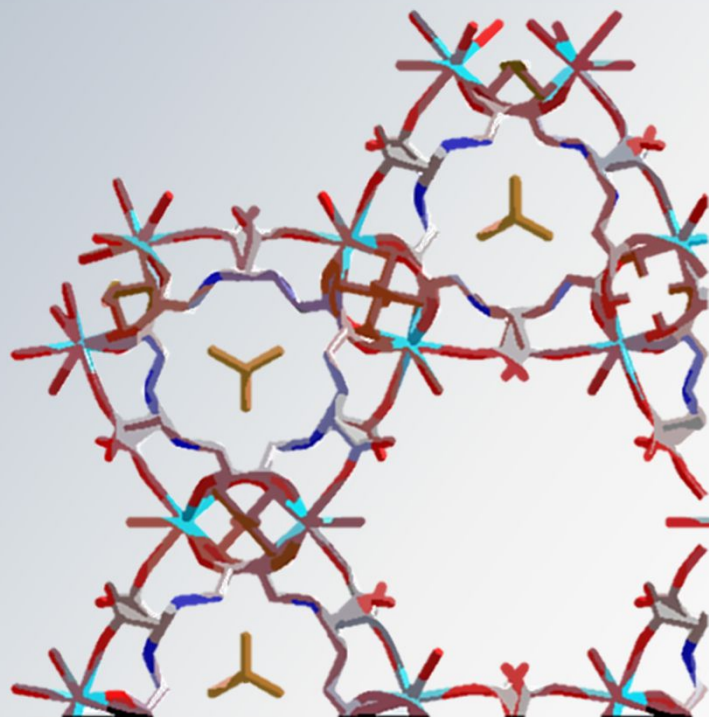


Ensamblaje supramolecular de complejos polinucleares mediante derivados del ácido iminodiacético

Qco. Roberto Puentes
Directores de tesis: Dr. Carlos Kremer - Dr. Julia Torres
2018



***Ensamblaje supramolecular de complejos
polinucleares mediante derivados del ácido
iminodiacético***

Qco. Roberto Puentes

Directores de tesis: Dr. Carlos Kremer - Dr. Julia Torres

2018

Índice

Resumen.....	1
Capítulo I: Antecedentes.....	3
Capítulo II: Objetivos.....	53
Capítulo III: Estudio en Solución.....	56
3.1 Introducción.....	56
3.2 Parte experimental.....	66
3.3 Resultados del sistema Ln-bzlida.....	69
3.4 Resultados del sistema Ln-hida.....	81
3.5 Resultados del sistema Ln-mida.....	93
3.6 Resultados del sistema Ln-midp.....	99
3.7 Consideraciones finales de los estudios en solución.....	105
Referencias.....	107
Capítulo IV: Síntesis y Caracterización.....	109
4.1 Complejos de bzlida.....	109
4.2 Complejos de hida.....	134
4.3 Complejos de mida.....	147
4.4 Complejos de midp.....	158
4.5 Complejos heteronucleares.....	172
4.6 Consideraciones finales sobre la síntesis y caracterización de complejos.....	182
Referencias.....	186
Capítulo V: Propiedades Ópticas.....	189
5.1 Introducción.....	189
5.2 Materiales y Métodos.....	200
5.3 Resultados.....	200
5.4 Consideraciones finales del Estudio de Propiedades Ópticas.....	222
Referencias.....	224
Capítulo VI: Propiedades Magnéticas.....	226
6.1 Introducción.....	226
6.2 Materiales y Métodos.....	229
6.3 Resultados.....	229
6.4 Consideraciones finales del Estudio de Propiedades Magnéticas.....	236
Referencias.....	238
Capítulo VII: Conclusiones.....	241
Agradecimientos.....	244

Resumen

El diseño y construcción de estructuras supramoleculares polinucleares de iones lantánidos es un campo de investigación de gran interés. Ellas presentan interesantes arquitecturas y propiedades, ya sea magnéticas, ópticas, eléctricas, etc. Los lantánidos (Ln) en su estado de oxidación +3, son iones ideales para el diseño de estas estructuras poliméricas, debido a sus altos índices de coordinación que permiten construir fascinantes estructuras térmicamente estables. El futuro de este tipo de complejos depende de continuar la búsqueda de nuevos compuestos y del cuidadoso diseño y control de la arquitectura final generada.

La selección del ligando utilizado es crucial para el diseño de estos compuestos. Un tipo de ligandos de amplio estudio por formar complejos de gran estabilidad y ofrecer diversos modos de coordinación son los ligandos policarboxílicos. En particular el ácido iminodiacético (H_2ida) ha mostrado una sorprendente versatilidad gracias a su gran flexibilidad y diversos modos de coordinación. Varias estructuras polinucleares se han reportado con este ligando, siendo relevante la serie $[Ln(Hida)_3] \cdot xH_2O$. La particularidad de estos compuestos es la formación de estructuras tridimensionales que contienen canales de unos 11 Å de diámetro. Es de destacar que en estas estructuras se observa la capacidad de este ligando de pasar de ser un ligando tridentado ONO, a un ligando ditópico, que puede coordinar centros metálicos alejados. La protonación del átomo de N es la responsable de estos cambios. En esta misma línea, otras estructuras porosas han sido reportadas para complejos heteropolinucleares conteniendo iones lantánidos, metales de transición 3d y el ligando ida. Un ejemplo de estos son los complejos isoestructurales del tipo $[Ln_2Cu_3(ida)_6] \cdot xH_2O$.

Con estos antecedentes, el objetivo de este trabajo es sintetizar nuevas series de complejos polinucleares conteniendo iones lantánidos y ligandos aminodicarboxílicos N-sustituídos derivados del iminodiacetato y caracterizarlos del punto de vista estructural y de sus propiedades. Los ligandos aquí empleados son el ácido N-hidroxieliminodiacético (H_2hida), el ácido N-benciliminodiacético (H_2bzida), el ácido N-metiliminodiacético (H_2mida) y el ácido N-metiliminodipropiónico (H_2midp).

Con el fin de determinar las mejores condiciones de síntesis se realizaron estudios potenciométricos en solución acuosa. A partir de estos fue posible determinar las especies principales en solución y el rango de pH en el cual pueden ser aislados al estado sólido.

Luego se pasó a la etapa de síntesis, donde se obtuvieron nuevos complejos polinucleares con todos los ligandos: $[Ln(bzida)(Hbzida)] \cdot H_2O$ (Ln = La, Nd), $[Ln_2(bzida)_3] \cdot 3H_2O$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd), $[Ho(hida)(H_2O)_2](CF_3SO_3) \cdot xH_2O$, $[Sm(Hmida)_2(H_2O)_2] \cdot ClO_4 \cdot H_2O \cdot 1/6NaClO_4$ y $[Ln_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Dy, Ho). Los complejos fueron caracterizados completamente incluyendo su elucidación estructural mediante difracción de rayos X.

Finalmente se evaluaron las propiedades ópticas y magnéticas de una selección de los compuestos obtenidos. Esto permitió relacionar las estructuras obtenidas con las propiedades al estado sólido. El estudio de sus propiedades ópticas permitió determinar que es posible una

transferencia de energía desde los ligandos a los centros metálicos, aunque la eficiencia de la transferencia es baja, siendo los compuestos de Eu los que arrojan los mejores resultados. Al evaluar las propiedades magnéticas se pudo racionalizar el origen del acoplamiento antiferromagnético en el compuesto $[\text{Gd}_2(\text{bz}l\text{id}a)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. El estudio permitió por primera vez estudiar el acoplamiento de intercambio magnético entre dos iones de Gd(III) a través de un puente triple μ -oxo(carboxilato).

Capítulo I: Antecedentes

1.1. Los elementos lantánidos y sus iones

Los lantánidos (Ln) son elementos metálicos pertenecientes al bloque *f*. Son denominados metales de transición interna, debido a que sus orbitales de valencia *f* son más internos que los orbitales de valencia de la misma zona de la tabla periódica (6*s* y 5*d*). Comprende 15 elementos (incluyendo al lantano) que se presentan en la tabla 1.1 junto con algunas de sus propiedades atómicas. En dicha tabla también se incluye el itrio, debido a su similitud tanto en tamaño como en sus propiedades químicas.

Los lantánidos son en su mayoría elementos traza en los medios geológicos. El Tb, Ho, Tm y Lu están en el orden de 100 ppb en rocas de la corteza terrestre, mientras que el La, Ce y Nd en el orden de 10 ppb. Los elementos más pesados son los menos abundantes en la corteza terrestre. De acuerdo con eso, el Ce es el 27^{mo} elemento más abundante, con una abundancia similar a la del Ni y Cu. El Tm y Lu son los lantánidos menos abundantes con una abundancia similar a la del Bi, Au o Pt.¹

Los lantánidos se han convertido en un importante insumo para la industria moderna por sus propiedades ópticas y magnéticas. La característica fundamental que hace de interés a los lantánidos por sus propiedades magnéticas es su anisotropía, la cual influye en el campo coercitivo magnético provocando que un imán sea fuerte o débil. Los imanes más fuertes, los imanes permanentes, contienen elementos anisótropos como los lantánidos. Uno de los ejemplos más notorios es el del imán de la aleación neodimio-hierro-boro, siendo éste el más poderoso de los imanes permanentes más comúnmente fabricado y comercializado. Ha remplazado a muchos imanes en la industria moderna, encontrándose ahora en numerosas aplicaciones, como por ejemplo en: discos duros, teléfonos celulares, computadoras, automóviles híbridos, satélites, generadores de energía eólica y en diversos dispositivos utilizados comúnmente en el hogar. Más recientemente, la anisotropía magnética ha cobrado un mayor interés debido a la posibilidad de miniaturizar los imanes, por ejemplo en los llamados imanes moleculares (SMM = single molecule magnet). Dentro del área de estudio de los SMM, los iones lantánidos han demostrado ser de particular interés, principalmente por su no atenuado momento angular orbital, propiedad que deriva en su anisotropía y favorece la formación de SMM. También es importante mencionar el acoplamiento lantánido-metal de transición 3*d* ya que mediante el diseño de compuestos conteniendo a ambos tipos de iones se han logrado interesantes propiedades magnéticas, como la formación de SMM.²⁻⁴

Otra de las propiedades más notorias de los lantánidos es la luminiscencia. Esta propiedad, que exhiben casi todos estos iones y sus compuestos, los ha convertido en materiales muy estudiados en los últimos tiempos. Las aplicaciones en áreas tan diversas como iluminación, telecomunicaciones, señalización vial o inmunoensayos, dependen de la luminiscencia de los iones lantánidos. La mayoría de las llamadas lámparas fluorescentes, los dispositivos emisores de luz (LEDs) y los equipos con pantalla se basan en iones lantánidos. Otra de las relevantes

aplicaciones en la que los lantánidos son utilizados es en el diseño de los láseres. El láser Nd:YAG, es uno de los láseres con uso más extendido. De igual manera, otros iones lantánidos presentan propiedades láser de interés. Todo esto es debido a la alta pureza de la longitud de onda de la luz emitida por estos iones. Se destaca particularmente la luz roja emitida por el europio(III) y la verde por el terbio(III), así como también su amplio rango de emisión en todo el espectro ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. Con la excepción del La, Gd y Lu, todos los lantánidos emiten en este rango. Típicamente Pr(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) y Tm(III) emiten en el rango del visible, Nd(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III) en el infrarrojo cercano y en el caso del Gd(III) la emisión se da en el UV.^{2,5,6}

De la mano de las propiedades ópticas de los lantánidos y en combinación con la química supramolecular, se han podido diseñar dispositivos tecnológicos moleculares, como es el caso de los sensores diseñados en base a iones lantánidos y ligandos orgánicos adecuados. En dichos sensores es posible modular las propiedades fotofísicas, tales como la longitud de onda de emisión, el tiempo de vida o rendimiento cuántico, por medio de un estímulo externo. Han sido reportados distintos fotosensores con la capacidad de modular su longitud de onda de emisión por interacción con distintos cationes, como protones, metales alcalinos o metales de transición. Inclusive también se han reportado complejos supramoleculares capaces de reconocer moléculas orgánicas, como por ejemplo ADN. Al interactuar con estos cationes y moléculas, varía la emisión de un ion lantánido que conforma el sensor, permitiendo la detección de la sustancia a reconocer. De igual importancia que el reconocimiento de cationes es el de aniones, donde el monitoreo y la medida de su concentración *in vivo* es de crucial importancia para procesos biológicos y químicos. Por esta razón, los sensores conteniendo iones lantánidos que interactúen con aniones han sido de particular interés en los últimos tiempos. En estos sensores, el anión puede interactuar directamente con el centro metálico en el complejo o el ligando, cambiando así sus propiedades ópticas. De esta manera, distintos sensores formados por iones lantánidos y ligandos adecuados pueden interactuar y cambiar sus propiedades ópticas al estar en presencia de iones Cl^- , H_2PO_4^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , acetato, salicilato, entre otros.⁷

Otros campos donde el uso de los iones lantánidos y sus complejos ha contribuido ampliamente son la biología y la medicina. Las ya mencionadas propiedades ópticas y magnéticas los hacen iones adecuados para su utilización en estos campos. Por ejemplo, los largos tiempos de vida de los estados excitados de los iones lantánidos en comparación con los procesos de fluorescencia de los compuestos orgánicos, permiten separar la señal de éstos del ruido provocado por la fluorescencia biológica, la cual se genera al irradiar las moléculas biológicas abundantes en los medios vivos. Esto hace que estos iones sean aptos para utilizar como biosensores. Además, el paramagnetismo de alto-espín (provocado por la gran cantidad de electrones desapareados) y la habilidad de los lantánidos de aumentar la velocidad de relajación longitudinal de los protones en las moléculas de agua, especialmente en el caso del Gd(III), hace que puedan ser utilizados como nuevos agentes de contraste en procedimientos de resonancia magnética nuclear. Otra posible aplicación viene dada por los iones lantánidos que emiten en la región del infrarrojo cercano, con especial interés en el Nd(III) y el Yb(III). Esto se debe a que este tipo de radiación interactúa menos con los tejidos orgánicos, siendo más eficientes para penetrar el tejido humano que la luz visible. De esta manera pueden concebirse procedimientos de diagnóstico médico más eficientes utilizando radiaciones de onda larga.^{6,8}

Por otra parte, es posible encontrar diversos usos de estos iones, no únicamente basados en sus propiedades ópticas o magnéticas. Diversos radiolantánidos han sido utilizados para el tratamiento paliativo del dolor de cáncer de hueso metastásico, sinovectomía de radiación y radioinmunoterapia. Además, los tris(β -dicetonatos) y los porfirinatos de los iones lantánidos son receptores eficaces que ofrecen reconocimiento quiral y detección de la quiralidad de sustratos biológicos, incluyendo aminoácidos. Los iones lantánidos también pueden inducir perforaciones en la membrana celular al igual que el Ca(II), pero a menores concentraciones. Otra característica es que interactúan con radicales libres y peróxidos, pero no se convierten en radicales, por lo cual son depuradores de especies reactivas. Por último, hasta el momento los complejos de iones lantánidos son los mejores agentes no enzimáticos que hidrolizan selectivamente ADN y ARN con alta especificidad.⁹

Otra rama de la química supramolecular donde los iones lantánidos son de gran importancia, es la del diseño de nuevos polímeros de coordinación porosos, conocidos por sus siglas en inglés como MOFs (Metal-Organic Frameworks). Los MOFs han presentado propiedades de gran interés para diversas aplicaciones como en almacenamiento y captura de gases, separación de compuestos, catálisis química, luminiscencia, magnetismo y administración de fármacos. En muchos casos, los MOFs son materiales superiores a los materiales porosos convencionales, como por ejemplo las zeolitas y los materiales en base a carbono, debido a que pueden ser diseñados de una manera racional. Es posible regular el tamaño de poro/canal y seleccionar tanto los centros metálicos y los ligandos orgánicos adecuados para obtener propiedades específicas. Además, resultan materiales menos rígidos que las zeolitas. El empleo de centros metálicos que sean iones lantánidos en este tipo de estructuras es de gran interés, debido a las ya mencionadas propiedades que proveen una multifuncionalidad intrínseca al material poroso. Los altos índices de coordinación de los iones lantánidos hacen que sea más complejo diseñar y predecir las estructuras supramoleculares que pueden formarse y quizás por esta razón no han sido diseñados tantos MOFs basados en lantánidos en comparación con los de metales de transición $3d$. De todas maneras, estos altos índices de coordinación también son una propiedad de gran interés, ya que en el caso de los iones lantánidos las esferas de coordinación son generalmente completadas con moléculas de disolvente y al momento de desolvatar el MOF es posible que generen sitios ácidos de Lewis Ln(III) insaturados que pueden ser explotados para actividades catalíticas específicas y propiedades de adsorción interesantes, como adsorción selectiva de gases. Sin embargo, la remoción de estas moléculas de disolvente puede derivar en el colapso de la estructura, por lo cual no es posible obtener este tipo de sitios en todos los casos. Diversos MOFs conteniendo iones lantánidos capaces de absorber gases selectivamente han sido reportados, mostrando capacidades de absorción comparables a las de otros absorbentes, por ejemplo, aquellos conteniendo iones metálicos $3d$. También se han reportado MOFs con propiedades luminiscentes, basados en las propiedades ópticas de los iones lantánidos. Estas estructuras han mostrado propiedades muy interesantes, destacándose los compuestos conteniendo Eu(III) y Tb(III) en la misma estructura, en los cuales es posible obtener emisión de luz blanca. Los MOFs de lantánidos luminiscentes pueden ser utilizados en diversas aplicaciones como detección química, imagen biomédica y aplicaciones fotocatalíticas. En los últimos años, se han desarrollado una serie de estos compuestos luminiscentes para la detección de cationes, aniones, pequeñas moléculas orgánicas e incluso

gases. En estos casos, la introducción en el poro de un mecanismo de interacción del huésped con el MOF provoca cambios en las propiedades fotofísicas del mismo, permitiendo la detección. Además, la incorporación de iones lantánidos a los MOFs brinda también aplicaciones en relación a sus propiedades magnéticas, donde es posible observar relajaciones lentas de la magnetización como en el caso de los SMM, nuevamente debido a la anisotropía del sistema. Diversos MOFs de lantánidos presentan interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, conteniendo principalmente Gd(III) y Dy(III). En investigaciones más recientes ha sido posible obtener MOFs con interesantes propiedades magnéticas y ópticas a la vez, siendo estos compuestos de gran interés. Se pueden encontrar ejemplos de estos compuestos utilizando Dy(III), Tb(III), Er(III) o Yb(III).^{10,11}

Todas estas propiedades y aplicaciones tecnológicas mencionadas hacen a los lantánidos y en particular sus iones +3, elementos de gran interés y un campo de investigación fértil para la obtención de nuevos materiales con variadas propiedades.

	Símbolo	Número atómico (Z) ¹²	Configuración del estado fundamental ¹²
Lantano	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cerio	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodimio	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodimio	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promecio	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samario	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Europio	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolinio	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Terbio	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprosio	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Holmio	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Erbio	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Tulio	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Yterbio	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutecio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Ytrio	Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²

Tabla 1.1. Propiedades atómicas de los elementos lantánidos.

1.2. Configuraciones electrónicas de los lantánidos y sus iones

Tal como se mencionó en el apartado anterior, los orbitales 4f son internos respecto a los otros orbitales de valencia de estos metales, lo cual puede observarse en la figura 1.1, donde se muestra las funciones de distribución radial de probabilidad para los orbitales 4f, 5s, 5p, 5d, 6s y 6p del cerio. Esto tiene una gran influencia en las propiedades químicas, espectroscópicas y magnéticas de estos elementos.²

Las distintas tendencias periódicas tanto en las propiedades físicas como químicas de los lantánidos son en general función del número atómico (Z). Muchas propiedades pueden ser racionalizadas con la variación de Z, pero algunas de ellas no siguen una relación directa con ésta a lo largo de la serie de los lantánidos, provocando irregularidades en las tendencias.

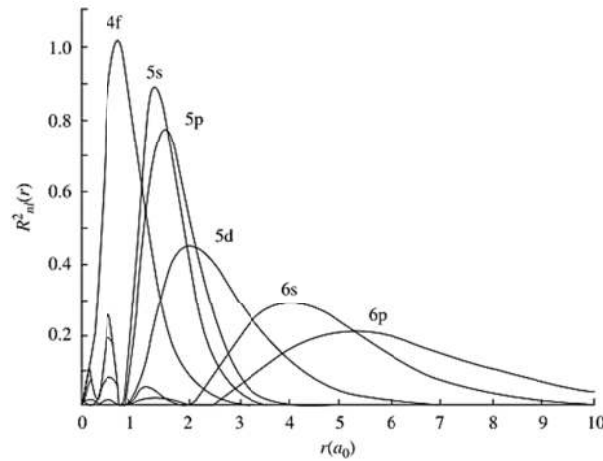


Figura 1.1. Funciones de distribución radial de probabilidad para los orbitales 4f, 5s, 5p, 6s y 6p del cerio.¹³

El estado de oxidación más común para los lantánidos es el +3, con una configuración electrónica de $[Xe]4f^n$, con $n = 0$ para el La(III) a $n = 14$ para el Lu(III) (tabla 1.2). Esto se debe a la energía de estabilización adicional que da la interacción de la carga +3 respecto a la carga +2 y a que en el balance la energía de ionización para formar el ion +3 no es tan alta, haciendo que este sea el ion más estable. Para los casos de Eu e Yb existen compuestos relativamente estables en estado de oxidación +2 debido a la estabilización adicional que aporta la correlación de espín que da la configuración $4f^7$ para el Eu y $4f^{14}$ para el Yb.²

Una de las razones por la cual la química del Y es similar a la de los lantánidos y este es en muchas ocasiones considerado uno más, es que su estado de oxidación más estable es el +3. Esto, en conjunto con el hecho de que presenta un radio iónico comparable al de los lantánidos, lo hace tener una química muy similar a éstos.

Símbolo	Término fundamental del Ln	Configuración electrónica del Ln(III)	Término fundamental del Ln(III)	Configuración electrónica del Ln(II)	Configuración electrónica del Ln(IV)
La	$^2D_{3/2}$	$[Xe]$	1S_0	$[Xe]5d^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$
Ce	3H_4	$[Xe]4f^1$	$^2F_{5/2}$	$[Xe]4f^2$	$[Xe]$
Pr	$^4I_{9/2}$	$[Xe]4f^2$	3H_4	$[Xe]4f^3$	$[Xe]4f^1$
Nd	5I_4	$[Xe]4f^3$	$^4I_{9/2}$	$[Xe]4f^4$	$[Xe]4f^2$
Pm	$^6H_{5/2}$	$[Xe]4f^4$	5I_4	$[Xe]4f^5$	$[Xe]4f^3$
Sm	7F_0	$[Xe]4f^5$	$^6H_{5/2}$	$[Xe]4f^6$	$[Xe]4f^4$
Eu	$^8S_{7/2}$	$[Xe]4f^6$	7F_0	$[Xe]4f^7$	$[Xe]4f^5$
Gd	9D_2	$[Xe]4f^7$	$^8S_{7/2}$	$[Xe]4f^75d^1$	$[Xe]4f^6$
Tb	$^6H_{15/2}$	$[Xe]4f^8$	7F_6	$[Xe]4f^8$	$[Xe]4f^7$
Dy	5I_8	$[Xe]4f^9$	$^6H_{15/2}$	$[Xe]4f^{10}$	$[Xe]4f^8$
Ho	$^4I_{15/2}$	$[Xe]4f^{10}$	5I_8	$[Xe]4f^{11}$	$[Xe]4f^9$
Er	3H_6	$[Xe]4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	$[Xe]4f^{12}$	$[Xe]4f^{10}$
Tm	$^2F_{7/2}$	$[Xe]4f^{12}$	3H_6	$[Xe]4f^{13}$	$[Xe]4f^{11}$
Yb	1S_0	$[Xe]4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	$[Xe]4f^{14}$	$[Xe]4f^{12}$
Lu	$^2D_{5/2}$	$[Xe]4f^{14}$	1S_0	$[Xe]4f^{14}6s^1$	$[Xe]4f^{13}$

Tabla 1.2. Configuración electrónica y términos de menor energía de los lantánidos.

A medida que nos movemos a la derecha en la serie, la carga nuclear efectiva aumenta. Esto se debe a que aumenta la carga positiva del núcleo, pero el nuevo electrón al ser agregado en el orbital 4f no puede apantallar eficientemente la carga del protón adicional y entonces la carga nuclear efectiva que los electrones externos sienten crece.^{1,2}

Uno de los resultados del aumento de la carga nuclear efectiva es una reducción en el radio iónico de los lantánidos a lo largo de la serie. Como son 15 lantánidos a lo largo de la serie, este efecto se ve más pronunciado que en otras filas de la tabla periódica. Este fenómeno es comúnmente conocido como contracción lantánida y provoca una reducción de hasta un 10% en los radios iónicos desde el La al Lu.^{1,2}

Aunque la mayor parte del efecto es explicado por el aumento en la carga nuclear efectiva, una parte es asignada a el efecto relativista en los electrones externos, contribuyendo entre un 10 a 15% en la contracción. La extensión de los orbitales $4f$ es limitada, provocando que el límite exterior de los iones lantánidos esté definido por los orbitales $5s$ y $5p$, por lo tanto también su tamaño. Particularmente los electrones $5s$ están sujetos a efectos relativistas. Los electrones orbitan muy cerca de un núcleo muy cargado y con mucha masa, pudiéndose esperar que lo hagan a una muy alta velocidad, la cual se aproxima a la velocidad de la luz, provocando un significativo aumento en la masa. Como la energía de enlace núcleo-electrón es directamente proporcional a la masa, el efecto total es un enlace más fuerte y eso reduce la distancia de los electrones con el núcleo aún más que lo esperado para el aumento en la carga efectiva solamente.²

Las propiedades químicas de los compuestos con iones lantánidos son en gran medida explicadas por las pequeñas diferencias en los radios de éstos.

1.3. Química de coordinación de los lantánidos

Inicialmente cuando se comenzó a profundizar en la química de coordinación de los lantánidos, en la década de 1960, se asumió que iba a ser similar a la de los iones de los metales de transición +3 tales como el Cr^{3+} o el Co^{3+} , en los cuales el índice de coordinación es casi invariablemente 6. A pesar de que en 1939 se reportó la estructura cristalina del $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ en la que el lantánido presenta un índice de coordinación de 9, no fue hasta 1965 cuando se comenzó a aceptar que los índices de coordinación posibles para los iones Ln^{3+} eran más altos. Los avances en la técnica de difracción de rayos x permitieron determinar la estructura de $\text{K}[\text{La}(\text{edta})(\text{OH}_2)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{La}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})_4]$, con índices de coordinación de 9 y 10 respectivamente. También se reportó la estructura de $[\text{Eu}(\text{terpy})_3](\text{ClO}_4)_3$ (terpy = 2,2':6',2''-terpiridina), donde el Eu está rodeado por 3 ligandos terpiridina, con índice de coordinación 9.¹⁴

Incluso hoy se dispone de numerosos ejemplos en los que se ha demostrado que los iones lantánidos pueden alcanzar números de coordinación tan altos como 12, por ejemplo, en los complejos de nitrato o 1,8-naftiridina (naph), en $[\text{Pr}(\text{naph})_6](\text{ClO}_4)_3$ y sales del ion $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ (Ln= La, Ce, Pr, Nd). Asimismo, también es posible obtener números de coordinación menores, como es el caso de $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ (Ln = Y; La-Lu excepto Pm), con índice de coordinación 3 y para el compuesto organometálico $[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Lu}(\text{2,6-dimetilfenilo})_4]$ (thf = tetrahidrofurano) con índice de coordinación 4. De todas maneras, los índices de coordinación más comunes son 8 y 9.¹⁴

La estabilidad de los complejos de los iones lantánidos está principalmente dominada por las fuertes interacciones electrostáticas de ion-dipolo, ya que la contribución covalente no resulta ser muy importante. Por esta razón, el número y el arreglo de los átomos donores en la

primera esfera de coordinación depende tanto de factores estéricos como electrostáticos, dando lugar a geometrías fluxionales. Se han realizado estudios computacionales de optimización de geometría en los cuales se minimizan las fuerzas de repulsión entre los ligandos, simulando los iones como esferas cargadas y donde el ligando se mueve libremente. Para índices de coordinación 9, la estructura más estable para la primera esfera de coordinación es la prisma trigonal triapicada (figura 1.2), levemente más estable que la antiprisma cuadrada monoapicada (figura 1.2). Por esta razón la primera es más común que la segunda. En el caso de índice de coordinación 8, la geometría más comúnmente encontrada es la antiprisma cuadrada (figura 1.2).^{1,15,16}

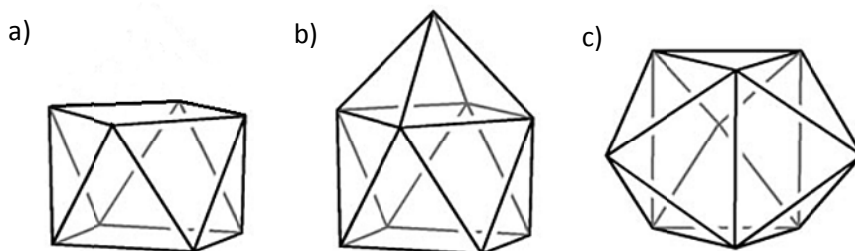


Figura 1.2. Geometrías ideales encontradas en complejos de Ln(III): a) antiprisma cuadrada (índice de coordinación 8); b) antiprisma cuadrada monoapicada (índice de coordinación 9); prisma trigonal triapicada (índice de coordinación 9).

Los números de coordinación están influidos también por la naturaleza de los ligandos coordinados. Para los iones +3, la capacidad de estos de poder rodearse de más ligandos, favorece los mayores índices de coordinación.

La alta carga de los iones Ln^{3+} hace que se comporten como ácidos duros de Pearson. Por ello las interacciones serán más fuertes con bases duras. Preferirán la unión con átomos donores pequeños como oxígeno o nitrógeno por sobre azufre y fósforo. En la formación de complejos es evidente el predominante carácter electrostático de los enlaces formados. Por esta razón, cuando el complejo se forma en solución, el desplazamiento de las moléculas del solvente que rodean al ion Ln^{3+} , se verá especialmente favorecido con ligandos cargados negativamente y que posean átomos donores pequeños.¹⁷

La contracción lantánida juega un importante papel en el índice de coordinación de los iones lantánidos, debido a que el empaquetamiento alrededor del centro metálico, reduciendo las repulsiones estéricas, es de gran importancia, como se mencionó anteriormente. Por esta razón en muchos casos los índices de coordinación tienden a reducirse a lo largo de la serie desde el La hasta el Lu. Son muchos los ejemplos que van en este sentido. Uno de estos es el de los complejos de iones lantánidos con haluros. En el caso del fluoruro los índices de coordinación varían en la serie de 11 a 9; los cloruros y bromuros por su parte presentan índices de coordinación que van desde 9 a 6 en ambos casos; y para los ioduros el índice de coordinación decrece de 8 a 6. Como se puede observar, los haluros más pequeños llegan a números de coordinación mayores, debido al menor impedimento estérico.²

Para compuestos de coordinación el efecto de la contracción lantánida al avanzar desde La a Lu puede provocar por ejemplo una reducción en el número de moléculas de agua de coordinación, cambios en el modo de coordinación pasando de un ligando coordinando de

forma bidentada a monodentada o la salida de un ligando de la esfera de coordinación. Otro ejemplo es el de los complejos mixtos de iones lantánidos +3 con el ligando $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$ (L) y nitrato, para los cuales se obtienen dos series de compuestos diferentes: $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}_2]$ con índice de coordinación 10 para los iones lantánidos más grandes (La-Eu) y $[\text{LLn}(\text{NO}_3)_3(\mu\text{L})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$ en la cual el índice de coordinación se reduce a 9 con un ligando L actuando como puente entre dos centros metálicos para los iones lantánidos más pequeños.¹

Los complejos de iones lantánidos con cloruros y tetrahidrofurano presentan una gran diversificación de estructuras y estequiometrías. Se pueden identificar 6 tipos distintos de geometrías en estos complejos. En estos se observa un marcado descenso en el índice de coordinación desde 8 para el La a 6 para el Lu. El lantano forma el compuesto $[\text{LaCl}_3(\text{thf})_2]$, en una estructura polimérica donde el ion metálico tiene un índice de coordinación de 8 y una geometría de antiprisma cuadrada. Para los lantánidos desde el Ce al Gd, se forma una cadena polimérica con la misma fórmula que para el La pero con índice de coordinación 7. Del Nd al Gd el índice de coordinación no varía, pero sí la estructura, pasando a ser monomérica: $[\text{LnCl}_3(\text{thf})_4]$. Para los lantánidos desde el Gd al Tm se forma un compuesto iónico $([\text{LnCl}_2(\text{thf})_5])([\text{LnCl}_4(\text{thf})_2])$, con índice de coordinación 7 para el lantánido que forma el catión y 6 para el que forma el anión. El Y forma un dímero, mientras que el Lu un monómero, ambos con índices de coordinación 6.¹⁴

Por otra parte, la serie de compuestos $[\text{Ln}(\text{bipy})_2(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = Y, La–Lu excepto Pm) es un ejemplo de índice de coordinación invariable a pesar de la contracción lantánida. En estos compuestos el nitrato actúa como ligando bidentado así como el ligando 2,2'-bipiridina, obteniéndose a lo largo de toda la serie un índice de coordinación 10. Lo mismo sucede para la serie $[\text{Ln}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3]$ (phen = 1,10-fenantrolina), la cual es isoestructural con la del bipy.¹⁴

1.4. Índices de coordinación en solución acuosa

Se han realizado diversos estudios con el fin de poder determinar el número de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación de los iones Ln^{3+} .

Habenschuss y Spedding realizaron un estudio profundo por dispersión de rayos X en soluciones concentradas de cloruros de lantánidos, en el cual se estudió la función de distribución radial de la densidad electrónica. El primer pico en la distribución radial se asocia a la distancia $\text{Ln}-\text{OH}_2$, el cual sufre un desplazamiento debido a la contracción lantánida. Calculando el área debajo del pico para cada ion Ln^{3+} , se observó que para los iones más grandes el índice de coordinación es 9 (La a Nd), 8 para los más pequeños (Tb a Lu) y que existe una región de transición en los iones de tamaño intermedio donde el índice puede ser 9 u 8.¹⁵ Por otra parte, el espectro electrónico de una solución de $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$ es muy similar al de la forma cristalina en estado sólido, en la cual el Nd presenta índice de coordinación 9.

Otros estudios espectroscópicos realizados por fluorescencia inducida por láser combinada con otras técnicas, reveló un cambio en el índice de coordinación de 9 a 8 desde el Eu al Tb. Por estudios de luminiscencia, también se pudo relacionar la cantidad de moléculas de agua de coordinación con la constante de decaimiento radiante para los complejos lantánidos, de esta

forma se pudo calcular la cantidad de éstas en la primera esfera de coordinación, siendo 9,0 para Sm^{3+} , 9,1 para Eu^{3+} , 8,3 para Tb^{3+} y 8,4 para Dy^{3+} .¹⁴

Se han realizado también estudios de difracción con neutrones para soluciones de $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ y $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$, encontrándose valores de índices de coordinación de 9,0 y 8,5 respectivamente. Este último valor indica que el samario responde a un equilibrio de acuoiones con entre 8 y 9 aguas en la primera esfera de coordinación.¹⁴

Se han aplicado también técnicas de espectroscopia de absorción de rayos x (EXAFS y XANES) para determinar los índices de coordinación de los percloratos de lantánidos en solución acuosa, siendo el número promedio de aguas de hidratación de 9,2, 9,3, 9,5, 9,3 y 8,7 para La, Ce, Nd, Eu, Yb e Y respectivamente.¹⁴

Todos estos estudios en solución indican que en general para los lantánidos más livianos (La a Sm) los índices de coordinación son de 9 y para los más pesados (Dy a Lu) son de 8, mientras que para los intermedios existen ambas estructuras en equilibrio.

1.5. Estabilidad de compuestos de coordinación

Se han reportado muchos estudios de estabilidad para los complejos de los iones lantánidos, midiéndose las constantes de formación o la energía liberada en la formación. Como ya se mencionó, los iones Ln(III) son ácidos duros, por lo cual van a preferir ligandos con átomos donores O ó N. Por esta razón hay una gran cantidad de trabajos reportados con ligandos conteniendo grupos carboxilato, amino, sulfato, nitrato y fosfato.

Una de las características principales de los iones lantánidos en solución acuosa, es la formación de especies hidroxiladas por pérdida de protones de las moléculas de agua coordinadas. Este hecho resulta relevante en relación a la estabilidad de sus complejos. Las reacciones de hidrólisis compiten con las reacciones de formación de complejos. Incluso a valores de pH ácidos se pueden formar los hidróxidos de lantánidos, los cuales precipitan y retiran al metal del sistema. También en ocasiones se puede determinar la presencia de especies hidroxiladas solubles, donde los grupos hidroxilo ocupan uno o más sitios de coordinación, mientras el resto de las posiciones de coordinación son ocupados por el otro ligando. Por esta razón la hidrólisis es un proceso fundamental en el estudio de la estabilidad de estos complejos y la misma será detallada más adelante (3.1 Introducción).

Por lo general la estabilidad de los complejos de los iones lantánidos aumenta a lo largo de la serie. Esto es debido al menor radio de los iones, lo que provoca una mayor interacción ligando-ion. Este aumento en la estabilidad de los complejos se evidencia en un incremento en sus constantes de formación. Un ejemplo de esto es el estudio en solución acuosa de los complejos de lantánidos con aminoácidos. En este tipo de complejos se han reportado especies con estequiometrías 1:1 del tipo $[\text{Ln}(\text{H}_n\text{L})]^{3+}$ o $[\text{Ln}(\text{H}_{n-1}\text{L})]^{2+}$, para todos los aminoácidos. Cuando se observan las constantes de formación para un mismo aminoácido al variar en la serie, se puede ver el aumento de los valores de K desde el La al Lu. Esto se muestra en la figura 1.3, donde se ve dicho incremento para las constantes de equilibrio de la formación de los complejos con estequiometría 1:1, para los aminoácidos aspártico, fenilalanina y triptofano. El aumento se da generalmente para todas las constantes de

equilibrio a lo largo de la serie.⁹ Es importante destacar que esta variación resulta muchas veces independiente de un eventual cambio en el índice de coordinación del Ln.

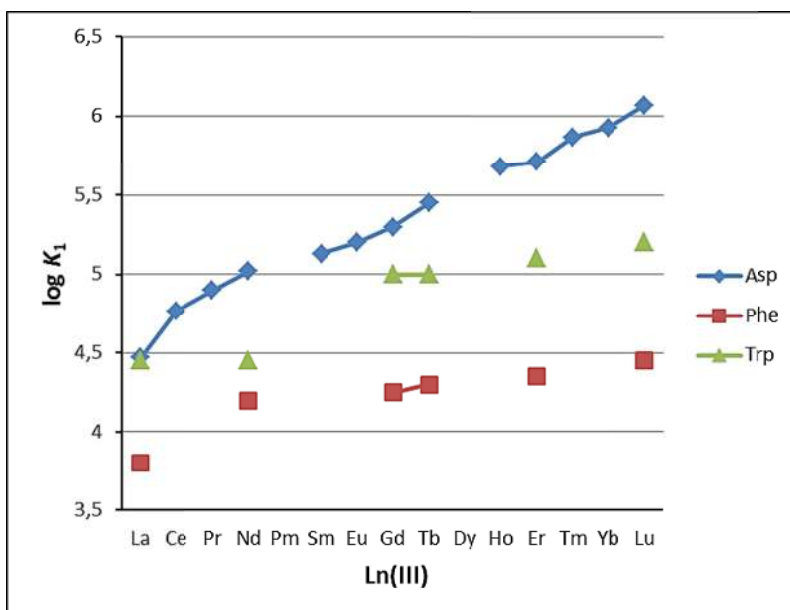


Figura 1.3. Variación de los $\log K_1$ a lo largo de la serie de los lantánidos para las reacciones $\text{Ln}^{3+} + \text{L}^n \rightarrow [\text{LnL}]^{(3-n)+}$, donde L son los aminoácidos aspartato (Asp), fenilalanina (Phe) y triptófano (Trp), con constantes determinadas a 30 °C 0,10 M de NaClO_4 para Asp y 25 °C 0,10 M de KCl para Phe y Trp.⁹

Hay diversos ejemplos de estudios de estabilidad donde se puede observar el aumento de los valores de las constantes de equilibrio al aumentar el Z de la serie de los lantánidos. Esto también sucede con complejos con más de un sitio de coordinación (aumento de la denticidad del ligando), como es el caso de los ligandos ácido 2,2'-oxidiacético (H_2oda) y ácido nitrilotriacético (H_2nta). Se han realizado distintos estudios de estabilidad para la formación de complejos con iones lantánidos y estos ligandos en solución acuosa. Por ejemplo, para oda se ha reportado la formación de las especies $[\text{Ln}(\text{oda})]^+$, $[\text{Ln}(\text{oda})_2]^-$ y $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$. Se observa para cada especie un incremento de $\log K$ a lo largo de la serie. Por ejemplo, valores de $\log K$ determinados a $T = 20^\circ\text{C}$, $I = 1\text{ M NaClO}_4$, muestran un aumento desde 4,93 para el La a 5,64 para el Lu. De igual manera sucede para las constantes de equilibrio globales $\log \beta_2$ y β_3 , las cuales suben de valores de 8,41 y 10,25 a 10,75 y 13,42 respectivamente.¹⁸

El nta presenta en su estructura un grupo carboxilato más que el oda, lo que provoca que las especies en solución esperadas no lleguen a estequiometrías 1:3 Ln:nta, como sí se observan para el oda. En solución acuosa se han reportado especies con estequiometrías 1:1 y 1:2, en las cuales el ligando está totalmente desprotonado ($[\text{Ln}(\text{nta})]$ y $[\text{Ln}(\text{nta})_2]^{3-}$), además de que diversos autores también han informado de la presencia de complejos donde el ligando está parcialmente protonado ($[\text{Ln}(\text{nta})(\text{Hnta})]^2-$) y especies hidroxiladas ($[\text{Ln}(\text{nta})(\text{OH})]^-$). Las constantes de formación en estos complejos también siguen la tendencia de la serie, aumentando del La al Lu. Los valores del logaritmo de las constantes de equilibrio ($T = 25^\circ\text{C}$ $I = 0,10\text{ M KNO}_3$) para los complejos de estequiometría 1:1 y 1:2 aumentan desde 10,36 y 17,60 a 12,49 y 21,91 para el La y Lu respectivamente.¹⁸

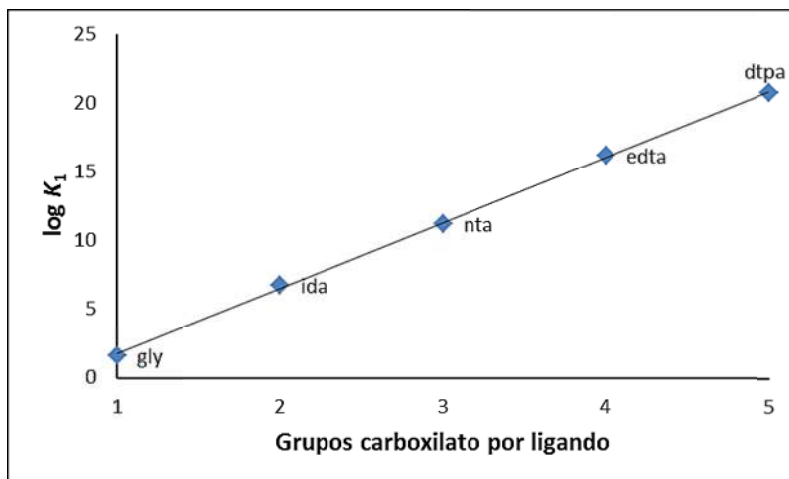


Figura 1.4. Constantes de formación de los complejos de Sm(III) con ligandos policarboxilato en función del número de grupos carboxilato por ligando. $T = 37,0\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0,15\text{ M NaClO}_4$.

Si se comparan los valores de las constantes de formación para oda y nta, es claro que al aumentar la denticidad del ligando aumenta la estabilidad de los complejos. Esto se debe a un aumento del número de anillos quelato formados y a una mayor carga negativa del ligando (en la mayoría de los casos). La tendencia se verifica para diferentes ligandos carboxilato, como se puede observar en la figura 1.4, donde se grafican los valores de $\log K_1$ en función del número de grupos carboxilato de los diferentes ligandos. Los valores de dichas constantes son: 1,60 para glicina (gly), 6,74 para el ácido iminodiacético (ida), 11,21 para nta, 16,20 para el ácido etilendiaminotetraacético (edta) y 20,72 para el ácido dietilentriaminopentaacético (dtpa).^{9,19}

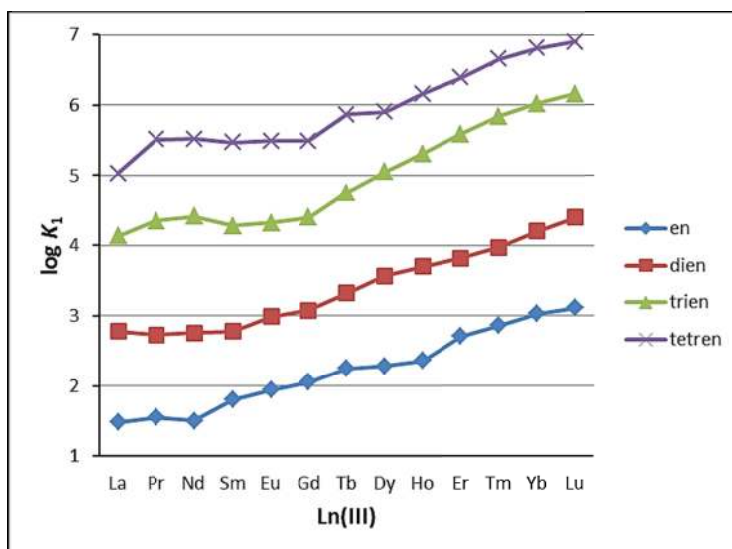


Figura 1.5. Variación de $\log K_1$ a lo largo de la serie para los complejos de las poliaminas en, dien, trien y tetren, en DMSO a $T = 298,15\text{ K}$, $I = 0,1\text{ M}$.²⁰

El mismo comportamiento se puede observar para los compuestos con iones lantánidos y ligandos con grupos funcionales amino. Para el ligando con dos grupos amino, etilendiamina (en), se ha reportado la formación de las especies con estequiometría Ln:ligando 1:1, 1:2 y 1:3. Para estos complejos las constantes de formación aumentan nuevamente a lo largo de la serie de los lantánidos. Esto puede observarse a partir de los valores de los logaritmos de las

constantes K_1 , β_2 y β_3 obtenidos en dimetilsulfóxido (DMSO) a $T = 298,15$ K, $I = 0,1$ M, para la formación de los complejos, aumentando desde 1,48, 2,77 y 3,31 para el La a 3,11, 5,87 y 7,76 para el Lu. De igual manera ocurre para los ligandos con mayor número de grupos amino, como son la dietilentriamina (dien), trietilentetramina (trien) y tetraetilenpentamina (tetren), conteniendo tres, cuatro y cinco grupos amina respectivamente. Se puede observar el aumento de los valores de las constantes K_1 para estas poliaminas al moverse hacia la derecha en la serie de los lantánidos en la figura 1.5. Además, también puede observarse el aumento de los valores de las constantes al aumentar el número de grupos amino por ligando, el cual es de prácticamente un orden de magnitud al agregarse un nuevo grupo amino.²⁰

1.6. Sales hidratadas de los lantánidos

Se han reportado una gran cantidad de sales hidratadas de lantánidos, las cuales han sido caracterizadas totalmente al estado sólido. Por ejemplo, se han estudiado en profundidad las series de compuestos $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9]\text{X}_3$ ($\text{X} =$ bromuro, triflato, etilsulfato, tosilato). En ellas se ha encontrado que el ion $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ con geometría de prisma trigonal triapicada aparece siempre en estos compuestos. Esto es esperable para los iones más livianos, con índices de coordinación en solución de 9, pero no para los más pesados, que por lo general presentan índices de coordinación de 8 en solución. El fenómeno ha sido explicado ya que en la forma cristalina la estructura con 9 moléculas de agua siempre se ve favorecida frente a otras por la formación de enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua y con los contraiones como triflato, etilsulfato y tosilato, que estabilizan la estructura. En estos compuestos la distancia Ln-O decrece al recorrer la serie del La al Lu, disminuyendo para las sales con contraión triflato desde 2,611 a 2,519 Å para los tres oxígenos en los ápices del prisma trigonal triapicado y de 2,513 a 2,287 Å para los seis átomos de oxígeno que se encuentran en los vértices del prisma.¹⁴

En otros casos el ion lantánido se encuentra coordinado no sólo por moléculas de agua, sino por el mismo contraión que actúa como ligando, e incluso en ocasiones sólo por los aniones. Para las sales hidratadas de lantánidos livianos con derivados de tosilato, $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_9](p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_3$, la geometría de coordinación es la usual, prisma trigonal triapicado. Pero en el caso de los lantánidos más pesados el tosilato coordina al ion lantánido formando el ion $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_6(p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]^+$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Y}$), resultando un índice de coordinación 8.¹⁴

Los cloruros sólidos siempre presentan coordinación del anión, con diferentes tipos de geometría dependiendo del lantánido, mientras que en el caso del bromuro puede o no estar coordinando al metal.

