

**UNIVERSIDAD DE CHILE**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS**



**NUEVOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN  
HETEROMETÁLICOS  $3d-4f$  BASADOS EN EL  
LIGANTE ÁCIDO 1H-IMIDAZOL-4,5-  
DICARBOXÍLICO**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al  
grado de Doctor en Química por:

***CARLOS ALEJANDRO CRUZ HERRERA***

**Directores de Tesis:**

**Dra. Evgenia Spodine Spiridonova**

**Dra. Verónica Paredes García**

**Santiago-CHILE**

**2017**

# UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACÉUTICAS

INFORME DE APROBACIÓN

TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Dirección de la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis de Doctorado y Memoria de Título presentada por el candidato:

**CARLOS ALEJANDRO CRUZ HERRERA**

Ha sido aprobada por la Comisión de Evaluadora de Tesis como requisito para optar al grado de Doctorado en Química, en el examen público rendido el día:

Directores de Tesis:

Dra. Evgenia Spodine Spiridonova

Dra. Verónica Paredes García

Comisión Evaluadora de Tesis:

Dr. Guillermo González (presidente)

Dra. Ana María Atria

Dr. Hugo Klahn

Dr. Carlos Kremer

Allí está lo sorprendente... A mí me abrió los ojos, aunque ustedes no crean en él...

**Juan 9:30**

## **Agradecimientos**

El primero a quien agradecer eres tu Dios, por darme la oportunidad de alcanzar esta meta que hace tanto tiempo me propuse. Verdaderamente he aprendido a depender de tí, a confiar en tu palabra y a reconocerte en todos mis caminos. Sencillamente no sabría que hacer sin ti. Gracias infinitas por tu tremendo amor y por poner en mi la pasión, dedicación y perseverancia para terminar esta tarea. Solo quiero que conozcan tu nombre, perdona todas las veces que te falle. Te conocí como quería conocerte: Sabaot.

Gracias a mi esposa Barbara, por estar en las buenas, en las malas... y en las muy malas. Siempre con tu con tu sonrisa, siempre con tu ánimo y consuelo, siempre con tu mirada que me decía que todo iba a estar bien. Gracias por tu apoyo incondicional sin pedir nada a cambio: la mitad de este logro es tuyo, y quiero que sepas que mi mayor triunfo en estos cuatro años no es titularme si no haberme casado contigo. Eres una mujer maravillosa. Gracias a mis niños... son extraordinarios. Jazmín, te escribí una dedicatoria en mi otra tesis cuando eras un bebe, y aunque ahora eres una niña hermosa, nada ha cambiado desde ese entonces: sigues siendo el motor que me impulsa a ser mejor todos los días. Gracias por ser la niña graciosa que eres. Nataniel, eres un bebe precioso y solo espero seguir conociéndote mas cada día. Si lees algunas vez esto, gracias por alegrar mis días en los momentos difíciles.

Gracias a mi madre Jacqueline, espero todos los retos hayan valido la pena: nunca llegue a ser del montón. Me acompañaste desde la sala cuna hasta este minuto. Parte de esto es tuyo, porque me ayudaste a comenzarlo. Ahora lo estoy terminando y por eso, gracias por todo lo que me enseñaste. Gracias hermanos, Samuel y Beatriz, por ser los mejores amigos que podría tener, son personas muy especiales de mi vida. Beatriz, espero servirte de ejemplo para que sepas que no se necesita nada más que esfuerzo y perseverancia para lograr tus metas. Hermano querido, crecimos juntos, jugando a los soldados y videojuegos. Soy feliz de poder compartir mi familia y mis logros contigo. Gracias por ser de los que siempre han estado, y gracias porque sé que eres de los que siempre van a estar.

Gracias a todos esos mentores espirituales y referentes que conocí estos cuatro años, Pastor Marcelo, Oscar, Evelyn, Patricio, Mitchel, sirvieron de modelo y guía. A los amigos que la iglesia me entrego, Teresa, Alejandro, Mauricio. A mi querido amigo Rodolfo, por ser el mejor consejero. A mis amigos Joan y Sergio, por esa amistad de 24 años que espero sea hasta la muerte. A mis queridos amigos, compañeros de laboratorio, gracias por compartir tanto conmigo. Hicieron del laboratorio un lugar que aprendí amar, son grandes personas y les deseo lo mejor. Gracias por aguantar mi risa fuerte, mis estornudos y mi música extraña. Los quiero un montón. A mi amiga Bianca, gracias por esas interminables risas y sesiones de manejo de la ira. A mi fiel amiga Carla (Carlota), gracias por tanta ayuda sin esperar nada a cambio y por escuchar mis quejas interminables. Erwin, Francisco, Karina, gracias por tantos buenos momentos dentro y fuera del laboratorio. A los que se fueron, Felipe, Claudio, gracias por que se que alguna vez necesite de su ayuda.

Gracias Profesora Verónica por cuatro años de aprendizaje. Gracias por la paciencia en cada proceso y por sobre todas las cosas, muchas gracias por la confianza depositada en mi y por impulsarme a querer mas y exigirme más. Espero poder tutearla para cuando lea esto. Profesora Evgenia, gracias por la palabra sabia en el momento adecuado y por no perder la atención en cada proceso al que me enfrentaba.

A las personas que la química me regaló, Kerry, Pablo, gracias por tenderme la mano cada vez que lo necesite, por la palabra de aliento y por los buenos momentos. Gracias a Pato H., Pato C., Walter, profesor Diego, profesor Andrés, por tenderme la mano y compartir conocimientos sin pedir nada a cambio. Gracias al profesor Albert y Nathalie por ayudar en este camino.

Termino agradeciendo a los que no están. Tata, Lily, quisiera que estuvieran aquí, que conocieran a su segundo bisnieto y disfrutaran de este triunfo junto a mí. Querido viejo, cuanto querría que estuvieras hoy para verme terminar esta carrera. Un domingo me llamaste, y me dijiste que estabas trabajando mientras tu jefe almorzaba con su familia. Me hiciste prometerte que iba a estudiar y que cuando me pagaran por hacer lo que me gustaba, tenía que llamarte para

contártelo. Nunca te llame, pero ahora te quiero decir viejo querido que amo lo que hago y lo que logre. Siempre me dijiste lo difícil que era ser un hombre, pero nunca te tome en serio. Ahora solo quiero que sepas que cada vez que el cansancio me vence me acuerdo de ti, que cada vez que veo un camión y que escucho las olas me acuerdo de ti. Quiero que sepas que siempre fuiste mi héroe. Gracias por todo lo que me enseñaste.

*Para ti... viejo querido  
Gladiator, 1965-2015*

## AGRADECIMIENTOS

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



**Fondequip**  
Fondo de Equipamiento  
Científico y Tecnológico

**CONICYT-FONDEQUIP/PPMS/EQM130086**

**Proyecto ECOS/CONICYT C15E02.**

**Proyecto - LIAM3-CNRS N°1027**



## AGRADECIMIENTOS

**Universidad de Chile**



Laboratorio de  
Fisicoquímica Inorgánica

**Universidad Andrés Bello**



Laboratorio de Compuestos  
Polimetálicos

Laboratorio de Magnetismo  
Molecular

Laboratorio de  
Fotoluminiscencia

**Universidad de Santiago**



Laboratorio de Materiales  
Moleculares y Magnetismo  
Molecular

## AGRADECIMIENTOS

**Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología**



## FINANCIAMIENTO



**Proyecto FONDECYT 1130643**

**Proyecto FONDECYT 1170887**

## Publicaciones

"Novel 3d/4f Metal Organic Networks Containing Co<sup>II</sup> Chiral Chains", **Carlos Cruz**, Evgenia Spodine, Andrés Vega, Diego Venegas-Yazigi, Verónica Paredes-García, *Crystal Growth & Design* (2016), 16, 2173–2182.

"Cu(II)–Gd(III) 2D-coordination polymer based on two different organic linkers", **Carlos Cruz**, Evgenia Spodine, Diego Venegas-Yazigi, Verónica Paredes-García, *Polyhedron* (2017), 136, 117-124.

## Presentación a Congresos Nacionales

"Compuestos de Coordinación Heterometálicos *3d-4f* Conteniendo el Ácido 4,5-imidazoldicarboxílico como ligante", **C. Cruz**, C. González, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García, *XV Encuentro de Química Inorgánica*, Parral, Chile, 10-12 de Diciembre 2014.

"Caracterización estructural y magnética de dos nuevos compuestos binucleares de Cu<sup>II</sup>", **Carlos Cruz**, Verónica Paredes-García, Diego Venegas-Yazigi, Evgenia Spodine y Albert Escuer, *32° Congreso Latinoamericano de Química*, Concepción, Chile, 19-22 de Enero, 2016.

"Nuevo polímero de coordinación 3D basado en Co<sup>II</sup>-Ce<sup>III</sup> y ácido-4,5-imidazoldicarboxílico", **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine y V. Paredes-García, *"XVI Encuentro de Química Inorgánica"*, La Serena, Chile, 14-18 de Noviembre, 2016.

"Síntesis y caracterización de un nuevo polímero de coordinación 1D basado en Cu<sup>II</sup>", A. Seguin, **C. Cruz**, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, *"XVI Encuentro de Química Inorgánica"*, La Serena, Chile, 14-18 de Noviembre, 2016.

"Nuevo polímero de coordinación basado Cu<sup>II</sup> y la base de Schiff N-(1H-4-metilen)-L-valina", C. González, **C. Cruz**, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, *"XVI Encuentro de Química Inorgánica"*, La Serena, Chile, 14-18 de Noviembre, 2016.

"Dos nuevas familias de Polímeros de Coordinación Heterometálicos *3d-4f* basados en el ligante bifuncional Ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico", **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García, *"XXXIII*

Jornadas Chilenas de Química", Región de los Lagos , Puerto Varas, Chile, 9-12 de Enero 2018. Trabajo aceptado.

"Estudio estructural y magnético de un nuevo compuesto dinuclear de Cu(II) usando una base de Schiff quirral basada en D-fenilalanina", C. González, **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, "XXXIII Jornadas Chilenas de Química", Región de los Lagos , Puerto Varas Chile, 9-12 de Enero 2018. Trabajo aceptado.

"Nuevos compuestos de coordinación 3d con Bases de Schiff basadas en imidazol y el aminoácido  $\beta$ -Alanina", F. Rubio, **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, "XXXIII Jornadas Chilenas de Química", Región de los Lagos , Puerto Varas Chile, 9-12 de Enero 2018. Trabajo aceptado.

"Síntesis y Caracterización de un Nuevo Dímero de Cobre (II) y el ligante ácido 3,5-di-tert-butilsalicílico", A.K.Seguin, **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, "XXXIII Jornadas Chilenas de Química", Región de los Lagos , Puerto Varas Chile, 9-12 de Enero 2018. Trabajo aceptado.

## Presentación a congresos Internacionales

"Electronic structure calculations of novel cubane system formed by iron(III) and 4,5-imidazoledicarboxylic acid", V. Paredes-García, A. Vega, **C. Cruz**, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, *The 14th International Conference on Molecule-Based Magnets*, San Petersburgo, Rusia, 5-9 de Julio 2014.

"A novel 3d-4f Co<sup>II</sup>-Gd<sup>III</sup> system with 4,5-imidazoledicarboxylate and oxalate", Andrés Vega, **Carlos Cruz**, Verónica Paredes-García, Evgenia Spodine y Diego Venegas-Yazigi, *XXII International Union of Crystallography Congress*, Montreal, Canadá, 5-12 de Agosto de 2014.

"New 3D-heterometallic coordination polymers containing Co<sup>II</sup> and Gd<sup>III</sup>", **Carlos Cruz**, Andrés Vega, Diego Venegas-Yazigi, Evgenia Spodine y Verónica Paredes-García, *Third International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials*, Namur, Bélgica, 13-17 de Julio, 2015.

"Polymetallic Compounds Containing the Formate Anion as Bridging Ligand", **C. Cruz**, B. Baldo, N. Escárte, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine, V. Paredes-García, *12th International Conference on Materials Chemistry*, York, Reino Unido, 20 - 23 de Julio, 2015.

"3D heterometallic coordination polymer based on Cu<sup>II</sup> and Gd<sup>III</sup>", **C. Cruz**, A. Vega, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine y V. Paredes-García, *International Conference on Coordination Chemistry*, Brest, Francia, 3-8 de Julio, 2016.

"3d and 4f Polyfunctional Metal-Organic Materials", **presentación oral** en *Symposium LIA-MIF Rennes – Chile 2016*, Universidad de Rennes 1, Rennes, Francia, Julio 2016.

"Cu<sup>II</sup>-Gd<sup>III</sup> Heterometallic Coordination Polymer, Structural and Magnetic Characterization", **C. Cruz**, D. Venegas-Yazigi, E. Spodine y V. Paredes-García, *The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets*, Sendai, Japón, 4-8 Septiembre, 2016.

"Synthesis and characterization of a new Polymer based on Copper<sup>II</sup>", A. K. Seguin, **C. Cruz**, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi y V. Paredes-García, *"10th Workshop on computational chemistry and Molecular Spectroscopy"*, Punta de Tralca, Chile, 17-20 de Octubre, 2016.

"Fe<sub>8</sub> coordination cluster presenting a Fe<sup>III</sup>(HS)/Fe<sup>III</sup>(LS) spin topology", **Carlos Cruz**, Evgenia Spodine, Andrés Vega, D. Venegas-Yazigi, y V. Paredes-García, *13th International Conference on Materials Chemistry*, Liverpool, Reino Unido, 10 - 13 de Julio, 2017.

"A new mixed valence Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>-Gd<sup>III</sup> heterometallic coordination polymer with novel honeycomb 2D lamellar structure", **Cruz Carlos**, Flores Erwin, Venegas-Yazigi Diego, Spodine Evgenia Audebrand Nathalie y Paredes-García Verónica, *13th International Conference on Materials Chemistry*, Liverpool, Reino Unido, 10 - 13 de Julio, 2017.

"New Heterometallic Coordination Polymer Presenting a 3D Structure and Weak Ferromagnetic Behaviour", **C. Cruz**, E. Spodine, D. Venegas-Yazigi, V. Paredes-García, *"VI European conference on Molecular Magnetism"*, Agosto 27-31, 2017, Bucharest, Rumania.



## **Estadías en el Extranjero**

**Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Barcelona, Barcelona, España, Mayo – Julio 2016.**

La pasantía en el Laboratorio de Magnetismo Molecular de la Universidad a cargo del profesor Albert Escuer contempló la síntesis y caracterización de propiedades magnéticas de compuestos de coordinación polinucleares heterometálicos *3d-4f*.

**Institut des Chimiques de Rennes, Universidad de Rennes 1, Rennes, Francia, durante los periodos 22 de Junio – 22 de Julio de 2016 y 15 de Junio – 15 de Julio de 2017**

La pasantía en el Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Universidad de Rennes, a cargo de la profesora Nathalie Audebrand tuvo como objetivo la caracterización estructural por difracción de rayos-X de monocristal de polímeros de coordinación heterometálicos *3d-4f* sintetizados en Chile. Esta estadía fue financiada gracias al proyecto ECOS/CONICYT International Collaborative Project C15E02.

---

## ÍNDICE

---

Página

Portada	
Agradecimientos	i
Financiamiento	ii
Publicaciones	v
Presentaciones en Congresos Nacionales	vi
Presentaciones en Congresos Internacionales	viii
Estadías en el Extranjero	x
Índice	xi
Resumen	xxiii
Abstract	xxv

### I. INTRODUCCIÓN

1.1	Compuestos Heterometálicos <i>3d-4f</i>	2
1.2	Diferencias entre los cationes <i>3d</i> y <i>4f</i>	2
1.3	Compuestos Moleculares (0D) <i>3d-4f</i>	3
1.2	Compuestos Extendidos (1D, 2D o 3D) <i>3d-4f</i>	8

### II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

2.1	Hipótesis	17
2.2	Objetivos generales	17
2.2.1	Objetivos específicos	17

### III. METODOLOGÍA DE TRABAJO

3.1	Aspectos generales	19
3.1.1	El ligante 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico	19
3.1.2	Metodología de síntesis	20
3.2	Síntesis de compuestos de coordinación basados en cationes <i>3d</i>	22

3.2.1	Observaciones de la síntesis de precursores	23
3.3	Síntesis de compuestos heterometálicos <i>3d-4f</i>	24
3.3.1	Síntesis en un paso	24
3.3.2	Síntesis en dos pasos	25
3.3	Técnicas de Caracterización	27
3.3.1	Difracción de rayos-X de monocristal	27
3.3.2	Determinación de poliedros de coordinación en los iones <i>4f</i>	27
3.3.3	Caracterización por espectroscopia de UV-Vis-NIR de absorción y emisión en estado sólido	28
3.3.4	Caracterización de las propiedades magnéticas	28
3.5.5	Ajuste de las curvas de magnetización en función de la temperatura.	29

#### IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1	Caracterización estructural	31
4.1.1	Caracterización estructural de compuestos basados en iones <i>3d</i>	31
4.1.2	Caracterización estructural de de los polímeros de coordinación heterometálicos, PCH <i>3d-4f</i>	33
4.1.2.3	Caracterización estructural de los PCH en Co <sup>II</sup>	33
4.1.2.3	Caracterización estructural de los PCH basados en Cu <sup>II</sup>	47
4.1.3	Discusión estructural de los compuestos heterometálicos	63
4.1.4	Relación estructural y condiciones de síntesis	63
4.1.5	Coordinación del ligante H <sub>3</sub> IDC en los compuestos precursores basados en metales <i>3d</i> y en la coordinación en los PCH <i>3d-4f</i>	65
4.1.6	Geometrías de coordinación de los <i>3d</i> y <i>4f</i> PCH <i>3d-4f</i>	68
4.1.7	Uso de ligantes auxiliares	73
4.1.8	Discusión general de las estructuras de los compuestos heterometálicos	73
4.2	Caracterización espectroscópica	81
4.2.1	Espectros UV-Vis de absorción	81
4.2.2	Espectros UV-Vis de emisión en sólido	87
4.3	Caracterización Magnética	92

4.3.1	Caracterización de propiedades magnéticas de Co-PCH	92
4.3.2	Discusión de propiedades magnéticas de Co-PCH	102
4.5.3	Caracterización de propiedades magnéticas de Cu-PCH	108
4.5.4	Discusión de las propiedades magnéticas de los Cu-PCH	114
4.4	Comentarios finales y proyecciones futuras	124

## V. CONCLUSIONES

5.1	Conclusiones	128
-----	--------------	-----

## VI. RESULTADOS ANEXOS

6.1	Resultados Anexos	131
6.1.1	Síntesis del compuesto homometálico [Fe <sub>8</sub> (HIDC) <sub>12</sub> ]·nH <sub>2</sub> O·nDMF (Fe8)	131
6.1.1	Caracterización estructural de compuesto homometálico Fe8	131
6.1.2	Caracterización magnética del compuesto homometálico Fe8	136
6.1.3	Caracterización electroquímica del compuesto homometálico Fe8	139
6.1.4	Discusión general del compuesto homometálico Fe8	140

## VII. REFERENCIAS

7.1	Referencias	143
-----	-------------	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS

N°		Página
Figura 1	Esquema de síntesis en dos pasos para la preparación de compuestos dinucleares <i>3d-4f</i> usando ligantes compartimentales.	4
Figura 2	Estructura simplificada de los compuestos (a) $[\text{Cu}(\text{HAPen})\text{Cu}(\text{HAPen})\text{ClO}_4\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (HAPen= N,N'-etilenbis(o-hidroxiaacetofenoniminato)) y (b) $[\text{Cu}(\text{SALen})\text{Cu}(\text{SALen})\text{ClO}_4\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ (SALen= N,N'-etilenbis(saliclaldiminato)) publicados por Bencini y col.	5
Figura 3	(a) Esquema de la síntesis del catalizador basado en $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Sm}^{\text{III}}$ -base de Schiff, (b) esquema de la reacción de nitro-Manich involucrando el catalizador antes mencionado.	6
Figura 4	Estructura de $[\text{Cu}_4\text{Gd}_8(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2(\text{t-Butac})_{16}(\text{pdm})_4]$ , en verde el ligante <i>tert</i> -butilacetato y en amarillo piridin-2,6-dimetanol.	7
Figura 5	Estructura de (a) $[\text{LCu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{NO}_3)_3]$ , (b) de los ligantes auxiliares utilizados y (c) estructura extendida de los compuestos obtenidos.	9
Figura 6	(a) Estructura de los dímeros $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , (b) estructura de la red $[\text{Ln}_2\text{Mn}(\text{HBIDC})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ vista desde el eje b, y (c) estructura de la unidad $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBIDC})_2]^{-2}$ .	10
Figura 7	(a) Estructura de $[\text{Co}(3,5\text{-PIDC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ , (b) modo en que se ensambla el complejo precursor con los centros de $\text{Gd}^{\text{III}}$ .	12
Figura 8	(a) Vista desde el eje c de la estructura 1D del compuesto precursor $[\text{Co}(\text{PzDC})_2]$ y (b) vista desde el eje a del compuesto heterometálico $[\text{Ce}_2\text{Co}(\text{PzDC})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$ , en amarillo los cationes $\text{Ce}^{\text{III}}$ .	13
Figura 9	Esquema de ligante multifuncional.	19
Figura 10	Esquema de los múltiples modos de coordinación que presenta el ligante $\text{H}_3\text{IDC}$ .	20
Figura 11	Esquema de las rutas sintéticas propuestas.	21
Figura 12	(a) Estructura molecular del compuesto $[\text{Co}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{DMF}$ <b>Co-1</b> .	32

Figura 13	(a) Estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(2,2\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <b>Cu-1</b> .	33
Figura 14	Unidad asimétrica de <b>CoGd-1</b> .	35
Figura 15	Entorno de coordinación de los cationes (a) $\text{Co}^{\text{II}}$ y (b) $\text{Gd}^{\text{III}}$ en <b>CoGd-1</b> . (c) Esquema de la modelación que se realizó en la posición de coordinación compuesta de dos moléculas de EtOH y un agua en torno al catión $\text{Co}^{\text{II}}$ .	36
Figura 16	(a) Coordinación de tipo forma $\eta^4\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''-\kappa\text{O}'',\text{O}'''\text{-}\kappa\text{O}''''',\text{N}'$ del anión $\text{HIDC}^{2-}$ y $\eta^2\text{-}\kappa\text{O},\text{O}'-\kappa\text{O}'',\text{O}'''$ del anión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y (b) tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CoGd-2</b> , enumerados en la tabla 3.	37
Figura 17	(a) Cadenas zig-zag formadas por $[\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{2,26}(\text{EtOH})_{0,74}]$ , (b) vista desde el eje <i>c</i> estructura extendida de <b>CoGd-1</b> y cadenas formadas por $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ .	38
Figura 18	Unidad asimétrica de <b>CoGd-2</b> .	39
Figura 19	Entorno de coordinación de los cationes (a) $\text{Co}^{\text{II}}$ y (b) $\text{Gd}^{\text{III}}$ en <b>CoGd-2</b> .	40
Figura 20	(a) Coordinación de tipo $\eta^4\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''-\kappa\text{O}'',\text{O}'''\text{-}\kappa\text{O}''''',\text{N}'$ del anión $\text{IDC}^{3-}$ en <b>CoGd-2</b> y $\eta^2\text{-}\kappa\text{O},\text{O}'-\kappa\text{O}'',\text{O}'''$ del anión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (b) tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CoGd-2</b> enumerados en la tabla 4.	41
Figura 21	Los dos fragmentos que se pueden identificar en el compuesto <b>CoGd-2</b> , (a) las cadenas compuestas por la unidad $[\text{Co}(\text{HIDC})]_n$ , y (c) la unidad discreta $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}]$ . (b) Vista del eje <i>b</i> de la estructura extendida del compuesto <b>CoGd-2</b> .	42
Figura 22	Unidad asimétrica del compuesto <b>CoCe-1</b>	43
	Modos de coordinación de (a) $\text{HIDC}^{2-}$ y (b) $\text{IDC}^{3-}$ encontrados en	44
Figura 23	<b>CoCe-1</b>	
Figura 24	Coordinación y geometría de los centros de (a) $\text{Co}^{\text{II}}$ y (b) $\text{Ce}^{\text{III}}$ en el compuesto <b>CoCe-1</b> .	45
Figura 25	Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CoGd-2</b> , enumerados en la tabla 5.	45
Figura 26	(a) cadenas de $[\text{Co}(\text{IDC})]$ ; (b) Vista desde el eje <i>b</i> del compuesto	47

	<b>CuCe-1</b> y (c) unidades $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})]_2^{2+}$ .	
Figura 27	Unidad asimétrica de <b>CuGd-1</b> .	49
Figura 28	Entorno de coordinación de los cationes (a) $\text{Cu}^{\text{II}}$ y (b) $\text{Gd}^{\text{III}}$ en <b>CuGd-1</b> . En (c) moléculas $\text{HIDC}^{2-}$ ecuatoriales (fucsia) y axiales (verde) en torno a los centros de $\text{Cu}^{\text{II}}$ en <b>CuGd-1</b> .	50
Figura 29	(a) Coordinación $\eta^2\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''$ del anión $(\text{NH})\text{HIDC}^{2-}$ , en línea punteada, la interacción débil entre un grupo carboxilato y los cationes cobre ( $\text{Cu}-\text{O}$ ), coordinación $\eta^2\text{-}\kappa\text{O},\text{O}'\text{-}\kappa\text{O}'',\text{O}'''$ de los aniones oxalatos, (b) tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CuGd-1</b> , enumerados en la tabla 7.	51
Figura 30	(a) Vista de la estructura extendida de <b>CuGd-1</b> desde eje <i>b</i> , (b) cadena $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ y (c) fragmento $[\text{Cu}_{0,5}(\text{IDC})]^-$ .	53
Figura 31	Modo de coordinación para el ligante $\text{IDC}^{3-}$ encontrado en <b>CuGd-2</b> .	54
Figura 32	Coordinación y geometría de los centros de (a) $\text{Cu}^{\text{II}1}$ , (b) $\text{Cu}^{\text{II}2}$ y (c) $\text{Gd}^{\text{III}}$ . En línea punteada, la interacción débil de los centros de $\text{Cu}^{\text{II}2}$ con los grupos carboxilatos.	55
Figura 33	(a) Vista del empaquetamiento del compuesto laminar, (b) formas hexagonales $[\text{Gd}_2\text{Cu}_4]$ (c) interacción entre $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ y los espacios hexagonales en <b>CuGd-2</b> .	56
Figura 34	(a) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CuGd-2</b> , enumerados en la tabla 9.	57
Figura 35	Modos de coordinación de (a) $\kappa\text{N},\text{O}-\text{H}_2\text{IDC}^-$ , (b) $\eta^3\text{-}\kappa\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{O}''' \text{N}'$ - $\text{HIDC}^{2-}$ y (c) $\eta^3\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{O}''' \text{N}''$ - $\text{IDC}^{3-}$ encontrados en <b>CuCe-1</b> . En línea punteada, la interacción débil entre un grupo carboxilato y los cationes cobre ( $\text{Cu}-\text{O}$ ).	58
Figura 36	Entorno de coordinación de los cationes (a) $\text{Cu}^{\text{II}1}$ , (b) $\text{Cu}^{\text{II}2}$ y (d) $\text{Ce}^{\text{III}}$ en <b>CuCe-1</b> . En (c) moléculas $\text{IDC}^{3-}$ ecuatoriales (fucsia) y axiales (verde) en torno a los centros de $\text{Cu}^{\text{II}2}$ . En línea punteada, las interacciones $\text{Cu}-\text{O}$ axiales.	59
Figura 37	(a) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto <b>CuCe-1</b> , enumerados en la tabla 8. (b) Puente intercatión derivado de una interacción más débil $\text{Cu}^{\text{II}2}-\text{O}$ , señalada en línea punteada.	60
Figura 38	(a) Unidades tetraméricas de $[\text{Ce}_2\text{Cu}_2]$ , (b) cadenas	62

	[Ce(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> IDC)Cu(H <sub>2</sub> O)(HIDC)(IDC)] <sub>n</sub> , (c) Vista desde el eje <i>b</i> del compuesto <b>CuCe-1</b> , donde se resalta en rojo el ensamblaje por parte de los cationes Cu <sup>2+</sup> .	
Figura 39	Resumen de los modos de coordinación de las especies 1-2 H <sub>2</sub> IDC <sup>-</sup> , 3-6 HIDC <sup>2-</sup> y 7-9 IDC <sup>3-</sup> .	66
Figura 40	Resumen de poliedros de coordinación en los PCH.	72
Figura 41	Cavidades observadas en (a) <b>CoGd-1</b> , <b>CoGd-2</b> y (b) <b>CoCe-1</b> .	73
Figura 42	Estructura extendida de los Co-PCH de (a) <b>CoGd-1</b> y (b) <b>CoGd-2</b> vista desde el plano <i>ab</i> , y de (c) <b>CoCe-1</b> vista del plano <i>bc</i> . En verde los isómeros $\Lambda$ y en fucsia los isómeros $\Delta$ generados a partir de las cadenas quirales basadas en Co <sup>II</sup> .	76
Figura 43	Proyección en el plano <i>ac</i> de (a) <b>CoGd-1</b> y (b) <b>CoGd-2</b> , en rojo los puentes oxalato.	77
Figura 44	Estructura extendida 2D de (a) <b>CuGd-1</b> , (b) <b>CuGd-2</b> y (c) <b>CuCe-1</b> .	79
Figura 45	Espectros de absorción de (a) <b>CoGd-1</b> , <b>CoGd-2</b> y <b>CoCe-1</b> , (b) <b>CuGd-1</b> , <b>CuCe-1</b> y <b>CuGd-2</b> .	82
Figura 46	(a) Desdoblamiento de los términos <sup>4</sup> F y <sup>4</sup> P bajo una O <sub>h</sub> , (b) desdoblamiento de la banda <sup>4</sup> T <sub>1</sub> (P) bajo una distorsión D <sub>4h</sub> de la geometría octaédrica que da lugar a las cuatro transiciones <i>d-d</i> de Co <sup>II</sup> .	84
Figura 47	Transiciones posibles para centros de Cu <sup>II</sup> (flechas rojo) bajo una geometría (a) pirámide de base cuadrada y (b) plano cuadrada, tomando $\Delta_o$ como referencia.	85
Figura 48	Espectros de emisión a $\lambda_{ex}$ = 400 nm de (a) <b>CoGd-1</b> , (b) <b>CoGd-2</b> , (c) <b>CuCe-1</b> y <b>CuGd-2</b> .	87
Figura 49	(a) Esquema para las transiciones <i>f-f</i> para Ce <sup>III</sup> y Gd <sup>III</sup> , (b) esquema de las transiciones <i>5d-4f</i> para Ce <sup>III</sup> .	89
Figura 50	Esquema del efecto antena para la sensibilización de la luminiscencia en iones lantánidos.	90
Figura 51	(a) Curvas de $\chi_M T$ vs T para (a) <b>CoGd-1</b> , (b) <b>CoGd-2</b> y (c) <b>CoCe-1</b> .	94
Figura 52	Medidas de magnetización en función de la temperatura en régimen ZFC-FC (ZFC = "zero field cooled", enfriamiento sin campo ; FC = "field cooled", enfriamiento con campo).	96



Figura 53	Curvas de $\chi_M T$ vs T para (a) <b>CoGd-1</b> y (b) <b>CoCe-1</b> en condiciones de ZFC-FC.	97
Figura 54	Curvas de $\chi_M'$ y $\chi_M''$ para (a),(b) <b>CoGd-1</b> y (c),(d) <b>CoCe-1</b> a diferentes frecuencias.	99
Figura 55	(a) Curvas de histéresis magnético para (a) <b>CoGd-1</b> y (b) <b>CoCe-1</b> a varias temperaturas. Ampliación de la curva medida a 1,8 K para (c) <b>CoGd-1</b> y (d) <b>CoCe-1</b> .	100
Figura 56	(a) Curvas de $N_\beta$ vs H para (a) <b>CoGd-1</b> [ <b>Gd</b> (H <sub>2</sub> O)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <b>Co</b> (IDC)(H <sub>2</sub> O) <sub>1,26</sub> (EtOH) <sub>0,74</sub> ].1,75H <sub>2</sub> O, (b) <b>CoGd-2</b> [ <b>Gd</b> (H <sub>2</sub> O) <b>Co</b> (HIDC)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1,5</sub> ].2,65H <sub>2</sub> O y (c) <b>CoCe-1</b> [ <b>Ce</b> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (HIDC) <b>Co</b> (IDC)].H <sub>2</sub> O.	101
Figura 57	Puentes entre los centros metálicos en (a) <b>CoGd-1</b> , (b) <b>CoGd-1</b> (c) <b>CoCe-1</b> .	103
Figura 58	(a) Estructura de las cadenas de Co <sup>II</sup> -Cl <sup>-</sup> en CsCoCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O, (b) esquema del ordenamiento de los spines en el espacio, en el compuesto CsCoCl <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O.	105
Figura 59	Esquema de disposición que no es paralela entre sí de los centros de Co <sup>II</sup> en (a) <b>CoGd-1</b> y (b) <b>CoCe-1</b> .	106
Figura 60	Esquema de la disposición de las cadenas de Co <sup>II</sup> en los compuestos <b>CoGd-1</b> , <b>CoGd-2</b> y <b>CoCe-1</b>	108
Figura 61	(a) Curvas de $\chi_M T$ vs T para (a) <b>CuGd-1</b> , (b) <b>CuGd-2</b> y (c) <b>CuCe-1</b> .	110
Figura 62	(a) Curvas de $\chi_M^{-1}$ vs T para (a) <b>CuGd-1</b> , (b) <b>CuGd-2</b> y (c) <b>CuCe-1</b> .	112
Figura 63	(a) Curvas de $N_\beta$ vs HT <sup>-1</sup> para (a) <b>CuGd-1</b> , (b) <b>CuGd-2</b> y (c) <b>CuCe-1</b> .	113
Figura 64	Puentes entre los centros metálicos en los compuestos (a) <b>CuGd-1</b> , (b) <b>CuGd-1</b> (c) <b>CuCe-1</b> .	115
Figura 65	En azul en los extremos derecho e izquierdo los centros de Gd <sup>III</sup> , en medio en rojo el centro el Cu <sup>II</sup> , en verde los puentes carboxilato-(1,3) involucrados en la transmisión de la interacción magnética, definida por la constante de acoplamiento magnético, <i>J</i> .	116
Figura 66	Ajuste de la curva de $\chi_M T(T)$ para <b>CuGd-1</b> , en círculos negros los datos experimentales, el lineal roja el mejor ajuste, R=7,82·10 <sup>-6</sup> .	118

Figura 67	En azul los centros de Gd <sup>III</sup> , en rojo los centros de Cu <sup>II</sup> , en verde el puentes carboxilato-(1,3) <i>anti-anti</i> involucrados en la transmisión de la interacción magnética, definida por la constante de acoplamiento magnético, <i>J</i> .	118
Figura 68	Ajuste de la curva de $\chi_M T(T)$ para <b>CuGd-2</b> , en círculos negros los datos experimentales, el lineal roja el mejor ajuste, $R=4,23 \cdot 10^{-6}$ .	119
Figura 69	Esquema de la interacción entre los orbitales <i>5d</i> de Gd <sup>III</sup> y los orbitales magnéticos de Cu <sup>II</sup> <i>3d</i> .	121
Figura 70	Esquema del desdoblamiento de campo cristalino en una geometría (a) octaédrica perfecta, (b) octaédrica elongada y (c) plano cuadrada.	122

---

### ÍNDICE DE FIGURAS ANEXAS

---

Figura A1	(a) Geometría octaédrica <i>mer</i> -FeN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> alcanzada por tres moléculas de $\kappa N, O$ -HIDC <sup>2-</sup> moléculas, (b) coordinación de tipo $\mu_2$ - $\kappa N, O$ - $\kappa N', O'$ (HO)HIDC <sup>2-</sup> presente en <b>Fe8</b> .	132
Figura A2	Estructura cubica del compuesto polinuclear [Fe <sub>8</sub> (HIDC) <sub>12</sub> ].	133
Figura A3	(a) Espectro masa, (b) espectro IR y termograma del compuesto <b>Fe8</b> .	134
Figura A4	(a) Curvas de $\chi_M(T)$ , (b) $\chi_M T(T)$ 0,3, 0,5 y 1.0 kOe.	136
Figura A5	Figura A5. Modelo propuesto de 4 Fe <sup>III</sup> -HS y 4 Fe <sup>III</sup> -LS, para el compuesto <b>Fe8</b> , el cual presentaría 3 interacciones diferentes señaladas por <i>J</i> <sub>1</sub> , <i>J</i> <sub>2</sub> y <i>J</i> <sub>3</sub> .	137
Figura A6	Votamograma a velocidades de escaneo de 500, 400, 300 y 100 mV/s para <b>Fe8</b> . En el inset, la señal asociada al proceso Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> .	138

---

## ÍNDICE DE TABLAS

---

Nº		Página
Tabla 1	Datos cristalográficos de los precursores <b>Co-1</b> y <b>Cu-1</b> .	31
Tabla 2	Datos cristalográficos <b>CoGd-1</b> , <b>CoGd-2</b> y <b>CoCe-1</b> .	34
Tabla 3	Puentes presentes en <b>CoGd-1</b> .	37
Tabla 4	Puentes presentes en <b>CoGd-2</b> .	41
Tabla 5	Puentes presentes en <b>CoCe-1</b> .	46
Tabla 6	Datos Cristalográficos <b>CuGd-1</b> , <b>CuGd-2</b> y <b>CuCe-1</b> .	48
Tabla 7	Puentes presentes en <b>CuGd-1</b> .	52
Tabla 8	Puentes presentes en <b>CuGd-2</b> .	57
Tabla 9	Puentes presentes en <b>CuCe-1</b> .	61
Tabla 10	Resumen de condiciones de síntesis de los compuestos heterometálicos.	64
Tabla 11	Resumen de modos de coordinación de las especies $H_2IDC^-$ , $HIDC^{2-}$ y $IDC^{3-}$ .	67
Tabla 12	Modos de coordinación que presentan las especies $H_2IDC^-$ , $HIDC^{2-}$ y $IDC^{3-}$ en los compuestos.	68
Tabla 13	Resumen de coordinación alrededor de los centros metálicos <i>3d</i> .	69
Tabla 14	Resumen de coordinación alrededor de los centros metálicos <i>4f</i> .	71
Tabla 15	Resumen de las bandas de absorción para los compuestos	83

heterometálicos.

Tabla 16	Resumen de valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente para los Co-PCH.	93
Tabla 17	Puentes presentes en PCH basados en Co <sup>II</sup> .	104
Tabla 18	Resumen de valores de $\chi_M T$ a temperatura ambiente para los Co-PCH.	109
Tabla 19	Puentes presentes en PCH basados en Cu <sup>II</sup> .	115

---

### ÍNDICE DE TABLAS ANEXAS

---

Tabla A1	Datos cristalográficos del compuesto homoletalico <b>Fe8</b> .	131
Tabla A2	Energías relativas (kcal/mol) de las configuraciones de 8 Fe <sup>III</sup> (HS), 8 Fe <sup>III</sup> (LS) y 4 Fe <sup>III</sup> (HS) + 4 Fe <sup>III</sup> (LS) basadas en los funcionales PBE, B3LYP and B3LYP*.	137

## Resumen

En este trabajo de tesis, se presenta la síntesis y caracterización de seis nuevos polímeros de coordinación heterometálicos (PCHs) *3d-4f* basados en el ligante ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico (H<sub>3</sub>IDC) y los cationes Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>, Gd<sup>III</sup> y Ce<sup>III</sup>: [Gd(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Co(IDC)(H<sub>2</sub>O)<sub>1,26</sub>(EtOH)<sub>0,74</sub>] $\cdot$ 1,75H<sub>2</sub>O (**CoGd-1**), [Gd(H<sub>2</sub>O)Co(HIDC)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>] $\cdot$ 2,65H<sub>2</sub>O (**CoGd-2**) y [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HIDC)Co(IDC)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**CoCe-1**) [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu<sub>0,5</sub>(HIDC)] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (**CuGd-1**), [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>(IDC)<sub>2</sub>] (**CuGd-2**) y [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>IDC)Cu<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)(HIDC)(IDC)] (**CuCe-1**).

Desde un punto de vista estructural, los PCHs basados en el catión Co<sup>II</sup> comparten la características de ser redes 3D y tener cadenas quirales homometálicas basadas en Co<sup>II</sup> y especies aniónicas derivadas del ligante H<sub>3</sub>IDC, ensambladas entre sí por cationes Ln<sup>III</sup> (Ln<sup>III</sup>= Gd<sup>III</sup> o Ce<sup>III</sup>). Estas subestructuras quirales presentan un orden alternado, lo que impide que la quiralidad se propague a toda la estructura. Por su parte, los PCHs basados en los cationes Cu<sup>I</sup>-Ln<sup>III</sup> (Ln<sup>III</sup>= Gd<sup>III</sup> o Ce<sup>III</sup>) forman una estructura laminar, ensambladas entre sí vía puentes de hidrógeno formando redes pseudotridimensionales. La caracterización óptica de los compuestos heterometálicos muestra que después de excitar con una longitud de onda de 400 nm, **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CuGd-2** y **CuCe-1** presentan una emisión ancha centrada a 550 nm atribuida a transiciones intraligante, propias de H<sub>3</sub>IDC. Por otro lado, la caracterización magnética de los PCHs basados en el cation Co<sup>II</sup>, mostró un comportamiento antiferromagnético global para los tres compuestos. Sin embargo, dos de éstos, **CoGd-1** y **CoCe-1**, evidencian ordenamientos ferromagnéticos a bajas temperaturas producto del fenómeno de "*spin canting*", corroborado por medidas de susceptibilidad ac y curvas de histéresis magnética. Por su parte, los dos PCH basados en Cu<sup>II</sup> y Gd<sup>III</sup> **CuGd-1** y **CuGd-2**, muestran ordenamientos ferromagnéticos débiles bajo los

50 K confirmados por el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético  $J$  de +0,2 y +0,5 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Claramente de acuerdo a los resultados presentados en este trabajo de tesis es posible evidenciar las excelentes propiedades que presenta el ligante H<sub>3</sub>IDC, para la construcción de redes extendidas con diferentes topologías. Además, se observa como el cambio de catión 3d tuvo una directa incidencia en la dimensionalidad y propiedades de los compuestos obtenidos, lo cual a su vez, proporciona una herramienta útil en la síntesis racional de nuevos materiales.

## Abstract

In the present thesis, six new *3d-4f* heterometallic coordination polymers based on  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y  $\text{Ce}^{\text{III}}$  :  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}]\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$  (**CoGd-1**),  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{HIDC})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}]\cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$  (**CoGd-2**),  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})\text{Co}(\text{IDC})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**CoCe-1**),  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_{0,5}(\text{HIDC})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (**CuGd-1**),  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{IDC})_2]$  (**CuGd-2**) and  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{IDC})\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{HIDC})(\text{IDC})]$  (**CuCe-1**) have been obtained and characterized.

From a structural point of view, the HCPs based on the  $\text{Co}^{\text{II}}$  cation show 3D extended networks, formed by homometallic quiral chains based on  $\text{Co}^{\text{II}}$  and anionic species derived from  $\text{H}_3\text{IDC}$  ligand, being assembled to each other by  $\text{Ln}^{\text{III}}$  cations ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Gd}^{\text{III}}$  or  $\text{Ce}^{\text{III}}$ ). Moreover, these Co-substructures present an alternating arrangement, which leads to a centrosymmetric 3D structure. On the other hand, the  $\text{Cu}^{\text{II}}$  based HCPs present a pseudotridimensional extended structure, obtained by the supramolecular sheet arrangement through H bonding, belonging both to coordination water molecules and carboxylates groups.

The optical characterization of the heterometallic compounds shows that after excitation with a wavelength of 400 nm, **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CuGd-2** and **CuCe-1** show a broad emission centered at 550 nm, attributed to intraligand transitions of  $\text{H}_3\text{IDC}$ . Finally, the magnetic properties of the compounds reveal that the HCPs based on  $\text{Co}^{\text{II}}$  present a global antiferromagnetic behavior. Nevertheless, spin canting phenomenon was found to be present in two of these compounds, **CoGd-1** and **CoCe-1**, corroborated by *ac* susceptibilities measurements and magnetic hysteresis loops. On the other hand  $\text{Cu}^{\text{II}}$ - $\text{Gd}^{\text{III}}$  HCPs, **CuGd-1** and **CuGd-2**, present weak ferromagnetic behavior below 50 K, corroborated by the calculated positive coupling constants, *J* of +0.2 and +0.5  $\text{cm}^{-1}$ , respectively.

Clearly, according to the results presented in this thesis, it is possible to evidence the excellent properties of the H<sub>3</sub>IDC ligand in the construction of new extended networks with different topologies. In addition, it was possible to evidence the relevance of the *3d* cation on the dimensionality and properties of the obtained compounds, which provides a useful tool for the rational design of new materials.



## I. INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Compuestos de coordinación

Existen variadas ramas de estudio en el campo de la química inorgánica, una de los cuales es el estudio de compuestos de coordinación. La química de este tipo de compuestos, fue planteada a finales del siglo XIX por Alfred Werner, quien sentó las bases de esta línea de investigación.<sup>1</sup> El estudio de los primeros ejemplos de este tipo de compuestos estaban basados en cationes de la primera serie de transición (*3d*), el cual se fue ampliando rápidamente a la segunda (*4d*) y tercera serie (*5d*). Sin embargo, el estudio de compuestos de coordinación de iones lantánidos (*4f*) tardó más tiempo en desarrollarse, debido a la escasa accesibilidad que se tenía de estos metales, y sobre todo debido a la dificultad de su manejo en solución dado que presentaban propiedades muy similares a lo largo de la serie. Es por esto que en 1916, James y Willand realizaron estudios acerca de la separación de mezclas de cationes *4f* en solución, usando un hexacianometalato como anión precipitante.<sup>2</sup> Los autores publicaron la síntesis de la serie de compuestos de fórmula  $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  = catión *4f*), formados a partir de hexacianocobaltato(III) de potasio y sales de cloruro de lantánidos, logrando determinar que la solubilidad de los compuestos disminuía, en general, al aumentar el peso atómico del catión *4f*. Este trabajo puede ser considerado como uno de los orígenes de la química relacionada a compuestos de coordinación heterometálicos conteniendo tanto cationes *3d* como *4f*, impulsada por la necesidad de obtener métodos más eficientes en la separación de mezclas de lantánidos.

### 1.2 Diferencias entre los cationes *3d* y *4f*

Los cationes *3d*, en general poseen múltiples estados de oxidación (desde 1+ al 7+), siendo los más estables 2+ y 3+, y en muchos casos su química de coordinación como la preferencia frente a un ligante u otro, su solubilidad y la geometría que adoptan, varía grandemente de un catión a

otro a lo largo de la serie. Esto es debido principalmente, a que los orbitales *d* (de carácter externo) son fuertemente afectados por las interacciones con los ligantes coordinados. Por ejemplo, los complejos 3*d* muestran bandas anchas de absorción en el espectro UV-vis, producto de acoplamientos entre las transiciones electrónicas *d-d* con transiciones vibracionales de los ligantes.<sup>3</sup>

En cambio, los cationes 4*f* se presentan con un estado de oxidación 3+ (excepciones son Ce<sup>IV</sup> y Eu<sup>II</sup> e Yb<sup>II</sup>), tienen una química en solución prácticamente idéntica a lo largo de la serie y poseen números de coordinación mayores a 7 (siendo los más habituales 8 y 9) que generan a su vez poliedros de coordinación complejos. El origen de las propiedades de los iones lantánidos se encuentran en el carácter interno los electrones 4*f*, los cuales se encuentran apantallados por electrones de mayor energía. Este tipo de configuración electrónica tiene efecto, por ejemplo, en los espectros UV-vis de los cationes 4*f*, donde se puede observar bandas de absorción *f-f* estrechas, dado la menor interacción que tienen los electrones *f* con las moléculas de los ligantes. También, al tener electrones no apareados en sus orbitales 4*f*, este tipo de cationes presentan interesantes propiedades magnéticas, debido a la existencia de acoplamientos spin-orbita y presencia de anisotropía.

### 1.3 Compuestos de coordinación heterometálicos 3d-4f con estructuras discretas

A pesar de que unir dos cationes tan diferentes como los cationes 3*d* y 4*f* presenta un interesante campo de investigación y a la vez, un reto científico debido a sus diferentes características químicas, sólo en las últimas décadas el estudio de este tipo de materiales ha proliferado y se ha hecho más sistemático.

Es sabido que los cationes 4*f* se comportan como ácidos duros, con fuerte tendencia oxofílica y altos números de coordinación, mientras que los cationes 3*d* se encuentran en el límite de ácidos duros-blandos, adoptando variados números y geometrías de coordinación. Es por esto que el uso de un

ligante bifuncional con átomos dadores de N y O es una estrategia adecuada para la síntesis de compuestos heterometálicos, debido a que se espera que los cationes lantánidos sean coordinados preferencialmente por átomos de O, mientras que los cationes 3d coordinen tanto a centros de N como de O. Más aún, si pensamos en la síntesis de un complejo precursor, para ser usado como metaloligante (ya sea de iones 3d o 4f), la incorporación del segundo catión podría ser más manipulable, sobre todo si se considera que se evita la competencia por el ligante.

Se han investigado arduamente los compuestos con estructuras moleculares, esto debido a que al tener un número finito de átomos metálicos, la relación de su estructura con las propiedades observadas se hace más sencilla. Una de las estrategias más utilizada para la obtención de este tipo de compuestos es el uso de ligantes provistos de compartimentos (compartimentales) con sitios internos de coordinación  $N_2O_2$  capaces de unir un catión 3d, y sitios externos  $O_4$  capaces de coordinar cationes 4f. Sintéticamente, primero se obtiene un metaloligante 3d, para luego ensamblarlo a un centro de lantánido (figura 1).<sup>4,5</sup>

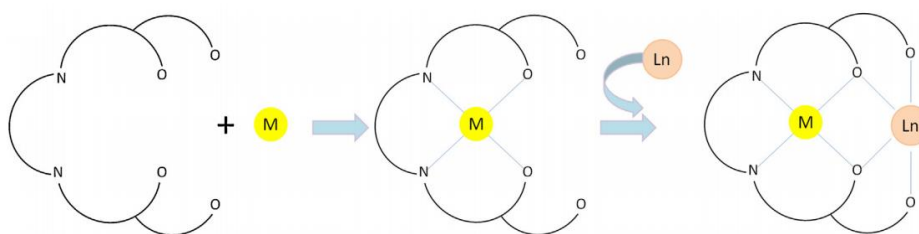


Figura 1. Esquema de síntesis en dos pasos para la preparación de compuestos dinucleares 3d-4f usando ligantes compartimentales.

Bencini y col.,<sup>6</sup> presentaron una de las primeras investigaciones en síntesis y caracterización de complejos 3d-4f, obteniendo dos compuestos trinucleares de  $Cu^{II}$  y  $Gd^{III}$ , usando como ligantes la base de Schiff etilenbis(salicilaldiminato) y N,N'-etilenbis(o-hidroxiacetofenoniminato) (figura 2a). Los autores encontraron interacciones ferromagnéticas (FM) entre los

iones metálicos Cu<sup>II</sup>-Gd<sup>III</sup> a bajas temperaturas, hecho bastante inusual, debido a que cada centro paramagnético presenta orbitales magnéticos de diferente naturaleza (figura 2b).

