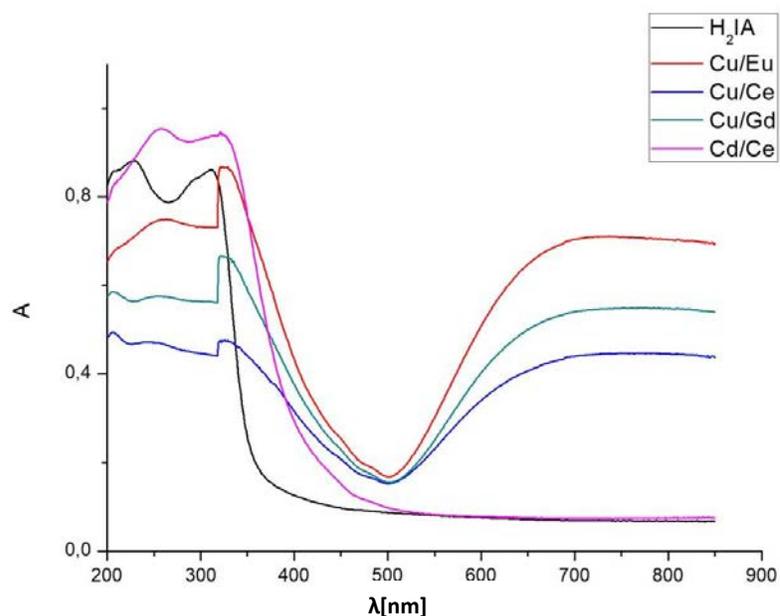


Figura 41. Espectro UV-Vis en fase sólida a temperatura ambiente para el compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (4) y los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$

Los espectros obtenidos para los compuestos heterometálicos (Figura 41), muestran dos absorciones, a 230 nm y 320 nm, atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, respectivamente. Además, como es de esperar, el compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**) no presenta absorciones asociadas a transiciones $d \rightarrow d$. Por otra parte, es importante destacar que tampoco se observan absorciones que puedan ser asociadas a transiciones por parte los cationes Ce^{4+} , las cuales se caracterizan por ser absorciones anchas. En este punto, es necesario destacar que la transiciones $4f-5d$, asociadas a cationes Ce^{4+} , sólo son observadas cuando existe una transferencia de carga ligando-metal.⁹

Mientras tanto, para los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (**3D-Cu^{II}/Ln^{III}**) basados en los cationes $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ (**3D-Cu^{II}/Ce^{III}**), $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$ (**3D-Cu^{II}/Eu^{III}**) y $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ (**3D-Cu^{II}/Gd^{III}**), además de las transiciones centradas en el ligante, también se presenta una banda sobre los 500 nm, atribuida a la transición $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$,^{90,91} característica de un catión Cu^{2+} que presenta una geometría de coordinación de pirámide de base cuadrada (Figura 42).

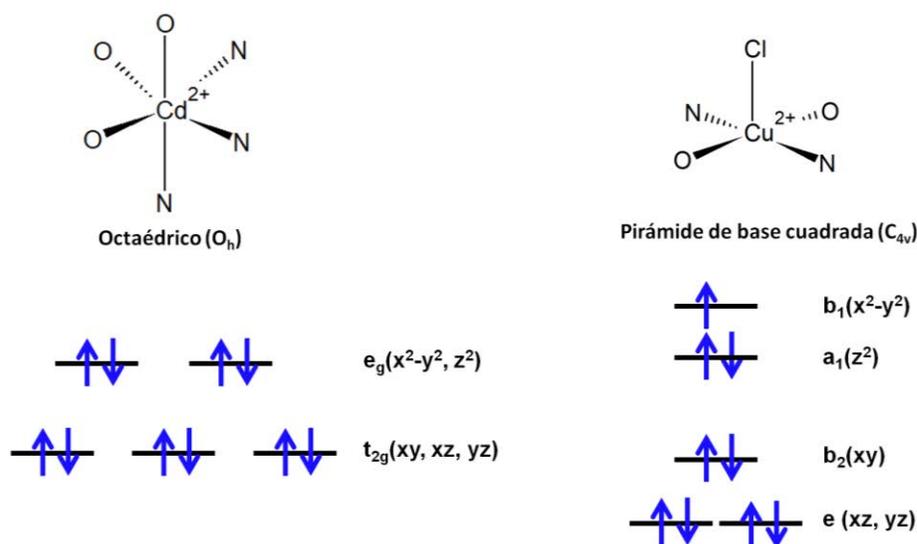


Figura 42. Desdoblamiento de orbitales d para cationes Cd^{2+} y Cu^{2+} según su geometría de coordinación

Adicionalmente, caracterizaciones de las propiedades luminiscentes en el rango del UV-visible fueron realizadas a temperatura ambiente para los compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}** y **3D-Cd^{II}/Ce^{IV}**. Sin embargo, ningún fenómeno luminiscente es observado en los compuestos heterometálicos presentados. La ausencia de emisión en los compuestos puede tener distintas razones: (1) presencia de un componente apagador, (2) transiciones no permitidas, (3) no sensibilización de los cationes Ln^{3+} y (4) existencia de decaimiento no radiativo.

En la familia de compuestos del tipo **3D-Cu^{II}/Ln^{III}**, la luminiscencia puede verse afectada por la presencia de Cu^{2+} en la estructura. En literatura, es posible encontrar trabajos donde el catión Cu^{2+} actúa como apagador.⁹²⁻⁹⁴ Por ejemplo, en el trabajo de M. Hazra y col.⁹³ la

fluorescencia de la proteína albumina, utilizada como marcador en estudios de farmacocinética, se ve directamente afectada al interactuar con complejos de Cu^{2+} .^{92,95,96}

Por otro lado, para el compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, fenómenos de emisión no son observados debido a la ausencia de transferencia de carga ligante-metal, la cual se corrobora en el espectro de absorción presentado previamente.

Finalmente, una opción viable para todos los compuestos es que no se haya producido la sensibilización de los cationes $4f$ necesaria como para lograr una emisión por parte del catión lantánido, o que la emisión no sea producida en la zona de detección del equipo utilizado, es decir, en la zona del visible.

IV.3.5 Compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ ($\text{Ni}/\text{Ln}^{\text{II}}$)

Las medidas de UV-Vis fueron tomadas en sólido con soporte de KCl, a temperatura ambiente. Como resultado se obtuvo espectros electrónicos similares entre sí (Figura 43), los cuales se caracterizan por presentar bandas de absorción a 400 nm y 550nm, las que son atribuidas a transiciones $4f \rightarrow 5d$ atribuidas de los cationes Ln^{2+} .^{86,97}

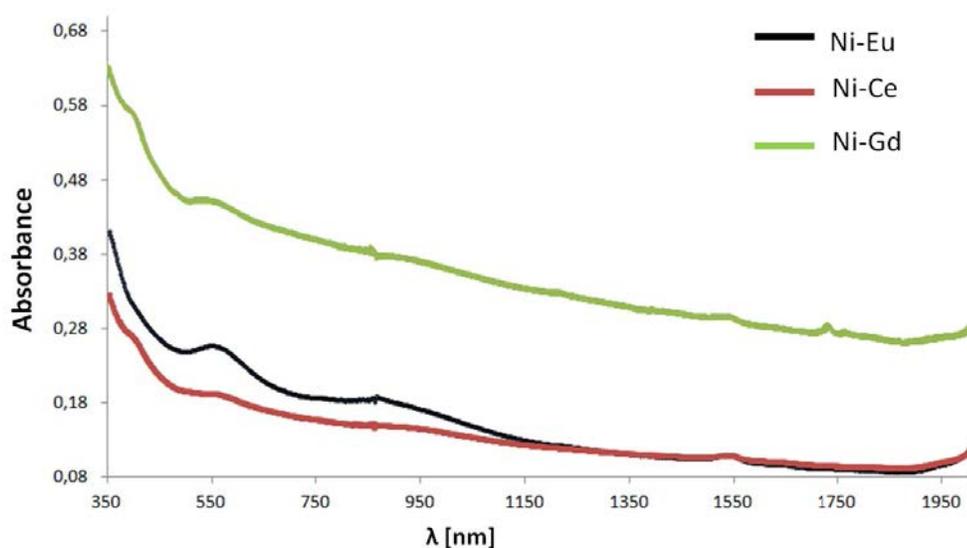


Figura 43. Espectro UV-Vis en fase sólida a temperatura ambiente para los compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ con $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$

En literatura es posible encontrar una familia de compuestos del tipo $[\text{K}(2,2,2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$ ⁸⁶ basados en cationes Ln^{2+} , los cuales presentan algunas absorciones coincidentes (Figura 44) a las observadas en los compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$, reportados en esta tesis. Es importante destacar, que si bien los compuestos tienen evidentes diferencias estructurales, y los autores no hacen mención a cuales de las absorciones corresponden a las transiciones del ligante y cuales a los cationes Ln^{2+} , es posible distinguir para el compuesto basado en Ce^{2+} dos absorciones a 400 nm y 550 nm, que son coincidentes con las observadas en los compuestos $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$.

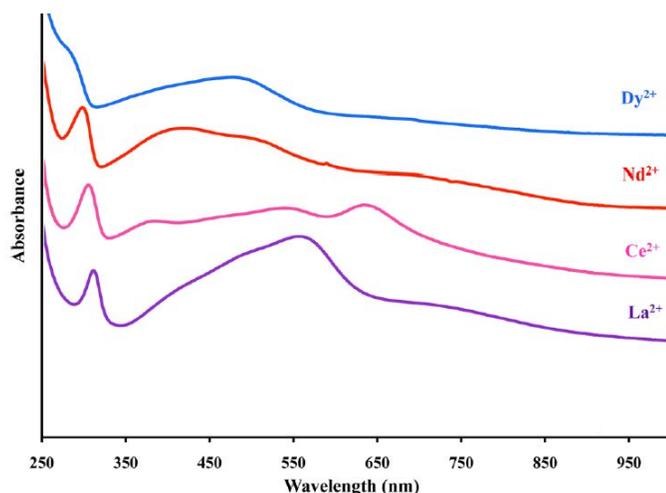


Figura 44. Espectro de absorción a temperatura ambiente correspondiente a compuestos del tipo $[\text{K}(2,2,2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$ ⁸⁶

IV.3.6 Comentarios Generales

Como es de esperar, para el compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, se observa un pico de emisión a 430 nm atribuido a la emisión por parte del ligante debido a la existencia de una transferencia de carga metal-ligante producida por la coordinación con los cationes Cd^{2+} . Para el compuesto $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, a través del espectro de absorción se puede observar que no existe transferencia de carga ligante-metal ($\text{HIA} \rightarrow \text{Ce}^{\text{IV}}$), lo cual se traduce en la ausencia de emisión radiativa. Esto último, en conjunto con la cantidad de moléculas de solvente en el compuesto, podrían producir fenómenos de relajación no radiativo.

Por otra parte, para los compuestos heterometálicos no se observan picos de emisión, bajo las condiciones estudiadas en este trabajo de tesis. En el caso de los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, esto se atribuye por un lado a la presencia de cationes Cu^{2+} , los cuales actuarían como apagador de luminiscencia, como también a una relajación no radiativa producto de la coordinación de moléculas de solvente.

Finalmente, para los compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ (con $\text{Ln} = \text{Ce}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{2+}$), estudios adicionales deben ser realizados para determinar con mayor exactitud las transiciones observadas en los espectros UV-vis de cada compuesto.

IV.4 Caracterización magnética

Las medidas magnéticas fueron llevadas a cabo usando un equipo Quantum Design Dynacool equipado con magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Para los compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}** la caracterización magnética fue realizada a través de medidas de magnetización en función de la temperatura (M(T)) y de medidas de magnetización con campo variable (M(H)). Las medidas de M(T) fueron tomadas en un rango de temperatura de 1,8 - 300 K. Mientras tanto, las medidas de M(H) fueron tomadas entre ± 90 kOe. Por otro lado, la caracterización magnética de los compuestos del tipo **Ni/Ln^{II}** fue realizada mediante medidas de magnetización en función de la temperatura (M(T)) en un rango de temperatura de 1,8-300 K.