Los nitratos hidratados tienen un marcado descenso en el índice de coordinación al disminuir el radio del ion lantánido. El nitrato siempre coordina como un ligando bidentado al ion metálico. Los compuestos con La y Ce $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ presentan índices de coordinación de 11, mientras que para los otros lantánidos la estequiometría es $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr a Dy, Y}$) con índice de coordinación de 10. En otras condiciones se obtiene la serie de los pentahidratos $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy a Yb}$) con índice de coordinación de 6.¹⁴

1.7. Compuestos de coordinación basados en ligandos carboxilato

Los ligandos conteniendo grupos carboxilato resultan en complejos estables con iones lantánidos debido a la alta versatilidad en sus modos de coordinación y la presencia de átomos de oxígeno como donores.

Se conocen complejos de lantánidos con carboxilatos con números de coordinación que van desde 6 hasta 10, dependiendo del grado de solvatación del metal y eventualmente de la formación de dímeros o polímeros. El índice de coordinación más frecuente es 8 o 9, con geometrías (mayoritariamente) antiprisma cuadrada y prisma trigonal triapicada respectivamente. Los lantánidos más livianos presentan más frecuentemente índices de coordinación de 9 y los más pesados de 8.

Modos de coordinación

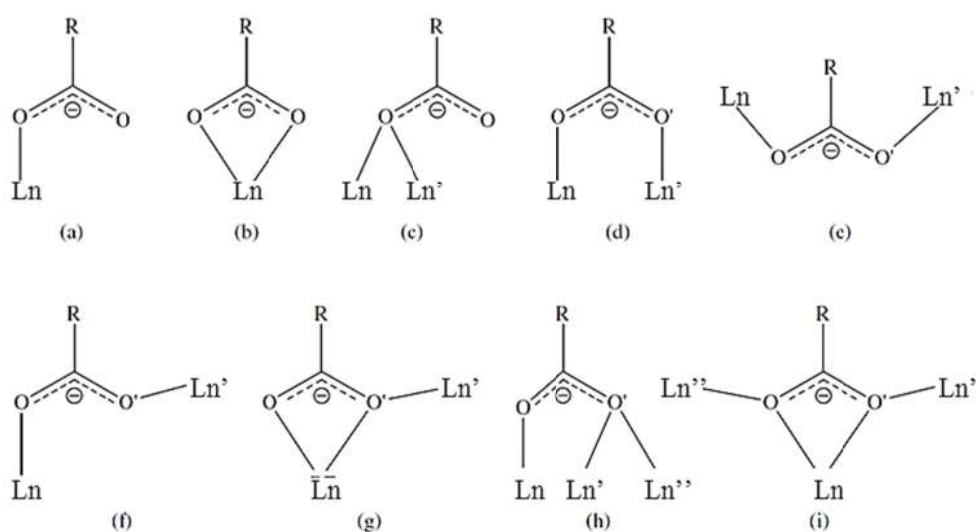


Figura 1.6. Modos de coordinación usuales encontrados para los carboxilatos en presencia de Ln: (a) η^1 ; (b) η^2 ; (c) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O); (d) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ (*syn-syn*); (e) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE (*anti-anti*); (f) $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (*syn-anti*); (g) $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$; (h) $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$; (i) $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^2$.²¹

Los modos de coordinación que exhiben los carboxilatos con los Ln son muy diversos. La gran afinidad de los lantánidos por átomos de O hace que estos se rodeen con tantos grupos carboxilato como sea posible. Ya que los enlaces de los lantánidos con este tipo de grupos no tienen preferencia por direcciones de coordinación, dan lugar a muy diversas arquitecturas y geometrías distorsionadas. De esta forma los grupos carboxilato pueden coordinar a los iones Ln^{3+} de diversos modos: monodentado, puente binuclear, puente trinuclear o formando quelatos. En la figura 1.6 se muestran los distintos modos de coordinación de los carboxilatos con los lantánidos. Los nueve modos de coordinación pueden ser agrupados en tres clases distintas, (a) y (b) son modos que no forman puente entre iones metálicos, del (c) a (g) son puentes entre dos centros metálicos y finalmente, (h) e (i) forman un puente que unen tres centros metálicos. Los modos más comúnmente encontrados son monodentado (η^1), quelato simple (η^2), puentes binucleares ($\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ configuración *syn-syn*, $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE configuración *anti-anti* y $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE configuración *syn-anti*) y puente quelato ($\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$). En los complejos mononucleares, generalmente los modos adoptados son monodentado y quelato simple. En

los casos de complejos polinucleares los modos más comunes son el puente binuclear $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ, el quelato trinuclear $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$ y el quelato simple η^2 . De todas maneras, estos son los modos típicos, aunque es común encontrar modos intermedios, como podría ser el caso de un estado intermedio entre el puente binuclear $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE y quelato $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ al presentarse en la estructura una distancia Ln-O' mayor a la Ln-O.^{21,22}

Para los complejos dinucleares y polinucleares, la combinación de los distintos modos de coordinación genera una diversidad de tipos de puente carboxilato. En la figura 1.7 aparecen los 12 tipos de puentes carboxilato. El número de puentes entre dos centros metálicos adyacentes puede variar desde 1 hasta 4, y los puentes carboxilato pueden ser cualquiera de los cinco modos de puente dinuclear (figura 1.7 c-g). En los compuestos dinucleares, solo 4 de los 12 modos se observan empíricamente (figura 1.7 b, d, g y j). Para los compuestos polinucleares es posible encontrar cualquiera de los modos de la figura, inclusive con más de un tipo de modo entre distintos pares de centros Ln(III) en la estructura.²¹

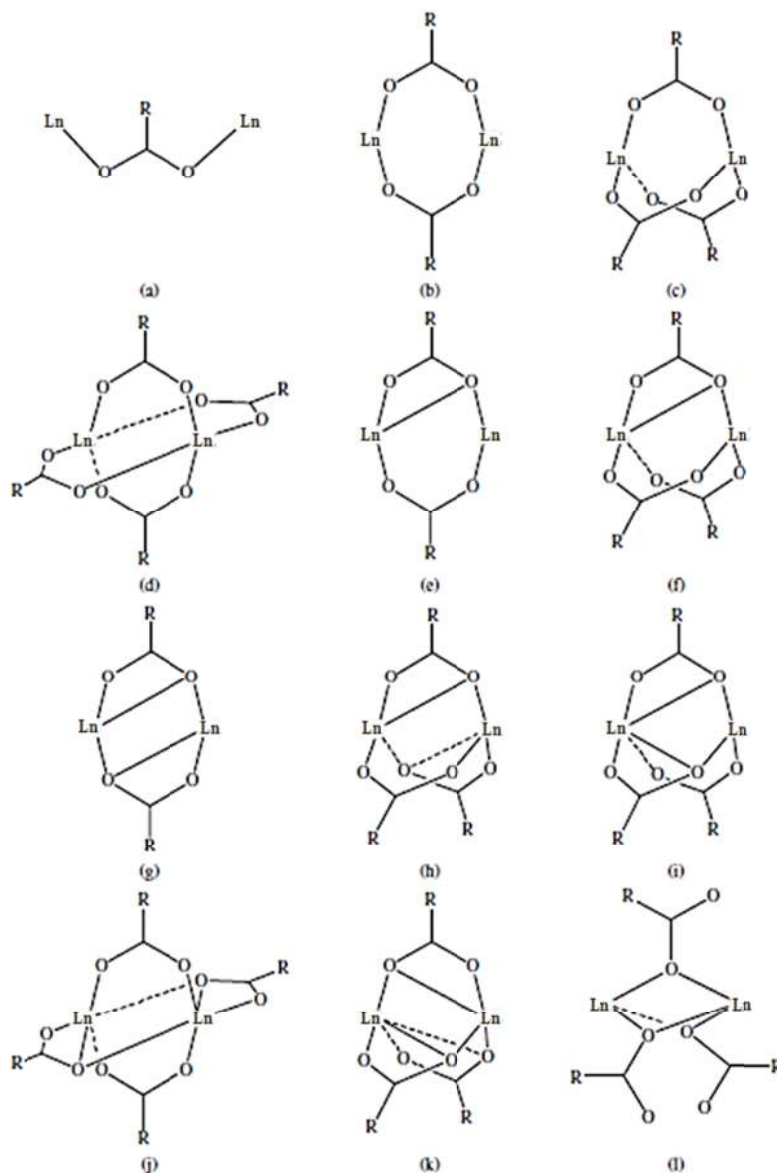


Figura 1.7. Tipos de puente carboxilato entre dos centros Ln(III) observados para complejos dinucleares y polinucleares.²¹

Nuclearidad de los complejos

La nuclearidad de estos complejos varía con la carga total del ligando carboxílico, la relación molar carboxilato:Ln empleada durante la síntesis y la posibilidad de que un ligando auxiliar participe en la complejación.

El impedimento estérico juega un papel fundamental en la nuclearidad de las estructuras con ligandos carboxílicos. En los casos en los que el sustituyente sobre el ligando carboxílico es muy voluminoso respecto al tamaño del ion metálico, el ligando actúa como control de la polimerización del complejo, formándose en esos casos generalmente monómeros o dímeros. Cuando el impedimento estérico es menor, no existe un control de la polimerización y pueden formarse estructuras de mayor nuclearidad. Este es el caso del ligando formiato, que es el más pequeño de los ligandos con grupos carboxilato. Se han reportado dos series de complejos polinucleares con estructuras en 3D con este ligando, uno con la fórmula general $[\text{LnL}_3]_n$ (Ln = La, Ce, Gd, Tb, Tm, y Y) ²³ y otro de fórmula $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho Er, Tm, e Y) ^{21,24}. Cuando se emplea un ligando tan solo un poco más grande, como es el acetato, para los lantánidos más grandes (La a Nd) se forman estructuras poliméricas, mientras que para los más pequeños (Gd a Lu) los complejos son dinucleares y para los de tamaño intermedio (Sm y Eu) ambos tipos de estructuras han sido reportadas. Aunque no se conocen todas las estructuras en cuestión, los ácidos propiónico y benzoico se comportan de forma similar al ácido acético, formando polímeros para los lantánidos más grandes y dímeros para los más pequeños. ²¹

Al variar la relación molar Ln:ligando, la nuclearidad también puede ser controlada. En el caso del formiato, para relaciones 1:3 la serie de compuestos es polinuclear, mientras que al ser la relación 1:6 o 1:8 los complejos pasan a ser monoméricos. Cuando se tienen relaciones 1:6 o 1:8 el ion metálico está octacoordinado, presentando 4 ligandos monodentados (η^1) y 2 quelato (η^2) u 8 monodentados (η^1). ²¹

Algunos ligandos quelantes conteniendo nitrógeno, pueden competir con los ligandos con grupos carboxilato al formar asociaciones de coordinación relativamente estables con el ion Ln^{3+} , previniendo la polimerización o dimerización por parte del carboxilato. Este es el caso de ligandos como 1,10-fenantrolina (phen), 2,2'-bipiridina (bipy) o 2,2':6',2''-terpiridina (terpy). Los compuestos $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{phen})_2]$ (L = acetato; Ln = Ce, Ho o Lu) son dinucleares. Ambos Ln están unidos por 4 puentes acetato y cada uno de los centros metálicos está unido a un acetato y un ligando phen bidentados. Con el ácido 4-aminobenzoico, un ligando más voluminoso, se obtienen tres tipos diferentes de monómeros: (i) $[\text{LaL}_3(\text{HL})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (ii) $[\text{LnL}_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Eu o Tb) ²⁵ y (iii) $[\text{TbL}_2(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L})(\text{phen}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ²⁶ (HL = ácido 4-aminobenzoico). En el complejo (i) el ion metálico está coordinado por 3 grupos carboxilato (2 monodentados y uno quelante), un grupo carboxilato protonado y dos phen bidentadas, con un índice de coordinación de 10. En la estructura (ii) el Ln está coordinado por 3 grupos carboxilato quelantes, un ligando phen bidentado y una molécula de agua, dando un índice de coordinación de 9. En el compuesto (iii) uno de los ácidos 4-aminobenzoico queda sin coordinar al lantánido, siendo reemplazado por un ligando phen. El Tb(III) es coordinado por 2 grupos carboxilato monodentados, 2 phen bidentadas y 2 moléculas de agua, dando un índice

de coordinación de 8 y demostrando la capacidad del ligando phen para competir por los centros metálicos con el ligando carboxilato.

Al usar bipy o terpy como ligandos auxiliares, sólo pueden formarse estructuras mono y dinucleares. El compuesto $[\text{PrL}_3(\text{bipy})_2]$ (L = tricloroacetato) presenta 3 grupos carboxilato bidentados coordinando al Pr y 2 bipy unidas a través de sus átomos de nitrógeno.²¹

Estructuras mononucleares basadas en carboxilatos

Como se mencionó anteriormente la obtención de compuestos mononucleares con lantánidos se favorece mediante tres estrategias distintas: ligandos con grupos carboxilato voluminosos, altas relaciones ligando:Ln(III) y la presencia de ligandos auxiliares.

Cuando se utiliza un ligando carboxilato voluminoso, en la mayoría de los casos el lantánido está coordinado por 3 grupos carboxilatos en modo quelato (η^2) y 2 o 3 moléculas de solvente, obteniéndose índices de coordinación de 8 o 9. Este es el caso del $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{HL})_2$ (HL = ácido piválico), que se muestra en la figura 1.8a. Sin embargo, cuando el ligando es aún más voluminoso, el impedimento estérico no permite que todos los grupos carboxilato coordinen en modo η^2 , por lo cual 1 o 2 pasan a coordinar en modo monodentado (η^1) y aumenta el número de moléculas de solvente a 3 o 4. Como ejemplo se muestra en la figura 1.8b el $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (HL = ácido 2,6-dihidrobenzoico).²¹

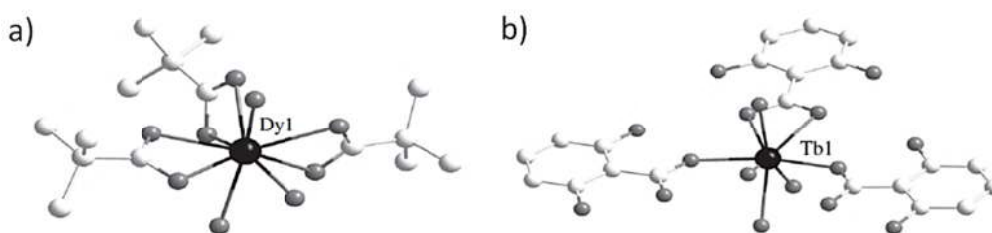


Figura 1.8. a) Estructura del $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{HL})_2$ (HL= ácido piválico), b) $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ (HL = ácido 2,6-dihidrobenzoico); Ln, negro; O, gris; C, blanco.

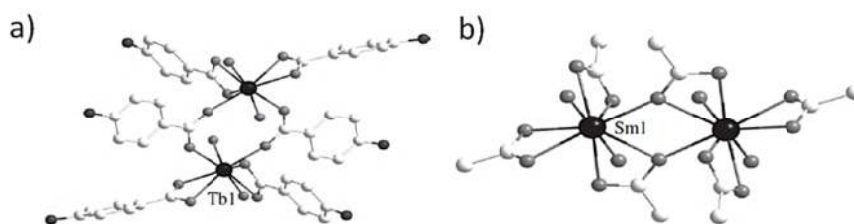
Se han reportado sólo 4 estructuras monoméricas con alta relación (≥ 4) ligando carboxílico:Ln(III): $\text{K}_3[\text{ErL}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_5[\text{TbL}_8]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{LaL}'_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_3[\text{YbL}'_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (L = formiato y L' = acetato).²

La utilización de ligandos auxiliares como phen o bipy compite con el ligando carboxílico y lo sustituye en posiciones de coordinación, disminuyendo la polimerización, como se mencionó anteriormente.²

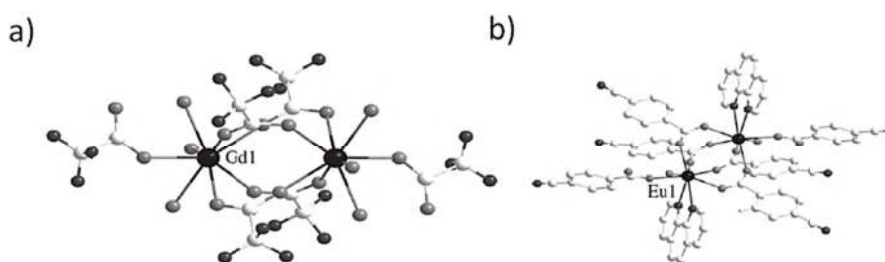
Estructuras dinucleares basadas en carboxilatos

Para compuestos dinucleares sólo se han reportado estructuras con 2 o 4 puentes carboxilato, mayoritariamente centrosimétricas y con solamente 4 modos de puentes carboxilato: (I) doble puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ (figura 1.7b); (II) doble puente $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$ (figura 1.7g); (III) cuádruple puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_4$ (figura 1.7d); y (IV) cuádruple puente mixto $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2 + (\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ (figura 1.7j).²

Muy pocos ligandos forman doble puente. Los del tipo I son: acetato; propionato; benzoato y algunos de sus derivados para-sustituídos ($p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) ($R=-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CN}$, etc). Los del tipo II son: acetato; metacrilato; 3-(2-hidrofénil)acrilato; 2-tiofeno carboxilato; 2-metoxibenzoato; 3-hidroxibenzoato; 4-hidroxil-3-metoxibenzoato y 2,6-diclorobenzoato. Como ejemplo de puente del tipo I se muestra en la figura 1.9a el $[\text{TbL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (HL = ácido *p*-aminobenzoico). Dos puentes de este tipo unen ambos iones Tb y además cada uno de ellos está coordinado por 2 grupos carboxilato quelato (η^2) y 2 moléculas de agua.²⁷ En los compuestos $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}$; HL= ácido acético)²⁸ los dos puentes entre los Ln son del tipo II y cada Ln es coordinado por 2 carboxilatos quelatos (η^2) y 2 moléculas de agua (figura 1.9b).²¹



Hay muchos ácidos monocarboxílicos que presentan puentes cuádruples (tipos III y IV). Sólo para el ácido trifluoroacético se obtuvo una estructura dimérica con cuádruple puente binuclear (tipo III) sin utilizar ligandos auxiliares, con la estructura $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (HL = ácido trifluoroacético; Ln = Pr, Gd y Lu).^{29,30} Otros ligandos monocarboxílicos necesitan de ligandos auxiliares para poder formar estas estructuras. Como ejemplo se muestran en la figura 1.10 las estructuras de $[\text{GdL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]_2$ (HL = ácido trifluoroacético) y $[\text{EuL}_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_2]$ (HL = ácido *p*-cianobenzoico).



Muchos ligandos monocarboxílicos forman también dímeros con puentes del tipo IV con o sin ligandos auxiliares. En estas estructuras los dos Ln(III) están unidos por dos puentes $[(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_2]$ y dos puentes $[(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2]$, mientras que generalmente el resto de las posiciones de coordinación están ocupadas por un grupo carboxilato quelato (η^2) y un ligando auxiliar para cada Ln. Este es el caso del $[\text{CeL}_3(\text{phen})]_2$ (HL = ácido acético)³¹ que aparece en la figura 1.11.²¹

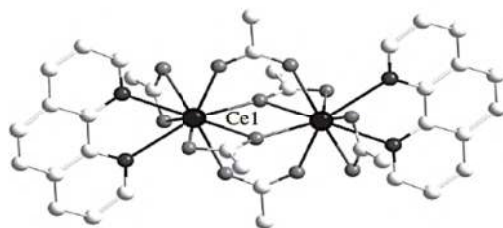


Figura 1.11. $[\text{CeL}_3(\text{phen})]_2$ (HL = ácido acético); Ln, negro; O, gris; C, blanco.²¹

Comparando las estructuras formadas para los cuatro tipos de puentes carboxilato se puede concluir que: los Ln(III) más grandes prefieren puentes del tipo II o IV, mientras que los pequeños el tipo I y III; sin ligando auxiliar, los iones Ln(III) tienden a formar complejos con doble puentes del tipo I y II, pero en presencia de un ligando auxiliar que compita con el grupo carboxilato, el ligando auxiliar desplaza desde cada extremo a un grupo carboxilato de los que no están formando los puentes, a formar dos nuevos puentes, pasando a puentes del tipo III y IV.

Estructuras tetranucleares basadas en carboxilatos

Se han reportado solo estructuras de este tipo para Dy, Tm y Lu. Para Dy y Tm la estructura es lineal, con una fórmula del tipo $[\text{LnL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_4$ (HL = ácido p-nitrobenzoico). En ella los cuatro Ln(III) están unidos por puentes $[(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2]$.²¹ La estructura con Lu es distinta. En $\text{Cs}_4[\text{LuL}_4]_4$ (HL = ácido acético), los cuatro átomos de Lu están en los vértices de un cuadrado, unidos por dos puentes $[(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2 + (\mu_2-\eta^1\eta^1)]$ y otros dos puentes $[(\mu_2-\eta^1\eta^1)]$.²¹

Estructura de mayor nuclearidad basadas en carboxilatos

En este grupo, la estructura de los complejos polinucleares de iones Ln(III) es mucho más compleja que en los casos anteriores, pudiéndose tener simultáneamente puentes carboxilato simples, dobles, triples o cuádruples entre dos lantánidos vecinos y hasta tres posibles modos de puente en una misma estructura.²¹

El caso más sencillo es cuando el mismo modo de puente carboxilato se repite a lo largo de la estructura entre dos lantánidos adyacentes. Para estos compuestos, 7 de los 12 modos de puentes carboxilato que aparecen en la figura 1.7 son posibles: (i) simple puente binuclear $\mu_2-\eta^1\eta^1$; (ii) doble puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$; (iii) doble puente trinuclear $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$; (iv) triple puente trinuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_3$; (v) triple puente mixto A $[(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2 + (\mu_2-\eta^2\eta^1)]$; (vi) triple puente mixto B $[(\mu_2-\eta^1\eta^1) + (\mu_2-\eta^2\eta^1)_2]$; y (vii) triple puente trinuclear $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_3$.²¹

El modo simple puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)$ se observa en muy pocas estructuras y solo con iones lantánidos pequeños: $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (HL = ácido fórmico)³², $[\text{YbL}_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (HL = ácido metiltioacético)³³ y $[\text{DyL}_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HL = ácido benzoico)³⁴. En el caso del compuesto con ácido fórmico cada Yb(III) además de estar coordinado por uno de los extremos del puente $(\mu_2-\eta^1\eta^1)$, está unido a dos grupos carboxilato binucleares (η^2) y a dos moléculas de agua.

Hay solamente dos modos de doble puente: $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ presente en complejos de ácido benzoico y algunos de sus derivados y $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$ que es común en complejos de ácidos alifáticos como acetato o propionato. Esto ocurre porque los ligandos carboxílicos con grupos

alifáticos pequeños presentan poco impedimento estérico, por lo cual pueden acercarse más al centro metálico y formar más fácilmente un quelato trinuclear.²¹ En $[\text{LnL}_3(\text{MeOH})_2]_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ o Tb ; HL = ácido benzoico)^{35,36}, dos Ln adyacentes están unidos a través de dos benzoatos bidentados y cada Ln está coordinado por un carboxilato quelato (η^2) y dos moléculas de metanol, resultando en un número de coordinación 8. Para el caso del $[\text{Pr}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ (HL = ácido propiónico)³⁷ los iones Pr(III) vecinos están unidos por dos puentes quelato $[(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2]$ y cada centro metálico está coordinado por un quelato (η^2) y tres moléculas de agua.

Los cuatro modos de triple puente son resultado de la combinación de dos modos de coordinación: puente binucleares y puente trinucleares. De los cuatro modos de triple puente, tres han sido hallados en complejos anhidros de Ln con acetato. Los de fórmula $[\text{LnL}_3]_n$ ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$) presentan puentes del modo $[(\mu_2-\eta^2\eta^1) + (\mu_2-\eta^1\eta^1)_2]$, con índices de coordinación 7. Se encuentran puentes del tipo $[(\mu_2-\eta^1\eta^1) + (\mu_2-\eta^2\eta^1)_2]$ en el complejo anhidro $[\text{HoL}_3]_n$ y en los complejos hidratados $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ and Eu)³⁸, también con el ligando acetato. El modo $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_3$ se presenta en complejos anhidros de iones Ln(III) más grandes con fórmula $[\text{LnL}_3]_n$, siendo HL = ácido β -fenilacrílico³⁹, ácido *p*-metilbenzoico⁴⁰, ácido *m*-metilbenzoico y ácido *o*-aminobenzoico.^{21,41}

Para el caso de compuestos polinucleares con puente carboxilato alternados, los tres modos de puente más comúnmente observados son la combinación de: doble puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ y doble puente quelato $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$, referido como $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$; doble puente y triple puente, referido como $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^1\eta^1)(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$; y doble puente y cuádruple puente, referido como $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^1\eta^1)_4$ o $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$.²¹

El modo $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$ se encuentra por ejemplo en el compuesto $[\text{LaL}_3(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ (HL= ácido E-3-(4-hidroxil-fenil)-acrílico)⁴², donde dos iones La(III) están unidos por un doble puente quelato $(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$ y cada uno de estos está unido a otro La(III) a través de un doble puente binuclear $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$. Además, cada La(III) está coordinado por un grupo carboxilato monodentado (η^1), dos moléculas de metanol y una de agua, con un índice de coordinación de 10. De esta manera se obtiene una estructura en forma de cadena.

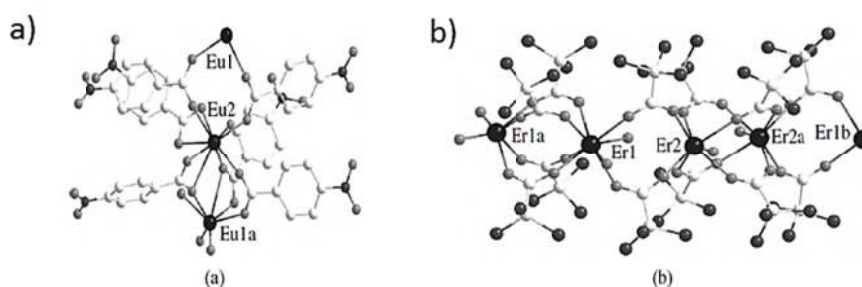


Figura 1.12. a) Estructura de $[\text{Eu}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (HL = ácido *p*-nitrobenzoico) y b) estructura de $[\text{Eu}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (HL = ácido tricloroacético); Eu: negro, O: gris; C: blanco.²¹

La estructura alternada de doble y triple puente $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2-\eta^1\eta^1)(\mu_2-\eta^2\eta^1)_2$, se halla en tres complejos de ácido *p*-nitrobenzoico con fórmula $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ o Tb)⁴³⁻⁴⁶. El Eu2 y el Eu1 están unidos por un doble puente $(\mu_2-\eta^1\eta^1)_2$ y el Eu1 y Eu2 por un triple puente

$(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_2$, con dos pares de grupos carboxilato quelato (η^2) coordinando cada uno a un Eu(III), como puede observarse en la figura 1.12a.

El modo de puente $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4$ se encuentra en $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_3]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Dy}$; HL= ácido tricloroacético)⁴⁷ (figura 1.13b). Los Ln(III) están unidos por un cuádruple puente $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4$ y cada uno de ellos se une a otro Ln(III) a través de un doble puente $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$.

El complejo de Tb(III) con ácido m-nitrobenzoico $[\text{Tb}_2\text{L}_6(\text{DMF})_2]_n$ ⁴⁸, presenta el segundo modo de puente alternado $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_2$, mientras que su análogo con lantano presenta el otro tipo de puente $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2//(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4$ ⁴⁹.

Compuestos de coordinación de iones lantánidos con policarboxilatos

Para los complejos de lantánidos con policarboxilatos, todo lo referido anteriormente respecto a los modos de coordinación se mantiene, pero se eleva aún más el grado de complejidad, obteniéndose frecuentemente estructuras en 2D y 3D. Este tipo de compuestos muestra en general menor solubilidad que los anteriores, lo que hace más difícil la obtención de monocristales. Esto puede explicar la poca atención que se le ha brindado a este tipo de ligandos en décadas pasadas. Sin embargo, recientemente el estudio de este tipo de complejos ha aumentado debido a las fascinantes estructuras que pueden obtenerse y a sus potenciales aplicaciones.

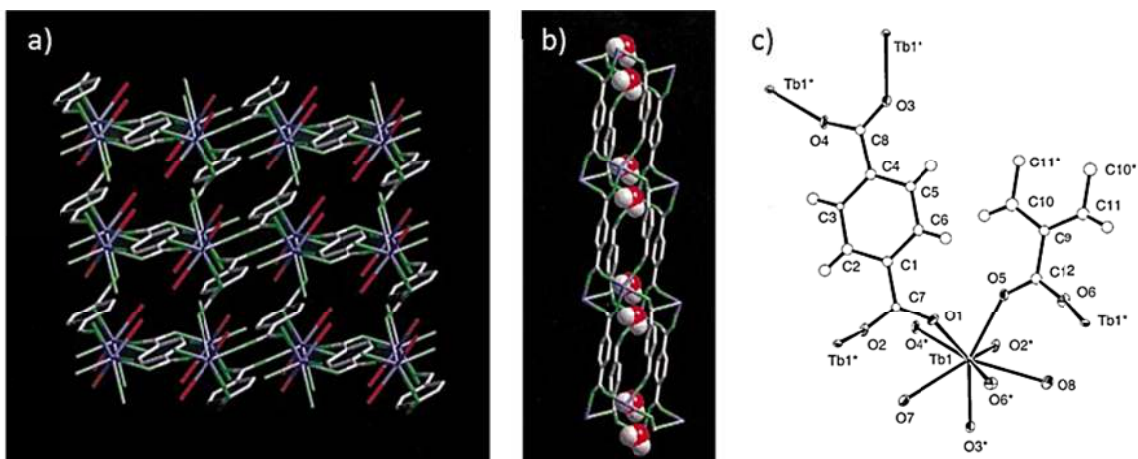


Figura 1.13. Compuesto $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ($\text{H}_2\text{bdc} = 1,4\text{-benzodicarboxilato}$), a) estructura extendida en 3D sin moléculas de agua desde aproximadamente el eje cristalográfico b , b) estructura de poros conteniendo aguas desde eje cristalográfico a , (Tb: azul, C: gris, O carboxilatos: verde, O aguas: rojo), c) unidad asimétrica.⁵⁰

Los grupos carboxilato en estos ligandos pueden presentar cualquiera de los modos de coordinación que aparecen en la figura 1.6, siendo los más frecuentes el puente quelato $(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)$, quelato (η^2), puente ZZ-binuclear $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1 \text{ ZZ})$ y puente ZE-binuclear $(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1 \text{ ZE})$. Generalmente, los centros metálicos adyacentes están conectados entre sí por cuatro o más grupos carboxilato pertenecientes a distintos ligandos, formando una cadena de poliedros con átomos de oxígeno en los vértices y Ln^{3+} en el centro, LnO_m ($m = 7\text{-}10$). El resto de los grupos carboxilato conecta las distintas cadenas. Cuando todos los ligandos se extienden en el mismo plano, las cadenas se extienden también en el mismo plano y la estructura final es 2D. De la misma manera, cuando las cadenas se extienden en más de un plano, la estructura es 3D. Por

ello los complejos Ln-policarboxilato pueden ser considerados como estructuras poliédricas LnO_m ($m = 7-10$) separadas por cadenas carbonadas.²¹

El compuesto $[\text{Tb}_2(\text{bdc})_3(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ ($\text{H}_2\text{bdc} =$ ácido 1,4-bencenodicarboxílico)⁵⁰ fue la primera estructura del tipo MOF reportada para un ion lantánido. Se prepara por síntesis hidrotérmica, a partir de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ácido 1,4-benzodicarboxílico y trietilamina. En la estructura, cada ion $\text{Tb}(\text{III})$ está coordinado a seis átomos de oxígeno en forma monodentada, cuatro provenientes de los ligandos bdc y dos pertenecientes a moléculas de agua, formando un paralelepípedo con ocho aristas ($\text{IC} = 8$) centrado en cada Tb (ver figura 1.13c). De las cuatro caras (los planos cristalográficos ab y bc son simétricamente equivalentes) sale un ligando bdc que extiende la estructura en 3D formando en la dirección cristalográfica b un canal de $5,1 \times 6,1 \text{ \AA}^2$, conteniendo moléculas de agua (figura 1.13a y b). El estudio térmico muestra que las aguas pueden ser retiradas de la estructura a los $115 \text{ }^\circ\text{C}$ haciendo que la estructura colapse parcialmente y al rehidratar al compuesto éste recupera su estructura porosa. El sólido poroso deshidratado, presenta posiciones de coordinación libres de los lantánidos de forma que puede ser utilizado para el reconocimiento molecular en aplicaciones como sensores fluorescentes o catalizadores.

Se reportaron posteriormente otras estructuras abiertas de Tb con ligandos policarboxílicos. Una de ellas es el MOF-76 (figura 1.14), de fórmula $\{[\text{Tb}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$ ($\text{H}_3\text{btc} =$ ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico), del cual también hay una estructura análoga de Ho .⁵¹ Este compuesto se obtiene por síntesis solvotérmica en una mezcla de DMF, etanol y agua a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada ion $\text{Tb}(\text{III})$ está unido a otros dos adyacentes por medio de tres grupos carboxilato puente en modo $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1 \text{ ZZ}$, formando una cadena de poliedros infinita TbO_7 . Estas cadenas pueden ser vistas como barras que construyen la estructura extendida. Cada barra está unida a sus cuatro barras vecinas por medio de grupos carboxilato en los distintos lados del anillo aromático. Como resultado se obtienen canales de sección cuadrada a lo largo del eje c con $6,7 \times 6,7 \text{ \AA}^2$.

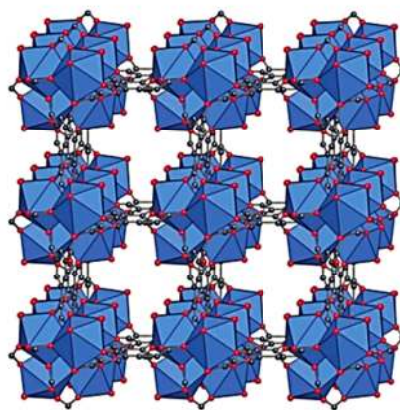


Figura 1.14. Estructura en 3D del compuesto $\{[\text{Tb}(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{DMF}\}_n$ ($\text{H}_3\text{btc} =$ ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico); Tb : poliedros azules, O : rojo, C : gris.⁵¹

Otra serie de compuestos con estructura porosa conteniendo el ligando btc es $[\text{Ln}(\text{btc})(\text{DMF})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ e Yb)⁴³ (figura 1.15). En estos complejos cada $\text{Ln}(\text{III})$ está coordinado por seis átomos de oxígeno, cuatro de grupos carboxilato de cuatro ligandos diferentes y dos DMF, con un índice de coordinación 8. Cada uno de los cuatro

ligandos luego se conecta con otros cuatro lantánidos y forman una compleja estructura 3D. Los canales que se forman tienen una sección de $7,6 \times 13,5 \text{ \AA}^2$ y contienen moléculas de disolvente.

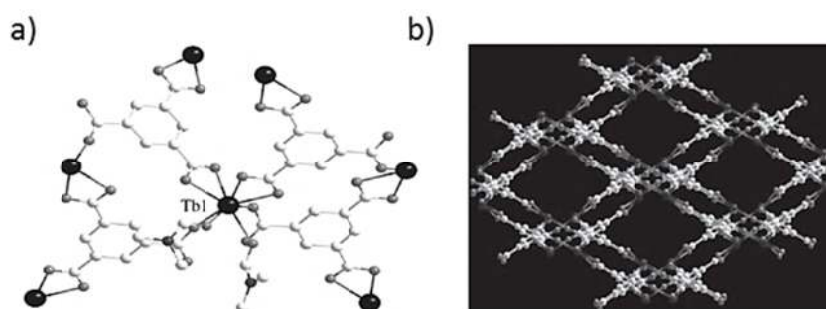


Figura 1.15. Estructura del compuesto $[\text{Tb}(\text{btc})(\text{DMF})_2]_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ (H_3btc = ácido 1,3,5- bencenotricarboxílico), a) entorno de coordinación del Tb, b) estructura en 3D; Tb: negro, O: gris; C: blanco.²¹

Los compuestos $[\text{Ln}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 0,5n\text{DMF}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}$ y Er ; H_2bpdc = ácido 4,4'-bifenildicarboxílico)⁵², (figura 1.16) fueron sintetizados por difusión de trietilamina en una mezcla de $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y H_2bpdc disueltos en una mezcla de DMF y etanol a $4 \text{ }^\circ\text{C}$ y luego llevados a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Los Ln(III) coordinan a seis átomos de oxígeno pertenecientes a distintos ligandos y a un átomo de oxígeno de una molécula de agua, con un índice de coordinación 7. Los centros metálicos están unidos mediante puentes bpdc con modo alternado de doble puente binuclear y cuádruple puente binuclear $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2 / ((\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_4)$, para formar una cadena infinita de poliedros LnO_7 en la dirección $[001]$. Cada cadena está unida a otras dos mediante puentes binucleares formando un MOF en 3D con grandes canales rómbicos de sección $25,2 \times 17,1 \text{ \AA}^2$.

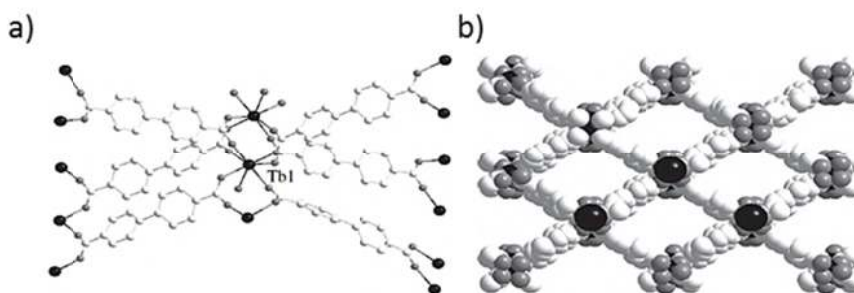


Figura 1.16. Estructura del $[\text{Tb}(\text{bpdc})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})]_n \cdot 0,5n\text{DMF}$ (H_2bpdc = ácido 4,4'-bifenildicarboxílico). a) bloque de construcción. b) estructura 3D mostrando los canales rómbicos, Tb: negro; O: gris; C: blanco.²¹

1.8. Compuestos de coordinación de iones lantánidos con ligandos con grupos carboxilato y otros átomos donores

Con el fin de preparar nuevos compuestos de iones lantánidos con ligandos carboxílicos, en muchos casos se utilizan ligandos con otros grupos donores además del carboxilato. Distintos tipos de grupos han sido utilizados para estos complejos, siendo dos los que han mostrado ser más interesantes por las propiedades físicas y químicas de los complejos resultantes. Estos son los ligandos que incluyen grupos α - o β - hidroxilo o nitrógeno. Estos grupos coordinantes adicionales forman, en conjunto con los grupos carboxilato, anillos quelato muy estables de 5

o 6 miembros. La presencia de estos grupos puede ser muy interesante para generar distintas arquitecturas o modificar las propiedades de los complejos de iones lantánidos con ligandos carboxilato.

Un ejemplo de ligando con un grupo hidroxietilo es el ácido láctico, el cual tan sólo difiere en el grupo OH en el carbono 2 respecto al ligando carboxílico sin el hidroxietilo (ácido propiónico). La utilización de este ligando hidroxilado produce un compuesto con Tb(III) con una estructura del tipo MOF, además de tener propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas. El compuesto de fórmula $[TbL_2(H_2O)_2]_n \cdot nClO_4$ (HL = ácido L-láctico)⁵³ se obtiene por síntesis hidrotérmica. Cada Tb está coordinado por seis átomos de oxígeno de cuatro lactatos diferentes y dos moléculas de agua, dando un índice de coordinación 8. Dos de esos ligandos lactato coordinan por medio del grupo carboxilato y del grupo hidroxietilo al mismo Tb. Cada lactato forma un quelato con un átomo de oxígeno del grupo carboxilato y el del grupo hidroxilo mientras que el otro átomo de oxígeno del grupo carboxilato se coordina a otro Tb formando un puente, extendiendo la estructura en láminas de 2D catiónicas, con contraiones perclorato entre ellas.²¹

Otro ligando con el cual se obtienen compuestos de interés, en este caso conteniendo N en su estructura, es el ácido 2,6-piridindicarboxílico. Este ligando cromóforo es un excelente sensibilizador de los iones Eu(III) y Tb(III). En el complejo $Cs_3[Ln(pdc)_3]$ (Ln = Eu, Tb; H_2pdc = ácido 2,6-piridindicarboxílico) el centro metálico está coordinado por tres ligandos pdc, los cuales lo coordinan a través de sus dos grupos carboxilato y el N, formando anillos quelato muy estables de 5 miembros.⁵⁴

1.9. Compuestos de coordinación de iones lantánidos con oda

Los ligandos policarboxílicos de cadena alifática, como el pdc, bpdc, btc y bdc antes mencionados forman compuestos interesantes, pero las arquitecturas que estos pueden llegar a formar son limitadas. Esta limitación radica en que este tipo de ligandos son bastante rígidos y sus modos de coordinación menos versátiles. Otro tipo de ligandos más flexibles, que pueden otorgar mayor diversidad estructural y por esta razón arquitecturas más versátiles (por ejemplo nuevos materiales porosos) son los compuestos eterpolicarboxílicos y aminopolicarboxílicos.

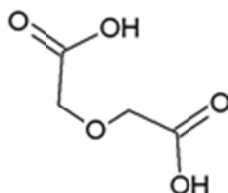


Figura 1.17. Ligando ácido 2,2'-oxidiacético (H_2oda).

Un ligando de gran importancia, con el cual se han reportado una gran cantidad de estructuras con iones lantánidos, es el ácido 2,2'-oxidiacético (H_2oda), el cual se puede observar en la figura 1.17. Este ligando ha sido empleado por su gran flexibilidad y la posibilidad de generar diversas estructuras basadas en los puentes que aportan sus dos grupos carboxilato.¹⁸

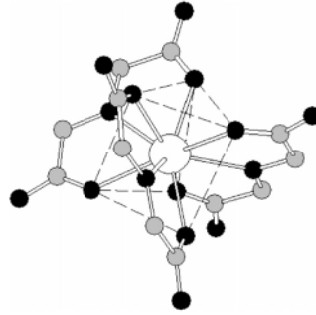


Figura 1.18. Esfera de coordinación del complejo $\text{Na}_3[\text{Nd}(\text{oda})_3]$ (oda^{2-} = oxidiacetato), se omiten los átomos de H y contraiones para clarificar. Nd: blanco; O: negro; C: gris.¹⁸

La serie de complejos $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{oda})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) se obtiene por reacción directa al mezclar el H_2oda y una sal de $\text{Ln}(\text{III})$ con una relación molar ligando: $\text{Ln}(\text{III})$ 3:1 en agua y ajustando el pH a un valor entre 5 a 7 (ver figura 1.18). La estructura en este caso es monomérica, donde tres ligandos oda totalmente desprotonados están coordinando al centro metálico por medio de un enlace η^1 de cada uno de sus carboxilatos y además mediante el átomo de oxígeno del grupo éter. Cada ligando actúa como tridentado formando un complejo con número de coordinación 9 y geometría de prisma trigonal triapicado distorsionada. Las dos caras triangulares del prisma trigonal están formadas por los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, mientras que los ápices están ocupados por los átomos de oxígeno del éter. En esta estructura mononuclear cada grupo carboxilato presenta un átomo de oxígeno no coordinado, el cual se dirige hacia afuera del complejo. Quedan entonces 6 átomos de oxígeno libres capaces de coordinar con otros metales. La distancia promedio $\text{Ln}-\text{O}(\text{carboxilato})$ es menor que la $\text{Ln}-\text{O}(\text{éter})$, probablemente debido a la carga negativa del grupo carboxilato. El carácter electrostático del enlace $\text{Ln}-\text{O}(\text{carboxilato})$ provoca que al disminuir el radio del centro metálico disminuya también la distancia de enlace.¹⁸

Otra serie de complejos neutros con iones lantánidos y oda se obtiene a pH más ácido, entre 2 y 3, con fórmula $[\text{Ln}(\text{Hoda})_3] \cdot \text{H}_2\text{oda} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Estos también son monoméricos y contienen al ligando parcialmente protonado. El protón no modifica prácticamente la forma de coordinación en el complejo comparada con la estructura desprotonada. Cada ligando también actúa como tridentado, coordinando mediante un átomo de oxígeno de cada carboxilato y el oxígeno del éter, formando un complejo con geometría prismática trigonal triapicada con índice de coordinación 9. Solamente hay una leve diferencia en las distancias de enlace promedio $\text{Ln}-\text{O}$, siendo para el complejo $[\text{Gd}(\text{oda})_3]^{3-}$ 2.389 y 2.490 Å, mientras que para el $[\text{Gd}(\text{Hoda})_3]$ está entre 2.490 y 2.510 Å.¹⁸

También a bajos valores de pH se reportó una estructura de fórmula $[\text{Eu}(\text{oda})(\text{Hoda})(\text{H}_2\text{O})]$, en la cual se encuentra una relación 2:1 oda:Eu, con uno de los ligandos monoprotonado y el otro totalmente desprotonado. La geometría es nuevamente de prisma trigonal triapicada con índice de coordinación 9. Tres átomos de oxígeno del ligando desprotonado, tres átomos de oxígeno del ligando protonado, un átomo de oxígeno de una molécula de agua y dos átomos de oxígeno de otros dos carboxilatos puente pertenecientes a dos ligandos distintos completan la esfera de coordinación. Los grupos carboxilato puente presentan el modo $\mu_2-\eta^1\eta^1$ EE, extendiendo la estructura en 2D.¹⁸

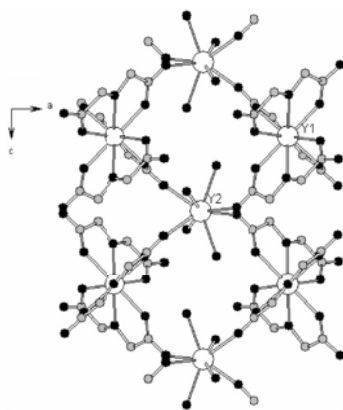


Figura 1.19. Estructura del $[Y_2(oda)_3(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ (oda^{2-} = oxidiacetato) a lo largo del eje cristalográfico b , se omiten las moléculas de cristalización y átomos de H.¹⁸

Otro grupo de complejos Ln(III) con oda es el de fórmula $[Ln_2(oda)_3(H_2O)_n] \cdot xH_2O$ ¹⁸ (Ln = Y, La, Eu, Gd, Er; $n = 2-4$; $x = 2-5$). Estos compuestos se obtienen en condiciones de reflujo al mezclar el óxido del lantánido y el H_2oda en relación estequiométrica. Presentan dos Ln cristalográficamente diferentes, el Ln1 está nonacoordinado por tres ligandos oda tridentados, conformando una geometría de prisma trigonal triapicada, en un monómero $[Ln(oda)_3]^{3-}$. La geometría del Ln2 es algo diferente para los lantánidos La, Eu y Gd respecto a la obtenida con Y y Er. En el caso de los complejos con Er o Y de fórmula $[Ln_2(oda)_3(H_2O)_4]$ ⁵⁵ el Ln2 adopta una coordinación del tipo antiprisma cuadrada, con un índice de coordinación 8, rodeado por cuatro unidades $[Ln(oda)_3]^{3-}$ y cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua. Los puentes carboxilato del ligando oda en este caso son del modo $\mu_2-\eta^1\eta^1$ ZE, conectando a ambos Ln y extendiendo la estructura en un plano (en la figura 1.19 aparece la estructura del compuesto con Y isoestructural a la del Er). Para el caso de los compuestos con La, Eu y Gd, el Ln2 está coordinado por seis monómeros $[Ln(oda)_3]^{3-}$, conectando los Ln por puentes carboxilato del modo $\mu_2-\eta^1\eta^1$ EE y formando una estructura infinita en 3D. La esfera de coordinación del Ln2 se completa mediante dos moléculas de agua en el caso del Gd y mediante tres para La o Eu (figura 1.20).