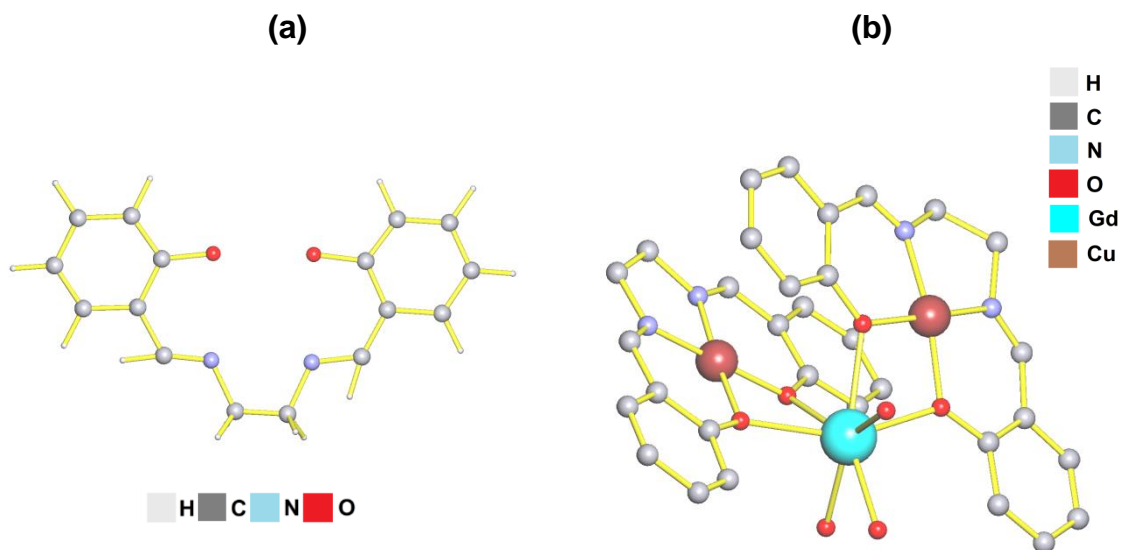


Figura 2. (a) Estructura de la base de Schiff N,N'-etilenbis(o-hidroxiacetofenoniminato) (HAPen) usada para obtener uno de los compuestos de Cu<sup>II</sup> y Gd<sup>III</sup> [Cu(HAPen)Cu(HAPen)ClO<sub>4</sub>Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> publicados por Bencini y col.<sup>6</sup>

Este trabajo marcó las pautas para un incipiente campo de investigación en este tipo de compuestos, el cual se fue ampliando en el estudio de otras propiedades.

Por ejemplo, un compuesto basado en Cu<sup>II</sup>-Sm<sup>III</sup> y la base de Schiff 3,3'-{ciclohexano-1,2-di-il-bis[nitrilometiliden]}dibenzeno-1,2-diol mostró ser el mejor catalizador estudiado hasta la fecha en reacciones de tipo Nitro-Manich, las que consisten en la adición nucleofílica de un grupo nitro a una imina electrófila,<sup>7</sup> mostrando además una alta syn-selectividad.<sup>8,9</sup> En la figura 3, se resumen en un esquema la síntesis del catalizador y la reacción en la que fue probada su actividad catalítica.

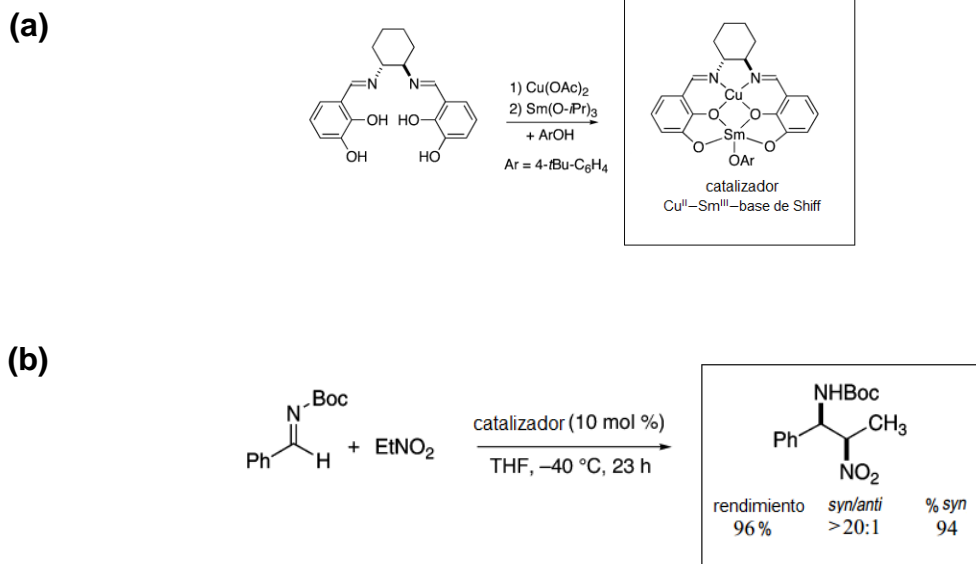


Figura 3. (a) Esquema de la síntesis del catalizador basado en  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Sm}^{\text{III}}\text{-base de Schiff}$ , (b) esquema de la reacción de nitro-Manich involucrando el catalizador antes mencionado.<sup>8,9</sup>

Por otro lado, es sabido que los iones lantánidos tienen la propiedad de emitir radiación en el rango UV-vis-NIR. Sin embargo, la luminiscencia de los cationes *4f* es muy poco eficiente, es decir, emiten menos radiación de la que absorben. Es por esto que se necesita de un cromóforo que absorba radiación y la traspase al centro *4f*, en un mecanismo llamado “efecto antena”. Lazarides y col., usando aniones  $\text{CN}^-$  como ligante para unir cationes *3d* y *4f*, obtuvieron dos compuestos de fórmula  $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{CN}^-$  = anión cianuro ; DMF= N,N,-dimetilformamida ; Ln=  $\text{Nd}^{\text{III}}$  ,  $\text{Yb}^{\text{III}}$ ).<sup>10</sup> Los autores probaron que el fragmento *3d*  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  cumple la función de cromóforo antena en la sensibilización de la luminiscencia de la especie *4f*,  $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$  (Ln=Nd, Yb), ya que observaron las bandas de emisión características de los iones lantánidos  $\text{Nd}^{\text{III}}$  y  $\text{Yb}^{\text{III}}$  en la zona de

los 700 a los 1400 nm, correspondientes las transiciones electrónicas  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  y  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_J$ , respectivamente.

Además del estudio de complejos dinucleares, también existe un gran interés en obtener sistemas discretos de alta nuclearidad o clúster, principalmente por sus propiedades como imanes unimoleculares. Comúnmente se usan uno o más ligantes que tengan grupos funcionales capaces de formar puentes entre dos o más cationes, y que además posean grupos voluminosos que permitan aislar y estabilizar los compuestos.<sup>11</sup> Dermitzaki y col. usando ácido *tert*-butilacético (H*t*-Butac) y piridin-2,6-dimetanol (pdm) obtuvieron cuatro compuestos isoestructurales dodecanucleares  $[Cu_4Ln_8(OH)_6(NO_3)_2(t\text{-Butac})_{16}(pdm)_4]$  ( $Ln^{III} = Gd^{III}, Tb^{III}, Dy^{III}$  y  $La^{III}$ ).<sup>12</sup> La estructura de los compuestos consiste en un clúster central  $\{Cu^II_4Ln^{III}_8\}$ , donde se puede observar como el grupo *tert*-butilo del anión *t*-Butac<sup>-</sup> y la forma de "tridente" del ligante pdm direccionan la formación del compuesto 3d-4f como lo muestra la figura 4. Los cuatro compuestos presentaron interacciones antiferromagnéticas (AFM). Adicionalmente, el compuesto de  $Cu^II_4Dy^{III}_8$  presentó relajación de magnetización lenta.

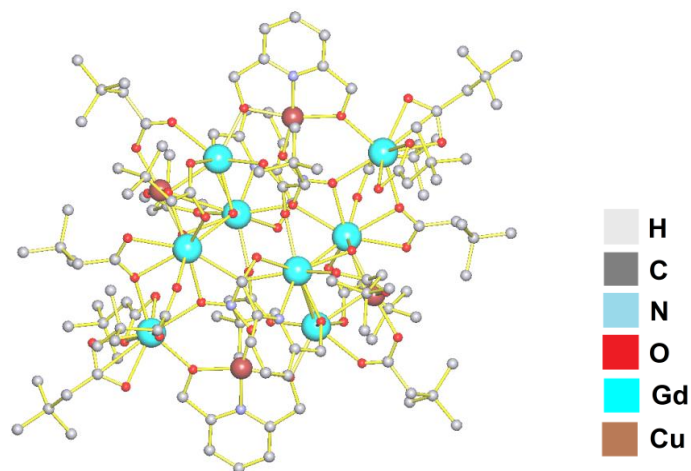


Figura 4. Estructura de  $[Cu_4Gd_8(OH)_6(NO_3)_2(t\text{-Butac})_{16}(pdm)_4]$ .<sup>12</sup>

## 1.4 Compuestos heterometálicos 3d-4f con mayor dimensionalidad (1D, 2D o 3D)

Si bien los primeros estudios en compuestos heterometálicos 3d-4f estuvieron basados en sistemas discretos, en los últimos 20 años se ha ampliado la investigación a otro tipo de estructuras, estimulada principalmente por el desarrollo de nuevos compuestos inorgánicos en el campo de materiales funcionales. Tal es el caso de los polímeros de coordinación (CPs), en los cuales el arreglo entre los centros metálicos y los ligantes da como resultado estructuras que se extienden infinitamente en una, dos o tres dimensiones del espacio dando lugar a polímeros de coordinación de diferente dimensionalidad (**1D**, **2D** o **3D**). Desde un punto de vista topológico en el estudio de este tipo de compuestos, a los centros metálicos se les denomina nodos y a los ligantes espaciadores. Estos ligantes espaciadores tienen que cumplir el requisito de ser "exodentados", es decir, deben tener dispuestos sus centros dadores en posiciones opuestas en el espacio, para así, garantizar el crecimiento de la red. Según la cantidad de átomos o sitios de coordinación capaces de coordinar a los cationes metálicos éstos se pueden clasificar como di-, tri- o politópicos. Más aun, también se puede utilizar más de un tipo de ligante exodentado, para aumentar la complejidad o dimensionalidad de la red, así como también utilizar ligantes que bloqueen sitios de coordinación en los metales para direccionar el crecimiento del compuesto y así obtener una dimensionalidad determinada.

Particularmente, el interés en el estudio de CP heterometálicos 3d-4f ha sido impulsado en gran medida por la riqueza estructural que estos presentan, y también gracias a sus propiedades en el campo de los sensores,<sup>13,14</sup> magnetismo<sup>15</sup> y en catálisis heterogénea.<sup>16</sup> Por ejemplo, Gheorghe y col.<sup>17</sup> obtuvieron tres sistemas 1D usando como bloque de construcción (figura 6a) el complejo  $[LCu^{II}Ln^{III}(NO_3)_3]$  ( $L^{2-} = N, N'$ -propilendi(3-metoxisalicilideniminato) y  $Ln^{III} = Pr, Sm, Gd, y Er$ ).



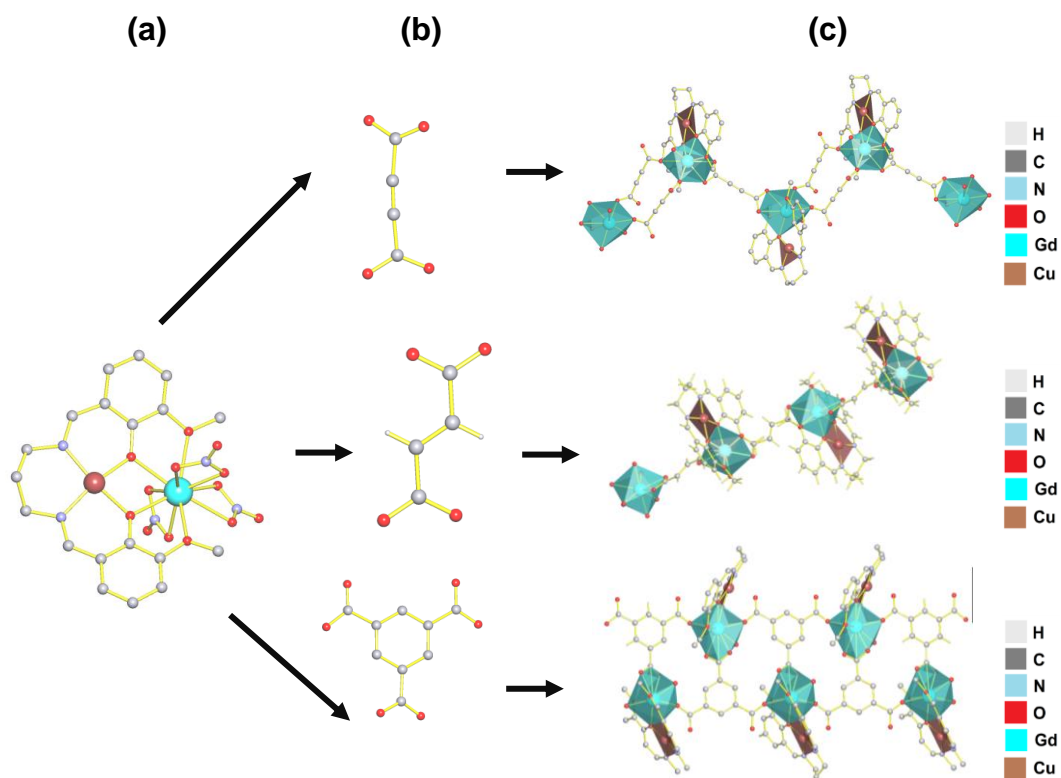


Figura 6. Estructura de (a)  $[LCu^{II}Ln^{III}(NO_3)_3]$ , (b) de los ligantes auxiliares utilizados y (c) estructura extendida de los compuestos obtenidos.<sup>17</sup>

Los autores reemplazaron los aniones nitrato coordinados al centro de  $Ln^{III}$  en el metaloligante por tres ligantes auxiliares de tipo carboxilatos, acetilendicarboxilato, fumarato y benzen-1,3,5-tricarboxilato (Figura 6).

Los ligantes auxiliares usados constituyeron los puentes necesarios para la formación de las cadenas heterometálicas, siendo la forma en la cual coordina cada ligante y su grado de rigidez entre otras las características, las que dominan la topología de las cadenas 3d-4f formadas.

En materia de síntesis, el método hidrotermal y solvotermal en un paso domina el campo de los compuestos extendidos. Esto es debido a que al trabajar a una presión mayor a la atmosférica se mejoran factores como la solubilidad de los componentes de partida además de disminuir los tiempos de cristalización.<sup>18</sup> Sumado a esto, los ligantes con centros rígidos como anillos piridina o pirazina sustituidos con grupos que contengan átomos

dadores de O como grupos carboxilatos, han sido ampliamente utilizados en la producción de sistemas heterometálicos de alta dimensionalidad.

Por ejemplo, Sun y col.<sup>19</sup> obtuvieron por síntesis hidrotermal en un paso, una serie de compuestos isoestructurales  $[\text{Ln}_2\text{Mn}(\text{HBIDC})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) usando el ligante ácido 1H-benzimidazol-5,6-dicarboxílico ( $\text{H}_3\text{BIDC}$ ),  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como componentes de partida (figura 7).

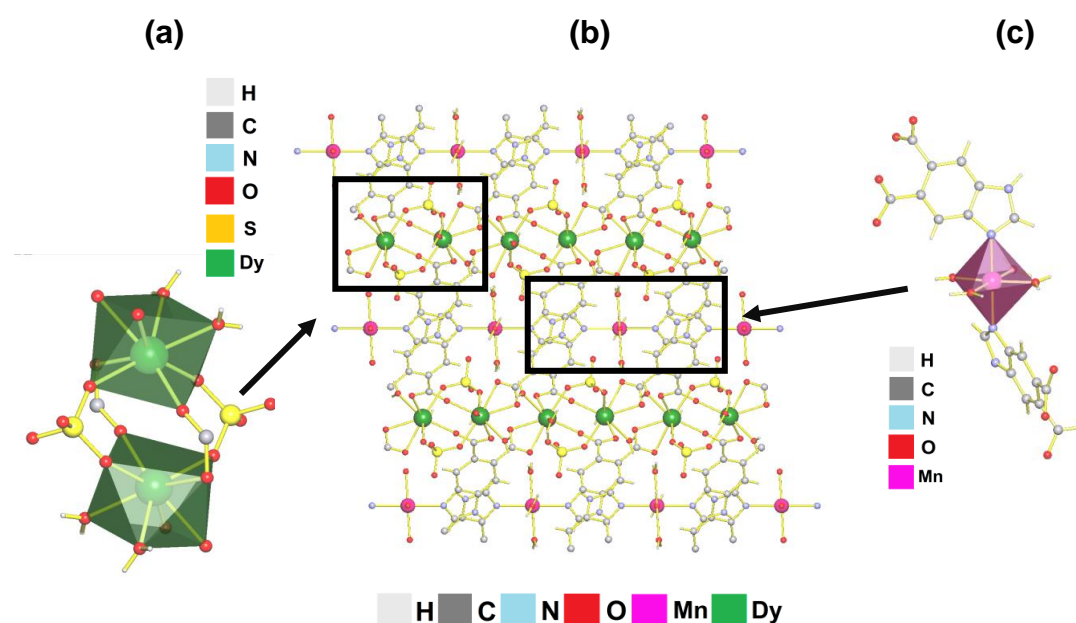


Figura 7. (a) Estructura de los dímeros  $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , (b) estructura de la red  $[\text{Ln}_2\text{Mn}(\text{HBIDC})_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  vista desde el eje b, y (c) estructura de la unidad  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBIDC})_2]^{2-}$ .<sup>19</sup>

Los compuestos obtenidos corresponden a redes 3D que pueden ser descritas como formadas por dos fragmentos, el primero, un complejo octaédrico  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HBIDC})_2]^{2-}$  (figura 7c) el cual se encuentra unido a la unidad dimérica  $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  (figura 7a) por medio de los grupos carboxilatos del anión  $\text{HBIDC}^{2-}$ , los cuales coordinan de forma  $\eta^2$ -quelante y

$\mu_2\text{-}\eta^1\text{-}\eta^2$ . Se puede observar como el contraión  $\text{SO}_4^{2-}$  sirve como ligante auxiliar, coordinando de manera  $\mu_2\text{-}\eta^1$  entre iones  $\text{Ln}^{\text{III}}$ . En cuanto a sus propiedades los autores informan la fotoluminiscencia típica de los cationes lantánidos en la región visible (bandas estrechas correspondientes a transiciones *f-f*) en los compuestos  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Sm}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Eu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Tb}^{\text{III}}$  y  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ , siendo el ligante heterocíclico  $\text{HBIDC}^{2-}$  el que actúa como antena. Por otro lado, los compuestos de  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$  y  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  fueron caracterizados magnéticamente, encontrándose débiles interacciones AFM para el compuesto con  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y relajación magnética lenta para el compuesto de  $\text{Dy}^{\text{III}}$ . El aspecto más interesante lo presenta el compuesto de  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Dy}^{\text{III}}$ , el cual no sólo muestra propiedades ópticas, sino que también propiedades magnéticas, lo que lo hace un buen ejemplo de material multifuncional.

Existen pocos ejemplos de síntesis hidrotermal en los que se utilicen metaloligantes (síntesis en dos pasos). Sin embargo, se pueden encontrar algunos ejemplos interesantes como el de Yao y col., quienes utilizando un complejo molecular  $[\text{Co}(3,5\text{-PIDC})(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (3,5- $\text{H}_2\text{PIDC}$ = ácido piridin-3,5-dicarboxílico) (figura 8a), obtuvieron dos redes heterometálicas 2D  $[\text{LnCo}(3,5\text{-PIDC})_2(3,5\text{-HPIDC})(\text{H}_2\text{O})_7]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}, \text{La}^{\text{III}}$ ).<sup>20</sup> Se puede observar cómo nuevamente son los grupos carboxilatos del ligante 3,5- $\text{PIDC}^{2-}$  los que sirven como punto de ensamblaje entre el metaloligante y los centros 3d, coordinando de manera  $\eta^2$ -quelante a los centros de  $\text{Ln}^{\text{III}}$  (figura 8b).

Los autores reportan también débiles interacciones AFM para la red de  $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ . Estas interacciones débiles concuerdan con las largas distancias inter-cación que genera el ligante 3,5- $\text{PIDC}^{2-}$  ( $\text{Co-Ln} = 8,174 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ln-Ln} = 9,033 \text{ \AA}$ ).

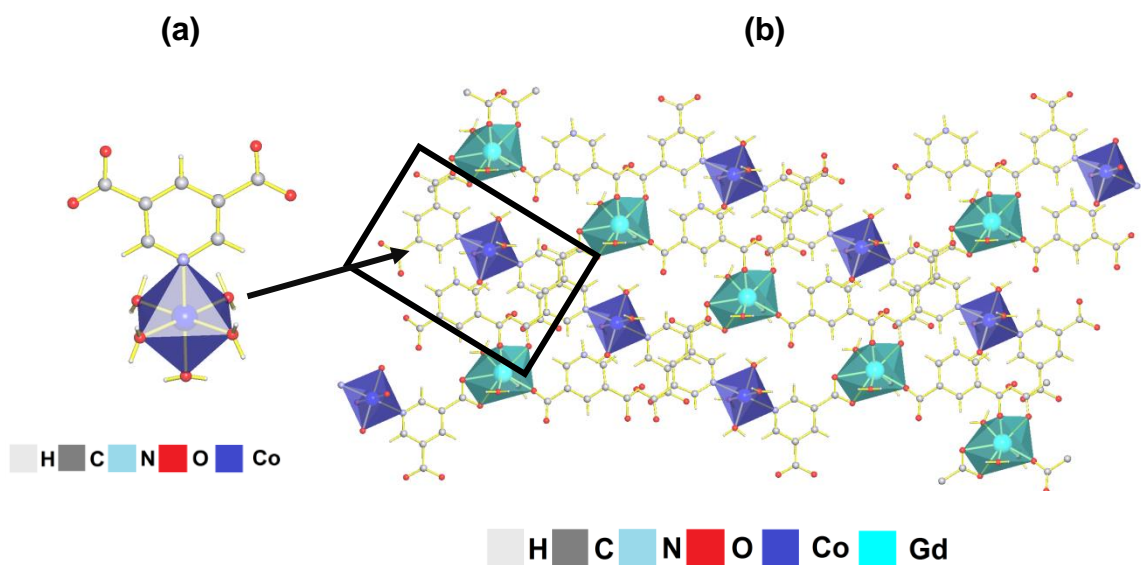


Figura 8. (a) Estructura de  $[\text{Co}(\text{3,5-PIDC})(\text{H}_2\text{O})_5]$ , (b) modo en que se ensambla el complejo precursor con los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ .<sup>20</sup>

Otro ejemplo interesante lo presentan Wei y col.,<sup>21</sup> quienes mediante síntesis hidrotermal y usando como ligante el ácido pirazin-2,3-dicarboxílico ( $\text{H}_2\text{PzDC}$ ) obtuvieron la red 3D  $[\text{Ce}_2\text{Co}(\text{PzDC})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a partir del compuesto precursor  $[\text{Co}(\text{PzDC})_2]_n$  (figura 9a). Desde un punto de vista estructural, la característica más interesante de este trabajo es que el precursor 3d utilizado no es un compuesto molecular, sino un sistema 1D, al cual se le ensamblan centros de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  por medio de grupos carboxilatos libres del ligante  $\text{PzDC}^{2-}$  provenientes del complejo precursor (figura 9b).

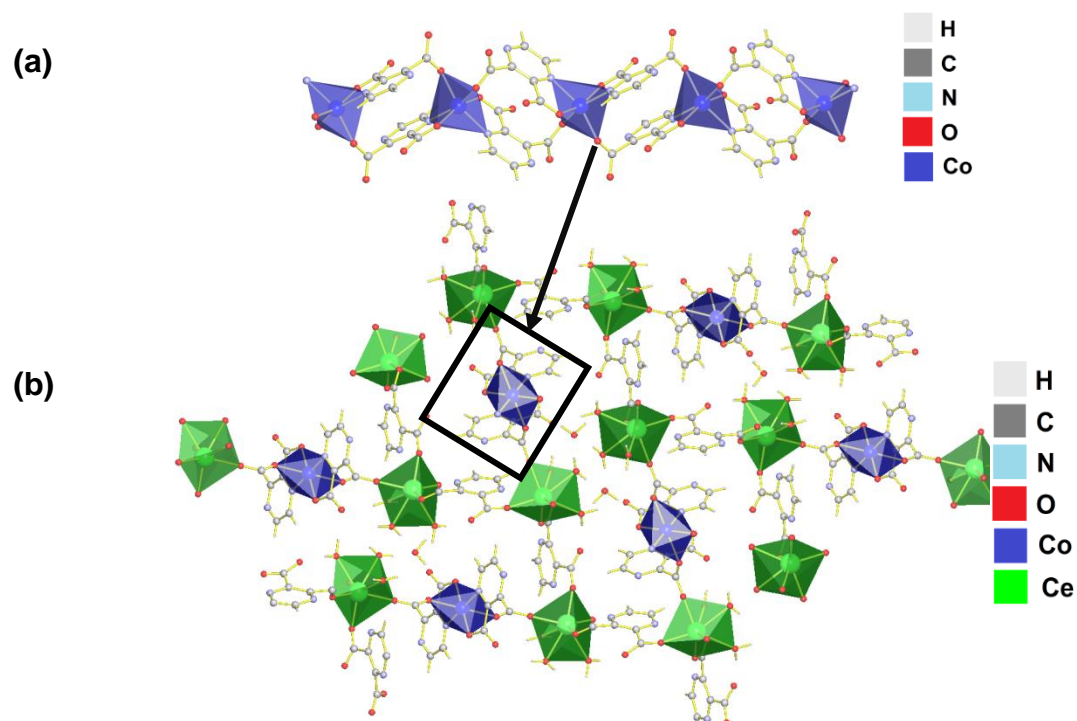


Figura 9. (a) Vista desde el eje *c* de la estructura 1D del compuesto precursor  $[\text{Co}(\text{PzDC})_2]$  y (b) vista desde el eje *a* del compuesto heterometálico  $[\text{Ce}_2\text{Co}(\text{PzDC})_4(\text{H}_2\text{O})_6]$ , en amarillo los cationes  $\text{Ce}^{\text{III}}$ .<sup>21</sup>

Los autores también informaron las propiedades magnéticas y ópticas del compuesto heterometálico, el cual presentó interacciones AFM entre los centros paramagnéticos de  $\text{Co}^{\text{II}}-\text{Ce}^{\text{III}}$ , evidenciada por la disminución del producto  $\chi_M T$  al disminuir la temperatura. Además, el compuesto heterometálico presenta una banda ancha de luminiscencia alrededor de los 460 nm atribuida a la transición intraligante  $\pi^* \rightarrow \pi$  correspondiente al ligante  $\text{PzDC}^{2-}$ . Nuevamente, es destacable como un compuesto heterometálico puede presentar múltiples propiedades diferentes e interesantes de estudiar, atribuibles a la interacción de cada componente en el compuesto.

En resumen, podemos concluir que el estudio de compuestos heterometálicos 3d-4f presenta una rica fuente de investigación en el campo de la síntesis y caracterización de nuevos materiales. Incluir dos tipos de

cationes de diferente naturaleza puede dar lugar a una amplia gama de compuestos de diferente nuclearidad, dimensionalidad, variadas arquitecturas, topologías y además con nuevas aplicaciones. Además, utilizar ligantes multifuncionales parece ser la estrategia más adecuada para el autoensamblaje racional de estos cationes. Si bien, la correcta elección de un ligante tiene directa incidencia en la nuclearidad y dimensionalidad, el tipo de síntesis escogida también tiene relevancia en las características estructurales de los compuestos a obtener. La síntesis hidro/solvotermal es la ruta sintética más usada para la obtención de sistemas extendidos, mientras que la síntesis a presión normal domina el campo de los compuestos moleculares. Por otro lado, el uso de metaloligantes como "plantilla" o "bloque de construcción" ofrece también una excelente estrategia para la obtención tanto de nuevos materiales, debido a que permite direccionar el ensamblaje y predecir de mejor forma las estructuras de los compuestos a obtener.

Desde el punto de vista de las propiedades, se puede observar que dos centros paramagnéticos de diferente naturaleza pueden interactuar vía super-intercambio mediante un puente orgánico (ligante). Además existe evidencia que complejos 3d pueden servir de antena para mejorar las propiedades luminiscentes de los centros 4f y que ambos cationes pueden potenciarse para catalizar reacciones en forma más efectiva que los sistemas homometálicos. Estos hechos dejan de manifiesto que cationes 3d y 4f en conjunto con los ligantes orgánicos adecuados pueden dar lugar a materiales multifuncionales.

En base a todos los antecedentes dados en los párrafos anteriores, en este trabajo de tesis se propuso obtener compuestos heterometálicos del tipo 3d-4f, utilizando como ligante principal el ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico y ligantes auxiliares como el anión oxalato. Como centros metálicos 3d se consideran los iones  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^5$ ,  $d^7$  y  $d^9$  respectivamente) y cationes lantánidos como  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $f^1$  y  $f^7$  respectivamente). Desde un punto de vista magnético, las configuraciones electrónicas  $d^5$ ,  $d^9$  y  $f^7$  de los cationes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  no presentan

contribución orbital, lo cual simplifica el análisis de los fenómenos magnéticos cooperativos.

Por otro lado, el catión  $\text{Co}^{\text{II}}$  presenta contribución orbital cuando se encuentra bajo una geometría octaédrica, proporcionando un punto de comparación para la interpretación de las propiedades magnéticas.

Por su parte, el catión  $\text{Ce}^{\text{III}}$  es un lantánido interesante de estudiar desde un punto de vista óptico, debido a que puede presentar luminiscencia producto de dos tipos de transiciones electrónicas diferentes,  $f-f$  (UV) y  $d-f$  (UV-vis).

En cuanto al ligante utilizado, el ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico fue escogido por su diversidad de coordinación y por su bifuncionalidad (conteniendo en su estructura átomos de N y O), lo que lo hace un ligante idóneo para coordinar por un lado cationes 3d principalmente a través de anillo imidazol y cationes 4f a través de los dos grupos carboxilatos que presenta este ligante. El uso de ligantes auxiliares como los aniones oxalato se consideró con la finalidad de ayudar a completar la esfera de coordinación de los cationes lantánidos.

Por lo tanto, el entendimiento y racionalización de las propiedades estructurales, ópticas y magnéticas de los sistemas propuestos, se considera una contribución al desarrollo del área de materiales multifuncionales.

## **II. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**



## HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### 2.1 Hipótesis

La incorporación de metales de diferente naturaleza, como iones de metales *3d* y *4f* en una misma estructura, así como la elección de un ligante que contenga múltiples sitios de coordinación, permitirá obtener compuestos de coordinación con conexiones químicas de mayor complejidad y variadas dimensionalidades. En consecuencia estas nuevas estructuras presentarán múltiples interacciones entre los centros metálicos, originando así fenómenos magnéticos u ópticos interesantes de estudiar.

### 2.2 Objetivos generales

- Diseñar rutas sintéticas apropiadas que permitan obtener compuestos heterometálicos *3d-4f*.
- Correlacionar las características estructurales con las propiedades magnéticas y ópticas encontradas.

#### 2.2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar compuestos de coordinación *3d-4f* a partir del ligante orgánico ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico.
- Caracterizar estructuralmente los compuestos obtenidos.
- Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos.
- Caracterizar espectroscópicamente los compuestos obtenidos.
- Correlacionar las características estructurales con las propiedades observadas.

### **III. METODOLOGÍA DE TRABAJO**

## METODOLOGÍA DE TRABAJO

### 3.1 Aspectos generales

#### 3.1.1 El ligante 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico

Debido a la diferencia de dureza que presentan los cationes  $3d$  y  $4f$  según la teoría *HSAB* de Pearson,<sup>22</sup> se escogió un ligante bifuncional basado en un anillo imidazol con dos grupos ácidos carboxílicos (1H-imidazol-4,5-dicarboxílico) para direccionar la coordinación de mejor manera, esperando que los cationes  $3d$  se enlacen tanto a sitios con N y O, siendo los cationes  $4f$  coordinados exclusivamente a centros de O (figura 10). Además, se utilizó aniones oxalatos como ligantes auxiliares que ayuden a dirigir la dimensionalidad y nuclearidad de los compuestos a obtener, así como a completar la esfera de coordinación e los centros  $4f$ .

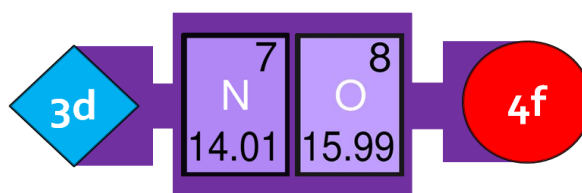


Figura 10. Esquema de un ligante bifuncional.

Particularmente, el ligante ácido 1H-imidazol-4,5-dicarboxílico ( $H_3IDC$ ) se presenta como un excelente candidato para la obtención de sistemas heterometálicos. Si observamos la estructura de este ligante podemos destacar dos aspectos importantes, el primero es que puede estar parcial o totalmente deprotonado para generar las especies aniónicas  $H_2IDC^-$ ,  $HIDC^{2-}$ ,  $IDC^{3-}$ , y el segundo es la posición de los carboxilatos en el anillo. Estos dos aspectos lo hacen un ligante muy versátil debido a que puede presentar variados y múltiples modos de coordinación, tanto mono, bi o polidentado, así como también, formando puentes como se muestra en la figura 11. De esta

manera, este ligante podría coordinar a metales 3d a través de los nitrógenos de anillo imidazol u oxígenos de los grupos carboxilatos adyacentes, mientras que los iones 4f se unirán preferentemente solo través de los oxígenos provenientes de los grupos carboxilatos.

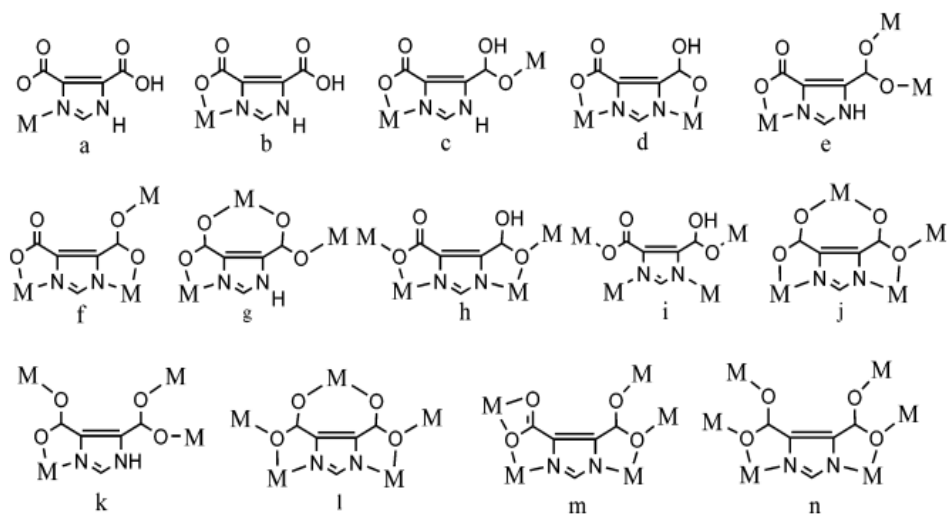


Figura 11. Esquema de los múltiples modos de coordinación que presenta el ligante H<sub>3</sub>IDC.

El ligante H<sub>3</sub>IDC ha sido utilizado para obtener compuestos mononucleares de Fe<sup>II</sup>,<sup>23</sup> Co<sup>II</sup>,<sup>24</sup> Cd<sup>II</sup>,<sup>25</sup> clúster octanucleares de Ni<sup>II</sup> <sup>26</sup> y tetranucleares de Co<sup>III</sup>.<sup>27</sup> También existe una extensa cantidad de compuestos extendidos con este ligante y de cationes de la primera serie de transición como Cu<sup>II</sup>,<sup>28,29</sup> Mn<sup>II</sup>,<sup>30</sup> de la segunda serie de transición como Ag<sup>I</sup> y Cd<sup>II</sup>,<sup>25</sup> iones lantánidos como el Gd<sup>III</sup>, Eu<sup>III</sup>, Td<sup>III</sup>, Dy<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup>,<sup>31</sup> y otros tipos de cationes que no son comúnmente usados en compuestos de coordinación como Ca<sup>II</sup> y Pb<sup>II</sup>.<sup>32</sup> Pese a esto, los compuestos heterometálicos usando este ligante en particular aún son limitados.

### 3.1.2 Metodología de síntesis

Los sistemas mixtos 3d-4f son usualmente obtenidos a través síntesis de un paso, utilizando métodos solvo e hidrotermales, en los cuales la

dimensionalidad puede ser controlada principalmente a través de la correcta elección del ligante, y las condiciones de síntesis como temperatura y tiempo de reacción. También existe la ruta de síntesis donde se utilizan complejos como ligantes (metaloligantes), en la cual se sintetiza primero un compuesto de coordinación simple apto para ensamblar cationes 4f. Se usaron estos dos tipos de rutas sintéticas de manera de obtener los compuestos en forma de monocristal para su caracterización estructural mediante difracción de rayos X. Las rutas sintéticas utilizadas se detallan a continuación y se esquematizan en la figura 12.

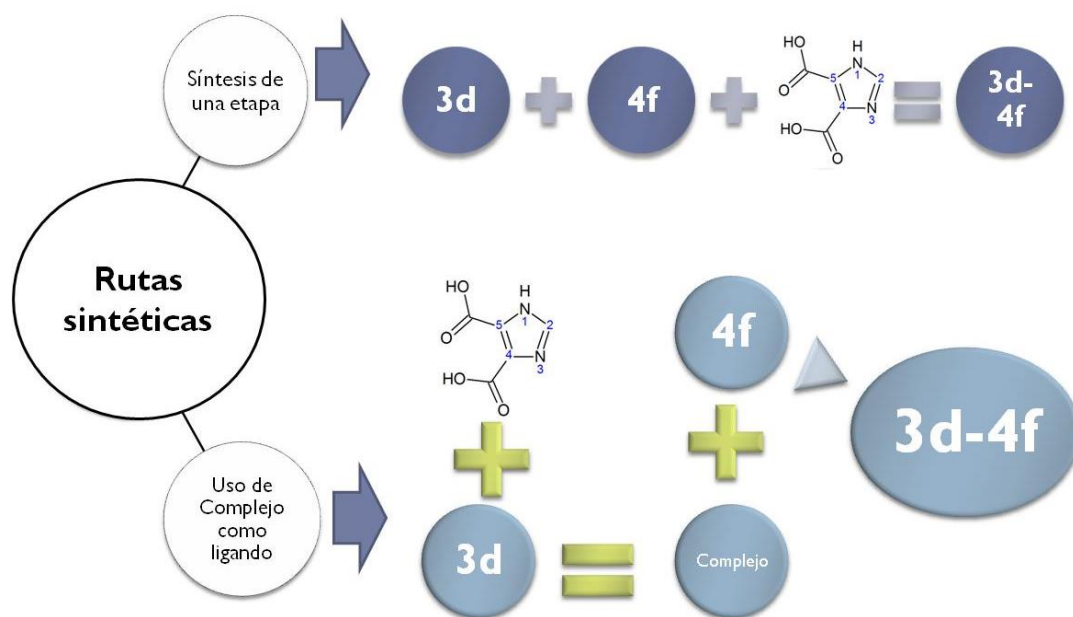


Figura 12. Esquema de las rutas sintéticas utilizadas.

#### a. Síntesis de un paso o síntesis directa, usando la técnica hidro/solvotermal.

En este caso, se mezclan de manera simultánea las sales precursoras de metales 3d, 4f, el ligante H<sub>3</sub>IDC más el ligante auxiliar bajo condiciones de pH adecuadas para producir la deprotonación del ligante. Se utilizan reactores de teflón de 23 mL insertos en camisas de acero inoxidable (reactores Parr). Las

reacciones se realizan principalmente a temperaturas entre los 120 y 170° C con tiempos de reacción que contemplan isoterms de aproximadamente 24 a 72 horas con rampas de enfriamientos de alrededor de 48 horas.

### b. Síntesis en dos pasos

En este tipo de síntesis, en primer lugar se sintetiza por métodos tradicionales un "precursor" de metal 3d coordinado al ligante H<sub>3</sub>IDC para luego, en un segundo paso ensamblar el precursor sintetizado a iones 4f mediante síntesis hidro/solvotermal.

## 3.2 Síntesis de compuestos de coordinación basados en cationes 3d

Fueron sintetizados tres compuestos de coordinación homometálicos 3d, **Co-1** [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].DMF, **Cu-1** [Cu(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)].2H<sub>2</sub>O y **Cu-2** [Cu(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]. Todos los reactivos utilizados fueron de calidad para análisis y el rendimiento de las reacciones fue calculado en base a la sal metálica.

### a. [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].DMF (Co-1)

- *Síntesis 1:* Se reflujo una mezcla de Co(acac)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (0,5 mmol), H<sub>3</sub>IDC (1 mmol) y H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (0,5 mmol) en relación 1:2:1 en 20 mL N,N'-dimetilformamida (DMF) como solvente durante 4 horas. Se filtró la solución y se dejó a evaporación lenta. A los dos días se lograron separar cristales rómbicos de un color rosado pálido correspondientes al compuesto [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].DMF, aptos para difracción de rayos-X de monocristal. Rendimiento de 30%.

*Síntesis 2:* El rendimiento de la *Síntesis 1* fue bajo (30%) probablemente debido a que no todo el Co<sup>III</sup> es reducido a Co<sup>II</sup>. Debido a que este compuesto fue pensado como un metaloligante para la síntesis de compuestos de coordinación 3d-4f, se optimizaron las condiciones sintéticas para obtener mayores cantidades de este compuesto. Eliminado el H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, cambiando la sal precursora a CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, el solvente a 20 mL de etanol

(EtOH) e incrementando el pH levemente con trietilamina (TEA) se logró separar un polvo rosado pálido correspondiente al complejo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  con un rendimiento del 99%. El sólido obtenido fue recristalizado en una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  1:1, obteniéndose cristales rómbicos de un color rosado pálido, correspondientes al compuesto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$ , aptos para difracción de rayos X de monocristal.

#### b. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-1)

A una suspensión en continua agitación de  $\text{H}_3\text{IDC}$  (1 mmol), 2,2'-bipiridina (0,5 mmol) y 70  $\mu\text{L}$  (0,5 mmol) de *N,N'*-dipropilamina (DPA) en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}/\text{acetonitrilo}$  (MeCN) 1:1 se agregó una solución de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) en 5 mL de acetonitrilo (MeCN). En un período de un día, se recogieron cristales azules en forma de agujas, correspondientes al complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , aptos para difracción. Rendimiento = 43%.

#### c. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Cu-2)

Se reflujoó una suspensión de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (5mmol) y  $\text{H}_3\text{IDC}$  (10 mmol) en relación 1:2 en 20 mL de agua como solvente por un periodo de 2 horas. Se obtuvo un polvo celeste claro que fue separado de la solución mediante filtración, correspondiente al complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Rendimiento = 89%.

### 3.2.1 Observaciones de la síntesis de precursores

Cabe destacar que tanto los cristales de **Co-1** como **Cu-1** pierden cristalinidad al dejarlos secar al aire, lo que dificulta la manipulación de los mismos. Sin embargo, los datos cristalográficos son suficientes para realizar una caracterización estructural de los dos compuestos.

Así mismo, el complejo **Cu-2** no fue caracterizado por DR-X de monocristal, siendo la fórmula de este compuesto propuesta por medio de análisis elemental, considerando la fórmula empírica para un compuesto de tipo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $\text{CuC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{10}$  %C= 29,32, %H= 2,44 y %N= 13,67. Los valores de porcentajes de %C= 30,15, %H= 2,46 y %N= 13,77 medidos por análisis elemental se ajustan bien a los porcentajes teóricos para la estequiometría del compuesto propuesto, con errores en la medida menores al 3% (%C<sub>error</sub>= 2,84, %H<sub>error</sub>= 0,77 y %N<sub>error</sub>= 0,73).

Considerando la relación 1:2 metal-ligante utilizada para la síntesis de este precursor, es de esperarse que dos moléculas de ligante  $\text{H}_2\text{IDC}^-$  coordinen bidentadamente  $\kappa\text{N},\text{O}$  a los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  de manera similar a la coordinación observada en el complejo **Co-1**. Este tipo de coordinación ha sido observada en otros tipos de compuestos simples de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y el ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$ .<sup>28,29</sup>

### 3.3 Síntesis de compuestos heterometálicos 3d-4f

#### 3.3.1 Síntesis en un paso

##### a. $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}] \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ (**CoGd-1**)

A una mezcla de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (0,125 mmol),  $\text{H}_3\text{IDC}$  (0,5 mmol),  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,5 mmol) y TEA (5 mmol) se agregaron 60 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 5 mL de etanol (EtOH). La suspensión resultante fue llevada a un vaso de teflón de 100 mL sellado dentro de un reactor Parr de acero inoxidable y puesto en una estufa de aire forzado a 165°C durante 4 días, para luego ser enfriado hasta temperatura ambiente durante 2 días (velocidad de enfriamiento aprox. 3°C/h). Se recogieron cristales rómbicos rosado pálidos correspondientes al compuesto **CoGd-1**. Cabe destacar que sin adicionar EtOH a la reacción no se obtiene el producto. Rendimiento = 59 %.



**b. [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(HIDC)Co(IDC)]·H<sub>2</sub>O (CoCe-1)**

A una mezcla de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,3 mmol), Ce(acac)<sub>3</sub> (0,3 mmol) y H<sub>3</sub>IDC (0,3 mmol) en relación 1:1:1 usando 10 mL de H<sub>2</sub>O como solvente, se agregaron 30 µL (0,23 mmol) de TEA. La suspensión resultante fue llevada a un vaso de teflón de 23 mL sellado dentro de un reactor Parr de acero inoxidable y puesto en una estufa de aire forzado a 150°C durante 5 días. Se recogieron mediante filtración cristales en forma de rombos color fucsia correspondientes al compuesto **CoCe-1**. Rendimiento de 50%.

**c. [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>(IDC)<sub>2</sub>] (CuGd-2)**

A una mezcla de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0,5 mmol), Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,125 mmol), H<sub>3</sub>IDC (0,5 mmol) y H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,5 mmol) se agregaron 14 mL de H<sub>2</sub>O y 1 mL de EtOH. A la suspensión en continua agitación se le agregaron 80 µL (0,6 mmol) de TEA, llevando la mezcla a un vaso de teflón de 23 mL dentro de un reactor Parr, el cual fue puesto en una estufa de aire forzado a 165°C durante 4 días, para luego ser enfriado hasta temperatura ambiente durante 2 días (velocidad de enfriamiento aprox. 3° C/h). Se recogieron mediante filtración, cristales de forma de prisma de color verde oliva oscuro, correspondientes al compuesto [Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Cu<sup>I</sup>Cu<sup>II</sup>(IDC)<sub>2</sub>]. Rendimiento = 62%.

**3.3.2 Síntesis en dos pasos****a. [Gd(H<sub>2</sub>O)Co(HIDC)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>]·2,65H<sub>2</sub>O (CoGd-2)**

El compuesto **CoGd-2** fue sintetizado a partir del complejo precursor [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Co-1**).

Una mezcla de **Co-1** (0,1 mmol), Gd(acac)<sub>3</sub> (0,15 mmol) y H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,4 mmol) con 6 mL de H<sub>2</sub>O y 5 mL de etanol fue tratada con ultrasonido durante 20 minutos y luego fue llevada a un vaso de teflón de 23 mL sellado dentro de un reactor Parr de acero inoxidable y puesto en una estufa de aire forzado a 170°C durante 4 días, para posteriormente ser enfriado hasta

temperatura ambiente durante 2 días (velocidad de enfriamiento aproximadamente 3°C/h). Se recogieron cristales rómbicos de color fucsia correspondientes al compuesto **CoGd-2**. Rendimiento = 29 %.

#### b. **[Gd(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)Cu<sub>0,5</sub>(HIDC)]·H<sub>2</sub>O (CuGd-1)**

El compuesto **CuGd-1** fue sintetizado a partir del compuesto precursor [Cu(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(2,2'-bipy)] (**Cu-1**). Una mezcla de **Cu-1** (0,1 mmol), Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,2 mmol) y K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0,2 mmol) en relación 1:2:2 en 10 mL de H<sub>2</sub>O, fue trasvasada a un vaso de teflón de 23 mL, sellado dentro de un reactor Parr de acero inoxidable y puesto en una estufa de aire forzado a 120°C durante 5 días. Luego se dejó enfriar naturalmente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después de filtrar, se recogieron cristales hexagonales planos celeste pálido, correspondientes a **CuGd-1**, aptos para difracción de rayos X de monocristal. Rendimiento = 38,5%.

#### c. **[Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>IDC)Cu<sub>1,5</sub>(H<sub>2</sub>O)(HIDC)(IDC)] (CuCe-1)**

El compuesto **CuCe-1** fue obtenido utilizando el complejo precursor [Cu(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (**Cu-2**).

Una suspensión de **Cu-2** (0,15 mmol), Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (0,1 mmol) y K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (0,15 mmol) en relación 1,5:1:1,5 en 10 mL de H<sub>2</sub>O fue llevada a un vaso de teflón de 23 mL sellado dentro de un reactor Parr de acero inoxidable y puesto en una estufa a 120°C durante 5 días, para luego ser enfriado hasta temperatura ambiente durante 16 horas (velocidad de enfriamiento aproximadamente 5,6° C/h). Se recogieron cristales mediante filtración en forma de barras de color celeste. Rendimiento = 51 %.

### 3.3 Técnicas de Caracterización

#### 3.3.1 Difracción de rayos X de monocristal

Las medidas de difracción de los compuestos **Co-1**, **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CuGd-1** y **CoCe-1** fueron realizadas a temperatura ambiente en un

difractómetro de monocristal *SMART APEX II Bruker*. Las difracciones de los compuestos **CuGd-2** y **CuCe-1** fueron realizadas a 150 K en un difractómetro de monocristal *D8 VENTURE Bruker AXS*.

Para todas las medidas se utilizó un monocromador de grafito con radiación de  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,71073\text{\AA}$ ). El análisis de los datos cristalográficos fue hecho mediante métodos directos, utilizando el programa XS en el software SHELXTL<sup>33</sup> y OLEXs.<sup>34,35</sup>

Los esquemas de las estructuras de todos los compuestos estudiados fueron realizados con los software ToposPro 5.0.2.0.<sup>36</sup>

### 3.3.2 Determinación de poliedros de coordinación en los iones 4f

El cálculo de la geometría de coordinación de cada ion lantánido en los compuestos heterometálicos 3d-4f fue realizada a través del método de simetría continua que compara las distancias experimentales Ln-L (donde Ln= ion lantánido y L= átomo donador) en la esfera de coordinación del ion lantánido con los vértices de un poliedro ideal.<sup>37</sup> Este cálculo permite determinar el poliedro más cercano al experimental y su simetría:

$$S(P, Q) = \min \frac{\sum_{i=1}^N (Q_i - P_i)^2}{\sum_{i=1}^N (Q_i - Q_0)^2}$$

Donde  $Q_i$  y  $P_i$  son las coordenadas que definen los N-vértices del poliedro experimental e ideal respectivamente, mientras que  $Q_0$  es la coordenada del centro de masa del poliedro, en este caso el centro metálico.<sup>38</sup>

Este cálculo se realizó mediante medidas de forma continua (Continuous Shape Measurement= CShM), usando el software SHAPE.<sup>37</sup>

### 3.3.3 Caracterización por espectroscopia de UV-Vis-NIR de absorción y emisión en estado sólido

La medición de los espectros de absorción de todos los compuestos estudiados fue realizada en un rango de 200 a 2000 nm, en un

espectrofotómetro de absorción *Lambda 1050 UV/VIS/NIR PerkinElmer*, equipado con una esfera integradora.

La medición de los espectros de emisión de todos los compuestos heterometálicos fueron realizadas en un Espectrofluorímetro de lámpara incandescente *Fluoromax-4 Horiba* a  $\lambda_{ex}$  variables y en un Espectrofluorímetro de onda fija *Fluorotime 300 PicoQuant*, con láseres de alta potencia de 280, 300 y 400 nm de  $\lambda_{ex}$ .