Una de las formas en que es posible estudiar las interacciones magnéticas entre dos centros paramagnéticos, es a través de la susceptibilidad magnética molar (χ_M). Es común observar en literatura gráficas de $\chi_M T$ versus T, en las cuales, el aumento o disminución del valor de $\chi_M T$, puede ser atribuido a la existencia de interacciones ferro- o antiferromagnéticas, respectivamente.⁹⁸

Dado que, para los cationes de la primera serie transición, la contribución del momento angular orbital al momento magnético es menor en comparación a las interacciones de los electrones con su entorno coordinativo,⁷ solo es considerado el valor de espín total, por lo cual el valor de $\chi_M T$ para un metal de transición está definido por la ecuación (1):

$$\chi_M T = \frac{N_A (\mu_B g)^2}{3k_B} (S(S + 1)) \quad , \quad \text{ec. (1)}$$

en la cual N_A , μ_B , k_B , g corresponden al número de Avogadro, magnetón de Bohr, contante de Boltzman y factor de Landé, mientras que S es el momento magnético de spin para centros paramagnéticos.

Por otro lado, el valor de $\chi_M T$ para los cationes Ln^{3+} está definido como

$$\chi_M T = \frac{N_A(\mu_B g)^2}{3k_B} (J(J + 1)), \quad \text{ec. (2)}$$

donde el valor de g esta dado por la ecuación, en la cual L corresponde al momento angular orbital y J al acoplamiento spin-órbita.

$$g = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \quad \text{ec. (3)}$$

IV.4.1 Compuestos heterometálicos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (3D-Cu^{II}/Ln^{III})

La caracterización magnética de los compuestos **3D-Cu^{II}/Ce^{III}**, **3D-Cu^{II}/Eu^{III}** y **3D-Cu^{II}/Gd^{III}**, fue realizada a través de medidas de magnetización en función de la temperatura ($M(T)$) y de medidas de magnetización con campo variable ($M(H)$). Las medidas de $M(T)$ fueron tomadas en un rango de temperatura de 1,8 - 300 K, y el resultado es presentado en gráficas de $\chi_M T$ vs T . Mientras tanto, las medidas de $M(H)$ fueron tomadas entre ± 90 kOe, y el resultado expresado en curvas de magnetización molar (M_M) y magnetización reducida (N_β). Finalmente, los datos obtenidos fueron corregidos mediante correcciones diamagnéticas, calculadas mediante las constantes de Pascal.⁹⁹

Los valores teóricos de $\chi_M T$ a 300 K,¹⁰⁰ para los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ fueron calculados a partir de la siguiente ecuación (4) y posteriormente comparados con los obtenidos de las graficas de $\chi_M T$ vs T (Tabla 15).

$$x_M T = x_M T_{Ln} + 2 \times x_M T_{Cu}, \quad \text{ec.(4)}$$

Como se observa en la figura 45a y 45b, para los compuestos basados en **3D-Cu^{II}/Ce^{III}** y **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, el valor de $\chi_M T$ decrece proporcionalmente a la temperatura, tanto a campo magnético de 1 kOe, como a 10 kOe, lo que sugiere para ambos compuestos la presencia de interacciones antiferromagnética entre los centros metálicos. Para **3D-Cu^{II}/Ce^{III}**, el valor de $\chi_M T$ a 300 K es $1,3 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, más bajo que el esperado para dos cationes de Cu^{2+} y un catión de Ce^{3+} no interactuantes ($1,55 \text{ emuK} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $J_{\text{Ce}} = 5/2$). Para **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, el valor de $\chi_M T$ a 300 K es $2,3 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, más alto que el valor esperado para dos cationes de Cu^{2+} y un catión de Eu^{3+} no interactuantes ($0,75 \text{ emuK} \cdot \text{mol}^{-1}$; $S_{\text{Cu}} = 1/2$, $J_{\text{Eu}} = 0$), esto puede ser atribuido a la población de estados excitados de los cationes Eu^{III} .

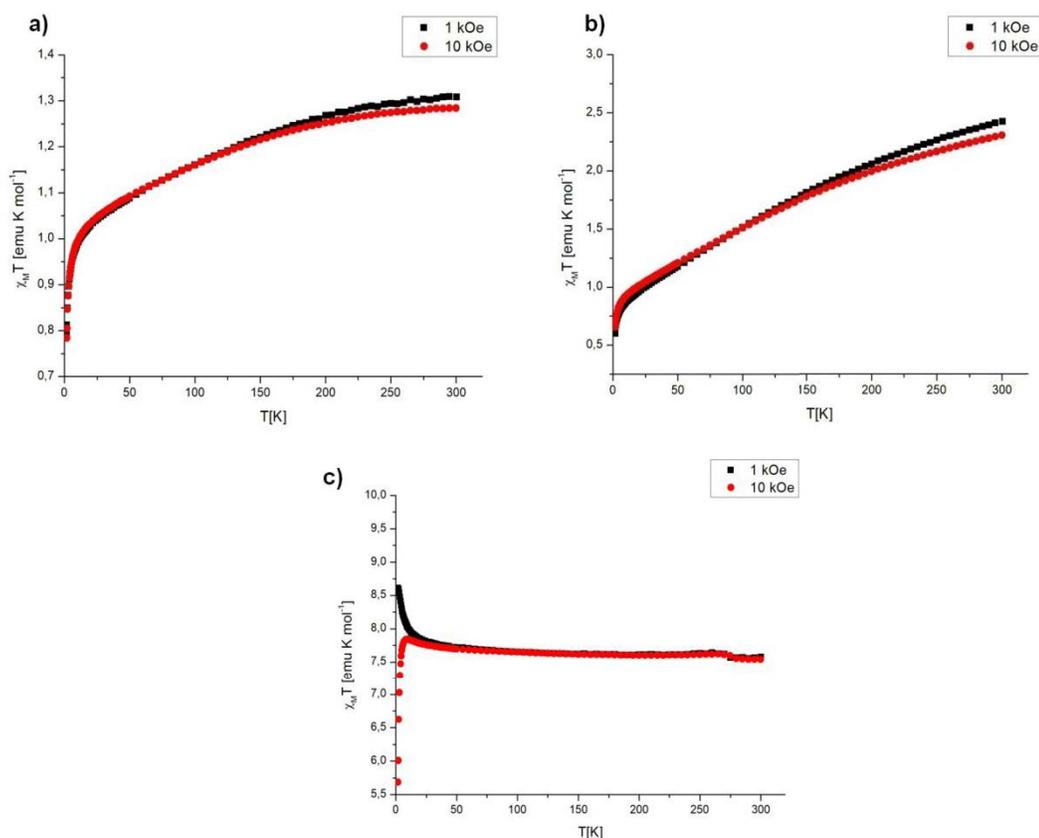


Figura 45. Gráfico $\chi_M T$ vs T para (a) 3D-Cu^{II}/Ce^{III}, (b) 3D-Cu^{II}/Eu^{III}, (c) 3D-Cu^{II}/Gd^{III} a 1 kOe y 10 kOe

Por otro lado, para el compuesto basado en 3D-Cu^{II}/Gd^{III} se observa que el valor de $\chi_M T$ a 300 K, tanto a un campo de 1 kOe, como a uno de 10 kOe, es 7,5 emu·K·mol⁻¹, más bajo que el esperado para dos cationes de Cu²⁺ y un catión de Gd³⁺ no interactuantes (8,63 emuK·mol⁻¹; $S_{Cu} = 1/2$, $S_{Gd} = 7/2$). También tenemos que el valor de $\chi_M T$ medido a 1 kOe aumenta levemente en el rango 300-30K, y que bajo esta temperatura se observa un rápido aumento de $\chi_M T$, alcanzando un máximo de 8,6 emu·K·mol⁻¹ a 1,8 K. Mientras que, cuando la muestra es sometida a un campo de 10 kOe se observa un leve aumento en el valor de $\chi_M T$ a medida que disminuye la temperatura, alcanzando un máximo de 7,84 emuK·mol⁻¹ a un temperatura de 9,0 K. Bajo esta temperatura se observa una rápida disminución en el valor de $\chi_M T$, llegando a mínimo de 5,687 emuK·mol⁻¹ a 1,8 K, indicativo del predominio de interacciones antiferromagnéticas en esta zona. Dado el

comportamiento de las curvas de χ_{MT} tomadas a distintos campos, se infiere que el compuesto **3D-Cu^{II}/Gd^{III}**, presenta interacciones ferromagnéticas a bajas temperaturas.

Tabla 15. Resumen de valores de χ_{MT} para cationes Cu^{II} y Ln^{III}

<i>Compuesto</i>	χ_{MT} calculado	χ_{MT} exp	<i>Cu^{II}</i>		<i>Eu^{III}</i>		<i>Ce^{III}</i>		<i>Gd^{III}</i>	
	(emu·K·mol ⁻¹)	(emu·K·mol ⁻¹)	<i>g</i>	<i>S</i>	<i>g</i>	<i>J</i>	<i>g</i>	<i>J</i>	<i>g</i>	<i>S</i>
<i>Cu^{II}-Ce^{III}</i>	1,55	1,34	2	1/2	-	-	6/7	5/2	-	-
<i>Cu^{II}-Eu^{III}</i>	0,75	2,34	2	1/2	-	0	-	-	-	-
<i>Cu^{II}-Gd^{III}</i>	8,63	7,54	2	1/2	-	-	-	-	2	7/2

Adicionalmente, en las curvas de la magnetización a campo variable, que se muestran en la figura 46, se observa que solo el compuesto de **3D-Cu^{II}/Gd^{III}** llega a saturación, con un valor de N_{β} igual a 8,7, cercano al número de electrones correspondiente a dos cationes de Cu^{II}(d^9) y a un catión de Gd^{III}(f^7). Mientras que los valores de N_{β} para los compuestos **3D-Cu^{II}/Ce^{III}** y **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, son 2,7 y 2,3, respectivamente, corroborando una interacción antiferromagnética entre los centros metálicos. A diferencia del compuesto **3D-Cu^{II}/Gd^{III}**, para los compuestos **3D-Cu^{II}/Ce^{III}** y **3D-Cu^{II}/Eu^{III}**, se observa que las curvas de magnetización a campo variable, a diferentes temperaturas no se superponen, este efecto refleja claramente el componente anisotrópico que presentan los cationes Ce³⁺ y Eu³⁺.

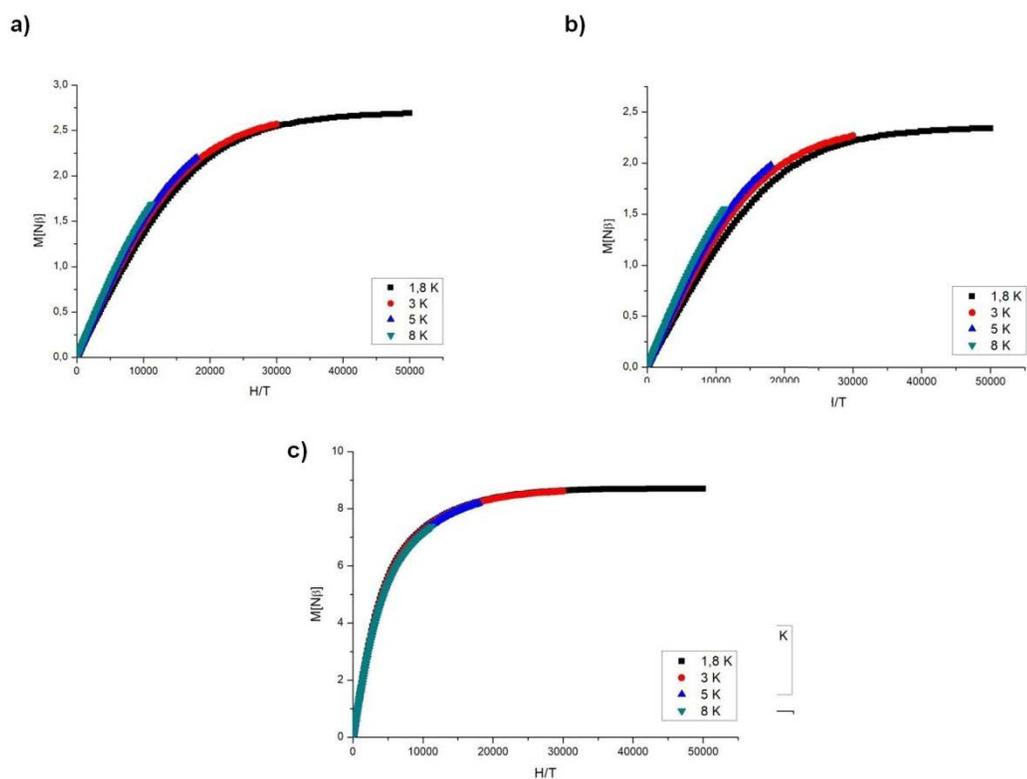


Figura 46. Gráfico N_{β} vs H para (a) 3D-Cu^{II}/Ce^{III}, (b) 3D-Cu^{II}/Eu^{III}, (c) 3D-Cu^{II}/Gd^{III} a 1,8 K, 3 K, 5 K y 8 K

Si observamos la conectividad de los compuestos heterometálicos $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, tenemos que las redes tridimensionales pueden ser simplificadas a un trímero formado por un catión Ln^{3+} y dos cationes Cu^{2+} , figura 47.