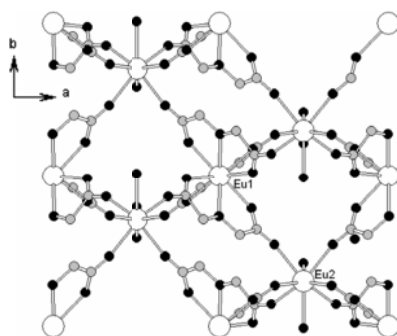


Figura 1.20. Estructura del $[Eu_2(oda)_3(H_2O)_3]$ (oda^{2-} = oxidiacetato) a lo largo del eje c . Se omiten las moléculas de agua de cristalización y los átomos de H para clarificar. Eu: blanco; O: negro; C: gris.¹⁸

Una estructura similar a la de $[La_2(oda)_3(H_2O)_3]$ se observa para los compuestos con mezclas de lantánidos y oda: $[LaEu(oda)_3(H_2O)_3] \cdot 5H_2O$, $[LaGd(oda)_3(H_2O)_3] \cdot 6H_2O$ y $[LaY(oda)_3(H_2O)_3] \cdot 6H_2O$. Estos compuestos exhiben también estructuras 3D, donde los dos centros metálicos presentan una geometría de prisma trigonal triapicada, con índices de coordinación 9. Los lantánidos más

pequeños (Eu, Gd, Y) están coordinados por tres ligandos oda tridentados, mientras que el La está rodeado por seis átomos de oxígeno de distintos carboxilatos pertenecientes cada uno a un monómero $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$ y por tres átomos de oxígeno de tres moléculas de agua.¹⁸

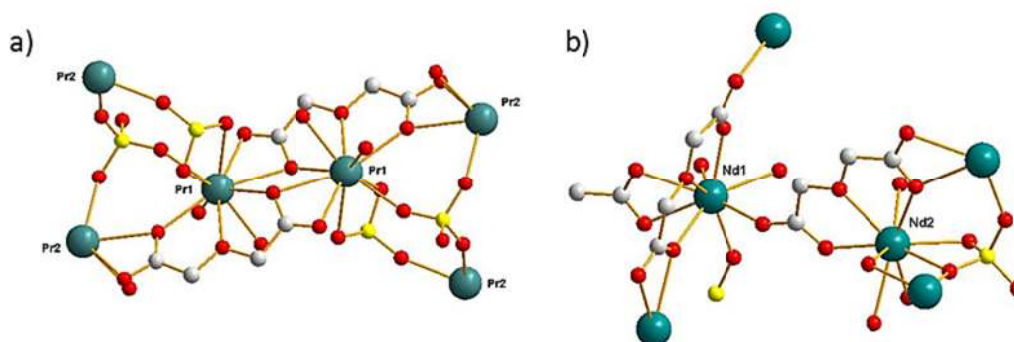


Figura 1.21.a) Imagen parcial el complejo $[\text{Pr}_2(\text{oda})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (oda^{2-} = oxidiacetato), Pr: azul; O, rojo; S: amarillo; C: blanco. b) Imagen parcial el complejo $[\text{Nd}_2(\text{oda})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$, Nd: azul; O, rojo; S: amarillo; C: blanco.⁵⁶

Más recientemente se han sintetizado tres estructuras tridimensionales, mediante síntesis hidrotérmica a partir de los óxidos de los lantánidos, H_2oda y ZnSO_4 , en las cuales los aniones sulfato aparecen coordinando a los centros metálicos. El compuesto $[\text{Pr}_2(\text{oda})(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁶ (figura 1.21) presenta dos Pr cristalográficamente diferentes. El Pr1 es un poliedro del tipo PrO_{10} , con cinco átomos de oxígeno pertenecientes a dos ligandos oda, cuatro átomos de oxígeno de tres sulfatos y uno de una molécula de agua, para dar una geometría de antiprisma cuadrada biapicada. El Pr2 presenta un índice de coordinación 9, formando un poliedro PrO_9 integrado por tres átomos de oxígeno de dos ligandos oda, cinco átomos de oxígeno de cuatro ligandos sulfato y uno de una molécula de agua, dando una geometría de prisma trigonal triapicada. En este caso cada oda coordina a cuatro Pr diferentes utilizando todos sus átomos de oxígeno y formando varios puentes carboxilato, todos ellos del modo doble puente quelato $(\mu^2-\eta^2\eta^1)_2$.

El otro tipo de estructura conteniendo oda y sulfato es $[\text{Ln}_2(\text{oda})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1,32\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Nd}$)⁵⁶ (figura 1.21b), en la que nuevamente hay dos centros metálicos cristalográficamente distintos. Ambos están nonacordinados, formando poliedros LnO_9 con geometría de prisma trigonal triapicada. Los ligandos oda forman anillos *tris*-quelato con los centros metálicos y con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato restantes forman puentes con otros Ln(III). El Ln1 está coordinado por átomos de oxígeno de oda y de sulfato, mientras que el Ln2 también es coordinado por átomos de oxígeno de dos moléculas de agua.

También utilizando más de un ligando se ha obtenido otra serie de complejos de iones Ln(III) con oda y en este caso phen (figura 1.22). Los compuestos $[\text{Ln}(\text{oda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ y Dy)⁵⁷ se obtienen por síntesis directa en agua a partir del cloruro de lantánido, 1,10-fenantrolina y H_2oda , en relación molar 1:1:2. Se trata de monómeros en los cuales el lantánido está nonacoordinado por un ligando oda tridentado, un ligando phen bidentado y cuatro moléculas de agua. Aunque la geometría más común para estos sistemas es la de prisma trigonal triapicada, en este caso se da una geometría antiprisma cuadrada monoapicada.

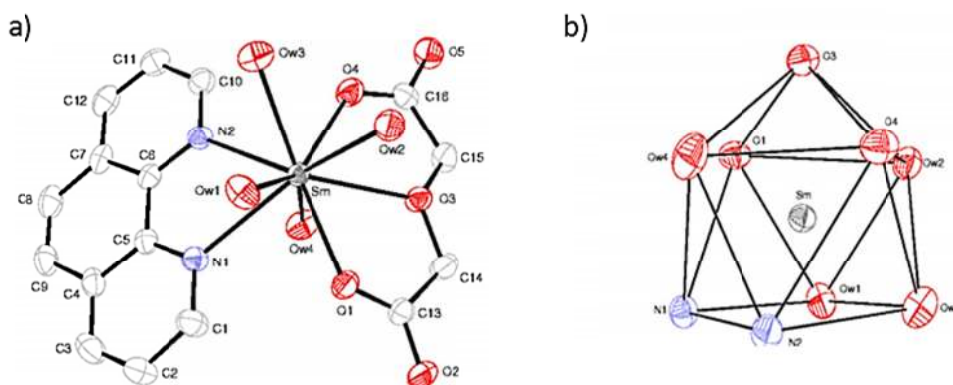


Figura 1.22. Complejo $[\text{Sm}(\text{oda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (oda^{2-} = oxidiacetato; phen = 1,10-fenantrolina). a) esfera de coordinación del ion $\text{Sm}(\text{III})$, contraiones y átomos de H han sido omitidos para clarificar. b) geometría de coordinación del $\text{Sm}(\text{III})$.⁵⁷

1.10. Compuestos de coordinación de iones lantánidos con ida

Otro tipo de ligando dicarboxílico flexible es el ácido iminodiacético (H_2ida), el cual difiere del oda en la sustitución del grupo éter por un grupo amino (ver figura 1.23). Este ligando ha sido menos estudiado que el oda, pero se han reportado estructuras muy interesantes con iones lantánidos.

Los primeros reportes para estas estructuras solamente incluían la composición de los sólidos $[\text{Ln}(\text{ida})\text{Cl}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Lu}$; $n = 2, 3$)⁵⁸. Estudios preliminares de difracción de rayos x de polvo (PDRX), sugirieron que estos complejos eran isoestructurales⁵⁹. Sin embargo, estos compuestos presentaron posteriormente diferencias estructurales. En los compuestos obtenidos por síntesis directa en solución acuosa a pH entre 2-3, el ligando se encuentra protonado (Hida), mientras que para los obtenidos a un pH de síntesis de 5 aproximadamente, el ligando está totalmente desprotonado.¹⁸

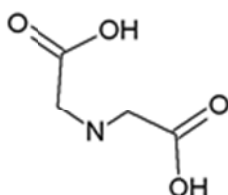


Figura 1.23. Ligando ácido iminodiacético (H_2ida).

La estructura del $[\text{Nd}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}^{60}$ presenta un índice de coordinación 9 (figura 1.24). El Nd está coordinado por un ligando ida a través de dos átomos de oxígeno de cada uno de sus grupos carboxilato y por el átomo de nitrógeno. Las otras posiciones de coordinación son dos átomos de oxígeno pertenecientes a tres moléculas de agua y otros dos átomos de oxígeno de dos ligandos ida distintos, que extienden la estructura en 2D. De esta forma se observa un poliedro NdNO_8 , en el cual la distancia Nd-N es de 2,67(2) Å y la Nd-O varía entre 2,39 y 2,78 Å. Cada ligando conecta a tres iones Nd, un grupo carboxilato une a dos de ellos por medio de un puente binuclear $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (*syn-anti*) y el otro grupo carboxilato conecta a uno de los Nd anteriores con otro a través de un puente $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$.

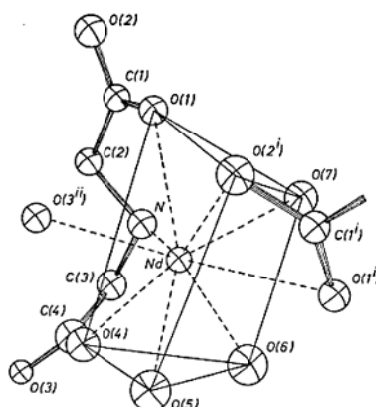


Figura 1.24. Esfera de coordinación del Nd en la estructura $[\text{Nd}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$ (ida^{2-} = iminodiacetato).⁶⁰

La estructura del $[\text{Pr}(\text{Hida})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁶¹ se muestra en la figura 1.25. Es también una estructura 2D, pero diferente a la encontrada en $[\text{Nd}(\text{ida})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$. Cada ion $\text{Pr}(\text{III})$ está coordinado por cuatro grupos carboxilato de cuatro ligandos ida diferentes y cuatro moléculas de agua. La distancia $\text{Pr}-\text{N}$ es de 5.110(2) Å, mucho más larga que la $\text{Nd}-\text{N}$, pudiéndose afirmar que no hay enlace entre ambos. Cada Pr presenta un índice de coordinación 10, en una geometría de antiprisma cuadrada biapicada. El ligando ida por medio de cada grupo carboxilato coordina a dos Pr , a través de puentes $\mu_2-\eta^2\eta^1$.

El compuesto $[\text{Pr}_2(\text{ida})(\text{Hida})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ⁶², presenta una estructura 3D, en la cual cada $\text{Ln}(\text{III})$ está coordinado por nueve átomos de oxígeno en una geometría de antiprisma cuadrada monoapicada, con distancias $\text{Pr}-\text{O}$ entre 2,3-2,6 Å. En la estructura hay dos ligandos no equivalentes, uno protonado sobre el átomo de N y el otro totalmente desprotonado. Ambos ligandos coordinan a cuatro $\text{Pr}(\text{III})$ diferentes, el ligando protonado los une en el plano ac formando una estructura en 2D, que se extiende en la dirección b por medio del ligando desprotonado. El compuesto $[\text{Nd}_2(\text{ida})(\text{Hida})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ es similar,⁶³ con una leve diferencia en la geometría de coordinación del Nd , que en este caso es mejor descrita como prisma trigonal triapicada.

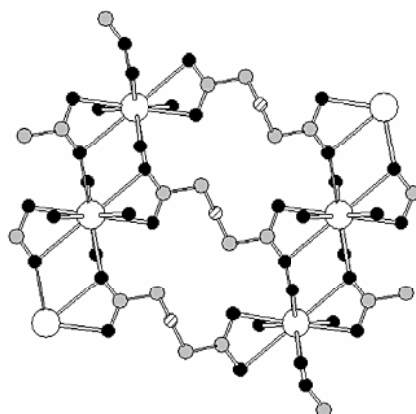


Figura 1.25. Estructura en 2D del $[\text{Pr}(\text{Hida})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_2ida = ácido iminodiacético) vista desde el eje cristalográfico b . Se omiten las moléculas de agua de cristalización, los átomos de H y los contraiones para clarificar. Pr : blanco; O : negro; N : rayado; C : gris.¹⁸

También se han reportado estructuras utilizando ligandos auxiliares, como es el caso del compuesto $[\text{Ce}_2(\text{ida})_2(\text{ox})(\text{phen})_2]^{64}$ (figura 1.26). Este se obtiene por síntesis hidrotérmica a partir de $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2ida , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y phen. Cada Ce(III) está nonacoordinado completando la esfera de coordinación mediante tres diferentes ligandos: ida, oxalato y phen. La geometría de coordinación que mejor describe al cerio es antiprisma cuadrada monoapicada, conformando el poliedro CeN_3O_6 : tres átomos de nitrógeno, dos pertenecientes a un ligando phen y otro al ligando ida, dos átomos de oxígeno de un oxalato y cuatro átomos de oxígeno de tres ligandos ida diferentes. La distancia de enlace Ce-O está entre 2,440(2)–2,575(2) Å y la Ce-N entre 2,693(2)–2,733(2) Å. El ida juega un papel fundamental en la estructura, coordinando a tres Ce diferentes y formando de esta manera una estructura en 2D. Cada ida une a dos iones Ce(III) a través de un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE (*anti-anti*) por cada uno de sus grupos carboxilato.

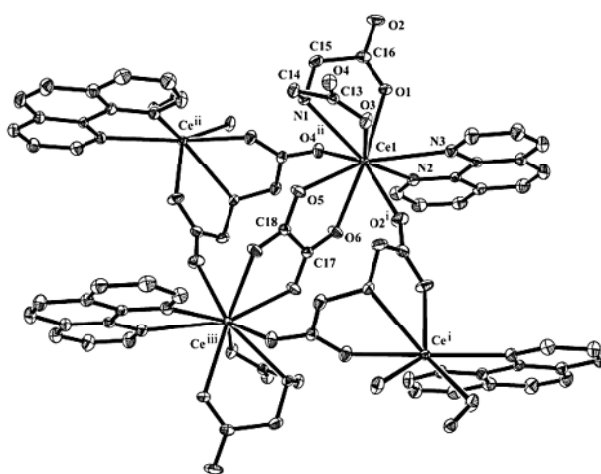


Figura 1.26. Esquema de coordinación del $[\text{Ce}_2(\text{ida})_2(\text{ox})(\text{phen})_2]$ (ida^{2-} = iminodiacetato; ox = oxalato; phen = 1,10 fenantrolina), los átomos de H fueron omitidos para clarificar.⁶⁴

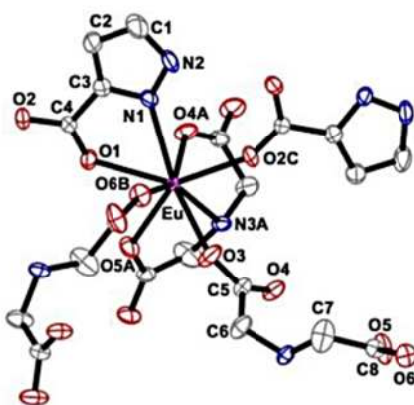


Figura 1.27. Esquema de coordinación del $[\text{Eu}(\text{Hpzc})(\text{ida})]$ (ida^{2-} = iminodiacetato; H_2pzc = ácido pirazol-3-carboxílico), los átomos de H fueron omitidos para clarificar.⁶⁵

Más recientemente, se ha reportado otra serie de compuestos con ligandos auxiliares: $[\text{Ln}(\text{Hpzc})(\text{ida})]$ (H_2pzc = ácido pirazol-3-carboxílico; Ln = Eu y Sm)⁶⁵. En estos complejos el ion lantánido está octacoordinado, seis átomos de oxígeno de dos Hpzc y tres ligandos ida y dos átomos de nitrógeno de un Hpzc y un ida constituyen la primera esfera de coordinación, como

se puede observar en la figura 1.27. Cada ligando ida coordina como tridentado, mientras que Hpzc actúa como ligando bidentado, coordinando por medio de su N y su grupo carboxilato. Cada grupo carboxilato del ida coordina a dos Ln(III), por medio de dos puentes μ_2 *anti-anti*, mientras que en el caso del Hpzc, el grupo carboxilato también coordina a dos Ln(III), pero en este caso adoptando una configuración *syn-anti*. La estructura se extiende como una cadena helicoidal a lo largo del eje cristalográfico *c*.

La serie de compuestos $[\text{Ln}_2(\text{ida})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$)⁶⁶ se obtuvo por síntesis hidrotérmica a 170°C, a partir de $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3$ y H_2ida , ajustando el pH a 5. En este caso, al ajustarse el pH a un valor de 5, el ligando se desprotona totalmente.

En la estructura se encuentran dos iones Ln(III) cristalográficamente distintos, ambos nonacoordinados en una geometría de antiprisma trigonal triapicada (ver figura 1.28a). El Ln1 está coordinado por ocho átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno de seis ligandos ida, formando un poliedro LnNO_8 . El Ln2 está coordinado por siete átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno de cinco ligandos ida diferentes, obteniéndose un poliedro LnN_2O_7 . En el caso del complejo con Tb las distancias Tb-O varían entre 2,324(4)-2,597(4) Å y las Tb-N entre 2,543(5)-2,587(5) Å.

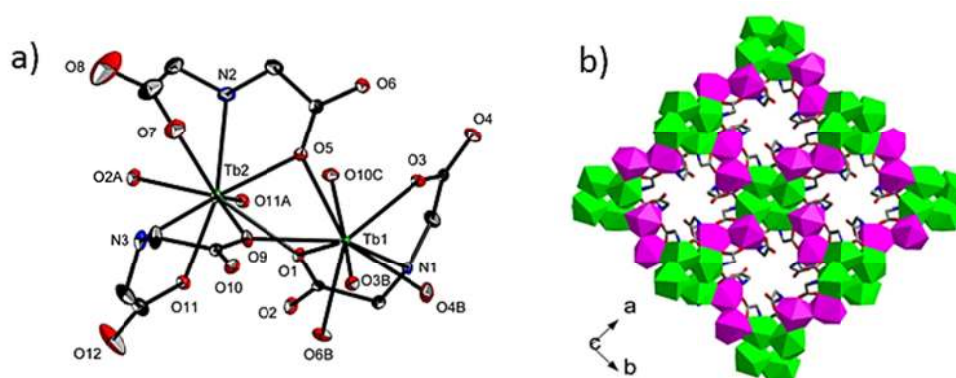


Figura 1.28. a) esfera de coordinación del ion Tb(III) en $[\text{Tb}_2(\text{ida})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{ida} = \text{ácido iminodiacético}$), los átomos de H fueron omitidos para clarificar. b) estructura 3D del complejo $[\text{Tb}_2(\text{Hida})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ representada por poliedros, las aguas de cristalización fueron omitidas para clarificar, Tb1: verde; Tb2: rosado.⁶⁶

Respecto al ligando, hay tres ligandos ida no equivalentes que coordinan en varios modos distintos, de una manera compleja, conectando varios centros metálicos entre sí. El ida1 une a cuatro centros metálicos, coordinando por uno de sus grupos carboxilato a dos Ln distintos, en modo $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$, mientras que con el otro grupo carboxilato coordina a uno de los Ln anteriores y a otros dos conectándolos por medio de un puente $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$. El ida2 coordina a tres centros metálicos, uniendo con uno de sus grupos carboxilato tres iones Ln(III), también por un puente $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$, mientras que el otro grupo carboxilato coordina en modo monodentado (η^1) a uno de los tres lantánidos anteriores. El ligando ida3 también conecta tres centros metálicos y al igual que ida1 e ida2 coordina a tres lantánidos diferentes, con uno de sus grupos carboxilato, por medio de un puente $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$; el otro grupo carboxilato, en este caso forma un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O) que une a dos Ln(III). Además de coordinar mediante los grupos carboxilato, los ligandos ida se unen al lantánido por medio del N. Esto sucede por la total desprotonación del ligando, debido al pH relativamente alto de 5.

Estos intrincados puentes forman una compleja red en su estructura cristalina, la cual puede describirse como hélices infinitas en 1D conectadas entre sí por dímeros. La hélice está formada por poliedros LnNO_8 , conectando los centros metálicos Ln1 por medio de ligandos ida1. De esta manera se extiende la estructura en una dimensión a lo largo del eje cristalográfico c . Por su parte, el Ln2 forma dímeros $\text{Ln}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ que están conectados por dos ligandos ida2. Finalmente, cada cadena está interconectada a otras cuatro cadenas a través de los dímeros, por medio de puentes carboxilato de los ligandos ida1, ida2 e ida3. La estructura final se extiende en 3D, formando canales cuadrados que alojan aguas de cristalización (figura 1.28b).

Otra serie de compuestos de coordinación de iones lantánidos con ida que ha sido reportada es $[\text{Ln}(\text{Hida})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁷ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb). Estos compuestos se preparan por síntesis directa, en solución acuosa, a partir del LnCl_3 y el ligando ida en relación molar 1:3 respectivamente y ajustando el pH a 3,3.

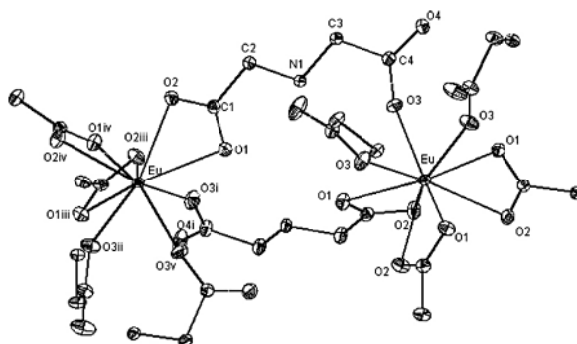


Figura 1.29. Esquema del $[\text{Eu}(\text{Hida})_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ida^{2-} = iminodiacetato), los átomos de H fueron omitidos para clarificar.⁶⁷

En esta estructura cada ion Ln está rodeado por nueve átomos de oxígeno, mientras que no se detecta unión directa de los N. La geometría que mejor describe al poliedro LnO_9 es antiprisma trigonal triapicada. Los nueve átomos de oxígeno provienen de seis ligandos ida monoprotonados, cada uno de los cuales coordina a dos iones Ln(III) distintos por cada uno de sus grupos carboxilato (figura 1.29). Uno de los grupos carboxilato se une al lantánido de forma monodentada (η^1), mientras el otro se une a otro lantánido en modo quelato (η^2). Es importante resaltar que al no coordinar el N, el ligando se convierte en ditópico, conectando a dos centros metálicos que están a gran distancia (en el compuesto con Eu la distancia Eu-Eu es de 7,888(1) Å). Esto se debe a que el ligando está protonado sobre el N, provocando que éste no coordine. Este último factor es crucial para la formación de la estructura y por esta razón el pH de la síntesis juega un papel de gran importancia.

Los iones lantánidos unidos a través de los ligandos ida monoprotonado forman una estructura 2D, con un patrón hexagonal (figura 1.30). Los lantánidos no se acomodan totalmente coplanares al resto de la estructura, por lo cual ésta se puede describir mejor como planos corrugados. La estructura se repite infinitas veces a lo largo del eje c . Los canales tienen un diámetro que varía según el lantánido entre 11,29 a 11,48 Å. Dentro de los poros se alojan aguas de hidratación, que pueden ser removidas fácilmente.

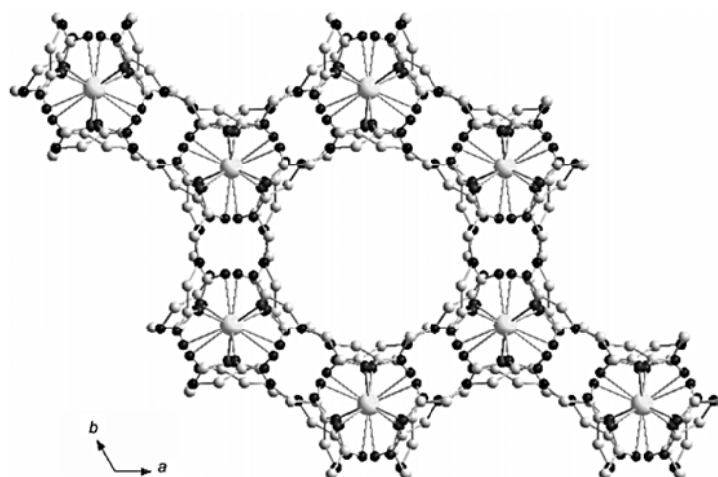


Figura 1.30. Empaquetamiento del complejo $[Ln(Hida)_3] \cdot 7H_2O$ (H_2ida = ácido iminodiacético) visto desde el eje cristalográfico c .⁶⁷

1.11. Compuestos de coordinación de iones lantánidos con ligandos N-derivados de ida

Como se pudo ver anteriormente, los complejos que incluyen a iones lantánidos unidos a través de ligandos ida, presentan en muchos casos estructuras de interés, debido a la versatilidad de este ligando para formar diferentes arquitecturas. Por esta razón, también es de interés estudiar los complejos de iones lantánidos utilizando ligandos relacionados con el ida, en especial los que están N-sustituídos. La funcionalización del grupo amino del ida puede generar estructuras diferentes, con nuevas propiedades. En este caso, el número de estructuras reportadas es aún menor que para el ligando ida.

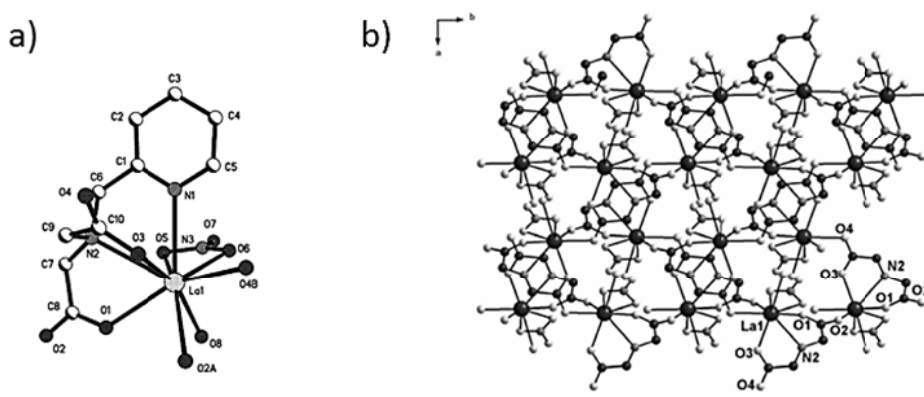


Figura 1.31. a) Entorno de coordinación del ion $La(III)$ en el complejo $[La(pmida)(NO_3)(H_2O)]$ ($pmida^{2-}$ = N-(fosfonometil)iminodiacetato), b) Estructura extendida.⁶⁸

Entre las estructuras reportadas se encuentra $[Ln(pmida)(NO_3)(H_2O)]$ ($Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy$ y Er) donde el ligando pmida es el ácido N-(fosfonometil)iminodiacético (H_2pmida). La vía de síntesis empleada es hidrotérmica. Se mezclan los reactivos en relación molar 1:1, ajustando el pH a 6 y calentando a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas, y luego se enfría lentamente. En este caso el ligando coordina cuatro centros metálicos, por medio de los grupos carboxilato, el N y el fosfonato. Así, se forma un bloque de construcción $[Ln(pmida)]$, al coordinar un ligando pmida al mismo ion $Ln(III)$ como tetradentado y la estructura se extiende por medio de los átomos de

oxígeno libres de los dos grupos carboxilato, que forman un puente entre centros metálicos $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$. De esta manera se obtienen planos 2D (ver figura 1.31).⁶⁸

Dos series de complejos homonucleares de iones lantánidos fueron reportadas para el ligando ácido N-[4-(carboximetoxi)fenil]iminodiacético, H₃cpia. Una de ellas es [Ln(cpia)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O (Ln = Ce, Nd y Sm) y la otra [Ln(cpia)(H₂O)_n] \cdot 2H₂O (Ln = Eu, Gd, Tb, Er y Lu; siendo n = 5 para Eu, Gd, Tb y Er, n = 4 para Lu). La primera serie de complejos es isoestructural y forma una estructura en dos dimensiones de doble capa. Los complejos de la segunda serie también son isoestructurales entre sí, formando en este caso una estructura rectangular de metalomacrociclo.⁶⁹

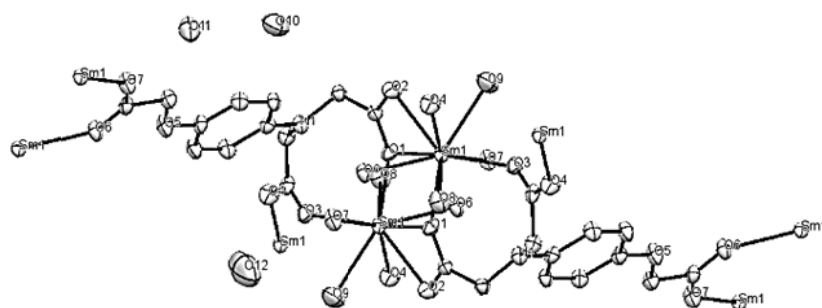


Figura 1.32. Estructura del complejo [Sm(cpia)(H₂O)₂] \cdot 4H₂O (cpia³⁻ = N-[4-(carboximetoxi)fenil]iminodiacetato).⁶⁹

En los complejos de la primera serie (figura 1.32), el ligando coordina por medio de uno de sus grupos carboxilato a dos iones Ln(III), formando un puente $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$. El otro grupo carboxilato coordina a uno de esos dos iones Ln(III) y lo une con otro, por medio de un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE. En este caso el N no participa de la coordinación. Finalmente, el grupo (carboximetoxi)fenil, coordina por medio de su carboxilato con otros dos iones Ln(III).

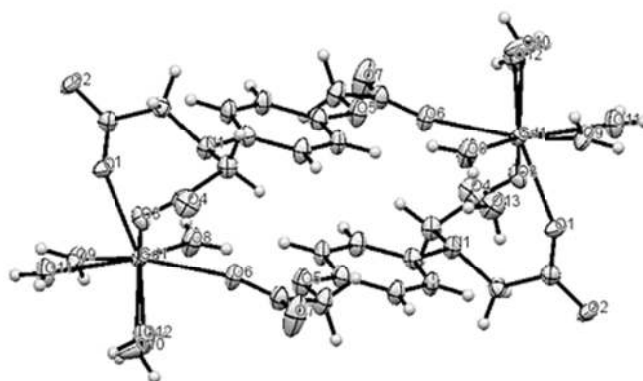


Figura 1.33. Estructura del complejo [Gd(cpia)(H₂O)₅] \cdot 2H₂O (cpia³⁻ = N-[4-(carboximetoxi)fenil]iminodiacetato).⁶⁹

En el caso de la segunda serie, el ligando coordina con ambos grupos acetato al mismo ion lantánido, en modo monodentado (ver figura 1.33). Tampoco participa de la coordinación el N. Finalmente el dímero se une al coordinar al otro ion Ln(III) por medio del grupo carboxilato perteneciente al grupo (carboximetoxi)fenilo.

Otro derivado del ida que se ha empleado en la síntesis de complejos con lantánidos, es el ácido N-(sulfoetil)iminodiacético (H₃sida). Este ligando, igual que en el caso del pmida, tiene

una opción más de coordinación, esta vez, a través del azufre del grupo sulfoetilo. A partir de este ligando se pudieron obtener cuatro complejos distintos, los cuales son $[\text{La}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ y Nd) y $[\text{Gd}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Solo los complejos de Pr y Nd son isoestructurales. Los complejos se preparan de la misma forma, por medio de síntesis hidrotérmica, mezclando en relación 1:1 el Ln y el sida y ajustando el pH entre 4-5. Luego se calienta a 130 °C durante un día y se enfría con una rampa de 5 °C/h, hasta temperatura ambiente.⁷⁰

Para el compuesto $[\text{La}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la estructura obtenida es un plano formado con centros metálicos con índice de coordinación nueve, donde el ligando sida coordina a cuatro iones lantano distintos (ver figura 1.34). Cada ion La(III) está coordinado a un ion sida, formando la unidad $[\text{La}(\text{sida})]$. El bloque se forma a partir del ligando sida que coordina en cuatro posiciones al mismo ion La(III), como tetradentado, por medio de los átomos de oxígeno de los dos grupos carboxilato y los átomos de nitrógeno y oxígeno del grupo sulfoetilo. Además, está unido a dos moléculas de agua y dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos grupos carboxilato de otros dos ligandos sida. El poliedro que se forma en este caso es LnNO_9 , con un índice de coordinación de diez y una geometría de antiprisma cuadrada biapicada. Por su parte, el ligando sida con uno de los grupos carboxilato coordina por un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE, uniendo dos La, mientras que el otro grupo carboxilato une a tres La por un puente $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^2$.

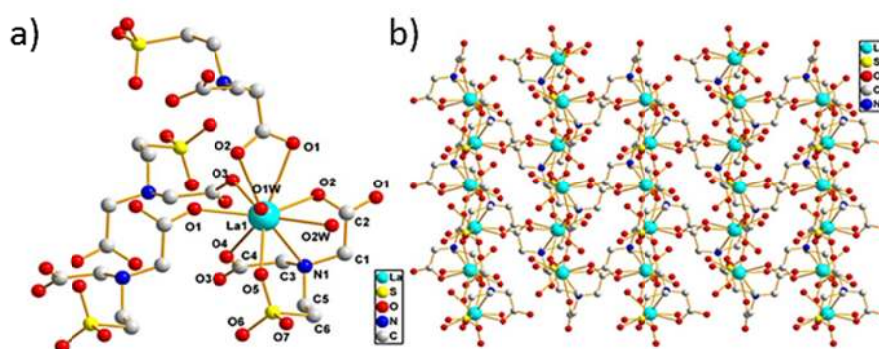


Figura 1.34. a) Entorno de coordinación del complejo $[\text{La}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{sida}^{3-} = \text{N}(\text{-sulfoetil})\text{iminodiacetato}$) b) Estructura extendida.⁷⁰

En el caso de los compuestos $[\text{Ln}(\text{sida})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}$ y Nd), la estructura obtenida es una cadena unidimensional, donde hay dos entornos de coordinación diferentes rodeando a los iones Ln(III) (ver figura 1.35). Uno de los centros metálicos está encapsulado por dos ligandos sida, coordinando cada uno con dos átomos de oxígeno de cada grupo carboxilato, un átomo de nitrógeno del grupo amino, un átomo de oxígeno del grupo sulfóxido y una molécula de agua de coordinación. El poliedro que se forma es LnN_2O_7 , con índice de coordinación nueve. El otro ion Ln(III) está coordinado por dos ligandos distintos a través de uno de los átomos de oxígeno de uno de sus grupos carboxilato y el resto de las posiciones de coordinación ocupadas por moléculas de agua. En este caso el poliedro que se forma es LnO_9 . El ligando sida adopta una configuración distinta al caso anterior, uniendo a los dos centros metálicos con entornos de coordinación distintos por medio de un puente carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE.

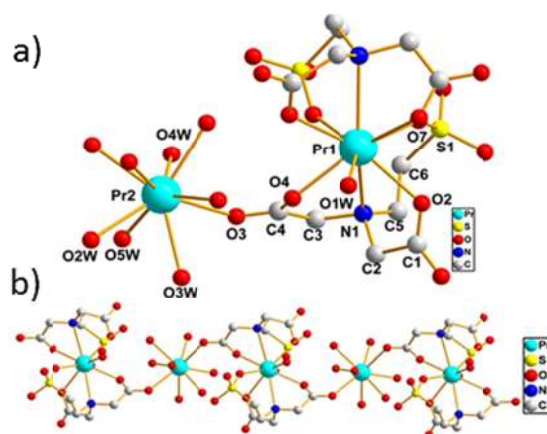


Figura 1.35. a) Entorno de coordinación del complejo $[Ln(sida)(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$ ($Ln = Pr$ y Nd) ($sida^{3-} = N$ - (sulfoetil)iminodiacetato) b) Estructura extendida.⁷⁰

Para el compuesto $[Gd(sida)(H_2O)_2] \cdot H_2O$, la estructura obtenida es también como en el primer caso un plano (ver figura 1.36). El ligando nuevamente está formando un quelato con el Gd(III), al coordinarlo con dos átomos de oxígeno de sus dos grupos carboxilato, el átomo de nitrógeno del grupo amino y un átomo de oxígeno del grupo sulfonato. El resto de las posiciones de coordinación están ocupadas por dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato pertenecientes a dos ligandos distintos y dos aguas de coordinación. El poliedro en este caso es $GdNO_7$, con un índice de coordinación ocho y una geometría antiprisma cuadrada. Cada ligando coordina a tres centros metálicos distintos mediante dos puentes carboxilato que unen cada uno a dos iones Gd(III) por configuraciones $\mu_2-\eta^1\eta^1$ EE y ZE.

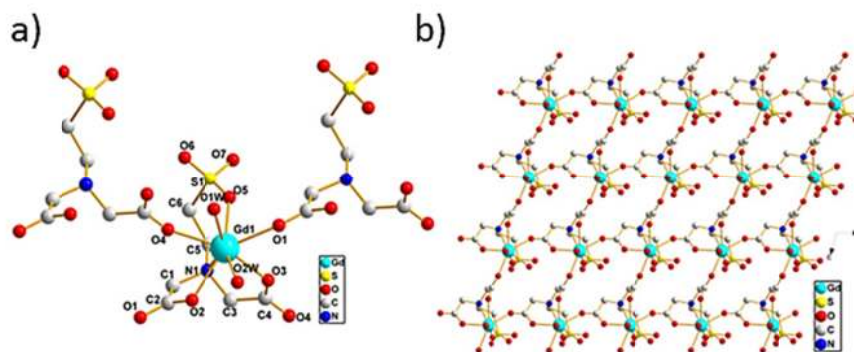


Figura 1.36. a) Entorno de coordinación del complejo $[Gd(sida)(H_2O)_2] \cdot H_2O$ ($sida^{3-} = N$ - (sulfoetil)iminodiacetato) b) Estructura extendida.⁷⁰

El ligando ácido N-2-hidroxietiliminodiacético (H_2hida) es otro ligando flexible, derivado del ida, N-sustituido con un grupo hidroxietilo. Este ligando es utilizado para formar el complejo $Na[Sm(hida)(ox)] \cdot 2H_2O$ ⁷¹, el cual es sintetizado por síntesis hidrotérmica a partir de $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, H_2hida y ácido oxálico (H_2ox), en una relación molar 1:2:2 en presencia de $NiCl_2$. Se mezclan en agua y se ajusta el valor de pH a 5 con una solución de $NaOH$ 1 M. Se agita durante 2 horas y luego se calienta a $180^\circ C$ por 3 días. Después, se enfría con una rampa de $3^\circ C/h$ hasta $100^\circ C$ y se mantiene por 2 días. Finalmente se enfría con la misma rampa hasta temperatura ambiente.

Como en los casos anteriores, este ligando actúa como tetradentado, coordinando con sus grupos carboxilato, el átomo de N y el grupo OH del hidroxietilo. De esta forma coordina a un ion Sm(III), para formar el bloque de construcción [Sm(hida)]. Cada centro metálico está coordinado por cuatro átomos de oxígeno de dos ligandos oxalato, cuatro átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno pertenecientes a dos ligandos hida, formando el poliedro SmNO_8 con índice de coordinación nueve y una geometría descrita como antiprisma cuadrada monoapicada (figura 1.37a). Las distancias de enlace son las típicas de este tipo de complejos siendo 2,395 a 2,516 Å para los enlaces Sm-O y de 2,657 Å para el enlace Sm-N. El ligando hida coordina con uno de sus grupos carboxilato, solamente al ion Sm(III) que está unido por un enlace η^1 , mientras que el otro grupo carboxilato adopta una configuración de puente $\mu_2-\eta^1\eta^1$ ZE o *syn-anti*, uniendo dos centros metálicos. La distancia entre los dos iones Sm(III) unidos por el mismo hida es de 6,259 Å. Los ligandos hida conectan a los iones Sm(III) de esta forma, extendiendo la estructura en 1D, al formar una cadena Sm-O-C-O-Sm a lo largo del eje cristalográfico *c*. Estas cadenas están unidas entre sí por los ligandos oxalato (ox), al conectar a dos centros metálicos de cadenas distintas por medio de dos puentes carboxilato $\mu_2-\eta^1\eta^1$ *anti-anti*. De esta manera se extiende la estructura en un plano de 2D (figura 1.37b).

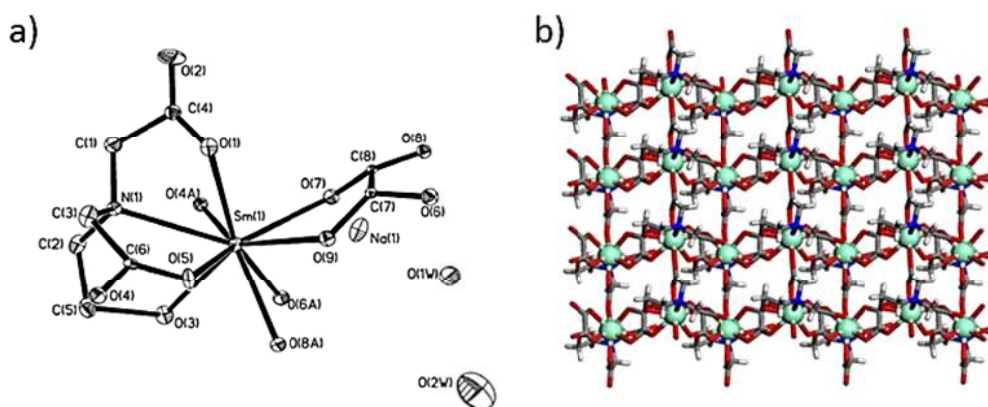


Figura 1.37. a) Entorno de coordinación del complejo $\text{Na}[\text{Sm}(\text{hida})(\text{ox})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hida = N-hidroxietiliminodiacetato; ox = oxalato), b) Estructura extendida.⁷¹

1.12. Compuestos de coordinación heteronucleares de iones lantánidos y metales *d* con carboxilatos

Las estructuras heteronucleares conteniendo iones lantánidos y metales de transición *d* son de gran interés por la posibilidad de combinar las propiedades de los metales *f* con las de los metales *d*, obteniéndose nuevos compuestos con aplicaciones en magnetismo, catálisis y diseño de sensores. Se puede hablar de tres categorías de interacción Ln-M: enlace directo Ln-M; complejos de Ln-M con ligandos puente y complejos Ln-ligando y M-ligando asociados iónicamente. En general, con ligandos carboxilatos se observan interacciones a través de puentes químicos y ocasionalmente la interacción es iónica entre complejos de carga contraria.²¹

Los iones lantánidos son ácidos duros de Lewis y prefieren los ligandos con átomos de oxígeno como donores, mientras que principalmente los iones +2 de metales *d* presentan mayor carácter blando y van a preferir donores como el N y el S. Por esta razón uno de los ligandos más simples que se han empleado para compuestos heteronucleares es el picolinato (pic^-). El

compuesto $[\text{LnCu}_2(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 3n\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ y Sm) es una cadena en zig-zag en la que cada $\text{Cu}(\text{II})$ está coordinado por dos átomos de oxígeno y dos átomos de nitrógeno de dos pic formando $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$. Este “metalo-ligando” presenta dos átomos de oxígeno aun libres. Cada $\text{Ln}(\text{III})$ está coordinado a tres $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$, de los cuales dos coordinan a otro $\text{Ln}(\text{III})$, extendiendo la estructura en una dimensión (figura 1.38). Otra estructura similar, pero en 2D es $[\text{Ln}_2\text{Cu}_5(\text{pic})_{10}(\text{H}_2\text{O})_8]_n \cdot 6n\text{ClO}_4 \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Eu}, \text{Pr}$ e Yb). Aquí, cada $\text{Ln}(\text{III})$ está coordinado por cuatro $[\text{Cu}(\text{pic})_2]$, de los cuales tres conectan con otros $\text{Ln}(\text{III})$.⁷² Estos modos de coordinación se repiten en otros ligandos como en la piridina-2,3-dicarboxilato, piridina-2,4-dicarboxilato y piridina-2,5-dicarboxilato. En muchos casos la posición del Ln y el M están cambiadas, siendo el M coordinado por el “metalo-ligando”, como se encontró en compuestos análogos con $\text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II})$ y $\text{Ag}(\text{I})$.²¹

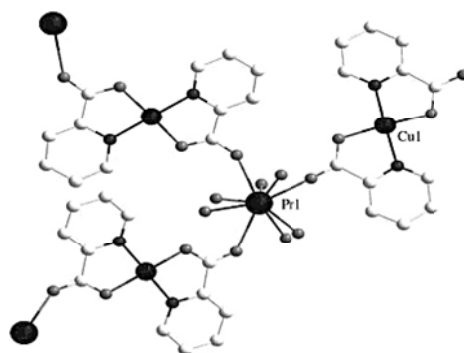


Figura 1.38. Estructura del $[\text{PrCu}_2(\text{pic})_4(\text{H}_2\text{O})_6]_n \cdot 3n\text{ClO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pic}^- = \text{picolinato}$), C: blanco; O: gris claro; N: gris oscuro; centros metálicos: negro.²¹

Aunque los metales de transición d pueden preferir átomos donores como el N, su presencia no es un requerimiento para formar complejos heteronucleares. El complejo pentanuclear $[\text{Cu}_3\text{Ln}_2(\text{ClCH}_2\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$ e Yb)⁷³, posee una estructura lineal donde los iones metálicos distintos toman posiciones alternadas. En la estructura, Cu y Ln están unidos por cuatro puentes carboxilato, formando una unidad dinuclear. Dos unidades dinucleares se unen a un Cu a través de un puente carboxilato binuclear, formando el complejo pentanuclear.

Un ejemplo de complejo iónico, donde el metal $3d$ forma parte del catión y el metal $4f$ es parte del anión, es $[\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\{\text{Gd}_4(\text{ip})_7(\text{H}_2\text{O})_2\}]_n$ ($\text{ip}^- = \text{isofталato}$, $\text{bipy} = 2,2'$ -bipiridina).⁷⁴

1.13. Compuestos de coordinación heteropolinucleares con oda

En el caso de los compuestos heteropolinucleares con grupos carboxilato, un factor de relevancia para su formación es que en los complejos homonucleares queden átomos de oxígeno libres en los grupos carboxilato, los cuales puedan coordinar a otro centro metálico. Para los compuestos con iones $\text{Ln}(\text{III})$ y oda se pueden encontrar estructuras con esta característica. Esto sucede en la serie de complejos $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{oda})_3]$. Por ello se puede decir que el ligando oda puede originar este tipo de estructuras.

Varios compuestos han sido reportados utilizando oda para unir al $\text{Cu}(\text{II})$ con $\text{Ln}(\text{III})$, formando complejos polinucleares. Han sido reportados los compuestos con relación estequiométrica $\text{Ln}:\text{Cu}:\text{oda}$ 2:3:6, $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$), $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$),

$[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Nd, Sm, Gd), $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Y, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er) y $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\mu_2\text{-H}_2\text{O})(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Ce). Para la obtención de estos compuestos hay varias alternativas de síntesis posibles: síntesis directa, mezclando las sales de los iones Ln(III) y Cu(II) con el H_2oda y fijando el pH en 5; por reacción del Cu^{2+} con el complejo preformado $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$; y por síntesis hidrotérmica a partir del Ln_2O_3 , el H_2oda y una sal de Cu^{2+} . En todos los casos los reactivos se colocan en relación estequiométrica Ln:Cu:oda 2:3:6.¹⁸

Todos los complejos $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸ son isoestructurales, más allá de las diferencias en las aguas de cristalización, exceptuando los complejos de La y Ce. En estas estructuras cada ion Ln(III) está nonacoordinado por nueve átomos de oxígeno pertenecientes a tres ligandos oda, formando la misma estructura que en el caso de la estructura monomérica $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{oda})_3]$. Los iones Cu(II) están hexacoordinados, rodeados por seis átomos de oxígeno pertenecientes a cuatro unidades $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$ y por dos moléculas de agua, exhibiendo una geometría octaédrica elongada. Las unidades $[\text{Ln}(\text{oda})_3]^{3-}$ y los Cu(II) están unidos a través de un puente carboxilato de modo $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (ver figura 1.39a). Estos compuestos cristalizan en el sistema cristalino hexagonal, con el grupo espacial P6/mcc.