### 3.3.4 Caracterización de las propiedades magnéticas

Las medidas de propiedades magnéticas fueron realizadas en un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) Dynacool, equipado con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca Quantum Design.

Las caracterización de las propiedades magnéticas de los PCH fueron realizadas en muestras policristalinas, a través de medidas de magnetización en función de la temperatura ( $M(T)$ ) en rangos de 1,8-300 K representadas a través de curvas del producto  $\chi_M T$  y el inverso de la susceptibilidad magnética  $\chi_M^{-1}$ . También se realizaron medidas de susceptibilidad  $ac$  en función de la temperatura con un campo oscilante de 4 Oe, frecuencias entre 0-2000 Hz y campos  $dc$  de 0 y 500 Oe. Así mismo, se realizaron medidas de magnetización a campo variable ( $M(H)$ ) entre  $\pm 90$  kOe a temperaturas que varían de 1,8 a 15 K, siendo los resultados expresados en términos de magnetización molar  $M_M$  y magnetización reducida  $N_\beta$ .

Todos los datos se informan considerando las correcciones por contribución diamagnética que fueron estimadas a partir de las constantes de Pascal.<sup>39</sup> Adicionalmente, no se realizaron correcciones por portamuestra, debido a que la baja señal magnética que éste presenta no afecta la exactitud de los datos entregados.

### 3.3.5 Ajuste de las curvas de magnetización en función de la temperatura

Se realizó el ajuste de las curvas de  $\chi_M T(T)$  usando el software PHI, el cual permite calcular propiedades magnéticas en compuestos de coordinación, tales como las constantes de acoplamiento ( $J$ ), factores de Landé ( $g$ ), factores de acoplamiento intermolecular ( $zJ$ ), entre otras.<sup>40</sup>

Para corroborar la calidad de los ajustes se utilizó el factor de concordancia  $R$ , dado por la siguiente expresión que relaciona el valor de  $\chi_M T(T)$  obtenido experimentalmente ( $\chi_M T(T)_{exp}$ ) y el valor de  $\chi_M T(T)$  obtenido por el ajuste de los datos magnéticos ( $\chi_M T(T)_{cal}$ ):

$$R = \frac{\sum[(\chi_M T_{exp}) - (\chi_M T_{cal})]^2}{\sum(\chi_M T_{exp})^2}$$

## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1 Caracterización estructural

#### 4.1.1 Caracterización estructural de compuestos basados en iones **3d**

La tabla 1 resume los parámetros cristalográficos de los compuestos precursores **Co-1** y **Cu-1**:

Nombre	<b>Co-1</b>	<b>Cu-1</b>
Fórmula	[Co(H <sub>2</sub> IDC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].DMF	[Cu(H <sub>2</sub> IDC) <sub>2</sub> (2,2'-bipy)].2H <sub>2</sub> O
Fórmula empírica	C <sub>13</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> O <sub>11</sub> Co	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Cu
Masa molar (g/mol)	478,22 g/mol	565,92 g/mol
T (K)	296	296
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a (Å)	6,9192(18)	7,720(7)
b (Å)	9,139(2)	13,086(11)
c (Å)	9,286(2)	14,329(13)
α (°)	87,033(3)	92,821(15)
β (°)	77,106(3)	103,940(15)
γ (°)	87,823(3)	106,471(17)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	571,412	1336,5
R [%]	3,71	13,69

#### a. [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].DMF (**Co-1**).

El compuesto **Co-1** corresponden al complejo [Co(H<sub>2</sub>IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].DMF, obtenido anteriormente por Xiao H. y col.<sup>27</sup>

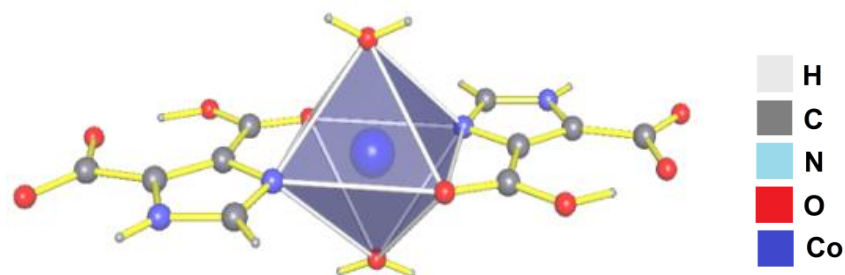


Figura 13. (a) Estructura molecular del compuesto  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{IDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{DMF}$   
**Co-1.**

Este compuesto cristaliza en una celda triclinica de un grupo espacial P-1, y corresponde a un complejo molecular de  $\text{Co}^{\text{II}}$  con geometría octaédrica de tipo *cis*- $\text{N}_2\text{O}_4$ , formada por dos moléculas de agua en posiciones axiales y en el plano ecuatorial por dos moléculas de  $\kappa\text{N},\text{O}\text{-H}_2\text{IDC}^-$  (figura 13). En este compuesto el ligante se encuentra en su forma diprotonada  $\text{H}_2\text{IDC}^-$  con un protón en el anillo imidazol y otro formando un puente de H intramolecular entre ambos grupos carboxilato. Además, el complejo interactúa vía puentes de H con una molécula de DMF a través de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  de coordinación.

#### b. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Cu-1).

El complejo **Cu-1** cristaliza en una celda triclinica de grupo espacial P-1 y corresponde a un complejo mononuclear de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con geometría plano cuadrada de tipo  $\text{N}_4$ , formada por dos moléculas  $\kappa\text{N}\text{-H}_2\text{IDC}^-$  y una molécula de  $\kappa\text{N},\text{N}'\text{-}2,2'\text{-bipy}$  (figura 14). Se observa además dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización.

Se puede observar que en la zona axial el centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  interactúa con los grupos carboxilato de las dos moléculas de  $\text{H}_2\text{IDC}^-$  con distancias de Cu-O entre 2,443(9) y 2,395(8) Å, formando un pseudooctaedro muy distorsionado ( $\text{N-Cu-N} = 79,97^\circ\text{-}95,89^\circ$  ;  $\text{O-Cu-N} = 75,25^\circ\text{-}113,38^\circ$ ).



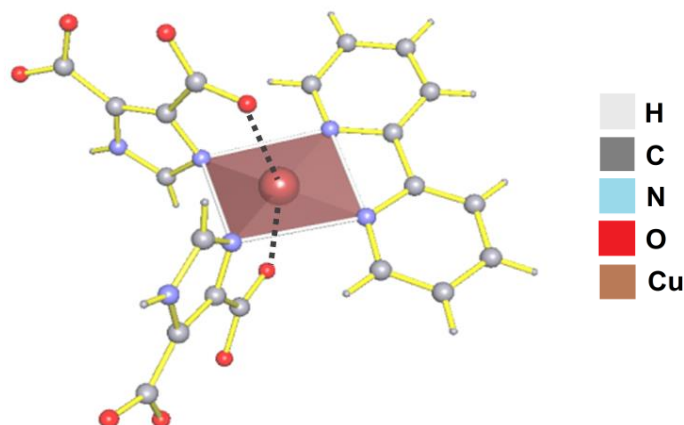


Figura 14. (a) Estructura molecular del complejo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{IDC})_2(2,2'\text{-bipy})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; **Cu-1**.

En este compuesto el ligante se encuentra en el mismo grado de protonación que en el compuesto **Co-1**, diprotonado  $\text{H}_2\text{IDC}^-$ , pero se puede observar como la coordinación en este compuesto es monodentada en lugar de bidentada.

#### 4.1.2 Caracterización estructural de los polímeros de coordinación heterometálicos, PCH 3d-4f

Los resultados de la caracterización estructural de los seis compuestos heterometálicos presentados en este trabajo, serán agrupados en dos familias; compuestos de coordinación heterometálicos (1) basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ , y (2) basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

##### 4.2.1 Caracterización estructural de los PCH basados en $\text{Co}^{\text{II}}$

En la tabla 2 se resumen los parámetros cristalográficos de los compuestos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}]\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$  **CoGd-1**,  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{HIDC})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}]\cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$  **CoGd-2** y  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})\text{Co}(\text{IDC})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  **CoCe-1**:

Tabla 2. Datos cristalográficos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**

<b>Nombre</b>	<b>CoGd-1</b>	<b>CoGd-2</b>	<b>CoCe-1</b>
<b>Fórmula empírica</b>	$C_{8,48}H_{11,46}N_2O_{11,75}CoGd$	$CoGdC_8H_{9,3}N_2O_{13,65}$	$CoCeC_{10}H_9N_4O_{11}$
<b>Masa molar (g/mol)</b>	545,4	567,9	560,28
<b>Temperatura (K)</b>	296	296	296
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	C2/c	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n
<b>a (Å)</b>	24,142(9)	22,149(6)	9,213(6)
<b>b (Å)</b>	9,836(4)	9,779(2)	10,081(6)
<b>c (Å)</b>	16,052(6)	19,376(4)	17,456(11)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	90	90	90
<b><math>\beta</math> (°)</b>	121,881(3)	119,161(13)	98,777(7)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	90	90	90
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	3236,71	3664,83	1602,2(17)
<b>Factor R (%)</b>	4,15	4,12	5,28

**a.  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}]\cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$  (CoGd-1)**

El compuesto **CoGd-1** corresponde a un polímero de coordinación heterometálico (PCH) 3D, que cristaliza en el grupo espacial  $C2/c$  monoclinico. Su unidad asimétrica consiste en un centro de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , un centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , una molécula de  $\text{H}_3\text{IDC}$  en su forma completamente deprotonada ( $\text{IDC}^{3-}$ ), un anión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 2,26 moléculas de agua de coordinación, 0,74 moléculas de etanol ( $\text{EtOH}$ ) y 1,75 moléculas de agua de cristalización (figura 15).

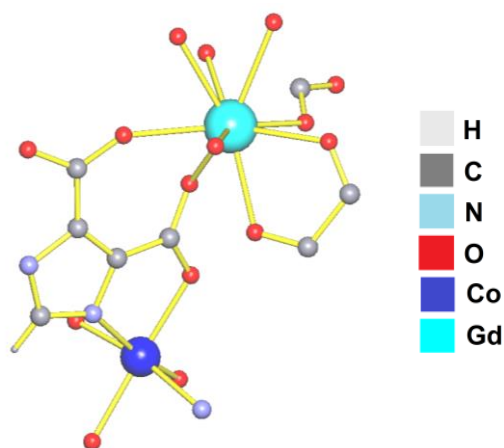


Figura 15. (a) Unidad asimétrica de **CoGd-1**

El catión  $\text{Co}^{\text{II}}$  se encuentra en una geometría octaédrica distorsionada (figura 16a), con la primera esfera de coordinación  $\text{N}_2\text{O}_4$  compuesta de dos moléculas de  $\kappa\text{N},\text{O-IDC}^{3-}$  en posición *trans*, una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , siendo la posición restante ocupada tanto por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  como de  $\text{EtOH}$  (desorden de ocupación).

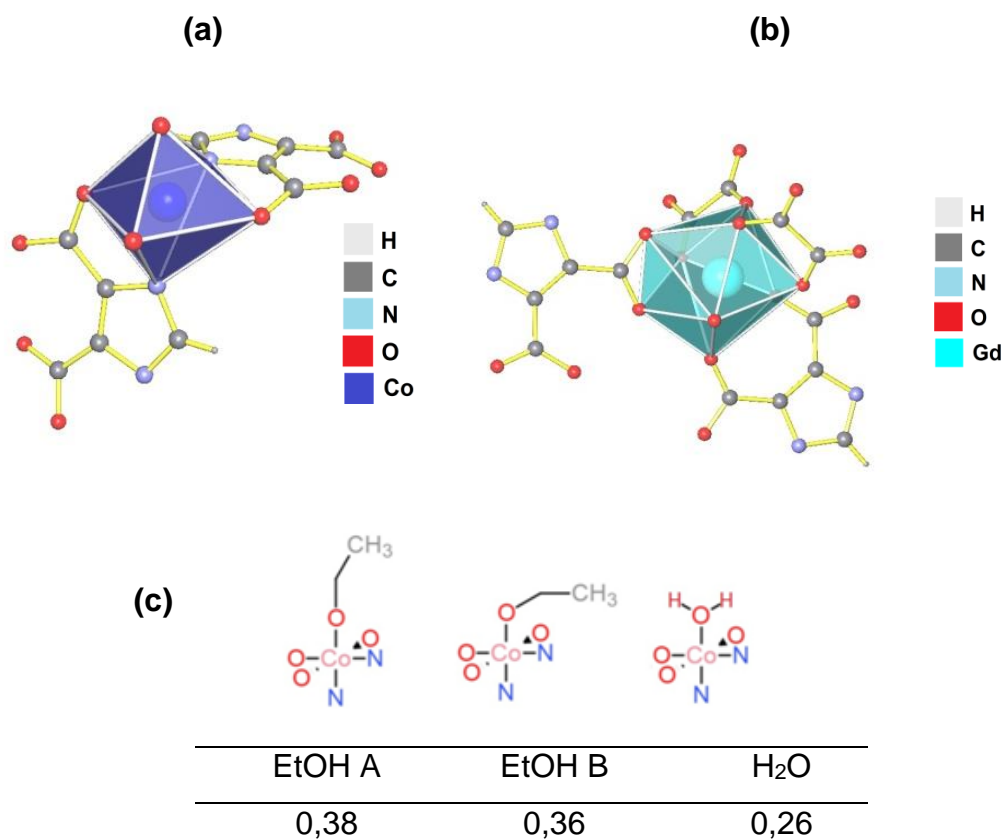


Figura 16. Entorno de coordinación de los cationes (a)  $\text{Co}^{\text{II}}$  y (b)  $\text{Gd}^{\text{III}}$  en **CoGd-1**. (c) Esquema del modelo que se utilizó para resolver la ocupación fraccionaria de moléculas de etanol (EtOH) y  $\text{H}_2\text{O}$  en la posición de coordinación en torno al catión  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

Esta posición fue modelada como se muestra en la figura 17, con un 0,38 de ocupancia para la molécula EtOH (A), 0,36 de la molécula EtOH (B) y 0,26 para una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 16c). Por otra parte, el catión  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentra con una nonacoordinado de tipo  $\text{GdO}_9$ . Su primera esfera de coordinación está compuesta por dos moléculas de  $\kappa\text{O},\text{O}'\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$ , dos moléculas de  $\text{IDC}^{3-}$ , una de ellas coordinando de manera  $\kappa\text{O},\text{O}'$  a través de los dos carboxilatos y quelante  $\kappa\text{O}'',\text{O}'''$  a través de uno de los carboxilatos, además de una molécula de agua (figura 16b).

Es interesante ver como el ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$  en su forma totalmente deprotonada ( $\text{IDC}^{3-}$ ) adopta un modo de coordinación de la forma  $\eta^4\text{-}\kappa\text{N},\text{O}$

$\kappa O', O''-\kappa O'', O'''$   $\kappa O''''', N'$ , mientras que el ligante oxalato presenta una coordinación biquelante puente  $\eta^2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$  (figura 17a).

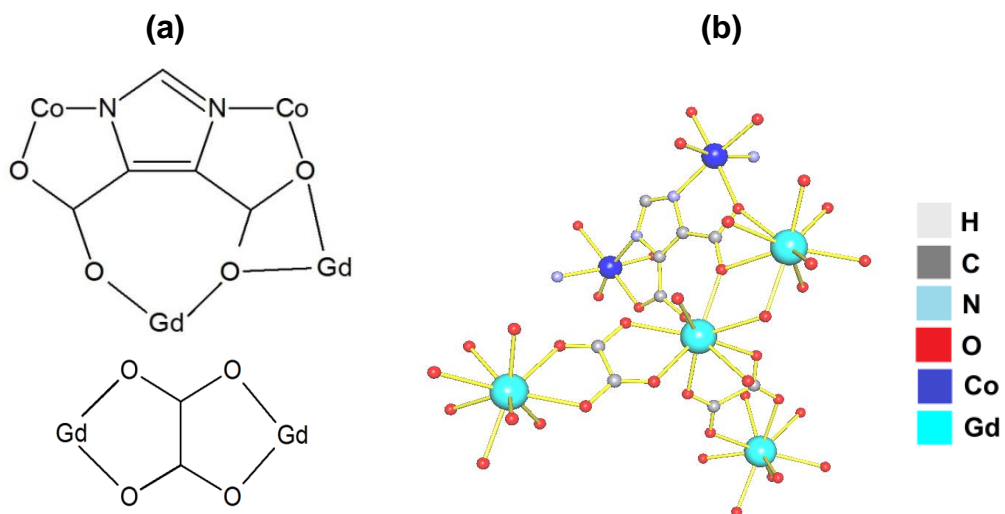


Figura 17. (a) Coordinación de tipo  $\eta^4-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'', O'''-\kappa O''''', N'$  del anión  $IDC^{3-}$  y  $\eta^2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$ - del anión  $C_2O_4^{2-}$ . (b) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CoGd-1**, enumerados en la tabla 3.

Tabla 3. Puentes presentes en <b>CoGd-1</b>				
	metal-metal	coordinación	Puente	Distancia (Å)
1	Gd-Gd	$\mu_2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$	biquelante $C_2O_4^{2-}$	6,231(2)-6,304(2)
2	Gd-Gd	$\mu_2-O, O$	carboxilato puente (1,1)	4,2208(14)
3	Co-Gd	$\mu_2-O, O'$	carboxilato puente (1,3)	6,194(2)-6,394(2)
4	Co-Gd	$\mu_2-O, O$	carboxilato puente (1,1)	4,568(2)
5	Co-Co	$\mu_2$ -imidazol	anillo imidazol	6,361(2)

Podemos observar como las distancias inter-cación más cortas las generan los grupos carboxilato-(1,1) (también llamado oxocarboxilato), tanto en el caso del puente Co-Gd como Gd-Gd. Las distancias del resto de los

puentes están en un valor entre los 6,1 y 6,4 Å aproximadamente. En cuanto a su estructura extendida, el compuesto **CoGd-1** presenta una estructura iónica-covalente tridimensional (3D) (figura 18b), que puede ser descrita como formada por dos sub-estructuras homometálicas 1D independientes, las cuales se enlazan entre sí perpendicularmente en el espacio.

La primera sub-estructura corresponde a cadenas quirales en forma de zig-zag compuestas por la unidad  $[\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}]_n^-$  (figura 18a), las cuales se extienden por el plano *ac*, mientras que la segunda corresponde a cadenas compuestas por la unidad catiónica  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]_n^+$ , las cuales se propagan paralelas entre sí por el plano *bc* (figura 18c), presentando un ordenamiento alternante  $\Delta-\Lambda$ . El ensamblaje de las dos sub-estructuras homometálicas se realiza mediante la coordinación de centros  $\text{Gd}^{\text{III}}$  por grupos carboxilato provenientes del ligante  $\text{IDC}^{3-}$  en las sub-estructuras homometálicas  $\text{Co}^{\text{II}}$  mediante puentes carboxilato-(1,1) y (1,3), resultando en la red 3D mencionada anteriormente. Cabe destacar que el compuesto **CoGd-1** presenta aguas de cristalización en los intersticios de la red.

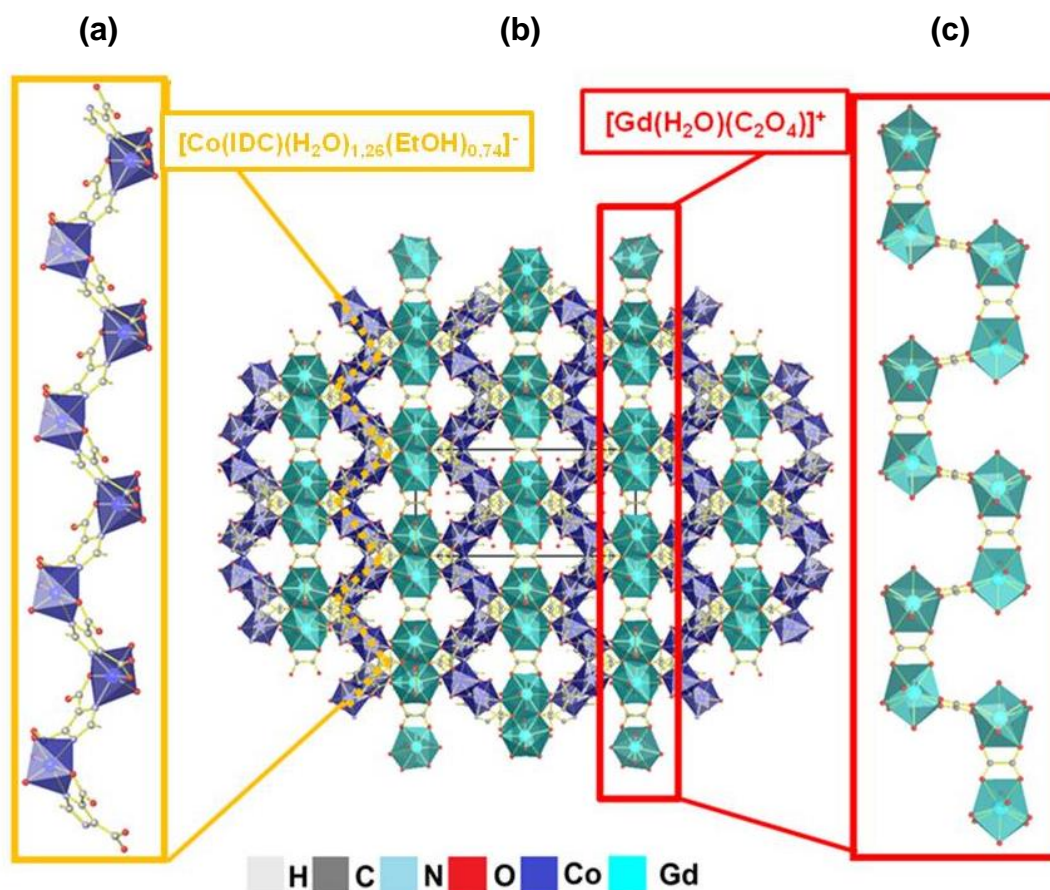


Figura 18. (a) Cadenas zig-zag formadas por  $[\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1.26}(\text{EtOH})_{0.74}]^-$ , (b) vista desde el eje b estructura extendida de **CoGd-1** y cadenas formadas por  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ .

### b. $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{HIDC})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}] \cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$ (CoGd-2)

Al igual que el compuesto **CoGd-1**, el compuesto **CoGd-2** corresponde a un PCH con estructura iónica-covalente tridimensional, y cristaliza en el grupo espacial C2/c monoclinico. Presenta una unidad asimétrica que consiste en un centro de  $\text{Co}^{\text{II}}$  y un centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , una molécula de  $\text{H}_3\text{IDC}$  monoprotónada, donde el protón se encuentra en uno de los grupos carboxilatos, 1,5 moléculas del anión  $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ , una molécula de agua de coordinación y 2,65 moléculas de agua de cristalización (figura 19).

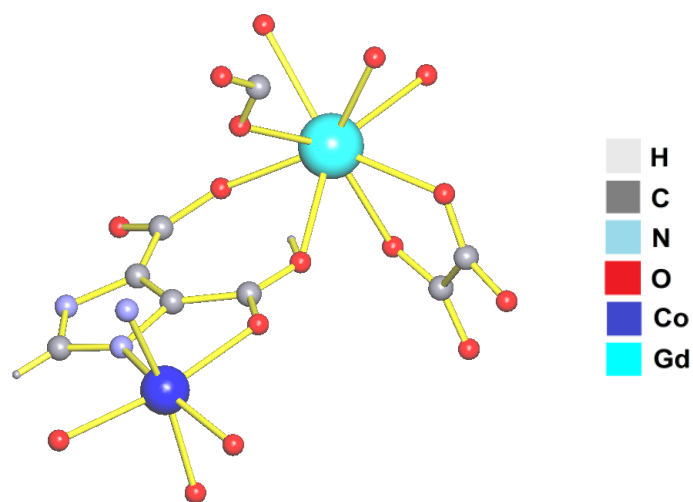


Figura 19. Unidad asimétrica de **CoGd-2**.

Al igual que **CoGd-1**, en el compuesto **CoGd-2** los cationes  $\text{Co}^{\text{II}}$  se encuentran en geometría octaédrica distorsionada de tipo  $\text{CoN}_2\text{O}_4$  compuesta por una molécula de  $\kappa\text{O},\text{O}'\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$  y dos moléculas de  $\kappa\text{N},\text{O}\text{-HIDC}^{2-}$  en posición *trans* (figura 20a). Por su parte, el catión  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentra con una nonacoordinación  $\text{GdO}_9$ , formada por dos moléculas de  $\kappa\text{O},\text{O}'\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$ , dos moléculas de  $\text{HIDC}^{2-}$ , una de ellas coordinando de forma bidentada  $\kappa\text{O},\text{O}'$  a través de los dos carboxilatos y quelante  $\kappa\text{O}'',\text{O}'''$  a través de uno de los carboxilatos, además de una molécula de agua (figura 20b).



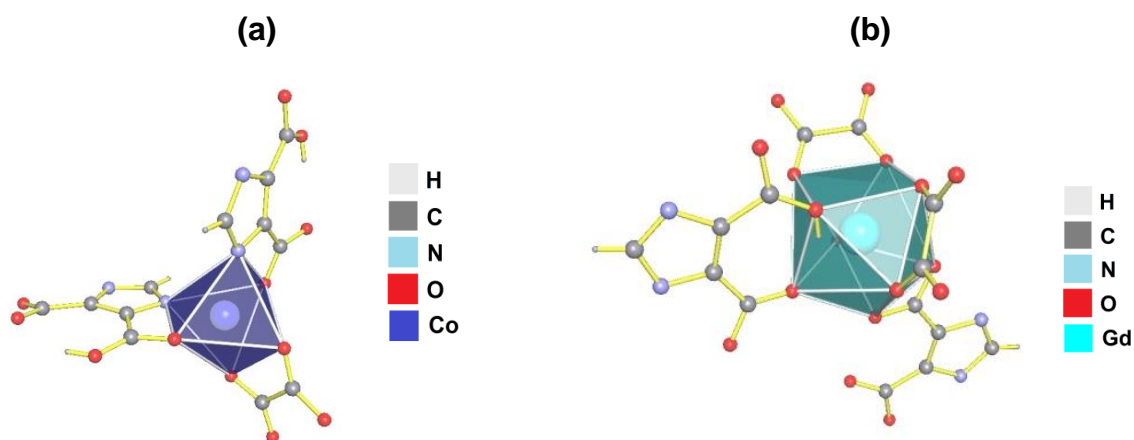


Figura 20. Entorno de coordinación de los cationes (a)  $\text{Co}^{\text{II}}$  y (b)  $\text{Gd}^{\text{III}}$  en **CoGd-2**.

Cabe destacar que a pesar que el ligante  $\text{HIDC}^{2-}$  presenta una monoprotonación, este anión adopta el mismo modo de coordinación que la especie  $\text{IDC}^{3-}$  en **CoGd-1**,  $\eta^4\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''-\kappa\text{O}''',\text{O}''''-\kappa\text{O}''''',\text{N}'$ , al igual que los aniones oxalato ( $\eta^2\text{-}\kappa\text{O},\text{O}'-\kappa\text{O}'',\text{O}'''$ ) (figura 21a).

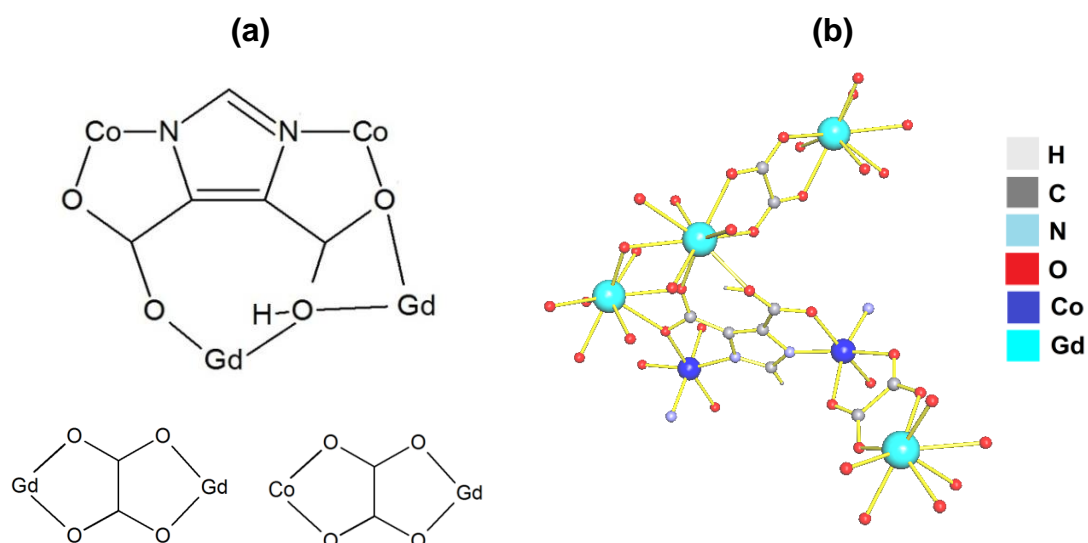


Figura 21. (a) Coordinación de tipo  $\eta^4\text{-}\kappa\text{N},\text{O}-\kappa\text{O}',\text{O}''-\kappa\text{O}''',\text{O}''''-\kappa\text{O}''''',\text{N}'$  del anión  $\text{HIDC}^{2-}$  y  $\eta^2\text{-}\kappa\text{O},\text{O}'-\kappa\text{O}'',\text{O}'''$  del anión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  y (b) tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CoGd-2**, enumerados en la tabla 4.

La figura 21b muestra los tipos de puente entre los iones metálicos en la red **CoGd-2**, los cuales aparecen enumerados en la tabla 4. De manera similar al **CoGd-1**, en **CoGd-2** se pueden identificar los mismos puentes entre los centros metálicos, además de un nuevo puente Co-Gd vía  $\kappa O, O' - \kappa O'', O'''' - C_2O_4^{2-}$ .

Nuevamente el puente carboxilato-(1,1) presenta las distancias interacción, tanto Co-Gd como Gd-Gd, más cortas (4,6759(16) Å y 4,2461(11) Å respectivamente). Entre los puentes Co-Gd y Gd-Gd vía oxalato, es el puente heterometálico el que presenta una distancia entre cationes más corta (5,7988(19) y 6,358(1) Å respectivamente).

Nº	metal-metal	Coordinación	puente	Distancia (Å)
1	Gd-Gd	$\mu_2 - \kappa O, O' - \kappa O'', O''''$	biquelante $C_2O_4^{2-}$	6,358(1)
2	Gd-Gd	$\mu_2 - O', O'$	carboxilato puente (1,1)	4.2461(11)
3	Co-Gd	$\mu_2 - O, O'$	carboxilato puente (1,3)	6,402(2)
		$\mu_2 - O'', O''''$	<i>anti-anti</i>	6,563(2)
4	Co-Gd	$\mu_2 - O, O$	carboxilato puente (1,1)	4,6759(16)
5	Co-Gd	$\mu_2 - \kappa O, O' - \kappa O'', O''''$	biquelante $C_2O_4^{2-}$	5,7988(19)
6	Co-Co	$\mu_2 - \text{imidazol}$	anillo imidazol	6,4606(18)

El compuesto **CoGd-2** también presenta una estructura de red iónica-covalente 3D (figura 22b), la cual puede ser descrita como formada por una sub-estructura homometálica, basada en  $Co^{II}$ , correspondiente en forma de zig-zag  $[Co(HIDC)]_n$ , las cuales se extienden a lo largo del eje *b* (figura 22a). Al igual que en el compuesto **CoGd-1**, estas unidades basadas en  $Co^{II}$  son quirales, con el mismo ordenamiento alternante  $\Delta - \Lambda$  a lo largo del plano *ac*.

Estas cadenas se encuentran ensambladas entre sí por el fragmento discreto  $[Gd(C_2O_4)_{1,5}(H_2O)]$  (figura 22c) a través de dos conexiones; la primera, corresponde a puentes carboxilatos-(1,1) y carboxilatos-(1,3) por

parte de los aniones  $\text{HIDC}^{2-}$  (provenientes de la unidad  $[\text{Co}(\text{HIDC})_n]$ ) que se unen a los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  formando una lámina en el plano  $ac$ . Estas láminas heterometálicas se encuentran unidas entre sí por una segunda conexión, puentes  $\kappa\text{O},\text{O}'\text{-}\kappa\text{O}'',\text{O}'''\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$  entre los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ , generando la estructura 3D de **CoGd-2**.

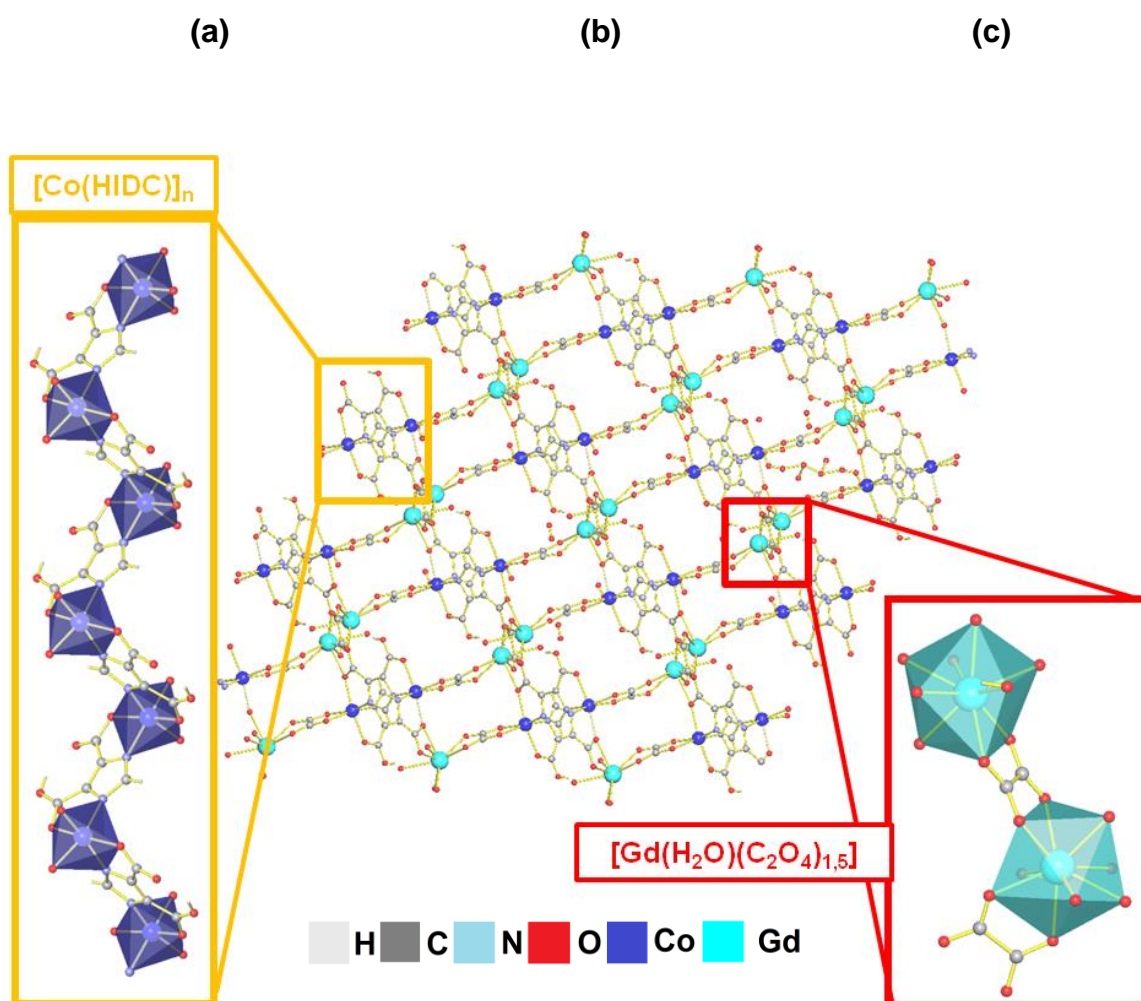


Figura 22. Los dos fragmentos que se pueden identificar en el compuesto **CoGd-2**, (a) las cadenas compuestas por la unidad  $[\text{Co}(\text{HIDC})_n]$ , y (c) la unidad discreta  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1.5}]$ . (b) Vista del eje  $b$  de la estructura extendida del compuesto **CoGd-2**.

### c. $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})\text{Co}(\text{IDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**CoCe-1**)

El compuesto **CoCe-1** cristaliza en una celda monoclinica  $P2_1/n$ , diferente a la que presentan los compuestos anteriores **CoGd-1** y **CoGd-2** ( $C2/c$ ). Su unidad asimétrica consta de una molécula de  $\text{HIDC}^{2-}$  y una molécula de  $\text{IDC}^{3-}$ , un átomo de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , un átomo de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y 3 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 23).

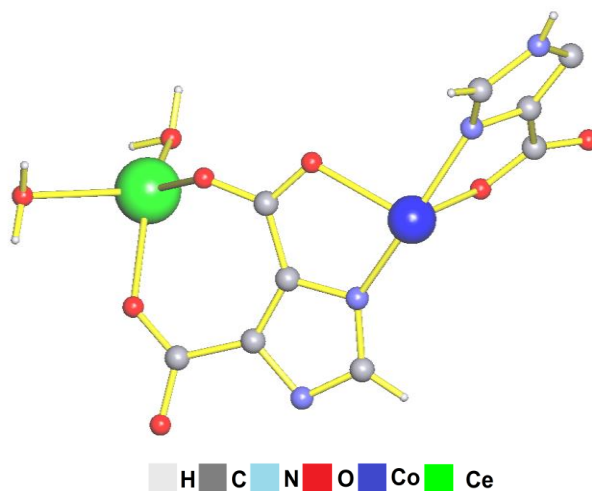


Figura 23. Unidad asimétrica del compuesto **CoCe-1**

A diferencia de los otros dos compuestos **CoGd1-2**, la red **CoCe-1** no contiene ningún ligante auxiliar, sino solo especies derivadas del ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$  las cuales son las responsables de unir a los centros metálicos. Así mismo, en este compuesto el ligante imidazol se encuentra con dos grados de protonación, monoprotonado  $\text{HIDC}^{2-}$  con el protón en el anillo imidazol, coordinando en el modo  $\eta^3\text{-}\kappa\text{O}\text{-}\kappa\text{O}'\text{,O}''\text{-}\kappa\text{O}'''\text{,N}$  (figura 24a), y totalmente deprotonado  $\text{IDC}^{3-}$  con una coordinación  $\eta^4\text{-}\kappa\text{N, O}\text{-}\kappa\text{O}'\text{,O}''\text{-}\kappa\text{O}'''\text{,O}'''\text{-}\kappa\text{O}'''\text{N}'$  (figura 24b), la misma observada en las dos redes de **CoGd1-2**.

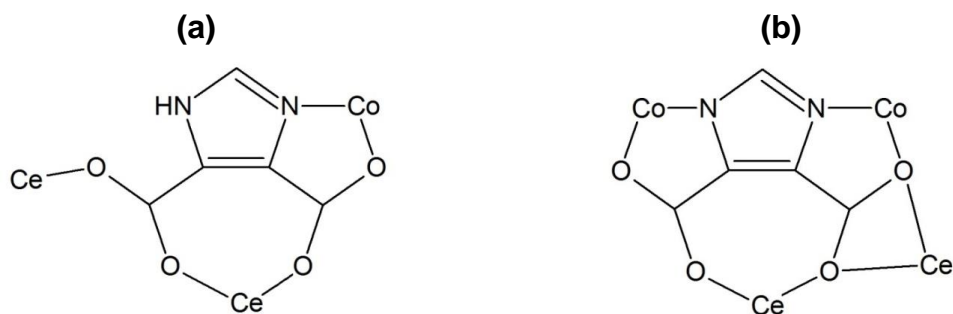


Figura 24. Modos de coordinación de (a)  $\text{HIDC}^{2-}$  y (b)  $\text{IDC}^{3-}$  encontrados en **CoCe-1**.

Los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , se encuentran en un entorno de octaedro distorsionado (figura 25a) del tipo  $\text{CoN}_3\text{O}_3$ , formado de dos moléculas de  $\kappa\text{N},\text{O-IDC}^{3-}$  y una molécula de  $\kappa\text{N},\text{O-HIDC}^{2-}$ . Los cationes  $\text{Ce}^{\text{III}}$  presentan un entorno  $\text{CeO}_9$  compuesto de dos moléculas de  $\text{HIDC}^{2-}$  coordinando de manera monodentada  $\kappa\text{O}'$  y bidentada  $\kappa\text{O}',\text{O}''$ , dos moléculas de  $\text{IDC}^{3-}$  coordinando de dos formas bidentadas diferentes más dos moléculas de agua (figura 25b).

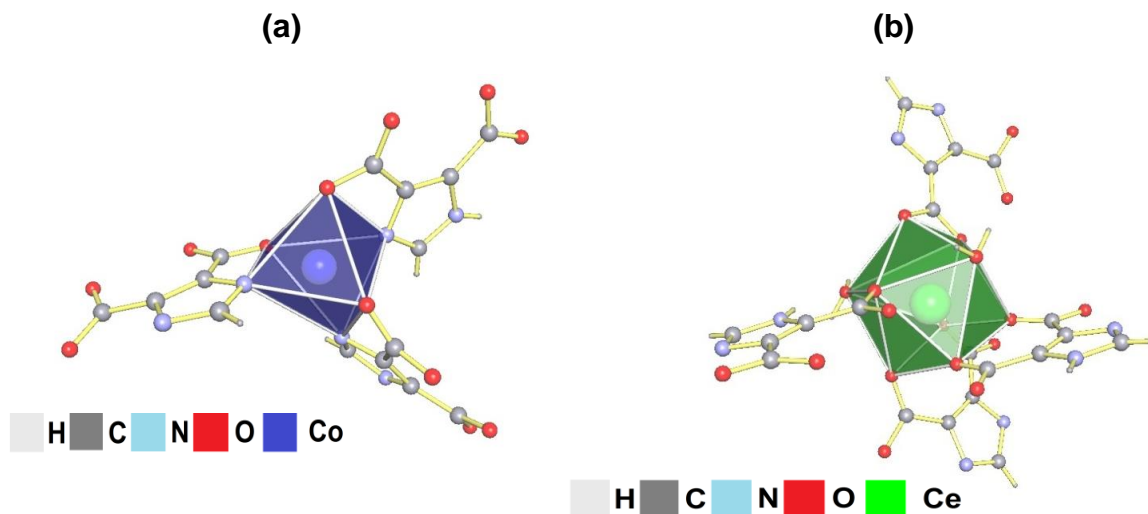


Figura 25. Coordinación y geometría de los centros de (a)  $\text{Co}^{\text{II}}$  y (b)  $\text{Ce}^{\text{III}}$  en el compuesto **CoCe-1**.

En la figura 26 se pueden observar los siete puentes entre los cationes metálicos presentes en el compuesto **CoCe-1**. Similar al caso de los compuestos de **CoGd-1** y **CoGd-2**, los puentes Ce-Ce y Co-Ce vía carboxilato-(1,1) presentan las distancias entre cationes más cortas. Además, en este compuesto podemos identificar un tipo de puente carboxilato que no está presente en los compuestos de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  (**CoGd1** y **CoGd2**), carboxilato-(1,3) *anti-anti* entre iones  $\text{Ce}^{\text{III}}$  con una distancia de 5,870(4) Å.

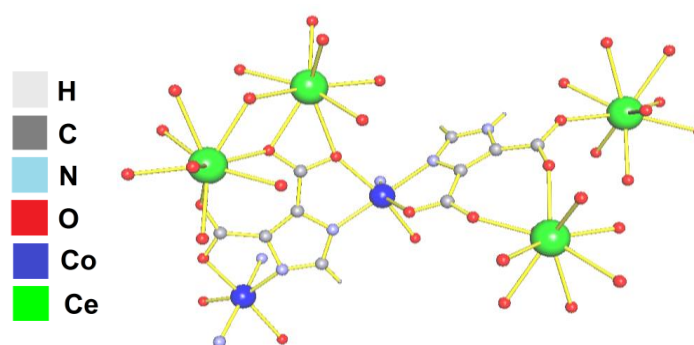


Figura 26. Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CoCe-1**, enumerados en la tabla 5.

Tabla 5. Puentes presentes en <b>CoCe-1</b>				
Nº	metal-metal	Coordinación	puente	Distancia (Å)
1	Ce-Ce	$\mu_2\text{-O}''\text{,O}''$	carboxilato puente (1,1)	4,293(3)
2	Ce-Ce	$\mu_2\text{-O}''\text{,O}'''$	carboxilato puente (1,3) <i>anti-anti</i>	5,870(4)
3	Co-Ce	$\mu_2\text{-O}''''\text{,O}''''$	carboxilato puente (1,1)	4,741(2)
4	Co-Ce	$\mu_2\text{-O}\text{,O}'$	carboxilato puente (1,3) <i>anti-anti</i>	6,218(2)
		$\mu_2\text{-O}''\text{,O}'''$		6,268(3)
		$\mu_2\text{-O}''\text{,O}'''$		6,326(3)
5	Co-Co	$\mu_2\text{-imidazol}$	anillo imidazol	6,160(3)

El compuesto **CoCe-1**, presenta una estructura iónica-covalente tridimensional (Figura 27) al igual que los dos compuestos anteriores basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ .

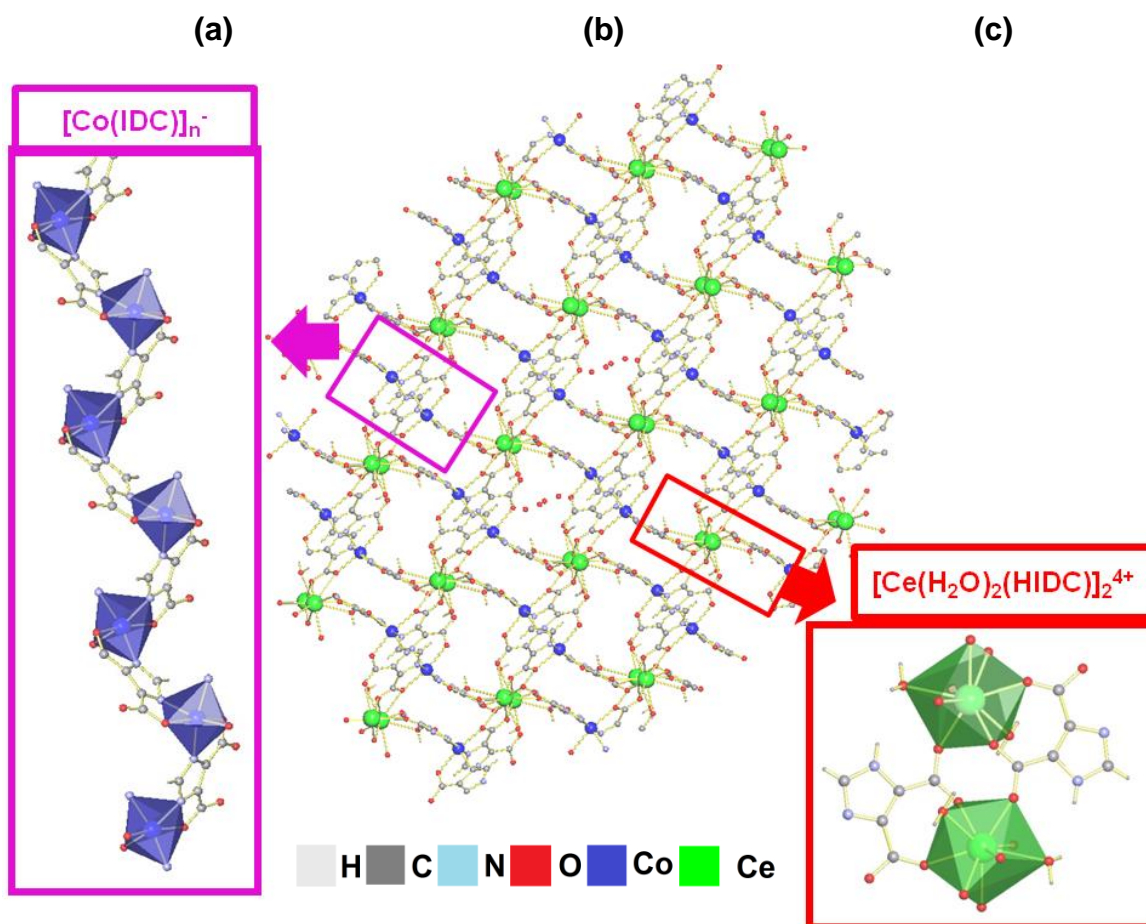


Figura 27. (a) cadenas de  $[\text{Co}(\text{IDC})]_n^-$ , (b) Vista desde el eje  $b$  del compuesto **CoCe-1** y (c) unidades  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})]_2^{4+}$ .

Esta red puede ser descrita como construida por dos estructuras homometálicas independientes. La primera corresponde a cadenas monometálicas en forma de zigzag formadas por la unidad  $[\text{Co}(\text{IDC})]_n^-$ , las cuales se propagan por el eje  $b$  y presentan el mismo ordenamiento alternante  $\Lambda$  y  $\Delta$  observada en los compuestos **CoGd-1** y **CoGd-2** (figura



27a). Estas sub-estructuras de  $\text{Co}^{\text{II}}$  se encuentran ensambladas por un fragmento dinuclear discreto  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})]_2^{2+}$  (figura 27c) a través de puentes carboxilato *anti-anti* a lo largo del eje *b* (proveniente de las especies  $\text{HIDC}^{2-}$ ) y *anti-anti-oxocarboxilato* a lo largo del eje *c* ( $\text{IDC}^{3-}$  respectivamente), formando la red 3D antes mencionada.

#### 4.2.2 Caracterización estructural de los PCH basados en $\text{Cu}^{\text{II}}$

En la tabla 6 se resumen los parámetros cristalográficos de los compuestos  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_{0,5}(\text{HIDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **CuGd-1**,  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{IDC})_2]$  **CuGd-2** y  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{IDC})\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{HIDC})(\text{IDC})]$  **CuCe-1**. Cabe destacar que la caracterización estructural del compuesto **CuGd-1** fue realizada a temperatura ambiente, mientras que los compuestos **CuGd-2** y **CuCe-1** fueron caracterizados a 150 K.



Tabla 6. Datos Cristalográficos **CuCe-1**, **CuCe-1** y **CuGd-2**

Nombre	<b>CuGd-1</b>	<b>CuCe-1</b>	<b>CuGd-2</b>
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{Cu}_{0.5}\text{GdC}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{11}$	$\text{Cu}_{1.5}\text{CeC}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{15}$	$\text{Cu}_2\text{GdC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{12}$
<b>Masa molar (g/mol)</b>	485,2	751,78	662,6
<b>Temperatura (K)</b>	296	150,15	150,15
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Monoclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	P-1	P2 <sub>1</sub> /n	P-1
<b>a (Å)</b>	6,964(2)	11,0696(4)	6,6701(5)
<b>b (Å)</b>	7,159(2)	6,9284(2)	11,3064(9)
<b>c (Å)</b>	12,180(4)	26,1233(8)	12,0027(11)
<b><math>\alpha</math> (°)</b>	101,904(3)	90	62,710(3)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	91,500(4)	95,6510(10)	82,646(3)
<b><math>\gamma</math> (°)</b>	94,031(4)	90	78,035(3)
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	592,194	1993,78(11)	786,39(11)
<b>R [%]</b>	4,1	2,55	1,91

#### a. $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cu}_{0.5}(\text{HIDC})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**CuGd-1**)

El compuesto **CuGd-1** corresponde a un PCH 2D, el cual cristaliza en un grupo espacial triclínico P-1. Su unidad asimétrica corresponde a 0,5 catión  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , un catión  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , una molécula de  $\text{H}_3\text{IDC}$  en su forma monoprotonada  $\text{HIDC}^{2-}$ , una molécula de  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , y tres moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 28).