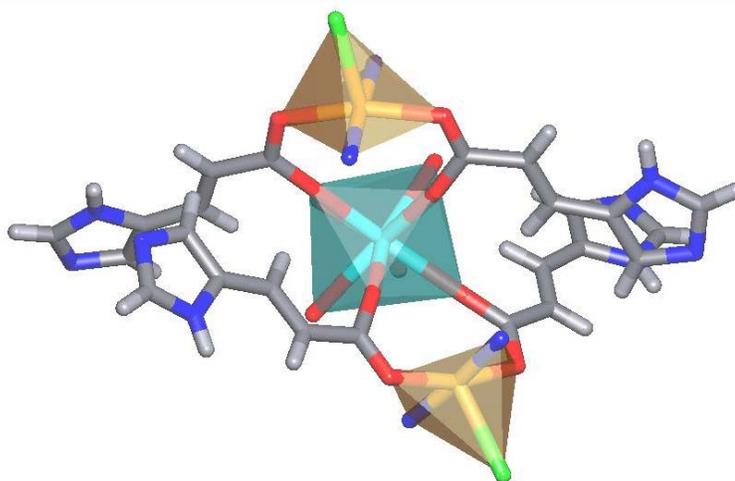


Figura 47. Trímero de Cu_2Ln en compuestos del tipo $\{[Cu_2Ln(NO_3)Cl_2(HIA)_4(DMF)_2] \cdot (DMF)(H_2O)\}_n$

Para el compuesto **3D-Cu^{II}Gd^{III}**, en base al sistema trinuclear $Cu_1-Gd_1-Cu_2$, es posible plantear un Hamiltoniano de intercambio magnético¹⁰¹ (ecuación (5)) que considere interacciones entre los tres centro metálicos, un centro de Gd^{III} (Gd_1) unido a dos centros de Cu^{II} (Cu_1 y Cu_2):

$$\hat{H} = -2J S_{Gd_1Cu_1} - 2JS_{Gd_1Cu_2} = -2J(S_{Gd_1Cu_1} + S_{Gd_1Cu_2}) \quad \text{ec.(5)}$$

En el cual, S_{Gd_1} representa al operador de spin correspondiente a un centro de Gd^{III} (Gd_1 , $S=7/2$), mientras que S_{Cu_1} y S_{Cu_2} , representan al operador spin asociado a los dos centros de Cu^{II} (Cu_1 y Cu_2 , $S=1/2$) y J , la constante de acoplamiento magnético entre los iones de Gd_1-Cu_1 y Gd_1-Cu_2 , la que considera un valor de $J>0$ para interacciones ferromagnéticas y $J<0$ para interacciones antiferromagnéticas.

En base al modelo de trímero propuesto, y considerando las interacciones antes mencionadas, es posible realizar un ajuste de datos magnéticos utilizando el software PHI.¹⁰²

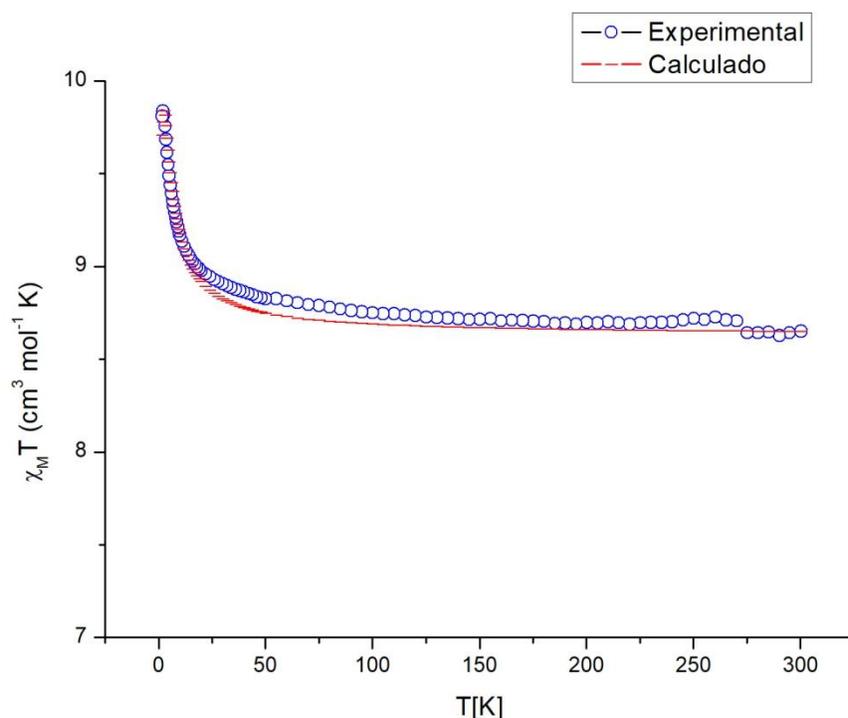


Figura 48. Ajuste de la curva de $\chi_M T$ vs T para 3D-Cu^{II}Gd^{III}, $R=1,64 \cdot 10^{-5}$

El ajuste de los datos experimentales de la curva $\chi_M T(T)$ medida a 1 kOe entre 300 y 1,8 K (Figura 48) da como resultado un valor de constante de acoplamiento $J_{GdCu} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$, considerando los factores de Landé $g_{Gd}=2$ y $g_{Cu}= 2$, con un factor de concordancia $R=1,64 \cdot 10^{-5}$. El factor de concordancia R (ecuación (6)), es utilizado para corroborar la calidad de los ajustes, y esta dado por la siguiente expresión, la cual relaciona los valores de $\chi_M T(T)$, obtenidos experimentalmente ($\chi_M T_{Exp}$), con los valores de $\chi_M T$ obtenidos por el ajuste de los datos magnéticos ($\chi_M T_{calc}$):

$$R = \frac{\sum[(\chi_M T_{exp}) - (\chi_M T_{calc})]^2}{\sum(\chi_M T_{exp})^2} \quad \text{ec. (6)}$$

Los comportamientos observados en las curvas de $\chi_M T$ para los tres compuestos, son coincidentes con compuestos encontrados en literatura (Figura 49), como es el caso de los compuestos del tipo $[\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$,⁷¹ los cuales, como ya fue mencionado

a modo de comparación en la descripción estructural, el grupo carboxilato del ligante ácido α -metacrílico (HMA) deprotonado, también actúa como puente entre los dos tipos de cationes, en disposición *syn-anti*. En el trabajo mencionado, los autores atribuyen la disminución del valor de $\chi_M T$ en el compuesto de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ce}^{\text{III}}$ ($\chi_M T_{\text{exp}}=0,96 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\chi_M T_{\text{calc}}= 1,18 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) a dos posibles factores, el primero es la depoblación de los niveles Stark cuando decrece la temperatura y el segundo es la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre los cationes Ce^{III} y Cu^{II} . En tanto que para el compuesto de $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$, $\chi_M T_{\text{exp}}=1,52 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\chi_M T_{\text{calc}}= 0,375 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) el decrecimiento del valor de $\chi_M T$ es atribuido a la depoblación de los niveles excitados de los cationes de Eu^{III} y también a posibles interacciones antiferromagnéticas entre los cationes Cu^{II} y Eu^{III} .

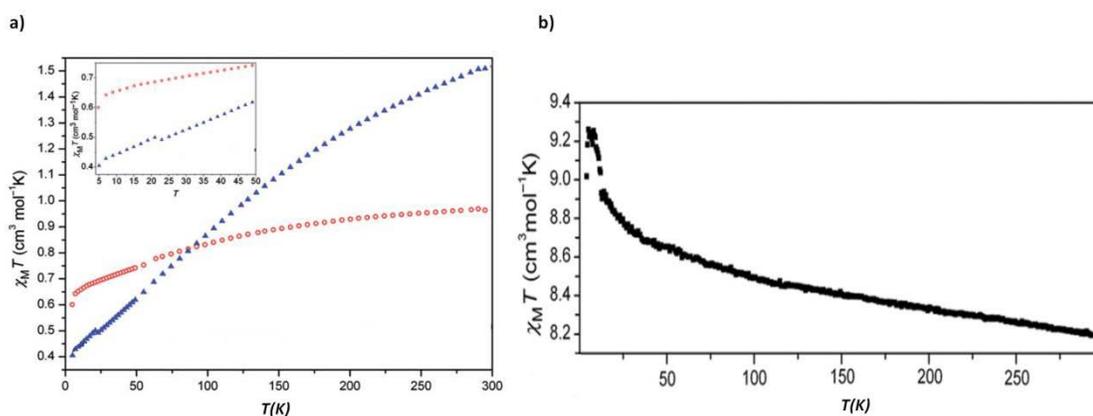


Figura 49. Curva de $\chi_M T$ vs T. (a) Para (O) $[\text{Ce}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$ y (Δ) $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$; (b) $[\text{Gd}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{MA})_4(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{MA})_n$.⁷¹

Por otro lado, también los autores X.-H. Zhou y col.¹⁰³ reportan el estudio del comportamiento magnético de los compuestos $\{[\text{CuEu}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ y $\{[\text{CuGd}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ basados en el ligante ácido 3,5-pirazoldicarboxílico (H_3pdc), el cual actúa como puente entre los cationes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$, tanto por el grupo carboxilato, como a través de su anillo pirazol (Figura 50.b), dando lugar a distancias $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ de 4,2 Å y 4,5 Å, respectivamente.

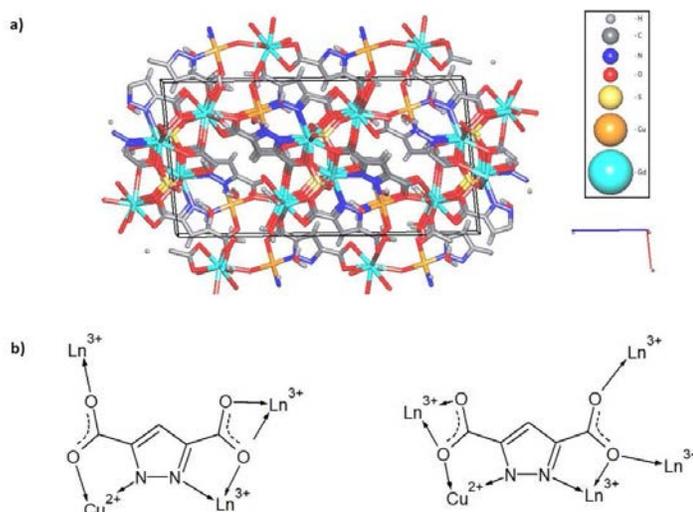


Figura 50. Compuestos del tipo $\{[\text{CuLn}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n^{103}$. (a) Vista de celda unitaria desde el plano [010]; (b) Modos de coordinación del ligante ácido 3,5-pirazoldicarboxílico.