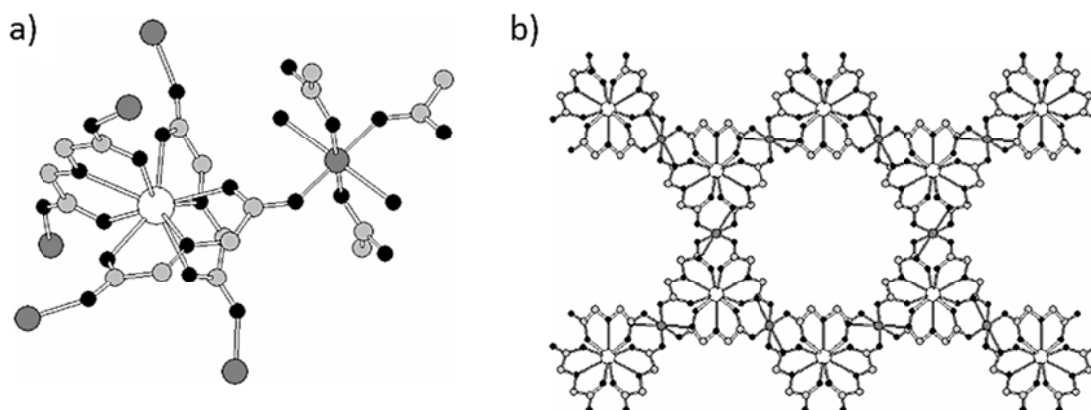


Figura 1.39. Complejo $[\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ (oda^{2-} = oxidiacetato), se omiten las moléculas de agua de cristalización y los átomos de H para clarificar, Sm: blanco; O: negro; C: gris. a) Esfera de coordinación. b) estructura extendida desde el eje cristalográfico c .¹⁸

La formación de los tres puentes μ -carboxilato en tres direcciones distintas provoca que la estructura final sea en 3D. Lo más relevante en esta estructura en tres dimensiones, es la formación de canales hexagonales a lo largo del eje cristalográfico c , conteniendo aguas de cristalización que pueden ser removidas fácilmente. El tamaño de los canales depende del ion lantánido, estando estos en un entorno de los 10 a 11 Å (ver figura 1.39b). El tamaño decrece en la serie de compuestos isoestructurales desde el Pr al Yb, debido a la contracción lantánida.

Se han reportado estructuras similares a estas pero con un metal 3d distinto al Cu, por ejemplo $[\text{La}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Nd}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{La}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ce}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2\text{Zn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ln}_2\text{Cd}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Pr, Dy, Sm, Eu y Dy; $x = 9, 6$ o 3), $[\text{Sm}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2\text{Ni}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}_2\text{Co}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}_2\text{Mn}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}_2\text{Mg}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}_2\text{Cd}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Tb}_2\text{Cd}_3(\text{oda})_6(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^{18,75-80}. Son isoestructurales con los compuestos de Cu, con bloques de construcción $[\text{Ln}(\text{oda})_3]$ unidos

por $[M(H_2O)_2]$. Estos complejos también presentan en su estructura 3D los canales hexagonales.

El compuesto $[Ln_2Cu_3(\mu_2-H_2O)(oda)_6(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$ ($Ln = La, Ce$)⁸¹, presenta una estructura algo diferente a las anteriores descritas de $Ln-Cu-oda$ (ver figura 1.40). En este caso el Cu está coordinado por cinco átomos de oxígeno, siendo sólo uno perteneciente a una molécula de agua. Además, también es particular la formación de un puente μ_2-H_2O , colocándose el oxígeno del agua a distancia de enlace de dos Ln (2,888 Å en el caso del La) y un ángulo Ln-O-Ln de $180,0^\circ$. Nuevamente se observa la formación de canales, algo más irregular que los anteriormente descritos, con tamaños de 11,4 a 13,0 Å.

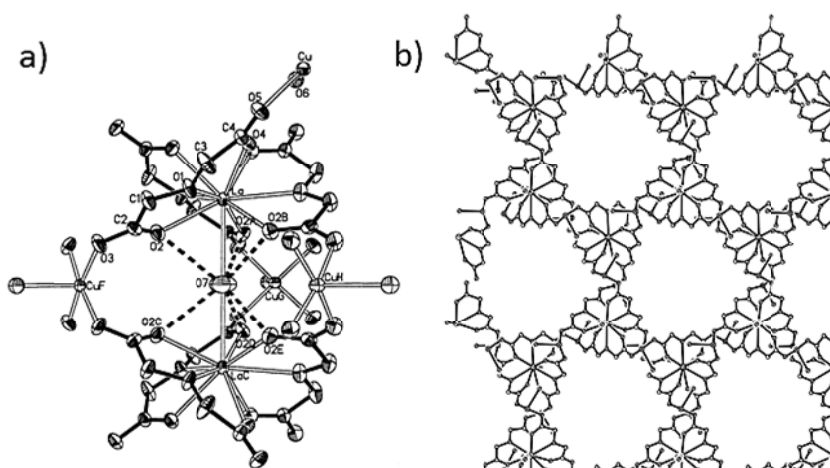


Figura 1.40. a) Esquema de coordinación del $[La_2Cu_3(\mu_2-H_2O)(oda)_6(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$, las aguas de cristalización fueron omitidas para clarificar. b) estructura extendida del $[La_2Cu_3(\mu_2-H_2O)(oda)_6(H_2O)_3]\cdot 3H_2O$ en 3D, mostrando los canales desde el eje cristalográfico c .⁸¹

Otra estructura heteropolinuclear reportada es $[Ln_2Mn_3(oda)_6]\cdot 12H_2O$ ($Ln = Gd$ y Ce)^{82,83}, que aunque tiene una fórmula similar a las anteriores, la estructura es totalmente distinta, siendo mejor descrita como $\{[Mn(H_2O)_6]\{[MnLn(oda)_3]_2\}\cdot 6H_2O$. Nuevamente se encuentra el bloque de construcción $[Ln(oda)_3]^{3-}$, pero en este caso el ion $Mn(II)$ no es equivalente a los otros $M(II)$ vistos anteriormente. Cada bloque de construcción $[Ln(oda)_3]^{3-}$ está coordinando a seis iones Mn por medio del átomo de oxígeno libre del grupo carboxilato formando un puente en modo $\mu_2-\eta^1\eta^1$ EE, o *anti-anti*, y por lo tanto una red aniónica $[MnLn(oda)_3]^-$. Los iones $Mn(II)$ están rodeados de seis $[Ln(oda)_3]^{3-}$ en una geometría octaédrica distorsionada. Se construye una red aniónica cúbica en tres dimensiones, en la cual, en algunos de los poros se alojan los cationes $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, que dan balance a la carga de la estructura, mientras que los otros poros están ocupados por aguas de cristalización. La estructura se extiende en tres dimensiones y forma cavidades cúbicas, algunas de las cuales contienen aguas de cristalización y otras cationes $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Este arreglo particular provoca una interacción entre $Gd(III)-Mn(II)$ dando como resultado un material ferromagnético a baja temperatura. Otras estructuras análogas a esta se han reportado: para Cd, $[Ln_2Cd_3(oda)_6]\cdot 12H_2O$ ($Ln = Gd$ y Tb)⁷⁵; $[Dy_2Co_3(oda)_6]\cdot 6H_2O$ ⁸⁴; y para Ca $[Ca_2Ln_3(oda)_6]\cdot xH_2O$ ($Ln = Y, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ y Lu)⁷⁶. Todas estas estructuras también presentan los canales cúbicos conteniendo algunos cationes $[M(H_2O)_6]^{2+}$ y otros aguas de cristalización. Esto se puede observar en la figura 1.41, donde se presenta la estructura del complejo de Ca.

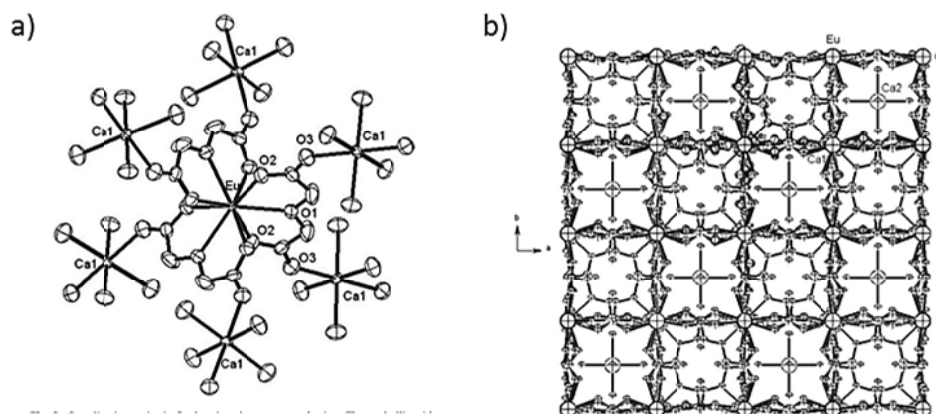


Figura 1.41. a) Esfera de coordinación del Eu en $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaEu(oda)_3\}_2] \cdot 4H_2O$, los átomos de H y aguas de cristalización fueron omitidas para clarificar. b) Empaquetamiento del complejo $[\{Ca(H_2O)_6\}\{CaEu(oda)_3\}_2] \cdot 4H_2O$ desde el eje cristalográfico c , los átomos de H fueron omitidos para clarificar.⁷⁶

1.14. Compuestos heteropolinucleares conteniendo iones lantánidos y el ligando ida

Se han reportado también para el ida, compuestos heteronucleares que involucran metales del bloque f y otros metales divalentes. Varias estructuras se encuentran en la literatura, incluyendo 1D y 3D. En ellos es importante resaltar que a diferencia de lo visto para el oda, los ladrillos de construcción son $[M^II(ida)_2]^{2-}$ en todos los casos, mientras que los iones Ln(III) actúan como conectores. De esta manera se ensamblan este tipo de estructuras supramoleculares.

La única estructura en forma de clúster que ha sido reportada hasta el momento es $[LnCu_6(\mu_3-OH)_3(ida)_4(Hida)_2](ClO_4)_2 \cdot 25H_2O$ ($Ln = La, Tb$)¹⁸. En ella el lantánido está rodeado por seis unidades $[Cu-ida]$, en una geometría de antiprisma trigonal triapicada, unida por puentes carboxilato μ_3 . Además, otros tres puentes carboxilato μ_3-OH^- completan la unión (figura 1.42).

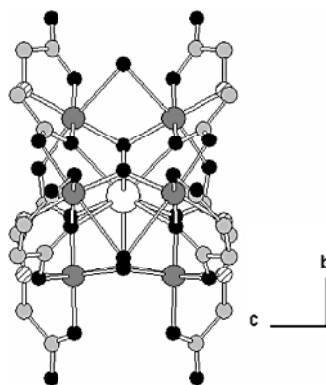


Figura 1.42. Clúster formado en el complejo $[TbCu_6(\mu_3-OH)_3(ida)_4(Hida)_2](ClO_4)_2 \cdot 25H_2O$, visto desde el eje cristalográfico a , átomos de H y contraiones fueron omitidos para clarificar la imagen, Tb: blanco; Cu: gris oscuro; N: rayado; O: negro; C: gris claro.¹⁸

La serie de complejos $[Ln_2Cu_3(ida)_6] \cdot xH_2O$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er$)^{18,85-89} exhibe una estructura muy interesante, con la presencia de canales hexagonales en su estructura 3D. Esta característica, también es observada en los complejos heteronucleares de oda con la misma estequiometría. La principal diferencia entre ambos compuestos es la forma

de construcción de la estructura, basándose para el oda en el bloque $[\text{Ln}(\text{oda})_3]$, mientras que para el ida en $[\text{Cu}(\text{ida})_2]$.

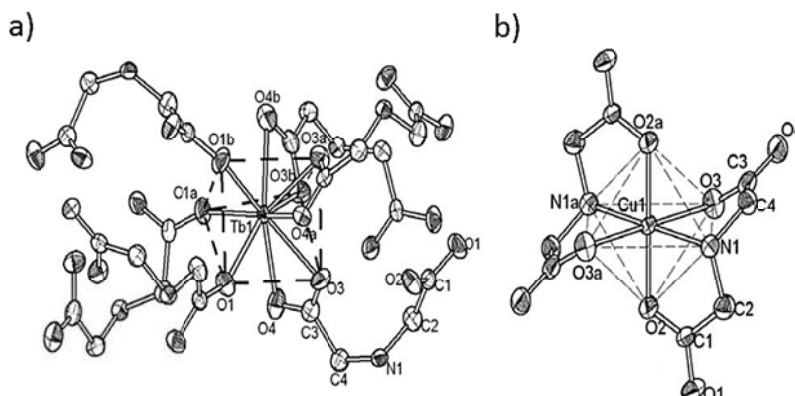


Figura 1.43. Geometría de coordinación de los centros metálicos en el $[\text{Tb}_2\text{Cu}_3(\text{ida})_6] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (elipses térmicas mostradas a un 50% de probabilidad).⁸⁷

Estos complejos isoestructurales, pueden ser preparados tanto por síntesis directa como por síntesis hidrotérmica. La síntesis directa se realiza simplemente mezclando en solución acuosa sales de Ln(III) y Cu(III), las cuales pueden ser cloruros, percloratos, entre otras y el H_2ida . Luego se fija el pH en aproximadamente 6, ya que como se puede observar en la fórmula el ligando está totalmente desprotonado. En el caso de la síntesis hidrotérmica, se puede partir de los óxidos de Ln(III) y Cu(II) y la forma ácida del ligando H_2ida . En otros casos, se puede partir de sales como nitratos o percloratos de los metales y el Na_2ida . La mezcla, que se realiza en agua o una mezcla agua:etanol, se lleva a una temperatura aproximada de 140°C .

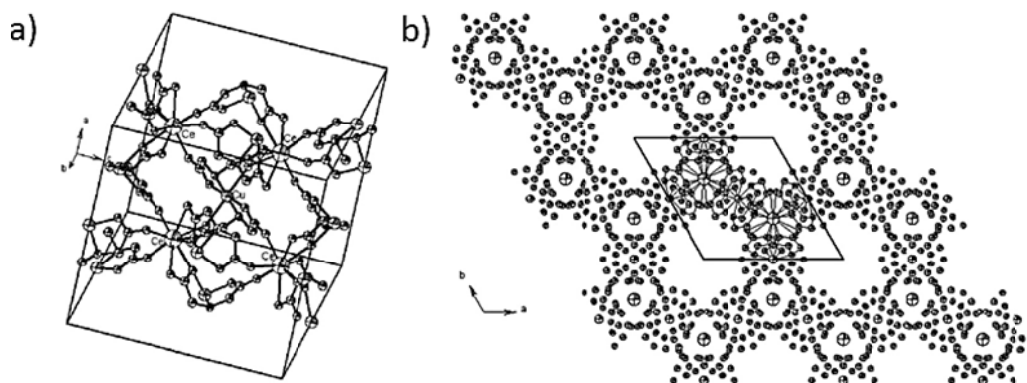


Figura 1.44. a) celda unidad del compuesto $[\text{Ce}_2\text{Cu}_3(\text{ida})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; b) empaquetamiento del compuesto $[\text{Ce}_2\text{Cu}_3(\text{ida})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mostrando los canales.⁸⁶

Los complejos cristalizan en el sistema cristalino trigonal, en el grupo espacial $\text{P}3\text{c}1$. Cada Cu(II) está coordinado por dos ligandos ida, los cuales coordinan a tres centros metálicos, mediante un átomo de oxígeno de cada carboxilato y por el átomo de nitrógeno. La geometría del ion Cu(II) puede ser descripta como octaédrica elongada, como resultado del efecto Jahn-Teller (figura 1.43b). Cada unidad $[\text{Cu}(\text{ida})_2]^{2-}$ presenta cuatro átomos de oxígeno no coordinados de cada grupo carboxilato, los cuales son usados para enlazar a los iones Ln(III). Los iones Ln(III) están nonacoordinados en una geometría de antiprisma trigonal triapicada distorsionada,

formada por nueve átomos de oxígeno de seis ligandos ida cercanos (figura 1.43a). El enlace se da por medio de tres puentes carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE (μ_2 *anti-anti*) y tres puentes $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$. De esta forma la estructura se extiende en 3D.

La estructura 3D presenta nuevamente canales hexagonales a lo largo del eje cristalográfico *c* (figura 1.44). Los canales están formados por seis poliedros CuO_4N_2 y seis poliedros LnO_9 . Dentro de los canales se alojan moléculas de agua débilmente enlazadas. El tamaño de los canales es más pequeño que el observado para la estructura análoga con oda, con diámetros que van desde 8,49 Å para el La a 8,41 Å para el Er. La reducción en el tamaño del diámetro del canal es consecuencia de la monótona reducción de los parámetros *a* y *c* de la celda unidad al ir cambiando de los lantánidos más grandes a los más pequeños.

La estructura presenta una gran cantidad de espacio libre respecto al volumen total de la celda unidad. Si se retiran las moléculas de agua de la estructura y se usan los radios de Van der Waals de los elementos, el volumen no ocupado es de aproximadamente 28%. La superficie del canal y por lo tanto también su volumen, como es de esperarse, varía linealmente con el parámetro *a* de la celda unidad, como se observa en la figura 1.45.

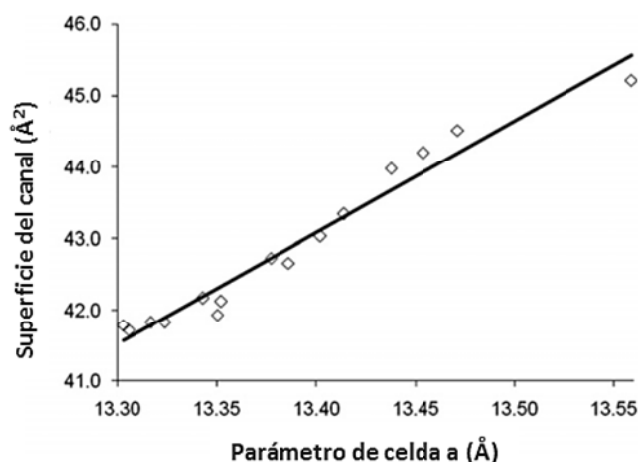


Figura 1.45. Variación de la superficie de los canales con el parámetro de celda *a*.⁸⁶

Los compuestos $[\text{LaM}(\text{ida})_2(\text{Hida})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$)¹⁸ se obtienen en condiciones similares a las de los complejos $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{ida})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. El compuesto $[\text{LaZn}(\text{ida})_2(\text{Hida})] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ se obtiene por síntesis hidrotérmica mezclando La_2O_3 , $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y el ligando H_2ida y llevando la mezcla a 160°C por 72 horas.⁹⁰

En este caso también se obtienen las unidades $[\text{M}^{\text{II}}(\text{ida})_2]^{2-}$, formadas por un centro metálico divalente y dos ligandos que coordinan a través de dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato y el átomo de nitrógeno (figura 1.46a). Los iones $\text{Ln}(\text{III})$ están coordinados por diez átomos de oxígenos pertenecientes a ocho ligandos ida diferentes. Los oxígenos libres de los grupos carboxilato de las unidades $[\text{M}^{\text{II}}(\text{ida})_2]^{2-}$ coordinan a tres iones $\text{Ln}(\text{III})$ por medio de dos puentes carboxilato $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$. De esta forma se construye una cadena en zig-zag formada por los iones $\text{M}(\text{II})$ y los $\text{Ln}(\text{III})$ conectados a través del ligando ida desprotonado. Además, cuatro iones $\text{Ln}(\text{III})$ están unidos entre sí por el ligando ida N-protonado conectándolos a través de dos

puentes carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$, uniendo las cadenas en zig-zag para formar una estructura en 2D (figura 1.46b).

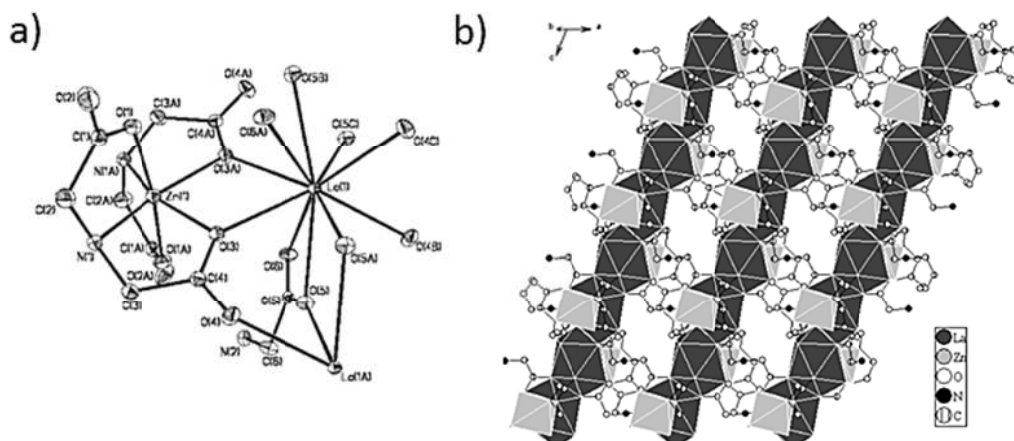


Figura 1.46. a) Esfera de coordinación del compuesto $[\text{LaZn}(\text{ida})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; b) estructura extendida en 2D.⁹⁰

Un caso especial es el compuesto $[\text{LnCr}(\text{ida})_2(\text{ox})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$; $\text{ox} = \text{oxalato}$)^{18,91}, el cual tiene un segundo centro metálico también trivalente. El complejo es preparado por síntesis hidrotérmica a partir de CrO_3 , Ln_2O_3 e H_2ida , en relación molar 1:2:4 respectivamente y se calienta a $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 horas. Luego se lleva a temperatura ambiente en 24 horas. En estas condiciones parte del ligando ida se oxida a oxalato, reduciéndose el $\text{Cr}(\text{VI})$ a $\text{Cr}(\text{III})$, el cual forma el complejo. Como en los casos anteriores, la estructura está formada a partir de bloques de construcción M-ida (figura 1.47a), formando un “metalo-ligando” $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ida})_2]^-$. Cada bloque coordina a cuatro iones $\text{Gd}(\text{III})$ diferentes, a través de sus cuatro átomos de oxígeno libres. De esta manera el ion $\text{Gd}(\text{III})$ presenta un índice de coordinación de ocho, formándose el poliedro GdO_8 , con cuatro átomos de oxígeno provenientes de los bloques $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{ida})_2]^-$ y los otros cuatro de cuatro aniones oxalato. Cada oxalato forma un puente quelato uniendo a dos iones $\text{Gd}(\text{III})$, extendiendo la estructura a lo largo del eje cristalográfico c , en 3D (ver figura 1.47b).

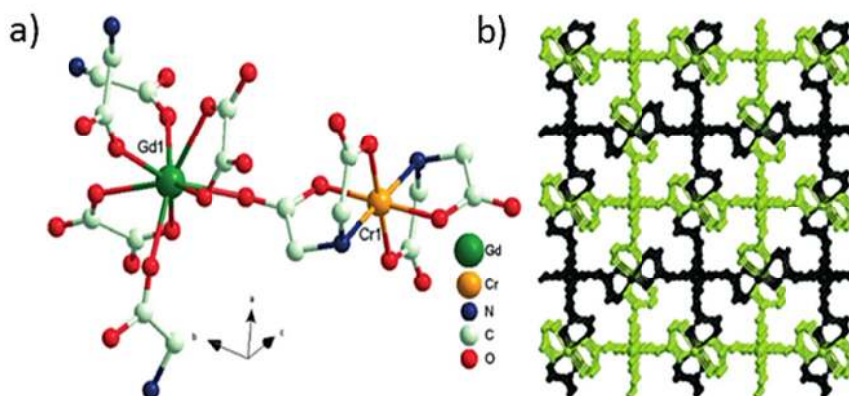


Figura 1.47. a) Unida asimétrica del complejo $[\text{CrGd}(\text{ida})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. b) Estructura extendida.⁹¹

1.15. Compuestos heteropolinucleares conteniendo iones lantánidos y N-derivados del ida

Son pocos los compuestos de este tipo reportados en la literatura. Para el pmida se han reportado estructuras heteronucleares conteniendo iones lantánidos, $[\text{Cu}_2\text{Ln}_2(\text{pmida})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y Nd). En la figura 1.48 se puede observar la unidad asimétrica de este complejo. La estructura se puede interpretar como cadenas de compuestos dinucleares $[\text{CuLn}(\text{pmida})]$ unidas por medio de los grupos fosfonato a lo largo del eje cristalográfico c . Estas cadenas luego se unen con otras por medio de puentes carboxilato, formando así planos, que finalmente forman una estructura en 3D conectándose entre ellos por medio de los aniones oxalato. Esta estructura en tres dimensiones es una estructura abierta.⁹²

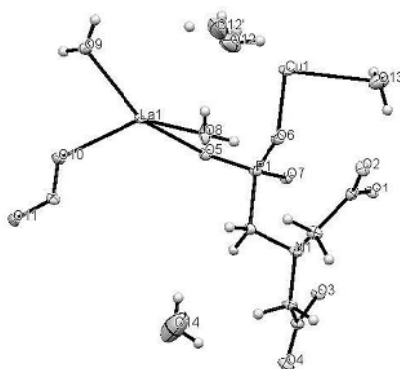


Figura 1.48. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Cu}_2\text{La}_2(\text{pmida})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.⁹²

El ligando une por medio de uno de sus grupos carboxilato a un ion Ln y un ion Cu , a través de un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE y por medio de otro grupo carboxilato forma un puente $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$, el cual une al mismo Cu con un segundo $\text{Ln}(\text{III})$. Además, el átomo de nitrógeno también coordina al Cu y por medio del fosfonato, coordina a otro lantánido más, para formar así la estructura 2D. Los ligandos oxalato coordinan a dos $\text{Ln}(\text{III})$ distintos para formar la estructura 3D.

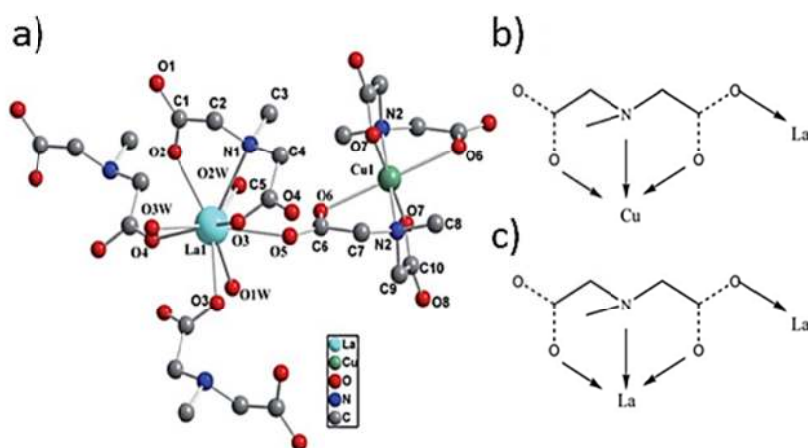


Figura 1.49. a) Entorno de coordinación del complejo $[\text{La}_2\text{Cu}(\text{mida})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b) y c) Modos de coordinación del ligando mida.⁸⁷

Las estructuras reportadas para el ligando ácido N-metiliminodiácetico (H_2mida) son complejos heteronucleares, en los cuales además de iones lantánidos se incluyen iones $\text{Cu}(\text{II})$ o $\text{Ni}(\text{II})$,

$[\text{Ln}_2\text{M}(\text{mida})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ y Nd ; $\text{M} = \text{Cu}$ y Ni)^{93,94}. El mida, a diferencia de los derivados del ida anteriores, presenta un grupo metilo como sustituyente del N, lo que hace que este ligando no pueda interactuar directamente a través de este sustituyente con los iones metálicos. De todas maneras, en este caso también se forman los bloques $[\text{Ln}(\text{mida})]$, el que está formado por un Ln y un ligando unido en forma tridentada por medio de sus dos grupos carboxilato y el átomo de nitrógeno. Además, en este caso también se encuentra el bloque $[\text{M}^{\text{II}}(\text{mida})_2]$, que está formado por un M(II) unido a dos ligandos.

El ion M(II) está coordinado por dos ligandos mida, obteniéndose un índice de coordinación seis y una geometría octaédrica distorsionada (figura 1.49a). Para los iones Ln(III), el índice de coordinación es nueve, formando el poliedro LnNO_8 , el que presenta una geometría de antiprisma cuadrada monoapicada. El Ln está coordinado por cinco átomos de oxígeno pertenecientes a cuatro ligandos mida distintos, un átomo de nitrógeno del grupo amino y tres átomos de oxígeno pertenecientes a moléculas de agua de coordinación. Las distancias de los enlaces de coordinación para el ion Ln(III) son las esperables, siendo para el compuesto con lantano de 2,477 a 2,660 Å para los enlaces Ln-O y de 2,876 Å para el enlace Ln-N.

El ligando mida puede coordinar de igual forma, pero uniendo a centros metálicos diferentes. Uno de los ligandos mida coordina a dos iones Ln(III) (figura 1.49b). En este modo de coordinación del mida, uno de los grupos carboxilato coordina en modo monodentado η^1 , mientras que el otro es el que forma el puente carboxilato que une a los dos centros lantánidos por medio de un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE o *syn-anti*. El otro ligando mida es el que forma el complejo quelato con el M(II) (figura 1.49c). Este coordina de la misma forma que el otro ligando mida, con la diferencia que en este caso el puente carboxilato une al M con un ion Ln(III).

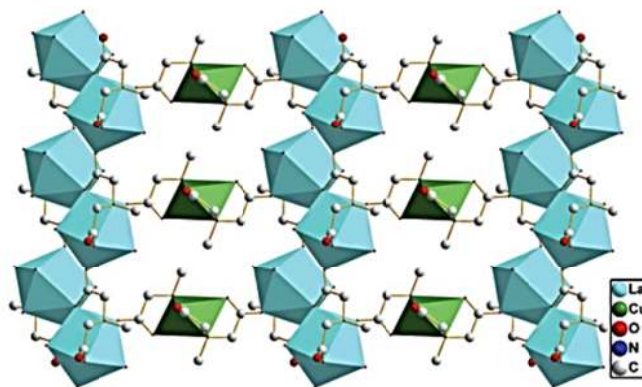


Figura 1.50. Estructura extendida del complejo $[\text{La}_2\text{Cu}(\text{mida})_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.⁸⁷

Los bloques $[\text{Ln}(\text{mida})]$, se unen extendiendo la estructura unidimensionalmente, formando una cadena Ln-O-C-O-Ln. Estas cadenas se unen mediante el puente carboxilato que coordina a los Ln con el M, extendiendo la estructura en un plano en 2D (figura 1.50).

Referencias

- 1 S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 6th edn., 2006.
- 2 D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2012.
- 3 L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3092–104.
- 4 Y.-G. Huang, F.-L. Jiang and M.-C. Hong, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 2814–2834.
- 5 J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters and S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2623–2633.
- 6 L. Armelao, S. Quici, F. Barigelletti, G. Accorsi, G. Bottaro, M. Cavazzini and E. Tondello, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 487–505.
- 7 C. M. Dos Santos, A. J. Harte, S. J. Quinn and T. Gunnlaugsson, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 2512–2527.
- 8 S. Faulkner, S. J. A. Pope and B. P. Burton-Pye, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2005, **40**, 1–31.
- 9 C. Kremer, J. Torres, S. Dominguez and A. Mederos, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 567–590.
- 10 Y. Cui, B. Chen and G. Qian, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273**, 76–86.
- 11 S. Roy, A. Chakraborty and T. K. Maji, *Coord. Chem. Rev.*, 2014, **273**, 139–164.
- 12 R. A. Dragoset, A. Musgrove, C. W. Clark and W. C. Martin, Periodic Table: Atomic Properties of Elements (NIST).
- 13 Z. B. Goldschmidt, *Handb. Phys. Chem. rare earths*, 1978, **1**, 1–171.
- 14 S. A. Cotton, *Comptes Rendus Chim.*, 2005, **8**, 129–145.
- 15 E. N. Rizkalla and G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.*, 1992, **180**, 325–336.
- 16 A. Ruiz-Martínez, D. Casanova and S. Alvarez, *Chem. - A Eur. J.*, 2008, **14**, 1291–1303.
- 17 R. Choppin, *J. Less-Common Met.*, 1984, **100**, 141–151.
- 18 C. Kremer, J. Torres and S. Domínguez, *J. Mol. Struct.*, 2008, **879**, 130–149.
- 19 T. F. Gritmon, M. P. Goedken and G. R. Choppin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 2021–2023.
- 20 P. Di Bernardo, A. Melchior, M. Tolazzi and P. L. Zanonato, *Coord. Chem. Rev.*, 2012, **256**, 328–351.

- 21 C.-H. HUANG, *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2011.
- 22 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227–250.
- 23 Y. Xu, S. Ding, G. Zhou and Y. Liu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2006, **62**, m1749–m1750.
- 24 H. Wenk, *Zeitschrift für Krist. Mater.*, 1981, **154**, 137–145.
- 25 T. Fiedler, M. Hilder and P. Junk, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, **2007**, 291–301.
- 26 C.-H. Ye, H.-L. Sun, X.-Y. Wang, J.-R. Li, D.-B. Nie, W.-F. Fu and S. Gao, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 3735–3742.
- 27 L. Oyang, H.-L. Sun, X.-Y. Wang, J.-R. Li, D.-B. Nie, W.-F. Fu, S. Gao and K.-B. Yu, *J. Mol. Struct.*, 2005, **740**, 175–180.
- 28 R. Vad'ura and J. Kvapil, *Mater. Res. Bull.*, 1971, **6**, 865–873.
- 29 P. C. Junk, D. L. Kepert, B. W. Skelton and A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1999, **52**, 457–505.
- 30 D. John, A. Rohde and W. Urland, *Zeitschrift für Naturforsch. B*, 2006, **61**, 699–707.
- 31 A. Panagiotopoulos, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4918–4920.
- 32 N. G. Furmanova, L. V. Soboleva, L. I. Khapaeva and N. V. Belov, *Kristallografiya*, 1983, **28**, 62–66.
- 33 A. Ouchi, M. Shimoi and S. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, **58**, 1053–1054.
- 34 M. Khiyalov and I. Amiraslanov, *Koord. Khimiya*, 1982, **8**, 548–552.
- 35 U. P. Singh, R. Kumar and S. Upreti, *J. Mol. Struct.*, 2007, **831**, 97–105.
- 36 A. W.-H. Lam, W.-T. Wong, S. Gao, G. Wen and X.-X. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **2003**, 149–163.
- 37 D. Deiters and G. Meyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 1996, **662**, 325–328.
- 38 S. Gomez Torres, I. Pantenburg and G. Meyer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2006, **632**, 1989–1994.
- 39 G. B. Deacon, C. M. Forsyth, P. C. Junk, M. Hilder, S. G. Leary, C. Bromant and A. H. White, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2008, **634**, 91–97.
- 40 Q.-H. Jin, X. Li, Y.-Q. Zou and K.-B. Yu, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 2001, **57**, 676–677.

- 41 G. B. Deacon, M. Forsyth, P. C. Junk, S. G. Leary and G. J. Moxey, *Polyhedron*, 2006, **25**, 379–386.
- 42 H. Li and C. W. Hu, *J. Solid State Chem.*, 2004, **177**, 4501–4507.
- 43 Z. Li, G. Zhu, X. Guo, X. Zhao, Z. Jin and S. Qiu, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5174–8.
- 44 J.-F. Ma, Z.-S. Jin and J.-Z. Ni, *Jiegou Huaxue*, 1996, **15**, 85–92.
- 45 S. Viswanathan and A. De Bettencourt-Dias, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10138–46.
- 46 J. F. Ma, Z. S. Jin and J. Z. Ni, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1994, **50**, 1008–1010.
- 47 T. Imai and A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 408–410.
- 48 G. B. Deacon, S. Hein, P. C. Junk, T. Jüstel, W. Lee and D. R. Turner, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 1110.
- 49 H. Bußkamp, G. B. Deacon, M. Hilder, P. C. Junk, U. H. Kynast, W. W. Lee and D. R. Turner, *CrystEngComm*, 2007, **9**, 394–411.
- 50 T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1651–1657.
- 51 M. Al máši, V. Zeleňák, J. Kuchár, S. Bourrelly and P. L. Llewellyn, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 2016, **496**, 114–124.
- 52 X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue and G. Tian, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3850–3855.
- 53 Q. Ye, D. Fu, H. Tian, R. Xiong, P. Wai, H. Chan, K. State and V. Uni, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **47**, 2001–2003.
- 54 A. S. Chauvin and F. Gumy, *Spectrosc. Lett.*, 2004, **37**, 517–532.
- 55 I. Elding, *Acta Chem. Scand.*, 1977, **8**, 75–77.
- 56 T. K. Prasad and M. V Rajasekharan, *Acta Crystallogr. C.*, 2013, 69, 1503–8.
- 57 J.-G. Kang, T.-J. Kim, H.-J. Kang, Y. Park and M.-K. Nah, *J. Lumin.*, 2008, **128**, 1867–1872.
- 58 N. M. Prutkova, L. I. Martynenko, A. I. Gregor'ev and N. D. Mitrofanova, *Russ. J. Inorg. Chem*, 1966, **11**, 782.
- 59 A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, 1972, **26**, 2126–2128.
- 60 Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 1206–1216.
- 61 J. R. Li, Z. M. Wang, C. H. Yan, L. P. Zhou and T. Z. Jin, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1999, **55**, 2073–2075.

- 62 J. Albertsson and A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, 1974, **28a**, 347–355.
- 63 J. Albertsson and A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, 1968, **22**, 1700–1702.
- 64 H.-L. Dong and L. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 379–382.
- 65 Y.-Q. Sun, Q. Liu, L.-H. Liu, L. Ding and Y.-P. Chenn, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 6736–6741.
- 66 L. Zhang, N. Yu, K. Zhang, R. Qiu, Y. Zhao, W. Rong and H. Deng, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, **400**, 67–73.
- 67 C. Kremer, P. Morales, J. Torres, J. Castiglioni, J. González-Platas, M. Hummert, H. Schumann and S. Domínguez, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 862–864.
- 68 Y. Li, F.-P. Liang, C.-F. Jiang, X.-L. Li and Z.-L. Chen, *Inorganica Chim. Acta*, 2008, **361**, 219–225.
- 69 G.-F. Hou, H.-X. Li, W.-Z. Li, P.-F. Yan, X.-H. Su and G.-M. Li, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 3374–3380.
- 70 G. Zhuang, W. Chen, J. Zheng, H. Yu and J. Wang, *J. Solid State Chem.*, 2012, **192**, 284–288.
- 71 L. Zhao, S. Lin, S. Shen and J. Tang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1928–1931.
- 72 A.-Q. Wu, G.-H. Guo, C. Yang, F.-K. Zheng, X. Liu, G.-C. Guo, J.-S. Huang, Z.-C. Dong and Y. Takano, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 1947–1954.
- 73 V. K. Voronkova, R. T. Galeev, S. Shova, G. Novitchi, C. I. Turta, A. Caneschi, D. Gatteschi, J. Lipkowski and Y. A. Simonov, *Appl. Magn. Reson.*, 2003, **25**, 227–247.
- 74 Y. Zhou, M. Hong and X. Wu, *Chem. Commun.*, 2006, 135–143.
- 75 J. Ma, X. Huang, X. Song and W. Liu, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 3590–3595.
- 76 J. Torres, J. González-Platas, J. Sanchíz, J. Castiglioni, S. Domínguez and C. Kremer, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, **394**, 196–202.
- 77 J. Torres, F. Peluffo, S. Domínguez, a. Mederos, J. M. Arrieta, J. Castiglioni, F. Lloret and C. Kremer, *J. Mol. Struct.*, 2006, **825**, 60–69.
- 78 X.-F. Huang, J.-X. Ma and W.-S. Liu, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 5922–5930.
- 79 J.-X. Li, Z.-X. Du and W.-P. Huang, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci.*, 2011, **66**, 1029–1034.
- 80 J.-Z. Qiu, L.-F. Wang, Y.-C. Chen, Z.-M. Zhang and Q.-W. Li, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 802–808.
- 81 Q.-D. Liu, J.-R. Li, S. Gao, B.-Q. Ma, F.-H. Liao, Q.-Z. Zhou and K.-B. Yu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2001, **4**, 301–304.

- 82 T. K. Prasad, M. V Rajasekharan and J.-P. Costes, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2007, **46**, 2851–2854.
- 83 J. Torres, J. González-Platas, S. Domínguez and C. Kremer, *Commun. Inorg. Synth.*, 2013, **1**, 24–26.
- 84 J.-X. Li, Z.-X. Du, B.-L. Zhu, H.-Q. An, J.-X. Dong, X.-J. Hu and W.-P. Huang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 522–525.
- 85 Y. P. Ren, L. S. Long, B. W. Mao, Y. Z. Yuan, R. Bin Huang and L. S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2003, **42**, 532–535.
- 86 J. Torres, P. Morales, S. Domínguez, J. González-Platas, R. Faccio, J. Castiglioni, A. W. Mombrú and C. Kremer, *J. Mol. Struct.*, 2011, **1004**, 215–221.
- 87 J. Ma, X. Huang, X. Song, L. Zhou and W. Liu, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 3274–3278.
- 88 S. C. Manna, S. Konar, E. Zangrando, J. Ribas and N. Ray Chaudhuri, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2507–2516.
- 89 M.-Y. Xu, F.-H. Liao, J.-R. Li, H.-L. Sun, Z.-S. Li, X.-Y. Wang and S. Gao, *Inorg. Chem. Commun.*, 2003, **6**, 841–844.
- 90 H. Xu, Y. Zhao, Z. Su, G. Li, Y. Ma, K. Shao, D. Zhu, H. Zhang and S. Yue, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 446–447.
- 91 S.-J. Liu, X.-R. Xie, T.-F. Zheng, J. Bao, J.-S. Liao, J.-L. Chen and H.-R. Wen, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 7270–7275.
- 92 G. Zhi Guo and S. , Slavi C., *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8442–8447.
- 93 G. Zhuang, W. Chen, G. Zeng, J. Wang and W. Chen, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 679–683.
- 94 W.-X. Chen, G.-L. Zhuang and S.-T. Wu, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2013, **639**, 817–820.

Capítulo II: Objetivos

En vista a los antecedentes presentados, se puede concluir que los compuestos de coordinación conteniendo iones lantánidos son de gran interés debido a sus propiedades fisicoquímicas. Esto los ha convertido en metales ampliamente estudiados y piezas fundamentales en los dispositivos tecnológicos más diversos. Sin embargo, queda un amplio campo para el desarrollo de nuevos materiales conteniendo complejos de estos iones metálicos. Si se compara el desarrollo de compuestos de coordinación de metales de transición *d*, con el de los metales del bloque *f*, queda en evidencia el mucho más amplio estudio de los primeros. El origen de esta asimetría es la dificultad que presenta el diseño de arquitecturas predeterminadas con iones *f*, debido a sus altos índices de coordinación en comparación con los metales de transición *d*. Sin embargo, esta última propiedad es la puerta para el desarrollo de fascinantes nuevas arquitecturas, ya que esos altos índices de coordinación permiten la interacción con los ligandos de múltiples formas. Así, se han logrado sintetizar complejos desde monoméricos, hasta intrincadas estructuras 3D, como por ejemplo los MOFs, estructuras supramoleculares porosas, antes mencionados. Las nuevas necesidades en el diseño de materiales hacen de vital importancia continuar el desarrollo de compuestos conteniendo iones lantánidos.

También se desprende de los antecedentes que los ligandos con grupos carboxílicos son de gran importancia en el desarrollo de complejos de iones lantánidos. Su fuerte interacción con éstos y sus diversos modos de coordinación permiten el desarrollo de variadas arquitecturas. De particular interés son los ligandos dicarboxílicos y los aminodicarboxílicos, como el ida y sus derivados, que fueron poco estudiados pero que los escasos antecedentes muestran fascinantes estructuras. El hecho de que puedan actuar tanto como ligandos tridentados o como ditópicos, aumenta las posibilidades de diseño de diferentes estructuras para el mismo ion central. Se abre una vasta área de investigación, con la posibilidad de desarrollar nuevas arquitecturas y por lo tanto nuevas propiedades.

En base a lo anteriormente expuesto, en este trabajo se propone sintetizar nuevas series de compuestos conteniendo iones lantánidos y ligandos aminodicarboxílicos relacionados con el ida. Los ligandos seleccionados son el ácido N-(2-hidroxietil)-iminodiacético (H_2hida), el ácido N-benciliminodiacético (H_2bzida), el ácido N-metiliminodiacético (H_2mida) y el ácido N-metiliminodipropiónico (H_2midp). Las estructuras de los ligandos se muestran en la figura 2.1. Estos ligandos fueron seleccionados en base a su estructura. Están relacionados entre sí y con el ida, pero a su vez cada uno tiene alguna particularidad que puede incidir en la arquitectura final de los complejos y por ende en sus propiedades. Por ejemplo, el mida y el bzida son análogos al ida, N-sustituídos con grupos alquilo, lo cual provoca que el grupo amino pueda interactuar en una forma distinta con el átomo central y también aporta el evidente impedimento estérico extra. En el caso del sustituyente bencílico agrega, además, un tipo de interacción supramolecular, como lo es el apilamiento π - π . En el caso del hida, el grupo hidroxietilo puede participar en la coordinación, obteniéndose eventualmente estructuras muy distintas. Por último, el midp, por sus grupos propilo más largos que los etilo de los otros ligandos, tiene la posibilidad de coordinar centros metálicos más alejados, lo que provocaría

una “apertura” de la estructura. En los cuatro casos, existe la posibilidad de que el grupo amino N-sustituido se vea impedido de interactuar con los centros metálicos, forzando a que los ligandos actúen como ditópicos, modo de coordinación fundamental que adopta el ida para poder formar los complejos del tipo MOFs con los centros lantánidos.

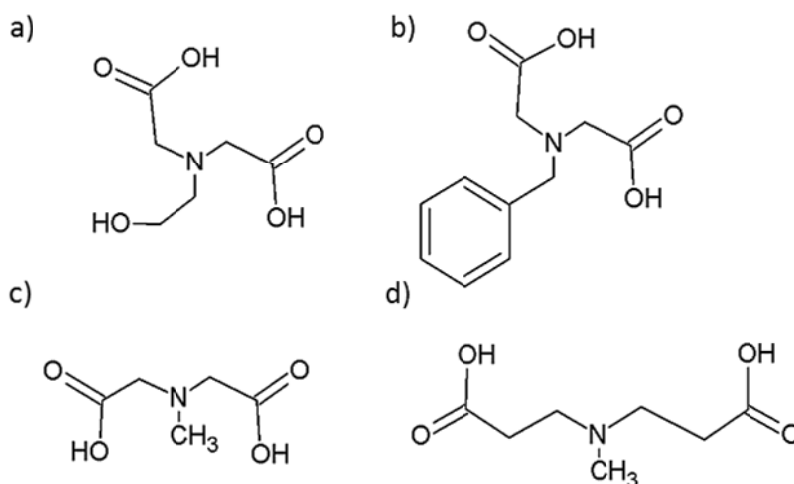


Figura 2.1. Ligandos seleccionados para este trabajo: a) ácido N-(2-hidroxiethyl)-iminodiacético (H₂hida); b) ácido N-benciliminodiacético (H₂bzilda); c) ácido N-metiliminodiacético (H₂mida); d) ácido N-metiliminodipropiónico (H₂midp).

Los objetivos generales de esta tesis son: (a) obtener nuevas series de complejos con iones lantánidos, y (b) evaluar e interpretar tanto su estructura como sus propiedades. Esto permitirá expandir el conocimiento en esta área de la química supramolecular y aportar al futuro diseño de nuevos materiales con propiedades de interés.

Estrategia de trabajo

Con el fin de conocer las mejores condiciones de síntesis en estas series de complejos, se realizan los estudios potenciométricos en solución acuosa. De esta forma es posible conocer las especies existentes en solución acuosa y a qué valores de pH se convierten en mayoritarias. Esta información guía los procesos de síntesis, al poder conocer mejor los sistemas y poder seleccionar las mejores condiciones para aislar las especies detectadas en solución. A su vez, se puede comparar la distribución de especies obtenidas con las del ida, como primer indicio de la posibilidad de aislar las estructuras equivalentes a las de éste con los iones lantánidos. Además, se exploran también los sistemas mixtos conteniendo otros metales para ampliar las posibilidades de obtener compuestos de interés.

Una vez seleccionadas las condiciones de síntesis se preparan nuevas series de compuestos de iones lantánidos y los ligandos de estudio. Luego de aislados, se pasa a su caracterización estructural preliminar, a partir de la información suministrada por espectros infrarrojos, análisis elementales, análisis termogravimétrico y difracción de rayos x de polvo. Siempre que sea posible, a partir de un monocristal adecuado, se elucida totalmente la estructura mediante difracción de rayos x.

Una vez caracterizados los nuevos complejos, se pasa a analizar sus posibles propiedades ópticas al estado sólido, las cuales son características de los complejos de estos metales y que

los hace de gran interés por las ya mencionadas aplicaciones tecnológicas. A partir de las distintas estructuras obtenidas, se intenta interpretar los espectros de excitación y emisión y, en los casos que sea posible, se evalúan parámetros de eficiencia de la luminiscencia en los sólidos, así como el tiempo de vida media de los estados excitados.

Finalmente, se evalúan las propiedades magnéticas de los complejos al estado sólido. Estos centros metálicos presentan propiedades magnéticas de gran interés, integrando diversos dispositivos tecnológicos. Por esta razón es importante analizar si los compuestos obtenidos presentan propiedades magnéticas peculiares, además de aportar a la caracterización completa del complejo. Para esto se determinan las curvas de susceptibilidad magnética y las mismas serán interpretadas, además de estudiar las distintas interacciones magnéticas, si las mismas existiesen.