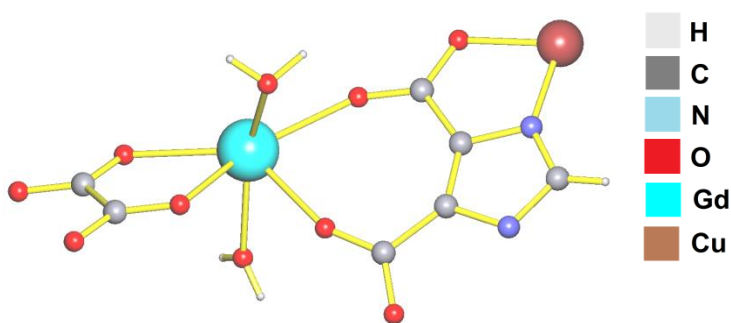


Figura 28. Unidad asimétrica de **CuGd-1**.

Los cationes  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en **CuGd-1** se encuentran en una coordinación de tipo  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  con geometría plano cuadrada (figura 29a) formada por dos  $\kappa\text{N},\text{O}$ - $\text{HIDC}^{2-}$ . Adicionalmente, en la zona axial, los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  se encuentran interaccionando con otras dos moléculas de  $\text{HIDC}^{2-}$  a través de grupos carboxilato libres. Se considera como pseudocoordinación a la interacción axial que presentan los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  debido a que las distancias  $\text{Cu-O}$  axiales (2,577(5) Å) son mucho más largas que las distancias  $\text{Cu-N}$  (1,957(5) Å) o  $\text{Cu-O}$  (1,982(3) Å) de la zona ecuatorial. Por esta razón, también se puede considerar la geometría al entorno del centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  como la de un octaedro elongado (4+2). Además, se puede observar como las moléculas  $\kappa\text{N},\text{O}$ - $\text{HIDC}^{2-}$  ecuatoriales y axiales se disponen paralelas entre sí con respecto a los anillos imidazol (figura 29c). Por su parte el centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  presenta una coordinación de tipo  $\text{GdO}_8$  formado por dos moléculas de  $\kappa\text{O},\text{O}'\text{-C}_2\text{O}_4^{2-}$ , una molécula de  $\kappa\text{O},\text{O}''\text{-IDC}^{3-}$  coordinando a través de ambos grupos carboxilatos y dos moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 29b).

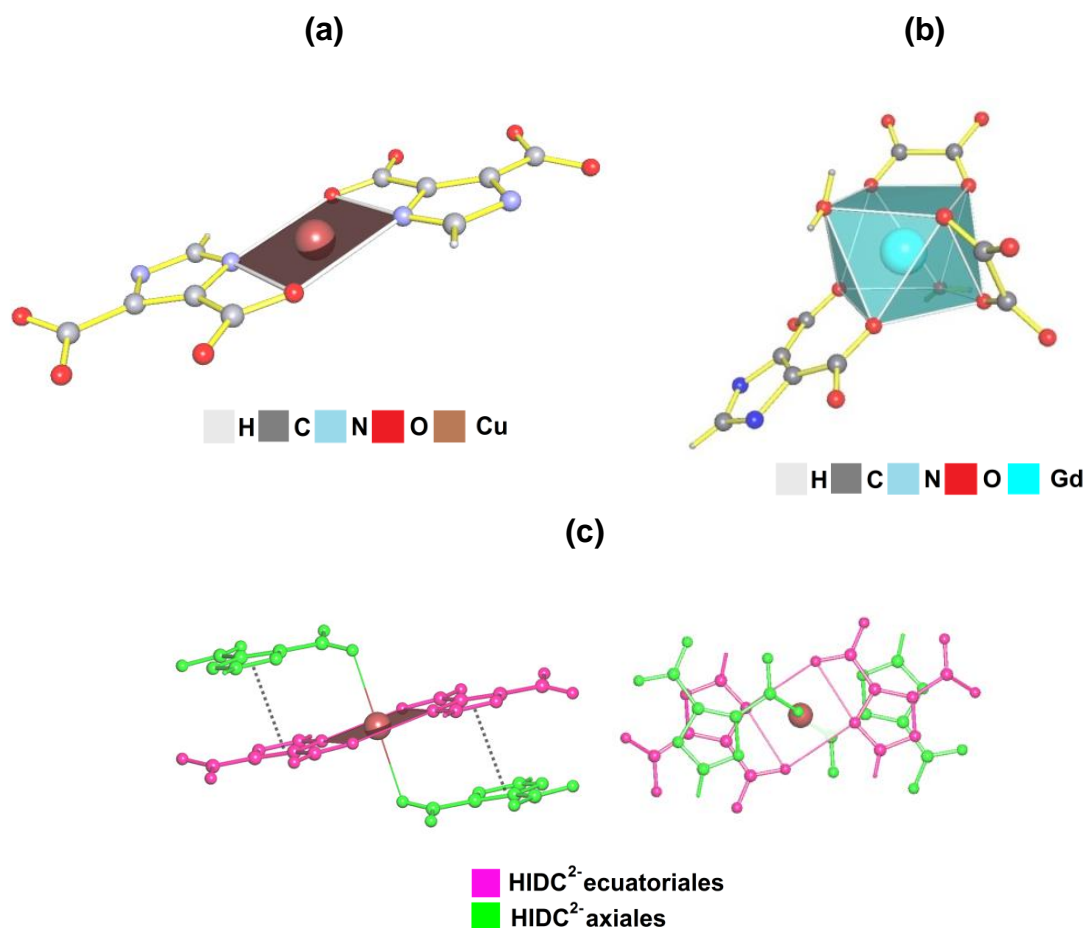


Figura 29. Entorno de coordinación de los cationes (a) Cu<sup>II</sup> y (b) Gd<sup>III</sup> en **CuGd-1**. En (c) moléculas HIDC<sup>2-</sup> ecuatoriales (fucsia) y axiales (verde) en torno a los centros de Cu<sup>II</sup> en **CuGd-1**; en línea punteada, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  stacking entre los anillos imidazol axiales-ecuatoriales.

La especie monoprotonada HIDC<sup>2-</sup> contiene el protón en el anillo imidazol adoptando un modo de coordinación  $\eta^2$ - $\kappa N, O$ - $\kappa O', O''$  que une sólo dos centros metálicos (figura 30a). Además, el grupo carboxilato de la posición 5 del anillo presenta una interacción más débil que se proyecta fuera del plano que forma el anillo imidazol con un segundo catión de Cu<sup>II</sup> en la zona axial. Como se mencionó anteriormente se denomina a esta interacción como pseudocoordinación, debido a una distancia más larga Cu-O en comparación

a las otras distancias de enlace Cu-O en la zona ecuatorial. Por su parte, la coordinación de los iones oxalato  $C_2O_4^{2-}$  es la misma observada que en los compuestos **CoGd1** y **CoGd2**,  $\eta^2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$ .

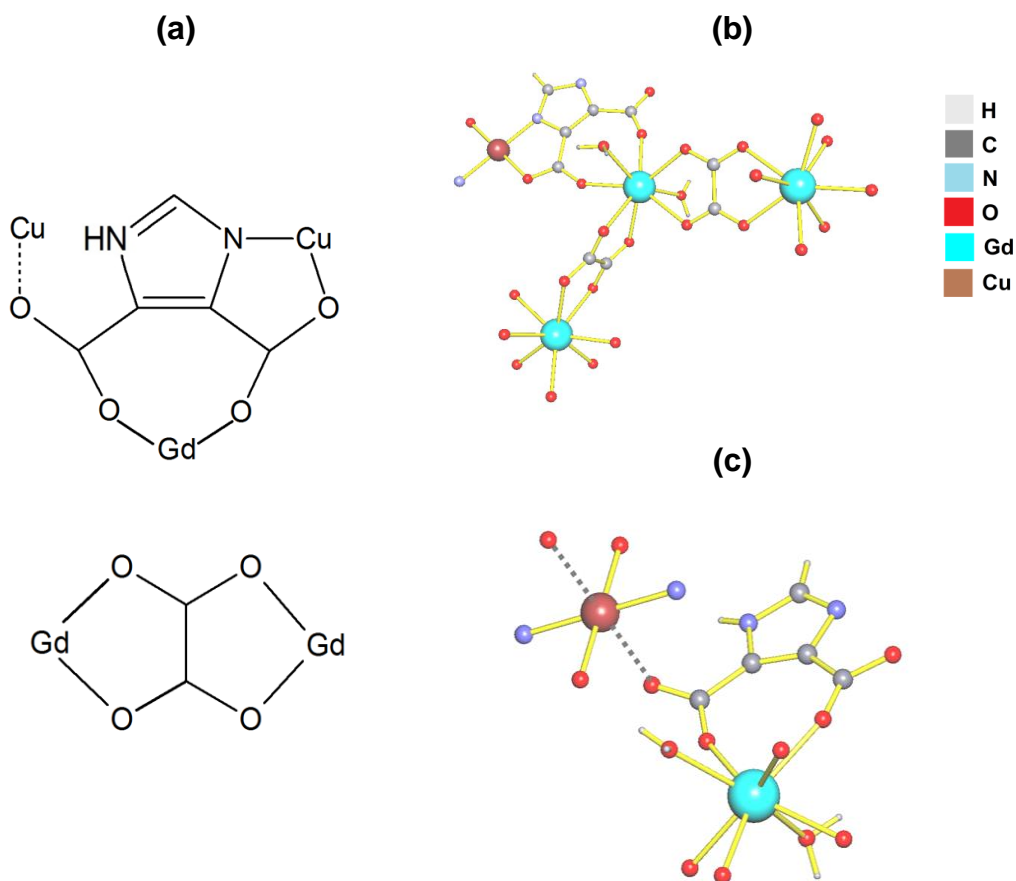


Figura 30. (a) Coordinación  $\eta^2-\kappa N, O-\kappa O', O''$  del anión  $HIDC^{2-}$ , en línea punteada la interacción débil entre un grupo carboxilato y los cationes cobre (Cu-O); coordinación  $\eta^2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$  de los aniones oxalatos. (b) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CuGd-1**, enumerados en la tabla 7.

Como se puede observar en la figura 30b, la conectividad entre los iones metálicos en esta red es bastante más simple que en los PCH basados en  $Co^{II}$ , solo pudiendo distinguir dos puentes. El primero corresponde a puentes

Gd-Gd vía oxalatos, con distancias de inter-cación de aproximadamente 6,2 Å y el segundo, un puente Cu-Gd vía carboxilato-(1,3) *anti-anti* con una distancia de 6,289(1) Å (tabla 7). Por otro lado, si tomamos en cuenta la pseudocoordinación axial de los cationes de Cu<sup>II</sup> por el ligante ligante HIDC<sup>2-</sup> se podría considerar otro puente Cu-Gd vía carboxilato-(1,3) *syn-anti* fuera del plano, con una distancia entre cationes de 5,517(13) Å.

Tabla 7. Puentes presentes en **CuGd-1**

Nº	metal-metal	Coordinación	puente	Distancia (Å)
1	Gd-Gd	$\mu_2\text{-}\kappa\text{O}, \text{O}'\text{-}\kappa\text{O}'', \text{O}'''$	biquelante $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6,171(1) 6,252(1)
2	Cu-Gd	$\mu_2\text{-}\text{O}, \text{O}'$	carboxilato puente (1,3) <i>anti-anti</i>	6,289(1)
3	Cu-Gd*	$\mu_2\text{-}\text{O}'', \text{O}'''$	carboxilato puente (1,3) <i>syn-anti</i>	5,517(13)

\*puente entre cationes derivado de una interacción más débil Cu-O, señalada en línea punteada en la figura 30b y c

En cuanto a su estructura extendida, el compuesto **CuGd-1** presenta un crecimiento laminar (figura 31a) que puede ser descrito como formado por dos fragmentos homometálicos. El primero corresponde a cadenas zigzag de la unidad  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ , las cuales crecen paralelas entre sí en el plano *ab* (figura 31b). Estas cadenas de Gd<sup>III</sup> se encuentran conectadas entre sí a través del eje *c* mediante la coordinación de grupos carboxilatos (coordinación  $\text{O}, \text{O}'\text{-IDC}^{3-}$ ) provenientes del segundo fragmento discreto de  $[\text{Cu}_{0,5}(\text{HIDC})]^-$  (figura 31c).

Cabe destacar que a pesar de que la estructura extendida de **CuGd-1** es 2D, se puede observar un empaquetamiento de tipo pseudotridimensional entre las láminas a través de la interacción de los Cu-HIDC<sup>2-</sup> axiales y múltiples puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua de coordinación

del fragmento  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ , grupos carboxilatos y una molécula de agua de cristalización.

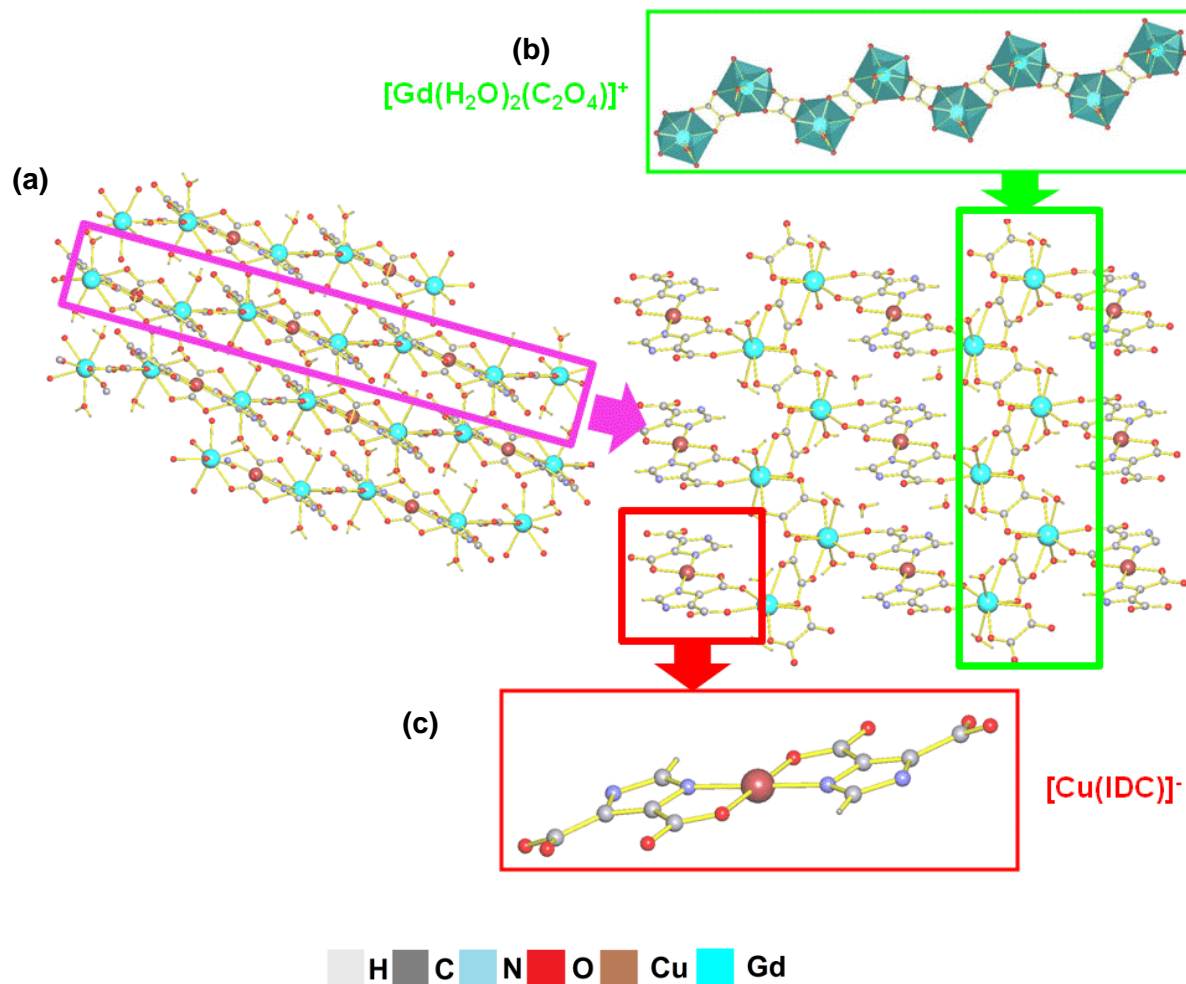


Figura 31. (a) Vista de la estructura extendida de **CuGd-1** desde el eje *b*, (b) cadena  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$  y (c) fragmento  $[\text{Cu}_{0.5}(\text{IDC})]^-$ .

### b. $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{IDC})_2]$ (**CuGd-2**)

El segundo PCH basado en  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , **CuGd-2** cristaliza con una celda triclinica P-1, al igual que el compuesto **CuGd-1**. Su unidad asimétrica se compone de un centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , un centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , un centro de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y dos moléculas independientes del ligante imidazol en su

forma totalmente deprotonada  $\text{IDC}^{3-}$ . Ambas moléculas de  $\text{IDC}^{3-}$  coordinan en un modo diferente al observado en los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\eta^3\text{-}\kappa\text{N-}\kappa\text{O}',\text{O}''\text{-}\kappa\text{O}'''\text{N}'$  (figura 32). Al igual que la especie  $\text{HIDC}^{2-}$  en el compuesto **CuGd-1**, se puede observar una interacción monodentada adicional a través del grupo carboxilato libre de ambas moléculas de  $\text{IDC}^{3-}$  hacia los centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

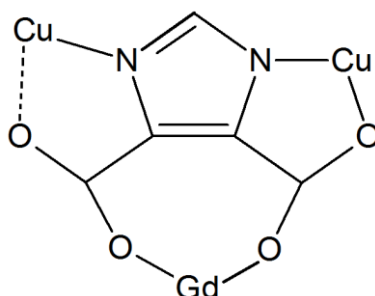


Figura 32. Modo de coordinación para el ligante  $\text{IDC}^{3-}$  encontrado en **CuGd-2**.

El compuesto **CuGd-2** corresponde a un compuesto de valencia mixta  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , siendo el átomo asignado como Cu1 el centro de estado de oxidación 2+, presentando un entorno cuadrado plano de tipo  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  formado por dos moléculas de  $\kappa\text{O}'''\text{N}'\text{-IDC}^{3-}$  (figura 33a).

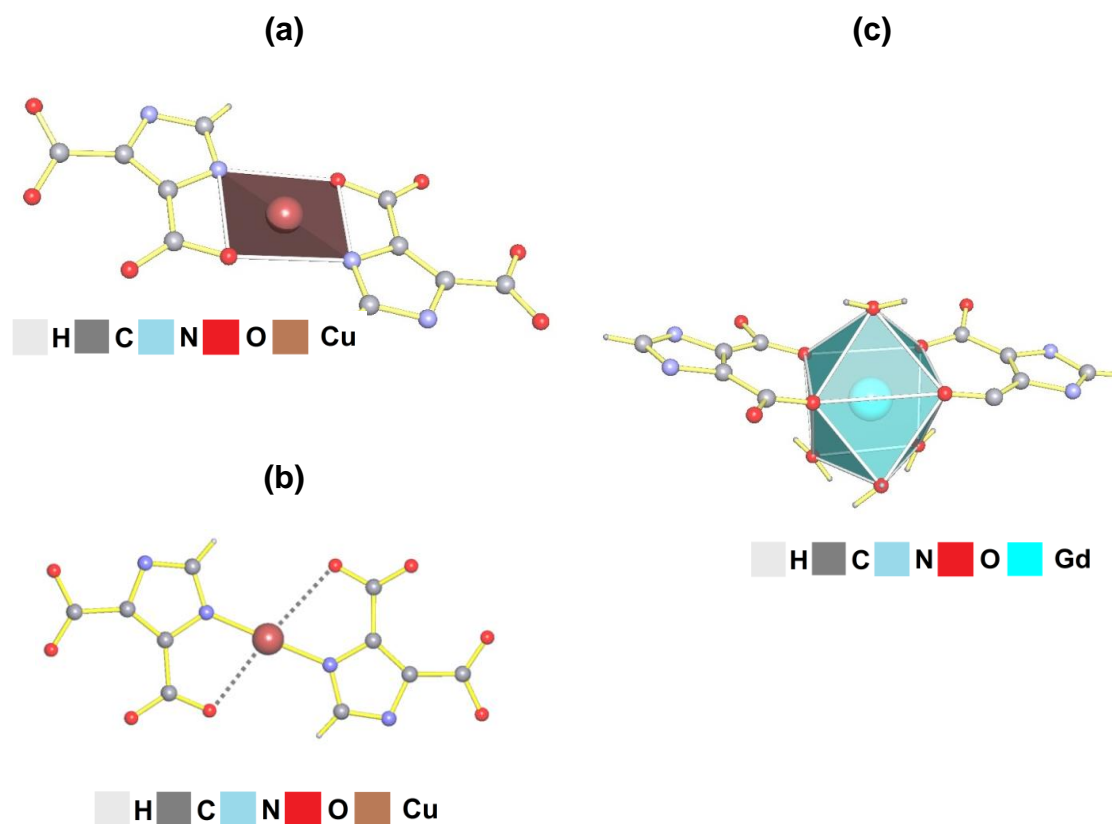


Figura 33. Coordinación y geometría de los centros de (a)  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , (b)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y (c)  $\text{Gd}^{\text{III}}$ . En línea punteada la interacción débil de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con los grupos carboxilatos.

Por su parte,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  corresponde a un centro con estado de oxidación 2+, el cual presenta coordinación  $\text{CuN}_2$  lineal compuesta por dos moléculas de  $\kappa\text{N-IDC}^{3-}$ . Se puede observar como el centro  $\text{Cu}^{\text{II}}$  igualmente interacciona con los átomos de O provenientes de los carboxilatos adyacentes ( $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-O} = 2,576(2) - 2,781(2) \text{ \AA}$ ), generando una coordinación similar a un plano cuadrada, pero muy distorsionada ( $\text{O-Cu}^{\text{II}}\text{-N} = 70,06(9)^\circ - 109,38(8)^\circ$ ) (figura 33b). Por su parte, los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentran octacoordinados por dos moléculas de  $\kappa\text{O',O'-IDC}^{3-}$  y cuatro moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (figura 33c). Al igual que el compuesto **CuGd-1**, el compuesto **CuGd-2** presenta una estructura extendida bidimensional como muestra la figura 34a.



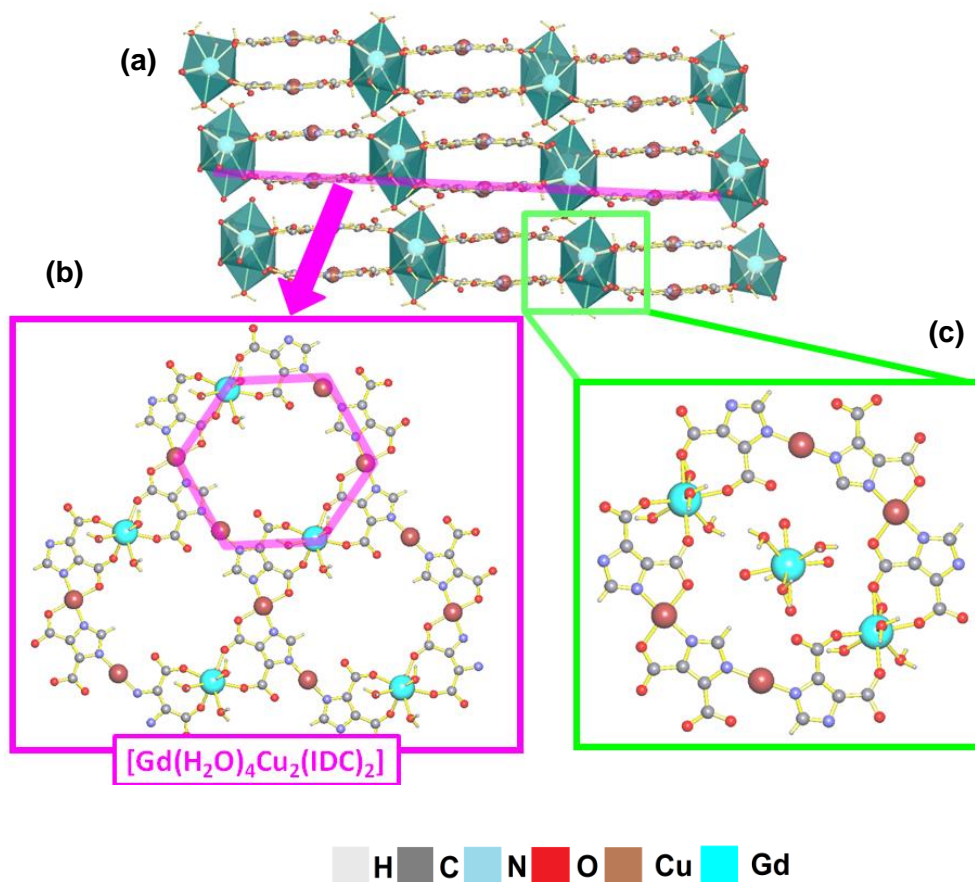


Figura 34. (a) Vista del empaquetamiento del compuesto laminar, (b) formas hexagonales  $[Gd_2Cu_4]$  (c) interacción entre  $[Gd(H_2O)_4]^{3+}$  y los espacios hexagonales en **CuGd-2**.

Cada lámina está formada por unidades heterometálicas  $[Gd_2Cu^I_2Cu^{II}_2]$  de fórmula  $[(Gd_2(H_2O)_4)_2(Cu^I Cu^{II}(IDC)_2)_2]$ , las cuales adoptan una forma de hexágono con un orden alternado  $Gd^{III}-Cu^{II}-Cu^I$  (figura 34b). Tres de las moléculas de  $H_2O$  del fragmento  $[Gd(H_2O)_4]^{3+}$  forman una especie de trípode, el cual interacciona a través de puentes de hidrógeno con los grupos carboxilatos libres en las moléculas de  $IDC^{3-}$  de las cavidades hexagonales  $[Gd_2Cu^I_2Cu^{II}_2]$  de la lámina paralela adyacente. La molécula de agua restante del mismo fragmento  $[Gd(H_2O)_4]^{3+}$  interacciona con las moléculas de agua y

grupos carboxilatos de  $\text{IDC}^{3-}$  vía puentes de hidrógeno de una segunda lámina, formando una estructura pseudotridimensional (figura 34c).

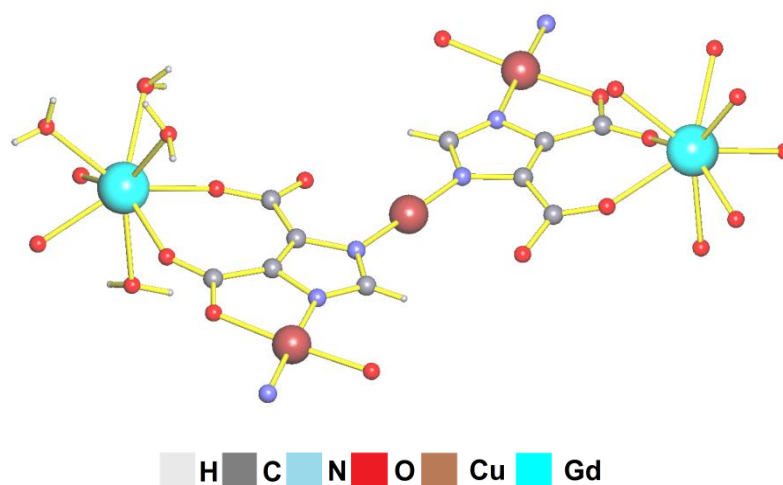


Figura 35. (a) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CuGd-2**, enumerados en la tabla 8.

Al igual que en el compuesto **CuGd-1**, en el compuesto **CuGd-2** podemos observar una conectividad simple que consta sólo de 3 puentes entre los cationes (Figura 35), un puente carboxilato-(1,3) *anti-anti* entre  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Gd y dos puentes en los que participan los anillos imidazol de la especie  $\text{IDC}^{3-}$  entre los cationes  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Gd y  $\text{Cu}^{\text{I}}$ - $\text{Cu}^{\text{II}}$  (tabla 8).

Tabla 8. Puentes presentes en **CuGd-2**

Nº	metal-metal	Coordinación	puente	Distancia (Å)
1	Cu2-Gd	$\mu_2\text{-O}''\text{,O}'''$	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	6,2257(6)
2	Cu1-Gd	$\mu_2\text{-N,O}'$	anillo imidazol-carboxilato	6,5937(6)
3	Cu1-Cu2	$\mu_2\text{-imidazol}$	anillo imidazol	5,9504(6)

### c. $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{IDC})\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{HIDC})(\text{IDC})]$ (CuCe-1)

Al igual que el compuesto **CoCe-1**, el compuesto **CuCe-1** cristaliza en el grupo monoclinico  $P2_1/n$ , siendo la celda unitaria compuesta por un átomo de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , dos átomos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , uno de ellos con ocupación fraccionaria (0,5), además de tres moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y tres moléculas del ligante imidazol.

Se puede observar que el ligante se encuentra con sus tres grados de deprotonación posibles, di, mono y totalmente deprotonado ( $\text{H}_2\text{IDC}^-$ ,  $\text{HIDC}^{2-}$  y  $\text{IDC}^{3-}$ ) (figura 36), característica que le confiere diferentes propiedades coordinativas a cada especie. La molécula  $\text{H}_2\text{IDC}^-$  contiene un grupo ácido y un nitrógeno en el anillo imidazol protonado, presentando la coordinación  $\kappa N, O$  más simple entre las tres especies, enlazándose solo a un cation  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Por su parte, la especie monoprotónada  $\text{HIDC}^{2-}$  conserva el protón del anillo imidazol. Tanto la especie  $\text{HIDC}^{2-}$  como la  $\text{IDC}^{3-}$  se unen a tres cationes metálicos al mismo tiempo, pero con modos de coordinación diferentes,  $\eta^3-\kappa O-\kappa O', O''-\kappa O'''N'$  y  $\eta^3-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'''N'$  respectivamente. De manera similar a los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2**, uno de los grupos carboxilatos de la especie  $\text{IDC}^{3-}$  presenta una interacción monodentada débil hacia uno de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (línea punteada en figura 36c).

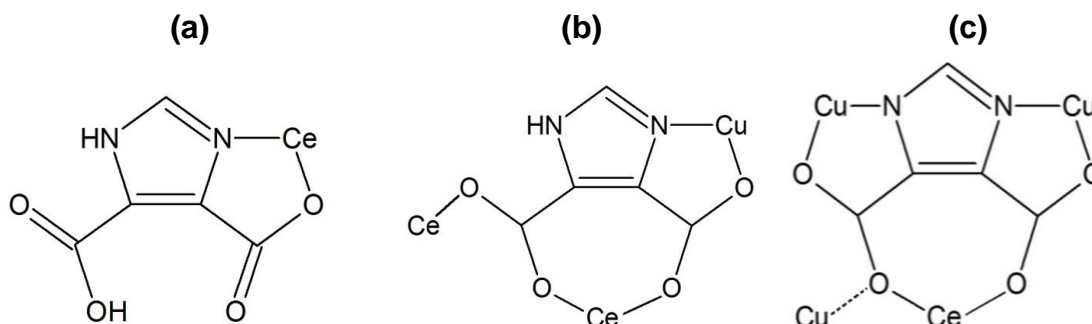


Figura 36. Modos de coordinación de (a)  $\kappa N, O\text{-H}_2\text{IDC}^-$ , (b)  $\eta^3-\kappa O-\kappa O', O''-\kappa O'''N'-(NH)\text{HIDC}^{2-}$  y (c)  $\eta^3-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'''N'\text{-IDC}^{3-}$  encontrados en **CuCe-1**. En línea punteada, la interacción débil entre un grupo carboxilato y los cationes cobre (Cu-O).

Como fue mencionado anteriormente, existen dos tipos de centros distintos de Cu<sup>II</sup> en el PCH **CuCe-1**. Cu1 se encuentra con una pentacoordinación CuN<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 37a). La geometría corresponde a una pirámide de base cuadrada cuya base está conformada por una molécula de H<sub>2</sub>IDC<sup>2-</sup> y otra de IDC<sup>3-</sup> en posición *cis*, ambas coordinando con el mismo modo  $\kappa N,O$ , mientras que una molécula de H<sub>2</sub>O se encuentra ocupando la posición axial. Los centros de Cu2 presentan una esfera de coordinación CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de geometría cuadrado planar compuesta de dos moléculas de *cis*- $\kappa N,O$ -IDC<sup>3-</sup> (Figura 37b).

Además, al igual que en **CuGd-1** los centros de Cu2 interaccionan con dos átomos de O en la posición axial provenientes de dos grupos carboxilato libres del ligante IDC<sup>3-</sup>. Se considera nuevamente a esta interacción una pseudocoordinación tomando en cuenta la diferencia en las longitudes de enlace Cu-O ecuatoriales (1,996(6) Å) con respecto a la longitud de enlace Cu-O axiales (2,763(6) Å) (figura 37c).

Por su parte, los centros de Ce<sup>III</sup> presentan una nonacoordinación de tipo CeNO<sub>8</sub> formado por dos moléculas de H<sub>2</sub>O, un anión  $\kappa N,O$ -H<sub>2</sub>IDC<sup>-</sup>, dos moléculas de H<sub>2</sub>IDC<sup>2-</sup> coordinando de manera  $\kappa O$  y  $\kappa O',O''$  y una molécula de  $\kappa O',O''$ -IDC<sup>3-</sup> y (figura 37d).

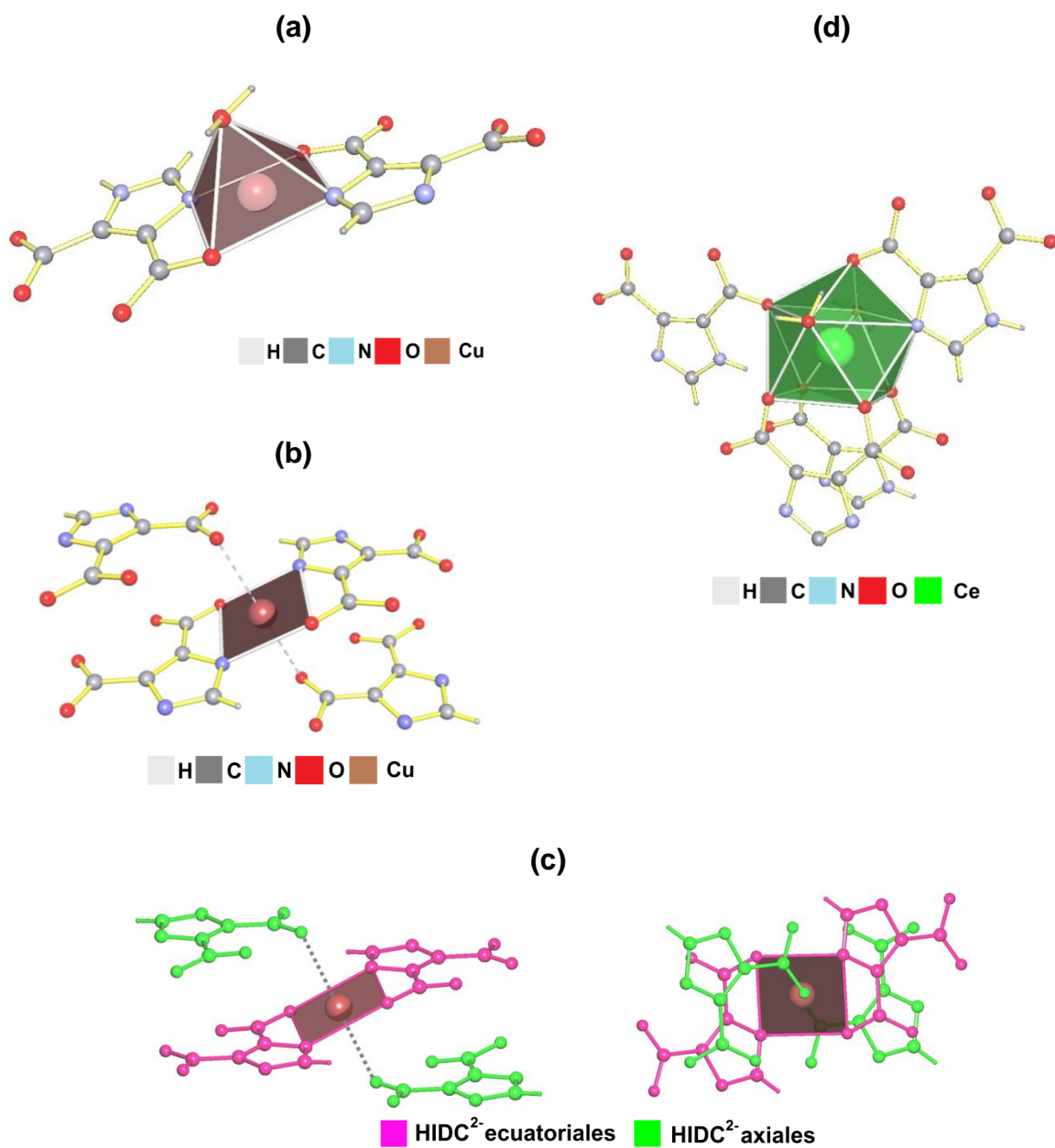


Figura 37. Entorno de coordinación de los cationes (a)  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , (b)  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y (d)  $\text{Ce}^{\text{II}}$  en **CuCe-1**. En (c) moléculas  $\text{IDC}^{3-}$  ecuatoriales (fucsia) y axiales (verde) en torno a los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . En línea punteada, las interacciones Cu-O axiales.

Debido a la abundancia de especies derivadas del ligante H<sub>3</sub>IDC en este compuesto, observamos una gran variedad de puentes entre los cationes metálicos (Figura 38) los cuales se enumeran en la tabla 9.

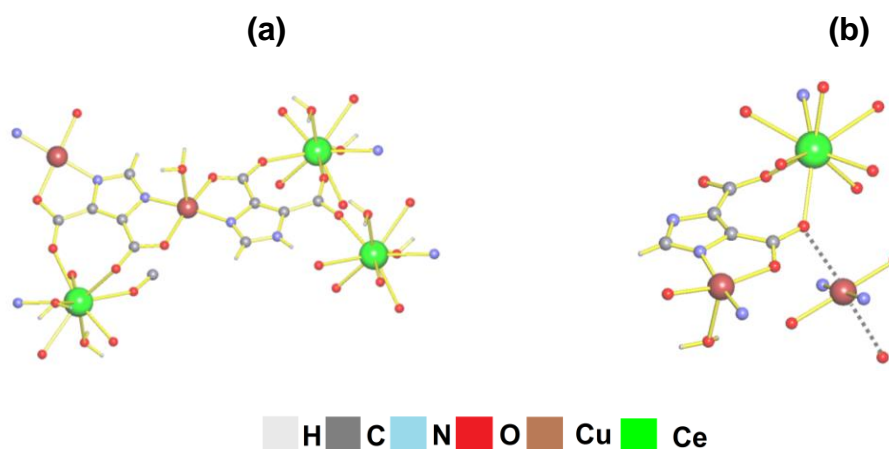


Figura 38. (a) Tipos de puentes que se pueden encontrar en el compuesto **CuCe-1**, enumerados en la tabla 9. (b) Puente entre cationes derivado de una interacción más débil Cu<sub>2</sub>-O, señalada en línea punteada.

Tabla 9. Puentes presentes en **CuCe-1**

Nº	metal-metal	Coordinación	Puente	Distancia (Å)
1	Ce-Ce	$\mu_2$ -O'',O'''	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	6,9284(2)
2	Cu1-Ce	$\mu_2$ -O'',O'''	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	6,4998(2)
3	Cu1-Ce	$\mu_2$ -O,O'	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	6,0128(4)
4	Cu2-Ce	$\mu_2$ -O'',O'''	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	6,1231(2)
5	Cu2-Ce*	$\mu_2$ -O',O'	carboxilato puente-(1,1)	4,8085(2)
6	Cu1-Cu2	$\mu_2$ -imidazol	anillo imidazol-carboxilato	5,9444(4)
7	Cu1-Cu2*	$\mu_2$ -O,O'	carboxilato puente-(1,3) <i>syn-anti</i>	5,2285(4)

\*puente entre cationes derivado de una interacción más débil Cu<sub>2</sub>-O, señalada en línea punteada en la figura 38a

Se pueden observar cuatro puentes diferentes, carboxilato-(1,3) *anti-anti* tanto entre cationes de Cu-Ce como de Ce-Ce, con distancias inter-cación entre 6,0128(4) y 6,9284(2) Å. Por otro lado, a diferencia de los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2**, observamos un puente Cu1-Cu2 a través del anillo imidazol característico de las cadenas quirales basadas en Co<sup>II</sup> observadas en los PCH basados en este catión *3d*. Además, de manera similar al compuesto **CuGd-1** se pueden observar dos interacciones adicionales considerando la pseudocoordinación Cu2-O axial señalada anteriormente, dando lugar a dos puentes carboxilato-(1,1) y carboxilato-(1,3) *syn-anti* fuera del plano (figura 38b).

Al igual que los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2**, el compuesto **CuCe-1** presenta una estructura extendida bidimensional, cuyas láminas crecen paralelas a lo largo del plano *ab*, como muestra la figura 39. Estas capas se encuentran ensambladas entre sí vía puentes de H entre las moléculas de agua coordinadas tanto a los centros de Ce<sup>III</sup> como a los de Cu1, y los grupos carboxilato libres provenientes de los ligantes HIDC<sup>2-</sup> y IDC<sup>3-</sup>.

Cada lámina puede ser descrita como formadas por una unidad tetramérica heterometálica [Ce<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] de fórmula [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>IDC)Cu(H<sub>2</sub>O)(HIDC)(IDC)]<sub>2</sub> (Figura 39a). Este fragmento heterometálico está formado a su vez por dos unidades [Ce(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>IDC)]<sup>2+</sup> y dos unidades [Cu(H<sub>2</sub>O)(HIDC)(IDC)]<sup>3-</sup> unidas entre sí por cuatro puentes carboxilato-(1,3) *anti-anti* entre cationes Cu<sup>II</sup>-Ce<sup>III</sup>, dando lugar a una secuencia [Cu-Ce-Cu-Ce] (figura 39a). Más aun, los fragmentos [Ce<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>] se encuentran unidos entre sí por medio de puentes carboxilato-(1,3) *anti-anti* entre los centros de Ce<sup>III</sup> formando una cadena heterometálicas que se propaga por el eje *c* (figura 39b). Finalmente, estas subestructuras heterometálicas 1D se encuentran ensambladas entre sí a través del eje *b* por centros de Cu2, los cuales se encuentran enlazados a las moléculas de κN,O-IDC<sup>3-</sup> (figura 39c).



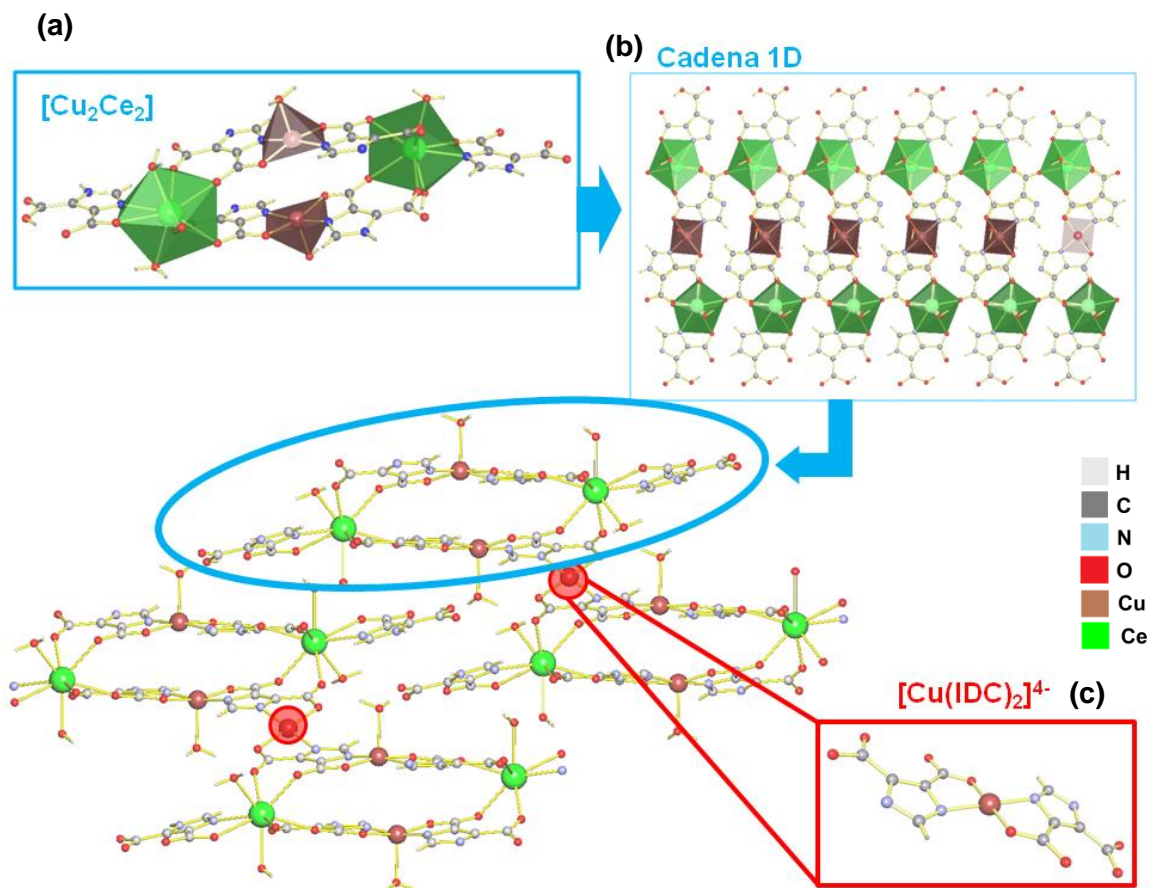


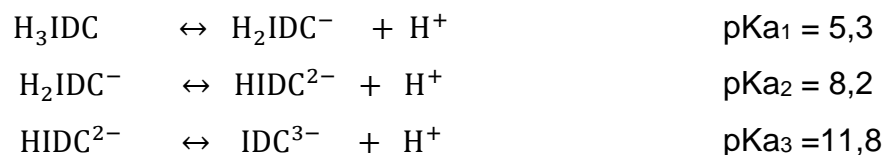
Figura 39. (a) Unidades tetraméricas de  $[Ce_2Cu_2]$ , (b) cadenas  $[Ce(H_2O)_2(H_2IDC)Cu(H_2O)(HIDC)(IDC)]_n$ , (c) Vista desde el eje *b* del compuesto **CuCe-1** donde se resalta en rojo el ensamblaje por parte de los cationes  $Cu^{2+}$ .

### 4.3 Discusión estructural de los compuestos heterometálicos

#### 4.3.1 Relación estructural y condiciones de síntesis

El ligante  $H_3IDC$  es insoluble en solventes polares como MeOH, EtOH, DMF, MeCN y  $H_2O$ , así como solventes menos polares como el diclorometano o cloroformo. Este ligante podría presentar varios equilibrios químicos en solución acuosa, dependiendo del pH del medio:





Esquema 1

Se observó que la disolución y deprotonación del ligante H<sub>3</sub>IDC se encuentran relacionadas, debido a que se observó que se alcanza la disolución del ligante al aumentar el pH del medio de reacción por sobre 8,5 aproximadamente. Por esta razón, se realizaron múltiples reacciones a temperatura ambiente agregando una base como NaOH y TEA a una solución del ligante H<sub>3</sub>IDC para en un paso posterior agregar sales precursoras de iones 3d y 4f. Sin embargo, los resultados fueron infructuosos, obteniéndose solo polvos microcristalinos e insolubles en solventes comunes. Esto puede deberse por un lado, a que los hidróxidos de los cationes lantánidos precipitan a pH cercanos al cual se logran las especies deprotonadas del ligante H<sub>3</sub>IDC (pH<sub>Ce</sub> = 7,1, pH<sub>Gd</sub> = 6,58)<sup>38</sup> y por otro lado por la posibilidad de que la mayor reactividad de las especies aniónicas HIDC<sup>2-</sup>/IDC<sup>3-</sup> alcanzadas al agregar base al medio de reacción, produjeran compuestos insolubles extendidos 2D o 3D, siendo el precipitado obtenido mezclas de diferentes fases. Es por esta razón, que los compuestos heterometálicos fueron obtenidos en su totalidad por métodos hidro/solvotermales.

En la tabla 10 se resumen las condiciones de síntesis de todos los compuestos heterometálicos. Se puede ver como los compuestos **CoGd-1**, **CoCe-1** y **CuGd-2** fueron obtenidos por medio de síntesis hidro/solvotermal en un paso, mientras que los compuestos **CoGd-2**, **CuGd-1** y **CuCe-1** fueron obtenidos por medio de síntesis en dos pasos usando los complejos precursores **Co-1**, **Cu-1** y **Cu-2** respectivamente. Los tiempos de reacción son similares, siendo los solventes usados H<sub>2</sub>O o soluciones de H<sub>2</sub>O/EtOH.

La principal diferencia es la temperatura y pH al inicio de la reacción. En cuanto al pH, se pueden distinguir dos condiciones de síntesis.

Tabla 10. Resumen de condiciones de síntesis de los compuestos heterometálicos

		T (°C)	Calentamiento (horas)	Enfriamiento (horas)	Solvente	pH <sub>(i)</sub>
<b>CoGd-1</b>	Un paso	165	96	48	H <sub>2</sub> O/EtOH	8
<b>CoGd-2</b>	Dos pasos	170	96	48	H <sub>2</sub> O/EtOH	3
<b>CuGd-1</b>	Dos pasos	120	120	-	H <sub>2</sub> O	4
<b>CuGd-2</b>	Un paso	165	96	48	H <sub>2</sub> O/EtOH	8
<b>CoCe-1</b>	Un paso	150	120	-	H <sub>2</sub> O	5-6
<b>CuCe-1</b>	Dos pasos	150	120	18	H <sub>2</sub> O	3-4

Según la tabla 10, podemos observar que los pH al inicio de la reacción cercanos a 8 favorecen la formación de la especie totalmente deprotonada IDC<sup>3-</sup> (**CoGd-1** y **CuGd-2**), mientras que pH intermedios entre 4-6, favorecen la formación tanto de IDC<sup>3-</sup> como la de la especie monoprotonada HIDC<sup>2-</sup> (**CoCe-1** y **CuCe-1**). Por otro lado, pH iniciales cercanos a 3 favorecen la formación únicamente de la especie HIDC<sup>2-</sup> (**CuGd-1** y **CoGd-2**).

Seetharaj y col. señalan sobre la relación de las condiciones sintéticas con respecto a las características de redes metal-orgánicas que *"the pH value of the reaction, as one of the external stimuli, has a remarkable influence on determining the coordination modes of carboxylic acid ligands involved in the synthesis of metal-organic frameworks"*.<sup>41</sup>

#### 4.1.5 Coordinación del ligante H<sub>3</sub>IDC en los compuestos precursores basados en metales 3d y en la coordinación en los PCH 3d-4f

En cuanto a la forma en la que se encuentra coordinando el ligante, se pueden observar 9 modos de coordinación diferentes resumidos en la tabla 11 y mostrados en la figura 41. Salta a la vista como la complejidad de

los modos de coordinación guarda estrecha relación con el grado de protonación del ligante (figura 40).