A pesar de las diferencias coordinativa, es posible observar comportamientos magnéticos muy similares a los compuestos **3D-Cu^{II}/Ln^{III}** presentados en esta tesis. Por ejemplo, de la curva de $\chi_M T$ vs T para el compuesto basado en los cationes Cu^{II}-Eu^{III} se observa que el valor de $\chi_M T$ decrece cuando disminuye la temperatura (Figura 51), mostrando un comportamiento antiferromagnético. Para el mismo compuesto se observa que el valor de $\chi_M T$ a 300 K es de $3,244 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, valor más alto que el esperado para un catión de Cu^{II} y dos cationes de Eu^{III} ($\chi_M T_{\text{calc}} = 0,375 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), esta diferencia es atribuida a que sus estados excitados se encuentran térmicamente poblados, comportamiento común en compuestos basados en cationes Eu^{III}.^{103,104} Por otro lado, para el compuesto basado en los cationes Cu^{II}-Gd^{III} se observa que a 300 K el valor de $\chi_M T$ es de $16,001 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$, cercano al calculado para un catión de Cu^{II} y dos cationes de Gd^{III} ($16,135 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), valor que se mantiene constante hasta los 50 K, bajo esta temperatura se observa un aumento brusco de $\chi_M T$, llegando a un máximo de $18,782 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1,8 K, lo que es atribuido a una interacción ferromagnética entre los centros. Por otro lado, para este compuesto, también se observa en la curva de M(H) (gráfica inserta 51.b) que llega a saturación, mostrando un valor de N_β igual 12,6, valor menor al número de electrones no apareados para un centro de Cu^{II}(d^9) y dos cationes de Gd^{III}(f^7) correspondiente a un valor de

N_{β} igual a 15, la diferencia es atribuida por los autores a una interacción antiferromagnética entre algunos centros.

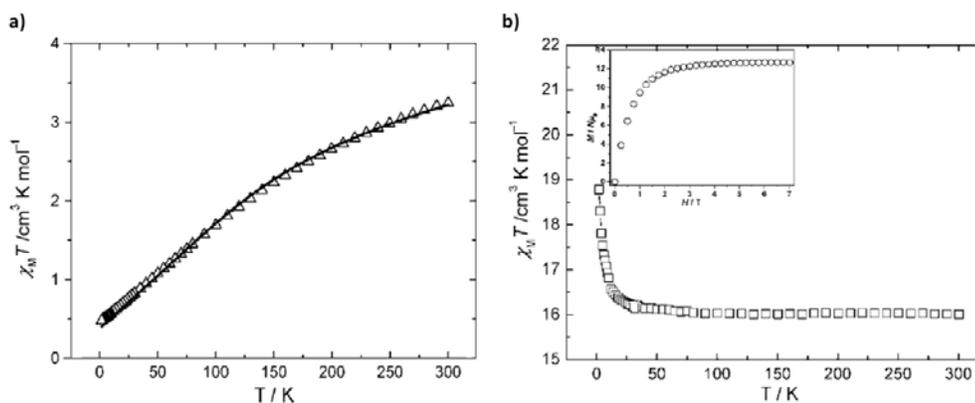


Figura 51. Curva de $\chi_M T$ vs $T \cdot 10^3$ (a) Compuesto $[\text{CuEu}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$; (b) $[\text{CuGd}_2(\text{pdc})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Finalmente, tanto en los compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot \text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, obtenidos en esta tesis, como en los compuestos reportados en literatura se observa una interacción antiferromagnética para compuestos basados en $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Ce}^{\text{III}}$ y $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$, mientras que para los compuestos basados en cationes $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ se observa una interacción ferromagnética. Considerando que los tres compuestos son isoestructurales, es importante destacar el rol del catión lantánido en las propiedades magnéticas observadas. En este sentido, es importante mencionar el trabajo de los autores D.Gatteschi y col.^{100a}, justifica las interacciones ferromagnéticas entre cationes de Cu^{II} y Gd^{III} mediante un mecanismo de polarización de spin. En este mecanismo se considera que los orbitales magnéticos $3d$ de los cationes Cu^{II} tienen una mayor interacción con los orbitales $5d$ de los cationes Gd^{III} , que con sus orbitales $4f$. El mecanismo propuesto por los autores sugiere una transferencia parcial de electrones, entre el orbital magnético $3d$ (Cu^{II}), y los orbitales $5d$ vacíos (Gd^{III}). Así, el ferromagnetismo observado para interacciones entre $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$, es atribuido al acoplamiento existente entre la configuración del estado basal $4f^7\text{-}3d^9$ y el estado excitado $4f^75d^1\text{-}3d^8$, lo cual al cumplir con la regla de

Hund, el electrón transferido mantiene el spin paralelo a los electrones $4f$ no apareados del centro de Gd^{III} , dando lugar a una interacción ferromagnética.^{100b,100c}

IV.4.2 Compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ (Ni/Ln^{II})

La caracterización magnética de los compuestos Ni/Ce^{II} , Ni/Eu^{II} y Ni/Gd^{II} , fue realizada a través de medidas de magnetización en función de la temperatura ($M(T)$) a 1 kOe. Las medidas de $M(T)$ fueron tomadas en un rango de temperatura de 1,8 - 300 K, y el resultado es presentado en gráficas de $\chi_M T$ vs T.

Si observamos la estructura de los compuestos $Ni_2[LnCl_6]$, tenemos que pueden ser simplificadas a una unidad formada por un catión Ln^{2+} y dos cationes Ni^{2+} . De esta forma, los valores teóricos de $\chi_M T$ a 300 K,⁹⁸ para los compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$ fueron calculados a partir de la ecuación (7) y posteriormente comparados con los obtenidos de las gráficas de $\chi_M T$ vs T.

$$x_M T = x_M T_{Ln} + 2 \times x_M T_{Ni}, \quad \text{ec.(7)}$$

Dado que en estos compuestos se produjo una reducción del catión Ln^{3+} a Ln^{2+} , se debe considerar un electrón adicional en la configuración electrónica de los cationes Ln^{3+} ($[Xe]4f^n 5d^0$). En este punto, es necesario destacar que para los cationes Ln^{2+} , es posible establecer dos tipos de configuraciones electrónicas para el cálculo de valor de $\chi_M T$ (Tabla 16), la primera considera el electrón adicional en el orbital $4f$ ($4f^{n+1}$), y la segunda considera que el electrón adicional se encuentra en el orbital $5d$ ($4f^n 5d^1$).¹⁰⁵ Además, a partir de la configuración $4f^n 5d^1$, es posible calcular dos valores distintos de $\chi_M T$, el primero considerando dos valores de spin independientes, y el segundo es considerando electrones acoplados, es decir, un valor de spin total (S_T).

Tabla 16. Valores calculados de $\chi_{\text{M}}T_{2\text{Ni}+\text{Ln}}$ ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) para configuración $4f^{n+1}$, $4f^n 5d^1$ y $4f^n 5d^1$ con valor de spin total.

Compuesto	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{Ni}}$	$\chi_{\text{M}}T_{\text{Ln}}$ ($4f^{n+1}$)	$\chi_{\text{M}}T_{\text{Ln}}$ ($4f^n 5d^1$)	$\chi_{\text{M}}T_{\text{Ln}} S_{\text{T}}$ ($4f^n 5d^1$)	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{Ni}+\text{Ln}}$ ($4f^{n+1}$)	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{Ni}+\text{Ln}}$ ($4f^n 5d^1$)	$\chi_{\text{M}}T_{2\text{Ni}+\text{Ln}}$ $S_{\text{T}}(4f^n 5d^1)$
	Ni ^{II} /Ce ^{II}	2	1,60	1,18	0,33	3,60	3,18
Ni ^{II} /Eu ^{II}	2	7,88	0,38	1,50	9,88	2,38	3,50
Ni ^{II} /Gd ^{II}	2	11,81	8,25	10,00	13,81	10,25	12,00

Como se observa en la figura 52, para los compuestos basados en Ni/Ce^{II} y Ni/Eu^{II}, el valor de $\chi_{\text{M}}T$ permanece prácticamente invariable hasta 50 K, indicando un comportamiento de tipo paramagnético. Bajo esta temperatura se observa una disminución apreciable en el de valor $\chi_{\text{M}}T$, indicativo de interacciones antiferromagnéticas entre los centros metálicos predominan bajo los 50 K. Sin embargo, en el caso del compuesto Ni/Gd^{II}, se observa un decrecimiento gradual en el valor de $\chi_{\text{M}}T$ a partir prácticamente de los 300 K. Al igual que en los compuestos anteriores, esta disminución se hace más evidente a partir de los 50 K, indicando también el predominio de interacciones antiferromagnéticas.

El valor de $\chi_{\text{M}}T$ obtenido a 300 K es, 1,9 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, 2,6 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 4,0 $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ para Ni/Ce^{II}, Ni/Eu^{II} y Ni/Gd^{II}, respectivamente. La comparación de los valores con los datos de la tabla 16, permiten inferir que en el caso de los compuestos en base a Ce^{II} y Eu^{II}, una configuración $4f^n 5d^1$ con espines acoplados (S_{T}) parece explicar de mejor manera sus propiedades magnéticas. En el caso del compuesto en base a Gd^{II}, el valor de $\chi_{\text{M}}T$ obtenido difiere notoriamente de las tres situaciones planteadas en la tabla 16. Claramente se hace necesario realizar estudios adicionales para explicar las propiedades magnéticas que presentan estos compuestos.

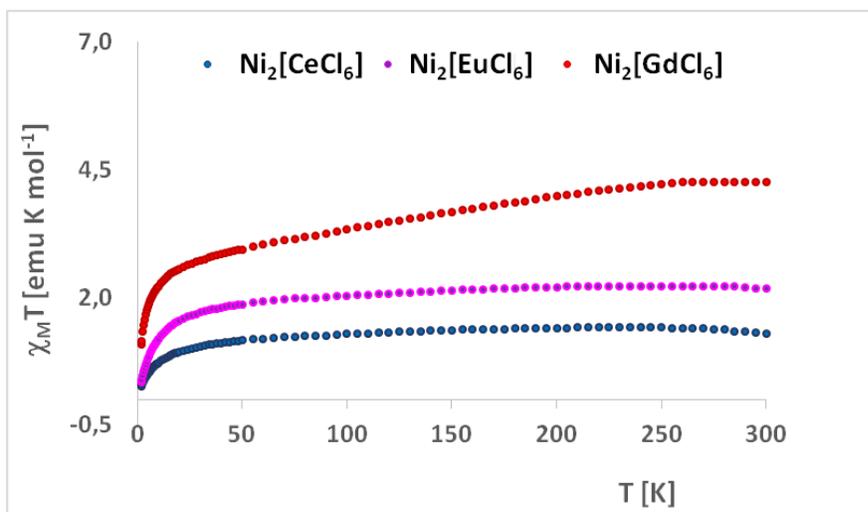


Figura 52. Curva de $\chi_M T$ vs T para compuestos del tipo $Ni_2[LnCl_6]$

En este sentido, importante destacar el trabajo realizado por K. Meihaus y col.,¹⁰⁵ en el cual se presenta el estudio magnético a una familia de compuestos del tipo $[(C_5H_4SiMe_3)_3Ln]^-$, basados en cationes Ln^{2+} . En este trabajo, los autores plantean explicar los valores de $\chi_M T$ obtenidos para los compuestos centros de Ln^{2+} a través del modelo de configuraciones electrónicas, como el planteado previamente, obteniendo como resultado que para los compuestos basados en Eu^{2+} y Gd^{2+} , los valores obtenidos son coincidentes para las configuraciones $4f^{n+1}$ y $4f^n 5d^1$, respectivamente. Desafortunadamente, este método presenta limitaciones para explicar el valor de $\chi_M T$ obtenido para el compuesto basado en el catión Ce^{2+} , lo que sugiere una configuración intermedia entre $4f^{n+1}$ y $4f^n 5d^1$ que necesita algún otro planteamiento más complejo para poder ser explicada.

IV.4.3 Comentarios Generales

En los compuestos informados, se observan diferentes comportamientos magnéticos. Es así, como en la familia de compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, los compuestos basados en $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ y los basados en $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, muestran interacciones de carácter antiferromagnético, mientras que el compuesto basado en los cationes $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ muestra interacciones de carácter ferromagnético entre los iones. Las interacciones antiferromagnéticas que presentan los compuestos basados en Ce^{III} y Eu^{III} , son corroboradas también por las medidas de M vs H , en las cuales se obtuvieron valores de N_β bastante menores a los esperados. Claramente y tomando en cuenta que estos compuestos son isoestructurales, la conducta magnética, en este caso es dependiente de las características electrónicas del catión Ln^{III} utilizado.

Por otra parte, los compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$ (con $\text{Ln} = \text{Ce}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Gd}^{2+}$), muestran interacciones de carácter antiferromagnético, sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales para determinar con mayor exactitud la naturaleza de esta interacción.

V.CONCLUSIÓN

Es importante destacar que tal como fue propuesto en esta tesis, mediante la utilización de un ligante apropiado, se dio lugar a cuatro nuevos compuestos heterometálicos tridimensionales *nd/4f* (3D-Cu^{II}/Ce^{III}, 3D-Cu^{II}/Eu^{III}, 3D-Cu^{II}/Gd^{III} y 3D-Cd^{II}/Ce^{IV}).