Capítulo III: Estudio en Solución

3.1. Introducción

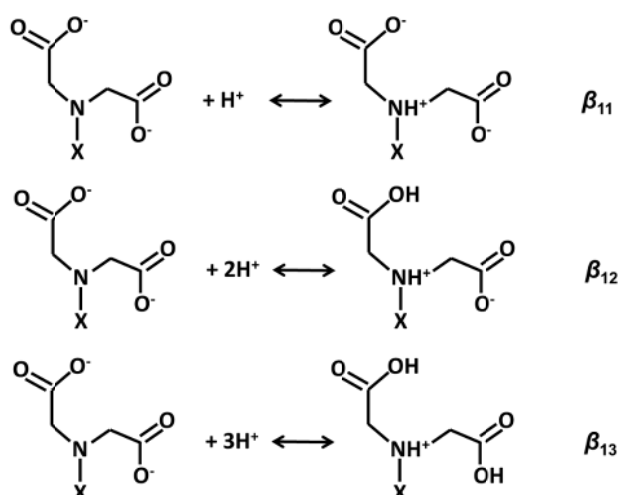
Los ligandos empleados en este trabajo poseen dos ácidos carboxílicos y una amina terciaria en su estructura. Los ácidos carboxílicos se ionizan fácilmente en agua, obteniendo así excelentes sitios de coordinación a través de sus grupos carboxilato. La carga negativa de los grupos carboxilato y la basicidad del grupo amino dan lugar a la formación de complejos con iones metálicos de variadas estequiometrías y con constantes de formación que muestran en algunos casos la formación de especies muy estables.^{1,2}

Algunos ligandos aminopolicarboxílicos han sido muy estudiados del punto de vista de su química en solución acuosa, como es el caso del EDTA, mientras que para otros son muchas menos las referencias bibliográficas. Muchos de estos ligandos han despertado interés debido a sus diversas aplicaciones, tanto con fines ambientales como médicos.¹ Respecto a su relación con los iones lantánidos, también han jugado un papel histórico muy importante en la separación química de estos metales.³

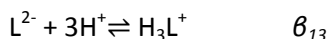
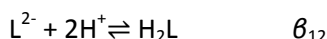
Protonación de ligandos

Estos ligandos en su forma neutra presentan una media a baja solubilidad en agua, dando como resultado valores de pH ácidos. Las constantes de protonación de los ligandos son parámetros fundamentales para la determinación posterior de las constantes de formación de sus complejos.¹

Las reacciones globales de protonación para los ligandos aminodicarboxílicos son:



o en forma esquemática:



En estas ecuaciones L^{2-} representa al ligando totalmente desprotonado y la especie H_3L^+ representa la forma catiónica protonada tanto sobre los grupos carboxilato como sobre el grupo amino. β_{11} , β_{12} y β_{13} representan los valores de las constantes globales de protonación para las distintas especies, donde el primer subíndice corresponde al ligando y el segundo subíndice indica el número de protones unidos al ligando. Cada constante global corresponde a las siguientes ecuaciones:

$$\beta_{11} = \frac{[HL^-]}{[L^{2-}][H^+]}$$

$$\beta_{12} = \frac{[H_2L]}{[L^{2-}][H^+]^2}$$

$$\beta_{13} = \frac{[H_3L^+]}{[L^{2-}][H^+]^3}$$

Para el ligando ida se cuenta con numerosos valores de constantes de protonación reportados en distintos trabajos, observándose valores similares cuando se emplearon condiciones semejantes.¹ Sin embargo, para los demás ligandos derivados del ida se encuentran muy pocos reportes previos. En la tabla 3.1 se muestran todos los datos reportados de constantes de protonación para los ligandos N-derivados del ida. Para ida, se presentan solamente los resultados obtenidos para un estudio realizado en las mismas condiciones que las empleadas en este trabajo.

	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	T (°C)	I (mol L ⁻¹)	Ref.
ida	9,267	11,903	13,772	25,0°C	0,5 NMe ₄ Cl	4
bzliida	8,87	11,06	ND	25,0	0,1 KNO ₃	2
	8,90	11,14	ND	25,0	0,1 KNO ₃	
	8,91	11,21	ND	25,0	0,1 KCl	
hida	8,65	10,85	ND	25,0	0,1 KNO ₃	5
mida	9,41	11,56	ND	25,0	0,1 KNO ₃	1
	9,46	11,78	13,18	25,0	0,5 KNO ₃	
	9,43	11,71	ND	25,0	0,5 NaClO ₄	
	9,48	11,88	13,48	25,0	1,0 NaClO ₄	
midp	9,58	13,93	ND	ND	ND	6
	9,61	13,72	ND	30,0	0,1 KCl	2

Tabla 3.1. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes globales de protonación. T : temperatura, I : fuerza iónica, ND: no determinado.

Al observar la tabla 3.1 se puede apreciar que para la primera protonación, correspondiente al grupo amino, los valores de las constantes son similares entre sí. De todas formas, la presencia del sustituyente sobre el grupo amino provoca que se den algunas variaciones. Para los compuestos sustituidos por grupos metilo, como el mida y midp, las constantes de protonación son algo más grandes que para el ida, debido a que la sustitución con un grupo alquílico aumenta la basicidad de la amina.⁷ Por otra parte, los grupos bencilo e hidroxietilo tienen constantes algo más pequeñas que las del ida, lo que indica una menor basicidad. En el

caso del hidroxietilo, la presencia de un grupo OH, con un átomo electronegativo quita densidad de carga del grupo amino, provocando la debilitación del enlace N-H. Para el caso del grupo bencilo, la interacción del par de electrones no enlazantes del N con los electrones π del anillo aromático provoca que esté menos disponible para unirse al protón, haciendo el enlace N-H más débil.⁸

En el caso de las segundas protonaciones conviene observar los valores de las K sucesivas que quedan determinados por la resta $\beta_{12} - \beta_{11}$. Este valor para el ida es de 2,636, mientras que para todos los ligandos excepto el midp, la segunda K es del mismo orden, fluctuando entre valores comprendidos entre 2,2 y 2,4. Esto es esperable, debido a que se está dando la pérdida del protón de uno de los grupos carboxilato, los cuales son muy similares en estos ligandos. Para el midp los valores reportados para esta constante son de 4,35 y 4,11, lo que implica que estos carboxilatos son más básicos. Esto se debe a que a diferencia de los otros ligandos el midp tiene una cadena carbonada más larga, lo que hace menos ácidos a los grupo carboxilato.⁸

La tercera protonación no ha sido informada en todos los casos, seguramente por tratarse de estudios más antiguos, donde los métodos analíticos de determinación eran menos potentes y el hecho de que esa K sucesiva ($\beta_{13} - \beta_{12}$) sea más pequeña y detectada a valores de pH muy ácidos las hacía difícil de determinar. Para los estudios más recientes reportados, como los del ida o mida sí se pudo determinar.

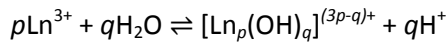
Hidrólisis y formación de hidróxido de lantánidos

Un factor importante en el estudio de las constantes de formación de complejos para los iones lantánidos es la tendencia a formar especies hidroxiladas en solución acuosa, inclusive a valores de pH ácidos, pudiendo dar lugar a la formación de hidróxido de lantánido, sólido.⁹

Las reacciones de hidrólisis son siempre un proceso competitivo en la formación de complejos con iones lantánidos. Los procesos de hidrólisis dependen de cada ion lantánido en sí, aumentando los valores de las constantes de formación de las especies hidroxiladas a medida que disminuye el radio del ion metálico. Se ha reportado para todos los iones lantánidos la formación de las especies hidroxiladas $[\text{Ln}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Ln}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ y $[\text{Ln}_3(\text{OH})_5]^{4+}$, observándose un continuo aumento de la acidez del acuoión al aumentar la relación carga/radio.¹⁰ La especie más comúnmente reportada es $[\text{Ln}(\text{OH})]^{2+}$, que siempre se forma en estos sistemas al aumentar el pH y a partir de la cual se produce el hidróxido, $\text{Ln}(\text{OH})_3$ (s).

La formación de todas estas especies hidroxiladas y la del hidróxido son una importante fuente de error en la determinación de las constantes de formación de los complejos, si esas reacciones no son consideradas. Además de ser procesos competitivos, producen especies poco solubles, el lantánido sale del sistema y se pierde el balance de masas necesario para que tengan validez los resultados potenciométricos. Por esta razón, la formación de especies hidroxiladas debe ser incluida siempre en estos estudios, mientras que cuando se detecta la formación del hidróxido las medidas potenciométricas no pueden ser consideradas.

Las reacciones de hidrólisis generales y sus correspondientes constantes globales de formación β_{pq} para los iones lantánidos son:



Estas constantes están definidas como las de protonación, donde el primer subíndice indica el número de ligandos y el segundo el de protones en la especie formada. Para las constantes de hidrólisis, los valores del segundo subíndice son negativos, lo que indica el número de protones que se liberan en el proceso de formación del complejo.

En la tabla 3.2 aparecen ejemplos de algunas constantes de hidrólisis para los iones lantánidos reportadas en la literatura. Como puede observarse, en muchos casos las especies poliméricas no son detectadas. También se puede observar que las constantes para las mismas condiciones de fuerza iónica y temperatura siguen la tendencia esperada de hacerse más estables al disminuir el tamaño del ion lantánido.

Ln	log θ_{1-1}	log θ_{2-2}	log θ_{3-5}	T(°C)	I	Ref.
La(III)	-8,6	-17,9	-27,3	21,5	1,0 M NaClO ₄	¹¹
	-9,12			25,0	0,7 M	¹²
	-9,3			25,0	0,5 M NMe ₂ Cl	⁴
Ce(III)	-8,1	-16,3	-26,0	21,5	1,0 M ClO ₄ ⁻	¹³
	-8,65			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Pr(III)	-8,62			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Nd(III)	-8,1	-16,2	-24,3	21,5	1,0 M ClO ₄ ⁻	¹⁴
	-8,49			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Sm(III)	-7,5	-15,0	-22,7	21,5	1,0 M NaClO ₄	¹⁵
	-6,7			25,0	0,5 M NMe ₂ Cl	⁴
Eu(III)	-8,06			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Gd(III)	-7,3	-14,6	-21,9	23,0	0,5 M	²
	-8,14			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Tb(III)	-7,95			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Dy(III)	-7,89			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Ho(III)	-7,87			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
	-7,56			25,0	0,5 M NMe ₂ Cl	¹⁶
Er(III)	-6,3	-14,5	-23,1	21,5	1 M NaClO ₄	¹⁷
	-7,82			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Tm(III)	-7,70			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
Yb(III)	-7,7	-15,5	-23,2	21,5	1 M NaClO ₄	¹⁸
	-7,55			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²
	8,83	-15,92		25,0	1,0 M NaCl	²
	-7,7			25,0	0,5 M NMe ₂ Cl	¹⁶
Lu(III)	-7,57			25,0	0,7 M NaClO ₄	¹²

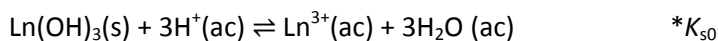
Tabla 3.2. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes globales de hidrólisis para los iones lantánidos.

Al aumentar el pH y aun en presencia de ligandos puede observarse la formación del hidróxido de lantánido. La detección de la medida en la cual aparece este precipitado es fundamental para conocer el rango donde se mantuvo el balance de masas en solución y por lo tanto el rango de pH en el cual es válida la medida.

Ln	log* K_{s0}	T(°C)	I	Ref.
Ce	20,1	21,5	1,0 M NaClO ₄	¹³
Sm	17,5	21,5	1,0 M NaClO ₄	¹⁵
Gd	17,0	23,0	0,5 M	²
Yb	18,0	21,5	1,0 M NaClO ₄	¹⁸
	15,4	25,0	1,0 M NaCl	²

Tabla 3.3. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes de solubilidad para los iones lantánidos.

La constante de solubilidad de los hidróxidos de iones lantánidos * K_{s0} corresponde a la reacción representada por la siguiente ecuación:



En la tabla 3.3 se presentan los logaritmos de las constantes de solubilidad para los iones lantánidos que son empleados en los estudios en solución en este trabajo.

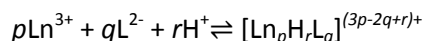
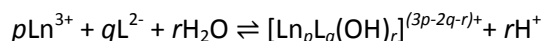
Formación de complejos con iones metálicos

Los ligandos como el ida y otros ácidos aminodicarboxílicos, tienden a formar complejos de estequiometría Ln:L 1:1 y 1:2. Menos común es encontrar estequiometrías Ln:L 2:1.¹

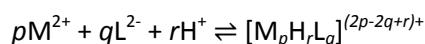
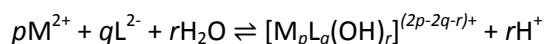
Los iones lantánidos con estos ligandos forman en su mayoría complejos estables, con anillos quelato unidos a través de los grupos carboxilato y el grupo amino. En este tipo de complejos el enlace de coordinación O-Ln y N-Ln es de carácter fuertemente electrostático.¹⁹

Una característica bien conocida de los iones lantánidos es la de dar reacciones de sustitución rápidas. La reacción implica en primera instancia la pérdida de un protón, de alguno de los dos grupos carboxilato, produciéndose luego la formación del complejo por sustitución de moléculas del solvente. La desprotonación es la etapa que define la velocidad de reacción en estos casos. Una vez desprotonado el ligando, el complejo se forma rápidamente.³

Se han reportado diferentes especies para la interacción de los iones lantánidos con ligandos aminocarboxílicos. Las ecuaciones generales y sus correspondientes constantes globales de formación β_{pqr} para los sistemas Ln-L son las siguientes:



Para el caso de los metales divalentes estas son:



En estas constantes, el primer subíndice corresponde al número de metales unidos al complejo, el segundo al número de ligandos y el tercero al número de protones. Este último puede ser positivo o negativo, dependiendo si en el proceso de formación del complejo se unen o se pierden protones respectivamente.

En la tabla 3.4 se muestran algunos valores de constantes de formación reportados para los ligandos de interés y el ida con distintos iones metálicos. Sólo están presentados los valores de las constantes para los iones de relevancia para este trabajo, como dentro de lo posible, los estudios que hayan sido realizados en condiciones de temperatura y fuerza iónica similares.

	ion metálico	log β_{110}	log β_{120}	log β_{130}	log β_{111}	log β_{112}	log β_{11-2}	T (°C)	I	Ref.
ida	La(III)	6,30	11,1					25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		5,88	9,97					25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
		5,9	10,0					25,0	0,1 M KNO ₃	¹
		5,471	9,43	12,14	10,56			25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	¹⁶
	Ce(III)	6,41	11,29					25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,18	10,71					25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
5,28		9,19	12,38				25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	¹⁶	

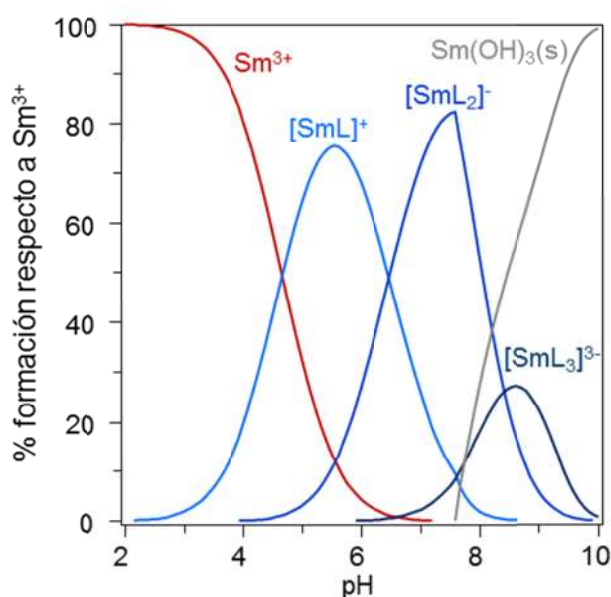
	ion metálico	log θ_{110}	log θ_{120}	log θ_{130}	log θ_{111}	log θ_{112}	log θ_{11-2}	T (°C)	l	Ref.	
	Pr(III)	6,55	11,46					25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰	
		6,44	11,22					25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰	
		6,07	10,67	13,77	10,74	12,87		25,0	1,0 M NaClO ₄	¹⁰	
	Nd(III)	6,7	11,79						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,4	10,68						25,0	0,2 M KCl	¹⁰
		6,54	11,39						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Sm(III)	6,86	12,39						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,86	12,39						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
		5,914	10,23	12,6				-5,918	25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	⁴
	Eu(III)	6,48	11,65	15,70	10,79	12,86			25,0	1,0 M NaClO ₄	¹⁰
		6,62	11,13	15,47					25,0	0,5 M NaClO ₄	¹⁰
		6,91	12,49						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,73	12,11						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Gd(III)	6,78	12,31						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,68	12,07						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Tb(III)	7,06	12,74						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,78	12,24						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Dy(III)	7,16	12,9						25,0	0,2 M NaClO ₄	¹⁰
		6,88	12,31						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Ho(III)	6,64	11,97	16,28	10,68	12,83			25,0	1,0 M NaClO ₄	¹⁰
		6,97	12,47						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
		6,76	12,15	16,71	11,4				25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	¹⁶
	Er(III)	7,09	12,68						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Tm(III)	7,22	12,90						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Yb(III)	7,42	13,27						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
		7,49	13,38						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
		7,15	12,79	17,65	10,97				25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	¹⁶
	Lu(III)	7,06	12,87	16,15	10,60	12,71			25,0	1,0 M NaClO ₄	¹⁰
		7,61	13,73						25,0	0,1 M KNO ₃	¹⁰
	Co(II)	6,97	12,3						20,0	0,1 M KNO ₃	¹
		6,95	12,3						30,0	0,1 M KCl	¹
	Ni(II)	8,19	14,3						20,0	0,1 M KNO ₃	¹
8,13								25,0	0,1 M KNO ₃	¹	
Cu(II)	10,6							20,0	0,1 M KNO ₃	¹	
	10,6	16,3						25,0	0,1 M KNO ₃	¹	
	10,55	16,2						30,0	0,1 M KCl	¹	
bzlida	Gd(III)	7,04	12,79					25,0	0,1 M KCl	²⁰	
		6,78	12,1					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Co(II)	6,78	12,13					25,0	0,1 M KCl	²	
		7,83	13,93					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Ni(II)	7,85	13,95					25,0	0,1 M KCl	²	
		10,42	19,97					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
Cu(II)	10,61	15,64					25,0	0,1 M KCl	²		
	9,88	14,73					25,0	0,1 M KCl	²		
hida	La(III)	7,33	13,9					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
		8,00	13,98					25,0	0,1 M KCl	²	
	Ce(III)	7,90	14,12					20,0	1,0 M KNO ₃	²	
		7,8	12,5					25,0	0,1 M	²	
		8,5	14,97					25,0	0,1 M NH ₄ ClO ₄	²	
		8,46	15,02					25,0	1,0 M KNO ₃	²	
	Pr(III)	8,64	15,5					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Nd(III)	8,8	15,93					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
		8,12	14,68					25,0	0,1 M KCl	²	
	Sm(III)	9,1	16,87					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Eu(III)	9,1	17,01					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
		8,99	16,26					25,0	0,1 M KCl	²	
	Gd(III)	9,01	17,05					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
		9,0	16,95					20,0	0,1 M NaNO ₃	²⁰	
	Tb(III)	9,08	17,27					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Dy(III)	9,08	17,38					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
		8,88	16,4					25,0	0,1 M	²	
	Ho(III)	9,18	17,31					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Er(III)	9,24	17,22					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
	Tm(III)	9,35	17,23					25,0	0,1 M KNO ₃	²	
9,03		16,34					25,0	0,1 M KCl	²		
Yb(III)	9,38	17,12					25,0	0,1 M KNO ₃	²		

	ion metálico	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{130}$	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{11-2}$	T (°C)	I	Ref.
	Lu(III)	9,5	8,02					25,0	0,1 M KNO_3	²
		9,4	16,38					25,0	0,1 M KCl	²
mida	La(III)	6,18	11,08	14,48			16,27	25,0	0,1 M KCl	²
	Sm(III)	6,67	11,9	15,03			16,52	25,0	0,1 M KCl	²
	Eu(III)	6,66	11,88	14,77			16,37	25,0	0,1 M KCl	²
	Gd(III)	6,68	11,98	14,82			16,56	25,0	0,1 M KCl	²
		7,02	12,57					25,0	0,1 M KCl	²⁰
	Tb(III)	6,99	12,58	15,38			17,91	25,0	0,1 M KCl	²
	Dy(III)	7	12,71	15,48			18,58	25,0	0,1 M KCl	²
	Ho(III)	7,18	13,1	15,72			18,46	25,0	0,1 M KCl	²
	Er(III)	7,27	13,28	15,68			18,61	25,0	0,1 M KCl	²
	Tm(III)	7,35	13,44	15,38			18,67	25,0	0,1 M KCl	²
Yb(III)	7,42	13,64	15,91			19,14	25,0	0,1 M KCl	²	
midp	Co(II)	4,95								⁶
		4,92	8,18					30,0	0,1M KCl	²
	Ni(II)	6,18								⁶
		6,16	9,93					30,0	0,1 M KCl	²
	Cu(II)	9,5								⁶
		9,43	13,11					30,0	0,1 M KCl	²

Tabla 3.4. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes globales de formación de especies homonucleares.

No se ha podido encontrar en la literatura valores para la interacción de iones lantánidos con el midp, sólo hay datos para algunos metales de transición 3d. Para los otros ligandos ha sido posible obtener datos bibliográficos de estos sistemas, aunque en el caso del bzlda sólo con Gd(III). Claramente el ligando con más resultados encontrados es el ida, para el cual se han hecho muchos trabajos de determinación de constantes en solución acuosa. En menor medida se han encontrado resultados para sus N-derivados, el mida y el hida.

De los valores reportados en la literatura se puede observar que para todos los sistemas Ln-L se detectaron las especies $[\text{LnL}]^+$ y $[\text{LnL}_2]^-$, tanto para el ida como para los otros ligandos. La especie $[\text{LnL}_3]^{3-}$ ha sido detectada para el ligando mida y en algunos reportes de ida.


 Figura 3.1. Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-ida a $25,0 \pm 0,1$ °C en NMe_4Cl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Sm}] = 20 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{ida}] = 60 \text{ mmol L}^{-1}$. L = ida.⁴

Para el caso del ida algunos autores reportaron especies con el ligando en sus formas protonadas, HL⁻ y H₂L: [Ln(HL)]²⁺ y [Ln(H₂L)]³⁺.¹⁰

De los datos bibliográficos de la tabla 3.4, se desprende que este tipo de complejos aumenta su estabilidad al variar el ion lantánido de los más voluminosos a los más pequeños. Esto es esperable por el carácter electrostático de los enlaces de coordinación que se dan en estos casos. Esta tendencia se da para todos los ligandos, no sólo con los lantánidos sino también con los metales de transición 3*d*, creciendo el valor de la constante del Co al Cu.

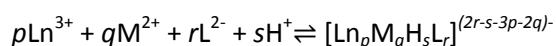
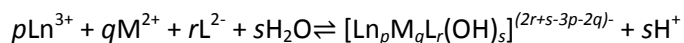
En la figura 3.1 se muestra como ejemplo un diagrama de distribución de especies para el sistema Sm-ida para una relación molar 1:3, en las mismas condiciones de temperatura y fuerza iónica que las empleadas en este trabajo. En el diagrama se aprecia que el ion lantánido permanece libre (como acuación) a valores de pH muy ácidos y que la complejación se da a un pH mayor a 3. La especie [Sm(ida)₃]³⁻ aparece a un pH muy cercano a la neutralidad, prácticamente al mismo tiempo que se produce el precipitado del hidróxido de samario.

Si se compara los valores de las constantes para el ion Gd(III) con ida, bzliida, mida o hida, se puede observar que los tres primeros presentan valores de constantes muy similares, indicando que los sustituyentes formados únicamente por cadenas carbonadas no participan en la coordinación. Ahora bien, estos tres ligandos, claramente presentan valores de constantes menores a los detectados para el hida. Esto se debe a que el hida tiene un modo de coordinación diferente a los otros, en el cual el grupo hidroxietilo participa de la interacción. Esto ya ha sido observado para otros ligandos, como por ejemplo aminoácidos conteniendo grupos hidroxietilo, en los cuales éste coordina al centro metálico.^{20,21}

Complejación con iones metálicos mixtos

Solamente se ha encontrado en la bibliografía estudios de este tipo para especies heteropolinucleares para el ida, con La(III), Ce(III), Sm(III), Ho(III) e Yb(III) y diversos cationes metálicos, entre ellos metales de transición 3*d* como Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), VO²⁺, Fe(III) y Al(III). No ha sido posible encontrar este tipo de estudios para los ligandos utilizados en este trabajo. Este tipo de complejos de ida son muy relevantes, debido a la formación en estado sólido de compuestos porosos del tipo MOF con diversos lantánidos y cationes divalentes (ver 1. Antecedentes). En trabajos realizados previamente por este grupo de investigación se han reportado los complejos de la tabla 3.5.

A continuación, se detallan las ecuaciones generales y sus correspondientes constantes globales de formación θ_{pqrs} para los sistemas Ln-M-L:



De igual manera que para las constantes de formación de los complejos con un solo metal, en las constantes el primer subíndice indica el número de lantánidos, el segundo el número de metales divalentes, el tercero el número de ligandos y el cuarto el número de protones, los cuales integran el complejo. Este último subíndice puede ser positivo o negativo, dependiendo si en el proceso de formación del complejo se unen o se pierden protones respectivamente.

En la tabla 3.5 se puede observar la formación de diversas especies heteropolinucleares para el sistema estudiado con ida, dependiendo de los iones metálicos utilizados. Una especie de particular importancia es la $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{ida})_6]$, la cual tiene la misma estequiometría que la aislada en estado sólido que presenta la estructura del tipo MOF. Este complejo se forma para muchos metales de transición divalentes. Además, para varios sistemas se detectó una especie con la misma estequiometría pero en su forma hidroxilada, $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{OH})_3(\text{ida})_6]^{3-}$, predominante a valores de pH más básicos.

Al igual que para los complejos homonucleares, éstos siguen las mismas tendencias, obteniéndose valores de constantes de formación mayores al disminuir el radio del ion metálico, a igual carga.

Ln	M	log β_{2360}	log β_{236-3}	log β_{1230}	log β_{1130}	log β_{1120}	log β_{1110}	log β_{1131}	log β_{1121}	log β_{113-1}	log β_{111-1}	Ref.
La	Ca ²⁺	33,4	6,76			11,17	6,79					16
	Mg ²⁺	34,56	7,22			11,53	7,17					16
	Mn ²⁺	37,39					6,18			7,22		16
	Fe ²⁺		20,79				7,45					16
	Co ²⁺	49,95				15,0	9,31			13,86	3,31	16
	Ni ²⁺	55,55				17,37				16,70		16
	Cu ²⁺	57,72				18,41	12,01			16,73		16
	Zn ²⁺	49,10								13,69		16
Ce	Ca ²⁺	37,65	9,22			12,43	7,04					16
	Mg ²⁺	37,79	9,88			12,35	7,10					16
	Mn ²⁺	37,92	15,11			11,3						16
	Fe ²⁺		22,4				8,18					16
	Co ²⁺	52,7					10,32			15,6		16
	Ni ²⁺	56,91				17,67				18,70		16
	Cu ²⁺	60,8				19,96	14,02					16
	Zn ²⁺	53,03				16,78	10,47			16,60		16
Sm	Mn ²⁺					12,26			18,69		0,29	4
	Fe ²⁺						7,39					4
	Co ²⁺	48,48						26,66				4
	Ni ²⁺	55,07						28,70				4
	Cu ²⁺	58,65						30,12				4
	Zn ²⁺			23,75			8,19					4
	Cd ²⁺	41,41					8,22	24,49				4
	VO ²⁺	58,22			24,58							4
Ho	Ca ²⁺	43,99	15,06			14,62	9,09			9,94		16
	Mg ²⁺	44,74	16,68			14,85	9,13			10,61		16
	Mn ²⁺	44,67	21,10			14,25	8,91			11,54		16
	Fe ²⁺	48,5				14,75	8,92					16
	Co ²⁺	53,81				16,60	10,10			16,94		16
	Ni ²⁺	59,53				18,41	10,83			19,97		16
	Cu ²⁺	62,07				19,96	12,95			19,47		16
	Zn ²⁺	51,97	33,11									16
Yb	Ca ²⁺	19,78				15,57	9,608				4,28	16
	Mg ²⁺		19,6			15,78	9,6				4,17	16
	Mn ²⁺					15,01	8,42					16
	Fe ²⁺	46,9	24,79			14,92	9,09					16
	Co ²⁺	53,8				16,78	10,24			17,49		16
	Ni ²⁺	59,56					9,9			22,10		16
	Cu ²⁺	61,1	40,27			19,17	11,7					16
	Zn ²⁺	51,3	32,3				9,32					16

Tabla 3.5. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes globales de formación de especies heteropolinucleares.

En la figura 3.2 se muestra como ejemplo, un diagrama de distribución de especies para el sistema Sm-Cu-ida. La especie $[\text{Sm}_2\text{Cu}_3(\text{ida})_6]$ se hace mayoritaria a valores de pH cercanos a la neutralidad, siendo posible aislar este complejo a esos valores de pH. Esta especie ha sido

detectada para diversos sistemas Ln-M-ida, pero en muchos casos su predominancia no es marcada.^{4,16}

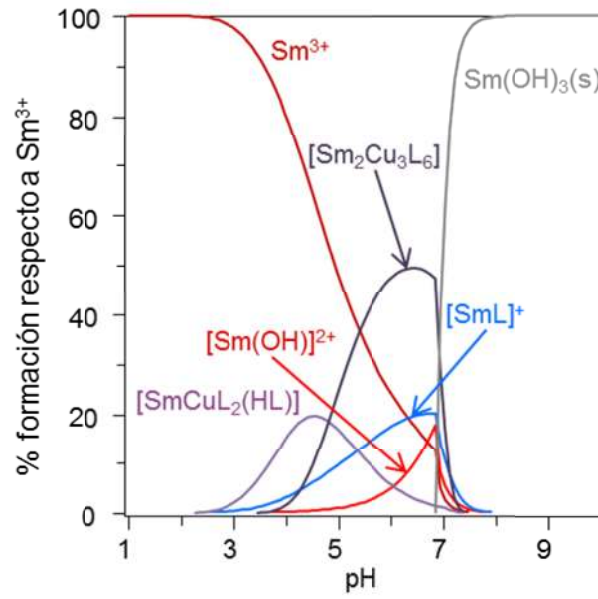


Figura 3.2. Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-Cu-ida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Sm}] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Cu}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{ida}] = 30 \text{ mmol L}^{-1}$. L = ida.⁴

3.2. Parte experimental

Se estudiaron los sistemas conteniendo un ligando (L) y un lantánido (Ln) y/o metal de transición 3d (M). Los ligandos empleados fueron: ácido N-benciliminodiacético ($H_2bzlida$), ácido N-(2-hidroxietil)-iminodiacético (H_2hida), ácido N-metiliminodiacético (H_2mida) y ácido N-metiliminodipropiónico (H_2midp). Los lantánidos utilizados fueron: cerio(III), samario(III), gadolinio(III) e yterbio(III). Se eligieron estos cuatro iones lantánidos por encontrarse distribuidos a lo largo de toda la serie. De esta forma se puede extrapolar su comportamiento general al resto de la serie, sin necesidad de realizar las medidas para todos, lo cual implica un alto costo de recursos y tiempo. Los metales de transición 3d fueron: cobalto(II), níquel(II) y cobre(II).

Para la determinación de las constantes de equilibrio de protonación y de formación de especies complejas se debe elegir un electrolito inerte para mantener constante la fuerza iónica del medio. Muchos ligandos aminopolicarboxílicos interaccionan muy fuertemente con iones alcalinos como el Na^+ o el K^+ , por lo cual las sales iónicas que pueden ser utilizadas para estas determinaciones son por ejemplo el cloruro de tetrametilamonio (NMe_4Cl), que minimiza la interacción con el ligando. De todas maneras, pequeñas proporciones de iones alcalinos no se espera que tengan un efecto tan marcado en las protonaciones y menos aún en la formación de complejos en presencia de iones como los lantánidos, que son comparativamente mucho más cargados.¹

Para las titulaciones potenciométricas se prepararon soluciones ácidas de los distintos cloruros metálicos, las cuales fueron estandarizadas de acuerdo con métodos habituales.²² Las soluciones de HCl fueron preparadas a partir de la dilución de ampollas marca Merck y su concentración se determinó mediante titulación potenciométrica de biftalato de potasio (toma en peso). Las soluciones de NMe_4OH fueron preparadas a partir de $NMe_4OH \cdot 5H_2O$ (97% marca Sigma) y su concentración se determinó por titulación potenciométrica de bórax. Todas las soluciones fueron preparadas con agua MilliQ (resistividad mayor o igual a $18 \mu S cm^{-1}$) y burbujeadas con $Ar(g)$ para remover el dióxido de carbono.

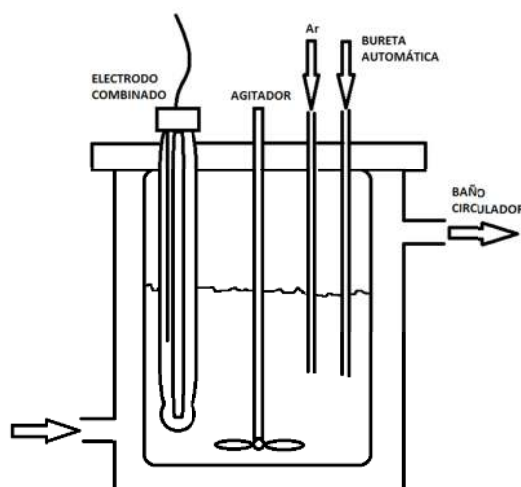


Figura 3.3. Esquema de la celda de titulación potenciométrica.

Las constantes de protonación de los ligandos se determinaron a partir de tres titulaciones potenciométricas (cada una de aproximadamente 150 puntos experimentales), en un rango de concentración de 0,1-10 mmol L⁻¹. Posteriormente se evaluó la interacción Ln-L por medio de cuatro titulaciones potenciométricas (cada una de entre 100 a 150 puntos experimentales) para cada sistema, a una concentración de ion lantánido entre 1 a 10 mmol L⁻¹ y relaciones molares Ln(III):L variando entre 1:1 a 1:4. De igual forma se evaluó la interacción entre ligando e ion metálico 3d mediante tres titulaciones potenciométricas (cada una de entre 100 a 150 puntos experimentales) para cada sistema, a una concentración de ion metálico entre 1 a 10 mmol L⁻¹ y relaciones molares M(II):L variando entre 1:1 a 1:3. Finalmente, la formación de las especies mixtas fue analizada a través de tres nuevas titulaciones potenciométricas (cada una de entre 100 a 150 puntos experimentales) para cada sistema M(II):Ln(III):L con relaciones molares 1:1:1, 1:1:3 y 2:3:6 y diferentes concentraciones totales para cada componente.

Se cubrió un intervalo de pH de 2,0 a 10 para aquellos sistemas en los que no se observó formación de sólido durante las titulaciones. En el resto de los sistemas estudiados, el intervalo de pH se redujo de 2,0 hasta el valor de pH donde se detectó visualmente la presencia de sólido en la celda de valoración. En esos casos, la formación de hidróxido de lantánido sólido (Ln(OH)₃) fue consistente con los valores de solubilidad (tabla 3.3), obteniéndose el precipitado a menores valores de pH para los Ln más pequeños. Este valor de pH fue en todas las titulaciones superior a 6,2 para todos los sistemas.

Para las constantes de formación de las especies solubles hidroxiladas de Sm(III) e Yb(III) se emplearon valores reportados previamente en condiciones iguales o muy similares de temperatura y fuerza iónica. Los valores empleados aparecen en la tabla 3.6.

Ln	β_{1-1}	T(°C)	I	Ref.
Sm	-6,7	25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	⁴
Yb	-7,7	25,0	0,5 M NMe ₄ Cl	¹⁶

Tabla 3.6. Datos bibliográficos de logaritmo de constantes de hidrólisis para iones lantánidos.

Para Ce(III) y Gd(III) se determinó la constante de hidrólisis β_{1-1} en las mismas condiciones mediante titulaciones potenciométricas de la solución de Ln(III). Se realizaron para ello tres titulaciones potenciométricas (cada una de aproximadamente 150 puntos experimentales), en un rango de concentración entre 1,5 a 4,5 mmol L⁻¹. Estos valores obtenidos y los reportados para Sm e Yb fueron usados para todos los cálculos de formación de complejos posteriores.

Para los iones M(II), las reacciones de hidrólisis no son tan importantes en el rango de pH de estudio. De todas maneras, para evaluar su incidencia en los cálculos de las constantes de formación de complejos, se incluyeron los valores previamente reportados ² de constantes de hidrólisis para los M(II), no obteniéndose cambios en los resultados obtenidos ni en la bondad de los ajustes en ningún caso.

En cada titulación potenciométrica, las soluciones fueron colocadas dentro de una celda de titulación de 50 mL de capacidad como la que se muestra en la figura 3.3. Luego de que se estableciera el equilibrio térmico, la concentración de iones hidrógeno fue determinada por sucesivas medidas, realizadas luego de una pequeña adición de solución patrón de Me₄NOH de una concentración exactamente conocida de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹. Algunas titulaciones potenciométricas fueron realizadas empleando NaOH en vez de Me₄NOH,

obteniéndose idénticos resultados. Tanto las adiciones de base como las medidas de f.e.m. fueron realizadas utilizando un titulador automático Mettler-Toledo T50. La fuerza iónica se mantuvo constante durante todas las medidas utilizando una solución de Me_4NCl de concentración $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ y una concentración inicial relativamente baja de iones metálicos y ligandos, las cuales sumadas no superaban un 5% de la fuerza iónica total. Antes y durante cada titulación, se hizo pasar en todo el sistema una corriente de gas argón de alta pureza, lavado y previamente saturado en una solución de la fuerza iónica utilizada para las medidas, con el fin de eliminar el efecto del dióxido de carbono atmosférico. La temperatura fue mantenida constante mediante circulación de agua a temperatura controlada en $25,0 \pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$. Luego de cada adición de solución valorante se verificó el establecimiento del equilibrio controlando la deriva de las sucesivas medidas de f.e.m.

Los valores de constante de potencial de celda E° y los potenciales de unión líquida fueron determinados mediante titulaciones independientes del HCl con la solución valorante, en las mismas condiciones de fuerza iónica y temperatura que las de trabajo, según ²³. De esta manera, la escala de pH fue la escala de la concentración de hidrogeniones libres.²

El análisis de los datos fue realizado mediante el programa de cálculo HYPERQUAD²⁴. El ajuste entre los valores predichos por cada modelo propuesto y los datos experimentales se estimaron mediante el parámetro σ , que corresponde a la suma de las diferencias entre valores esperados y experimentales al cuadrado. Para cada sistema se evaluaron diversos modelos y estequiometrias, seleccionándose finalmente los que presentaran mejores ajustes de σ , menores valores del parámetro X^2 que estima la validez del modelo y la coherencia interna de los valores obtenidos de desviación estándar para cada constante obtenida.²⁴ Para la construcción de los diagramas de especies se utilizó el programa HySS.²⁵

3.3. Resultados del sistema Ln-bzlida

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los sistemas Ln-H₂bzlida en base a los estudios potenciométricos realizados a 25,0 ± 0,1 °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹.

La forma neutra totalmente protonada del ácido N-benciliminodiacético es representada como H₂bzlida, mientras que la forma totalmente desprotonada del ligando es representada como bzlida²⁻. Las ecuaciones correspondientes a las constantes globales de protonación del ligando a partir de su forma totalmente desprotonada, son:



La primera constante de protonación corresponde al grupo amino (β_{11}) y las otras dos corresponden a los grupos carboxilato. En la tabla 3.7 se muestran los valores obtenidos de las constantes y el σ de ajuste para el modelo.⁴

	log β_{11}	log β_{12}	log β_{13}	σ
bzlida ²⁻	8,80(1)	11,27(3)	13,46(9)	0,8

Tabla 3.7. Logaritmo de las constantes de protonación para el bzlida²⁻ a 25,0 ± 0,1 °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹.

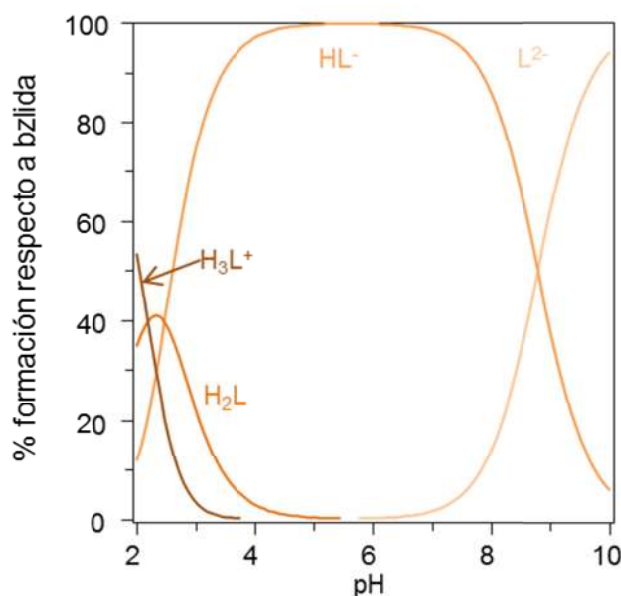


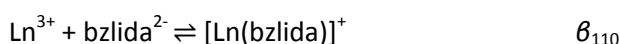
Figura 3.4. Diagrama de distribución de especies del bzlida con una concentración de 5 mmol L⁻¹, a 25,0 ± 0,1 °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹, L = bzlida.

En la tabla 3.7 se pueden observar valores de constantes muy similares a los previamente reportados para el bzlida aunque no son las mismas condiciones de temperatura y/o fuerza iónica (ver tabla 3.1). Cuando se compara con las constantes del ligando ida en las mismas condiciones, se observan valores muy similares excepto para la primera constante de protonación que es más pequeña. El grupo bencilo interacciona con el par de electrones no

enlazantes del grupo amino, quitándole densidad de carga y provocando que éste sea menos básico (ver 3.1. Introducción).

Con las constantes determinadas se construyó el diagrama de distribución de especies para el H₂bzlida (figura 3.4). En el mismo se puede observar que la especie H₃bzlida⁺ solo aparece a valores de pH muy bajos, perdiendo el protón muy fácilmente. La especie neutra existe en un rango de pH de muy ácido a moderado, también perdiendo otro protón fácilmente y dando la especie que es la predominante en un mayor rango de pH, Hbzlida⁻. La especie totalmente desprotonada se hace mayoritaria a valores de pH básicos.

Tomando como base las constantes de protonación del ligando y las de hidrólisis de los lantánidos, pueden estudiarse los sistemas Ln-bzlida, realizando las titulaciones con ambos reactivos en solución. Para los cuatro lantánidos fue posible detectar las especies [Ln(bzlida)]⁺, [Ln(bzlida)₂]⁻, [Ln(bzlida)₃]³⁻, siendo el mejor modelo de ajuste para todos los casos. Las reacciones de complejación para obtener cada una de estas especies son las siguientes.



En la tabla 3.8 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los cuatro sistemas Ln-bzlida y los correspondientes valores de σ para los ajustes. Como es de esperar, generalmente el valor de las constantes aumenta al disminuir el tamaño del lantánido (3.1 Introducción)¹⁰. Al comparar los resultados con los valores reportados para los sistemas Ln-ida, se observa la detección de especies análogas con valores de constantes del mismo orden (tabla 3.4). La similitud entre ambos sistemas implica que en estas condiciones es difícil determinar si hay un efecto del grupo bencilo en las constantes de formación. Se tiene pocas referencias bibliográficas para este tipo de sistemas, siendo la única encontrada para Gd-bzlida (ver tabla 3.4).

Ion metálico	log β_{110}	log β_{120}	log β_{130}	σ
Ce	5,15(1)	9,35(1)	12,38(3)	0,7
Sm	5,47(2)	10,20(2)	13,84(4)	0,3
Gd	5,579(9)	10,19(1)	13,53(2)	1,1
Yb	5,97(1)	11,04(2)	12,4(4)	0,4

Tabla 3.8. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-bzlida a 25,0 ± 0,1 °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹.

En la figura 3.5 pueden observarse los diagramas de especies para los cuatro lantánidos en presencia de bzlida, para una relación molar 1:1, contruidos a partir de los valores de las constantes obtenidas, sin incluir la $*K_{50}$ en dicha construcción. De todas maneras, posteriormente fueron incluidos los valores de $*K_{50}$, con el fin de conocer el rango de pH donde aparece el hidróxido de lantánido, el cual es representado en el diagrama con la zona pintada de celeste. A pH muy ácido prácticamente no existe interacción entre los iones lantánidos y el ligando, permaneciendo el bzlida en sus formas protonadas y el Ln(III) como ion libre. La interacción se da principalmente en el rango de pH de levemente ácido a neutro,

entre valores de pH de 4 a 7. En esta región las especies complejas son $[\text{Ln}(\text{bz}l\text{id}a)]^+$ y $[\text{Ln}(\text{bz}l\text{id}a)_2]$, siendo la mayoritaria la de estequiometría 1:1.

Si observamos el diagrama del ligando en ausencia de iones metálicos (figura 3.4), la especie totalmente desprotonada no aparece hasta un valor de pH cercano a 6. Sin embargo, en presencia de un ion lantánido las especies formadas contienen al ligando en su forma totalmente desprotonada. Esto es evidencia de la estabilidad de estos complejos, que provocan una desprotonación anticipada del bz lida. A valores de pH cercanos a 4 ya aparece la especie correspondiente a la primera hidrólisis del ion lantánido.

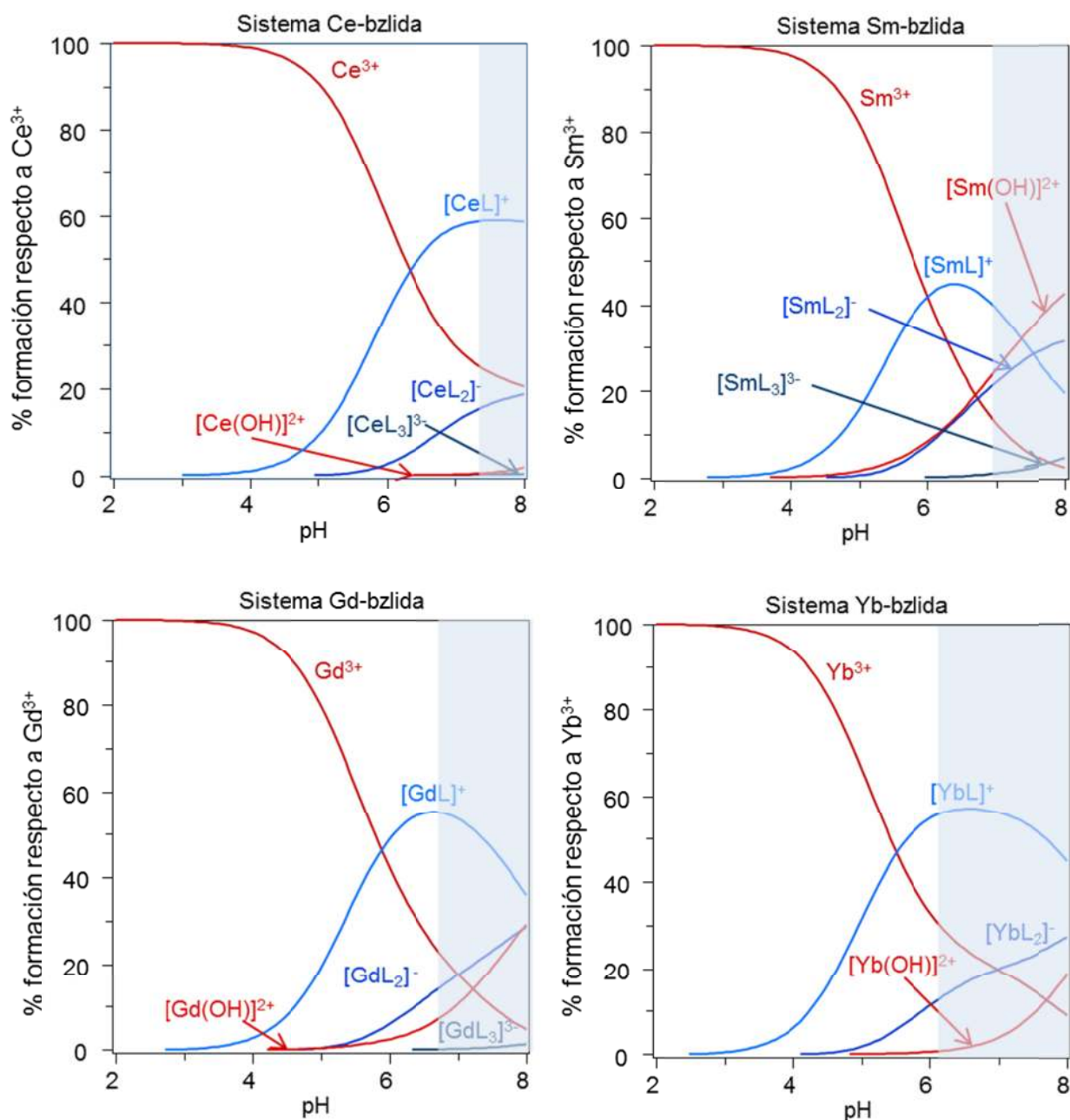


Figura 3.5. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-bz lida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, L = bz lida, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bz}l\text{id}a] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Comparando los diagramas de la figura 3.5 para los cuatro lantánidos, se puede observar un desplazamiento de la interacción a valores de pH más ácidos, como es de esperar debido a la contracción lantánida y la mayor estabilidad de los complejos al disminuir el radio del ion metálico.