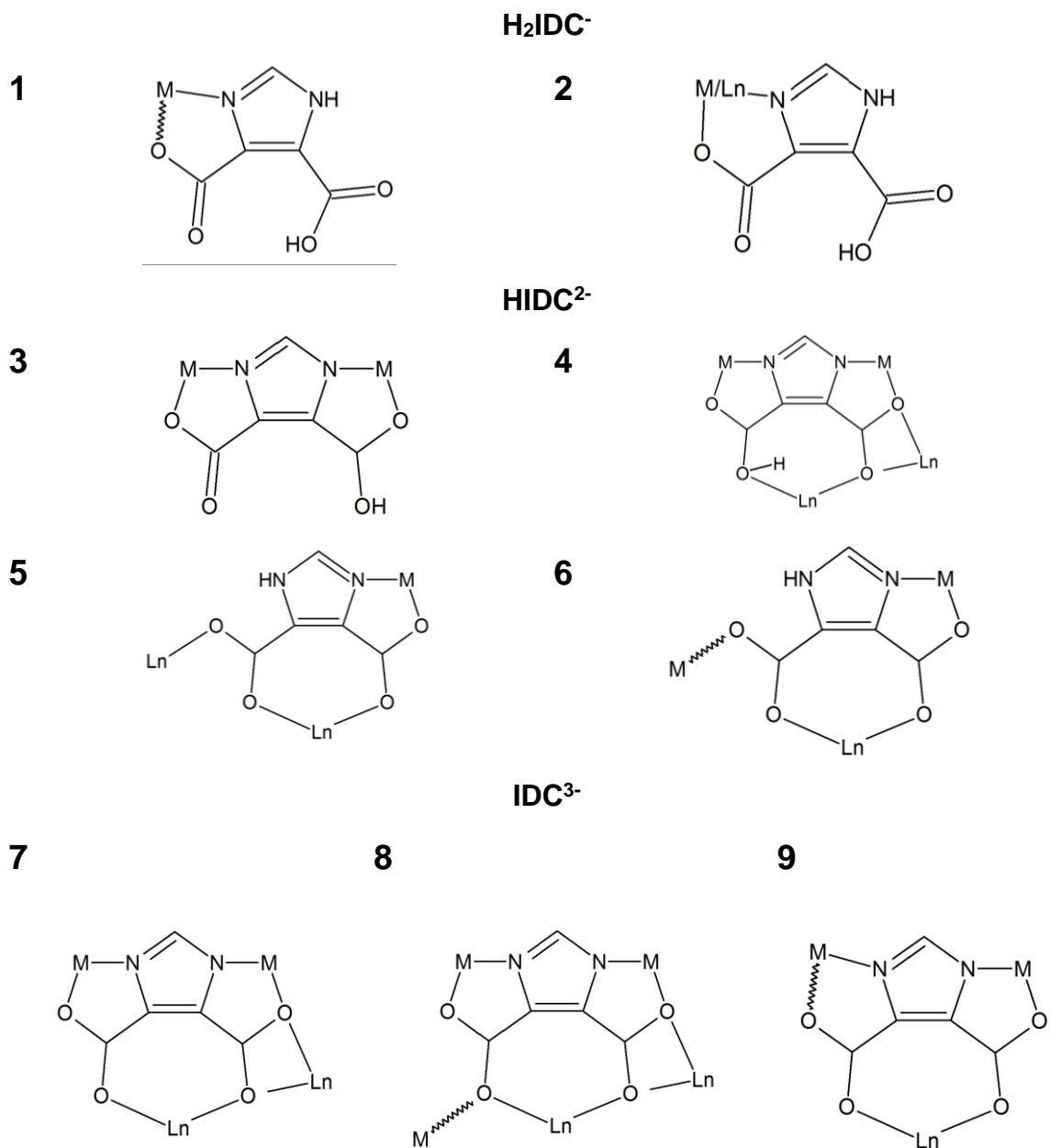


Figura 40. Resumen de los modos de coordinación de las especies 1-2 H<sub>2</sub>IDC<sup>-</sup>, 3-6 HIDC<sup>2-</sup> y 7-9 IDC<sup>3-</sup>.

Tabla 11. Resumen de modos de coordinación de las especies  $H_2IDC^-$ ,  $HIDC^{2-}$  y  $IDC^{3-}$ 

Modo de coordinación	Modo de coordinación
1 $\kappa N, O-H_2IDC^-$	6 $\eta^3-\kappa O', O''-\kappa O'''N' -HIDC^{2-}$
2 $\kappa N-H_2IDC^-$	7 $\eta^4-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'', O'''-\kappa O'''N'-IDC^{3-}$
3 $\eta^2-\kappa N, O-\kappa N', O''-HIDC^{2-}$	8 $\eta^3-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'''N'-IDC^{3-}$
4 $\eta^4-\kappa N, O-\kappa O', O''-\kappa O'', O'''-\kappa O'''N'-HIDC^{2-}$	9 $\eta^3-\kappa N-\kappa O', O''-\kappa O'''N'-IDC^{3-}$
5 $\eta^3-\kappa O-\kappa O', O''-\kappa O''', N'-HIDC^{2-}$	

Para la especie  $H_2IDC^-$  se observan sólo dos modos de coordinación, monodentado (1) y quelante, formando un anillo de cinco miembros (2). Por su parte, la especie monoprotónada  $HIDC^{2-}$  se presenta como 4-carboximidazolato-5-carboxilato (con el protón en uno de los carboxilatos) o como 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato (con el protón en el anillo imidazol). Finalmente se puede observar que la especie  $IDC^{3-}$  presenta los tipos de coordinación que unen más cationes metálicos a la vez con respecto a las otras especies  $H_2IDC^-$  e  $HIDC^{2-}$ .

Además, se puede observar en la figura 41 como (a excepción del modo de coordinación (2)), los átomos de N coordinan sólo a centros 3d, así como los iones  $Gd^{III}$  y  $Ce^{III}$  se unen exclusivamente a grupos carboxilatos. Particulares son los modos de coordinación (2) y (9), que presentan la coordinación  $\kappa N-H_2IDC^-$  y  $\kappa N-IDC^{3-}$ , sólo con átomos de  $Cu^I$  o  $Cu^{II}$ . Fang y col., publicaron un trabajo referido exclusivamente a la versatilidad del ligante  $H_3IDC$  usando cationes *nd*, en los cuales se puede observar como el modo de coordinación (2) se presenta en compuestos de  $Cd^{II}$  y  $Ag^I$ .<sup>25</sup> Así mismo, el modo de coordinación (1)  $\kappa N, O-H_2IDC^-$ , el cual es característico de iones *nd*, se presenta en **CuCe-1** para los centros de  $Ce^{III}$ . Esto se debería a que el catión  $Ce^{III}$  es uno de los iones más blandos de la serie de los lantánidos y

puede llegar a competir con la coordinación preferencial que tienen los iones de transición ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  en el caso de **CuCe-1**) sobre este ligante. En la base de datos de Cambridge,<sup>42</sup> podemos encontrar sólo 7 compuestos de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  que presentan este tipo de coordinación en compuestos moleculares,<sup>43</sup> formando redes homometálicas con oxalato como co-ligante<sup>44,45</sup> y en redes heterometálicas 3D con polioxometalatos de wolframio.<sup>46</sup> A pesar de lo variado de estos sistemas, no existen registros de compuestos heterometálicos de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  y iones de transición que presenten este tipo de coordinación.

En la tabla 12 se resumen los modos de coordinación que presenta cada compuesto heterometálico. Se puede observar al ligante en su forma totalmente deprotonada ( $\text{IDC}^{3-}$ ) y monoprotonada ( $\text{HIDC}^{2-}$ ) con el mismo modo de coordinación, (4) y (7) respectivamente en los compuestos **CoGd-1**, **CoCe-1** y **CoGd-2**. Por otro lado, el modo (7) de la especie  $\text{IDC}^{3-}$  es la forma de coordinación más habitual de este ligante en la literatura.<sup>43</sup>

Tabla 12. Modos de coordinación que presentan las especies  $\text{H}_2\text{IDC}^-$ ,  $\text{HIDC}^{2-}$  y  $\text{IDC}^{3-}$  en los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$

Compuesto	$\text{H}_2\text{IDC}^-$	$\text{HIDC}^{2-}$	$\text{IDC}^{3-}$
<b>CoGd-1</b>			7
<b>CoGd-2</b>		4	
<b>CuGd-1</b>		6	
<b>CuGd-2</b>			9
<b>CoCe-1</b>		5	7
<b>CuCe-1</b>	2	5	8

#### 4.1.6 Geometrías de coordinación de los 3d y 4f en los PCH 3d-4f

La tabla 13 resume los poliedros de coordinación (PC) para los centros 3d en los PCH. En relación a las condiciones de síntesis y a la geometría de los centros metálicos, se puede observar como las condiciones de

hidro/solvotermal hacen que los centros metálicos 3d de los metaloligantes vean alterada su coordinación en el proceso de ensamblaje con los cationes 4f para generar los compuestos heterometálicos. Por ejemplo, en **Co-1** los dos ligantes  $H_2IDC^-$  que coordinan a los centros de  $Co^{II}$  se encuentran en posición *cis* entre sí, mientras que en **CoGd-2** los dos ligantes  $HIDC^{2-}$  enlazados a los centros de  $Co^{II}$  se encuentra en posición *trans*. Esto se puede explicar por la coordinación del ligante  $C_2O_4^{2-}$  al centro de  $Co^{II}$  al reaccionar con **Co-1** el cual desplaza a las moléculas de  $H_2O$  por efecto quelato.

Tabla 13. Resumen de coordinación alrededor de los centros metálicos 3d

Compuesto	Centro 3d	Esfera de coordinación	NC	Geometría
<b>CoGd-1</b>	<b>Co<sup>II</sup></b>	$CoN_3O_3$	6	Octaédrica
<b>CoGd-2</b>	<b>Co<sup>II</sup></b>	$CoN_3O_3$	6	Octaédrica
<b>CoCe-1</b>	<b>Co<sup>II</sup></b>	$CoN_3O_3$	6	Octaédrica
<b>CuGd-1</b>	<b>Cu<sup>II</sup></b>	$CuN_2O_2$	6	Plano cuadrada
<b>CuGd-2</b>	<b>Cu<sup>I</sup></b>	$CuN_2$	2	Lineal
	<b>Cu<sup>II</sup></b>	$CuN_2O_2$	4	Plano cuadrada
<b>CuCe-1</b>	<b>Cu<sup>II</sup></b>	$CuN_2O_2$	4	Plano cuadrada
	<b>Cu<sup>II</sup></b>	$CuN_2O_3$	5	Pirámide de base cuadrada

Por su parte, en la formación del compuesto **CuGd-1** se produce un completo cambio en la esfera de coordinación en los centros de  $Cu^{II}$ , los cuales mantienen su geometría plano cuadrada pero varían su entorno de  $CuN_4$  en **Cu-1** a  $CuN_2O_2$  en **CuGd-1** debido a la pérdida de la molécula de 2,2'-bipiridina, y al cambio de coordinación monodentada de  $H_2IDC^-$  (modo 2) a la coordinación bidentada de  $HIDC^{2-}$  (modo 7).

Yao y col. observan un efecto similar al ensamblar su complejo precursor basado en  $Co^{II}$  y ácido piridin-3,5-dicarboxílico ( $H_2PDC$ ) a iones lantánidos. Los centros de  $Co^{II}$  pasan de un entorno  $CoNO_5$  formado por 5 moléculas de

H<sub>2</sub>O y una molécula de  $\kappa N$ -PDC<sup>2-</sup> a un entorno CoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el compuesto heterometálico por efecto de la coordinación de una segunda molécula  $\kappa N$ -PDC<sup>2-</sup> en el proceso de ensamblaje.<sup>20</sup>

En general, los centros de Cu<sup>II</sup> presentan una mayor riqueza estructural con respecto a los centros de Co<sup>II</sup> en los tres PCH estudiados, desde el punto de vista de los PC observados. Los centros de Co<sup>II</sup> se encuentran en una única geometría de octaedro distorsionado, mientras que los centros de Cu<sup>II</sup> presentan tres tipos diferentes de PC. Sobre esta diferencia Zang y col. afirmaron que *"Compared with other nd ions, copper ions (Cu<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) present varied coordination numbers (CN: 2–6), more flexible coordination modes (linear, triangular, square, trigonal bipyramid, square pyramid, and octahedron). Moreover, the presence of the Jahn-Teller effect of the octahedron and the pseudo-Jahn-Teller effect of the square pyramid on Cu<sup>2+</sup> ions could produce different linkage modes to overcome steric hindrance, thereby readily resulting into various structures with unexpected properties..."*.<sup>47</sup>

La geometría de coordinación de los centros 3d es más fácil de visualizar debido a que los PC que forman han sido ampliamente estudiados. Por el contrario, los cationes 4f, al presentar números de coordinación (NC) mayores en comparación a los centros 3d, y PC más complejos son, por lo tanto, más difícil de identificar.

Por esta razón, la obtención de la geometría de los centros 4f en los PCH se realizó mediante el método de "medidas de forma continua" (Continuous shape measurement = CShM) usando el software SHAPE (Tabla 14) comparando el poliedro LnL<sub>m</sub> que se genera en torno al ion lantánido (donde m representa el número de coordinación, y por lo tanto la cantidad de vértices del poliedro) con respecto a los diferentes poliedros posibles con m-vértices.

Tabla 14. Resumen de coordinación alrededor de los centros metálicos 4f

Compuesto	Centro 4f		NC
<b>CoGd-1</b>	Gd <sup>III</sup>	GdO <sub>9</sub>	9
<b>CoGd-2</b>	Gd <sup>III</sup>	GdO <sub>9</sub>	9
<b>CoCe-1</b>	Ce <sup>III</sup>	CeO <sub>9</sub>	9
<b>CuGd-1</b>	Gd <sup>III</sup>	GdO <sub>8</sub>	8
<b>CuGd-2</b>	Gd <sup>III</sup>	GdO <sub>8</sub>	8
<b>CuCe-1</b>	Ce <sup>III</sup>	CeNO <sub>8</sub>	9

Los centros de Gd<sup>III</sup> presentan dos NC, GdO<sub>8</sub> en los dos compuestos de **CuGd** y GdO<sub>9</sub> en los dos compuestos de **CoGd**, con geometrías relacionadas con prisma triangular y antiprisma cuadrado. Por su parte, en ambos compuestos de Ce<sup>III</sup>, estos centros 4f se presentan como nonacoordinados con la misma geometría a pesar de tener distintas esferas de coordinación, CeO<sub>9</sub> en **CoCe-1** y CeNO<sub>8</sub> en **CuCe-1** (Figura 41).

El término "capped" se utiliza cuando se ha unido una pirámide a una o más caras de un poliedro regular como a un prisma trigonal o antiprisma cuadrado. Existe una clasificación para este tipo de poliedros hecha en los años 60' por Johnson N.<sup>48</sup>

El mayor número de coordinación que presentan los cationes lantánidos en relación a los cationes de transición de la primera serie, es consecuencia del mayor radio iónico que caracteriza a los cationes 4f. Así, Simón Cotton,<sup>59</sup> establece que en acuocomplejos obtenidos a partir de la serie 4f los cationes desde La<sup>III</sup> a Eu<sup>III</sup> presentan habitualmente números de coordinación 9, mientras que los cationes desde Dy<sup>III</sup> a Lu<sup>III</sup> presentan números de coordinación 8, pudiendo los cationes Gd<sup>III</sup> y Tb<sup>III</sup> presentar tanto números de coordinación 8 como 9. Al igual que lo observado por Simón Cotton, los PCH sintetizados en este trabajo de tesis muestran al catión Ce<sup>III</sup> con una nonacoordinación, mientras que los centros de Gd<sup>III</sup> presentaron tanto una octa- como una nonacoordinación.



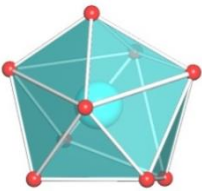
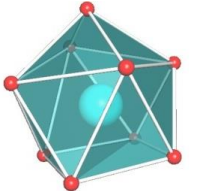
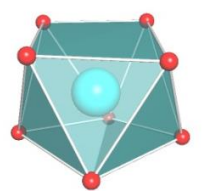
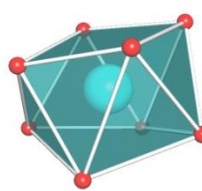
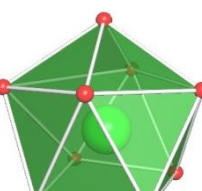
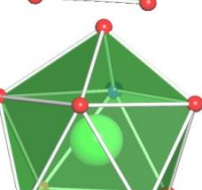
PCH	Centro 4f	Geometría	Esquema de la geometría
CoGd-1	Gd <sup>III</sup>	"Tricapped triangular prism" Sólido de Johnson J <sub>51</sub> Simetría D <sub>3h</sub>	
CoGd-2	Ce <sup>III</sup>	"Capped square antiprism" Sólido de Johnson J <sub>10</sub> Simetría C <sub>4v</sub>	
CuGd-1	Gd <sup>III</sup>	"Square antiprism" Simetría D <sub>4h</sub>	
CuGd-2	Gd <sup>III</sup>	"Bicapped triangular prism" Sólido de Johnson J <sub>50</sub> , Simetría C <sub>2v</sub>	
CoCe-1	Ce <sup>III</sup>	"Capped square antiprism" Sólido de Johnson J <sub>10</sub> , Simetría C <sub>4v</sub>	
CuCe-1	Gd <sup>III</sup>	"Capped square antiprism" Sólido de Johnson J <sub>10</sub> , Simetría C <sub>4v</sub>	

Figura 41. Resumen de poliedros de coordinación en los PCH.

#### 4.1.7 Uso de ligantes auxiliares

Los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CuGd-1** presentan en su estructura el ligante auxiliar oxalato,  $C_2O_4^{2-}$ . Este ligante actúa coordinando en modo  $\eta^2-\kappa O, O'-\kappa O'', O'''$ , formando puentes Gd-Gd en los tres compuestos y además en **CoGd-2**, puentes Co-Gd. Datos de literatura muestran que el ligante  $H_3IDC$  coordina a centros 4f en conjunto con el ligante oxalato formando redes extendidas, en las cuales el anión oxalato adopta esta misma coordinación biquelante-puente, mientras que el ligante imidazol forma puentes carboxilato-(1,3) y (1,1).<sup>43,51,52</sup> En cambio, existen menos casos informados de compuestos heterometálicos 3d-4f en los que se combinen estos dos ligantes. Uno de estos es la familia de compuestos de  $\{[Ln_2(H_2O)_2Zn_4(H_2O)_4(IDC)_4(C_2O_4)]_3 \cdot 6H_2O\}_n$  ( $Ln^{III} = La, Nd, Sm, Eu$ ) y  $[Ln_4(H_2O)_4Zn_4(H_2O)_4(IDC)_4(C_2O_4)]_3 \cdot 2CH_3OH_3 \cdot 2H_2O$  ( $Ln^{III} = Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, y Lu$ ).<sup>53</sup> Se pueden encontrar sistemas heterometálicos 3d-4f con puentes oxalatos entre cationes como  $Co^{III}-Dy^{III}$ ,<sup>54</sup>  $Cr^{III}-Gd^{III}$ <sup>55</sup> y  $Zn^{II}-Gd^{III}$ <sup>56</sup>, sin embargo en la base de datos de Cambridge<sup>42</sup> no se informan compuestos con puentes oxalato entre iones  $Co^{II}$  y  $Gd^{III}$ .

#### 4.1.8 Discusión general de las estructuras de los compuestos heterometálicos

A pesar de que ninguno de los PCH basados en  $Co^{II}$  (Co-PCH) o  $Cu^{II}$  (Co-PCH) presentados anteriormente son isoestructurales, comparten algunas características comunes entre sí.

Los Co-PCH corresponden a redes iónica-covalente 3D, con cavidades que alojan moléculas de solvente con desorden. En los PCH de  $Co^{II}-Gd^{III}$  estas cavidades se pueden observar, como canales hexagonales (Figura 42 a-b). Por su parte, en el compuesto **CoCe-1** se pueden identificar canales que se encuentran perpendiculares al plano *ac* (Figura 42c).

En la figura 43 se puede observar la forma y disposición de los canales a través del espacio. Comparativamente los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1** tienen un porcentaje de espacio libre en su estructura de 34,48%,

26,64% y 27,91% respectivamente. Parte del espacio libre en los PCH se encuentra ocupado por las moléculas de solvente intersticiales.

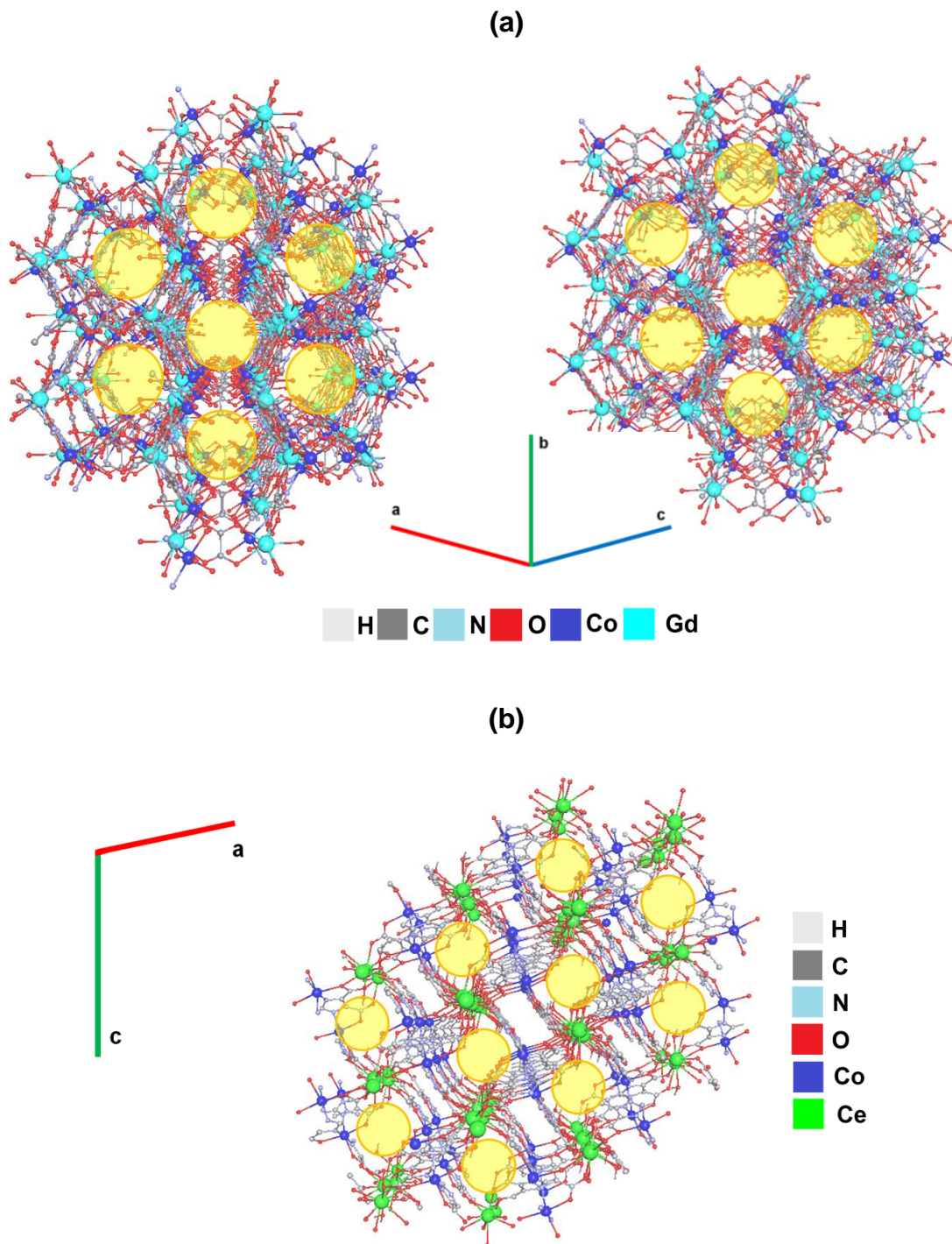


Figura 42. Cavidades observadas en (a) **CoGd-1**, **CoGd-2** y (b) **CoCe-1**.

Otra característica importante de los Co-PCH, es que en los tres casos se puede observar la existencia de subestructuras independientes de Co<sup>II</sup> y del ion 4f (Gd<sup>III</sup> o Ce<sup>III</sup>). Más aun, en los tres Co-PCH podemos observar subestructuras basadas en Co<sup>II</sup>-IDC<sup>3-</sup>/HIDC<sup>2-</sup>, las que corresponden a cadenas quirales. Esta propiedad proviene de los fragmentos que generan dichas cadenas, *trans*-[Co(IDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(EtOH)], *trans*-[Co(HIDC)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] y *trans*-[Co(IDC)(HIDC)<sub>2</sub>] en **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1** respectivamente, en los cuales la coordinación de los ligantes IDC<sup>3-</sup> / HIDC<sup>2-</sup> formando anillos quelato de cinco miembros en posición *trans* genera la posibilidad de tener tanto los isómeros  $\Lambda$  como los  $\Delta$  (Figura 43). La quiralidad de cada cadena se va alternando en el espacio, lo que cancela esta propiedad estructural dando lugar a las tres estructuras centrosimétricas.

Resulta poco común la obtención de estructuras quirales en un medio de reacción completamente no quiral. El ligante H<sub>3</sub>IDC ha demostrado tener la capacidad de formar cadenas quirales como sub-estructuras de redes de mayor dimensionalidad. Por ejemplo, ésta capacidad se observa en las redes 2D [M(HIDC)(H<sub>2</sub>O)(prz)<sub>0.5</sub>] (M =Fe<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Cd<sup>II</sup>, prz = piperazina), en las que se pueden distinguir cadenas helicoidales  $\Lambda, \Delta$ -[M(HIDC)(H<sub>2</sub>O)] ensambladas en una estructura laminar por medio moléculas de  $\mu^2$ -N,N'-prz.<sup>57</sup> Por esto, la propiedad de la quiralidad en esas cadenas homometálicas de Co<sup>II</sup> se atribuye a las propiedades coordinativas del ligante H<sub>3</sub>IDC, y a los requisitos espaciales de los diferentes fragmentos de las redes 3D.<sup>58</sup>

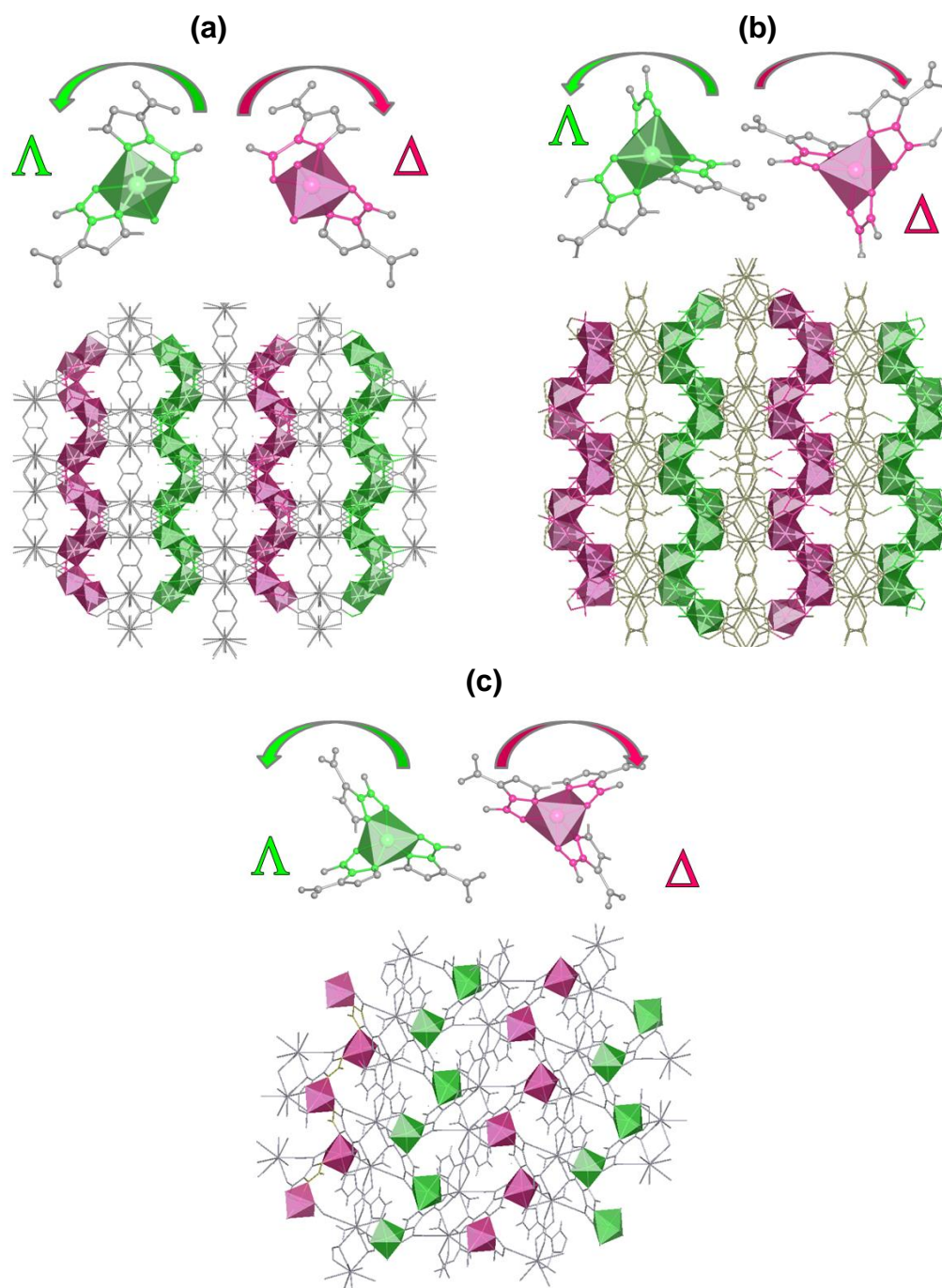


Figura 43. Estructura extendida de los Co-PCH de (a) **CoGd-1** y (b) **CoGd-2** vista desde el plano *ab*, y de (c) **CoCe-1** vista del plano *bc*. En verde los isómeros  $\Lambda$  y en fucsia los isómeros  $\Delta$  generados a partir de las cadenas quirales basadas en  $\text{Co}^{\text{II}}$ .



Los PCH de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  cristalizan en un mismo grupo espacial, siendo su estructura prácticamente idéntica. Sin embargo, en la conectividad vista desde el plano  $ac$ , que presentan los compuestos se puede observar la única característica que los diferencia. En ambos casos la conectividad es vía puentes oxalato entre Gd-Gd en el compuesto **CoGd-1** y entre Co-Gd en **CoGd-2** (figura 45).

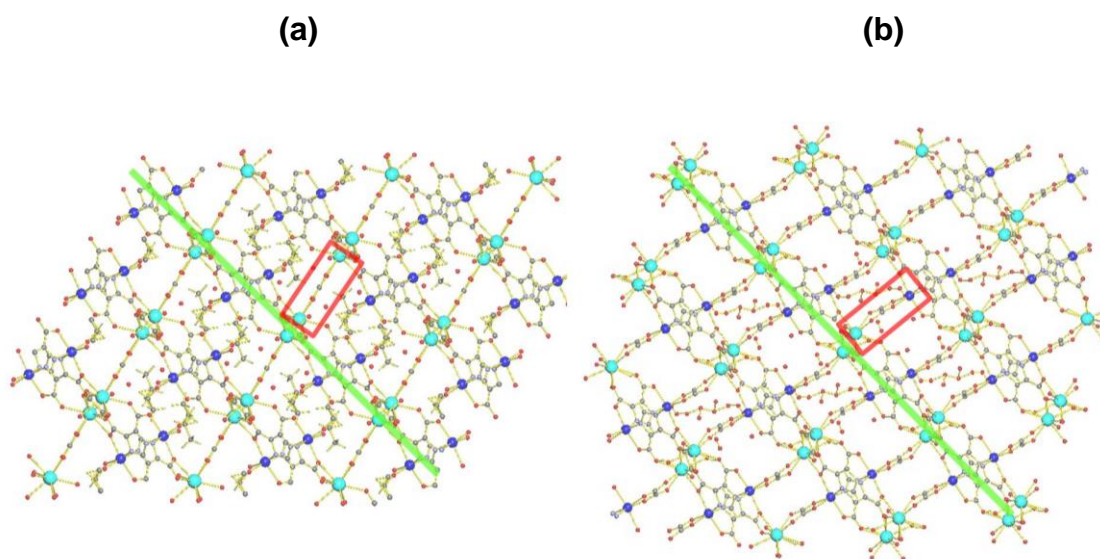


Figura 45. Proyección en el plano  $ac$  de (a) **CoGd-1** y (b) **CoGd-2**, en rojo los puentes oxalato.

Esta es la razón de la diferencia en la geometría en los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  en **CoGd-1** y **CoGd-2**, además de la contracción en el eje  $a$  y expansión en el eje  $c$  del compuesto **CoGd-2** con respecto a **CoGd-1**. Por otra parte, la razón por la cual en **CoGd-1** no existen puentes Co-Gd vía oxalato es la coordinación parcial de moléculas de EtOH las cuales bloquean esta posición de coordinación impidiendo la formación de dicho puente.

Es posible que el proceso sonoquímico al cual fue sometido el precursor **Co-1**, pueda dar lugar a la coordinación de aniones  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  a centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , los cuales desplazarían las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  formando el intermediario

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{IDC})_2]^{2-}$ , siendo éste, por su carga negativa más reactivo a coordinar a centros de lantánidos.

Así mismo, podemos observar como la plasticidad en la coordinación de los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  contribuye a la formación de estas dos redes con características similares como **CoGd-1** y **CoGd-2**. La diferencia energética entre una geometría y otra en los cationes lantánidos es muy pequeña,<sup>59</sup> razón por la cual es fácil obtener un mismo entorno de coordinación con dos geometrías diferentes, siendo estas diferencias influenciadas por las características globales de la red como es la coordinación de los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$  y los modos de coordinación de los ligantes.

A diferencia de las Co-PCH, los Cu-PCH presentan una estructura laminar (2D) (Figura 46). Esta característica se relaciona con las capacidades coordinativas del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , el cual en todos los compuestos presenta coordinaciones que favorecen la formación de estructuras que tengan crecimiento en dos direcciones (plano cuadrado, lineal y pirámide de base cuadrada).<sup>60</sup>

Además, en los Cu-PCH no se pueden distinguir sub-estructuras homometálicas 1D del catión 3d como es el caso de las tres redes de  $\text{Co}^{\text{II}}$ , sino que son más bien unidades heterometálicas las que definen la estructura extendida en **CuCe-1** (tetrámeros  $[\text{Ce}_2\text{Cu}_2]$ ) y **CuGd-2** (hexámeros  $[\text{Gd}_2\text{Cu}_4]$ ). En el caso particular del compuesto de **CuGd-1** son cadenas 1D de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y unidades discretas de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  las que van construyendo el compuesto en las dos direcciones del espacio, situación inversa a la observada en el compuesto **CoGd-2**. Además, los centros de cobre despliegan una mayor variedad de números de coordinación 2, 4 y 5, y también mayor diversidad de geometrías de coordinación, lineal, plano cuadrado y pirámide de base cuadrada, a diferencia de los centros de cobalto.

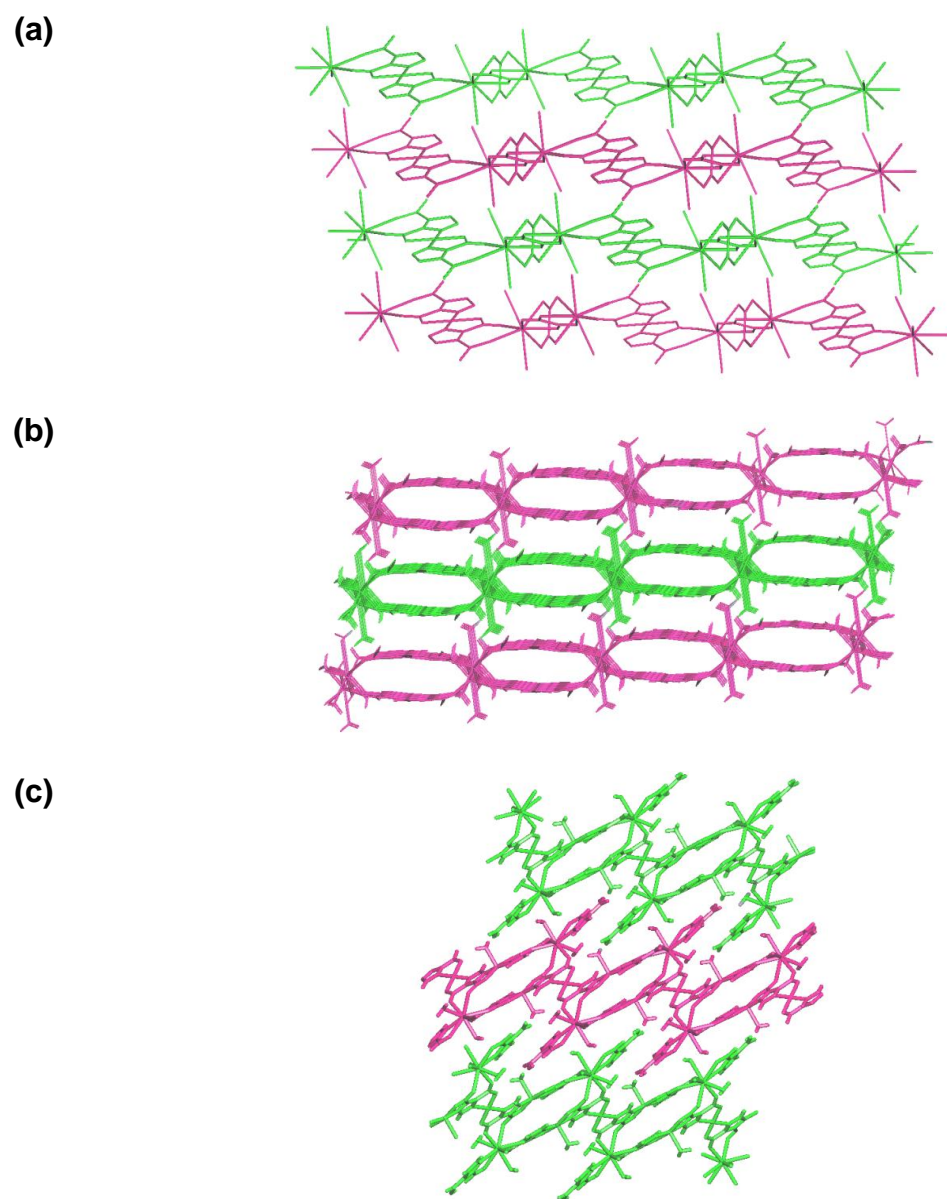


Figura 46. Estructura extendida 2D de (a) **CuGd-1**, (b) **CuGd-2** y (c) **CuCe-1**.



Se puede encontrar a los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Ce}^{\text{III}}$  formando redes heterometálicas con ácidos orgánicos como ligantes, tales como el ácido isonicotínico,<sup>61</sup> iminodiacético,<sup>62</sup> oxidiacético<sup>63</sup> y 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico,<sup>64</sup> además de algunos ligantes bifuncionales como el ácido piridin-2,6-dicarboxílico<sup>65</sup> y pirazin-2,3-dicarboxílico.<sup>66</sup> Sin embargo, no se logró encontrar ningún ejemplo de compuestos heterometálicos con el ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$ .

Por otra parte, el compuesto **CuGd-2** es un compuesto de valencia mixta de  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , que se obtiene por la reducción parcial de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Según la clasificación de Robin y Day para compuestos de valencia mixta el PCH **CuGd-2** es un compuesto de clase I, debido a que los dos centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  son distinguibles entre sí en base a las diferencias en sus respectivos entornos de coordinación ( $\text{Cu}^{\text{I}}$  con coordinación lineal  $\text{N}_2$ , y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con geometría plano cuadrada  $\text{N}_2\text{O}_2$ ).<sup>67</sup>

Existen en literatura ejemplos de la reducción de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en medio básico al utilizar condiciones solvotermales.<sup>68</sup> Similar a la síntesis de **CuGd-2**, Zhu y col. reportaron la reducción hidrotermal de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en presencia de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e iones oxalatos, para dar lugar a una red heterometálica 3D. Sin embargo, los autores obtuvieron un compuesto totalmente reducido de  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ , en lugar de un compuesto de valencia mixta,  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Gd}^{\text{III}}$ .<sup>69</sup>

Como se señaló anteriormente, los átomos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en **CuGd-2** presentan una coordinación  $\text{CuN}_2$  lineal compuesta de dos moléculas de  $\kappa\text{N-IDC}^{3-}$ , además de interacciones con los carboxilatos adyacentes, con distancias  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}$  muy largas para ser consideradas como enlaces ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O} = 2,576(2)$  y  $2,781(2)$  Å). Un tipo de pseudocoordinación similar se observa en el compuesto 2D de  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$   $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}_2(\text{HPIDC})_2(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{H}_3\text{PIDC} =$  ácido 2-(piridin-3-il)-1H-imidazol-4,5-dicarboxílico), en el cual los centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tienen un entorno  $\text{CuN}_2\text{O}$  formado por  $\kappa\text{N},\text{O-HPIDC}^{2-}$  y  $\kappa\text{N}''\text{-HPIDC}^{2-}$ , presentando un arreglo lineal  $\text{N-Cu-N}$  como el observado en los centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  en **CuGd-2**.<sup>70</sup> En este caso, el cation  $\text{Cu}^{\text{I}}$  se considera como tricoordinado con geometría trigonal plana, debido a que la distancia  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-O}$  es más corta (2,40 Å) que la

observada en **CuGd-2**. A pesar de ser poco común la coordinación lineal de tipo  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_2$ , Luo y col.<sup>71</sup> reportaron en compuestos heterometálicos de valencia mixta  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Gd}^{\text{III}}$  coordinación lineal en torno a centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Finalmente, se puede destacar como los tres compuestos laminares de **CuGd** se ensamblan en estructuras pseudotridimensionales a través de puentes de hidrógeno provenientes principalmente de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  de coordinación.

## 4.2 Caracterización espectroscópica

### 4.2.1 Espectros UV-Vis de absorción en fase sólida

Los espectros UV-vis de absorción de los compuestos heterometálicos **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CoCe-1**, **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** fueron medidos en fase sólida. Para mayor claridad los espectros fueron agrupados según el catión 3d, en compuestos heterometálicos de  $\text{Co}^{\text{II}}$  (figura 47a) y de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (figura 47b), donde en negro se muestra el espectro del ligante sin coordinar,  $\text{H}_3\text{IDC}$ .

Se podrían observar en los espectros de las especies  $\text{H}_2\text{IDC}^-$ ,  $\text{HIDC}^{2-}$  y  $\text{IDC}^{3-}$  leves corrimientos en las bandas absorción y/o variaciones en las intensidades de absorción con respecto a la especie neutra  $\text{H}_3\text{IDC}$ , debido a la diferencia en los grados de protonación que las especies aniónicas presentan en los diferentes PCH. Sin embargo, debido a que estas variaciones no son significativas, se utilizó el espectro de  $\text{H}_3\text{IDC}$  para situar las bandas correspondientes a las especies aniónicas del ligante orgánico en los espectros de PCHs tanto de  $\text{Co}^{\text{II}}$  como  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

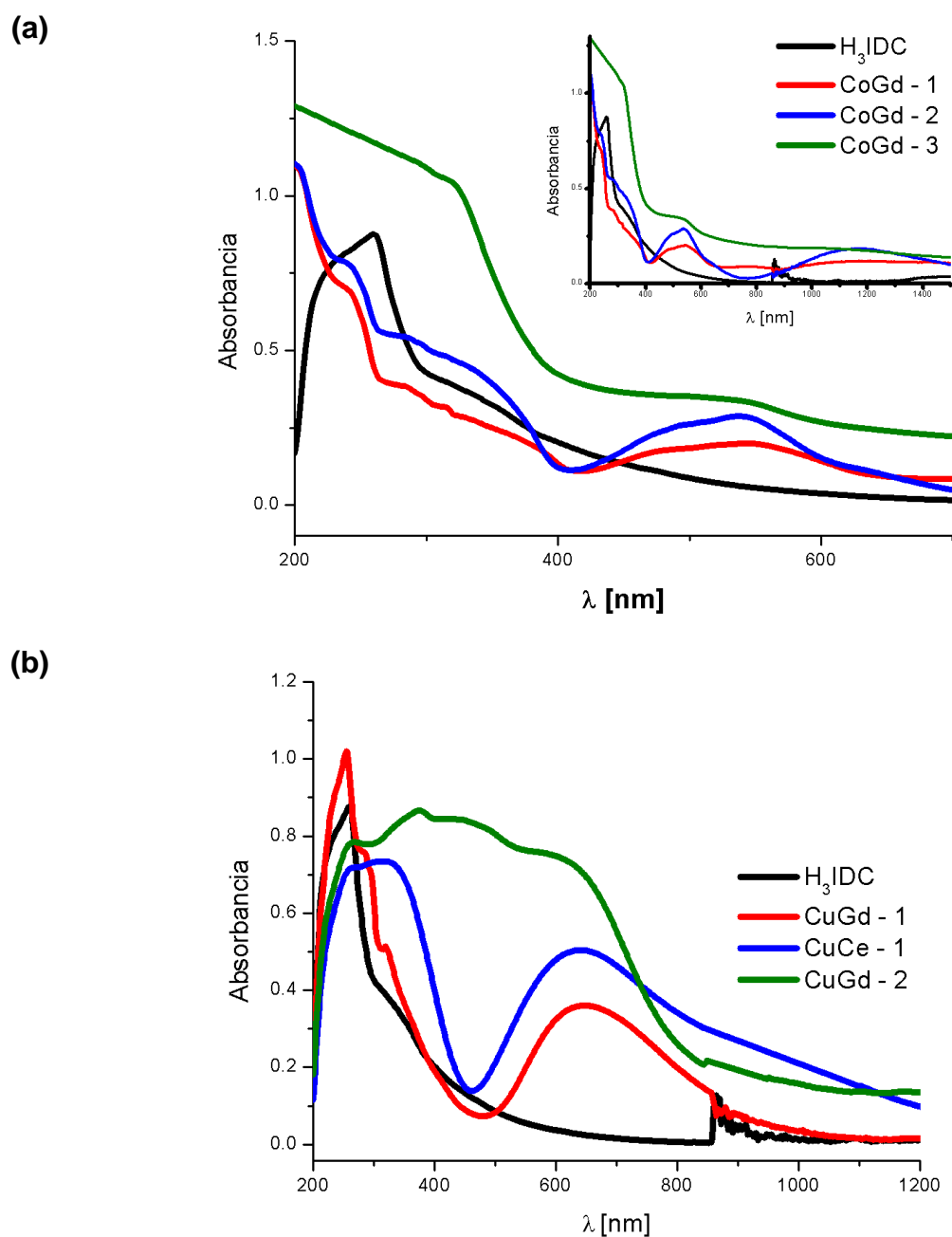


Figura 47. Espectros de absorción de (a) **CoGd-1, CoGd-2 y CoCe-1**, (b) **CuGd-1, CuCe-1 y CuGd-2**.

En los espectros de las redes de Co<sup>II</sup> y Cu<sup>II</sup>, se pueden distinguir absorciones en dos zonas diferentes. El ligante H<sub>3</sub>IDC presenta dos absorciones a 260

nm y 330 nm atribuidas a transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  respectivamente.<sup>72</sup> Por esta razón las absorciones observadas en la primera zona de los espectros de los compuestos heterometálicos, centradas entre 245-260 nm y 300-370 nm (tabla 15), son correlacionadas con absorciones propias de ligante orgánico.

Tabla 15 . Resumen de las bandas de absorción para los compuestos heterometálicos

	$\pi-\pi^*$ [nm]	$n-\pi^*$ [nm]	d-d [nm]
<b>H<sub>3</sub>IDC</b>	260	330	
<b>CoGd-1</b>	245	300	543
<b>CoGd-2</b>	245	300	538
<b>CoCe-1</b>	-	320	545
<b>CuGd-1</b>	255	300	640
<b>CuCe-1</b>	260	330	645
<b>CuGd-2</b>	257	370	600

En una segunda zona, a longitudes de onda sobre los 400 nm se sitúan las transiciones centradas en el catión 3d.

Para los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  bajo una simetría octaédrica perfecta se esperan tres transiciones *d-d* asignadas a ( $\nu_1$ )  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ , ( $\nu_2$ )  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$  y ( $\nu_3$ )  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  (figura 48a). Sin embargo, una distorsión debida a la compresión axial del octaedro perfecto causa que el término  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$  se desdoble en dos componentes,  ${}^4\text{A}_{2g}$  de mayor energía y  ${}^4\text{E}_{2g}$  de menor energía, como muestra la figura 48b.

(a)

(b)

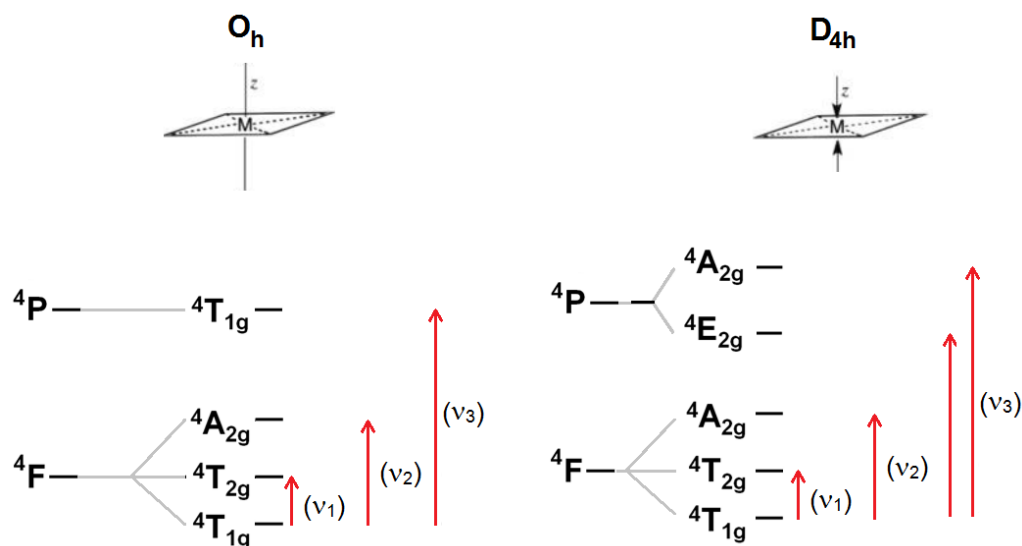


Figura 48. (a) Desdoblamiento de los términos  $^4F$  y  $^4P$  bajo una  $O_h$ , (b) desdoblamiento de la banda  $^4T_1(P)$  bajo una distorsión  $D_{4h}$  de la geometría octaédrica que da lugar a las cuatro transiciones  $d-d$  de  $Co^{II}$ .

Kumar y col.<sup>73</sup> reportaron este tipo de distorsión en complejos moleculares de  $Co^{II}$  con ligantes basados en alcanosatos y aminas cíclicas.<sup>73</sup> Los autores observaron las transiciones  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}(F)$  a 1150 nm y  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}(F)$  a 620 nm, mientras que una absorción a 520 nm fue asignada a la transición  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4E_{2g}$ , siendo  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$  observada como un hombro a menores longitudes de onda.

En el espectro de la figura 47a correspondiente a los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**, se puede distinguir claramente para cada compuesto una absorción a 543, 538, 545 nm junto con un hombro a menor longitud de onda. Considerando lo informado por Kumar y col., la absorción a alrededor de 540 nm para los tres PCH basados en  $Co^{II}$  puede ser asignada a la transición  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4E_{2g}$ , siendo el hombro correspondiente a la transición  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$ . La banda  $v_2$ , se observa a aproximadamente a los 650 nm para las tres redes heterometálicas de  $Co^{II}$ , mientras que  $v_1$ , se puede observar en el rango del infrarrojo cercano (NIR) sólo en el espectro correspondiente al

compuesto **CoGd-1**, como un hombro de muy baja intensidad (aproximadamente 1180 nm).