Además, tal como propone la teoría de Pearson, en los compuestos heterometálicos los cationes Lnⁿ⁺, tienen preferencia por coordinar con los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, mientras que los cationes *nd* coordinan tanto con los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, como con el átomo de nitrógeno perteneciente al anillo imidazol.

La versatilidad que presenta el ligante ácido imidazol-4-acrílico, permite que este actúe como especie mono-, bi- o tridentada en los distintos compuestos reportados. Además, la coordinación a un mayor número de cationes coordinados permite dar lugar a compuestos con dimensiones más altas.

Por otro lado, la coordinación del catión Cd²⁺ con el ligante H₂IA permitió dar lugar al compuesto {[Cd(HIA)(H₂IA)(H₂O)₂]₂·(NO₃)₂(H₂O)}_n con propiedades luminiscentes, dadas por la transferencia de carga metal-ligante.

Con el fin de determinar posibles aplicaciones para los polímeros de coordinación {[Cd₂Ce(HIA)₆]_n·m(MeOH)(H₂O)}_n y {[Cu₂Ln(NO₃)Cl₂(HIA)₄(DMF)₂]_n·(DMF)(H₂O)}_n (con Ln= Ce^{III}, Eu^{III} o Gd^{III}), se realizarán análisis de estabilidad térmica mediante termogravimetría y difracción de rayos-X en función de la temperatura.

Para los compuestos heterometálicos del tipo 3D-Cu^{II}/Ln^{III}, la presencia de los cationes Cu²⁺ en conjunto con las moléculas de solvente que se encuentran en los compuestos, provocarían el apagamiento de la luminiscencia. Mientras que para el compuesto {[Cd₂Ce(HIA)₆]_n·m(MeOH)(H₂O)}_n, la ausencia de emisión radiativa podría ser debida a que la transferencia de carga de carga ligante-metal (HIA→Ce^{IV}) no es producida, como también a la cantidad de moléculas de solvente que se encuentran en la estructura.

En la familia de compuestos del tipo $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, los compuestos basados en $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ y $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Eu}^{\text{III}}$, muestran interacciones de carácter antiferromagnético, mientras que el compuesto basado en los cationes $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ se comportan como paramagneto hasta aproximadamente 50 K, temperatura desde la cual evidencian una conducta predominantemente ferromagnética, esto es indicativo del rol fundamental del catión Ln^{III} en las propiedades encontradas.

El uso de síntesis solvotermal y de sales de Ni^{II} , permitió obtener compuestos del tipo $\text{Ni}_2[\text{LnCl}_6]$, en los cuales el ion lantánido presenta el poco usual estado de oxidación 2+, y además los cationes Ni^{2+} se encuentran desnudos, actuando sólo como contraión. En este sentido, los compuestos reportados son novedosos desde el punto de vista estructural, ya que hasta ahora sólo había logrado estabilizar los cationes Ln^{2+} en compuestos organometálicos. Dado que las propiedades de los cationes Ln^{2+} no han sido ampliamente estudiadas hasta la fecha, es un nuevo desafío lograr una interpretación correcta de los datos obtenidos mediante caracterización óptica y magnética, haciéndose necesario realizar estudios adicionales para determinar con mayor exactitud la naturaleza de los resultados observados. Claramente, esto abre una ventana al estudio de propiedades de cationes de Ln^{II} en base a compuestos no reportados hasta la fecha en literatura conteniendo Ce^{II} , Eu^{II} y Gd^{II} , que de acuerdo a lo escrito por S.A.Cotton: "None of this metals exhibits a stable +2 state in any of its compounds, and.....they are unlikely to form stable compounds in this state".^{19,84}

Finalmente, se destaca que como producto de esta tesis, se obtuvieron compuestos metal-orgánicos con diferentes características estructurales y propiedades. Así compuestos quirales como $\{[\text{Cu}_2\text{Ln}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, con $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Gd}$, son de relevancia, sobre todo si se considera que menos del 25% de los compuestos informados en la base de datos estructural de Cambridge son no-centrosimétricos y además muestran una respuesta magnética dependiente del catión lantánido. Un compuesto poroso $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$, interesante en aplicación de estudio de sensores y almacenamiento de moléculas, las propiedades luminiscentes del compuesto $\{[\text{Cd}(\text{HIA})(\text{H}_2\text{IA})(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\}_n$, en la zona del visible, en conjunto con el uso de un ligante versátil para la obtención de polímeros de coordinación y que ha sido poco

explotado en literatura, hacen que estos sistemas sean realmente atractivos en el área de materiales polifuncionales.

VI. REFERENCIAS

1. (a) S. Qiu and G. Zhu. *Molecular engineering for synthesizing novel structures of Metal-Organic Frameworks with multifunctional properties*, *Coordin. Chem. Rev.* 2009, **253**, 2891-2911. (b) H.-C. Zhou, S. Kitagawa, *Metal-Organic Frameworks (MOFs)*, *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43(16)**, 5415-5418. (c) M. Schröder, *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas storage, Separation and Catalysis*, Springer, 2010. (d) D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2011. (e) S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, analysis and application*, ed. RSC, 2009.
2. (a) R. Kuppler, D. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. Makal, M. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou. *Potential applications of Metal-Organic Frameworks*, *Coordin. Chem. Rev.* 2009, **253**, 3042-3066. (b) Metal-organic frameworks and porous polymers – current and future challenges, *Chem. Soc. Rev.*, 2017,**46**, 3104-3481.
3. B. Li, M. Chrzanowski, Y. Zhang, S. Ma. *Applications of metal-organic frameworks featuring multi-functional sites*, *Coordin. Chem. Rev.* 2016, **307 part 2**, 106–129.
4. S.-I. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa and T. Nakamura. *Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: crystal structures and microporous properties*, *Prog. Poly. Sci.* 2009, **34**, 240-279.
5. O. Yaghi, M. O’Keeffe, N. Ockwig, H. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim. *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature* 2003, **423**, 705-714.
6. M.-L. Hu, A. Morsali, L. Aboutorabi. *Lead(II) carboxylate supramolecular compounds: Coordination modes, structures and nano-structures aspects*. *Coord. Chem. Rev.* 2011, **255**, 2821–2859.

7. C. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*. 2^{da} edición, 2005, Prentice Hall, Inglaterra.
8. M. E. Fieser, M. R. MacDonald, B. T. Krull, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans. Structural, *Spectroscopic, and Theoretical Comparison of Traditional vs Recently Discovered Ln²⁺ Ions in the [K(2.2.2-cryptand)][(C₅H₄SiMe₃)₃Ln] Complexes: The Variable Nature of Dy²⁺ and Nd²⁺*. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 369–382.
9. P. C. Sousa, J. Lima, O. Serra, *From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2015, **26(12)**, 2471-2495.
10. X. Gu, D. Xue, H. Ratajczak. *Crystal engineering of lanthanide-transition-metal coordination polymers*, *J. Mol. Struct.* 2008, **887**, 56-66.
11. R. Pearson. *Hard and soft acids and bases*, *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 3533-3539.
12. M. Andruh, J. -P. Costes, C. Diaz, S. Gao, *3d-4f Combined Chemistry: Synthetic Strategies and Magnetic Properties*, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 3342-3359.
13. A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *Crystal and Molecular Structure of and Magnetic Coupling in Two Complexes Containing Gadolinium(III) and Copper(II) Ions*, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8128-8136.
14. H. Feltham, . Cl r ac, L. Ungur, L. Chibotaru, A. Powell, S. Brooker. *By Design: A Macrocyclic 3d–4f Single-Molecule Magnet with Quantifiable Zero-Field Slow Relaxation of Magnetization*. *Inorg. Chem.* 2013, **52**, 3236–3240.
15. H.. Feltham, S. Brooker, *Review of purely 4f and mixed-metal nd-4f single-molecule magnets containing only one lanthanide ion*, *Coord. Chem. Rev.* 2014, **276**, 1–33.
16. (a) J.-C. Bünzli, C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048–1077; (b) J.-C. Bünzli. *Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging*, *Chem. Rev.* 2010, **110**, 2729–2755.
17. K. Binnemans, *Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials*, *Chem. Rev.* 2009, **109**, 4283–4374.

18. J.-. Bünzli, V. Pecharsky, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 50*, 2016, Elsevier Science, Amsterdam.
19. S.Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, 2006, Rutland.
20. F. Richardson, *Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems*, Chem. Rev., 1982, **82** (5), 541–552.
21. P. Matthes, K. Müller-Buschbaum. *Synthesis and Characterization of the Cerium(III) UV-Emitting 2D-Coordination Polymer $^2_{\infty}[\text{Ce}_2\text{Cl}_6(4, 4'$* bipyridine) $_4]$ ·py, K. Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie 2014, **640** (14), 2847–2851.
22. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Luminescent functional Metal-Organic Frameworks*, Chem.Rev. 2012, **112**, 1126-1162.
23. N. Shavaleev, R. Scopelliti, F. Gumy, J.-C. Bünzli. *Modulating the Near-Infrared Luminescence of Neodymium and Ytterbium Complexes with Tridentate Ligands Based on Benzoxazole-Substituted 8-Hydroxyquinolines*, Inorg. Chem. 2009, **48**, 2908-2918.
24. J.-C. Bünzli, C. Piguet, *Lanthanide-Containing Molecular and Supramolecular Polymetallic Functional Assemblies*, Chem. Rev. 2002, **102**, 1897-1928.
25. S.-L. Zheng, J.-H. Yang, X.-L. Yu, X.-M. Chen, W.-T. Wong, *Syntheses, Structures, photoluminescence, and Theoretical Studies of d^{10} Metal Complexes of 2,2'-Dihydroxy-[1,1']binaphthalenyl-3,3'-dicarboxylate*, Inorg. Chem. 2004, **43**, 830-838.
26. Y.-Q. Sun, J. Zhang, G.-Y. Yang. *A series of luminescent lanthanide–cadmium–organic frameworks with helical channels and tubes*, **Chem. Commun.**, 2006, **0**, 4700-4702.
27. X. Feng, L.-F. Ma, L. Liu, L.-Y. Wang, H.- L. Song, S.-Y. Xie. *A series of heterometallic three-dimensional frameworks constructed from imidazole-dicarboxylate: structures, luminescence, and magnetic properties*, Cryst. Growth Des. 2013, **13** (10), 4469-4479.
28. L. R. MacGillivray, *Metal-Organic Frameworks: Design and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., 2010.

29. N. Stock, S. Biswas. *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, and Composites*, Chem. Rev. 2012, **112**, 933-969.
30. (a) J.-L. Do, T. Friščić, *Mechanochemistry: A Force of Synthesis*, ACS Cent. Sci., 2017, **3(1)**, 13–19. (b) S. L. James, T. Friščić, *Mechanochemistry*, Chem. Soc. Rev., 2013,**42**, 7494-7496.
31. H. E. Lemay, L. A. Ash, W. Jones. *Concerning the extent of solid-state metal exchange between cobalt(II) chloride and tris(oxinato) iron*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1979, **15**, 191-193.
32. J. Fernandez-Betrán, L. Castellanos-Serra, H. Yee-Madeira, E. Reguera. *Proton transfer in solid state: mechanochemical reactions of imidazole with metallic oxides*, J. Solid State Chem. 1999, **147**, 561-564.
33. J. Fernandez-Betrán. *Mechanochemistry: an overview*. Pure Appl. Chem. 1999, **71**, 581-586.
34. A. Orita, L. Jiang, T. Nakano, N. Ma, J. Otera. *Solventless reaction dramatically accelerates supramolecular self-assembly*, Chem. Commun. 2002, 1362–1363.
35. W. J. Belcher, C. A. Longstaff, M. R. Neckenig, J. W. Steed. *Channel-containing 1D coordination polymers based on a linear dimetallic spacer*, Chem. Commun. 2002, 1602–1603.
36. B. Ameri, S. Hosseiny, R. Roshani, H. Reza, A. Tadjarodi. *A flexible mechanochemical route for the synthesis of copper oxide nanorods/nanoparticles/nanowires for supercapacitor applications: The effect of morphology on the charge storage ability*, J. Alloys Compd., 2017, **695**, 114-123.
37. N.K. Singh, S. Gupta, V.K. Pecharsky, V.P. Balema. *Solvent-free mechanochemical synthesis and magnetic properties of rare-earth based metal-organic frameworks*. J. Alloys Compd. 2017, **696**,118-122.
38. N. A. Khan, S. H. Jung. *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction*, Coord. Chem. Rev. 2015, **285**, 11-23.
39. V. Safarifard, A. Morsali. *Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers*, Coord. Chem. Rev. 2015, **292**, 1-14.