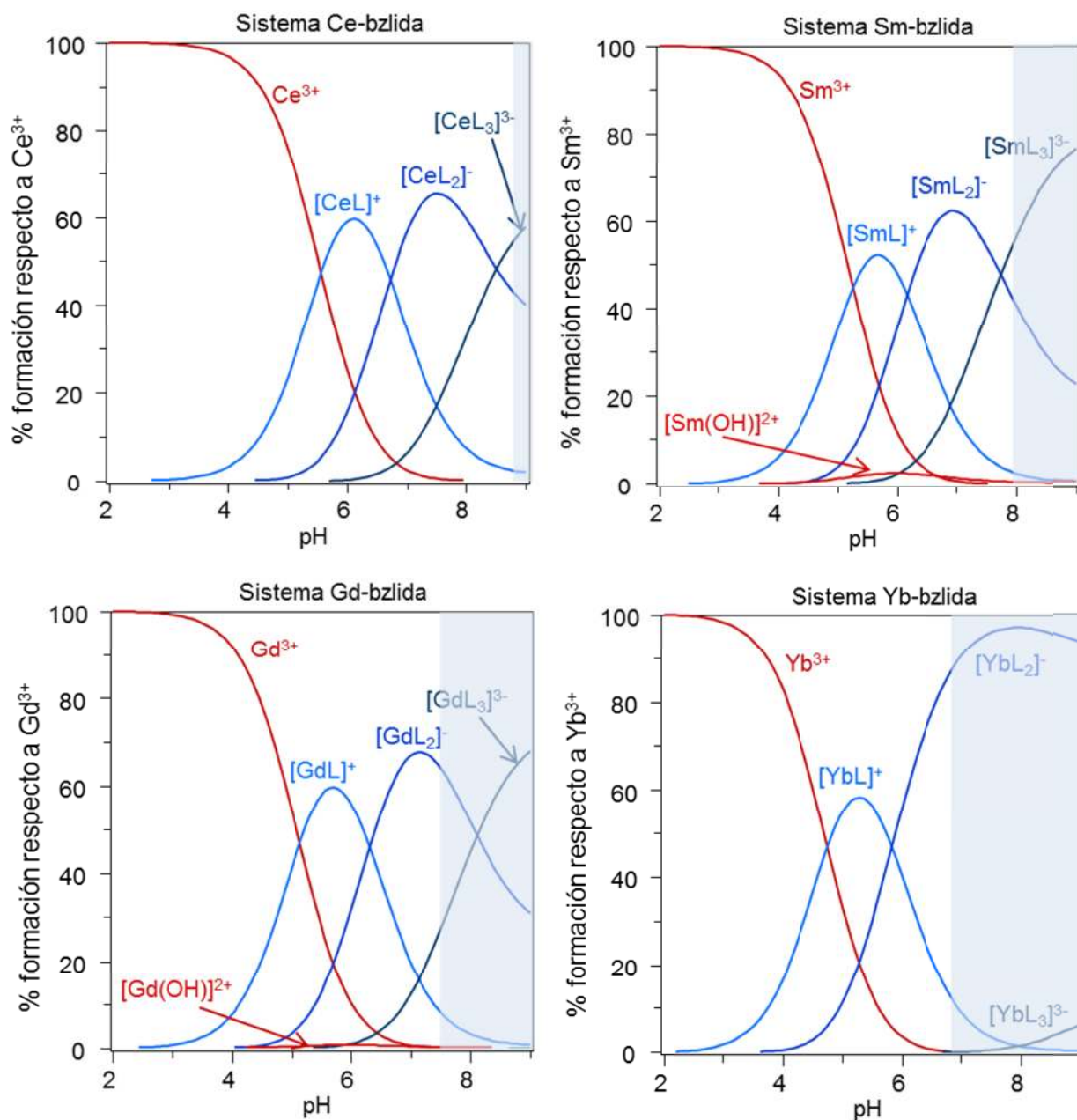


Figura 3.6. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-bzilda a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{L} = \text{bzilda}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzilda}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$.

Cuando se varía la relación molar Ln-ligando hasta 1:3 para la construcción de los diagramas, como es de esperar el exceso de ligando provoca un desplazamiento en los equilibrios, favoreciéndose la formación de las especies complejas de los iones lantánidos (figura 3.6). De esta manera, la especie $[\text{Ln}(\text{bzilda})]^+$ aparece en mayor porcentaje a menores valores de pH. Por otra parte, las especies con estequiometrías Ln:L 1:2 y 1:3 se ven favorecidas, como es el

caso de $[\text{Ln}(\text{bzlida})_2]^-$ y $[\text{Ln}(\text{bzlida})_3]^{3-}$, que para esta relación molar se convierten en especies mayoritarias en un amplio rango de pH.

Los productos de hidrólisis de los Ln prácticamente desaparecen de los diagramas en condiciones de exceso de ligando, pues la mayor cantidad de ligando favorece la formación de los complejos (figura 3.6) y la formación del hidróxido de lantánido se ve desplazada a valores de pH más altos. Esto es consistente con lo observado también experimentalmente para los valores de pH en los que se detectó la formación de sólido.

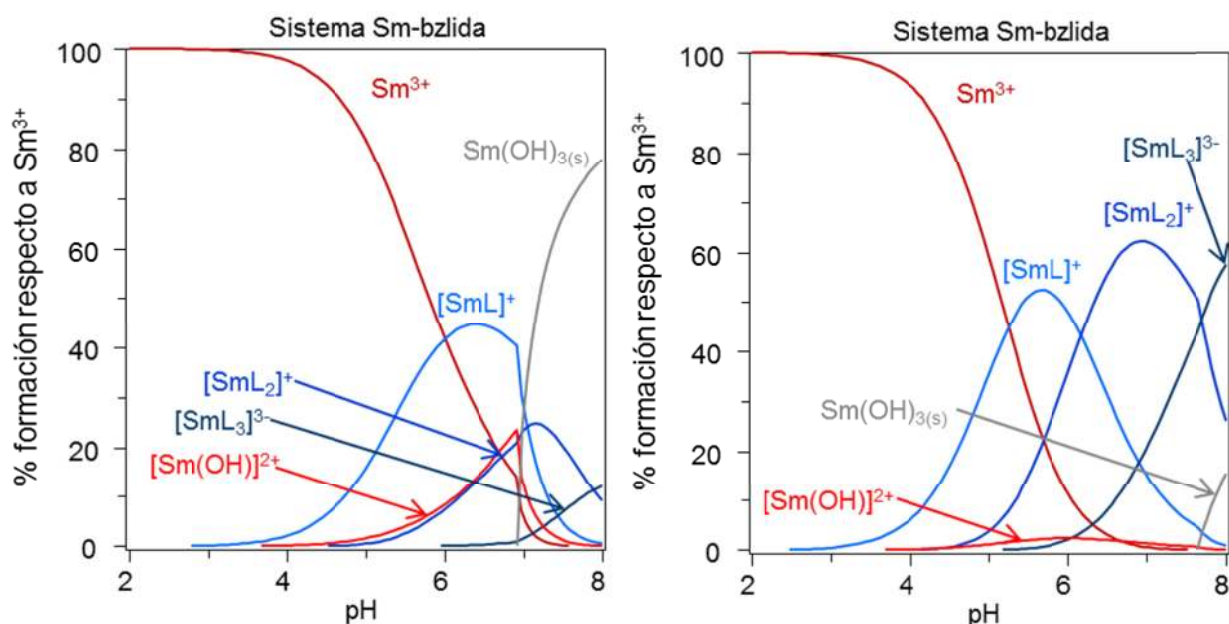


Figura 3.7. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ incluyendo las K_{so} , L = bzlida, izquierda $[\text{Sm}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$; derecha $[\text{Sm}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$

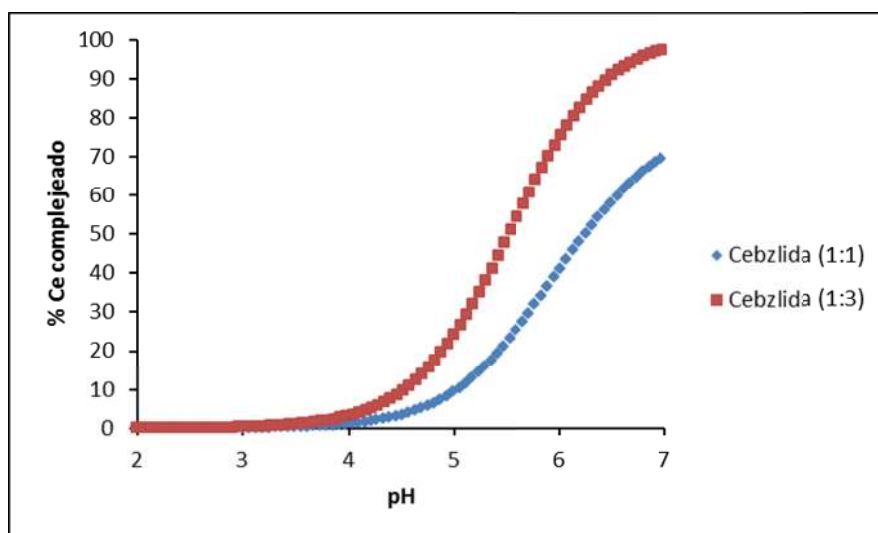


Figura 3.8. Porcentaje de complejación de ion Ce en función del pH, a relaciones molares 1:1 y 1:3.

Además mediante la simulación de diagramas de distribución en las condiciones de las titulaciones se pudo observar que la formación de sólido está de acuerdo con los valores de

solubilidad reportados para los hidróxidos para valores de pH comprendidos entre 7 y 8, hecho que se verifica al construir los diagramas incluyendo el valor de la $^*K_{s0}$. Un ejemplo se muestra en la figura 3.7, donde se observan los diagramas del sistema Sm-bzlida construidos con los valores de constantes obtenidos e incluyendo los valores de $^*K_{s0}$, donde puede verse la formación del hidróxido de samario.

Los diagramas de distribución de especies obtenidos son similares a los observados en trabajos anteriores para los sistemas Ln-ida.^{4,10}

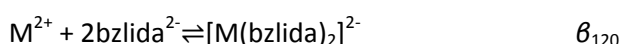
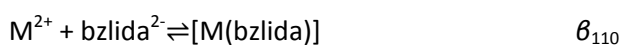
En la figura 3.8 puede verse el porcentaje de ion Ce(III) que forma complejo en función del pH para relaciones molares 1:1 y 1:3. Del gráfico se deduce que hay un gran porcentaje de metal complejado en todo el rango de pH de trabajo. A su vez, es claro que a mayores relaciones molares ligando-lantánido, mayor es el porcentaje de ion metálico interaccionando con el bzlida.

Resultados del sistema Ln-M-bzlida

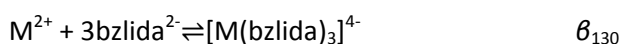
A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los sistemas Ln-M-bzlida para los estudios potenciométricos realizados a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Se determinaron en primera instancia los valores de las constantes de formación de complejos de M(II)-bzlida a partir de los datos obtenidos de las titulaciones potenciométricas de los distintos M(II) en conjunto con el bzlida y las constantes de protonación del ligando.

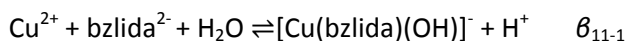
Para todos los sistemas M(II)-bzlida fue posible detectar las especies $[\text{M}(\text{bzlida})]$ y $[\text{M}(\text{bzlida})_2]^{2-}$. Además, para cada sistema se determinó la presencia de una tercera especie. En el caso de los iones Co(II) y Ni(II) se detectó la especie $[\text{M}(\text{bzlida})_3]^{4-}$, mientras que para el ion Cu(II) se evidenció la formación de la especie $[\text{Cu}(\text{bzlida})(\text{OH})]^-$. Esto es esperable, debido a que el Cu(II) es más ácido que los otros metales, por su menor tamaño, rodeándose más fácilmente de grupos OH^- . Además, los iones Co(II) y Ni(II) prefieren las geometrías octaédricas, mientras que el Cu(II) muestra menos tendencia a completar un número de coordinación 6 frente a ligandos exclusivamente polidentados.² Las reacciones de formación de cada una de estas especies se muestran a continuación. Para las dos especies en común:



Para la especie $[\text{M}(\text{bzlida})_3]^{4-}$, obtenida para Co(II) y Ni(II):



Y para la especie $[\text{Cu}(\text{bzlida})(\text{OH})]^-$:



En la tabla 3.9 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los tres sistemas y los correspondientes valores de σ para los ajustes. Los valores de las constantes aumentan al desplazarse en el período de Co a Cu, siguiendo la serie de Irving-Williams²⁶.

Ion metálico	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{130}$	$\log \beta_{11-1}$	σ
Co	6,56(2)	12,49(2)	17,35(5)		0,3
Ni	7,71(2)	14,52(2)	20,54(4)		0,2
Cu	10,39(5)	15,16(6)		1,89(6)	0,8

Tabla 3.9. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas M-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

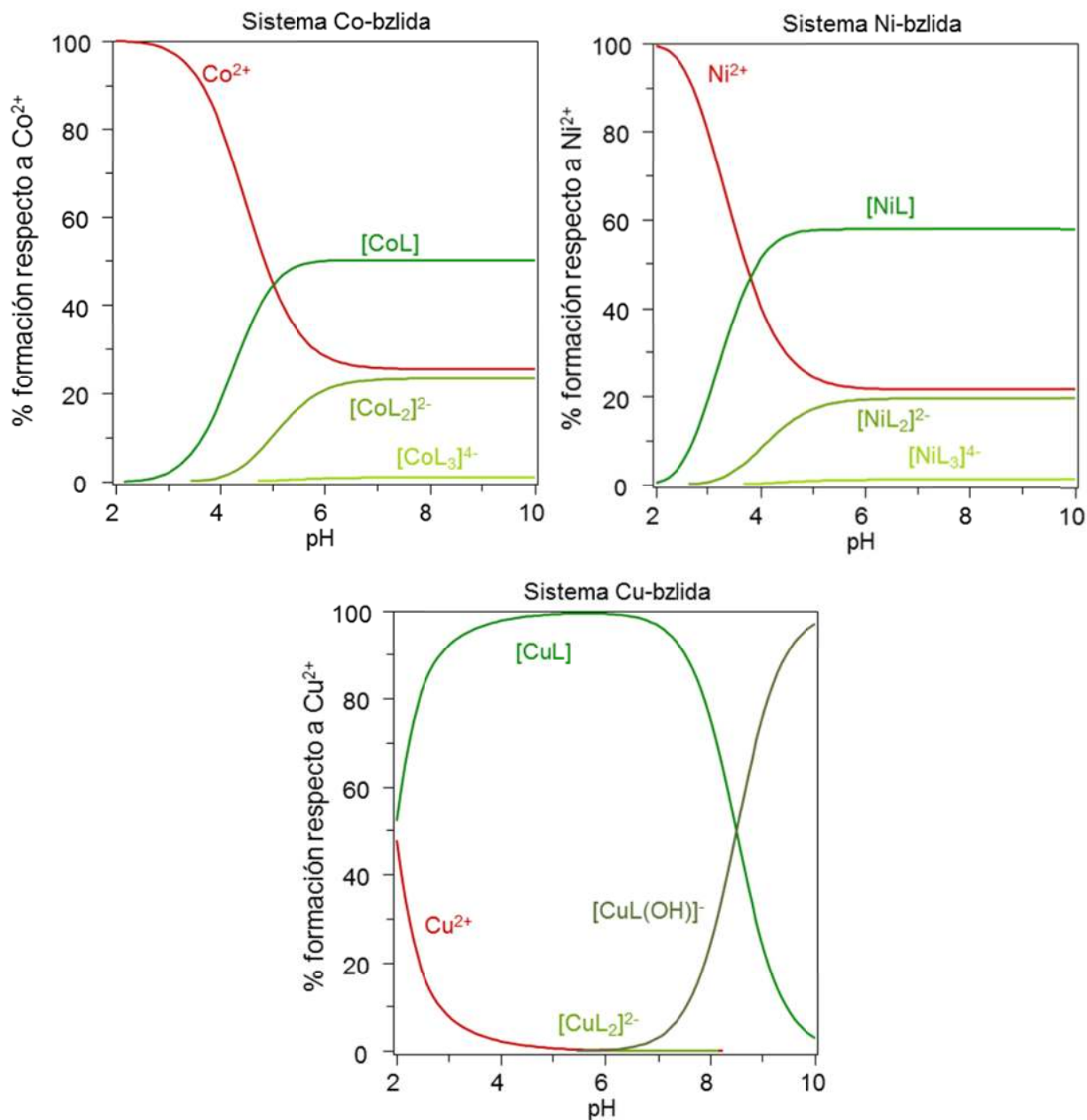
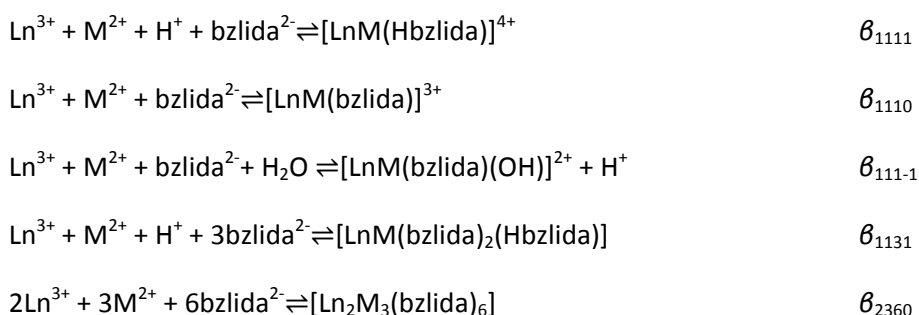


Figura 3.9. Diagrama de distribución de especies de los sistemas M-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$. L= bzlida

En la figura 3.9 se muestran los diagramas de distribución de especies para los tres iones *3d* en presencia de bzlida en relaciones molares 1:1. Es claro que la interacción más fuerte se da para el ion Cu(II), ya que a menores valores de pH hay mayor porcentaje de ion metálico formando complejo.

Tomando como base las constantes de protonación del ligando, las de formación de los complejos Ln-bzlida, las de formación de los complejos M-bzlida y obteniendo las curvas potenciométricas para los sistemas conteniendo Ln-M-bzlida, se pueden determinar las especies heteronucleares en solución.

Se detectaron distintas especies heteronucleares en solución dependiendo de cada ion metálico empleado. Para el sistema Ln-Co-bzlida las especies detectadas fueron $[\text{LnCo}(\text{bzlida})]^{3+}$, $[\text{LnCo}(\text{bzlida})(\text{OH})]^{2+}$ y $[\text{Ln}_2\text{Co}_3(\text{bzlida})_6]$. En el caso del sistema Ln-Ni-bzlida las especies fueron $[\text{LnNi}(\text{Hbzlida})]^{4+}$, $[\text{LnNi}(\text{bzlida})]^{3+}$, $[\text{LnNi}(\text{bzlida})(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{LnNi}(\text{bzlida})_2(\text{Hbzlida})]$ y $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3(\text{bzlida})_6]$. Finalmente, las especies para el sistema Ln-Cu-bzlida fueron $[\text{LnCu}(\text{bzlida})_2(\text{Hbzlida})]$ y $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{bzlida})_6]$. Para todos los sistemas, la única especie en común es la de estequiometría Ln-M-bzlida 2:3:6, siendo ésta una especie de particular importancia debido a que en los sistemas análogos con ida como ligando es la responsable de formar MOFs al estado sólido (ver 1. Antecedentes). Otra particularidad de estos sistemas heteronucleares es que en algunas especies el ligando aparece parcialmente protonado, lo cual no había sido observado en ninguno de los sistemas anteriores. Las ecuaciones correspondientes a la formación de las distintas especies son:



Ion metálico		log β_{2360}	log β_{1131}	log β_{1111}	log β_{1110}	log β_{111-1}	σ
Co	Ce	48,4(2)			9,68(4)	3,76(8)	0,6
	Sm	48,9(1)			9,69(4)	3,83(9)	0,6
	Gd	48,5(3)			9,73(4)	3,84(9)	0,3
	Yb	50,2(2)			9,74(5)	3,9(2)	0,2
Ni	Ce	54,8(2)	28,31(2)	14,15(6)	10,88(5)	4,80(9)	0,2
	Sm	55,0(1)	28,40(5)	14,53(4)	11,17(3)	4,11(8)	0,2
	Gd	55,7(1)	28,73(5)	14,68(4)	11,33(4)	4,69(6)	0,2
	Yb	55,7(2)	29,16(5)	15,08(5)	11,45(4)	4,9(1)	0,3
Cu	Ce	56,42(8)	28,6(1)				0,4
	Sm	56,6(1)	29,16(3)				0,4
	Gd	57,0(1)	28,5(2)				0,7
	Yb	59,58(4)	29,70(8)				0,5

Tabla 3.10. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-M-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl 0,50 mol L⁻¹.

En la tabla 3.10 se muestran los logaritmos de las constantes globales de formación de las distintas especies detectadas en solución para los diferentes sistemas. Los valores de la tabla

siguen en su mayoría las tendencias esperadas, aumentando la estabilidad de la especie para los iones metálicos de menor radio. Si se observa los valores para un mismo metal de transición $3d$, las constantes aumentan del Ce al Yb. Cuando se comparan los valores para un mismo lantánido, la estabilidad aumenta del Co al Cu. En la figura 3.10 se muestran los diagramas de distribución de especies de los sistemas heteronucleares Sm-Co-bzlida, contruidos para relaciones molares 2:3:6. Por debajo de pH 3 la mayor parte del lantánido se mantiene como ion libre, de igual manera que para el sistema homonuclear (ver figura 3.5). También se mantiene libre el ligando en sus formas protonadas. Si se compara con el diagrama para el sistema Co-bzlida (figura 3.9), se puede observar que tampoco en esta zona el ion Co(II) es capaz de interactuar fuertemente con el ligando.

A valores de pH mayores a 3 se puede observar la formación de la especie heteronuclear catiónica $[\text{LnCo}(\text{bzlida})]^{3+}$, la cual se hace mayoritaria a valores de pH entre 4 y 5. También en esta zona de pH la especie mononuclear $[\text{Co}(\text{bzlida})]$ es de relevancia.

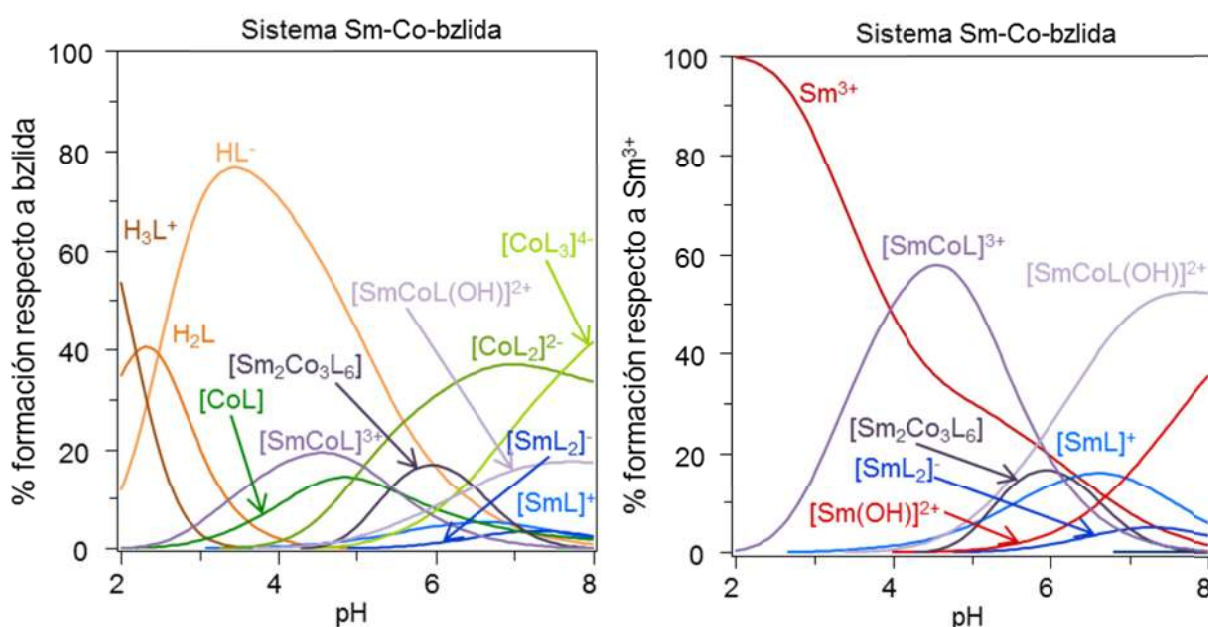


Figura 3.10. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-Co-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{L} = \text{bzlida}$, $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Co}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Cuando el pH es cercano a la neutralidad, la especie mayoritaria es $[\text{Co}(\text{bzlida})_2]^{2-}$, indicativo de la fuerte interacción de este tipo de ligandos con los metales $3d$. También aparecen las especies mononucleares de lantánido, con estequiometrías Ln:bzlida 1:1 y 1:2, pero en menor porcentaje que las de Co. Otra especie relevante, que se forma en gran porcentaje en este rango de pH es $[\text{Ln}_2\text{Co}_3(\text{bzlida})_6]$, la cual presenta su máximo porcentaje de formación a pH 6.

Para valores de pH mayores a 7, la especie hidroxilada $[\text{LnCo}(\text{bzlida})(\text{OH})]^{2+}$ pasa a ser de importancia, así como también la primera hidrólisis del lantánido. También a estos valores de pH se observó experimentalmente la aparición de precipitado, el cual está de acuerdo con los valores de solubilidad de los distintos hidróxidos de los iones lantánidos.

Para los distintos lantánidos los diagramas son muy similares, apareciendo las distintas especies en rangos de pH similares.

En la figura 3.11 se pueden ver los diagramas de distribución de especies de los sistemas heteronucleares Sm-Ni-bzlida. Aunque en este caso el sistema es algo más complejo, ya que para éstos se detectaron más especies heteronucleares, la distribución del diagrama es similar a los sistemas con Co.

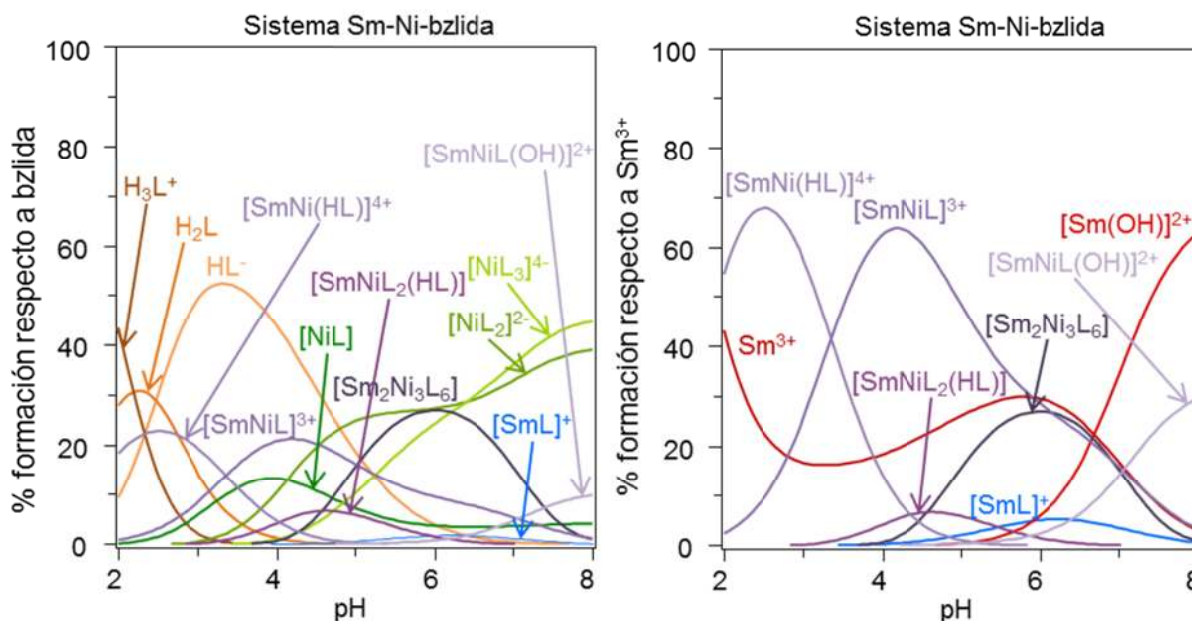


Figura 3.11. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-Ni-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, L = bzlida, $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ni}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Una de las diferencias notorias a pH ácido es la presencia de la especie heteronuclear $[\text{LnNi}(\text{Hbzlida})]^{4+}$, que a diferencia del sistema Sm-Co-bzlida, predomina en una zona de pH en la cual no había interacción en ausencia de níquel.

Otra de las especies mixtas que aparece en el diagrama y que no fue detectada con el sistema Ln-Co-bzlida es $[\text{LnNi}(\text{bzlida})_2(\text{Hbzlida})]$, la cual tiene su máximo porcentaje de formación a pH 4,5 aproximadamente.

La especie $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3(\text{bzlida})_6]$ como las otras en común en los diagramas mixtos de Co y Ni, aparecen en la misma región de pH, con porcentajes relativos de formación similares. No se observan grandes diferencias entre los distintos diagramas al variar el ion lantánido.

En la figura 3.12 se muestran los diagramas de especies del sistema ternario Ln-Cu-bzlida. Los diagramas son algo distintos a los obtenidos en los casos anteriores.

La interacción Cu-bzlida es más fuerte que para los sistemas anteriores, provocando que en toda la región de pH de trabajo las especies mononucleares de Cu(II) sean las mayoritarias en esas concentraciones. En la región ácida a neutra la especie $[\text{Cu}(\text{bzlida})]$ es la predominante, mientras que $[\text{Cu}(\text{bzlida})_2]^{2-}$ es mayoritaria a valores de pH mayores de 7.

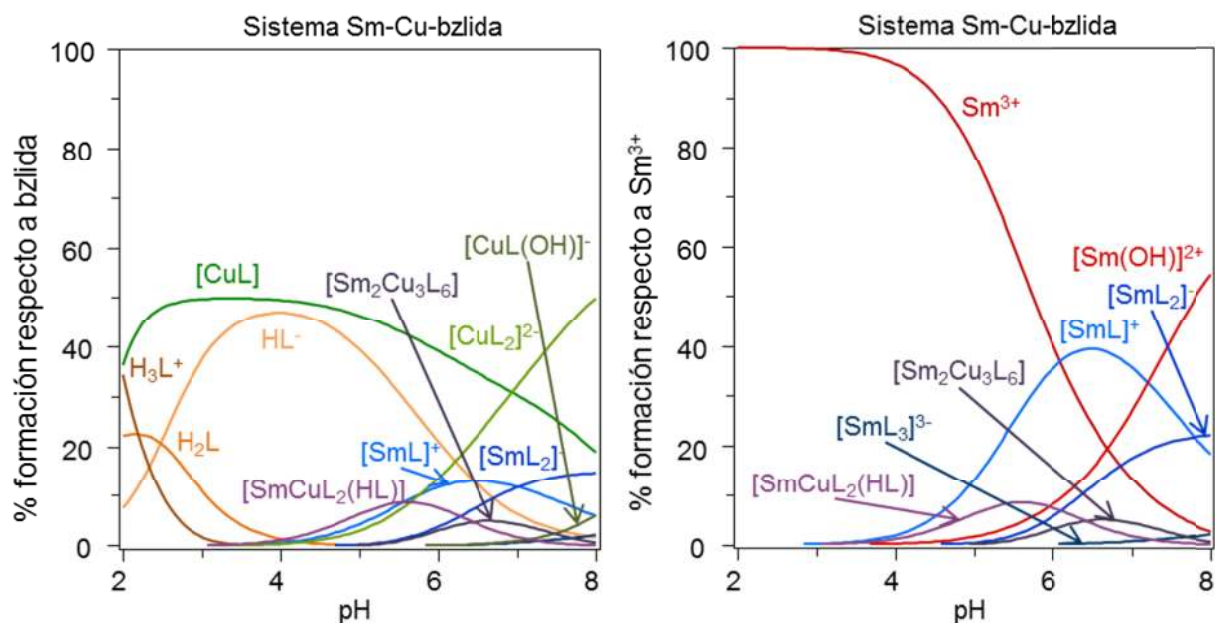


Figura 3.12. Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-Cu-bzilda a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50$ mol L^{-1} , L = bzilda, $[Sm] = 3$ mmol L^{-1} , $[Cu] = 4,5$ mmol L^{-1} , $[bzilda] = 9$ mmol L^{-1} .

También se ven favorecidas las especies mononucleares de Ln(III) respecto a las heteronucleares, lo cual representa una diferencia con los sistemas antes descritos. De todas maneras, para estas concentraciones diluidas, se observa la presencia de especies mixtas. La especie $[LnCu(bzilda)_2(Hbzilda)]$ se forma a valores de pH levemente ácido a neutro y $[Ln_2Cu_3(bzilda)_6]$ a pH neutro. Además, se observa para ambas especies heteronucleares el desplazamiento de su zona de mayor abundancia a valores de pH algo más básicos que para los sistemas con Co y Ni. Así, $[LnCu(bzilda)_2(Hbzilda)]$ tiene su máximo en pH 5,5 y $[Ln_2Cu_3(bzilda)_6]$ en 6,5 aproximadamente.

En la figura 3.13 se muestra el porcentaje de formación de especies heteronucleares relativo a samario variando el metal divalente en las condiciones de medida. Se puede observar que para los sistemas Sm-Co-bzilda y Sm-Ni-bzilda, los porcentajes de Sm(III) integrando especies mixtas son altos, llegando a ciertos valores de pH a retener más del 50 % del ion Sm(III) del sistema. De pH 2 a 6 el mayor porcentaje de Sm complejeado en el sistema con Ni es explicado principalmente por la presencia de la especie $[LnNi(Hbzilda)]^{4+}$. Luego ambos gráficos son similares, si bien el sistema Sm-Cu-bzilda presenta porcentajes de formación relativos a Sm de especies mixtas mucho menores. Esto se debe a la alta estabilidad del complejo $[Cu(bzilda)]$, el cual tiene un valor de constante de formación $\log \beta_{110}$ sensiblemente mayor al de los otros metales 3d (ver tabla 3.9). La gran estabilidad de esta especie desplaza el equilibrio en detrimento de la formación de las especies mixtas.

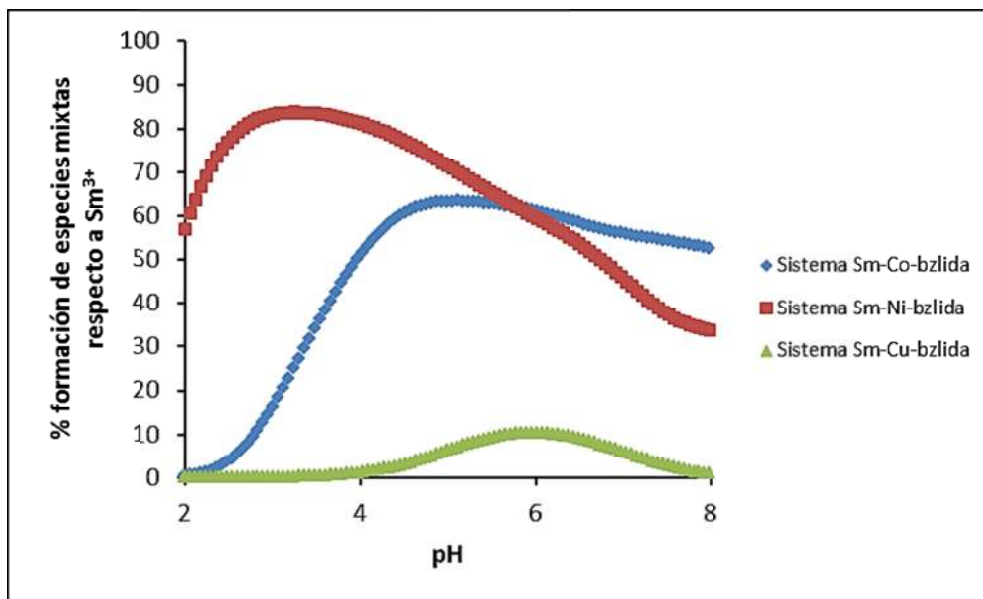
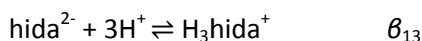
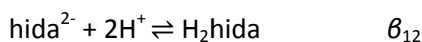


Figura 3.13. Porcentaje de formación de especies heteronucleares respecto a Sm(III) en función del pH. $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{M}] = 4.5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{bzlida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

3.4. Resultados del sistema Ln-hida

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los sistemas Ln-hida para los estudios potenciométricos realizados a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

La forma neutra totalmente protonada del ácido N-(2-hidroxietil)-iminodiacético es representada como H_2hida , mientras que la forma totalmente desprotonada del ligando es representada como hida^{2-} . Las ecuaciones para las constantes globales de protonación del ligando a partir de su forma totalmente desprotonada son:



La curva de titulación de hida presenta tres puntos de inflexión, cada uno correspondiente a la pérdida de un protón. La primera constante de protonación corresponde al grupo amino (β_{11}) y las otras dos corresponden a los grupos carboxilato. En la tabla 3.11 se muestran los valores de las distintas constantes y el σ de ajuste para el modelo.⁴

	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	σ
hida^{2-}	8,71(2)	11,16(3)	13,1(1)	0,9

Tabla 3.11. Logaritmo de las constantes de protonación globales para hida^{2-} a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

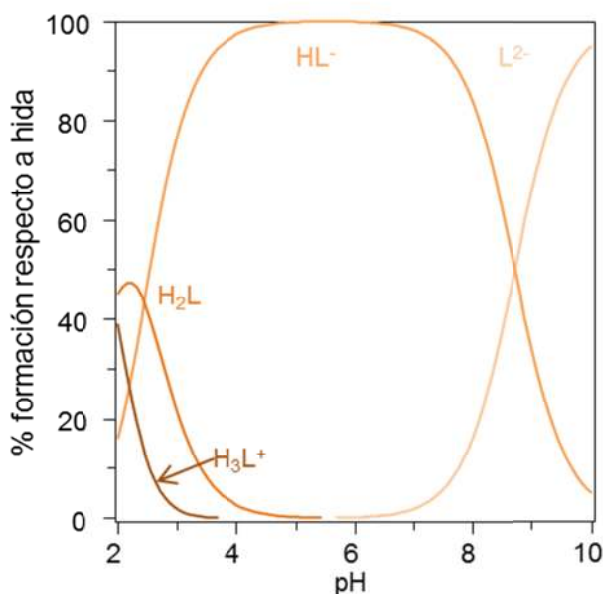


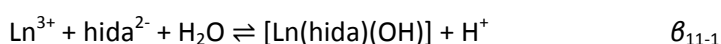
Figura 3.14. Diagrama de distribución de especies del hida, a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Como en el caso del bzLida, los valores de las constantes son muy similares a los reportados para el ida en las mismas condiciones, lo que muestra una muy pobre influencia del grupo hidroxietilo sobre la basicidad del ligando. Además, también son comparables con los valores obtenidos anteriormente para las protonaciones del hida (tabla 3.1). De todas maneras, al comparar la primera constante de protonación, al igual que lo observado en la bibliografía, resulta que el valor de la constante es algo menor para hida que para el ida. Esto se debe a la

presencia del grupo OH que quita densidad de carga al grupo amino, haciéndolo menos básico (3.1. Introducción).

Con las constantes medidas se construyó el diagrama de distribución de especies para el hida que aparece en la figura 3.14. En el mismo se puede observar cómo la especie H_3hida^+ solo aparece a valores de pH muy bajos, perdiendo el primer protón muy fácilmente. La especie neutra, por su parte, existe en un rango de pH de muy ácido a moderado y por pérdida de un nuevo protón genera la especie que predomina en la mayor parte del rango de pH, $Hhida^-$. La especie totalmente desprotonada se hace mayoritaria a valores de pH básicos.

Con las constantes de protonación del ligando y las de hidrólisis de los lantánidos, pueden estudiarse los sistemas Ln-hida, realizando las titulaciones con ambos reactivos en solución. Para los cuatro lantánidos fue posible detectar las especies $[Ln(hida)]^+$, $[Ln(hida)_2]^-$ y $[Ln(hida)(OH)]$, siendo éste el mejor modelo de ajuste para todos los casos. Las ecuaciones de formación de cada una de estas especies son las siguientes:



En la tabla 3.12 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los cuatro sistemas y los correspondientes valores de σ de ajuste. Los valores de las constantes siguen la tendencia esperada, aumentando al disminuir el tamaño del ion lantánido (3.1. Introducción) y además son similares a los obtenidos en la bibliografía (tabla 3.4). Al comparar los valores de las constantes medidas con las del sistema Ln-ida (tabla 3.4) se puede observar que son más grandes para el ligando N-derivado, lo cual sucede también con el sistema Ln-bzida aunque en menor medida. Además, la especie con estequiometría Ln-ligando 1:3 no se detecta en el sistema con hida pero sí aparece la especie hidroxilada $[Ln(hida)(OH)]$, que no se encontró para el ida (3.1. Introducción). Estos son indicios de que el grupo hidroxietilo participaría en la complejación, coordinando también al metal y aumentando la estabilidad del complejo. El ligando al ocupar una posición de coordinación más en el lantánido que el ida, provoca que por impedimento estérico el ion no pueda rodearse por más de dos ligandos hida, no detectándose la especie de estequiometría Ln-hida 1:3. La especie $[Ln(hida)(OH)]$ no había sido reportada en la bibliografía.

Ion metálico	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{11-1}$	σ
Ce	8,11(2)	14,31(4)	1,91(6)	0,4
Sm	8,79(1)	16,08(2)	2,77(4)	1,2
Gd	8,69(1)	16,27(1)	3,50(4)	1,0
Yb	9,11(3)	16,29(3)	4,88(5)	0,4

Tabla 3.12. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50$ mol L^{-1} .

En la figura 3.15 pueden observarse los diagramas de distribución de especies para los cuatro lantánidos en relación molar 1:1, construidos a partir de los valores de las constantes obtenidas sin incluir la $*K_{s0}$, pero marcando en base a esta constante el rango donde corresponde que aparezca el hidróxido de lantánido. A valores de pH muy bajos (menores de 2) la interacción entre los iones lantánidos y el hida no es apreciable, permaneciendo

mayoritariamente el hida en sus formas protonadas y el Ln(III) como ion libre. Ya a valores de pH mayores a 2 se evidencia la formación de especies complejas. La especie con estequiometría 1:1 se hace mayoritaria entre valores de pH de 3 y 5. Además, a partir de valores de pH entre 2 y 3 se forma en baja proporción la especie $[\text{Ln}(\text{hida})_2]^-$.

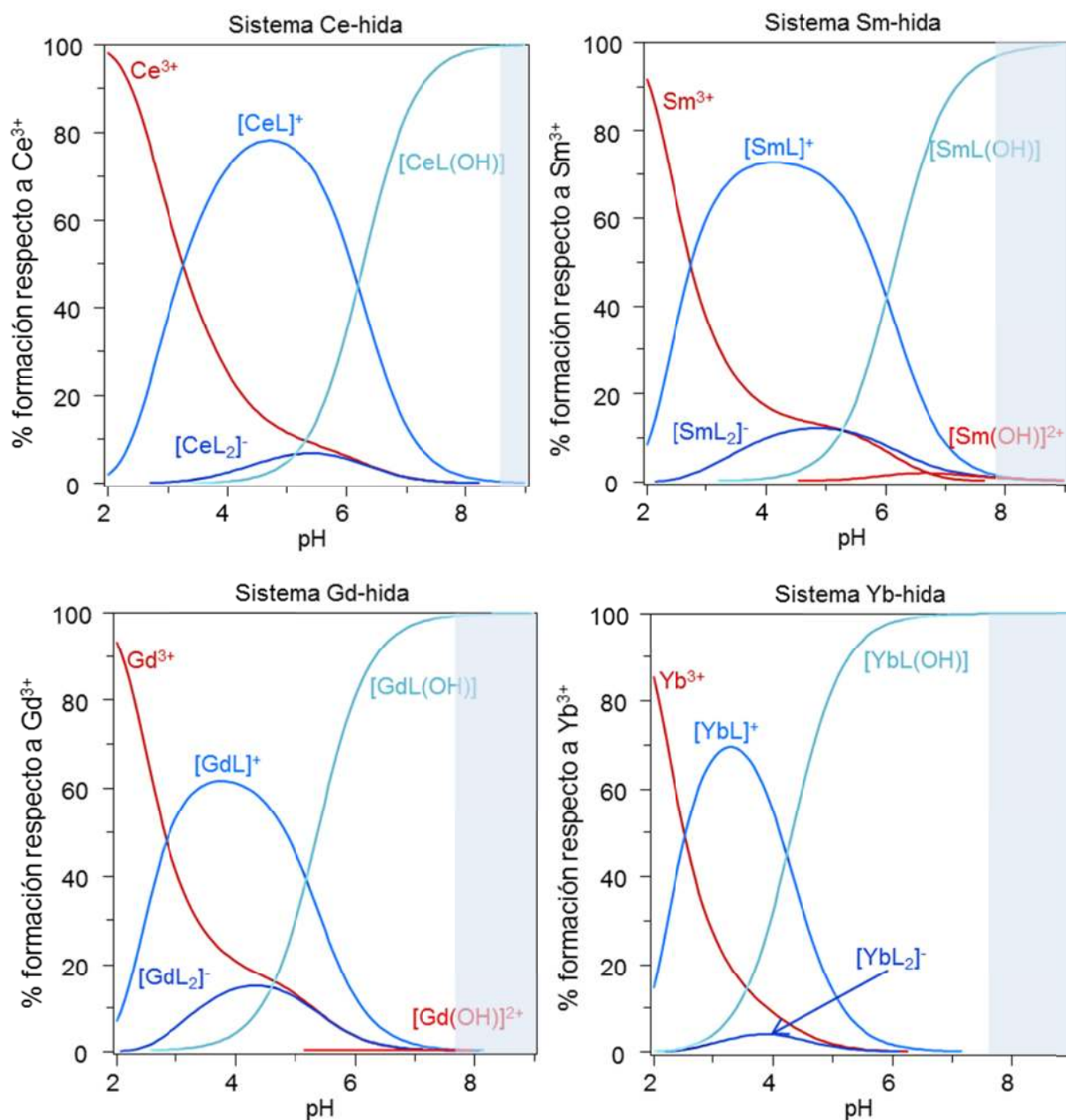


Figura 3.15. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Si observamos el diagrama del ligando libre (figura 3.14), la especie totalmente desprotonada no aparece hasta un valor de pH cercano a 6. Por otra parte, en presencia de un ion lantánido, las especies formadas contienen al ligando en su forma totalmente desprotonada. Esto es evidencia de la estabilidad de estos complejos, que provocan una desprotonación anticipada del hida. Esta desprotonación anticipada se da a valores de pH más bajos que para los otros ligandos estudiados.

La especie hidroxilada $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{OH})]$ se convierte en especie mayoritaria a partir de pH 6, siendo detectada desde valores de pH cercanos a 2, dependiendo del lantánido. Además, para Sm y Gd se forma la especie correspondiente a la primera hidrólisis del lantánido a valores de pH cercanos a la neutralidad.

El marcado aumento en la interacción al variar el lantánido de Ce a Yb, provoca que la formación de los complejos se dé cada vez a menores valores de pH. Por ejemplo, la especie $[\text{Ln}(\text{hida})]^+$ para el Ce alcanza su máxima concentración a un valor de pH de 5 aproximadamente, mientras que para el Yb este máximo se da a pH cercano a 3 e incluso para este último no se observa la formación de $[\text{Yb}(\text{OH})]^{2+}$.