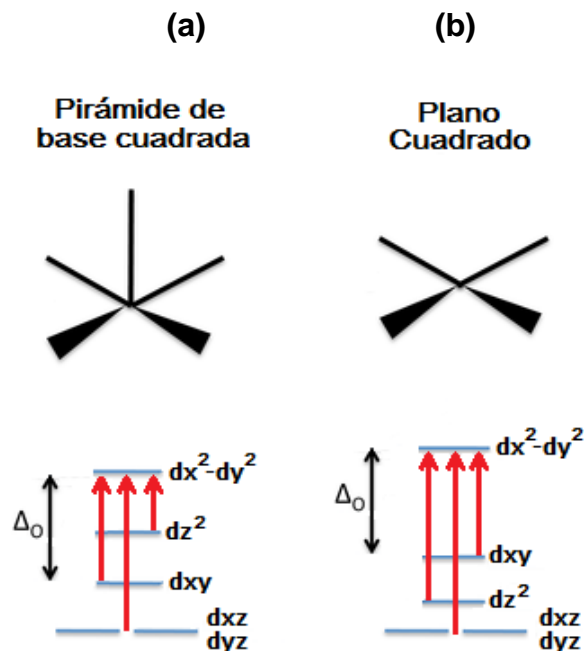


Figura 49. Transiciones posibles para centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (flechas rojo) bajo una geometría (a) pirámide de base cuadrada y (b) plano cuadrada, tomando  $\Delta_o$  como referencia.

Por su parte, las redes **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** presentan centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tetracoordinados en una geometría cuadrado plana, mientras que **CuCe-1**, además de centros de cobre con geometría cuadrado planar, también presenta centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pentacoordinados con geometría de pirámide de base cuadrada. Estas dos geometrías generan el desdoblamiento de campo cristalino que se muestra en la figura 49, los cuales dan lugar a las tres transiciones  $d-d$ , ( $v_1$ )  $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , ( $v_2$ )  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y ( $v_3$ )  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ .

Manch y col.<sup>74</sup> estudiaron los espectros de absorción en distintos solventes de los complejos  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$  (acac = acetilacetato). Los autores observaron que dependiendo de la capacidad coordinante del solvente, los

centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presentaban distintos espectros de absorción, como consecuencia de la coordinación de las moléculas de solvente en las posiciones axiales del complejo  $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ . En una geometría plano cuadrada perfecta, los autores reportaron la banda ( $\nu_1$ ) a 500 nm, ( $\nu_2$ ) a 650 nm y ( $\nu_3$ ) a 750 nm. Además, observaron que la coordinación de moléculas de solvente producía un corrimiento hacia el rojo en las bandas ( $\nu_1$ )  $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  y ( $\nu_3$ )  $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , como producto del cambio desde una geometría cuadrado plana a pirámide de base cuadrada (Figura 49).

En base a esto, las absorciones anchas con máximos a 640 nm y 600 nm para **CuGd-1** y **CuGd-2**, pueden ser asignadas al solapamiento de las bandas ( $\nu_1$ ), ( $\nu_2$ ) y ( $\nu_3$ ) correspondientes a las transiciones  $d-d$  de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  bajo una geometría cuadrado plana (figura 49b). Este solapamiento explicaría además la asimetría observada para estas dos absorciones.<sup>75</sup> Por su parte, el compuesto **CuCe-1**, presenta una banda a los 645 nm, la cual se extiende a longitudes de onda sobre los 1200 nm, a diferencia de los espectros de **CuGd-1** y **CuGd-2**. La red de **CuCe-1** presenta centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  tanto en geometría plano cuadrada como pirámide de base cuadrada. Por esta razón, la banda de absorción a los 645 nm presente en este compuesto, es una contribución de las tres transiciones ( $\nu_1$ ), ( $\nu_2$ ) y ( $\nu_3$ ) correspondientes a las dos tipos de geometría.

Por otro lado, es importante destacar que el espectro de la red **CuGd-2** presenta una absorción adicional a 415 nm, ausente en los espectros de **CuGd-1** y **CuCe-1**, la cual es asociada a transiciones que involucran centros de  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Al tener una configuración  $d^{10}$  (capa cerrada), los cationes  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pueden presentar transiciones relacionadas a transferencias de carga metal-ligante o metal-metal.<sup>76</sup> Datos de literatura muestran que en el caso de compuestos de  $\text{Cu}^{\text{I}}$  con ligantes N-heterocíclicos como la bipyridina y fenantrolina el fenómeno de transferencia de carga metal-ligante se encuentra por sobre los 400 nm.<sup>76,77</sup> En base a esto, la banda observada a 415 nm en **CuGd-2** se puede asociar a un fenómeno de transferencia de carga metal-ligante.

#### 4.2.2 Espectros UV-Vis de emisión en fase sólida

Los espectros de emisión de los compuestos heterometálicos **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CoCe-1**, **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** fueron registrados inicialmente a temperatura ambiente usando como fuentes de excitación lámparas convencionales. En estas condiciones, no fue posible observar bandas de emisión en fase sólida.

Sin embargo, para los compuestos heterometálicos **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CoCe-1**, **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1**, usando fuentes de energía de mayor potencia (láser) y excitando a longitudes de onda de 400 nm, fue posible observar a temperatura ambiente para **CoGd-1** y **CoGd-2** una banda de emisión a 580 nm. En el caso de los compuestos **CuCe-1** y **CuGd-2** la banda de emisión fue observada a 550 nm y 560 nm respectivamente (figura 50).

Para conocer si esta emisión es producto de los iones lantánidos o del ligante orgánico H<sub>3</sub>IDC, analizaremos ambos casos con más detalle. En primer lugar, para centros de Gd<sup>III</sup> se espera una única y estrecha emisión cercana a 320 nm, atribuida a la transición entre los estados <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> y <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub>. Strasser y col. informaron emisiones en longitudes de onda cercanas a los 310 nm para el complejo molecular [Gd(dtpaH<sub>2</sub>)] (dtpaH<sub>2</sub>= 1,1,4,7,7-dietilentriaminpentacetato), correspondiente a la transición <sup>6</sup>P<sub>7/2</sub> → <sup>8</sup>S<sub>7/2</sub> (Figura 51a).<sup>78</sup>



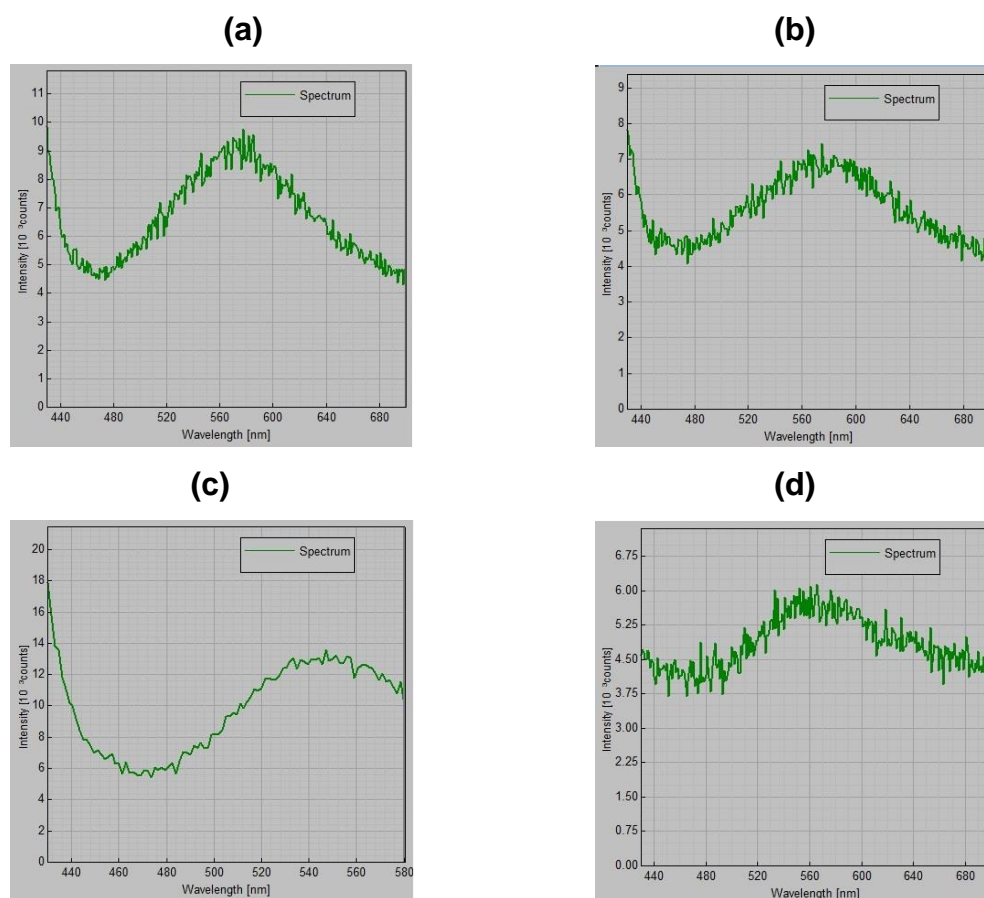


Figura 50. Espectros de emisión a  $\lambda_{ex}=400$  nm de (a) **CoGd-1**, (b) **CoGd-2**, (c) **CuCe-1** y **CuGd-2**.

Por otra parte, el ion  $Ce^{III}$  se caracteriza por presentar una banda estrecha y de baja intensidad entre los 330 y 380 nm, correspondiente a la transición  $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$  (figura 51b).<sup>79</sup> Feng y col. informaron luminiscencia a 357 nm para el compuesto  $[Ce_2(pyda)_2(SO_4) \cdot 5H_2O] \cdot 2H_2O$  ( $H_2pyda$ = ácido piridin-2,6-dicarboxílico), asignada a la transición  $f-f$  antes mencionada.<sup>80</sup> Además, a diferencia del catión  $Gd^{III}$ , el ion  $Ce^{III}$  presenta también bandas  $f-d$ , correspondientes a transiciones entre los orbitales  $4f$  y  $5d$ , caracterizadas por ser anchas y encontrarse entre longitudes de 290 - 450 nm (figura 51b).<sup>59</sup> La mayor anchura de la banda de emisión  $5d \rightarrow 4f$  y el amplio rango de longitudes de onda en la que se puede encontrar, es consecuencia de que los

orbitales  $5d$  son más externos y difusos (que los orbitales  $4f$ ), lo que los hace interactuar en mayor medida con el entorno químico.<sup>81</sup>

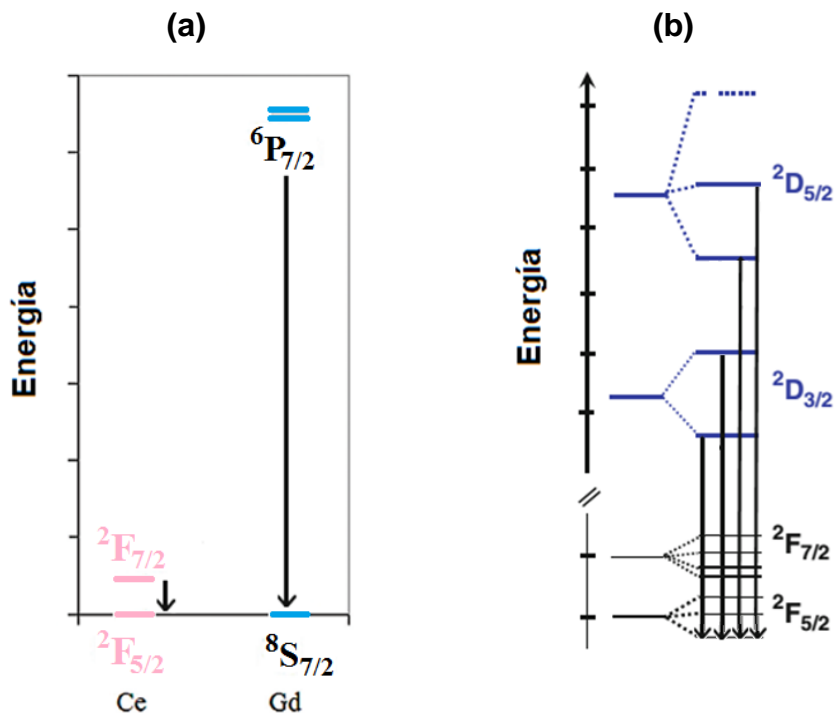


Figura 51. (a) Esquema para las transiciones  $f-f$  para  $Ce^{III}$  y  $Gd^{III}$ , (b) esquema de las transiciones  $5d-4f$  para  $Ce^{III}$ .

Para complementar los resultados, se midió el espectro de emisión del ligante  $H_3IDC$  sin coordinar, usando la misma fuente de excitación ( $\lambda_{ex} = 400$  nm). Como resultado, se observó una banda ancha de emisión bajo los 500 nm, concordante con lo publicado por Sun y col.,<sup>82</sup> quienes reportaron una luminiscencia en fase sólida para  $H_3IDC$  a longitudes de onda de 490 nm ( $\lambda_{ex} = 296$  nm). Además, se ha informado que la banda de luminiscencia en estado sólido del ligante  $H_3mIDC$  ( $H_3mIDC=1H-2$ -metil-imidazol-4,5-dicarboxílico) observada a 361 nm ( $\lambda_{ex} = 278$  nm), sufre un corrimiento hacia el rojo (a longitudes de onda cercanas a 440 nm), como producto de la coordinación del ligante orgánico hacia los centros metálicos. Según lo anteriormente expuesto, la emisión observada en las redes **CoGd-1**, **CoGd-2**,

**CuCe-1** y **CuGd-2**, es asignada a transiciones centradas en el ligante orgánico H<sub>3</sub>IDC (proceso 2 en figura 52).

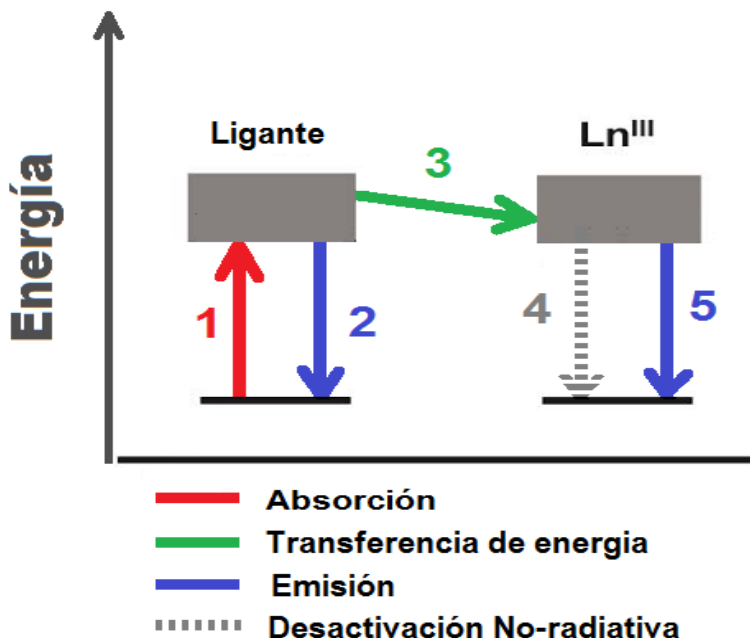


Figura 52. Esquema del efecto antena para la sensibilización de la luminiscencia en iones lantánidos.

La figura 52 esquematiza los principales mecanismos de relajación para un sistema que fue sensibilizado por la incorporación de un ligante antena, en el cual, el primer paso involucra la excitación del ligante (proceso 1). De acuerdo con este esquema, una vez excitado el ligante, el sistema se puede relajar energéticamente emitiendo radiación fluorescente (proceso 2) o bien transferir la energía absorbida al catión lantánido (proceso 3). Este último proceso también es conocido como sensibilización de la luminiscencia por efecto antena que produce el ligante orgánico. Una vez excitado el ion lantánido, este puede relajarse por un mecanismo de tipo no radiativo (proceso 4) o bien de tipo radiativo (proceso 5).

La desactivación no radiativa es un mecanismo de relajación en el cual la energía absorbida no es liberada a través de la emisión de radiación, sino a

través de procesos vibracionales. Datos de literatura muestran que la luminiscencia de los cationes lantánidos se ve apagada por ejemplo, por desactivaciones no radiativas a través de las vibraciones de las moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación.<sup>59</sup> En la sección de caracterización estructural se señaló cómo los seis PCH presentaron moléculas de agua de coordinación (una molécula de H<sub>2</sub>O para los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2**, dos en el caso de **CoCe-1**, **CuGd-1**, y **CuCe-1** y cuatro en **CuGd-2**). Claramente la desactivación vibracional podría ser una explicación razonable por lo cual no se observó una emisión centrada en los cationes Ce<sup>III</sup> o Gd<sup>III</sup>.

Otra de las condiciones necesarias para observar el efecto antena de un ligante orgánico es que los estados excitados de éste, se encuentren energéticamente por sobre los estados *f* emisores del catión metálico.<sup>83</sup> Por esta razón, otro de los factores que podría ser responsable de la ausencia de la luminiscencia centrada en los cationes lantánido, es que los estados excitados de los cationes 4f se ubiquen energéticamente sobre los estados excitados del ligante H<sub>3</sub>IDC, lo que imposibilitaría la transferencia de energía hacia el catión lantánido. Esta ausencia del efecto antena también ha sido observada en compuestos heterometálicos 3d-4f, con el ligante ácido pirazin-2,3-dicarboxílico (H<sub>2</sub>Pzdc), en los cuales sólo se observaron emisiones correspondientes al ligante orgánico.<sup>84</sup>

Por otro lado, es interesante mencionar que los seis PCH obtenidos en este trabajo de tesis comparten características estructurales similares, como la dimensionalidad, la existencia de moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación y el grado de protonación del ligante orgánico. Sin embargo, dos de ellos no presentaron ningún tipo de respuesta frente a las diversas excitaciones realizadas. Si bien esto puede ser debido a que la fuente fija utilizada no permite poblar los estados excitados del ligante, también es claro que una herramienta teórica se hace necesaria para complementar los resultados obtenidos, y que a su vez permitan identificar las condiciones experimentales necesarias para obtener las respuestas luminiscentes por parte del catión lantánido.

### 4.3 Caracterización Magnética

#### 4.3.1 Caracterización de propiedades magnéticas de Co-PCH

Los valores experimentales de  $\chi_M T$  a 300 K obtenidos para los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ , se pueden comparar con los valores de  $\chi_M T$  esperados para un sistema con centros paramagnéticos no interactuantes

El valor de  $\chi_M T$  esperado para los compuestos **CoGd-1** y **CoGd-2** fue obtenido a partir de la ecuación 1, en la cual las constantes  $N_A$ ,  $\mu_B$  y  $k_B$  corresponden al número de Avogadro, magnetón de Bohr y constante de Boltzman, respectivamente mientras que  $g$  y  $S$  son los valores de factor de Landé y momento magnético de spin para los centros paramagnéticos.

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

En el caso de los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$  ( $d^7$ ), se consideraron valores de  $g = 2$  y  $S = 3/2$  (producto de la configuración  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  que presenta este catión en los tres compuestos). Respecto al catión  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $f^7$ ), este presenta un momento de spin isotrópico ( $g = 2$  y  $S = 7/2$ ) y por esta razón se puede usar la ecuación 1 para calcular su valor de  $\chi_M T$  a 300 K.

Por otro lado, en el caso del compuesto **CoCe-1**, el producto  $\chi_M T$  esperado para ion  $\text{Ce}^{\text{III}}$  se calculó en base al modelo de los iones lantánido según la ecuación 2, considerando el factor de Landé de acuerdo a la ecuación 3.<sup>85</sup>

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

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

Tabla 16. Resumen de valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente para los Co-PCH

	$\chi_M T_{\text{exp}}$ emu·K·mol <sup>-1</sup>	$\chi_M T_{\text{calc}}$ emu·K·mol <sup>-1</sup>	Co <sup>II</sup>		Gd <sup>III</sup>		Ce <sup>III</sup>	
			<i>g</i>	S	<i>g</i>	S	<i>g</i>	J
<b>CoGd-1</b>	10,0	9,8	2,0	3/2	2,0	7/2	-	-
<b>CoGd-2</b>	10,1	9,8	2,0	3/2	2,0	7/2	-	-
<b>CoCe-1</b>	3,8	2,7	2,0	3/2	-	-	6/7*	5/2

Los valores de  $\chi_M T_{(300\text{ K})}$  para los dos PCH basados en **CoGd-1** y **CoGd-2** son levemente mayores a los valores de  $\chi_M T$  calculados para centros paramagnéticos debido principalmente a que la ecuación 1 usada para calcular el  $\chi_M T$  no considera la contribución orbital de Co<sup>II</sup>, como producto del término electrónico triplemente degenerado que presenta ( $T_1$ ) correspondiente a la configuración electrónica  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  (tabla 16).<sup>3</sup> Por su parte, el compuesto **CoCe-1** tiene un valor de  $\chi_M T$  apreciablemente mayor que el esperado para dos centros de Ce<sup>III</sup> y Co<sup>II</sup> no interactuantes. Esta diferencia se explica en este compuesto, debido a la contribución orbital por parte de ambos centros paramagnéticos.

En la figura 53 se muestran las curvas de  $\chi_M T(T)$  para **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**. Se puede observar un comportamiento similar para estos tres PCH; un descenso paulatino del valor de  $\chi_M T$  a medida que la temperatura disminuye desde los 300 K hasta aproximadamente 10 K.

En el caso del compuesto **CoGd-2** este descenso en  $\chi_M T$  se hace más abrupto a partir de los 10 K, llegando a un valor final de 4,60 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 1,8 K.

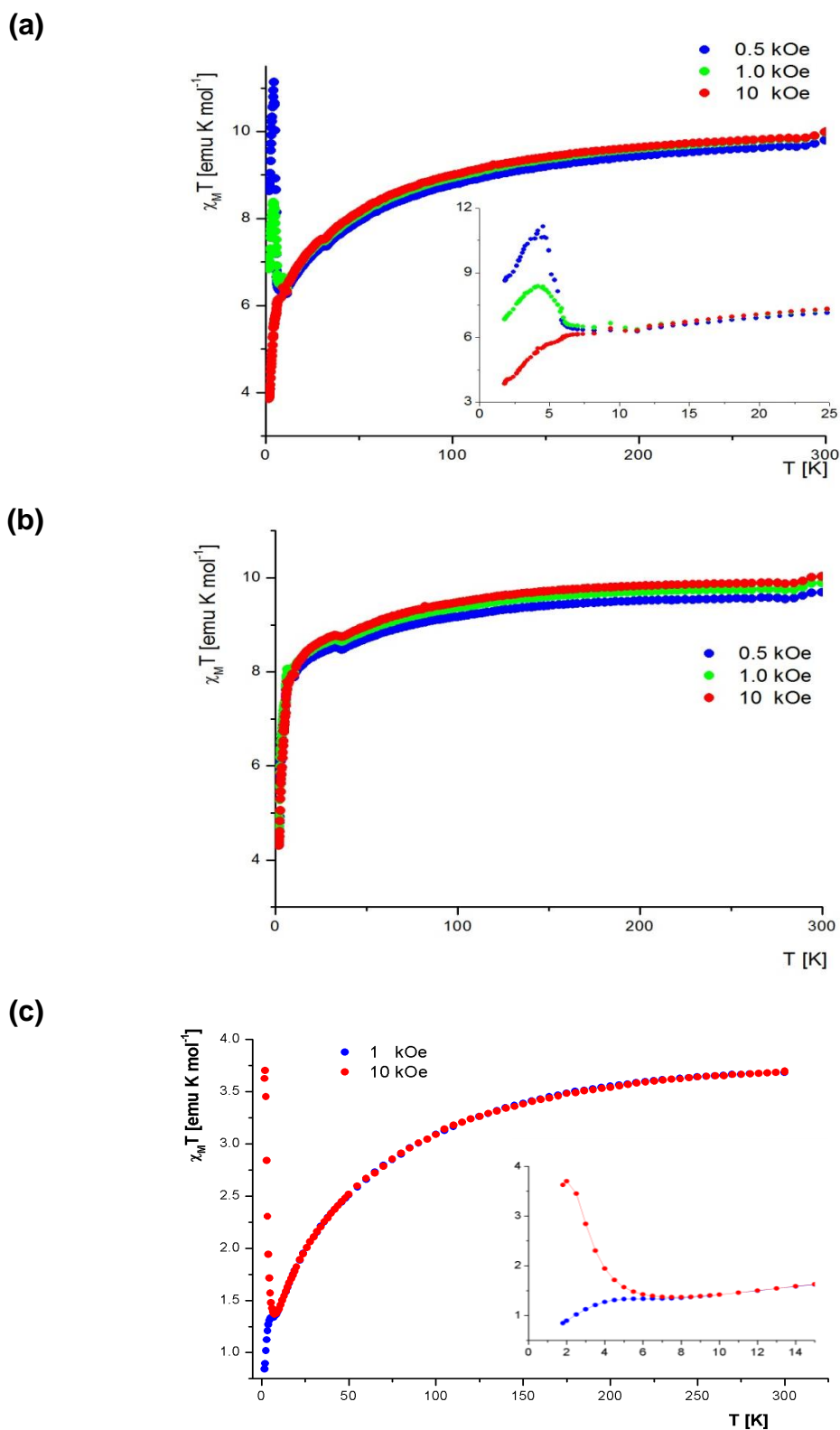


Figura 53. (a) Curvas de  $\chi_M T$  vs T para (a) **CoGd-1**, (b) **CoGd-2** y (c) **CoCe-1**.

Por otro lado, para los compuestos **CoGd-1** y **CoCe-1**, el descenso del valor de  $\chi_M T$  llega a un valor mínimo de 6,5 emu·K·mol<sup>-1</sup> y 1,3 emu·K·mol<sup>-1</sup> en 8 K y 7 K respectivamente. Desde esta temperatura, se observa un abrupto aumento de  $\chi_M T$  en ambos casos, con un máximo de 11,2 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 4 K para **CoGd-1** (en la gráfica de 0,5 kOe), y un máximo de 3,7 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 2K para **CoCe-1** (en la gráfica de 1 kOe). Para ambos compuestos el máximo es dependiente del campo aplicado, siendo suprimido en las medidas de 10 kOe.

Por lo observado en las curvas de  $\chi_M T(T)$ , los tres PCH basados en Co<sup>II</sup> tienen un comportamiento antiferromagnético (AFM) global, entre 300 a 10 K. Particularmente para el compuesto **CoCe-1**, la disminución  $\chi_M T$  al descender la temperatura también se encuentra relacionada con la despoblación de los niveles energéticos de los centros de Ce<sup>III</sup>, llamados niveles de Stark. Los centros de Ce<sup>III</sup> presentan la ruptura de la degeneración de su estado 4f<sup>1</sup> por repulsiones interelectrónicas y acoplamiento spin-orbita (<sup>2</sup>S+<sup>1</sup>L<sub>J</sub>) en los dos términos energéticos, <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> y <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>. Bajo la influencia del campo del ligante, cada uno de estos niveles puede ser dividido en subniveles de energía, llamados niveles de Stark, térmicamente poblados a temperatura ambiente. Estos subniveles se irán despoblando conforme la temperatura descende, disminuyendo la susceptibilidad magnética, lo que se ve evidenciado en la disminución del valor de  $\chi_M T$ .<sup>86</sup>

Por otro lado, el máximo observado a bajas temperaturas para los compuestos **CoGd-1** y **CoCe-1** es indicativo de un estado ferromagnético (FM). Para complementar la caracterización de este estado FM a bajas temperaturas, se midió la susceptibilidad magnética bajo condiciones de ZFC-FC, esquematizada en la figura 54.



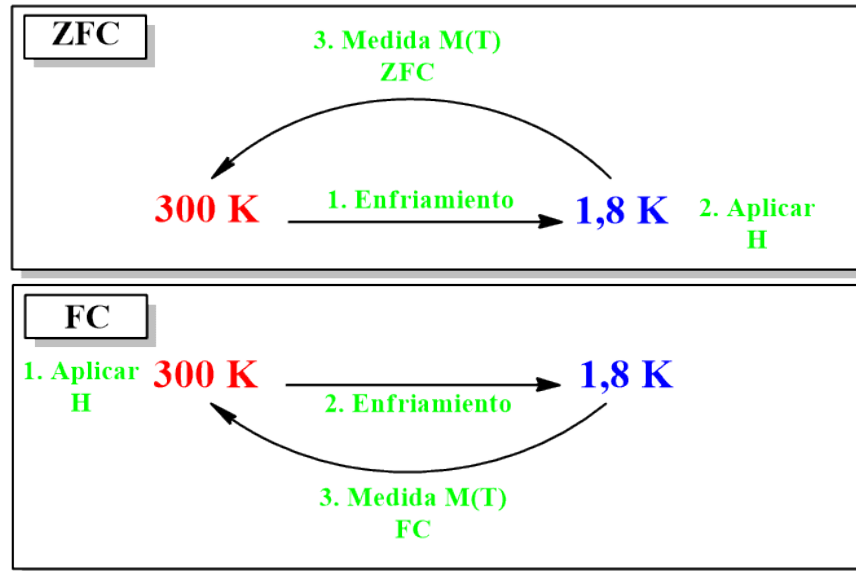


Figura 54. Medidas de magnetización en función de la temperatura en régimen ZFC-FC (ZFC = "zero field cooled", enfriamiento sin campo ; FC = "field cooled", enfriamiento con campo).

Las medidas en régimen ZFC-FC (ZFC = "zero field cooled", enfriamiento sin campo ; FC = "field cooled", enfriamiento con campo) consisten en medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en dos etapas o pasos diferentes. En una medida de ZFC-FC en una primera etapa (ZFC) la muestra se enfría desde 300 hasta 1,8 K en ausencia de un campo magnético externo. Una vez que la muestra ha alcanzado la temperatura de 1,8 K se somete a un campo magnético externo y constante, bajo el cual se registra la magnetización en función de la temperatura. En una segunda etapa, la muestra se vuelve a enfriar hasta 1,8 K pero esta vez bajo la presencia del campo magnético aplicado (FC), y se mide una vez más la magnetización en función de la temperatura.

Para **CoGd-1**, los datos muestran una reversibilidad en las curvas de ZFC-FC hasta los 5K, mientras que bajo esta temperatura, se observa una irreversibilidad notoria entre las dos medidas. Ambas curvas presentan un valor máximo de  $\chi_M T$  cercano a 4,7 K. Bajo esta temperatura,  $\chi_M T$  desciende

hasta un valor mínimo de 0 y 20,8  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  en las curvas de ZFC y FC respectivamente (figura 55a). Por su parte, el compuesto **CoCe-1** muestra solo una leve diferencia en el valor de  $\chi_M T$  a 1,8 K, 9,87  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  en la medida de ZFC y 10,5  $\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  en la medida de FC (figura 55b), mostrando una completa reversibilidad de ambas medidas por sobre esta temperatura. Datos de literatura dan cuenta que la presencia de máximos en curvas de  $\chi_M T$  en la zona de bajas temperaturas, además de irreversibilidad en curvas de  $\chi_M T$  en condiciones de ZFC-FC se pueden asociar a ordenamientos ferromagnéticos, como producto de interacciones AFM no compensadas.<sup>87,88</sup>

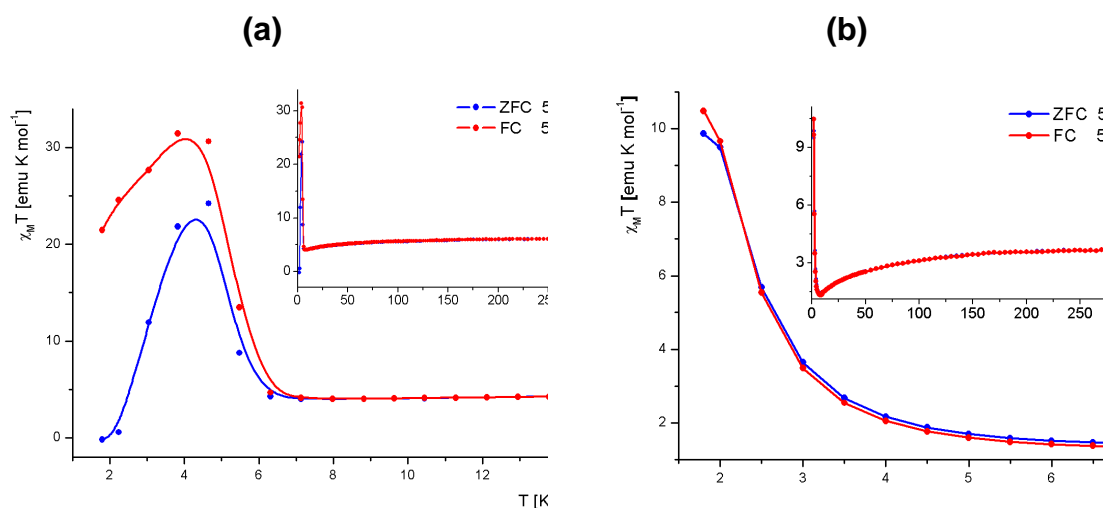


Figura 55. Curvas de  $\chi_M T$  vs  $T$  para (a) **CoGd-1** y (b) **CoCe-1** en condiciones de ZFC-FC.

Para complementar las medidas de ZFC-FC, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética usando corriente alterna (*ac*), en rangos de frecuencia entre 134 a 1000 Hz y a 0 Oe de campo *dc* para **CoGd-1** y a frecuencias 790 a 2000 Hz y a 500 Oe *dc* para **CoCe-1**. Ambas medidas fueron realizadas con un campo oscilante *ac* de 4 Oe (Figura 56).

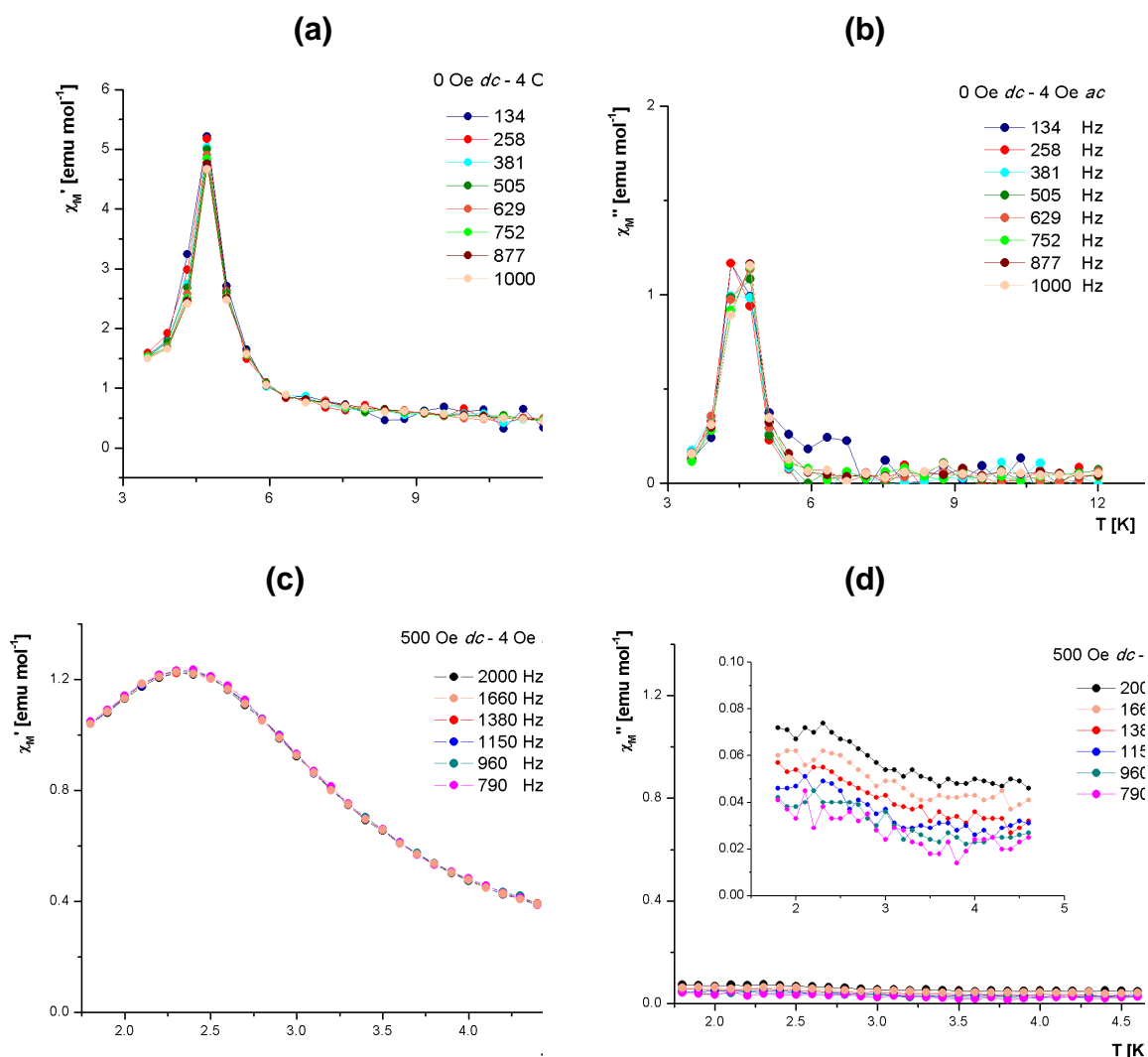


Figura 56. Curvas de  $\chi_M'$  y  $\chi_M''$  para (a),(b) **CoGd-1** y (c),(d) **CoCe-1** a diferentes frecuencias.

Para el compuesto **CoGd-1**, las curvas de las susceptibilidades en fase ( $\chi_M'$ ) y fuera de fase ( $\chi_M''$ ) con respecto a la temperatura muestran un máximo bien definido a 4,7 K sin necesidad de aplicar campo *dc* (figura 56a-b). La susceptibilidad *ac* para el compuesto **CoGd-1** concuerdan con las medidas *dc* de  $\chi_M$  y además confirman una transición de AFM a FM en esta región.

Por su parte, el compuesto **CoCe-1** presenta un máximo cercano a 2,2 K en  $\chi_M'$  aplicando un campo  $dc$  mayor a 500 Oe, no siendo detectada la señal  $\chi_M''$  a las condiciones de medidas trabajadas (figura 56c-d). Los máximos en las curvas de susceptibilidad  $ac$  se muestran independientes de la frecuencia, lo cual según datos de literatura es relacionado con la existencia de ordenamientos magnéticos de largo alcance.<sup>88,89</sup>

Adicionalmente para **CoGd-1** y **CoCe-1** se realizaron ciclos de histéresis magnética a diferentes temperaturas, cercanas a la temperatura en la que se observa la transición de AFM-FM para estos compuestos.

La figura 57a-b muestra las curvas de magnetización en función del campo aplicado, a temperaturas de 5, 4, 3 y 1,8 K, entre  $\pm 90$  kOe. Las curvas de magnetización molar,  $M_M$  vs  $H$  muestran que **CoGd-1** presenta un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 134 Oe en las medidas a 1,8 K, valor que decrece a 18 Oe en la curva de 3 K, a 8 Oe en la de 4 K, siendo inexistente en la curva de 5 K. Además, se observa una magnetización remanente ( $M_r$ ) de 395  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  a 1,8 K, valor que disminuye a 173  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  en la medida de 4 K.

Por su parte, el compuesto **CoCe-1** también presenta histéresis magnética, pero en este caso sólo a 1,8 K, con una magnetización remanente de  $M_r = 206 \text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  y campo coercitivo de  $H_c = 52 \text{Oe}$  (Figura 57 c-d). La existencia de campo coercitivo  $H_c$  y  $M_r$  es característico de la existencia de un estado FM a baja temperatura.

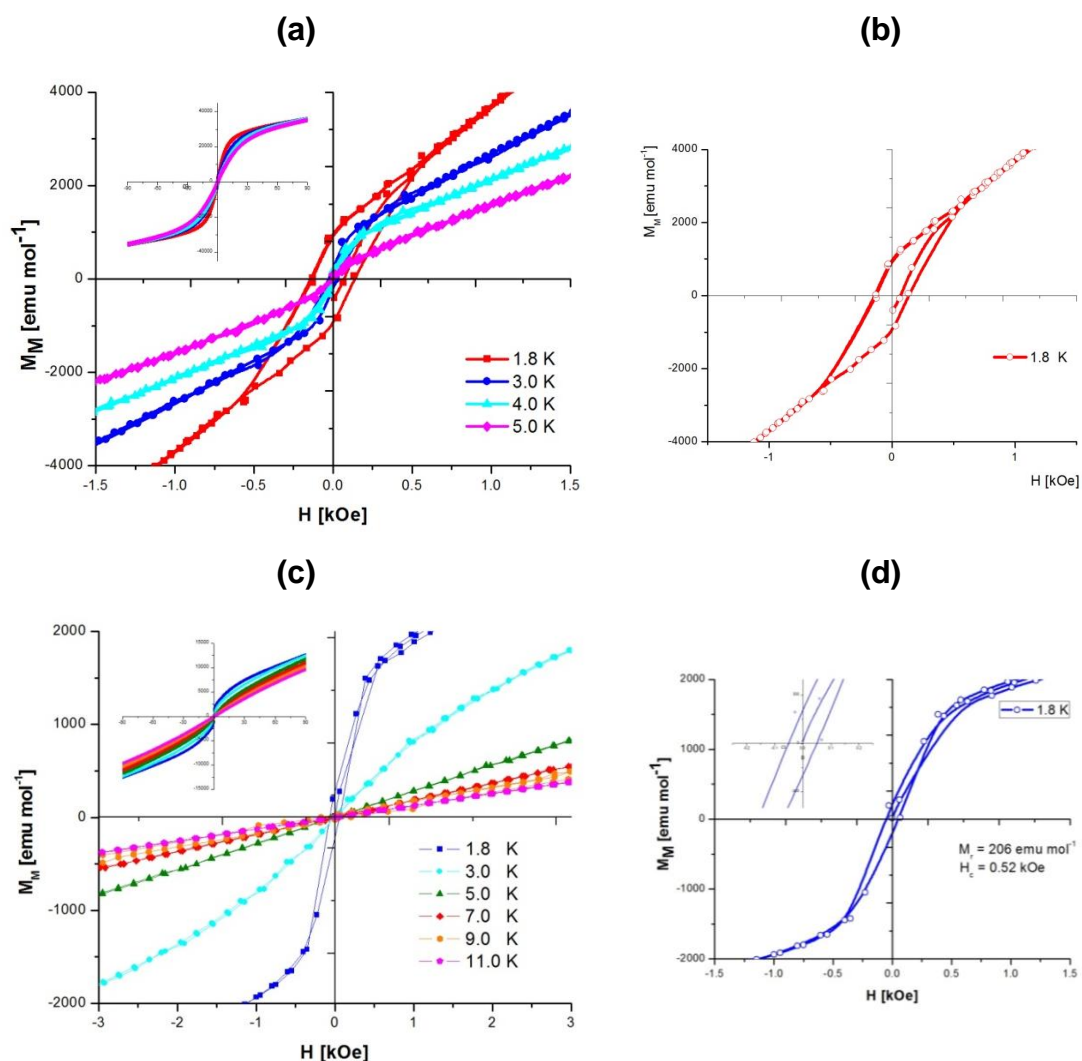


Figura 57. (a) Curvas de histéresis magnética para (a) **CoGd-1** y (b) **CoCe-1** a varias temperaturas. Ampliación de la curva medida a 1,8 K para (c) **CoGd-1** y (d) **CoCe-1**.

En la figura 58 se presentan las curvas de magnetización reducida ( $N_\beta$ ) para **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**. En los tres PCH, se observa un valor máximo de  $N_\beta$  a 90 kOe en la curva medida a 1,8 K de  $6,4 N_\beta$ ,  $7,7 N_\beta$  y  $2,3 N_\beta$  para **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**, los cuales son menores al valor esperado de  $10 N_\beta$  para un  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_h$  de alto spin (3 electrones) y un  $\text{Gd}^{\text{III}}$  (7 electrones) correspondientes a los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2**, y  $4 N_\beta$  para

un  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-O}_h$  de alto spin (3 electrones) y un  $\text{Ce}^{\text{III}}$  (1 electrones) no interactuantes para el compuesto **CoCe-1**.

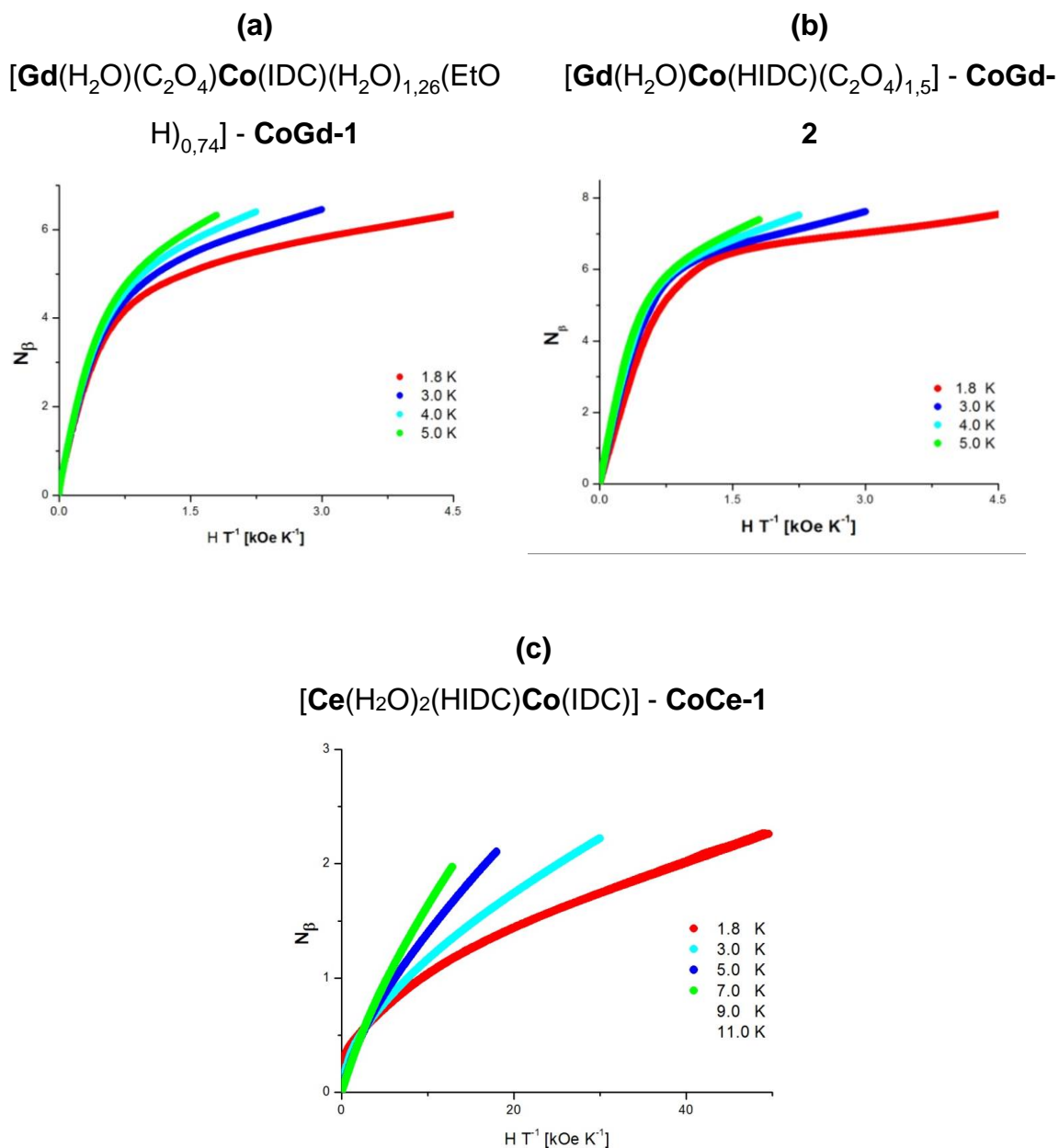


Figura 58. (a) Curvas de  $N_\beta$  vs  $H$  para (a) **CoGd-1**  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{IDC})(\text{H}_2\text{O})_{1,26}(\text{EtOH})_{0,74}] \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$ , (b) **CoGd-2**  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{HIDC})(\text{C}_2\text{O}_4)_{1,5}] \cdot 2,65\text{H}_2\text{O}$  y (c) **CoCe-1**  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})\text{Co}(\text{IDC})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Estos valores son indicativos de que ninguno de tres PCH llega a un valor de saturación al campo máximo utilizado (90 kOe). Además, en las graficas de  $N_{\beta}$  vs H/T para los compuestos **CoGd-1** y **CoGd-2**, se observa como las curvas a distintas temperaturas no se superponen, evidenciando el efecto de la contribución orbital del catión  $\text{Co}^{\text{II}}$  en estos dos PCH. En el caso del compuesto **CoCe-1**, la contribución orbital se hace aun más evidente debido también a la presencia de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ .

#### 4.3.2 Discusión de propiedades magnéticas de Co-PCH

Como se vió en la sección de caracterización estructural de los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ , las dos redes de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  presentan una estructura muy similar, diferenciándose únicamente en la existencia de puentes Co-Gd vía iones oxalato en la red **CoGd-2**, inexistentes en **CoGd-1**. Sin embargo, se espera que la interacción tanto de Co-Gd como de Gd-Gd a través de puentes oxalatos en ambas redes sea muy débil,<sup>90</sup> por lo que las propiedades magnéticas de ambos compuestos deberían ser tan similar como las estructuras. Sin embargo, observamos que estos dos PCH presentan comportamientos muy diferentes en la zona de bajas temperaturas, **CoGd-1** presentan un estado ferromagnético, caso contrario al observado en el compuesto **CoGd-2**, el cual presenta un comportamiento antiferromagnético en todo el rango de temperaturas.

Más aun, se observaron similitudes en las propiedades magnéticas de las dos redes **CoGd-1** y **CoCe-1**, a pesar de que en este caso si podemos observar diferencias estructurales más sustanciales, como lo son el cambio del ion lantánido de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  a  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , además de que la red **CoCe-1** no presenta iones oxalato, sino solo conexiones producto de los iones  $\text{IDC}^{3-}$  e  $\text{HIDC}^{2-}$ .

En la figura 59 queda de manifiesto la gran variedad de puentes entre los centros metálicos en los tres Co-PCH, enumerados además en la (tabla 17). Debido a que los orbitales causantes de las propiedades magnéticas en los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$  son de carácter *d*, y por lo tanto, más susceptibles a

interaccionar entre sí por medio de un puente en comparación a los orbitales *f* de los iones lantánidos (se encuentran protegidos por orbitales de mayor energía), es probable que el comportamiento magnético de estas tres redes basadas en Co<sup>II</sup> pueda provenir casi únicamente de estos iones 3d, siendo los cationes Gd<sup>III</sup> a Ce<sup>III</sup> "inocentes" en las propiedades magnéticas, aunque importantes desde un punto de vista estructural en la construcción de las redes.

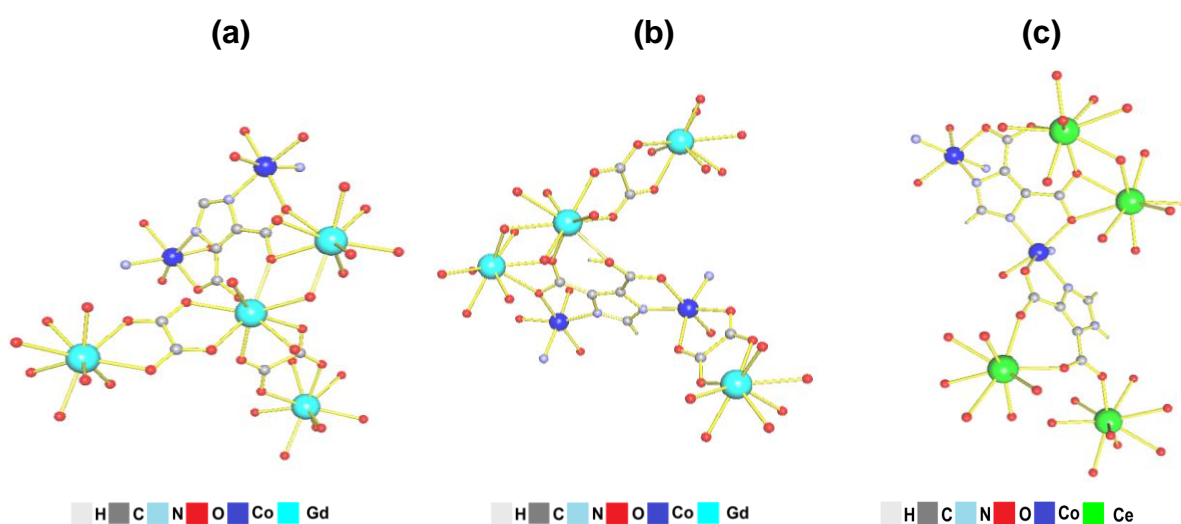


Figura 59. Puentes entre los centros metálicos en (a) **CoGd-1**, (b) **CoGd-1** (c) **CoCe-1**.