40. L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xua, X. Jiang. *Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines*. Chem. Commun., 2008, **0**, 3642-3644.
41. Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, W. Wang, T. Xu, Y. Wu, X. Jiang. *Fabrication of nanosheets of a fluorescent metal–organic framework $[Zn(BDC)(H_2O)]_n$ (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate): Ultrasonic synthesis and sensing of ethylamine*. Inorg. Chem. Commun., 2008, **11**, 1375–1377.
42. R. Li, Y.-P. Yuan, L.-G. Qiu, W. Zhang, J.-F. Zhu. *A rational self-sacrificing template route to Metal–Organic Framework nanotubes and reversible vapor-phase detection of nitroaromatic explosives*. Small, 2012, **8**, 225-230.
43. S. Shamaei, A. R. Abbasi, N. Noori, E. Rafiee, A. Azadbakht. *Ultrasound-assisted coating of silk yarn with nano-porous $Co_3(BTC)_2 \cdot 12H_2O$ with iodine adsorption affinity*. Colloids Surf. A.: Physicochem. Eng. Asp., 2013, **431**, 66-72.
44. A. Mehrani, A. Morsali, Y. Hanifehpour, S.- W. Joo, *Sonochemical temperature controlled synthesis of pellet-, laminate- and rice grain-like morphologies of a Cu(II) porous metal–organic framework nano-structures*, Ultrason. Sonochem., 2014, **21**, 1430-1434.
45. N. A. Khan, Md. M. Haque, S. H. Jhung. *Accelerated synthesis of porous isostructural Lanthanide-Benzenetricarboxylates (Ln-BTC) under ultrasound at room temperature*. Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 4975-4981.
46. M. Barbatti. *The role of tautomers in the UV absorption of urocanic acid*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, **13**, 4686–4692.
47. Y. Xu, J. Xi, W. Wei, Y. Chi, C. Hu. *A 3D homochiral framework with rare $4^9 \cdot 6^6$ structural topology constructed by unique triple-stranded helices*, Inorg. Chem. Commun. 2010, **13**, 852–854.
48. O. K. Farha, J. T. Hupp. *Rational design, synthesis, purification, and activation of Metal–Organic Framework materials*, Accounts Chem. Res. 2010, **43**, 1166-1175.
49. B. J. Burnett, P. M. Barron, C. Hu, W. Choe. *Stepwise Synthesis of Metal–Organic Frameworks: Replacement of Structural Organic Linkers*, J. Am. Chem. Soc. 2011, **133**, 9984–9987.
50. APEX3 program suite V2016.1-0, Bruker AXS Inc., Wisconsin, USA.

51. Bruker (2014). SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
52. G.M. Sheldrick, *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*, Acta Crystallogr. A, 2015, **A71**, 3–8.
53. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program*, J. Appl. Crystallogr., 2009, **42**, 339–341.
54. Llunell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. SHAPE V2.1 2013, Universitat de Barcelona, Barcelona. (Programa desarrollado por el grupo de Prof. Alvarez en la Universitat de Barcelona y se encuentra disponible por los autores en atllunell@qf.ub.es): Barcelona.
55. L. J. Farrugia, *WinGX and ORTEP for Windows: an update*, J. Appl. Cryst., 2012, **45**, 849-854.
56. ACD/Structure Elucidator, version 15.01, Advanced Chemistry Development, Inc., Toronto, ON, Canada, www.acdlabs.com, 2015.
57. Blatov, V.; Shevchenko, A. ToposPro V5.0, programa multipropósito para el análisis cristalográfico, 2014.
58. J. Rodríguez-Carvajal, T. Roisnel, *WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis*, Mater. Sci. Forum, 2001, **378**, 118-123.
59. D. Louër, A. Boultif, *Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm*, Z. Kristallogr., 2007, **26**, 191-196.
60. A. Boultif and D. Louer, *Powder pattern indexing with the dichotomy method*, J. Appl. Cryst., 2004, **37**, 724-731.
61. P.M. Wolf. *A Simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing*, J. Appl. Cryst. 1968, **1**, 108-113.
62. G. S. Smith, R. L. Snyder. *F_N: A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder-Pattern Indexing*, J. Appl. Cryst. 1979, **12**, 60-65.
63. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *The Cambridge Structural Database*, Acta Cryst., 2016, **B72**, 171-179.

64. E. J. Baran, E. G. Ferrer, C. I. Muglia. *Crystal Structure, vibrational spectra, and thermal behavior of the cobalt(II) and zinc(II) complexes of urocanic acid*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997, **623**, 316-323.
65. S. Sen, M. K. Saha, P. Kundu, S. Mitra C. Kruger, J Bruckmann, *Synthesis and structure of a heptacoordinated cadmium(II) complex*, *Inorg. Chim. Acta* 1999, **288**, 118–121.
66. T. Stamatatos, E. Katsoulakou, V. Nastopoulos, C. Raptopoulou, E. Manessi-Zoupa, S. Perlepes, *Cadmium Carboxylate Chemistry: Preparation, Crystal Structure, and Thermal and Spectroscopic Characterization of the One-dimensional Polymer $[Cd(O_2CMe)(O_2CPh)(H_2O)_2]_n$* , *Z. Naturforsch.* 2003, **58b**, 1045–1054.
67. A. Lahti, M. Hotokka, K. Neuvonen, P. Äyräs. *Quantum-Chemical Gas-Phase Calculations on the Protonation Forms of trans- and cis-Urocanic Acid*, *Struct. Chem.*, 1997, **8**, 331-342.
68. J.-C. Halle, C. Pichon, F. Terrier. *Solvent effect on the proton-binding sites in urocanic acid*, *J. Biol. Chem.* 1984, **269**, 4142-4146.
69. Y.-H.Liu, H.-Ch. Wu, H.-M. Lin, W.-H. Hou, K.-L. Lu, *Crystal engineering toward intersecting channels in a interpenetrated diamondoid network based on a net-to-net H-bonding interaction*, *Chem. Commun.*, 2003, 60–61.
70. R.-Q. Zou, R.-Q. Zhong, L. Jiang, Y. Yamada, N. Kuriyama, Q. Xu. *Tuning the Formation of Cadmium(II) Urocanate Frameworks by Control of Reaction Conditions: Crystal Structure, Properties, and Theoretical Investigation*, *Chem. Asian J.* 2006, **1**, 536 – 543.
71. F. Chen, W. Lu, Y. Zhu, B. Wu, X. Zheng. *Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of RE(III)–Cu(II) heteronuclear complexes with α -methylacrylic acid*, *J. Coord. Chem.* 2010, **63**, 3599–3609.
72. R.-Q. Fan, P. Wang, Y.-L. Yang, Y.-J. Zhang, Y.-B. Yin, W. Hasi. *Syntheses, structures, and luminescent properties of copper(II) complexes based on 2,6-bis(imino)pyridyl ligands*, *Polyhedron*, 2010, **29**, 2862–2866.
73. O. Iasco, G. Novitchi, E. Jeanneau, W. Wernsdorfer, D. Luneau. *Benzoxazole-Based Heterometallic Dodecanuclear Complex $[Dy^{III}_4Cu^{II}_8]$ with Single-Molecule-Magnet Behavior*, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 7373–7375.

74. F. He, M.-L. Tong, X.-L. Yu, X.-M. Chen. *Controlled Aggregation of Heterometallic Nanoscale $Cu_{12}Ln_6$ Clusters ($Ln = Gd^{III}$ or Nd^{III}) into 2D Coordination Polymers*, Inorg. Chem. 2005, **44**, 559-565.
75. X. Feng, Y.-H. Wen, Y.-Z. Lan, Y.-L. Feng, C.-Y. Pan, Y.-G. Yao. *Multifunctional zinc(II) urocanate with rare fivefold interpenetrating diamondoid network*, Inorg. Chem. Commun. 2009, **12**, 89-91.
76. R.-Q. Zou, Y. Yamada, Q. Xu. *Strong fluorescent emission of a new fourfold-interpenetrated diamondoid metal-organic framework of zinc(II) urocanate with one-dimensional open channels*, Micropor. Mesopor. Mat. 2006, **91**, 233–237.
77. R.-X. Yao, X. Cui, J. Wang, X.-M. Zhang. *A homochiral magnet based on D_3 symmetric $[(NaO_3)Co_3]$ clusters: from spontaneous resolution to absolute chiral induction*, Chem. Commun., 2015, **51**, 5108-5111.
78. A. L. Spek, *PLATON SQUEEZE: a tool for the calculation of the disordered solvent contribution to the calculated structure factors*, Acta Cryst., 2015, **C71**, 9–18.
79. Y. Han, C. Lin, Q. Meng, F. Dai, A. G. Sykes, M. T. Berry, P. S. May. *(BMI) $_3$ LnCl $_6$ crystals as models for the coordination environment of LnCl $_3$ ($Ln = Sm, Eu, Dy, Er, Yb$) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic-liquid solution*, Inorg. Chem. 2014, **53**, 5494–5501.
80. C. Corey-Hines, David B. Cordes, Scott T. Griffin, Savannah I. Watts, Violina A. Cocaliaya and Robin D. Rogers. *Flexible coordination environments of lanthanide complexes grown from chloride-based ionic liquids*, New J. Chem., 2008, **32**, 872–877.
81. S. Petriček. *Syntheses and Crystal Structures of Anionic Lanthanide Chloride Complexes $[(CH_3)_2NH_2][LnCl_4(HMPA)_2]$ ($Ln = La, Nd$) and $[(CH_3)_2NH_2]_4[LnCl_6]Cl$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$)*, Acta Chim. Slov. 2005, **52**, 398–403.
82. W. Clegg, R. W. Harrington. *Tetrakis(1,10-phenanthroline) hexachloridoeuropate(III) chloride*, Acta Cryst. 2007, **E63**, m1152.
83. M. W. Löble, J. M. Keith, A. B. Altman, S. C. E. Stieber, E. R. Batista, K. S. Boland, S. D. Conradson, D. L. Clark, J. L. Pacheco, S. A. Kozimor, R. L. Martin, S. G. Minasian, A. C. Olson, B. L. Scott, D. K. Shuh, T. Tyliczszak, M. P.

- Wilkerson and R. A. Zehnder. *Covalency in Lanthanides. An X-ray Absorption Spectroscopy and Density Functional Theory Study of LnCl_6^{x-} ($x = 3, 2$)*, J. Am. Chem. Soc., 2015, **137**, 2506-2525.
84. P. Hitchcock, M. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Lanthanum Does Form Stable Molecular Compounds in the +2 Oxidation State*, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, **47**, 1488–1491.
85. Y. Gun'ko, P. Hitchcock, M. Lappert, *Displacement of a cyclopentadienyl ligand by a crown ether from a lanthanocene(II) $[\text{LnCp}''_2]$; crystal structures of the first cationic lanthanoid(II) complexes, $[\text{SmCp}''([\text{18}]\text{-crown-6})][\text{SmCp}''_3] \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ and $[\text{YbCp}''([\text{18}]\text{-crown-6})][\text{Cp}''] \cdot 3\text{C}_6\text{H}_6$ [$\text{Cp}'' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_{2-1,3}$]*, Chem. Commun. 1998, **0**, 1843–1844.
86. M. Fieser, M. MacDonald, B. Krull, J. Bates, J. Ziller, F. Furche, W. Evans. *Structural, Spectroscopic, and Theoretical Comparison of Traditional vs Recently Discovered Ln^{2+} Ions in the $[\text{K}(2.2.2\text{-cryptand})][(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_3\text{Ln}]$ Complexes: The Variable Nature of Dy^{2+} and Nd^{2+}* , J. Am. Chem. Soc. 2015, **137**, 369–382.
87. J. Danielsson, J. Ulicný, A. Laaksonen, *A TD-DFT Study of the Photochemistry of Urocanic Acid in Biologically Relevant Ionic, Rotameric, and Protomeric Forms*, J. Am. Chem. Soc. 2001, **123**, 9817-9821.
88. W. Ryan, D. Levy, *Electronic Spectroscopy and Photoisomerization of trans-Urocanic Acid in a Supersonic Jet*, J. Am. Chem. Soc. 2001, **123**, 961-966.
89. R. Wallis, G. Smith, C. Dunford. *The Effect of Molecular Environment on the Photoisomerization of Urocanic Acid*, Photochem. Photobiol., 2004, **80**, 257-261.
90. J. Ribas. *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH, 2008, Weinheim.
91. A. Sasmal, S. Saha, C. Gómez-García, C. Desplanches, E. Garribba, A. Bauzá, A. Frontera, R. Scott, R. Butcher, S. Mitra, *Reversible switching of the electronic ground state in a pentacoordinated Cu(II) complex*, Chem. Commun., 2013, **49**, 7806-7808.
92. E. Espada-Bellido, M. Galindo-Riaño, M. García-Vargas, R. Narayanaswamy, *Selective Chemosensor for Copper Ions Based on Fluorescence Quenching of a Schiff-Base Fluorophore*, Appl. Spectrosc. 2010, **64**, 727-732.