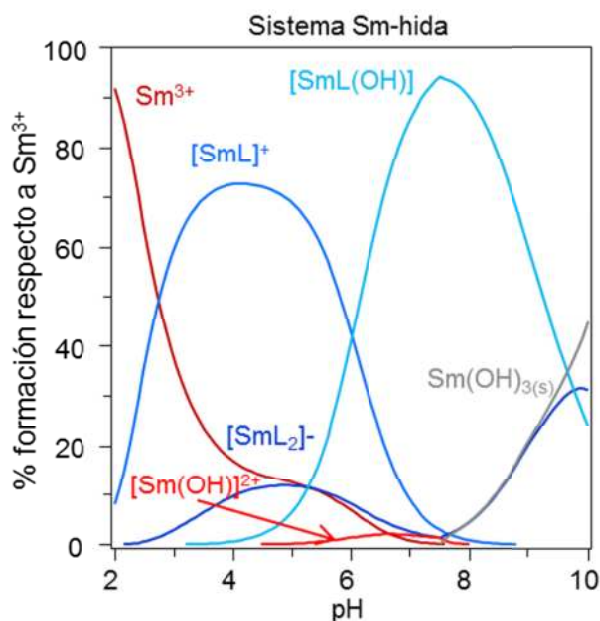


Figura 3.16. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ incluyendo las K_{s0} , L = hida, $[\text{Sm}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$

Al incluir los valores de solubilidad de los hidróxidos en los diagramas, la aparición de precipitado se da a valores de pH cercano a 8 (ver figura 3.16), lo cual es consistente con lo observado experimentalmente. Para este ligando, solo se detecta precipitado para los análisis potenciométricos empleando relaciones Ln-hida no mayores a 1:1. Esto se debe a la ya mencionada particular estabilidad de los complejos formados, en comparación con lo que sucede con los otros ligandos, el ion lantánido es mantenido en solución en un rango de pH más amplio.

Cuando se varía la relación molar lantánido-ligando hasta 1:3, el exceso de ligando provoca un desplazamiento en los equilibrios, favoreciéndose la formación de las especies complejas de los iones lantánidos (ver figura 3.17). De esta manera, la especie $[\text{Ln}(\text{hida})]^+$ aparece en mayor porcentaje a menores valores de pH. Por otra parte, las especies con estequiometrías 1:2 se ven favorecidas, como es el caso de $[\text{Ln}(\text{hida})_2]^-$, que para esta relación molar se convierte en especie mayoritaria en un amplio rango de pH. La formación de los complejos se desplaza a menores valores de pH, provocando que prácticamente no haya predominancia del ion libre, permaneciendo unido al ligando en un amplio rango de pH.

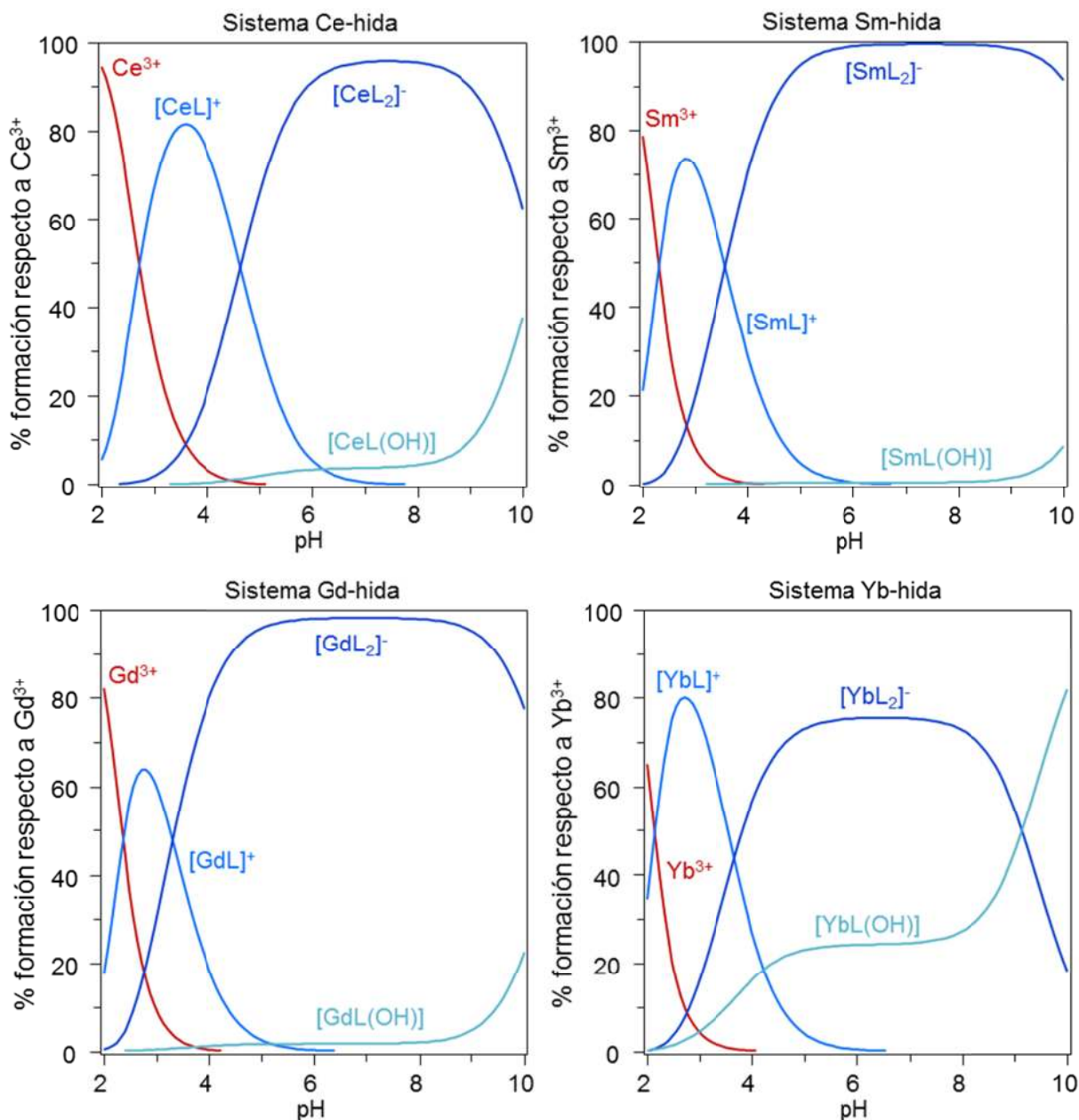


Figura 3.17. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$.

Si en los diagramas de la figura 3.17 se incluyen las constantes de solubilidad para cada uno de los hidróxidos de lantánido, no se predice la formación de precipitado en estas condiciones de exceso de ligando. Esto es consistente con lo observado experimentalmente, ya que no se detectó precipitado para relaciones molares hida-Ln mayores a 1:1. En consecuencia, el empleo de relaciones molares hida-Ln mayores a 1 evidencia que en esas condiciones el ligando es capaz de retener al lantánido en solución incluso a pH muy básico, debido a la gran estabilidad de los complejos.

En la figura 3.18 puede verse el porcentaje de ion Ce(III) que forma complejos en función del pH para relaciones molares 1:1 y 1:3. Del gráfico se deduce que hay un gran porcentaje de metal unido al ligando en todo el rango de pH de trabajo. Para relaciones 1:3, aún a pH 3

prácticamente todo el Ce del sistema está interaccionando con el ligando. A su vez, es claro que a mayores relaciones molares ligando-lantánido, mayor es el porcentaje de ion metálico interaccionando con el hida.

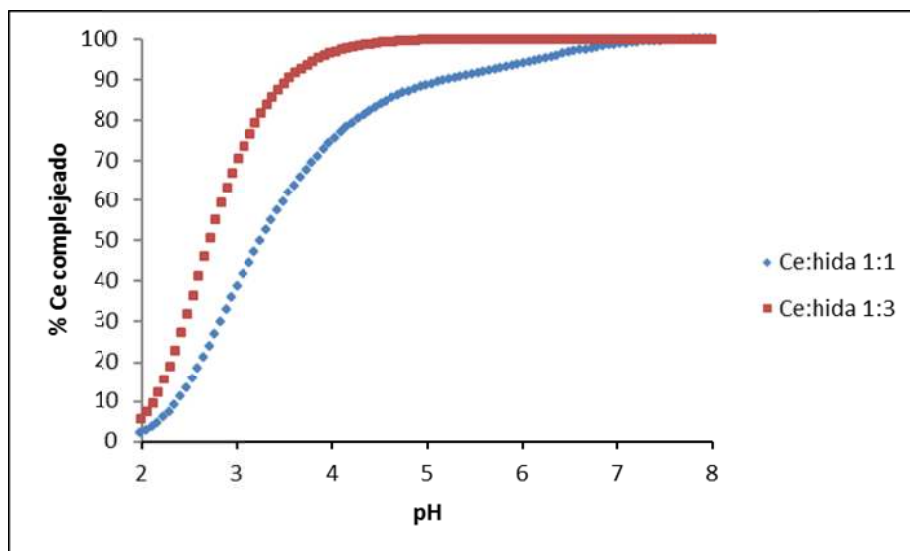


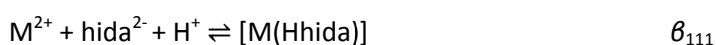
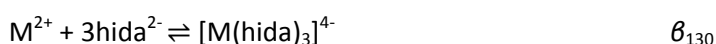
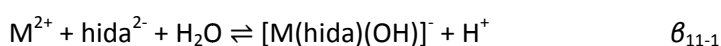
Figura 3.18. Porcentaje de complejación de ion Ce en función del pH, a relaciones molares 1:1 y 1:3.

Resultados del sistema Ln-M-hida

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para los sistemas Ln-M-hida para los estudios potenciométricos realizados a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Inicialmente se procedió a realizar las titulaciones potenciométricas de los distintos M(II) en conjunto con el hida, con el fin de obtener las constantes de formación para los complejos M(II)-hida.

Las especies encontradas en estos sistemas fueron $[\text{M}(\text{hida})]$, $[\text{M}(\text{hida})(\text{OH})]^-$ y $[\text{M}(\text{hida})_2]^{2-}$ para los tres metales en estudio. A su vez, fue detectada la especie $[\text{M}(\text{Hhida})]^+$ solamente para el sistema conteniendo iones Cu(II), mientras que para los sistemas con iones Co(II) y Ni(II) se detectó la especie $[\text{M}(\text{hida})_3]^{4-}$. Como se mencionó anteriormente, la presencia de la especie con estequiometrías M:ligando 1:3 en los sistemas con Ni y Co y no en el sistema con Cu, es debido a que este último prefiere las geometrías cuadradas por sobre las octaédricas, que suelen adoptar el Ni(II) y el Co(II). Esto implica que el Cu no alcance estequiometrías M:ligando 1:3, como si es el caso del Ni y el Co.² Las ecuaciones de complejación correspondientes para formar cada una de estas especies son las siguientes:



En la tabla 3.13 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los tres sistemas y los correspondientes valores de σ para los ajustes. También en este caso, los valores de las constantes aumentan al avanzar en el período de Co a Cu, siguiendo la serie de Irving-Williams.

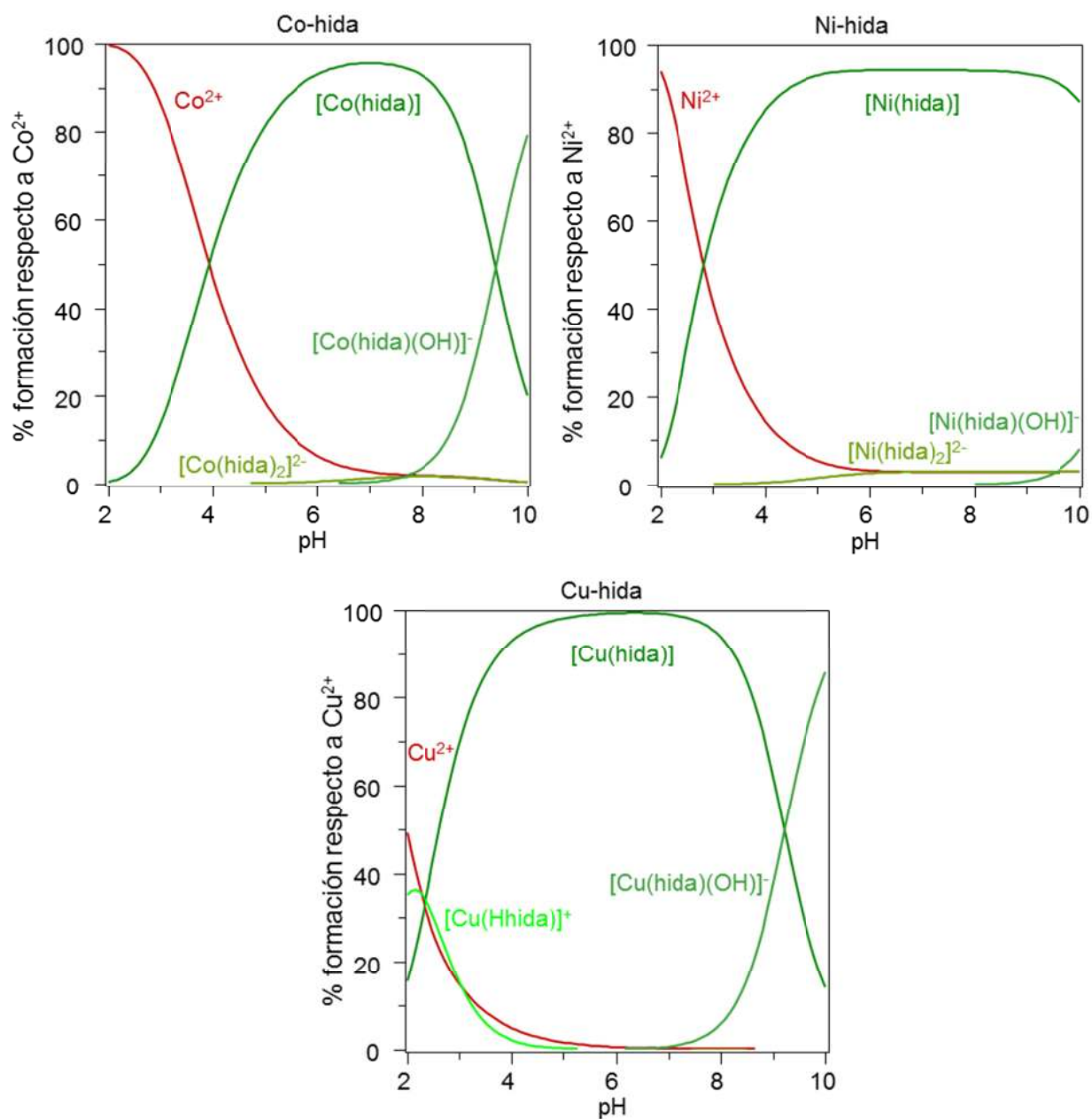


Figura 3.19. Diagrama de distribución de especies del sistema Ln-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

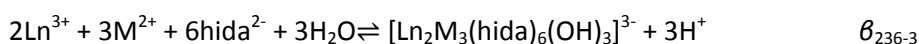
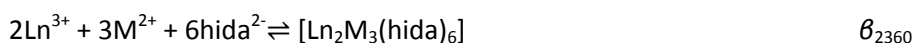
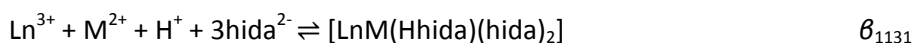
Ion metálico	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{11-1}$	$\log \beta_{130}$	$\log \beta_{111}$	σ
Co	7,40(4)	11,39(9)	-2,0(1)	14,2(2)		0,6
Ni	8,65(2)	14,27(5)	-2,4(3)	18,16(7)		0,3
Cu	9,62(8)	13,44(8)	0,40(9)		11,97(7)	0,6

Tabla 3.13. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas M-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

En la figura 3.19 se muestran los diagramas de distribución de especies para los tres iones metálicos de transición *3d* para relaciones molares 1:1. Es claro que la interacción más fuerte se da para el ion Cu(II), ya que a menores valores de pH hay un mayor porcentaje de ion metálico formando especies complejas.

Tomando como base las constantes de protonación del ligando, las de formación de los complejos Ln-hida, las de formación de los complejos M-hida y obteniendo las curvas potenciométricas para los sistemas conteniendo Ln-M-hida, se estudiaron las especies heteronucleares en solución.

Las especies que pudieron ser detectadas para todos los sistemas fueron $[\text{LnM}(\text{hida})]^{3+}$, $[\text{LnM}(\text{Hhida})(\text{hida})_2]$ y $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{hida})_6]$. Además, en algunos sistemas se comprobó la formación de la especie hidroxilada $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$. Nuevamente, se detectó en todos los casos la especie con estequiometría Ln-M-hida 2:3:6, análoga a la responsable de la formación al estado sólido de compuestos porosos con el ligando ida. Las ecuaciones de formación de las distintas especies son:



Los valores de los logaritmos de las constantes de formación para los distintos complejos y los correspondientes valores de σ para los ajustes, se muestran en la tabla 3.14. Al comparar los valores de las constantes para un mismo metal de transición *3d* y variando el ion lantánido, se puede observar que la tendencia es la esperada, con complejos más estables al avanzar en la serie desde Ce a Yb.

		$\log \beta_{2360}$	$\log \beta_{1131}$	$\log \beta_{1110}$	$\log \beta_{236-3}$	σ
Co	Ce	60,7(2)	30,7(1)	12,10(7)	34,9(2)	0,9
	Sm	63,3(2)	31,92(9)	12,58(7)	38,0(2)	0,7
	Gd	62,73(4)	31,65(4)	12,16(3)		0,5
	Yb	64,37(7)	32,70(5)	13,05(5)		0,7
Ni	Ce	67,0(1)	33,60(9)	13,70(8)	41,0(2)	0,9
	Sm	68,3(3)	33,9(2)	13,7(2)	44,0(4)	0,4
	Gd	69,4(1)	34,41(7)	14,50(6)	40,89(9)	0,6
	Yb	72,9(1)	37,61(8)	16,9(1)	45,8(2)	1,1
Cu	Ce	66,2(1)	33,28(7)	13,68(7)	40,1(1)	0,6
	Sm	67,59(7)	33,42(5)	13,14(4)	42,61(7)	0,6
	Gd	67,78(6)	33,45(5)	13,51(4)		0,6
	Yb	70,18(8)	34,68(6)	14,32(4)	43,5(3)	0,7

Tabla 3.14. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-M-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl 0,50 mol L⁻¹.

En la figura 3.20 se muestran los diagramas de especies del sistema heteronuclear Sm-Co-hida. A diferencia del sistema Ln-Co-bzida, a pH ácido ya se evidencia la formación de especies entre los iones metálicos y el ligando. Incluso a valores de pH mayores a 3 prácticamente todo el Ln está formando complejo. Esto también sucedía en los sistemas Ln-hida con relaciones molares

1:3. La fuerte interacción del ligando con el lantánido provoca que se mantenga prácticamente todo complejado en un amplio rango de pH. A pesar de la gran estabilidad de las especies mononucleares Ln-hida, los equilibrios se desplazan favoreciendo la formación de las especies heteronucleares. Se puede observar en el diagrama que la mayoría del Ln está formando la especie $[\text{LnCo}(\text{hida})]^{3+}$ y en segundo lugar la especie $[\text{LnCo}(\text{hida})_2(\text{Hhida})]$, ambas en mayor porcentaje que la $[\text{Ln}(\text{hida})]^+$.

A valores de pH cercanos a 4, cuando se trabaja en la proporción de los reactivos en el diagrama, la especie mayoritaria es la heteronuclear $[\text{Ln}_2\text{Co}_3(\text{hida})_6]$ para un amplio rango de pH, la cual se forma en un gran porcentaje, mucho mayor que para el caso de los sistemas análogos con bzida e ida. Aproximadamente a pH 6 esta especie alcanza su máximo porcentaje de formación.

Para valores de pH levemente básicos las especies mayoritarias pasan a ser las hidroxiladas $[\text{Co}(\text{hida})(\text{OH})]^-$ y $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{OH})]$, además de $[\text{Sm}(\text{hida})_2]^-$. Para este rango de pH también es detectada en algunos casos la especie hidroxilada heteronuclear $[\text{Ln}_2\text{Co}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$.

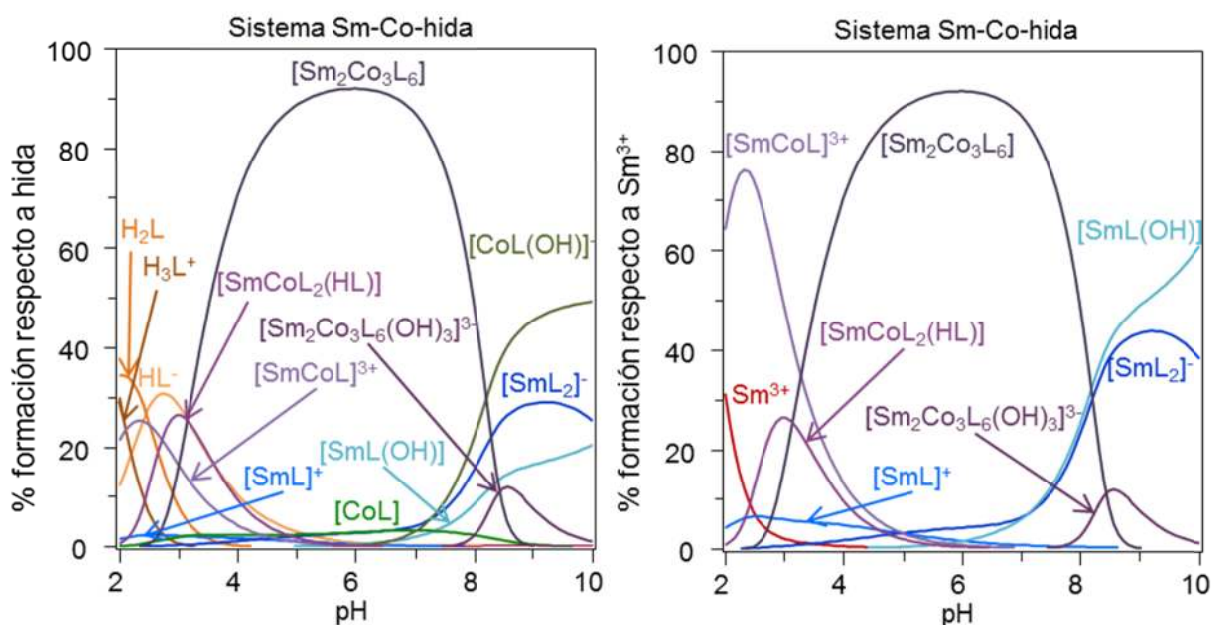


Figura 3.20. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-Co-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{L} = \text{hida}$, $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Co}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

La inclusión de los valores de solubilidad de los hidróxidos de lantánidos predice la ausencia de precipitado para estas condiciones de trabajo, lo cual está acorde con lo observado experimentalmente.

Para el sistema Sm-Ni-hida los diagramas de distribución de especies aparecen en la figura 3.21. Estos son similares a los obtenidos para el sistema con Co, principalmente para pH ácido y neutro con un porcentaje de lantánido libre también muy bajo, inclusive menor que para el Co. Las especies heteronucleares formadas son análogas y la especie mayoritaria es $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3(\text{hida})_6]$. La principal diferencia está en la zona de pH básico. La casi totalidad del ion lantánido, así como el ligando y el Ni están formando la especie heteronuclear hidroxilada $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$.

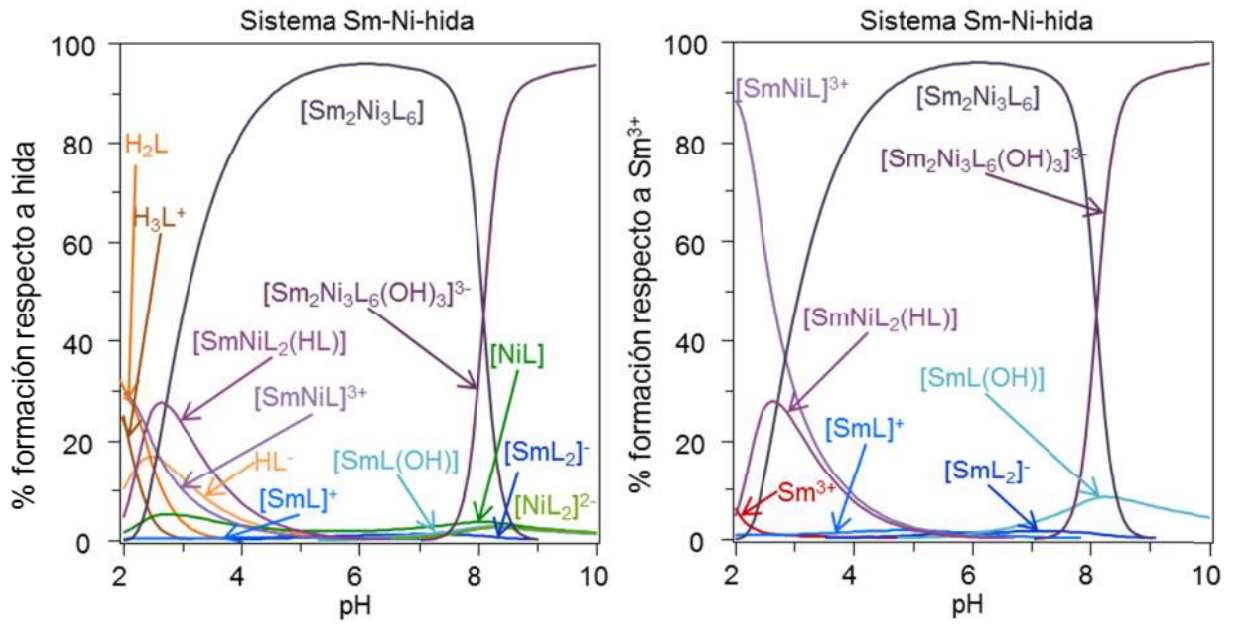


Figura 3.21. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-Ni-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $L = \text{hida}$, $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Ni}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Se comprobó en los diagramas la ausencia de hidróxidos precipitados cuando se incluyeron los valores de las $*K_{s0}$, lo que va en congruencia con lo obtenido experimentalmente.

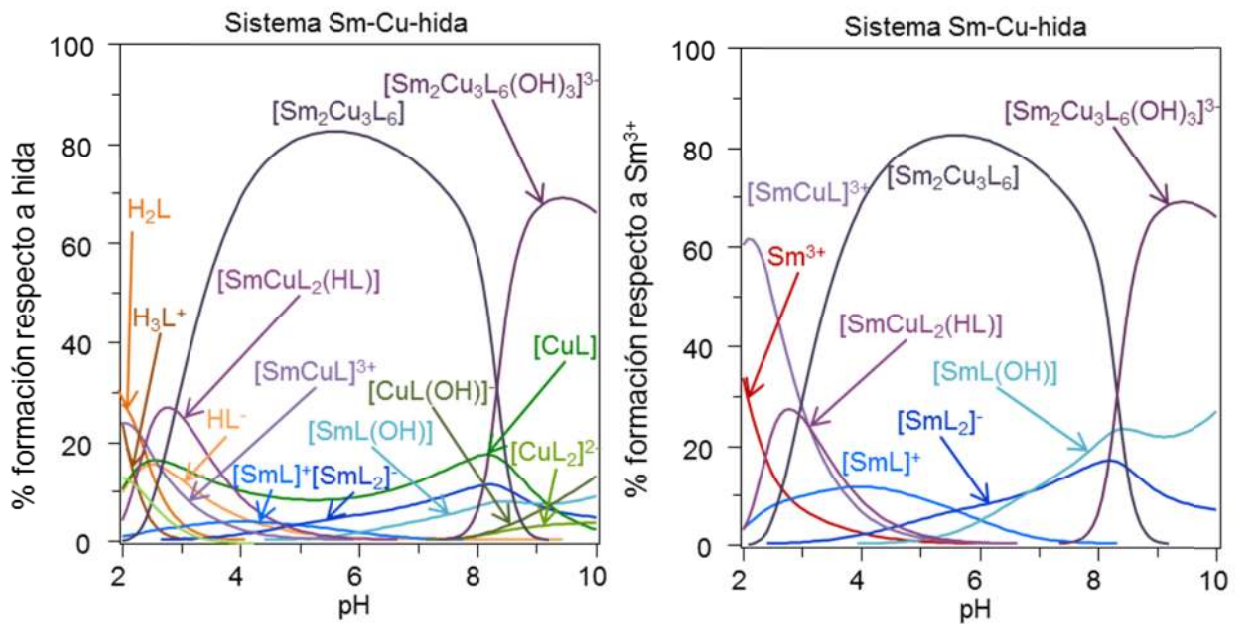


Figura 3.22. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-Cu-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $L = \text{hida}$, $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{Cu}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

Por último, en la figura 3.22 se muestran los diagramas para el sistema Sm-Cu-hida. Nuevamente se puede decir que el comportamiento general de estos sistemas es similar a los encontrados para los heteronucleares descritos anteriormente con este ligando. Principalmente los diagramas son similares al sistema Ln-Ni-hida, de acuerdo con la similitud de las constantes.

Las especies más abundantes son las heteropolinucleares, a pH ácido $[\text{LnCu}(\text{hida})]^{3+}$ y $[\text{LnCu}(\text{hida})_2(\text{Hhida})]$, $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{hida})_6]$ a pH entre 3 y 8 y $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$ en la región básica.

El ligando también en este caso logra mantener al lantánido en solución, no observándose precipitado del hidróxido experimentalmente, en acuerdo con la no predicción de formación de sólido al introducir la solubilidad de los $\text{Ln}(\text{OH})_3$ en los diagramas.

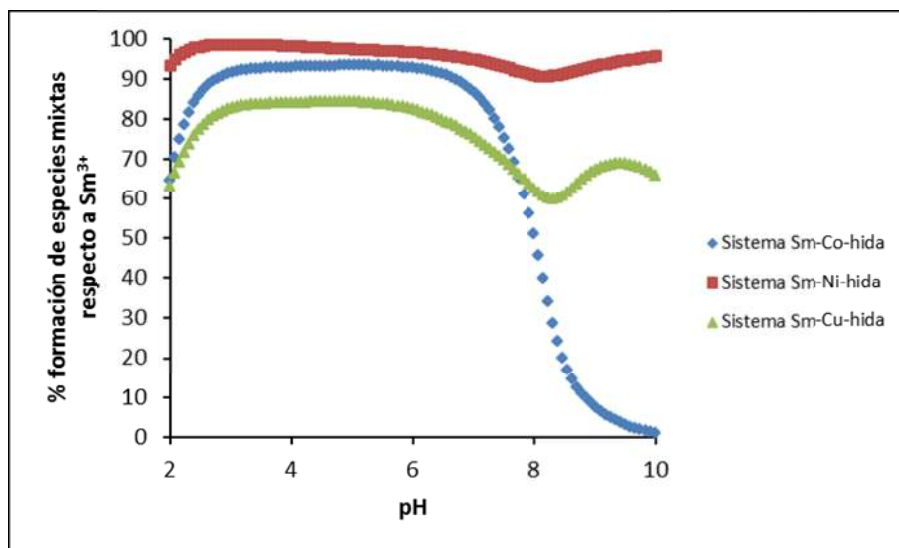


Figura 3.23. Porcentaje de formación de especies heteronucleares respecto a $\text{Sm}(\text{III})$ en función del pH. $[\text{Sm}] = 3 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{M}] = 4,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{hida}] = 9 \text{ mmol L}^{-1}$.

En la figura 3.23 se muestra el porcentaje de formación de especies heteronucleares relativo a samario variando el metal divalente en las condiciones de medida. Se puede observar que para la región ácida hasta la neutralidad las curvas son muy similares, aumentando un poco el porcentaje de formación de especies mixtas a pH muy ácido y luego estabilizándose para dar una meseta hasta pH 7,5 aproximadamente. En toda esa región prácticamente todo el lantánido está formando complejos heteronucleares, siendo mayoritaria la especie $[\text{Sm}_2\text{M}_3(\text{hida})_6]$. Del gráfico se observa que el sistema donde se forma un menor porcentaje de especies mixtas es el de Cu. Esto es debido a que para Cu es muy estable la formación del complejo $[\text{Cu}(\text{hida})]$, capturando buena parte del ligando libre, lo que impide la formación de una mayor cantidad de especies mixtas. Si se observan los diagramas respecto al ligando para los tres sistemas (figuras 3.20, 3.21 y 3.22) se puede observar que la especie que captura la mayor parte del hida impidiendo que forme el complejo mixto es la $[\text{M}(\text{hida})]$, siendo considerable solo para el complejo con Cu. Si se observa la tabla 3.13 las constantes 1:1 aumentan desde Co hasta Cu, como es de esperarse. Mientras que si se observa la tabla 3.14, los valores de las constantes de la especie $[\text{Ln}_2\text{M}_3(\text{hida})_6]$, los valores aumentan mucho de Co a Ni, pero disminuyen un poco para Cu. Esto es debido a la gran estabilidad del complejo $[\text{Cu}(\text{hida})]$ que provoca la menor formación de especies mixtas en ese sistema.

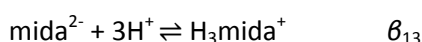
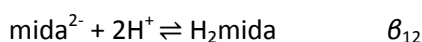
A valores de pH levemente básicos, las curvas presentan alguna diferencia, principalmente para el sistema con Co, debido a que para estos sistemas es muy baja o nula la formación de especie $[\text{Sm}_2\text{M}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$.

El resto de los sistemas, dejando fijo el metal 3*d* y variando el ion lantánido, son análogos a las curvas mostradas aquí con Sm para el tramo de ácido a neutro. La diferencia se aprecia a pH básico, donde en el sistema Gd-Cu-hida no se detectó la especie $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$. Esto provoca que la formación de complejo heteronuclear caiga a un pH mayor a 7, para ese sistema. Para los sistemas con Co, aunque la especie $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3(\text{hida})_6(\text{OH})_3]^{3-}$ no fue detectada para Gd e Yb, como ésta se forma en bajo porcentaje para Ce y Sm, todas las curvas Ln-Co-hida mantienen el mismo perfil de caída de la formación de especies heteronucleares a valores de pH básicos.

3.5. Resultados del sistema Ln-mida

Se presentan ahora los resultados obtenidos para los sistemas Ln-mida para los estudios potenciométricos realizados a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

La forma neutra totalmente protonada del ácido N-metiliminodiacético es representada como H_2mida , mientras que la forma totalmente desprotonada del ligando es representada como mida^{2-} . A continuación, se muestran las ecuaciones para las constantes globales de protonación del ligando a partir de su forma totalmente desprotonada.



La curva de titulación del mida presenta tres puntos de inflexión, cada uno correspondiente a la pérdida de un protón. La primera constante de protonación corresponde al grupo amino (β_{11}) y las otras dos corresponden a los grupos carboxilato. En la tabla 3.15 aparecen los valores de las constantes y el σ de ajuste para el modelo.

	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	σ
mida^{2-}	9,809(8)	12,53(2)	14,88(3)	1,0

Tabla 3.15. Logaritmo de las constantes de protonación globales para mida^{2-} a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

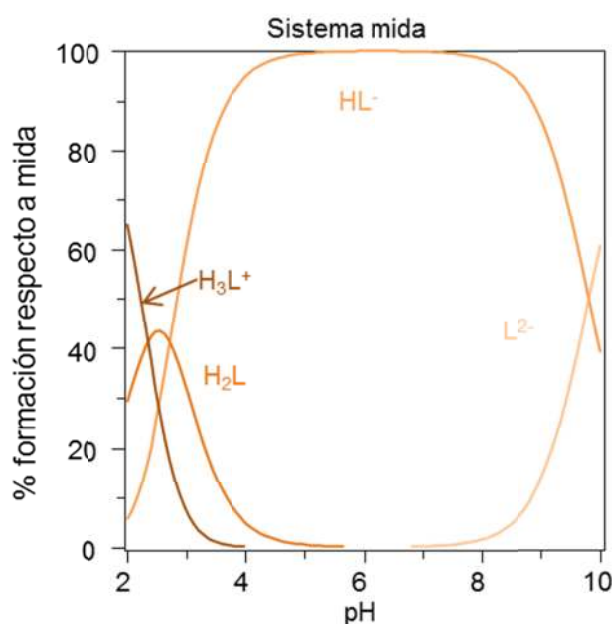


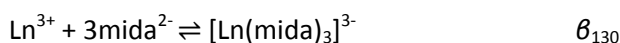
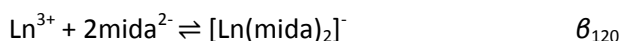
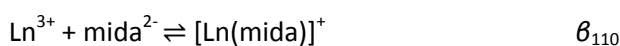
Figura 3.24. Diagrama de distribución de especies del mida, a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Los valores de las constantes son similares a los reportados en la bibliografía para diferentes condiciones de temperatura y fuerza iónica (tabla 3.1). Como en el caso de los ligandos anteriores, los valores son muy similares a los reportados para el ida en las mismas condiciones. Un leve apartamiento se observa en la primera protonación, donde el valor de la constante de ida es algo menor que la obtenida para el mida, lo cual va en concordancia con lo

observado en la bibliografía. Esto es debido a la presencia del grupo metilo, que aumenta la basicidad del grupo amino del ligando (ver 3.1. Introducción).

Se construyó el diagrama de distribución de especies para el mida, el cual se muestra en la figura 3.24. Se puede observar que la especie H_3mida^+ solo aparece a valores de pH muy bajos, perdiendo el primer protón muy fácilmente. La especie neutra existe en un rango de pH de muy ácido a moderado, también perdiendo otro protón y generando la especie predominante en un mayor rango de pH, $Hmida^-$. La especie totalmente desprotonada se hace mayoritaria a valores de pH básicos.

Tomando como base las constantes de protonación del ligando y las de hidrólisis de los lantánidos se estudiaron los sistemas Ln-mida, realizando las titulaciones con ambos reactivos en solución. Para los cuatro lantánidos fue posible detectar las especies $[Ln(mida)]^+$, $[Ln(mida)_2]^-$, $[Ln(mida)_3]^{3-}$, siendo el mejor modelo de ajuste para todos los casos. Las ecuaciones de formación de cada una de las especies son las siguientes.



En la tabla 3.16 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los cuatro sistemas conteniendo iones lantánidos y los correspondientes valores de σ de ajuste. Los valores de las constantes siguen la tendencia esperada, aumentando al disminuir el tamaño del ion lantánido¹⁰. Al igual que para el sistema Ln-bzida, cuando se comparan las constantes con los valores obtenidos para los sistemas Ln-ida, los valores de las constantes son de un orden similar, además de que las especies detectadas son análogas en ambos sistemas. Por esto podemos decir que la influencia del grupo metilo en la coordinación es muy baja o nula.

Ion metálico	$\log \beta_{110}$	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{130}$	σ
Ce	6,22(3)	11,78(3)	16,15(5)	0,4
Sm	6,47(2)	11,89(3)	16,00(5)	0,3
Gd	6,56(2)	12,21(2)	16,38(4)	0,3
Yb	7,07(1)	13,25(2)	15,82(5)	0,4

Tabla 3.16. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-mida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

En la figura 3.25 pueden observarse los diagramas de distribución de especies para los cuatro lantánidos en relación molar 1:1, construidos a partir de los valores de las constantes obtenidas sin incluir la $*K_{s0}$, pero marcando en base a esta constante el rango donde aparece el hidróxido de lantánido. De igual manera que las especies encontradas y los valores de las constantes, los diagramas obtenidos son muy similares a los de los sistemas Ln-bzida.

A pH muy ácido prácticamente no se evidencia la interacción entre los iones lantánidos y el ligando, permaneciendo el mida en sus formas protonadas y el Ln(III) como ion libre. La interacción se evidencia en el rango de pH de levemente ácido a neutro, entre valores de pH de 4 a 7. En esta región las especies complejas son $[Ln(mida)]^+$ y $[Ln(mida)_2]^-$, siendo mayoritaria la de estequiometría 1:1, para los valores de concentraciones totales elegidos.

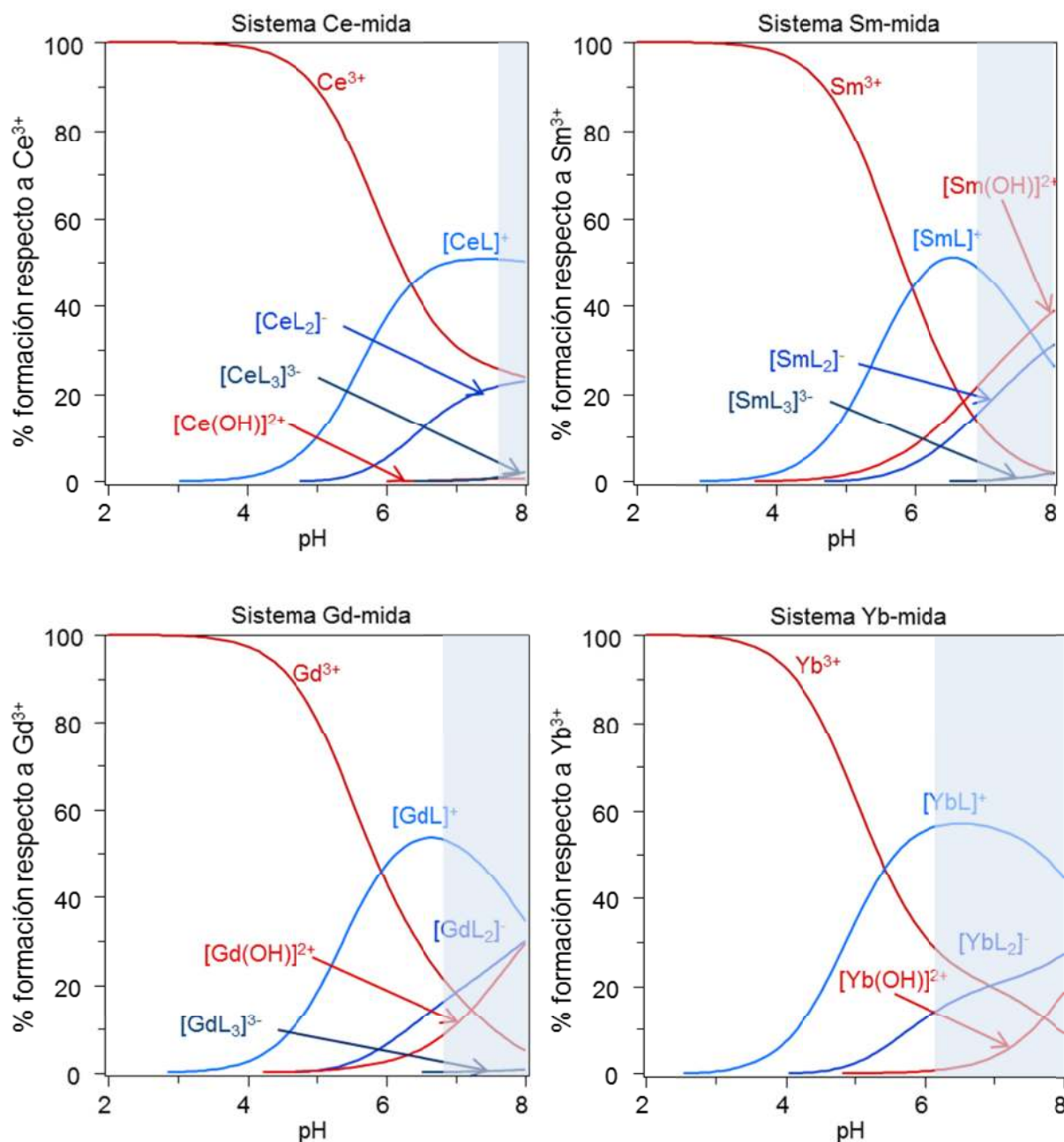


Figura 3.25. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-mida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{mida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

Como en los casos anteriores, al observar el diagrama del ligando en ausencia de iones metálicos (figura 3.24), la especie totalmente desprotonada no aparece hasta un valor de pH cercano a 6. Cuando el ligando se encuentra en presencia de un ion lantánido, éste desplaza al protón, provocando que el ligando interacte en su forma totalmente desprotonada. Esto es evidencia de la estabilidad de estos complejos, que provocan una desprotonación anticipada del mida.

En los sistemas conteniendo mida también se observa el desplazamiento de la complejación a valores de pH más ácidos al ir variando el tamaño del ion lantánido, desde el Ce al Yb. También

se evidencia, como en el caso del bzlda, el aumento de la acidez al disminuir el tamaño del lantánido, detectándose la formación del hidróxido a valores de pH más bajos.

En la figura 3.26 se muestran los diagramas construidos para una relación molar Ln:ligando 1:3. El exceso de ligando provoca el desplazamiento en los equilibrios, favoreciendo la formación de las especies complejas. Como consecuencia, éstas aparecen a menores valores de pH y en mayor proporción, como se puede observar para $[\text{Ln}(\text{mida})]^+$. Además, las especies con estequiometrías con un mayor número de ligandos unidos se ven favorecidas, como es el caso de $[\text{Ln}(\text{mida})_2]^-$ y $[\text{Ln}(\text{mida})_3]^{3-}$, las que, para esta relación molar, se convierten en especies mayoritarias en un amplio rango de pH.

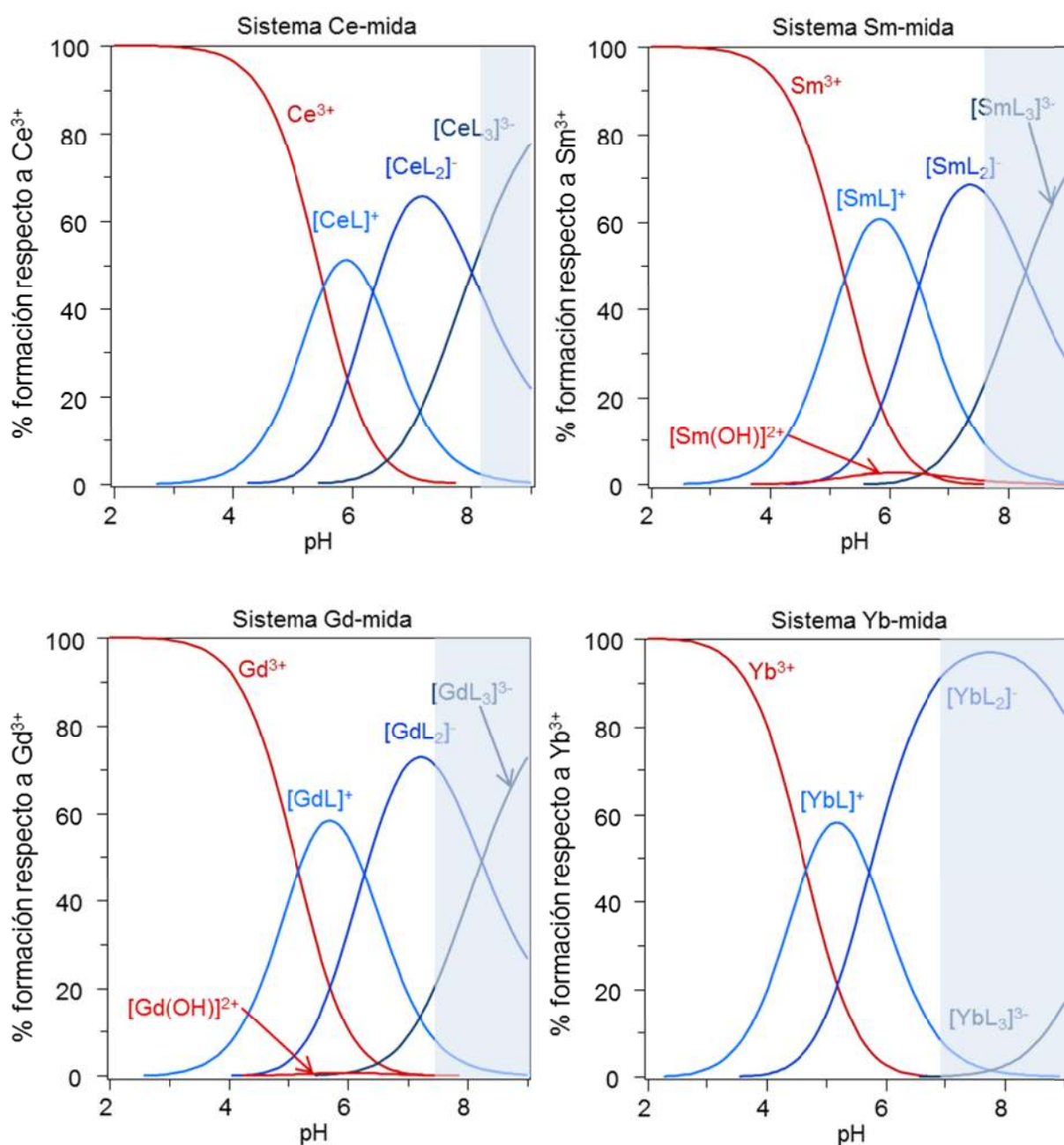


Figura 3.26. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-mida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{mida}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$.