Tabla 17. Puentes presentes en PCH basados en Co<sup>II</sup>

Puentes		Compuesto		
		CoGd-1	CoGd-2	CoCe-1
Ln-Ln	oxalato biquelante	✓	✓	
Ln-Ln	carboxilato puente (1,1)	✓	✓	✓
Ln-Ln	carboxilato puente (1,3)			✓
<i>syn-syn</i>				
Ln-Co	oxalato biquelante		✓	
Ln-Co	carboxilato puente (1,1)	✓	✓	✓
Ln-Co	carboxilato puente (1,3)	✓	✓	✓
<i>anti-anti</i>				
Co-Co	anillo imidazol	✓	✓	✓

\* Ln = Gd(III) o Ce(III)

El máximo a bajas temperaturas, dependiente del campo, en las curvas de  $\chi_M T(T)$ , las señales en las curvas de susceptibilidad con campo ac y la histéresis magnética a 1,8 K son indicativos de un fenómeno de ferromagnetismo débil (WFM = "weak ferromagnetism") producto de un "spin canting" (SC).<sup>91</sup>

El fenómeno de "WFM" se origina en un compuesto con comportamiento AFM, donde los centros interactuantes no se encuentran perfectamente antiparalelos. Esto genera un momento magnético resultante como consecuencia de que los momentos magnéticos individuales de los centros paramagnéticos no se encuentran completamente compensados.<sup>92</sup>

El compuesto CsCoCl<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O muestra el fenómeno de "WFM" (Figura 60). En su estructura, el compuesto presenta cadenas de Co<sup>II</sup> unidos vía puentes  $\mu^2\text{-Cl}^-$ , las cuales crecen a lo largo del eje a. Sin embargo, una vista en el eje c permite observar que las unidades octaédricas de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2+}$  no son paralelas entre sí. Si bien los autores observaron una conducta global AFM para este compuesto, el hecho que las unidades de  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2+}$  no

sean paralelas entre sí es responsable del "WFM" observado a bajas temperaturas.<sup>93</sup>

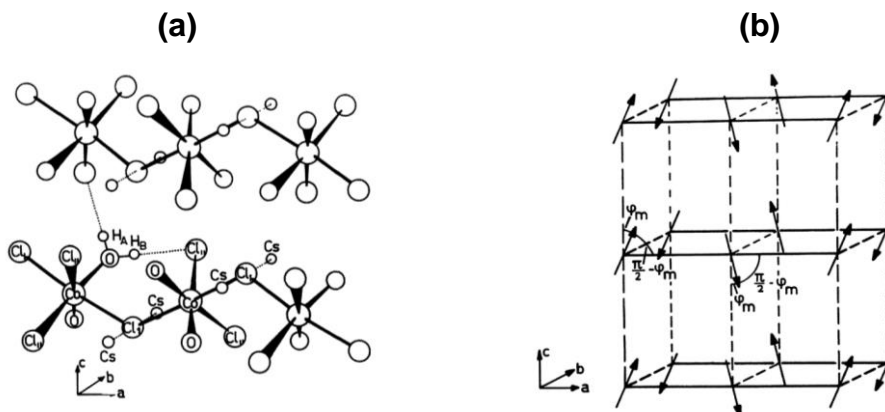


Figura 60. (a) Estructura de las cadenas de  $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Cl}^-$  en  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (b) esquema del ordenamiento de los spines en el espacio, en el compuesto  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>93</sup>

Como se vio en la sección estructural, al igual que en el compuesto  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , los PCH **CoGd-1** y **CoCe-1** tienen la característica de tener cadenas basadas en  $\text{Co}^{\text{II}}$ , en los que el esqueleto principal es una secuencia de  $\text{Co}^{\text{II}}$ -imidazol- $\text{Co}^{\text{II}}$ . Estas cadenas de  $\text{Co}^{\text{II}}$  se propagan en una dirección cristalográfica preferencial, el eje  $b$ , observándose que los centros octaédricos no están dispuestos perfectamente antiparalelos entre sí (figura 61). Esta característica estructural explica que el acoplamiento entre los iones  $\text{Co}^{\text{II}}$  es AFM a lo largo de la cadenas en los compuestos **CoGd-1** y **CoCe-1**, con un fenómeno de "WFM", de manera similar a lo observado para al compuesto  $\text{CsCoCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

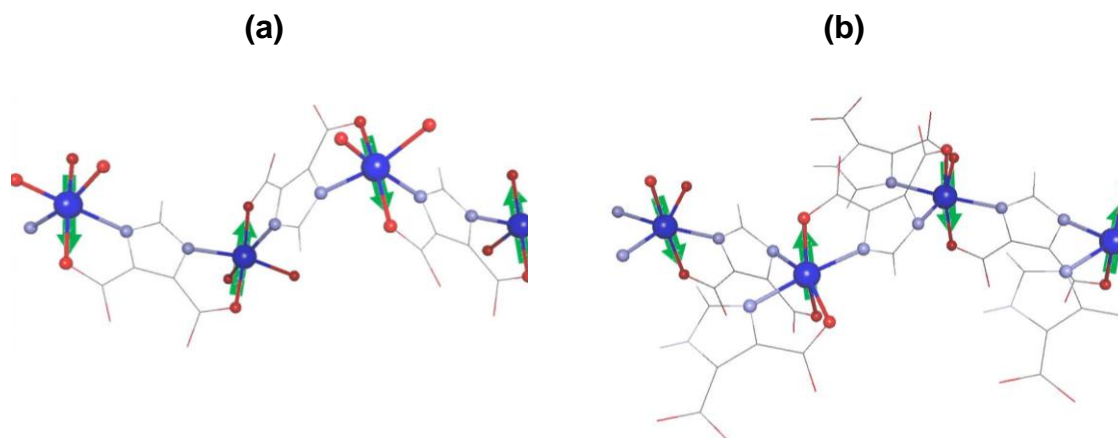


Figura 61. Esquema de disposición que no es paralela entre sí de los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en (a) **CoGd-1** y (b) **CoCe-1**.

Tian y col. informaron cuatro redes 3D polimórficas basadas en  $\text{Co}^{\text{II}}$  e imidazol, (1)  $[\text{Co}_2(\text{im})_4\cdot\text{Cyhol}]_8$ , (2)  $[\text{Co}_2(\text{im})_4\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}]_8$ , (3)  $[\text{Co}(\text{im})_2]_8$ ,  $[\text{Co}(\text{im})_2]_8$ , (4)  $[\text{Co}_5(\text{im})_{10}\cdot 2\text{MB}]_8$  (Py = piridina, Cyhol = ciclohexanol, MB = 3-metilbutanol), que presentan acoplamientos AFM en la zona de alta temperatura producto de la interacción de los centros de  $\text{Co}^{\text{II}}$  a través del puente  $\mu^2\text{-}\kappa\text{N},\kappa\text{N}'\text{-imidazol}$ , y que adicionalmente exhiben el fenómeno de WFM a baja temperatura, evidenciado tanto por histéresis magnética como por la máximos en las curvas de susceptibilidad con campo *ac*.<sup>94</sup>

Si comparamos los compuestos **CoGd-1** y **CoCe-1**, observamos que estos difieren en las medidas de susceptibilidad magnética *ac*. En el caso de **CoGd-1** observamos un máximo bien definido tanto en  $\chi_M'$  como en  $\chi_M''$ , mientras que **CoCe-1** carece de señal fuera de fase,  $\chi_M''$ , asociada probablemente a la menor magnitud del fenómeno de "WFM" en este compuesto.

Esto es corroborado por las medidas de ciclos de histéresis magnético de estos compuestos, en los cuales podemos ver que el compuesto **CoGd-1** tiene mayores valores de  $M_r$  y  $H_c$  (395  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$  y 134 Oe respectivamente)

en comparación al compuesto **CoCe-1** (206 emu·mol<sup>-1</sup> y 52 Oe respectivamente).

Cabe destacar, aun cuando en los tres PCH basados en Co<sup>II</sup> encontramos la existencia de cadenas de Co<sup>II</sup> unidas por el puente  $\mu^2$ - $\kappa N, \kappa N'$ -imidazol, el compuesto **CoGd-2** no presenta comportamiento de "WFM".

Existe un fenómeno denominado "*hidden canting*",<sup>95</sup> en el cual, a pesar de que los momentos magnéticos no se encuentren perfectamente antiparalelos, no se detecta ningún estado ferromagnético a baja temperatura. Esto, debido a la existencia de más de una sub-red "magnética" dentro de la estructura extendida del compuesto, lo que provoca que el momento magnético resultante sea cancelado por el momento magnético de una sub-red adyacente.

Como fue mencionado en la sección estructural, los tres compuestos de Co<sup>II</sup> presentan dos tipos de cadenas  $\Delta$  y  $\Lambda$ , las cuales se apilan perpendiculares al plano *ac*, como se muestra en el esquema de la Figura 62.

Tanto **CoGd-1** como el **CoCe-1** presentan las cadenas  $\Delta$  desplazadas de las cadenas  $\Lambda$ , a diferencia del **CoGd-2**, que presenta una conformación más paralela de ambos tipos de cadenas  $\Delta$  y  $\Lambda$ . Esta leve diferencia estructural entre los compuestos **CoGd-1** y **CoGd-2** podría ser la causa del fenómeno de "*hidden canting*" en **CoGd-2**.<sup>96,97</sup>

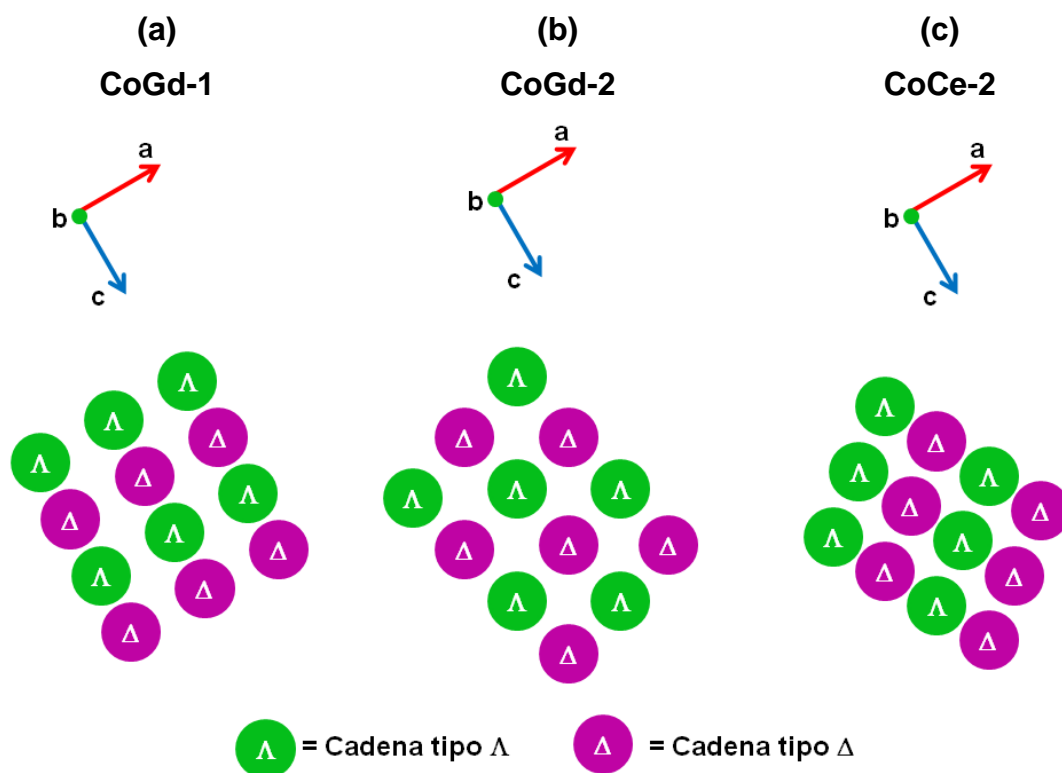


Figura 62. Esquema de la disposición de las cadenas de  $\text{Co}^{\text{II}}$  en los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**.

#### 4.3.3 Caracterización de propiedades magnéticas de Cu-PCH

Al igual como se realizó para los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$ , podemos comparar los valores experimentales de  $\chi_{\text{M}}T$  a 300 K para PCH basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con los valores de  $\chi_{\text{M}}T$  esperados para un sistema de centros paramagnéticos no interactuantes utilizando las ecuaciones 1 y 2.

Se consideró para los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^9$ ) un valor de  $g = 2$  y  $S = 1/2$ , y para los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $f^7$ )  $g = 2$  y  $S = 7/2$ . Por su parte, para los centros de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , se consideró el valor de momento angular total  $J$ , calculando el valor de  $g$  mediante la ecuación 3.<sup>85</sup>

El valor de  $\chi_{\text{M}}T_{\text{exp}}$  a temperatura ambiente para los tres compuestos basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es muy cercano al  $\chi_{\text{M}}T_{\text{calc}}$  para un sistema de centros paramagnéticos no interactuantes (tabla 18).

Tabla 18. Resumen de valores de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente para los Cu-PCH

	$\chi_M T_{\text{exp}}$	$\chi_M T_{\text{calc}}$	Cu <sup>II</sup>		Gd <sup>III</sup>		Ce <sup>III</sup>	
	emu·K·mol <sup>-1</sup>	emu·K·mol <sup>-1</sup>	<i>g</i>	<i>S</i>	<i>g</i>	<i>S</i>	<i>g</i>	<i>J</i>
<b>CuGd-1</b>	16,4	16,1	2,0	1/2	2,0	7/2	-	-
<b>CuGd-2</b>	8,4	8,3	2,0	1/2	2,0	7/2	-	-
<b>CuCe-1</b>	1,2	1,4	2,0	1/2	-	-	6/7*	5/2

La figura 63 muestra las graficas de  $\chi_M T(T)$  para **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** bajo un campo aplicado de 1 kOe.

Las curvas de  $\chi_M T(T)$  para los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2** presentan comportamientos similares. Se puede observar que al disminuir la temperatura el valor de  $\chi_M T$  se mantiene constante hasta aproximadamente los 50 K para ambos compuestos. Al continuar disminuyendo la temperatura, se observa un abrupto aumento de  $\chi_M T$ , llegando a un valor máximo en 1,8 K de 19,5 emu·K·mol<sup>-1</sup> y 13,1 emu·K·mol<sup>-1</sup> para **CuGd-1** y **CuGd-2**, respectivamente.

El máximo en  $\chi_M T$  y la posterior disminución a un valor mínimo a menores temperaturas observado en estas medidas, se produce por efecto de la saturación magnética que alcanzan estos dos compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2** debido al mayor campo aplicado.

El comportamiento desde los 300 K hasta los 50 K en las curvas para **CuGd-1** y **CuGd-2** puede ser catalogado como paramagneto simple, es decir, en este rango de temperaturas no existe interacción entre los centros paramagnéticos. Por otro lado, el aumento de  $\chi_M T$  bajo los 50 K las curvas de 1 kOe para los PCH **CuGd-1** y **CuGd-2** es atribuido a interacciones FM débiles entre los centros paramagnéticos.

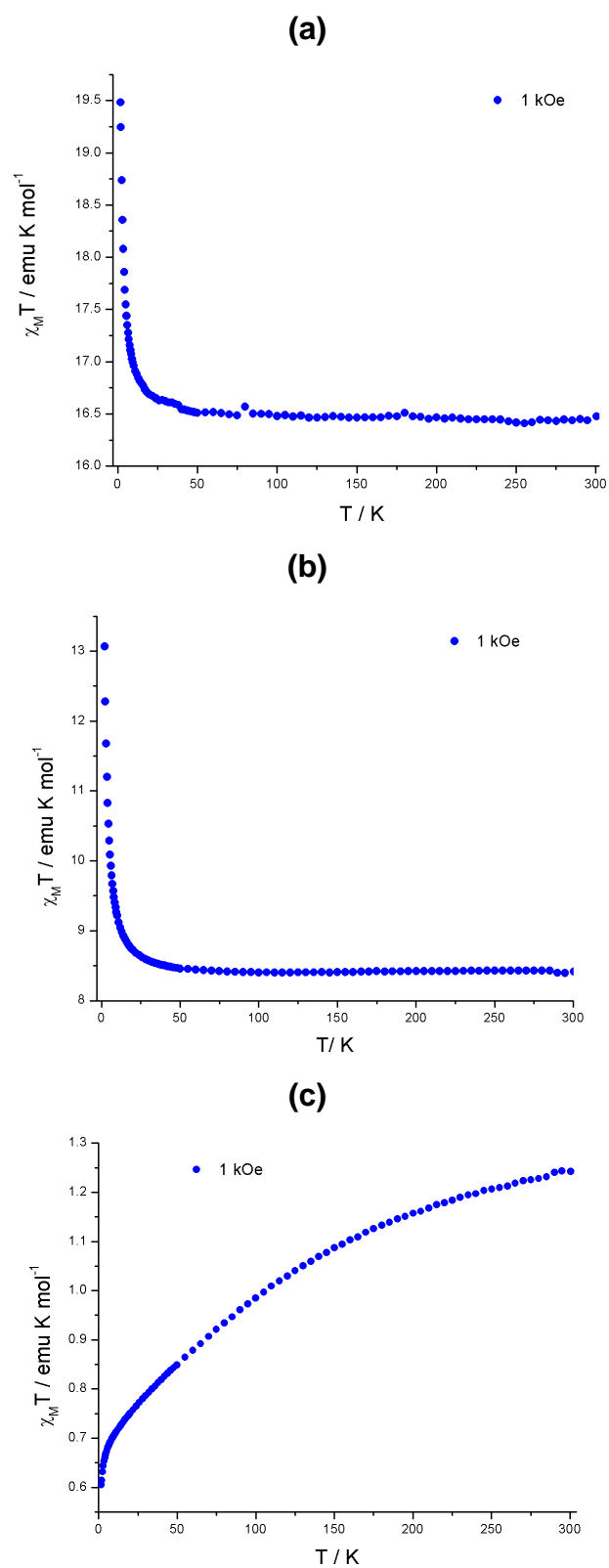


Figura 63. (a) Curvas de  $\chi_M T$  vs T para (a) **CuGd-1**, (b) **CuGd-2** y (c) **CuCe-1**.

Por su parte, la curva de  $\chi_M T(T)$  correspondiente a la red **CuCe-1**, es completamente diferente a la de los dos compuestos basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , en las que se puede observar como al descender la temperatura desde los 300 K hasta aproximadamente los 15 K, el valor de  $\chi_M T$  también disminuye paulatinamente. A partir de los 15 K, un descenso más abrupto de  $\chi_M T$  se hace evidente hasta un valor mínimo para 1,8 K de  $0,6 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esta disminución de  $\chi_M T$  se puede asociar a dos factores, tanto a acoplamientos AFM entre los centros paramagnéticos presentes en la red, como a la despoblación de los niveles de Stark por parte de los centros de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  (como fue expuesto anteriormente en la sección 4.5.1).<sup>86</sup>

En la figura 64, se encuentran las curvas de  $\chi_M^{-1}(T)$  para los tres PCH de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , las cuales pueden ser relacionadas con la ley de Curie-Weiss según la ecuación 4, donde C representa la constante de Curie y  $\theta$  la constante de Weiss.

$$\chi_M^{-1} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ec 4}$$

Las curvas de  $\chi_M^{-1}(T)$  correspondientes los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2** siguen la ley de Curie-Weiss entre 300-10 K, mientras que para el compuesto **CuCe-1** el rango de linealidad se encuentra entre 300-60 K. Por medio de la extrapolación de la curva  $\chi_M^{-1}(T)$  con la ecuación 7, se obtuvieron valores de  $\theta$  iguales a 0,5 K, 0,5 K y -41,8 K para **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** respectivamente. El valor positivo de las constantes de Weiss para **CuGd-1** y **CuGd-2** confirma el comportamiento FM observado en las curvas de  $\chi_M T$  para estos compuestos, así como el valor negativo de  $\theta$  confirma el carácter AFM observado para **CuCe-1**.



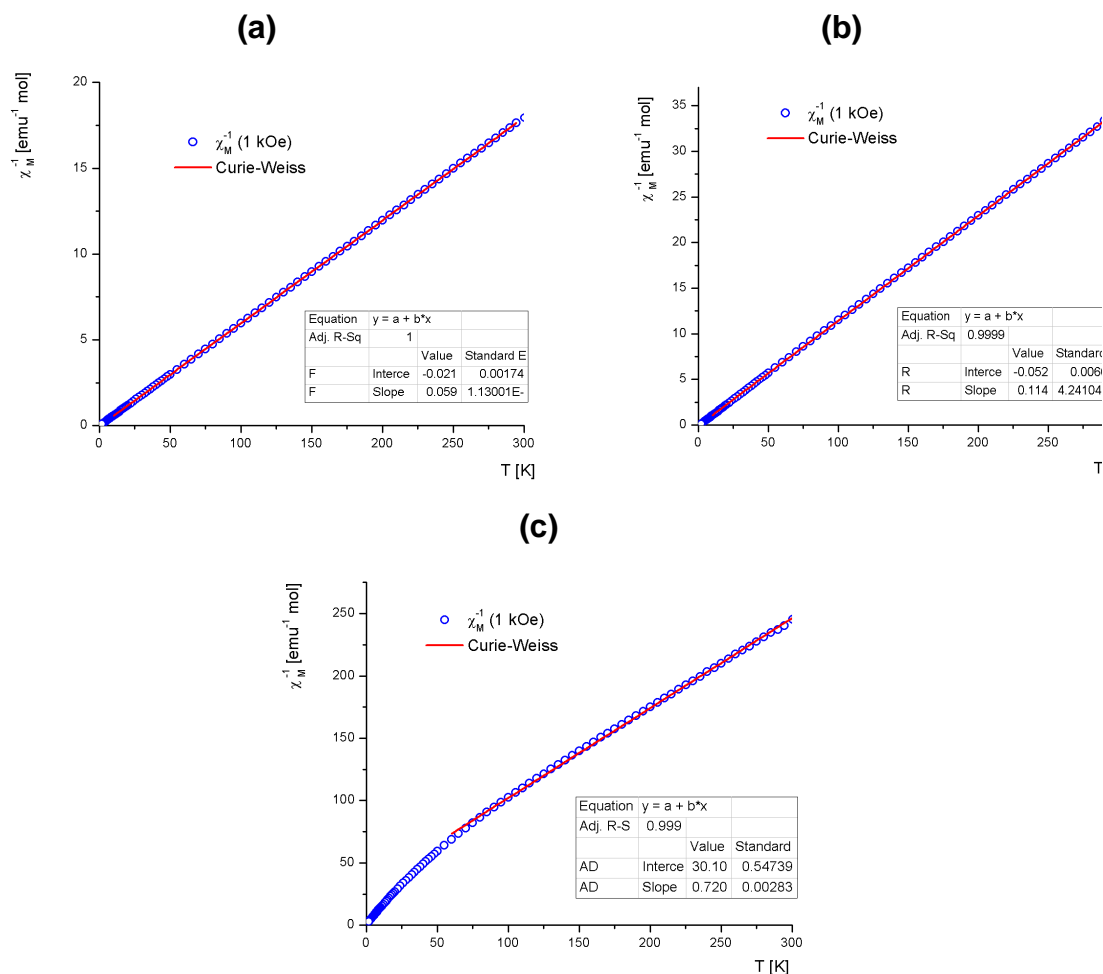


Figura 64. (a) Curvas de  $\chi_M^{-1}$  vs T para (a) **CuGd-1**, (b) **CuGd-2** y (c) **CuCe-1**.

Para los PCH basados en Cu<sup>II</sup> también se realizaron medidas de magnetización en función del campo, representadas en la figura 65 como curvas de  $N_\beta$  vs  $HT^{-1}$ .

Las curvas de  $N_\beta$  para los Cu-PCH presentan dos casos particulares. Podemos observar como las curvas a distintas temperaturas en las medidas correspondientes para los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2** se superponen completamente, indicativo de un sistema de centros paramagnéticos sin contribución orbital.

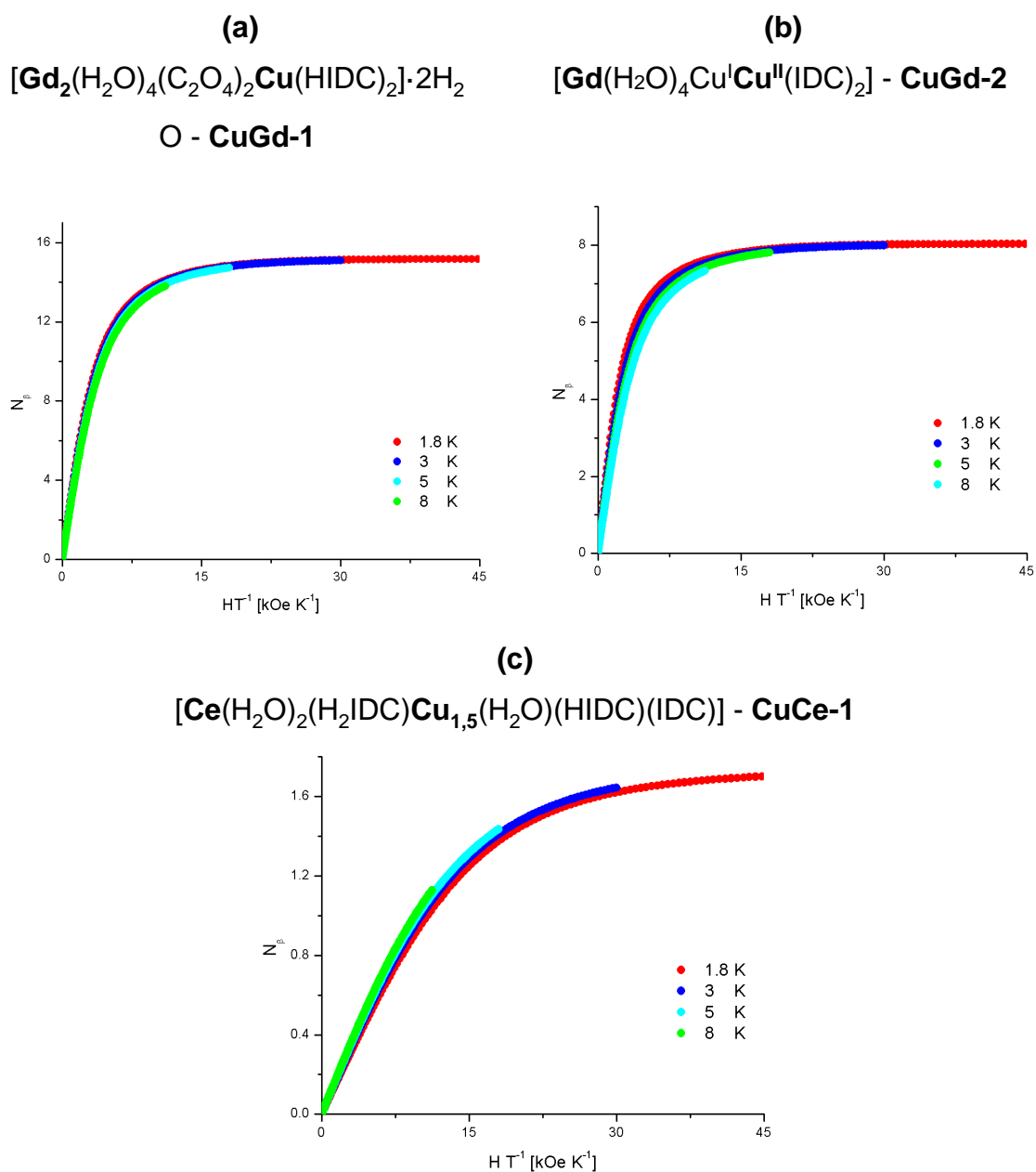


Figura 65. Curvas de  $N_{\beta}$  vs  $HT^{-1}$  para (a) **CuGd-1**  $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cu}(\text{HIDC})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ , (b) **CuGd-2**  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{IDC})_2]$  y (c) **CuCe-1**  $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{IDC})\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{HIDC})(\text{IDC})]$ .

Además, el compuesto **CuGd-1** presenta una saturación magnética a aproximadamente 60 kOe en la curva de 1,8 K, llegando a valores 15,1  $N_{\beta}$ , valor concordante para un sistema de 15 electrones no apareados; un electrón

correspondiente al centro de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^9$ ;  $S=1/2$ ) y catorce electrones de los dos centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $f^7$ ;  $S=7/2$ ). Por su parte, el compuesto **CuGd-2** también presenta una saturación magnética, esta vez a aproximadamente a 50 kOe, llegando a un valor de  $8,0 N_{\beta}$ , el cual también es concordante con un sistema compuesto de ocho electrones no apareados; un electrón correspondiente a un  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $d^9$ ;  $S=1/2$ ) y siete electrones de un centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  ( $f^7$ ;  $S=7/2$ ).

La gráfica de magnetización en función del campo aplicado muestra un valor de  $1,76 N_{\beta}$  a 90 kOe para **CuCe-1**, sin haber alcanzado la saturación magnética. Este valor es menor al esperado ( $2,5 N_{\beta}$ ) para el compuesto **CuCe-1** [ $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{IDC})\text{Cu}_{1,5}(\text{H}_2\text{O})(\text{HIDC})(\text{IDC})$ ].

#### 4.3.4 Discusión de las propiedades magnéticas de los Cu-PCH

Como se vió en la sección correspondiente a la caracterización estructural de los PCH basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , los tres compuestos comparten la característica de ser redes 2D, ensambladas vía puentes de hidrógeno en redes 3D pseudotridimensionales.

En la figura 66 se compara la conectividad de los cationes metálicos en estas tres redes. Además en la tabla 20, se enumeran y comparan los tipos de puentes presentes en los tres PCH de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Queda de manifiesto como las redes **CuGd-1** y **CuGd-2** tienen conectividades mucho más simples, en comparación a la red **CuCe-1**.

Si comparamos entre si las redes de **CuGd-1** y **CuGd-2**, podemos ver que los puentes que diferencian a estos dos PCH son (a) puentes  $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{II}}$  a través de anillo imidazol en **CuGd-2**, los cuales no tienen relevancia en el análisis de las propiedades magnéticas debido a que el cation  $\text{Cu}^{\text{I}}$  es diamagnético y (b) puentes  $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{Gd}^{\text{III}}$ , vía oxalato biquelante presentes en el compuesto **CuGd-1**, los cuales, como se mencionó en la sección 4.5.2, es despreciable como camino magnético por mediar interacciones muy débiles.<sup>90</sup>

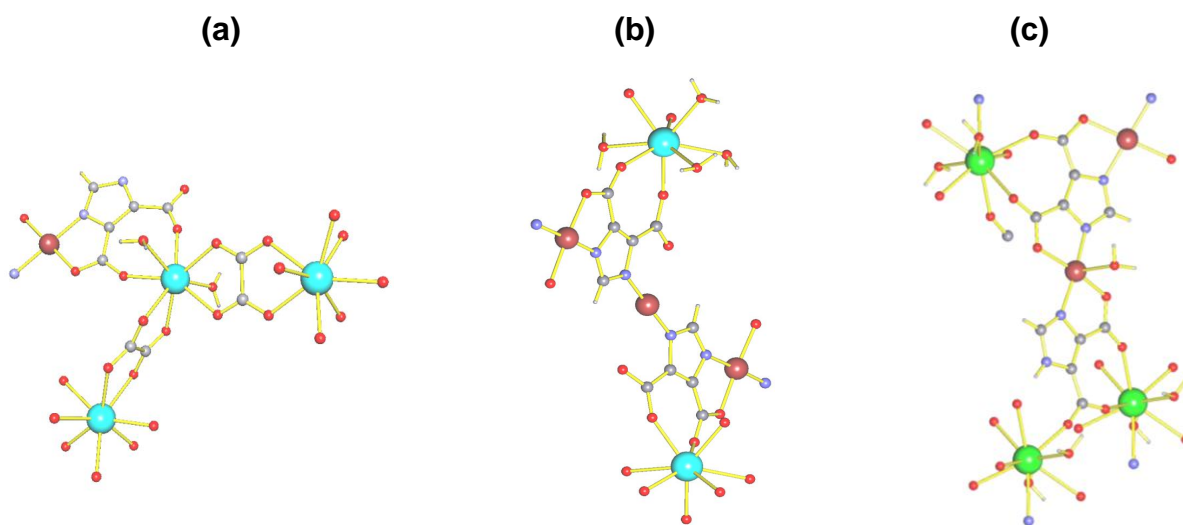


Figura 66. Puentes entre los centros metálicos en los compuestos (a) **CuGd-1**, (b) **CuGd-1** (c) **CuCe-1**.

Tabla 19. Puentes presentes en PCH basados en Cu<sup>II</sup>

	Puente	Compuesto		
		CuGd-1	CuGd-2	CuCe-1
Ln-Ln*	oxalato biquelante	✓		
Ln-Ln*	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>			✓
Ln*-Cu	carboxilato puente-(1,1)**			✓
Ln*-Cu	carboxilato puente-(1,3) <i>anti-anti</i>	✓	✓	✓
Ln*-Cu	carboxilato puente-(1,3) <i>syn-anti</i> **	✓		✓
Cu <sup>II</sup> -Cu <sup>II</sup>	carboxilato puente-(1,3) <i>syn-anti</i> **			✓
Cu <sup>I</sup> -Cu <sup>II</sup>	anillo imidazol		✓	
Cu <sup>II</sup> -Cu <sup>II</sup>	anillo imidazol			✓

\* Ln = Gd(III) o Ce(III)

\*\*puente entre cationes derivado de una interacción débil Cu-O

Por otro lado, ambos compuestos tienen en común el puente  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  vía carboxilato-(1,3) *anti-anti*. Se ha informado que puentes entre centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  formados por este tipo de puentes dan como resultado interacciones FM.<sup>98</sup> Suijun y col., informaron las propiedades magnéticas de una red heterometálica 3D, basada en  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$   $[\text{LnCu}(\text{L}^1)_2(\text{L}^2)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL}^1$ = ácido quinolínico ;  $\text{HL}^2$ =ácido nicotínico), en la cual los cationes metálicos  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentran unidos vía carboxilato-(1,3) *anti-anti*, provenientes de los ligantes aniónicos quinolinato y nicotinato. Al simplificar la red a un modelo de dímeros  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ , despreciando las interacciones  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Gd}^{\text{III}}$ , los autores calcularon una constante de acoplamiento  $J = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a una interacción FM entre estos cationes heterometálicos.<sup>99</sup>

En base a esto, podríamos esperar que el comportamiento FM observado para las redes **CuGd-1** y **GuGd-2** sea por parte de la interacción entre los cationes  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  vía carboxilato-(1,3) *anti-anti*. Simplificando la red **CuGd-1**, al despreciar las interacciones  $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Gd}^{\text{III}}$  vía oxalato, llegamos a un sistema trinuclear lineal centrosimétrico  $\text{Gd}_1\text{-Cu-Gd}_2$ , de la forma  $[\text{Gd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HIDC})\text{Cu}(\text{HIDC})\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{O}_4)]$  (Figura 67).

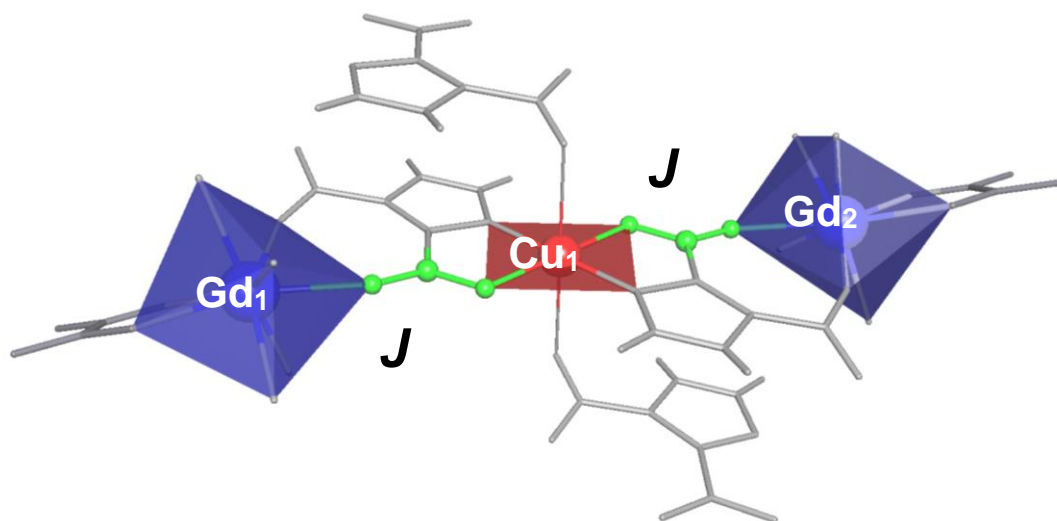


Figura 67. En azul en los extremos derecho e izquierdo los centros de Gd<sup>III</sup>, en medio en rojo el centro el Cu<sup>II</sup>, en verde los puentes carboxilato-(1,3) involucrados en la transmisión de la interacción magnética, definida por la constante de acoplamiento magnético,  $J$ .

En base a este modelo discreto, es posible plantear un Hamiltoniano de intercambio magnético<sup>100</sup> para un sistema trinuclear lineal que considere las interacciones entre los tres centros metálicos, un centro de Cu<sup>II</sup> (Cu<sub>1</sub>) unido a dos centros de Gd<sup>III</sup> (Gd<sub>1</sub> y Gd<sub>2</sub>):

$$\hat{H} = -2JS_{Cu_1}S_{Gd_1} - 2JS_{Cu_1}S_{Gd_2} = -2J(S_{Cu_1}S_{Gd_1} + S_{Cu_1}S_{Gd_2})$$

Donde  $S_{Cu_1}$  representa al operador de spin correspondiente a un centro de Cu<sup>II</sup> (Cu<sub>1</sub> ; S=1/2),  $S_{Gd_1}$  y  $S_{Gd_2}$  al operador de spin asociado a los dos centros de Gd<sup>III</sup> (Gd<sub>1</sub> y Gd<sub>2</sub> ; S=7/2) y  $J$ , la constantes de acoplamiento magnético entre los iones Cu<sub>1</sub>-Gd<sub>1</sub> y Cu<sub>1</sub>-Gd<sub>2</sub>, considerando a valores de  $J > 0$  para interacciones FM y  $J < 0$  para acoplamientos AFM. En base a este modelo trinuclear discreto, se puede realizar un ajuste de los datos magnéticos usando el software PHI,<sup>40</sup> considerando las dos interacciones antes mencionadas.

El ajuste de los datos experimentales de la curva  $\chi_M T(T)$  medida a 1 kOe entre 300 y 1,8 K (Figura 68) da como resultado un valor de constante de acoplamiento  $J_{CuGd} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ , considerando los factores de Landé  $g_{Cu} = 2,2$  y  $g_{Gd} = 2,0$ , con un factor de concordancia  $R = 7,8 \cdot 10^{-6}$ .

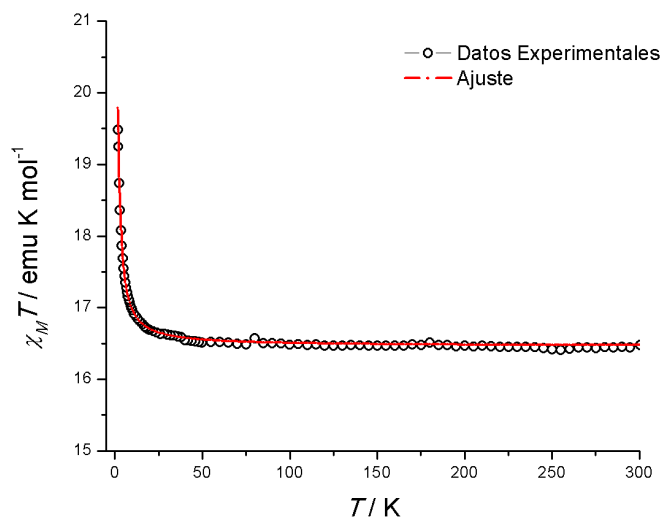


Figura 68. Ajuste de la curva de  $\chi_M T(T)$  para **CuGd-1**, en círculos negros los datos experimentales, el lineal roja el mejor ajuste,  $R = 7,8 \cdot 10^{-6}$ .

Por su parte, simplificando la red **CuGd-2**, sin tomar en cuenta los puentes  $\text{Cu}^I\text{-Cu}^{II}$  (irrelevantes para las propiedades magnéticas), llegamos a un sistema dinuclear  $\text{Cu}_1\text{-Gd}_1$  de la forma  $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{IDC})\text{Cu}^{II}(\text{IDC})\text{Cu}^I]$ , el cual al igual que el compuesto **CuGd-1**, presenta un puente  $\text{Cu}^{II}\text{-Gd}^{III}$  carboxilato-(1,3) *anti-anti* (Figura 69).

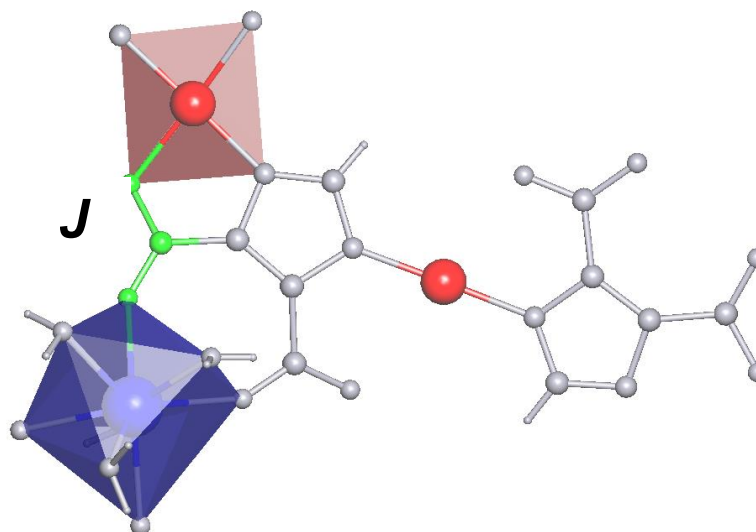


Figura 69. En azul los centros de  $Gd^{III}$ , en rojo los centros de  $Cu^{II}$ , en verde el puentes carboxilato-(1,3) *anti-anti* involucrados en la transmisión de la interacción magnética, definida por la constante de acoplamiento magnético,  $J$ .

Este modelo discreto nos permite plantear nuevamente un Hamiltoniano de intercambio magnético que considere el acoplamiento magnético entre  $Cu^{II}$  ( $Cu_1$ ) y  $Gd^{III}$  ( $Gd_1$ ):

$$\hat{H} = -2J S_{Cu_1} S_{Gd_1}$$

Donde  $S_{Cu_1}$  representa al operador de spin correspondiente a un centro de  $Cu^{II}$  ( $Cu_1$  ;  $S=1/2$ ),  $S_{Gd_1}$  al operador asociado al centro de  $Gd^{III}$  ( $Gd_1$  ;  $S=7/2$ ), y  $J_1$  la constante de acoplamiento magnético entre los iones  $Cu_1$ - $Gd_1$ .

Usando el software PHI,<sup>40</sup> se realizó el ajuste de los datos experimentales de la curva  $\chi_M T(T)$  medida a 1 kOe entre 300 y 1,8 K (Figura 70) considerando una única interacción  $J_{Cu_1 Gd_1}$ .

$$\hat{H} = -2J S_{Cu_1} S_{Gd_1} - zJ$$



El ajuste da como resultado un valor de  $J_1 = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ , considerando los factores de Landé  $g_{\text{Cu}} = 2,2$  y  $g_{\text{Gd}} = 2,0$ , con un factor de concordancia de  $R = 4,2 \cdot 10^{-6}$ . En este caso, para lograr un mejor ajuste, se debió agregar un factor de acoplamiento intermolecular  $zJ$ , con un valor de  $zJ = 0,0123 \text{ cm}^{-1}$ , el cual da cuenta de interacciones intermoleculares entre los fragmentos diméricos, según lo planteado por la Teoría de Campo Molecular, donde  $z$  representa el número de vecinos directos interactuantes.<sup>101</sup>

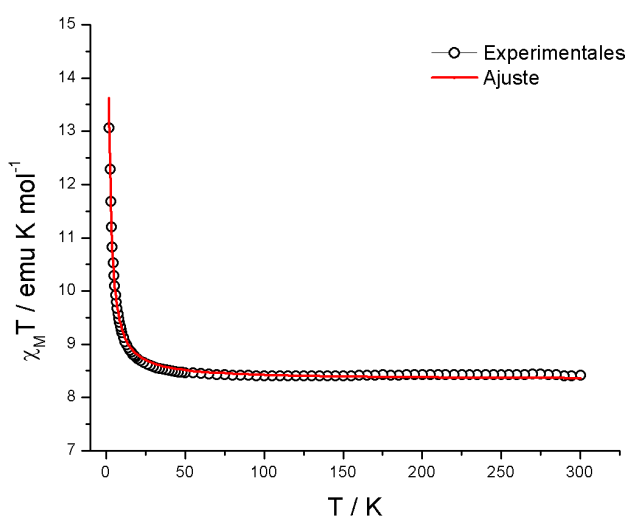


Figura 70. Ajuste de la curva de  $\chi_{\text{M}}T(T)$  para **CuGd-2**, en círculos negros los datos experimentales, el lineal roja el mejor ajuste,  $R = 4,2 \cdot 10^{-6}$ .

En resumen, encontramos que las interacciones entre  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Gd}^{\text{III}}$  son de carácter FM en ambos compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2**.

Los sistemas heterometálicos basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  han sido foco de extensa investigación, desde que Bencini y col. estudiaron por primera vez las propiedades magnéticas de un compuesto heterometálico 3d-4f, encontrando acoplamientos FM vía puentes fenoxo entre estos iones heterometálicos.<sup>6</sup> Trabajos posteriores al de Bencini y col., confirmaron que

en la mayoría de los casos, las interacciones magnéticas entre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$  eran de carácter FM.<sup>15</sup>

Al tener spines isotrópicos, las propiedades magnéticas de los compuestos formados por  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , pueden ser descritas por fórmulas analíticas, o bien analizadas por software que puedan correlacionar los datos experimentales con un modelo teórico, como fue hecho anteriormente.

Los valores de constantes de acoplamiento  $J$  para los compuestos **CuGd-1** y **CuGd-2**, se encuentran en el mismo orden de magnitud, ( $J_{\text{CuGd-1}} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{\text{CuGd-2}} = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ ), lo cual es lo esperado, debido a que la interacción magnética corresponde al mismo puente (carboxilato-(1,3) *anti-anti*).

Para justificar las interacciones de tipo FM entre iones de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , Benilli y col.<sup>102</sup> plantearon un mecanismo denominado polarización de spin, que considera que la interacción de los orbitales magnéticos  $3d$  de los iones  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es mayor con los orbitales  $d$  de los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , en lugar de los orbitales  $f$  (los cuales se encuentran protegidos por orbitales de mayor energía). Este modelo sugiere que existe una transferencia parcial de electrones entre el orbital magnético  $3d$  de los cationes  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y los orbitales  $5d$  vacíos de los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ . Según la regla de Hund, el electrón transferido debe mantener el spin paralelo a los electrones  $4f$  no apareados del centro de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , estableciendo de esta manera una interacción de tipo FM (figura 71).<sup>103</sup>

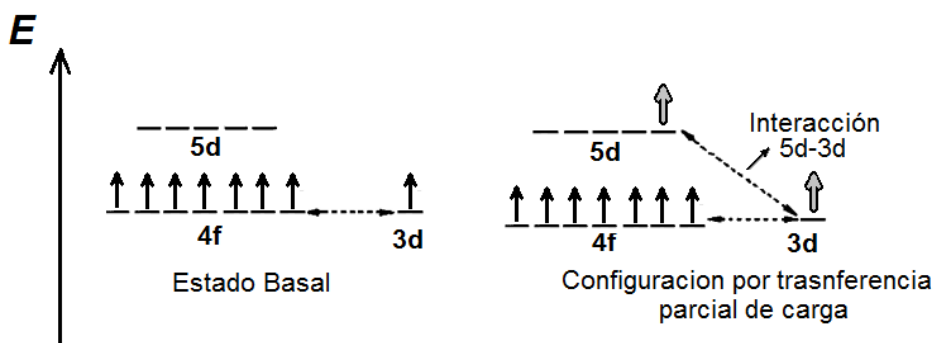


Figura 71. Esquema de la interacción entre los orbitales  $5d$  de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  y los orbitales magnéticos de  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $3d$ .

En base a esto, desde un punto de vista de los niveles de energía de los orbitales magnéticos, la geometría que adopten los centros  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y/o  $\text{Gd}^{\text{III}}$  podría afectar este tipo de interacciones.

En ambos compuestos, **CuGd-1** y **CuGd-2** los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$  se encuentran en una geometría de antiprisma cuadrado. Por otro lado, en **CuGd-1** los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presentan una geometría cuadrado plana, interaccionando en las posiciones axiales con dos átomos de oxígeno, formando un pseudooctaedro u octaedro elongado, mientras que en **CuGd-2**, los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  poseen una geometría cuadrado plana "pura", es decir, no se detecta ninguna interacción axial en este centro metálico.

Si comparamos de manera esquemática el desdoblamiento de campo cristalino entre una geometría (a) octaédrica, (b) octaédrica elongada (4+2) y (c) cuadrado plana (figura 72), podemos observar que tanto en el caso (b) como (c), el orbital magnético corresponde al orbital  $d_{x^2-y^2}$ . Comparando estas dos geometrías, es de esperar que en el caso de una geometría cuadrado plana, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  tenga una energía levemente mayor que en comparación a la geometría octaédrica elongada. Esto es debido a que cuadrado plana, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  es perturbado en mayor medida por el campo ligante. De esta manera, al encontrarse a mayor energía, los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -plano cuadrados en **CuGd-2** podrían interaccionar de mejor manera con los orbitales  $5d$  de alta energía, provenientes de los centros de  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , en comparación a los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -octaedro elongado en **CuGd-1**, lo que podría incidir en la leve diferencia entre  $J_{\text{CuGd-1}}$  y  $J_{\text{CuGd-2}}$  observada anteriormente.

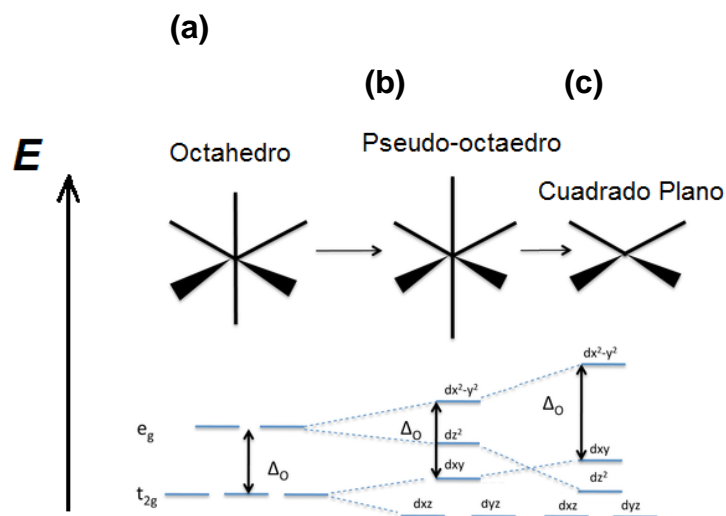


Figura 72. Esquema del desdoblamiento de campo cristalino en una geometría (a) octaédrica perfecta, (b) octaédrica elongada y (c) plano cuadrada.