93. M. Hazra, T. Dolai, A. Pandey, S. Kumar, A. Patra. *Fluorescent copper(II) complexes: The electron transfer mechanism, interaction with bovine serum albumin (BSA) and antibacterial activity*, *J. Saudi Chem. Soc.* 2017, **21**, S240-S247.
94. J. Rocha, L. Carlos, F. Almeida, D. Ananias, *Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 926–940.
95. M. Allendorf, C. Bauer, R. Bhakta, R. Houk, *Luminescent metal–organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330-1352.
96. K. Miyata. *Highly Luminescent Lanthanide Complexes with Specific Coordination Structures*, Japan, Springer Japan (2014).
97. G. Dieke, H. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
98. O. Kahn. *Molecular Magnetism*, 1993, VCH Publishers, Francia.
99. G. Bain, J. Berry, *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants*, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85** (4), 532-536.
100. (a) C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou, L. Pardi, *Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of tetranuclear complexes containing exchange-coupled dilanthanide-dicopper(lanthanide = gadolinium, dysprosium) species*, *Inorg. Chem.* 1990, **29**(26), 1750–1755. (b) C. Benelli, D. Gatteschi, *Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals*, *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2369-2387. (c) M. L. Kahn, C. Mathonière, O. Kahn, *Nature of the Interaction between Ln^{III} and Cu^{II} Ions in the Ladder-Type Compounds {Ln₂[Cu(opba)]₃}·S (Ln= Lanthanide Element; opba = ortho-Phenylenebis(oxamato), S = Solvent Molecules)*, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 3692-3697.
101. C. Landee, M. Turnbull, *Review: A gentle introduction to magnetism: units, fields, theory, and experiment*, *J. Coord. Chem.* 2014, **67** (3), 375–439.
102. N. Chilton, R. Anderson, L. Turner, A. Soncini, K. Murray, *PHI: a powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d- and f-block complexes*, *J. Comput. Chem.* 2013, **34**, 1164–1175

103. X.-H. Zhou, Y.-H. Peng, X.-D. Du, C.-F. Wang, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *New 3d-4f Heterometallic Coordination Polymers Based on Pyrazole-Bridged Cu^{II}Ln^{III} Dinuclear Units and Sulfate Anions: Syntheses, Structures, and Magnetic Properties*, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9** (2), 1028–1035.
104. M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe, P. Porcher, *Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties of Rare Earth Metal(III) Derivatives with the 2-Formyl-4-methyl-6-(N-(2-pyridylethyl)formimidoyl)phenol Ligand*, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 1616-1622.
105. K. Meihaus, M. Fieser, J. Corbey, W. Evans, J. Long, *Record High Single-Ion Magnetic Moments Through 4fⁿ5d¹ Electron Configurations in the Divalent Lanthanide Complexes [(C₅H₄SiMe₃)₃Ln]⁻*, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, **137**, 9855–9860.

VII. ANEXO

VII.1. Coordenadas atómicas fraccionarias ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para Shelx. U_{eq} (\AA^2) se define como 1/3 de la traza del tensor de U_{ij} ortogonalizado.

1.1 {[Cd(HIA)(H₂IA)(H₂O)₂]₂·(NO₃)₂(H₂O)}_n (1D-Cd)

Átomo	x	y	z	U(eq)
Cd01	6719.7(2)	3286.8(2)	8553.8(2)	11.85(6)
Cd02	4525.5(2)	8228.8(2)	11.7(2)	13.75(7)
O003	4897.6(8)	7133.7(12)	1323.5(12)	17.0(4)
O004	6562.8(9)	6373.4(12)	4713.2(11)	18.5(4)
O005	6394.9(9)	5433.8(12)	3783.6(11)	18.3(4)
O006	5765.2(8)	2809.5(12)	7928.9(12)	18.3(4)
O007	4502.4(9)	11727.4(11)	3796.7(12)	19.0(4)
O008	6990.2(9)	2017.4(12)	9160.3(12)	19.6(4)
O009	4800.2(9)	6909.8(12)	104.8(12)	21.5(4)
O00A	4379.4(9)	10439.8(12)	4030.4(12)	20.8(4)
O00B	7702.5(8)	3659.0(12)	9406.3(12)	18.9(4)
O00D	7000.4(10)	2028.0(13)	7998.0(13)	29.1(5)
N00E	6582.8(10)	3759.0(14)	7337.3(13)	15.8(5)
N00F	4292.4(10)	9119.8(14)	699.8(13)	16.0(5)
N00I	4146.9(10)	10314.3(14)	1101.9(13)	16.5(5)
O00J	6103.8(13)	1982.2(14)	3877.5(14)	35.4(6)
O00K	7780.5(10)	-4692.4(14)	9854.7(13)	32.1(5)
O00L	6214.3(12)	1889.0(15)	5099.1(14)	35.1(6)
N00M	6343.3(11)	3682.8(14)	6040.1(14)	18.9(5)
C00N	5772(1)	4289.9(14)	2664.4(14)	8.3(4)
N00O	6132.2(11)	2309.6(15)	4496.6(15)	22.5(5)
O00P	7606.7(13)	-4484.7(17)	8628.5(15)	47.2(7)
O00Q	6064.4(15)	3057.8(15)	4493.4(15)	46.9(8)
C00R	6440.1(11)	5648.3(16)	4465.7(16)	14.4(5)
C00S	5520.1(11)	3243.0(14)	1864.1(15)	11.1(5)
C00T	4421.3(11)	10973.7(16)	3587.1(15)	13.5(5)
C00U	4900.2(11)	6662.3(16)	797.0(16)	14.2(5)
O00V	7320.0(14)	-3601.3(16)	9218.7(18)	52.0(8)
N00W	7208.9(11)	-1030.1(15)	8804.7(18)	26.1(6)
C00X	4325.1(11)	10005.1(16)	2510.9(15)	13.8(5)

N00Y	7566.0(13)	-4241.8(17)	9229.4(17)	33.0(7)
C00Z	7036.2(12)	1651.5(17)	8599.2(17)	18.1(6)
C010	4268.9(11)	9775.4(16)	1731.2(15)	13.1(5)
C011	6457.3(11)	4497.9(16)	6250.6(16)	13.3(5)
C012	6456.3(11)	5130.3(16)	5716.8(15)	14.0(5)
C013	7041.4(11)	280.3(17)	8051.2(17)	18.3(6)
C014	4161.2(13)	9896.5(17)	502.2(17)	18.6(6)
C015	5029.5(12)	5774.6(17)	963.6(16)	16.9(5)
C016	4354.5(12)	9039.4(16)	1466.4(16)	15.7(5)
C017	7125.7(12)	755.7(17)	8671.7(17)	18.1(5)
C018	6373.7(11)	5004.6(16)	4962.2(16)	16.0(5)
C019	6421.5(13)	3267.7(17)	6697.8(17)	20.2(6)
C01A	5253.1(11)	5435.6(16)	1704.1(16)	15.0(5)
C01B	6603.1(11)	4528.8(16)	7061.5(16)	14.5(5)
C01C	7091.0(12)	-599.6(18)	8103.4(19)	21.0(6)
C01D	4371.6(11)	10769.6(16)	2787.2(16)	14.8(5)
N01E	7099.7(13)	-1918.4(18)	7901(2)	37.4(8)
C01F	5399.6(11)	4575.7(16)	1873.6(16)	13.8(5)
N01G	5244.8(13)	3906.8(17)	1378.4(17)	30.2(6)
N01H	5839.0(13)	3491.5(18)	2636.3(18)	32.6(6)
C01I	7027.7(13)	-1165.2(19)	7540(2)	29.1(7)
C01J	7208.7(16)	-1820(2)	8657(3)	35.3(8)
O1	3571.9(9)	7661.9(13)	-617.3(12)	22.1(4)
O2	5504.3(9)	8724.5(13)	756.7(13)	24.0(4)
O3	7124.6(12)	-3386.0(14)	7338.2(16)	32.8(5)

1.2 {[Cu₂Ce(NO₃)Cl₂(HIA)₄(DMF)₂]·(DMF)(H₂O)}_n (3D-Cu^{II}/Ce^{III})

Átomo	x	y	z	U(eq)
Ce01	6441.6(4)	10000	1667	28.05(15)
Cu02	10420.7(6)	13326.8(6)	4940.9(3)	18.60(17)
Cl03	8766.1(18)	13609(2)	4865.7(10)	52.3(6)
O004	8957(4)	13106(5)	2505.4(18)	29.8(11)
O005	7489(4)	7715(4)	2369.8(17)	23.5(9)
O006	7408(4)	9220(4)	2165(2)	29.8(11)
O007	7453(5)	11543(4)	2291(2)	39.6(15)
N008	4713(4)	11227(5)	4610(2)	20.3(11)
N009	9710(5)	11914(5)	4508(2)	24.4(11)
N00B	9152(6)	10211(5)	4243(2)	31.5(13)
C00C	8002(7)	12335(6)	2625(2)	25.9(13)
O00D	5316(6)	8955(6)	2537(3)	60.1(19)
C00E	7620(5)	8639(6)	2500(2)	20.9(12)
C00F	5938(6)	11636(5)	3886(3)	24.0(14)
C00G	7507(6)	12396(6)	3197(2)	26.3(14)
C00H	8870(6)	10663(6)	3793(3)	25.7(13)
C00I	4855(6)	11018(5)	4036(2)	24.3(13)
C00J	5710(6)	11966(6)	4794(3)	30.1(16)
C00K	8119(6)	9106(6)	3088(2)	22.1(12)
C00L	6489(6)	11677(6)	3337(3)	27.1(14)
C00M	9231(7)	11722(6)	3964(3)	31.3(16)
C00N	8358(6)	10108(6)	3255(3)	26.4(14)
O00O	10000	15025(8)	3333	73(3)
C00P	9653(6)	10993(6)	4655(3)	32.1(17)
O00Q	5285(11)	10928(12)	1973(5)	125(4)
N00R	4085(18)	8233(14)	3267(9)	147(3)
C00T	4430(20)	8533(16)	2750(11)	147(3)
N00V	4436(14)	10230(14)	1829(7)	61(5)
C2	4843(19)	8277(16)	3706(9)	147(3)
C4	2995(18)	7838(16)	3448(10)	147(3)
N1	6461(5)	12233(5)	4374(2)	30.0(13)
N7	9819(16)	7249(14)	4482(8)	147(3)
C6	10712(18)	7447(15)	4154(9)	147(3)
C9	9303(19)	6521(15)	4982(9)	147(3)
O0AA	9438(16)	8313(12)	4126(6)	59(3)
O1AA	8806(15)	8157(13)	4339(6)	59(3)
C0AA	9130(20)	7675(17)	4471(11)	147(3)

O4	3650(20)	10360(20)	1974(10)	125(4)
----	----------	-----------	----------	--------

1.3 {[Cu₂Eu(NO₃)Cl₂(HIA)₄(DMF)₂]·(DMF)(H₂O)}_n (3D-Cu^{II}/Eu^{III})

Átomo	x	y	z	U(eq)
Eu01	10000	6492.9(4)	3333	29.42(16)
Cu02	9589.1(8)	2916.2(8)	6709.9(3)	19.4(2)
Cl03	11260(2)	4849(2)	6778.7(12)	56.6(7)
O004	12507(4)	245(4)	9290.0(19)	24.4(11)
O005	6886(5)	5842(5)	4150(2)	30.2(13)
O006	12559(5)	1818(4)	9511(2)	28.1(12)
O007	8482(5)	5930(5)	3931(2)	37.8(16)
N008	8787(5)	3498(5)	6260(2)	21.0(13)
N009	10296(6)	2213(6)	7150(2)	23.3(13)
N00A	7800(6)	4270(6)	6020(3)	29.8(14)
C00B	7671(7)	5673(7)	4266(3)	26.7(15)
N00C	10873(6)	1077(6)	7422(2)	31.5(15)
C00D	12367(6)	1036(5)	9166(3)	19.4(12)
O00E	11023(7)	6429(7)	4178(3)	56(2)
C00F	11132(7)	1817(6)	7871(3)	23.1(14)
C00G	8395(6)	4328(6)	5525(3)	23.6(16)
C00H	11884(6)	1017(6)	8579(3)	24.6(15)
C00I	7626(7)	5121(6)	4837(3)	27.0(17)
C00J	8062(7)	3781(7)	6443(3)	29.8(17)
C00K	9000(6)	3854(7)	5681(3)	24.2(15)
C00L	10767(7)	2510(7)	7695(3)	30.2(18)
C00M	11633(6)	1775(6)	8416(3)	25.5(15)
C00N	8357(7)	4822(6)	4974(3)	27.7(16)
C00O	10374(8)	1357(8)	7003(3)	34(2)
O00P	5012(9)	5012(9)	5000	78(4)
N00Q	11753(11)	5925(13)	4902(7)	104(3)
O00R	11180(15)	-670(11)	7321(7)	48(4)
O00S	10794(14)	5261(12)	3059(6)	117(5)
N00T	10178(19)	-2521(16)	7228(12)	155(6)
C00U	11457(13)	5963(17)	4387(8)	104(3)
N00V	10285(16)	4538(17)	3185(7)	46(4)
C00W	11644(13)	6602(15)	5369(7)	104(3)
C4	9260(20)	-3328(18)	7521(12)	155(6)
C8	10890(20)	-1440(20)	7225(14)	155(6)

C9	10680(20)	-2770(20)	6719(12)	155(6)
O5	10580(20)	-1130(20)	7555(7)	70(6)
O3	10340(30)	3680(20)	3108(11)	117(5)
C1	12177(13)	5251(15)	5095(8)	104(3)

1.4 $\{[\text{Cu}_2\text{Gd}(\text{NO}_3)\text{Cl}_2(\text{HIA})_4(\text{DMF})_2] \cdot (\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (3D-Cu^{II}/Gd^{III})

Átomo	x	y	z	U(eq)
Gd01	6494.6(4)	0	1667	30.25(17)
Cu02	3327.1(7)	411.2(9)	5043.0(3)	21.2(2)
Cl03	3590(3)	-1261(2)	5112.2(13)	58.6(8)
O004	8941(5)	3103(6)	2480(2)	33.0(14)
O005	-738(5)	-2557(5)	7847(2)	29.1(13)
O006	-2261(5)	-2506(5)	7625(2)	26.3(12)
O007	7449(6)	1512(5)	2261(3)	39.9(17)
N008	4710(6)	1212(6)	4591(2)	23.2(13)
N009	1913(6)	-310(6)	5482(3)	24.9(14)
N00A	6466(6)	2196(6)	4350(3)	31.8(15)
C00B	7989(9)	2317(7)	2596(3)	29.5(16)
N00C	201(6)	-873(7)	5757(3)	32.5(16)
O00D	5409(7)	-1027(8)	2507(4)	56(2)
C00E	-1323(7)	-2362(7)	7500(3)	21.7(13)
C00F	5926(7)	1594(7)	3856(3)	26.5(17)
C00G	-855(7)	-1876(7)	6915(3)	25.8(15)
C00H	689(7)	-1135(7)	6207(3)	26.5(16)
C00I	156(7)	-1627(7)	6750(3)	27.8(16)
C00J	4837(7)	987(7)	4014(3)	27.8(17)
C00K	6456(8)	1640(7)	3308(3)	29.4(18)
C00L	7485(8)	2361(8)	3166(3)	32.0(19)
C00M	1746(8)	-778(8)	6026(4)	32.7(19)
C00N	5721(7)	1939(8)	4772(3)	30.1(18)
O00O	10000	4980(10)	3333	85(5)
N00P	4177(19)	-1756(15)	3230(9)	126(3)
C00Q	986(8)	-375(9)	5337(4)	36(2)
C00S	4560(20)	-1438(18)	2739(11)	126(3)
N00T	4560(20)	296(18)	1819(7)	46(5)
N00U	-2701(18)	-170(15)	5570(9)	126(3)
C00V	4950(20)	-1658(18)	3685(10)	126(3)
C00W	3078(19)	-2180(18)	3421(11)	126(3)

C3	-2570(20)	765(17)	5870(10)	126(3)
C10	-3410(20)	-640(17)	5062(10)	126(3)
O1	-1838(12)	-1154(16)	5669(8)	49(4)
O2	-1706(18)	-529(18)	5905(7)	76(8)
C4	-2320(20)	-910(19)	5556(12)	126(3)
O4	5276(13)	797(15)	1942(7)	120(5)
O0AA	3640(20)	280(30)	1910(12)	120(5)

1.5 $\{[\text{Cd}_2\text{Ce}(\text{HIA})_6] \cdot m(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})\}_n$ (3D-Cd^{II}/Ce^{IV})

Átomo	x	y	z	U(eq)
Ce01	6667	3333	3333	18.3(6)
Cd02	3333	6667	5322.5(5)	21.6(6)
O003	5782(7)	4247(7)	3590(3)	34(2)
O004	6930(12)	4428(11)	4072(5)	20(3)
C005	4420(30)	5980(20)	4599(13)	25(7)
N006	5764(13)	6443(14)	4936(7)	27(4)
N007	4491(13)	6551(12)	4980(7)	22(4)
C008	5316(14)	6818(14)	5161(7)	21(4)
C009	5445(18)	5352(17)	4253(9)	29(5)
C00A	6168(16)	5264(14)	4277(8)	21(4)
C00B	5217(16)	5914(17)	4574(8)	26(5)
C00C	6301(15)	4641(15)	3951(7)	21(4)
N3	3568(19)	4255(18)	4937(10)	46(6)
N4	3450(17)	5510(20)	4987(10)	47(6)
C8	4060(30)	5620(30)	4600(15)	37(8)
C10	4090(30)	4790(20)	4587(12)	54(8)
O2	7461(17)	4428(14)	4075(8)	45(5)
C3	4660(20)	4540(20)	4257(13)	51(7)
C5	3190(20)	4680(20)	5165(12)	47(7)
C6	5360(20)	3708(19)	3950(12)	40(6)
C4	4720(20)	3830(20)	4277(12)	45(7)

1.6 Ni₂[CeCl₆] (Ni-Ce^{II})

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Ni	2500	7500	7500	35.4(10)
Ce	0	10000	5000	33.0(8)
Cl	0	7863(6)	5000	85.9(18)

1.7 Ni₂[EuCl₆] (Ni-Eu^{II})

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Ni	2500	7500	7500	30.6(13)
Eu	0	10000	5000	37.9(11)
Cl	0	7893(8)	5000	80(2)

1.8 Ni₂[GdCl₆] (Ni-Gd^{II})

Átomo	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
Ni	2500	7500	7500	29.6(9)
Gd	0	10000	5000	36.7(8)
Cl	0	7894(6)	5000	80.1(17)

VII.2. Congresos Nacionales

2nd International Conference on Materials Science, Valdivia, Chile. (22-25 Octubre 2013). “*Structural characterization of a new Ni-Ce metal-organic material*”. B. Baldo, V. Paredes-García, A. Vega, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi.(Poster)

9th Workshop of Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta de Tralca, Chile. (13-16 October 2014). “*Structural Characterization of a New 3d-4f Metal-Organic Material*”. B. Baldo, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García. (Poster)

XV Encuentro de Química Inorgánica, Parral, Chile. (10-12 Diciembre 2014) “*Síntesis y caracterización estructural de un precursor para nuevos materiales funcionales basado en Mn(2+) y Ácido imidazol-4-acrílico*”. E. Flores, B. Baldo, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García. (Poster)

VI Taller interno CEDENNA, Los Andes, Chile. (11 y 12 Agosto 2016) “*Mecano- y sonosíntesis como herramienta sintética para obtener materiales heterometálicos multifuncionales*” B.Baldo, V. Paredes-García. (Poster)

10th Workshop on Computational Chemistry and Molecular Spectroscopy, Punta de Tralca, Chile. (17-20 Octubre 2016) “*Structural characterization of two precursors based on M^{II} and 4-imidazoleacrylic acid obtained by mechano-synthesis*” B.Baldo, N.Audebrand, V.Paredes. (Poster)

XVI Encuentro de Química Inorgánica, La Serena, Chile. (15-18 Noviembre 2016) “*Síntesis de dos nuevos compuestos heterometálicos 3d-4f con imidazol funcionalizado como ligante*” B.Baldo, V.Paredes, D.Venegas-Yazigi, E.Spodine. (Poster)

4th International Conference on Materials Science, ICMS 2017, Valdivia, Chile.(16-19 Octubre 2017). “*New coordination polymer based on Cd^{2+} cations and imidazole-4-acrylic acid*”, B. Baldo, N. Audebrand, G. Calvez and V. Paredes-García. (Poster)

VII.3. Congresos Internacionales

40 International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, España.(9-13 Septiembre 2012). “*Structural characterization of new 1D coordination polymer: $Na[Ni(acac)_3]_n$* ”. B. Baldo, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García. (Poster)

23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Montréal, Québec, Canadá. (5-12 August 2014). “*General synthetic route and structural characterization of new 3d-4f Metal-Organic Materials*” A. Vega, B. Baldo, V. Paredes-García, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi. (Poster)

42nd International Conference on Coordination Chemistry, Brest, Francia. (3-8 Julio 2016) “*Functional Materials: synthesis and structural characterization of new precursors based on M^{II} and 4-imidazoleacrylic acid*” B.Baldo, N.Audebrand, V.Paredes. (Poster)

13th International Conference on Materials Chemistry (MC13), Liverpool, Inglaterra. (9-13 Julio 2017). “*Three new coordination polymers based on imidazole-4-acrylic acid ligand obtained by sonochemical synthesis*” B.Baldo, N. Audebrand, V.Paredes. (Poster)

VI European conference on Molecular Magnetism, 2017, Bucharest, Romania. (27-31 Agosto 2017). “*Structural and magnetic characterization of heterometallic coordination polymers based on Cu^{II}/Ln^{III} and 4-imidazoleacrylic acid ligand*” B. Baldo, N. Audebrand, D. Venegas-Yazigi and V.Paredes-García. (Poster)

VII.4. Especificaciones de equipos

a. Equipo de molienda

Equipo marca Glen Creston modelo McCrone Micronising Mill, ubicado en Université de Rennes 1, Rennes, Francia.

b. Difracción de Rayos-X para monocristal

Equipo de Difracción de rayos-X marca Bruker-AXS modelo D8 VENTURE, ubicado en Université de Rennes 1, Rennes, Francia.

Equipo de Difracción de rayos-X marca Bruker-AXS modelo Smart Apex II, ubicado en Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile.

c. Difracción de Rayos-X para muestras en polvo

Equipo de Difracción de rayos-X marca Bruker-AXS modelo D8 Advance, ubicado en Université de Rennes 1, Rennes, Francia.

d. UV-Vis

Equipo UV/Vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 650 para muestras en sólido, ubicado en Université de Rennes 1, Rennes, Francia.

Equipo UV/Vis/NIR marca Perkin Elmer modelo Lambda 1050 con esfera integradora para muestras en sólido, ubicado en Universidad Santiago de Chile, Santiago, Chile.

e. Espectrómetro fluorescencia

Equipo de fluorescencia marca Fluorolog Horiba Jobinyvon modelo iHR550 para muestras en sólido, ubicado en Institute National des Sciences Appliquées, Rennes, Francia.

f. Equipo de magnetismo

Equipo marca Quantum Design Dynacool equipado con magnetómetro de muestra vibrante (VSM), ubicado en Universidad Andrés Bello, Santiago, Chile.