Esto podría ser corroborado tomando en consideración la diferencia en el máximo de absorción correspondiente a las transiciones  $d-d$  en el espectro UV-vis de estos dos compuestos. El compuesto **CuGd-1** tiene un máximo de absorción en 640 nm, mientras que el compuesto **CuGd-1** presenta un máximo en 600 nm. Estas longitudes de onda podrían ser en principio asociadas a la transición  $d-d$  de mayor energía ( $\nu_1$ )  $d_{xz}/d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ , la cual involucra al orbital  $d_{x^2-y^2}$  siendo éste el de mayor energía. En otras palabras, el orbital  $d_{x^2-y^2}$  perteneciente a los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en **CuGd-1** estaría a menores energías en comparación al nivel energético correspondiente al orbital magnético  $d_{x^2-y^2}$  de los centros de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  en **CuGd-2**.

Finalmente, como se mencionó anteriormente, el compuesto de **CuCe-1** presenta un comportamiento magnético completamente diferente al de los compuestos basados en  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Gd}^{\text{III}}$ , siendo AFM en todo el rango de temperaturas. La contribución en la disminución de  $\chi_M T$  por efecto de la despoblación de los niveles de Stark por parte de los centros de  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , imposibilitan el ajuste de los datos magnéticos para este compuesto.

Sin embargo, el comportamiento AFM global es predecible desde un punto de vista de las conexiones entre los centros metálicos. El compuesto **CuCe-1** presenta una conectividad compleja entre los centros catiónicos con respecto a los dos compuestos de Cu<sup>II</sup>-Gd<sup>III</sup> (un total de seis puentes), entre los que se cuentan tanto puentes homometálicos Cu<sup>II</sup>-Cu<sup>II</sup> y Ce<sup>III</sup>-Ce<sup>III</sup>, como puentes heterometálicos Cu<sup>II</sup>-Ce<sup>III</sup>. Como se mencionó en la sección 4.5.2, se espera que la interacción magnética de los cationes metálicos en compuestos heterometálicos 3d-4f sea  $3d-3d > 3d-4f > 4f-4f$ , en orden decreciente en magnitud, debido a que los orbitales 3d se encuentran más susceptibles a interactuar con el entorno, con respecto a los orbitales 4f. De esta manera, es de esperar que la interacción de los centros Cu<sup>II</sup>-Cu<sup>II</sup> vía anillo imidazol sea predominante en el comportamiento AFM,<sup>104</sup> contribuyendo fuertemente al comportamiento global de este compuesto.

Por otro lado, podemos observar tres tipos de puentes Cu<sup>II</sup>-Ce<sup>III</sup>, carboxilato-(1,1), carboxilato-(1,3) *syn-anti* y carboxilato-(1,3) *anti-anti*.

Se ha informado en series de compuestos isoestructurales Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> (Ln<sup>III</sup>=lantánido), que los acoplamientos magnéticos entre los cationes Cu<sup>II</sup>-Ln<sup>III</sup> varían según cuál sea la configuración electrónica del ion lantánido 4f<sup>n</sup>; de AFM para  $n < 7$  (Ce<sup>III</sup> a Eu<sup>III</sup>) a FM para  $n \geq 7$  (Gd<sup>III</sup> a Lu<sup>III</sup>).<sup>105</sup> En base a esto, es de esperar que las interacciones Cu<sup>II</sup>-Ce<sup>III</sup>, por medio de puentes carboxilatos, contribuyan al comportamiento AFM global de este compuesto.

#### 4.4 Comentarios finales y proyecciones futuras

Mediante la síntesis hidro/solvotermal fue posible obtener y caracterizar seis nuevos polímeros de coordinación heterometálicos basados en los cationes Co<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup>, Cu<sup>I</sup>, Gd<sup>III</sup> y Ce<sup>III</sup> y el ligante H<sub>3</sub>IDC. Esto demuestra las excelentes propiedades que presenta este ligante orgánico para la construcción de redes extendidas con diferentes topologías.

Los compuestos basados en Co<sup>II</sup> y cationes lantánidos presentan una estructura extendida 3D, a diferencia de los PCH basados en Cu<sup>II</sup> que

presentaron estructuras 2D. Claramente podemos observar como el cambio de catión 3d tuvo una directa incidencia en la dimensionalidad de los PCH obtenida, lo que proporciona una herramienta útil en la síntesis racional de este tipo de compuestos con una dimensionalidad determinada.

Al ser redes covalentes iónicas 2D, los PCH de Cu<sup>II</sup> presentan potencialidades para modificar sus propiedades. Por ejemplo, pueden ser usados como fases prístinas para intercalar cationes o complejos en los espacios inter-capa que potencien sus propiedades luminiscentes y/o magnéticas. Por otra parte, debido a que los centros de Cu<sup>I</sup> presentan propiedades físico-químicas completamente diferentes a los centros de Cu<sup>II</sup>, la obtención de un PCH de valencia mixta de Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup> produciría diversas potencialidades en la obtención de compuestos multifuncionales. Por ejemplo, al tener una capa 3d<sup>10</sup> los centros de Cu<sup>I</sup> pueden participar en mecanismos de transferencia de carga presentando propiedades luminiscentes en el espectro UV-vis. Además, al poder oxidarse pueden ser usados en el campo de la electroquímica en la modificación de electrodos o como sensores de moléculas que sean redox activas.

En el campo de la catálisis heterogénea, los PCH basados en Cu<sup>II</sup> son excelentes candidatos para ser usados como catalizadores, debido a que presentan centros de cobre con números de coordinación bajos capaces de activar diversos sustratos orgánicos. Más específicamente, el compuesto que presenta centros de Cu<sup>I</sup> puede activar moléculas difíciles de oxidar, tales como olefinas. En el mismo campo de la catálisis heterogénea, la existencia de sub-estructuras homometálicas quirales de Co<sup>II</sup> puede ser explotada en catálisis asimétrica, donde se requiere que el catalizador sea quiral, para que la interacción con el sustrato sea específica en pos de obtener un determinado producto. Debido a que ningún reactivo de partida presenta esta propiedad, la quiralidad se alude intrínsecamente a la unión de los distintos componentes, cationes 3d, cationes 4f y el ligante H<sub>3</sub>IDC en una misma estructura.

Otro aspecto importante en los PCH basados en  $\text{Co}^{\text{II}}$  es el fenómeno de "Weak Ferromagnetism" (WFM) que dos de estos PCH presentaron. Evacuando las moléculas de solvente intersticiales que presentan y comprobando que se mantiene la integridad estructural, estos compuestos pueden ser utilizados como sistemas "host-guest" (huésped-anfitrión), en los que se podría estudiar cómo afecta al fenómeno WFM el variar el tipo de moléculas huéspedes alojadas en la estructura extendida de dichos PCH, logrando una especie de sensor magnético frente a distintos tipos de solventes orgánicos.

Así, queda de manifiesto que este trabajo de tesis hace un aporte en la ciencia de materiales, al informar la síntesis y caracterización de nuevos compuestos de coordinación con novedosas estructuras y múltiples propiedades. Así mismo, este trabajo marca las pautas para futuros estudios en el campo de la química de polímeros de coordinación heterometálicos 3d-4f.

## **V. CONCLUSIONES**



## CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis, se ha utilizado efectivamente el ligante H<sub>3</sub>IDC para la obtención de compuestos heterometálicos 3d-4f. Este ligante presenta nueve modos de coordinación diferentes en los compuestos obtenidos. Además, se han utilizado dos métodos de síntesis, en uno y dos pasos. Los compuestos **CoGd-1**, **CoCe-1** y **CuGd-2** fueron obtenidos por síntesis en un paso, mientras con la síntesis en dos pasos se han preparado tres complejos precursores, **Co-1**, **Cu-1** y **Cu-2**, los que han sido utilizados como metaloligantes para la obtención de los compuestos heterometálicos **CoGd-2**, **CuGd-1** y **CuCe-1** respectivamente. Además el uso del ligante oxalato como ligante auxiliar, jugó un papel preponderante en el ensamblaje de los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CuGd-1**. Así mismo, el uso de métodos solvo-hidrotermales favoreció la obtención de polímeros de coordinación tanto 2D como 3D.

Por otro lado, desde un punto de vista estructural, los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1**, comparten la características de ser redes 3D y tener cadenas quirales monometálicas de Co<sup>II</sup>. El orden alternado de estas cadenas, impide que la quiralidad se propague a toda la estructura 3D. Por su parte, los compuestos **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** forman una estructura de láminas, las cuales se ensamblan entre sí vía puentes de hidrógeno, formando redes pseudotridimensionales. Claramente el catión 3d juega un papel preponderante en la dimensionalidad de los poliedros de coordinación obtenidos.

Todos los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2**, **CoCe-1**, **CuGd-1**, **CuGd-2** y **CuCe-1** presentan absorciones en el rango UV-Vis características de las transiciones *d-d* de los centros de Co<sup>II</sup> y Cu<sup>II</sup>, además de las transiciones propias del ligante orgánico H<sub>3</sub>IDC. Sin embargo, solo los compuestos **CoGd-**

**1**, **CoGd-2**, **CuGd-1** y **CuCe-1** presentaron una emisión ( $\lambda_{ex} = 400$  nm) cercana a los 550 nm, atribuida al ligante H<sub>3</sub>IDC.

Los compuestos **CoGd-1**, **CoGd-2** y **CoCe-1** presentan un comportamiento antiferromagnético global. Sin embargo, los compuestos **CoGd-1** y **CoCe-1** evidencian ordenamientos ferromagnéticos a bajas temperaturas.

Por su parte los PCH **CuGd-1** y **CuGd-2** presentan un comportamiento de paramagneto simple hasta los 50 K, mostrando también ordenamientos ferromagnéticos débiles a bajas temperaturas. El cálculo de las constantes de acoplamiento magnético  $J$ , confirma esta propiedad. Por otro lado, el compuesto **CuCe-1** presenta un comportamiento de antiferromagneto en todo el rango de temperaturas.

## **VI. RESULTADOS ANEXOS**

## 6.1 Resultados Anexos

Como sección anexa a los resultados de la tesis, se presenta la obtención y caracterización del compuesto homometálico octanuclear  $[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$ , **Fe8**.

### 6.1.1 Síntesis del compuesto homometálico $[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$ (**Fe8**).

A una suspensión en continua agitación de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (0,5 mmol) y  $\text{H}_3\text{IDC}$  (1 mmol) en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$  1:1 como solvente, se agregaron 5 mL de TEA. Posterior a la adición de la base TEA, el particulado sólido de la suspensión se disolvió rápidamente, quedando una solución translúcida color marrón oscuro. Transcurridos 10 minutos de reacción, se agregaron 5 mL de ácido acético glacial (Hac). Se observó un cambio de color del marrón inicial, a un color café rojizo. La solución fue dejada a evaporación lenta y a los 3 meses se recogieron cristales amarillos rectangulares correspondientes al compuesto  $[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$ . Rendimiento = 60%.

### 6.1.2 Caracterización estructural de **Fe8**

El compuesto cristaliza en una celda ortorrómbica de grupo espacial *Ibam* (tabla A1).

Al refinar, se pueden observar moléculas de solvente con un gran desorden producto de la agitación térmica (grandes elipsoides al refinar anisotrópicamente). Un aspecto importante es que los cristales de este compuesto son inestables al sacarlos de la solución, perdiendo el solvente. Podemos inferir, que la cantidad de moléculas de solvente es determinante en el soporte de la red cristalina, y que al sacarlos de la solución el cristal va perdiendo paulatinamente estas moléculas, disminuyendo así la cristalinidad.

Tabla A1. Datos cristalográficos de los precursores **Fe8**

Nombre	<b>Fe8</b>
Fórmula	$[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{DMF}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{60}\text{H}_{24}\text{N}_{24}\text{O}_{48}\text{Fe}_8$
PM (g/mol)	2296 g/mol
T (K)	296
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	<i>Ibam</i>
a (Å)	18,241(3)
b (Å)	29,459(5)
c (Å)	34,170(6)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
Volumen (Å <sup>3</sup> )	18361,6
R [%]	9,92

La unidad asimétrica del compuesto **Fe8** contiene dos centros de Fe<sup>III</sup>, Fe(1) y Fe(2), y tres moléculas del ligante H<sub>3</sub>IDC en su forma monoprotonada HIDC<sup>2-</sup>, con el protón compartido entre los dos grupos ácido carboxílicos. Los centros Fe(1) y Fe(2) presentan la misma coordinación, con pequeñas diferencias en sus distancias de enlace. Las distancias Fe-N and Fe-O se encuentran en el rango de 2,015(4)-2,084(4) Å y 1,987(4)-2,000(4) Å para Fe(1), y entre 2,063(5)-2,084(5) Å y 1,972(4)-1,980(4) para Fe(2). Cada centro de Fe<sup>III</sup> presenta una geometría octaédrica de tipo *mer*-FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, formada por tres moléculas de  $\kappa N, O$ -HIDC<sup>2-</sup> moléculas (Figura A1a).

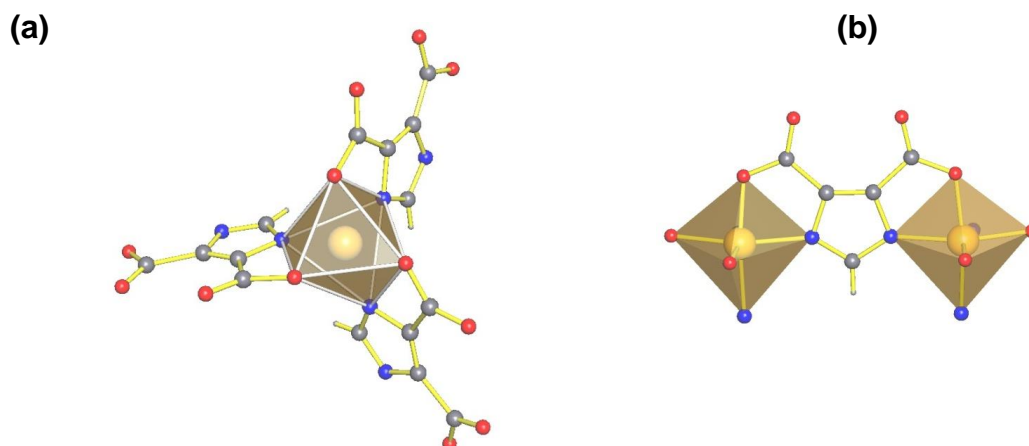


Figura A1. (a) Geometría octaédrica *mer*-FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> generada por tres moléculas de  $\kappa N,O$ -HIDC<sup>2-</sup> moléculas, (b) coordinación de tipo  $\mu_2$ - $\kappa N,O$ - $\kappa N',O'$  (HO)HIDC<sup>2-</sup> presente en **Fe8**.

Como es de esperar para un complejo octaédrico compuesto de tres anillos quelatos de cinco miembros, los fragmentos [Fe(HIDC)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup> presentan la propiedad de ser quirales. Sin embargo, el centro Fe(1) corresponde al isómero  $\Lambda$ , mientras que el centro and Fe(2) corresponde al isómero  $\Delta$ , es decir, el compuesto presenta los dos fragmentos isoméricos posibles, por lo cual el compuesto no es quiral.

Por otro lado, como se muestra en la figura A1b, la molécula de HIDC<sup>2-</sup> genera un puente de tipo  $\mu_2$ - $\kappa N,O$ - $\kappa N',O'$ , uniendo dos centros de Fe<sup>III</sup>, con una distancia entre los cationes de Fe(1)⋯Fe(2) de 6,375(13) Å.

La estructura del compuesto **Fe8** corresponde a un compuesto molecular 0D, con una geometría cúbica, en la cual cada vértice del cubo está ocupado por un centro de Fe<sup>III</sup>, siendo las aristas las moléculas de HIDC<sup>2-</sup> (Figura A2).

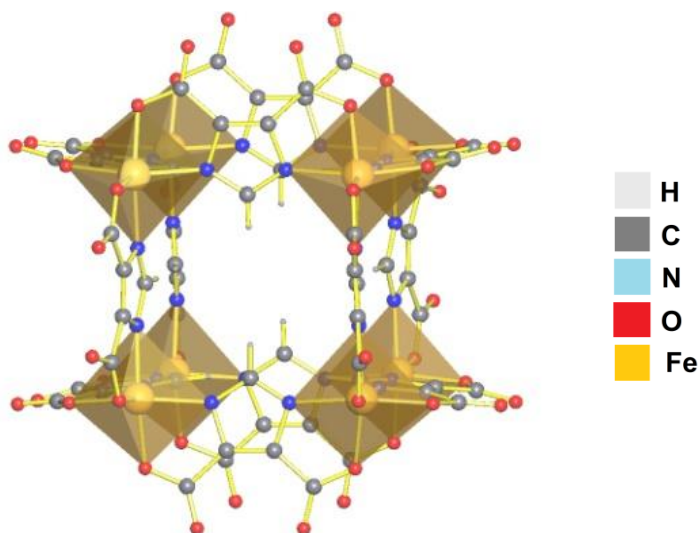


Figura A2. Estructura cúbica del compuesto polinuclear  $[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{12}]$ .

Así mismo, el compuesto presenta una gran cantidad de densidad electrónica correspondiente a moléculas de solvente que no pudieron ser identificadas por métodos cristalográficos. Cheng y col. informaron problemas similares en la caracterización estructural del compuesto análogo de  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Me}_4\text{N}]_{20}[\text{Co}_8(\text{IDC})_{12}]$ .<sup>106</sup>

Para complementar la caracterización estructural, se realizaron análisis de espectrometría de masas, termogravimetría (TG) y espectroscopia infrarroja (FTIR).

En el espectro de masas se encontró una señal a 2295,4 m/z en el rango 1500-2500 m/z, la cual correlaciona de buena manera con la señal esperada para el ion molecular  $[\text{Fe}_8(\text{HIDC})_{11}(\text{IDC})]^-$  producto de la pérdida de un protón  $\text{H}^+$  proveniente de uno de los grupos  $\text{HIDC}^{2-}$  (Figura A3a). Este resultado permite corroborar el grado de protonación del ligante  $\text{HIDC}^{2-}$ , informado anteriormente en otros compuestos moleculares,<sup>26</sup> así como deducir la carga neutra del compuesto octanuclear y la estabilidad en solución del compuesto.

En la figura A3b se muestra el espectro IR para el compuesto **Fe8** y para el solvente DMF. Podemos observar en ambos espectros la misma absorción intensa a  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , característica de la vibración  $\text{C}=\text{O}$  del grupo carbonilo,

correspondiente a la molécula de DMF. Con esto se puede comprobar la existencia de moléculas de DMF en la estructura cristalina del compuesto **Fe8**.

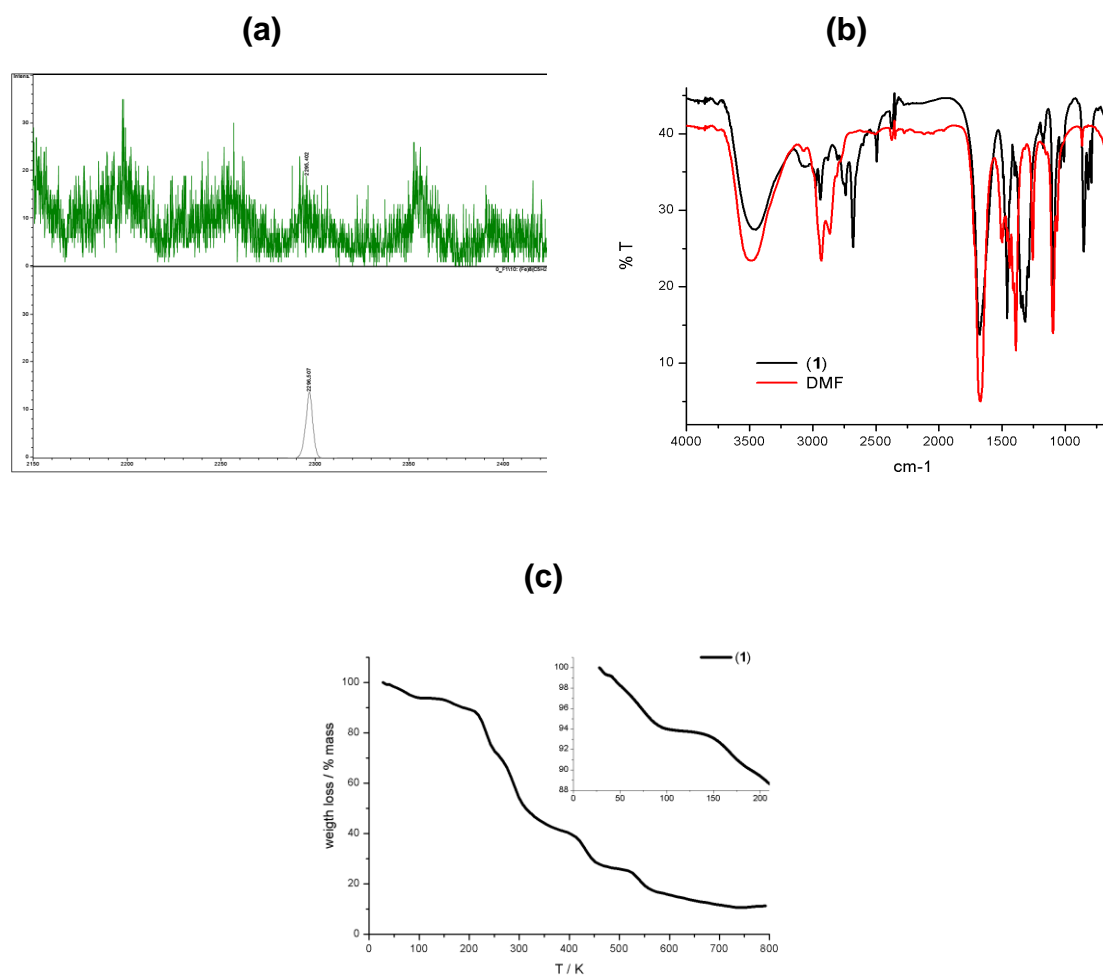


Figura A3. (a) Espectro de masas, (b) espectro FTIR y termograma del compuesto **Fe8**.

Se realizó un análisis termogravimétrico para **Fe8** en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> en un rango de temperatura de 30-900°C. Se pueden observar dos pérdidas de masa a 70°C y 160°C correspondientes a 5,0% y 3,3% respectivamente (figura A3c). Existen otras pérdidas de masa menos pronunciadas y consecutivas a mayores temperaturas, que pueden ser



asociadas a la descomposición térmica del compuesto **Fe8**, generando algún tipo de óxido de hierro. Comparando las temperaturas de las dos primeras pérdidas de masas en el termograma de **Fe8**, con los puntos de ebullición de los solventes usados en la síntesis de este compuesto, H<sub>2</sub>O (T<sub>eb</sub> = 100°C) y DMF (T<sub>eb</sub>=155°C), es razonable asignar la primera pérdida de masa (70°C) a la pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O de cristalización, siendo la segunda pérdida (160°C) correspondiente a moléculas de DMF de cristalización. Esto da como resultado una cantidad de 6,9 y 1,1 moléculas de H<sub>2</sub>O y DMF de cristalización respectivamente, presentes en el compuesto **Fe8**.

### 6.1.3 Caracterización magnética de Fe8

Las curvas mostradas en la figura A4 corresponden a los gráficos de  $\chi_M(T)$  y  $\chi_M T(T)$  a 0,3, 0,5 y 1 kOe. A medida que la temperatura disminuye, el valor de  $\chi_M$  aumenta observándose un máximo a 51 K de 0,15 emu·mol<sup>-1</sup>. Bajo esta temperatura el valor de  $\chi_M$  desciende abruptamente a un valor mínimo en 1,8 K (Figura A4a). Por su parte, en la curva de  $\chi_M T$  vs T se puede calcular un valor de 18,1 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 300 K, el cual desciende lentamente hasta los 100 K. Bajo esta temperatura, el descenso en  $\chi_M T$  se hace más evidente, llegando a un valor de 0,1 emu·K·mol<sup>-1</sup> a 1,8 K (figura A4b).

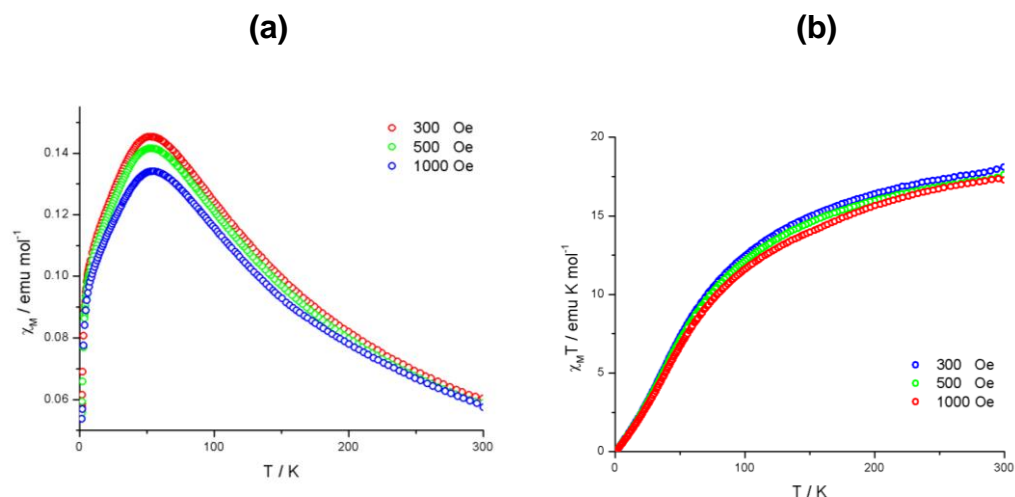


Figura A4. (a) Curvas de  $\chi_M(T)$ , (b)  $\chi_M T(T)$  0,3, 0,5 y 1,0 kOe.

El máximo a 51 K en la curva de  $\chi_M(T)$ , junto con la disminución en todo el rango de temperaturas (300-1,8 K) del producto  $\chi_M T$  en la curva de  $\chi_M T(T)$  son indicativos de un comportamiento AF global en el compuesto **Fe8**.

Sin embargo, el valor de  $\chi_M T$  a 300K para el compuesto **Fe8** es distinto al esperado para los dos casos extremos posibles de ocho centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en alto spin ( $35 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S=5/2$ ), o para ocho centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en bajo spin ( $3 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $S=1/2$ ). Por esta razón, se realizaron cálculos teóricos para dilucidar el estado de spin del compuesto.

Según los datos cristalográficos, en la unidad asimétrica existen dos centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  no equivalentes, por lo que es razonable asignar a uno de ellos como  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$  ( $S = 5/2$ ) y al otro como  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-LS}$  ( $S = 1/2$ ), lo que dejaría al compuesto octanuclear con una configuración de 4  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$  y 4  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-LS}$  (Figura A5). Este modelo llevaría a un valor de  $\chi_M T$  a temperatura ambiente de  $19 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ , valor cercano a los  $18,1 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$  medido experimentalmente.

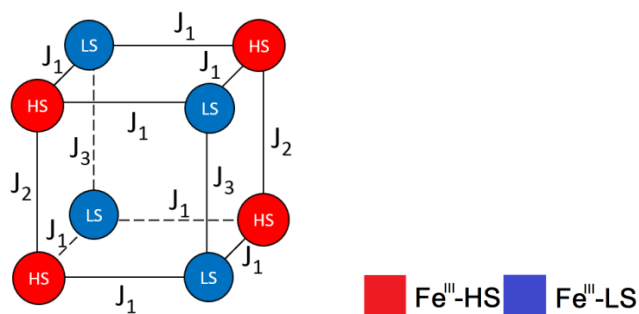


Figura A5. Modelo propuesto de 4 Fe<sup>III</sup>-HS y 4 Fe<sup>III</sup>-LS, para el compuesto **Fe8**, el cual presentaría 3 interacciones diferentes señaladas por  $J_1$ ,  $J_2$  y  $J_3$ .

Se realizaron cálculos DFT usando los funcionales PBE (funcional puro), B3LYP (funcional que considera 20% de intercambio Hartree-Fock) y B3LYP\* para calcular la energía del modelo propuesto de 4 Fe<sup>III</sup>-HS y 4 Fe<sup>III</sup>-LS (*modelo 1*) y de dos modelos en los que se plantean los ocho spines iguales, 8 centros Fe<sup>III</sup>-HS (*modelo 2*) y 8 centros Fe<sup>III</sup>-LS (*modelo 3*) (tabla A2).

Tabla A2. Energías relativas (kcal/mol) de las configuraciones de 8 Fe<sup>III</sup>(HS), 8 Fe<sup>III</sup>(LS) y 4 Fe<sup>III</sup>(HS) + 4 Fe<sup>III</sup>(LS) basadas en los funcionales PBE, B3LYP and B3LYP\*.

	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
Funcional	4 Fe <sup>III</sup> (HS) + 4 Fe <sup>III</sup> (LS)	8 Fe <sup>III</sup> (HS)	8 Fe <sup>III</sup> (LS)
B3LYP	26,6	0,0	67,1
B3LYP*	8,4	0,0	32,7
PBE	11,2	50,0	0,0

En términos de la energía calculada, el funcional PBE asigna el *modelo 3* como la configuración de menor energía, mientras el funcional B3LYP lo asigna al *modelo 2*. Adicionalmente, la mayor estabilidad del *modelo 2* fue también obtenida por uso de la funcional B3LYP\*, estableciéndose una

diferencia de energía de solo 8,4 kcal/mol con el *modelo 1*. El valor de 8,4 kcal/mol corresponde al cambio de 4 centros de Fe<sup>III</sup> desde un estado de HS a un estado LS, es decir de 2 kcal/mol por cada centro de Fe<sup>III</sup>-HS. Estos resultados permiten inferir que la configuración correspondiente al *modelo 1*, es también probable en términos energéticos.

#### 6.1.4 Caracterización electroquímica

El compuesto **Fe8** fue caracterizado a través de la técnica de voltametría cíclica, para corroborar el estado de oxidación de los centros de hierro en el compuesto **Fe8**.

La voltametría cíclica de una solución de **Fe8** en DMF/H<sub>2</sub>O 1:1, fue medida entre -1,2 y +1,0 mV, usando [TBA]ClO<sub>4</sub> (TBA= tetrabutilamonio) como electrolito soporte, un electrodo de AgCl y carbón vítreo como electrodo de trabajo y referencia respectivamente, y un alambre de Pt como contraelectrodo (Figura A6).

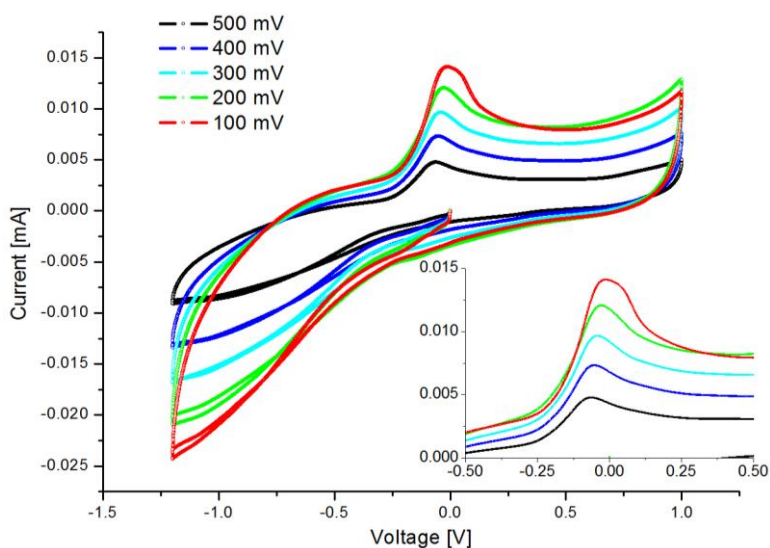


Figura A6. Voltamograma a velocidades de escaneo de 500, 400, 300 y 100 mV/s para Fe8. En el inset, la señal asociada al proceso Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>.

En un primer ciclo, barriendo hacia potenciales positivos (oxidación), no se logra observar ningún proceso, mientras que barriendo en el sentido negativo (reducción), se puede observar un incremento en la corriente asociado a la reducción de los centros de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Desde este punto, siguiendo el escaneo hacia potenciales positivos, se observa una señal de oxidación a +0,01 V, atribuido a la oxidación de los centros de  $\text{Fe}^{2+}$  (previamente reducidos) a  $\text{Fe}^{3+}$ . Realizando el mismo procedimiento, pero a velocidades de escaneo menores, se logra observar una asimetría en la señal de oxidación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , la cual puede ser consecuencia de las diferentes configuraciones de spin (HS-LS) de los centros de hierro presentes en  $[\text{Fe}_8(\text{IDC})_{12}]$ . Se ha informado que el estado de spin puede afectar los procesos de óxido/reducción en solución en compuestos de hierro, como por ejemplo, los potenciales correspondientes al proceso de oxidación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .<sup>107,108</sup>

### 6.1.5 Discusión general

En literatura podemos encontrar otros compuestos 3d análogos con la misma estructura cúbica que la del compuesto **Fe8**. Por ejemplo, Liu Y. y col. informaron la síntesis solvotermal de dos compuestos aniónicos cúbicos basados en  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $[\text{Ni}_8(\text{HIDC})_{12}]^{8-}$  el cual de manera similar a **Fe8**, contiene al ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$  en su forma monoprotonada ( $\text{HIDC}^{2-}$ ). Este compuesto de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  se encuentra rodeado por una gran cantidad de moléculas de solvente y de 4,4'-trimetilendipiperidina protonada como contraion.<sup>26</sup> Así mismo, Xu y col. también informaron la síntesis solvothermal de un análogo neutro del compuesto mencionado anteriormente,  $[(\text{Ni}_8(\text{H}_2\text{IDC})_8(\text{HIDC})_4)] \cdot 8(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot 18(\text{H}_2\text{O})$ , en el cual el ligante  $\text{H}_3\text{IDC}$  se encuentra en su forma mono y diprotonada, para satisfacer la carga de los centros de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .<sup>109</sup> Usando otro catión 3d, esta vez  $\text{Co}^{\text{II}}$ , Cheng y col. presentan otro compuesto cúbico análogo a **Fe8**. Los autores informan la síntesis del compuesto discreto  $[\text{Me}_4\text{N}]_{20}[\text{Co}_8(\text{IDC})_{12}]$ , el cual es usado como

metaloligante en conjunto con  $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$  (cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano), para dar lugar a un compuesto heterometálico 3d-3d. En su estructura, el compuesto cúbico se encuentra como  $[\text{Co}_2^{\text{II}}\text{Co}_6^{\text{III}}(\text{IDC})_{12}]^{14-}$ , unido a dos complejos de  $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ , formando una cadena 1D a través del espacio.<sup>106</sup> Los autores solo informan la estructura cristalina de la cadena heterometálica, argumentando problemas en la caracterización estructural del compuesto  $[\text{Me}_4\text{N}]_{20}[\text{Co}_8(\text{IDC})_{12}]$  aislado.

En cuanto a sus propiedades electrónicas, es sabido que los centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $d^5$ ) pueden presentar una configuración de HS o LS, dependiendo de su entorno de coordinación. Sin embargo es inusual tener ambos estados de spin en un compuesto polinuclear a temperatura ambiente. La explicación de la existencia de un sistema polinuclear con spines mixtos  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-HS}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-LS}$ , en el cual todos los centros de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  se encuentran bajo una misma coordinación octaédrica distorsionada, es que el entorno de coordinación de tipo *mer*- $\text{FeN}_3\text{O}_3$  (formado por tres moléculas independientes de  $\kappa\text{N},\text{O-HIDC}^-$ ) genera un campo ligante que permite la coexistencia tanto del estado de LS como el de HS. Se pueden encontrar en literatura complejos basados en  $\text{Fe}^{\text{II}}$  los cuales presentan un estado de spines mixtos al bajar la temperatura. Así, un sistema polinuclear de  $\text{Fe}_4^{\text{II}}(\text{HS})$ ,  $[\text{Fe}_4(\text{HL}^1)_4](\text{BF}_4)_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\text{H}_2\text{L}^1 = \text{N}'\text{-}[(1E)\text{-piridin-2-ilmetileno}]\text{-N}''\text{-}[(1Z)\text{-piridin-2-ilmetileno}]\text{carbonohidrazida}$ ), se transforma en un sistema de spines mixtos  $\text{Fe}_2^{\text{II}}(\text{HS})\text{-Fe}_2^{\text{II}}(\text{LS})$  bajo los 200 K.<sup>110</sup> En este complejo los centros de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  presentan un entorno  $\text{FeN}_4\text{O}_2$ .

## **VII. REFERENCIAS**

## REFERENCIAS

- (1) Constable, E.; Housecroft, C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *42*, 1429–1439.
- (2) James, C.; Willand, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38* (8), 1497–1500.
- (3) Atkins, P.; Overton, T.; Jonathan, R.; Mark, W.; Fraser, A.; Hagerman, M. *Inorganic Chemistry*, Fifth Edit.; Oxford University Press This: Great Britain, 2010.
- (4) Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J. P. *Inorg. Chem.* **1996**, *35* (8), 2400–2402.
- (5) Cristóvão, B.; Kłak, J.; Mirosław, B.; Mazur, L. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *378*, 288–296.
- (6) Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Carlin, R. L.; Dei, A.; Gatteschi, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (21), 8128–8136.
- (7) Noble, A.; Anderson, J. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 2887–2939.
- (8) Handa, S.; Gnanadesikan, V.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (13), 4925–4934.
- (9) Handa, S.; Gnanadesikan, V.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (16), 4900–4901.
- (10) Lazarides, T.; Davies, G. M.; Adams, H.; Sabatini, C.; Barigelletti, F.; Barbieri, A.; Pope, S. J.; Faulkner, S.; Ward, M. D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6* (11), 1152–1157.
- (11) Liu, K.; Shi, W.; Cheng, P. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290* (1), 74–122.
- (12) Dermitzaki, D.; Raptopoulou, C. P.; Psycharis, V.; Escuer, A.; Perlepes, S. P.; Stamatatos, T. C. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (15), 7555–7561.
- (13) Ding, Y.; Li, T.; Hong, X.; Zhu, L.; Cai, Y.; Zhu, S.; Yu, S. *CrystEngComm* **2015**, *12*, 3945–3952.
- (14) Zhao, B.; Gao, H. L.; Chen, X. Y.; Cheng, P.; Shi, W.; Liao, D. Z.; Yan, S. P.; Jiang, Z. H. *Chem. Eur. J.* **2005**, *12* (1), 149–158.
- (15) Andruh, M.; Costes, J.; Diaz, C.; Gao, S. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (8), 3342–3359.
- (16) Yang, T.; Silva, A. R.; Shi, F. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 3852–3858.



- (17) Gheorghe, R.; Cucos, P.; Andruh, M.; Costes, J. P.; Donnadieu, B.; Shova, S. *Chem. Eur. J.* **2005**, *12* (1), 187–203.
- (18) Feng, S.; Li, G. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*; Elsevier, 2017; pp 73–104.
- (19) Sun, Y. G.; Zong, W. H.; Xiong, G.; Guo, M. Y.; Ding, F.; Wang, S. J.; You, L. X.; Ren, B. Y.; Xu, Z. H.; Gao, E. J. *Polyhedron* **2014**, *83*, 68–76.
- (20) Yao, J. C.; Guo, J. B.; Wang, J. G.; Wang, Y. F.; Zhang, L.; Fan, C. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2010**, *13* (10), 1178–1183.
- (21) Wei, Q.; Zhang, S.; Yang, Q.; Chen, S. P.; Gong, W. J.; Zhang, Y. P.; Zhang, G. C.; Zhou, C. S.; Gao, S. L. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, *639* (1), 142–147.
- (22) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *265* (3), 3533–3539.
- (23) Jin, J.; Xu, X. T.; Li, D.; Han, X.; Li, L.; Chi, Y. X.; Niu, S. Y.; Zhang, G. N. *Solid State Sci.* **2013**, *19*, 73–79.
- (24) Li, J. X.; Du, Z. X.; Wang, L. Z.; Huang, W. P. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *376* (1), 479–485.
- (25) Fang, R.; Zhang, X. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (12), 4801–4810.
- (26) Liu, Y.; Kravtsov, V.; Walsh, R. D.; Poddar, P. *Chem. Commun.* **2004**, 299 (1), 2806–2807.
- (27) Wang, C.; Dai, G.; Jin, Z. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 255–258.
- (28) Bai, Y. L.; Tao, J.; Huang, R. Bin; Zheng, L. S. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2005**, *C61*, m98–m100.
- (29) Gu, C.; Gao, S.; Huo, L. H.; Zhao, H.; Zhao, J. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2004**, *E60* (12), m1852–m1854.
- (30) Zhang, M. B.; Chen, Y. M.; Zheng, S. T.; Yang, G. Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *3* (7), 1423–1428.
- (31) Sun, Y.; Yang, G. *Dalton Trans.* **2007**, *34*, 3771–3781.
- (32) Cai, S.; Zheng, S.; Wen, Z. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 2355–2361.
- (33) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *C71*, 3–8.
- (34) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.

- (35) Dolomanov, O. V.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Schröder, M. *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, *36*, 1283–1284.
- (36) Blatov, V.; Shevchenko, A. ToposPro V5.0, program package for multipurpose crystallochemical analysis 2014.
- (37) Lluell, M.; Casanova, D.; Cirera, J.; Bofill, J.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Pinsky, M.; Avnir, D. SHAPE V2.1 2013, Universitat de Barcelona, Barcelona. (this program has been developed in the group of Prof. Alvarez at the Universitat de Barcelona and is available from the authors atlluell@qf.ub.es): Barcelona.
- (38) Bünzli, J. C. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (23–24), 3706–3733.
- (39) Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (4), 532–536.
- (40) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.
- (41) Seetharaj, R.; Vandana, P. V.; Arya, P.; Mathew, S. *Arab. J. Chem.* **2015**, *en prensa*.
- (42) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *B72* (2), 171–179.
- (43) Li, Z.; Zhang, Z.; Dai, J.; Huang, H.; Li, X.; Yue, S.; Liu, Y. *J. Mol. Struct.* **2010**, *963* (1), 50–56.
- (44) Feng, X.; Liu, B.; Wang, L. Y.; Zhao, J. S.; Wang, J. G.; Weng, N. S.; Shi, X. *G. J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 8038–8049.
- (45) Guo, M.; Chen, N.; Gao, Y. C.; Lu, H. J.; Li, G. *J. Coord. Chem.* **2012**, *65* (10), 1724–1739.
- (46) Gao, G. G.; Song, C. Y.; Zong, X. M.; Chai, D. F.; Liu, H.; Zou, Y. L.; Liu, J. X.; Qiu, Y. F. *CrystEngComm* **2014**, *16* (23), 5150.
- (47) Shaowei, Z.; Peng, C. *CrystEngComm* **2015**, *17* (23), 4250–4271.
- (48) Johnson, N. *J. Can. Mathématiques* **1966**, *18*, 169–200.
- (49) Lu, W.; Jiang, L.; Lu, T. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 4310–4318.
- (50) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *A32* (5), 751–767.
- (51) Peng, H. M.; Jin, H. G.; Gu, Z. G.; Hong, X. J.; Wang, M. F.; Jia, H. Y.; Xu, S. H.; Cai, Y. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *33*, 5562–5570.

- (52) Yuan, G.; Shao, K. Z.; Du, D. Y.; Wang, X. L.; Su, Z. M.; Ma, J. F. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 1865–1873.
- (53) Gu, Z.; Fang, H.; Yin, P.; Tong, L.; Ying, Y.; Hu, S.; Li, W.; Cai, Y. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2220–2227.
- (54) Yamada, Y.; Tanabe, M.; Miyashita, Y.; Okamoto, K. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1455–1459.
- (55) Kou, H.; Hu, K.; Zhao, H.; Cui, A. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6533–6535.
- (56) Gao, J. Y.; Wang, N.; Xiong, X. H.; Chen, C. J.; Xie, W. P.; Ran, X. R.; Long, Y.; Yue, S. T.; Liu, Y. L.; Cai, Y. P. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 197–201.
- (57) Lu, W. G.; Gu, J. Z.; Jiang, L.; Tan, M. Y.; Lu, T. B. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (1), 192–199.
- (58) Yang, H. X.; Jian, S. J.; Liang, Z.; Zhang, J. Di; Meng, X. R. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *61*, 57–59.
- (59) Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Interscience Publishers, John Wiley & Sons: Rutland, UK, 2006.
- (60) Zhang, S.; Cheng, P. *CrystEngComm* **2015**, *17* (23), 4250–4271.
- (61) Li, X.; Huang, Y.; Cao, R. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (7), 3549–3556.
- (62) Torres, J.; Morales, P.; Domínguez, S.; González-Platas, J.; Faccio, R.; Castiglioni, J.; Mombrú, A. W.; Kremer, C. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004* (1–3), 215–221.
- (63) Li, J.; Du, Z.; Huang, W. *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* **2013**, *44* (3), 352–357.
- (64) Díaz, P.; Fabelo, O.; Cañadillas-Delgado, L.; Pasán, J.; Labrador, A.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13*, 4735–4745.
- (65) Prasad, T. K.; Rajasekharan, M. V. *Inorganica Chim. Acta* **2010**, *363* (12), 2971–2976.
- (66) Yang, Q.; Xie, G.; Wei, Q.; Chen, S.; Gao, S. *J. Solid State Chem.* **2014**, *215*, 26–33.
- (67) Robin, M.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422.
- (68) Fulton, J.; Hoffmann, M.; Darab, J.; Palmer, B.; Stern, E. *J. Phys. Chem. A*

- 2000**, 104 (49), 11651–11663.
- (69) Zhu, Z. B.; Zeng, H. P. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63 (12), 2097–2104.
- (70) Zhang, L. Y.; Lu, L. P.; Feng, S. S. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2016**, C72 (8), 652–657.
- (71) Luo, F.; Che, Y. X.; Zheng, J. min. *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6 (11), 2432–2434.
- (72) Xiong, Z.; Yuan, P.; Xie, Z.; Li, G. *Supramol. Chem.* **2013**, 26, 346–357.
- (73) Kumar, N.; Kachroo, P. L.; Kant, R. *Transit. Met. Chem.* **1979**, 318, 315–318.
- (74) Manch, W.; Fernelius, W. C. *J. Chem. Educ.* **1961**, 38 (4), 192–201.
- (75) Reddy, S. L.; Endo, T.; Reddy, G. S. *Adv. Asp. Spectrosc.* **2012**, 3–48.
- (76) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Cardinali, F.; Listorti, A. *Topics in Current Chemistry, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds.* 2007, pp 69–115.
- (77) Barbieri, A.; Accorsi, G.; Armaroli, N. *Chem. Commun.* **2008**, 19, 2185–2193.
- (78) Strasser, A.; Vogler, A. *Inorg. Chem. Acta* **2004**, 357, 2345–2348.
- (79) Matthes, P. R.; Müller-Buschbaum, K. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640 (14), 2847–2851.
- (80) Feng, X.; Wang, L.; Zhao, J.; Wang, J.; Weng, S.; Shi, X. *CrystEngComm* **2010**, 12, 774–783.
- (81) Vogler, A.; Kunkely, H. *Inorg. Chem. Acta* **2006**, 359, 4130–4138.
- (82) Sun, Y. Q.; Zhang, J.; Chen, Y. M.; Yang, G. Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44 (36), 5814–5817.
- (83) Han, Y.; Huynh, H. V. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (10), 2141–2147.
- (84) Wang, Q. W.; Zhang, S.; Yang, Q.; Chen, S. P.; Gong, W. J.; Zhang, Y. P.; Zhang, G. C.; Zhou, C. S.; Gao, S. L. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, 639 (1), 142–147.
- (85) Carlin, R. L. In *Magnetochemistry*; Springer: Chicago, USA, 1986; pp 237–261.
- (86) Feng, X.; Feng, Y.; Chen, J. J.; Ng, S.; Wang, L.; Guo, J. *Dalton Trans.* **2014**, 44, 804–816.
- (87) Liu, X.; Qu, X.; Zhang, S.; Ke, H.; Yang, Q.; Shi, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen,

- S. Inorg. Chem.* **2015**, *54* (23), 11520–11525.
- (88) Ahmad, M.; Sharma, M. K.; Das, R.; Poddar, P.; Bharadwaj, P. K. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1571–1578.
- (89) Atzori, M.; Benmansour, S.; Mínguez, G.; Clemente-León, M.; Abhervé, A.; Gómez-Claramunt, P.; Coronado, E.; Artizzu, F.; Sessini, E.; Deplano, P.; Serpe, A.; Mercuri, M. L.; Gómez, C. J. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (17), 10031–10040.
- (90) Cañadillas-Delgado, L.; Pasan, J.; Fabelo, O.; Hernandez-Molina, M.; Lloret, F.; Julve, M.; Ruiz-Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (26), 10585–10594.
- (91) Miller, J. S.; Gatteschi, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3157–3181.
- (92) Carlin, R. L. In *Magnetochemistry*; Springer: Chicago, USA, 1986; Vol. 6, pp 112–162.
- (93) Herweijer, A.; de Jonge, W.; Botterman, A.; Bongaarts, A.; Cowen, J. *Phys. Rev. B* **1972**, *5* (11), 4618–4630.
- (94) Tian, Y. Q.; Cai, C. X.; Ren, X. M.; Duan, C. Y.; Xu, Y.; Gao, S.; You, X. Z. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9* (22), 5673–5685.
- (95) Metselaar, J.; Klerk, D. *Physica* **1973**, *69*, 499–534.
- (96) Boonmak, J.; Nakano, M.; Chaichit, N.; Pakawatchai, C.; Youngme, S. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (15), 7324–7333.
- (97) Wu, X. Y.; Dong, P.; Yu, R.; Zhang, Q. K.; Kuang, X.; Chen, S. C.; Lin, Q. P.; Lu, C. Z. *CrystEngComm* **2011**, *13* (11), 3686–3688.
- (98) Wu, A. Q.; Guo, G. H.; Yang, C.; Zheng, F. K.; Liu, X.; Guo, G. C.; Huang, J. S.; Dong, Z. C.; Takano, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 1947–1954.
- (99) Liu, S.; Song, W.; Xue, L.; Han, S.; Zeng, Y.; Wang, L.; Bu, X. *Sci. China Chem.* **2012**, *55* (6), 1064–1072.
- (100) Landee, C.; Turnbull, M. *J. Coord. Chem.* **2014**, *67* (3), 375–439.
- (101) Smart, J. S. *Effective field theories of magnetism*; W.B. Saunders Company: Philadelphia, USA, 1966.
- (102) Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L. *Inorg. Chem.* **1990**, *29* (26), 1750–1755.
- (103) Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (6), 2369–2387.

- (104) Massoud, S. S.; Gallo, A. A.; Dartez, M. J.; Gautreaux, J. G.; Vicente, R.; Albering, J. H.; Mautner, F. A. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *43*, 35–38.
- (105) Kahn, M. L.; Mathonière, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (16), 3692–3697.
- (106) Cheng, A. ing; Liu, N.; Zhang, J. yong; Gao, E. Q. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (4), 2006–2007.
- (107) Kadish, K.; Chih Ho, S.; Schaeper, D.; Merrill, C.; Wilson, L. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3433–3437.
- (108) Zang, Y.; Kim, J.; Dong, Y.; Wilkinson, E. C.; Appelman, E. H.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (18), 4197–4205.
- (109) Xu, Q.; Zou, R. qiang; Zhong, R. Q.; Kachi-terajima, C. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (7), 2458–2463.
- (110) Wu, D. Y.; Sato, O.; Einaga, Y.; Duan, C. Y. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (8), 1475–1478.