A valores de pH cercanos a la neutralidad ya aparece la especie correspondiente a la primera hidrólisis del ion lantánido y a un valor de pH entre 6 y 8 se observa la formación de hidróxido, lo cual se comprueba si se incluyen los valores de K_{s0} en la construcción del diagrama (figura 3.27). Esto es consistente con lo observado experimentalmente.

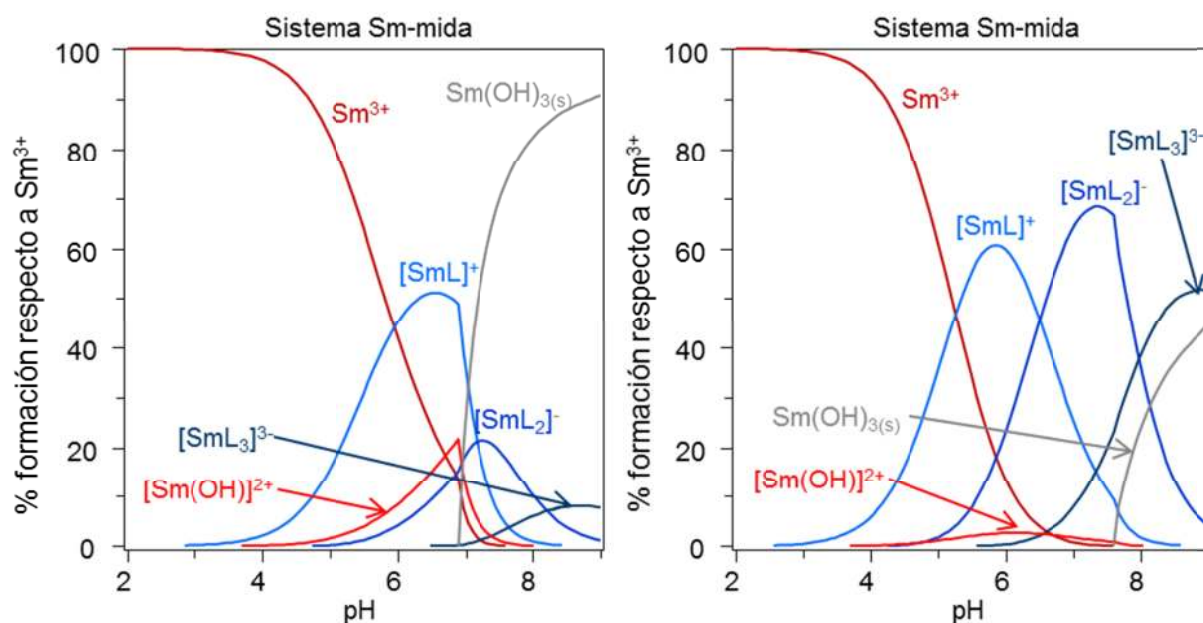


Figura 3.27. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-mida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹ incluyendo las K_{s0} , L = mida, izquierda [Sm] = 5 mmol L⁻¹, [mida] = 5 mmol L⁻¹; derecha [Sm] = 5 mmol L⁻¹, [mida] = 15 mmol L⁻¹

Las especies producto de hidrólisis prácticamente no aparecen en los diagramas realizados en condiciones de exceso de ligando debido a que la mayor presencia de ligando captura una mayor proporción de iones presentes en solución, manteniéndolos como complejos. En acuerdo con lo anterior, la formación del hidróxido de lantánido se ve desplazada a valores de pH más altos en los diagramas incluyendo los valores de solubilidad de los hidróxidos (ver figura 3.27). Esto es consistente con lo observado en las titulaciones potenciométricas, donde el precipitado aparece siempre a valores de pH mayores cuando se aumenta la relación ligando:lantánido.

En la figura 3.28 puede verse el porcentaje de ion Ce(III) retenido por el ligando en función del pH para relaciones molares 1:1 y 1:3. Este gráfico también tiene un perfil muy similar al obtenido para el sistema Ce-bzlida. Del mismo se deduce que hay un gran porcentaje de metal formando complejos en todo el rango de pH de trabajo. De todas maneras, solo para relaciones molares Ln-mida 1:3 la casi totalidad del Ce se encuentra formando especies complejas a valores de pH cercanos a 7.

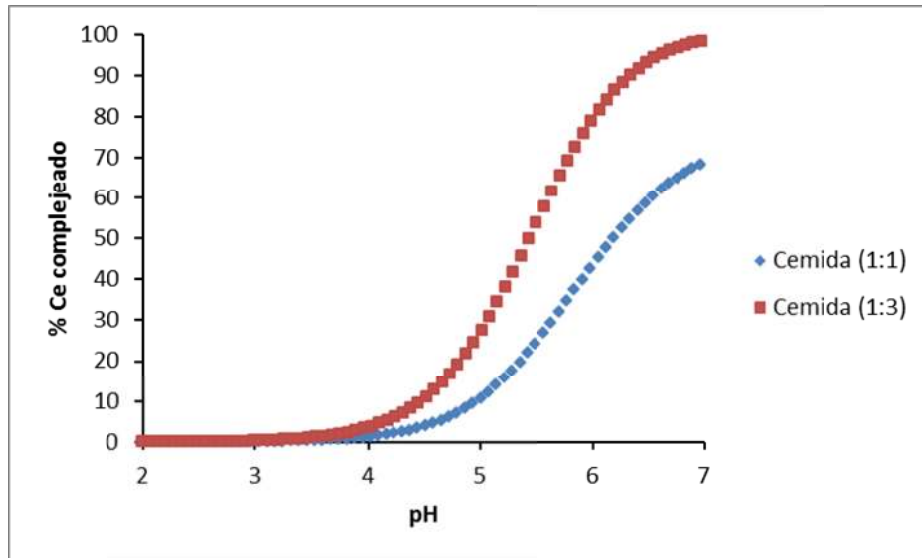
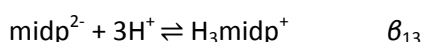
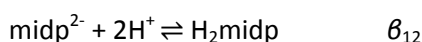


Figura 3.28. Porcentaje de complejación de ion Ce en función del pH, a relaciones molares 1:1 y 1:3.

3.6. Resultados del sistema Ln-midp

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para los sistemas Ln-midp en los estudios potenciométricos realizados a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

La forma neutra totalmente protonada del ácido N-metiliminodipropiónico se representa como H_2midp , mientras que la forma totalmente desprotonada del ligando es representada como midp^{2-} . A continuación, se muestran las ecuaciones para las constantes globales de protonación del ligando a partir de su forma totalmente desprotonada.



La curva de titulación de midp presenta tres puntos de inflexión, cada uno correspondiente a la pérdida de un protón. La primera constante de protonación corresponde al grupo amino (β_{11}) y las otras dos corresponden a los grupos carboxilato. En la tabla 3.17 aparecen los valores de las distintas constantes y el σ de ajuste para el modelo.

	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{12}$	$\log \beta_{13}$	σ
midp^{2-}	9,403(6)	13,343(9)	16,34(1)	0,6

Tabla 3.17. Logaritmo de las constantes de protonación globales para midp^{2-} a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

Como en el caso de los ligandos anteriores, los valores de las constantes son muy similares a los reportados para el midp en otras condiciones (tabla 3.1). El valor para la primera constante de protonación es algo más grande que para ida, debido al grupo metilo que hace al amino del ligando más básico, como en el caso del mida. Este ligando es el único de los estudiados donde se observan mayores diferencias para las protonaciones de los carboxilatos. Para la segunda y la tercera constantes sucesivas de protonación se obtuvieron valores de 3,940 y 2,997 respectivamente. Ambas constantes son un orden mayor que las observadas para el ida y todo el resto de los ligandos en este trabajo, lo que implica que estos carboxilatos son más básicos. Esto se debe a que el midp tiene una cadena carbonada más larga, lo que estabiliza el enlace O-H del grupo carboxilato (3.1. Introducción).

El diagrama de distribución de especies para el H_2midp se muestra en la figura 3.29. A diferencia de los ligandos anteriores, la especie H_3midp^+ se detecta a valores de pH no tan ácidos, formándose en concentraciones apreciables incluso hasta pH 4. O sea, el protón de los carboxilatos no es tan ácido como en los otros casos. Algo similar sucede con la especie neutra, la cual existe en un rango de pH de muy ácido a neutro. La especie mayoritaria en el mayor rango de pH de trabajo continúa siendo Hmidp^- , aunque este rango no es tan amplio como para los casos anteriores. La pérdida del último protón para dar la especie totalmente desprotonada ocurre a valores de pH similares a los observados para los ligandos anteriores, lo cual es previsible al corresponder al protón de la amina.

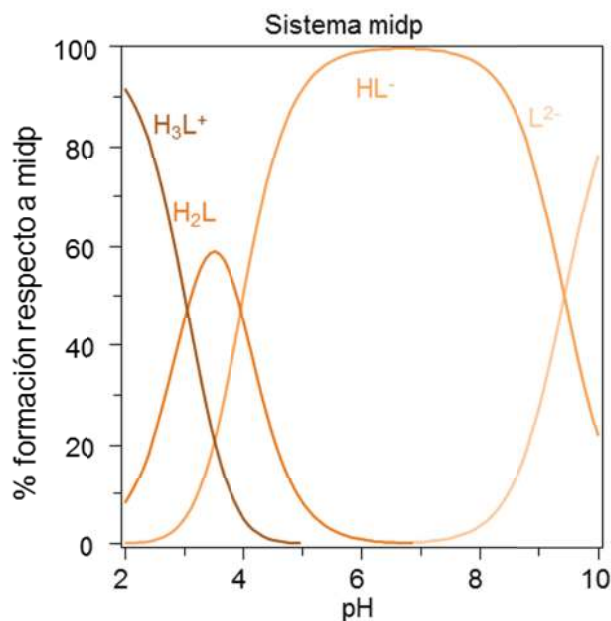
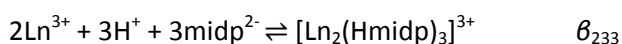
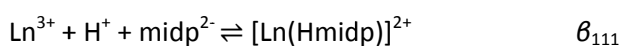
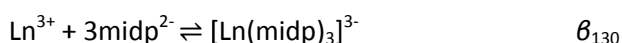
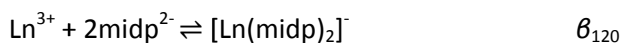


Figura 3.29. Diagrama de distribución de especies del midp, a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

En base a las constantes de protonación del ligando y las de hidrólisis de los lantánidos, se estudiaron los sistemas Ln-midp, realizando las titulaciones con ambos reactivos en solución. Para los cuatro lantánidos fue posible detectar las especies $[\text{Ln}(\text{Hmidp})]^{2+}$, $[\text{Ln}(\text{midp})_2]^-$, $[\text{Ln}(\text{midp})_3]^{3-}$ y $[\text{Ln}_2(\text{Hmidp})_3]^{3+}$ siendo el mejor modelo de ajuste para todos los casos. Aquí también se puede observar una diferencia con los ligandos anteriores, al detectarse las especies con estequiometría Ln-midp 1:1 y 2:3 con los ligandos monoprotonados. Las ecuaciones de formación de cada una de estas especies son las siguientes.



En la tabla 3.18 se muestran los valores de los logaritmos de las constantes β para los cuatro sistemas y los correspondientes valores de σ para los ajustes. Los valores de las constantes siguen mayoritariamente la tendencia esperada, aumentando al disminuir el tamaño del ion lantánido.¹⁰

Ion metálico	$\log \beta_{120}$	$\log \beta_{130}$	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{233}$	σ
Ce	8,36(2)	12,13(2)	11,92(3)	39,40(3)	0,3
Sm	8,81(6)	13,22(2)	12,34(2)	39,33(6)	0,3
Gd	9,1(1)	13,86(4)	12,05(4)	39,62(4)	0,4
Yb	10,37(4)	14,95(6)	11,3(3)	39,53(6)	0,7

Tabla 3.18. Logaritmo de las constantes de formación globales para los sistemas Ln-midp a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.

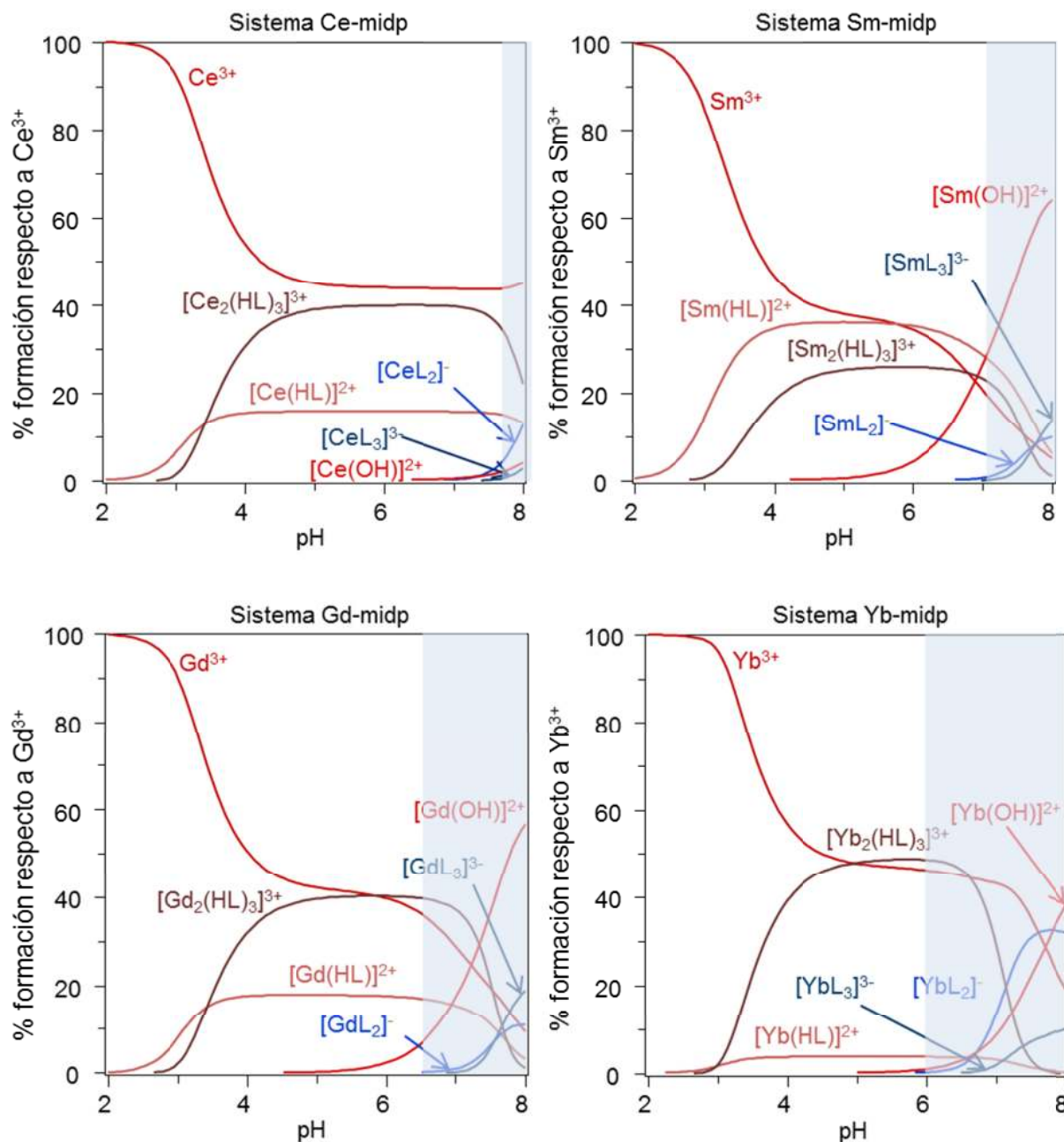


Figura 3.30. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-midp a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{mida}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$.

En la figura 3.30 pueden observarse los diagramas de distribución de especies para los cuatro lantánidos en relación molar 1:1 con midp, contruidos a partir de los valores de las constantes obtenidas sin incluir la $*K_{s0}$, pero marcando en base a esta constante el rango donde aparece el hidróxido de lantánido. Los diagramas son claramente distintos a los observados anteriormente con los otros ligandos N-derivados del ida, presentando otras especies en solución. El ligando podría tener menor tendencia a actuar como tridentado. En los casos anteriores, donde el grupo carboxilato pertenece a un acetato en los ligandos aminodiacéticos, los anillos quelato que se formarían al coordinar con cada carboxilato y la amina serían de cinco miembros, los cuales son muy estables. En este caso el anillo formado sería de seis miembros, el cual es menos estable y no favorece de igual manera la formación de quelatos.

Esto provocaría que la amina no participe como grupo donador y el ligando actúe como ditópico, coordinando únicamente con los grupos carboxilatos. Por esta razón, los valores de las constantes de las especies 1:1:1 y 1:2:0 son menores y favorecen la formación de especies de mayor nuclearidad.

A valores de pH muy bajos, menores de 3, no se da casi interacción entre el ion lantánido y el ligando. De todas maneras, el ion lantánido permanece como ion libre en todos los casos en un gran porcentaje, mayor a 40%, hasta por lo menos pH 6. Esto es indicativo de que la interacción Ln-midp no es muy fuerte y que el ligando es menos ácido que en los otros casos.

Cuando aumenta el pH por encima de 3 aparecen las especies complejas con el ligando monoprotonado. Esta es otra diferencia clara con lo observado para los ligandos anteriores, donde el ligando interaccionaba siempre en su forma totalmente desprotonada. Además, estas especies son las principales en todo el rango de pH de trabajo, las especies complejas con el ligando totalmente desprotonado sólo aparecen en un porcentaje mucho menor. Esto podría deberse a la no formación del anillo quelato, lo que en los casos anteriores ayudaba a la desprotonación anticipada.

La presencia de las especies $[\text{Ln}(\text{Hmidp})]^{2+}$ y $[\text{Ln}_2(\text{Hmidp})_3]^{3+}$ puede explicarse por la ya mencionada baja acidez del ligando y la menor estabilidad de los complejos formados. En los casos anteriores la interacción lantánido-ligando era tan fuerte que desplazaba al protón y el ligando permanecía unido en su forma totalmente desprotonada. En este caso, si se observa el diagrama del ligando en ausencia de metal (figura 3.29), puede notarse que hasta pH 4 la especie mayoritaria es la neutra H_2midp . Esto implica que la afinidad del ligando por el protón es algo mayor y la interacción con el metal no es suficiente para formar complejos en ese intervalo de pH. Además, la cadena más larga del midp al no favorecer la formación del tris quelato, permitiría que el átomo de nitrógeno permaneciera protonado y no coordinado.

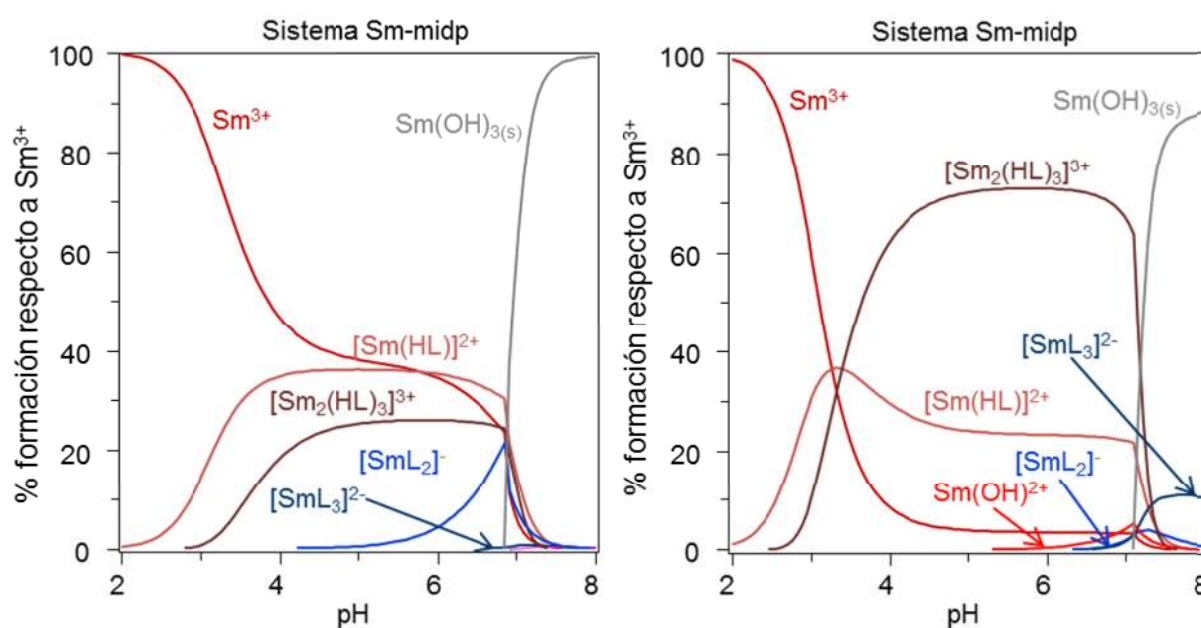


Figura 3.31. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Sm-midp a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ incluyendo las $^*K_{s0}$, L = midp, izquierda $[\text{Sm}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{midp}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$; derecha $[\text{Sm}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{midp}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$

Como la interacción es más débil que para los otros casos, se observa la formación del hidróxido de lantánido a valores de pH menores. Por ejemplo, para Yb la formación del hidróxido se da experimentalmente a pH 6 (figura 3.30). La inclusión del valor de solubilidad del hidróxido correspondiente predice la formación del sólido al mismo valor de pH (figura 3.31).

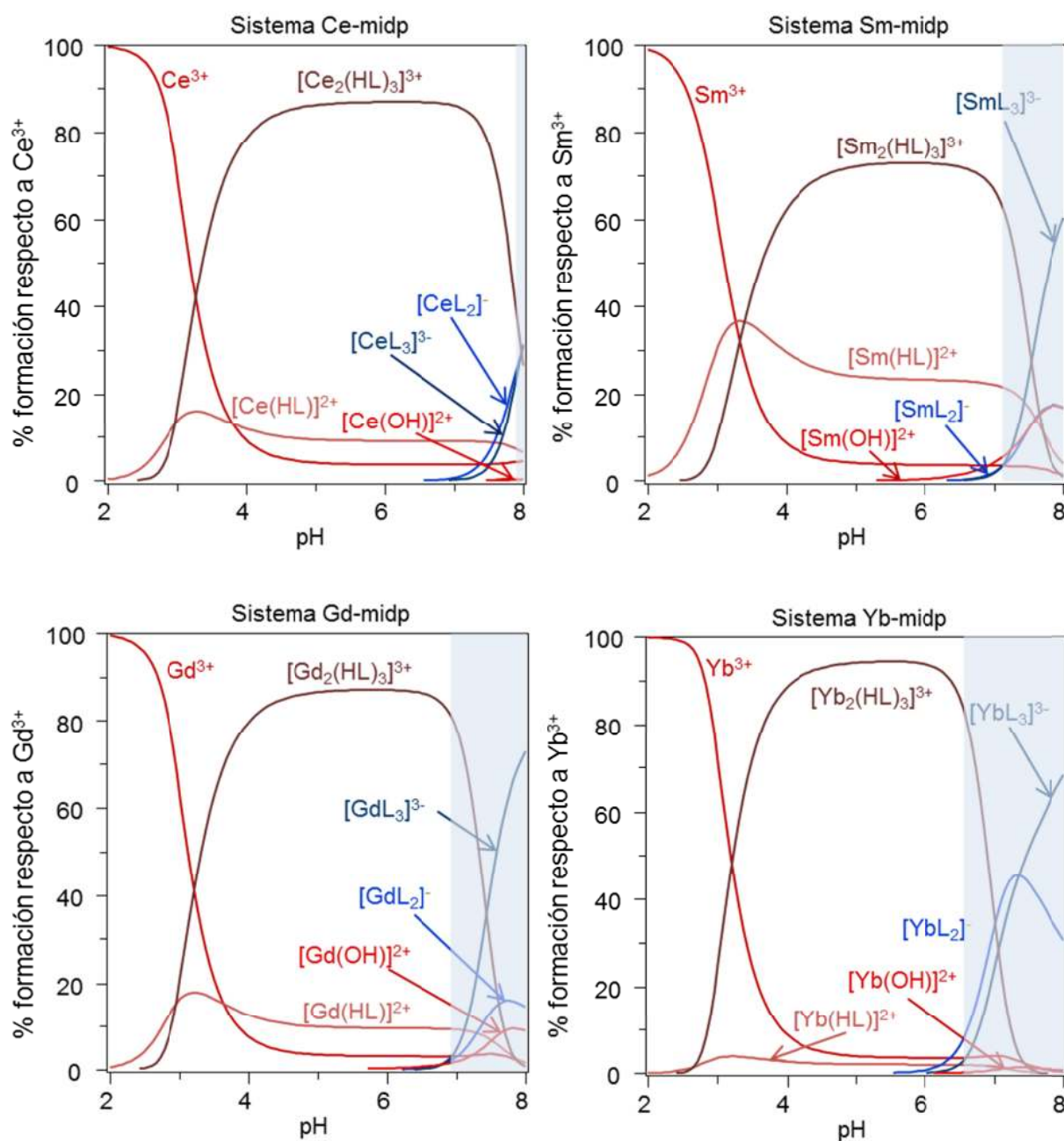


Figura 3.32. Diagrama de distribución de especies de los sistemas Ln-midp a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{mida}] = 15 \text{ mmol L}^{-1}$.

En la figura 3.32 se muestran los diagramas construidos para una relación molar Ln-ligando 1:3. El exceso de ligando provoca el desplazamiento en los equilibrios, favoreciendo en este caso la formación de la especie $[\text{Ln}_2(\text{Hmidp})_3]^{3+}$, la cual pasa a ser prácticamente la única en un rango de pH de 4 a 6 aproximadamente.

El exceso de ligando provoca que se forme el hidróxido a valores de pH algo mayores, pasando de valores de pH cercanos a 6 para los diagramas construidos con relación Ln:midp 1:1, a 6 para los construidos con relaciones Ln:midp 1:3. De todas maneras no es suficiente para provocar que no se dé este proceso, debido a la ya mencionada baja estabilidad de los complejos formados.

En la figura 3.33 puede verse el porcentaje de ion Ce(III) que forma especies complejas en función del pH para relaciones molares 1:1 y 1:3. Se puede observar que el máximo porcentaje de complejo formado para la relación 1:1 es de 50 % y que este máximo se alcanza a partir de pH 4. Esto es mucho menor que en los otros ligandos, debido a la interacción más débil entre el midp y los iones Ln. De todas maneras, para relaciones molares Ce:mida 1:3 la casi totalidad del Ce forma complejos a valores de pH cercanos a 4.

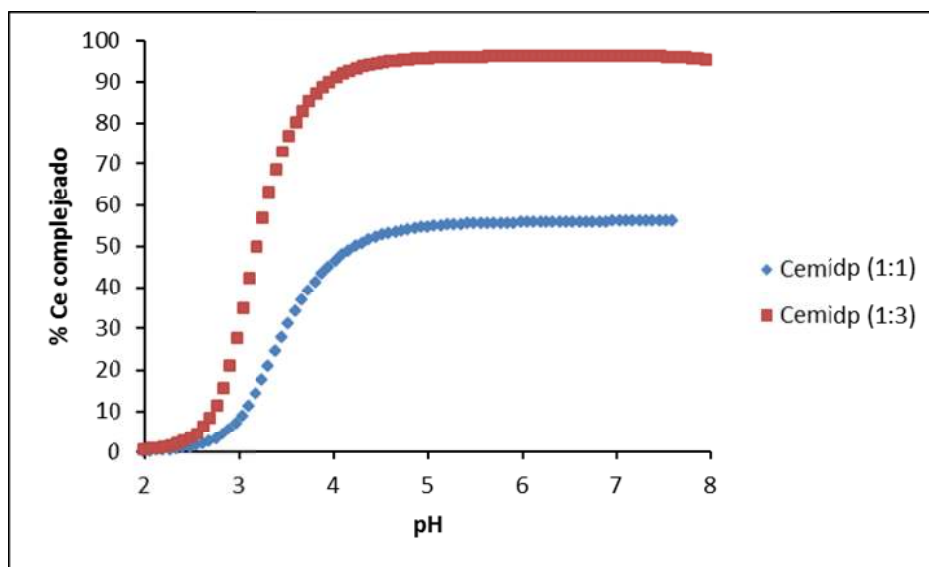


Figura 3.33. Porcentaje de unión de ion Ce en función del pH, a relaciones molares 1:1 y 1:3.

3.7. Consideraciones finales de los estudios en solución

Fue posible determinar las tres protonaciones de cada uno de los ligandos estudiados, obteniéndose valores similares (Tablas 3.7, 3.11, 3.15 y 3.17). Estos valores son comparables con los reportados en la bibliografía, como se puede ver en la tabla 3.1. El midp presenta para $\log \beta_{12}$ y β_{13} , valores más grandes que los otros ligandos, lo que implica una menor acidez del mismo. Esta menor acidez es probablemente debida al largo de la cadena carbonada del ácido, que al ser más larga que en los otros ligandos, presenta un mayor efecto inductivo positivo y de esta manera fortalece el enlace O-H. La menor acidez queda evidenciada en la especiación de los ligandos (Figuras 3.4, 3.14, 3.24 y 3.29). Para todos los ligandos diacéticos las especies protonadas H_3L^+ y H_2L existen mayoritariamente a valores de pH muy ácidos (menores de 4), mientras que para el caso del midp estas especies aún están presentes a mayores valores de pH (menores a 5). Por otro lado, el grupo sustituyente del N afecta su basicidad, tal como podría esperarse. Observando los valores de las primeras constantes de protonación, se puede ver que los ligandos mida y midp tienen valores algo mayores comparados con la primera constante del ida, debido a que aumenta la basicidad del grupo amino por efecto inductivo. Los ligandos bzilda y hida tienen valores de sus primeras constantes algo menores al del ligando ida, debido a que el grupo OH y el bencilo retiran densidad de carga del N, haciéndolo menos básico.

Para los sistemas binarios Ln-L, los resultados obtenidos arrojan la presencia de distintas especies. Los ligandos diacéticos con sustituyentes no coordinantes, como el bzilda o el mida, presentan una química en solución acuosa muy similar a la del ida. Estos sistemas presentan las especies $[LnL]^+$, $[LnL_2]^-$ y $[LnL_3]^{3-}$, con constantes de formación análogas a las del ligando ida.

En el caso del hida, al tener un grupo hidroxietilo, podría coordinar también a través de este grupo. Esto provoca que la química en solución acuosa del ligando al interactuar con los iones Ln(III) sea algo diferente. Para este sistema, las especies que se detectan son: $[LnL]^+$, $[LnL_2]^-$ y $[LnL(OH)]$, con valores de constantes de formación más grandes que las obtenidas en los otros casos. Esto podría deberse a la presencia de interacciones extra con el grupo hidroxietilo. Esta diferencia es también apreciable en los diagramas de distribución de especies, pudiéndose constatar en el caso de los sistemas con hida, la formación de complejo a valores de pH mucho menores que para los casos del bzilda, mida e ida (figuras 3.5, 3.15, 3.25 y 3.1). Como se observa en los diagramas, para las mismas condiciones (concentración 5 mM, Ln:L 1:1), el pH de formación de la especie $[Ln(mida)]^+$ se da a valores cercanos a 3, mientras que la especie $[Ln(hida)]^+$ se forma a valores menores a 2.

También el sistema Ln-midp presenta algunas diferencias. La menor acidez del ligando y la eventual formación de anillos quelatos más grandes (debido al largo de las cadenas alifáticas), hacen suponer una interacción con el metal menos intensa. De esta forma las especies detectadas en solución son $[Ln(Hmidp)]^{2+}$, $[Ln(midp)_2]$, $[Ln(midp)_3]^{3-}$ y $[Ln_2(Hmidp)_3]^{3+}$. En este caso, la presencia de las especies monoprotonadas son indicio de que el complejo pueda ser aislado con el midp actuando como ligando ditópico, lo cual podría favorecer la formación de estructuras porosas. Los valores de las constantes son más pequeños que para los sistemas anteriores y es en el único caso que se pudieron detectar especies con el ligando protonado. Esto es consecuencia de la menor interacción con el metal y la menor acidez del ligando.

Más allá de las diferencias en la química en solución de estos ligandos, las interacciones se dan en todos los casos a valores de pH entre 3 y 6 principalmente. Menores valores de pH implican interacciones pobres del ligando con el ion metálico y por ende una baja formación de complejos, debido a la presencia de más protones. A su vez, a mayores valores de pH se hace importante la formación de especies hidroxiladas y la precipitación de hidróxido de Ln. En consecuencia, el rango de pH entre 3 y 6 parece ideal para ensayar en la etapa de síntesis de complejos.

Los estudios en sistemas ternarios se realizaron solamente para el bzlda y el hida, con los metales de transición Co(II), Ni(II) y Cu(II) y los iones Ln(III). Los resultados obtenidos en este caso indican la presencia de diversas especies polinucleares en solución, siendo éstas las especies predominantes para ciertas condiciones.

En todos los casos tanto para los sistemas ternarios con bzlda o hida se detectaron las especies con estequiometrías Ln:M(II):L 1:1:1, en algunos casos con el ligando desprotonado y en otros monoprotonado, así como también la especie hidroxilada. Otra estequiometría que aparece en todos los casos, excepto para el sistema Ln-Co-bzlda, es la 1:1:3, con uno de los ligandos parcialmente protonado. A su vez, una especie de gran importancia que en todos los sistemas fue detectada es la de estequiometría Ln:M(II):L 2:3:6, en analogía con los sistemas ternarios con ida (3.1. Introducción) y es la estequiometría aislada al estado sólido que forma los compuestos del tipo MOF. Esta estequiometría también es detectada en su forma hidroxilada para la mayoría de los sistemas con hida. Si se comparan estas constantes entre los dos ligandos y además el ida (tablas 3.5, 3.10 y 3.14), los valores son muy parecidos para los ligandos ida y bzlda y mucho mayores para el hida. Esto es debido nuevamente a la capacidad de formar complejos más estables de este último.

Observando los diagramas de distribución de especies en presencia de Ln, M(II) y ligando (figuras 3.2, 3.12, 3.13, 3.14, 3.20, 3.21 y 3.22), las especies heteropolinucleares aparecen principalmente entre los valores de pH de 4 a 7, siendo inclusive mayoritarias para ciertos sistemas, como los que contienen hida. Y en la mayoría de los casos, la especie $[Ln_2M_3L_6]$ llega a su máxima concentración a un valor de pH aproximadamente igual a 6.

Referencias

- 1 G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado, J. Felcman and K. Popov, *Pure Appl. Chem.*, 2005, **77**, 1445–1495.
- 2 IUPAC, The IUPAC Stability Constants Database: SC-Database and Mini-SCDatabase, version 2007. (2007)
- 3 S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 6th edn., 2006.
- 4 J. Torres, C. Kremer and S. Domínguez, *Pure Appl. Chem.*, 2008, **80**, 1303–1316.
- 5 J. F. da Silva and M. L. S. Simoes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970, **32**, 1313–1322.
- 6 J. Colonge, G. Descotes and G. Frenay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, **10**, 2264–2270.
- 7 J. Sanchiz, P. Esparza, S. Domínguez, F. Brito and A. Mederos, *Inorganica Chim. Acta*, 1999, **291**, 158–165.
- 8 J. McMurry, *Organic Chemistry*, Belmont, 8th edn., 2012.
- 9 E. N. Rizkalla and G. R. Choppin, *J. Alloys Compd.*, 1992, **180**, 325–336.
- 10 C. Kremer, J. Torres and S. Domínguez, *J. Mol. Struct.*, 2008, **879**, 130–149.
- 11 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1987, **34**, 861–864.
- 12 G. D. Klungness and R. H. Byrne, *Polyhedron*, 2000, **19**, 99–107.
- 13 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1978, **25**, 147–150.
- 14 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1984, **31**, 731–733.
- 15 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1979, **26**, 1105–1109.
- 16 J. Torres, P. Morales, S. Domínguez, J. González-Platas, R. Faccio, J. Castiglioni, A. W. Mombrú and C. Kremer, *J. Mol. Struct.*, 2011, **1004**, 215–221.
- 17 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1983, **30**, 131–133.
- 18 J. Kragten and L. G. Decnop-Weever, *Talanta*, 1982, **29**, 219–222.
- 19 G. R. Choppin, 1993, **227**, 13–17.
- 20 A. Bianchi, L. Calabi, F. Corana, S. Fontana, P. Losi, A. Maiocchi, L. Paleari and B. Valtancoli, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **204**, 309–393.
- 21 S. Chaberek Jr and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 215–218.
- 22 G. Schwarzenwach and H. Flaschka, *Complexometric Titrations*, Methuen, Londres, 2nd edn., 1969.

- 23 P. Gans and B. O. Sullivan, 2000, **51**, 33–37.
- 24 P. Garw, A. Sabatini and A. Vacca, 1996, **43**, 1739–1753.
- 25 L. Alderighi, P. Gans, A. Ienco, D. Peters, A. Sabatini, A. Vacca and V. Maragliano, 1999, **184**, 311–318.
- 26 H. M. N. H. Irving and R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3192–3210.

Capítulo IV: Síntesis y Caracterización

4.1. Complejos de bzilda

4.1.1. Materiales y métodos

Todos los productos químicos utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales: ácido N-benziliminodiacético (98%, Aldrich), La_2O_3 (99,9%, Aldrich), Nd_2O_3 (99,9%, Aldrich), Sm_2O_3 (99,9%, Aldrich), Eu_2O_3 (99,9%, Aldrich) y Gd_2O_3 (99,9% Aldrich). Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr al 1%, en un espectrofotómetro Bomem MB 102 FT-IR. El análisis elemental (C, H, N) fue realizado en un equipo Flash 2000. Los análisis térmicos fueron llevados a cabo en un equipo Shimadzu TGA-50 con una interfase TA 501, usando una celda de platino y atmósfera de nitrógeno. Las condiciones experimentales fueron: rampa de temperatura de $0,5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ y flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . Los datos de difracción de rayos x de polvo fueron obtenidos usando radiación $\text{CuK}\alpha$, en un difractómetro de polvo Thermo ARL X'TRA equipado con un detector de estado sólido ThermoElectron por la Prof. Alessia Bacchi del Dipartimento di Chimica, de la Universidad de Parma, Italia.

4.1.2. Síntesis de los complejos

- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ln}_2(\text{bzilda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$

Se disolvió H_2bzilda (100,0 mg, 0,45 mmol) en 15 mL de agua destilada y se ajustó el pH entre 2,4 y 2,6, con una solución de NaOH (1 M). La solución obtenida fue trasvasada a un reactor de teflón donde luego se agregó 0,075 mmol de Ln_2O_3 (24,8 mg de La_2O_3 , 25,0 mg de Nd_2O_3 , 26,4 mg de Sm_2O_3 , 26,6 mg de Eu_2O_3 o 26,6 mg de Gd_2O_3). El sistema de reacción fue calentado a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 horas y luego enfriado $20\text{ }^\circ\text{C}$ por día hasta alcanzar la temperatura ambiente. El valor final de pH alcanzado fue entre 3,5 y 4,1 (La: 3,8, Nd: 3,4, Sm: 3,5, Eu: 3,8 y Gd: 4,1). Del reactor se obtuvo cristales con forma de placas prismáticas (La: blancos, Nd: lilas, Sm: amarillos, Eu: blancos y Gd: blancos), los cuales fueron filtrados, lavados con agua y secados al aire. El rendimiento de la reacción basado en Ln fue de La: 31 %, Nd: 47 %, Sm: 55 %, Eu: 25 % y Gd: 19 %.

Todos los complejos fueron obtenidos mediante síntesis hidrotérmica, debido a la baja solubilidad del ligando y de los productos obtenidos en solución acuosa. Las síntesis hidrotérmicas se realizaron en reactores de teflón de 45mL a partir de la forma ácida del ligando (H_2bzilda) y los óxidos de los distintos lantánidos (Ln_2O_3). La temperatura a la que se realizó la reacción en todos los casos fue de $120\text{ }^\circ\text{C}$ y se varió el tiempo de reacción y la velocidad de enfriado.

Se probaron distintas relaciones molares de síntesis, obteniéndose los mejores resultados para relaciones Ln: bzilda de 1:3. También se utilizaron distintas cantidades iniciales de reactivos y volúmenes de agua, variando la concentración de iones lantánido entre 0,0075 M y 0,03 M y

de ligando entre 0,03 M y 0,09 M. Además, se ensayaron distintos volúmenes de disolvente, entre 10 mL y 20 mL.

Durante los primeros intentos de síntesis, el valor de pH final en el reactor se dejó ajustar solamente con los reactivos, surgiendo éste de la neutralización de la forma ácida del ligando con el óxido de lantánido. En esas condiciones el pH final de reacción fue de aproximadamente 2,5, el cual es muy bajo si se tiene en cuenta los resultados del estudio en solución por medio del cual se estableció que el rango de pH debería estar entre 3 y 5 (3.6. Consideraciones finales del estudio en solución). Para aumentar el pH final se agregó a la mezcla inicial de reacción una solución de NaOH, con la cual se ajustó el pH a aproximadamente a 2,5 antes de agregar el óxido de lantánido. Con esa estrategia se logró obtener valores de pH finales entre 3 y 4 aproximadamente.

Se realizaron procedimientos de síntesis similares para otros Ln (Dy, Ho, Tm, Er e Yb) no lográndose obtener los compuestos cristalinos deseados, sino en escasa cantidad un producto amorfo. Siempre que fuese posible, se realizaron espectros infrarrojos y análisis elementales, obteniéndose resultado que no pudieron ser relacionados con complejos de interés.

4.1.3. Obtención y refinamiento de datos cristalográficos

	[La(bzlidia)(Hbzlidia)(H ₂ O)]	[Nd ₂ (bzlidia) ₃ (H ₂ O) ₃]
Fórmula experimental	C ₂₂ H ₂₅ LaN ₂ O ₉	C ₃₃ H ₃₉ N ₃ O ₁₅ Nd ₂
Peso fórmula	600,35	1006,15
Temperatura/K	293	293
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	8,7513(7)	16,9634(9)
<i>b</i> /Å	9,8390(8)	12,2088(6)
<i>c</i> /Å	26,352(2)	18,6928(9)
α /°	90	90
β /°	95,003(1)	98,4413(8)
γ /°	90	90
Volumen/Å ³	2260,4(3)	3829,4(3)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,764	1,745
μ/mm^{-1}	1,947	2,752
F(000)	1200,0	1992,0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2 θ rango para la obtención de datos/°	1,552 a 64,378	3,028 a 64,58
Reflexiones obtenidas	36966	63175
Reflexiones independientes	7532 [$R_{\text{int}} = 0,0463$, $R_{\text{sigma}} = 0,0374$]	12810 [$R_{\text{int}} = 0,0403$, $R_{\text{sigma}} = 0,0315$]
Datos / restricciones / parámetros	7532/0/319	12810/6/502
Bondad de ajuste en F^2	1,026	1,039
Índice R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0265$, $wR_2 = 0,0541$	$R_1 = 0,0254$, $wR_2 = 0,0583$
Índice R final [todos los datos]	$R_1 = 0,0386$, $wR_2 = 0,0597$	$R_1 = 0,03335$, $wR_2 = 0,0616$
Mayor ΔF máx/min/e Å ⁻³	1,27/-0,52	1,06/-0,45
	$R_1 = \sum F_0 - F_c / \sum F_c $, $wR_2 = \{ \sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^{2,1/2}] \}^{1/2}$	

Tabla 4.1. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos [La(bzlidia)(Hbzlidia)(H₂O)] y [Nd₂(bzlidia)₃(H₂O)₃].

Para la obtención de los datos de difracción de rayos x de monocristal se emplearon difractómetros SMART BREEZE y SMART APEX2, siendo utilizado el primero para los compuestos de La y Nd y el segundo para los restantes. En ambos casos se utilizó radiación Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å), a una temperatura de 293 K. Las intensidades obtenidas fueron corregidas

por Lorentz y factores de polarización, así como empíricamente por absorción por medio del programa SADABS.^{1,2} La estructura fue resuelta por métodos directos usando SIR2011³ y refinada por mínimos cuadrados en matriz completa, todo en F^2 usando SHELXL2014⁴ implementado en el paquete Olex2.⁵ La posición de los átomos de hidrógeno generalmente fue introducida en el cálculo, exceptuando los OH y átomos de hidrógeno de moléculas de agua de los compuestos de La, Nd y Eu, los cuales fueron localizados en la estructura y refinados isotrópicamente. Para el resto de los átomos, se refinaron los parámetros de desplazamiento anisotrópicamente. Los enlaces de hidrógeno fueron analizados con PARST97⁶ y para el análisis del empaquetamiento cristalino se utilizó el *Cambridge Crystallographic Data Centre packages*.^{7,8} En las tablas 4.1 y 4.2 se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos obtenidos con el ligando bzllida y los diferentes iones lantánidos.

	[Sm ₂ (bzllida) ₃ (H ₂ O) ₃]	[Eu ₂ (bzllida) ₃ (H ₂ O) ₃]	[Gd ₂ (bzllida) ₃ (H ₂ O) ₃]
Fórmula experimental	C ₃₃ H ₃₉ N ₃ O ₁₅ Nd ₂	C ₃₃ H ₃₉ Eu ₂ N ₃ O ₁₅	C ₃₃ H ₃₉ Gd ₂ N ₃ O ₁₅
Peso fórmula	1018,37	1021,59	1032,17
Temperatura/K	293	293	293
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	16,941(1)	16,930(1)	16,915(2)
$b/\text{Å}$	12,1785(8)	12,1579(8)	12,143(1)
$c/\text{Å}$	18,628(1)	18,568(1)	18,533(2)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98,899(1)	99,059(1)	99,135(2)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
Volumen/ Å^3	3796,9(5)	3774,2(5)	3758,4(7)
Z	4	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,781	1,798	1,824
μ/mm^{-1}	3,134	3,365	3,571
F(000)	2008,0	2016,0	2024,0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2θ rango para la obtención de datos/ $^\circ$	3,534 a 63,5	3,028 a 62,412	3,03 a 64,42
Reflexiones obtenidas	58037	62848	60600
Reflexiones independientes	12810 [$R_{\text{int}} = 0,0387$, $R_{\text{sigma}} = 0,0317$]	12165 [$R_{\text{int}} = 0,0656$, $R_{\text{sigma}} = 0,0517$]	12458 [$R_{\text{int}} = 0,0630$, $R_{\text{sigma}} = 0,0505$]
Datos / restricciones / parámetros	12294/6/502	12165/6/502	12458/0/445
Bondad de ajuste en F^2	1,083	1,045	1,029
Índice R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0264$, $wR_2 = 0,0733$	$R_1 = 0,0327$, $wR_2 = 0,0632$	$R_1 = 0,0371$, $wR_2 = 0,0902$
Índice R final [todos los datos]	$R_1 = 0,0311$, $wR_2 = 0,0777$	$R_1 = 0,0513$, $wR_2 = 0,0693$	$R_1 = 0,0546$, $wR_2 = 0,0996$
Mayor ΔF max/min/ $e \text{ Å}^{-3}$	1,00/-1,55	0,95/-0,83	2,40/-1,74
	$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_c $, $wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$		

Tabla 4.2. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos [Sm₂(bzllida)₃(H₂O)₃], [Eu₂(bzllida)₃(H₂O)₃] y [Gd₂(bzllida)₃(H₂O)₃]

4.1.4. Resultados obtenidos para los compuestos de La y Nd

Las síntesis hidrotérmicas realizadas a partir de los óxidos de lantano o neodimio y H₂bzllida dan como resultado compuestos de coordinación con rendimientos aceptables.

Tanto los resultados de los análisis elementales de elementos livianos como los TGA están de acuerdo con la fórmula [Ln(bzllida)(Hbzllida)(H₂O)]·½H₂O para la muestra total del compuesto sólido obtenido. A partir del análisis por difracción de rayos x de monocristal para el complejo de La se caracterizó un compuesto de la misma fórmula aunque sin solvente de cristalización:

[Ln(bzlida)(Hbzlida)(H₂O)]. En el caso de Nd, para el sólido obtenido en su totalidad, los datos obtenidos por medio del análisis elemental también ajustan con la fórmula [Nd(bzlida)(Hbzlida)(H₂O)]·½H₂O. Además, el diagrama de difracción de polvo de este compuesto es consistente con el diagrama generado a partir de la estructura obtenida para el compuesto de La, por lo cual estos serían isoestructurales. De todas maneras, a partir de difracción de rayos x de monocristal, se caracterizó otro compuesto de fórmula [Nd₂(bzlida)₃(H₂O)₃], obtenido a partir de la misma reacción. Esto indica que para el Nd, el sólido obtenido es una mezcla de dos productos, en la cual la mayoría corresponde a la fórmula [Nd(bzlida)(Hbzlida)(H₂O)]·½H₂O y una pequeña parte a la [Nd₂(bzlida)₃(H₂O)₃].

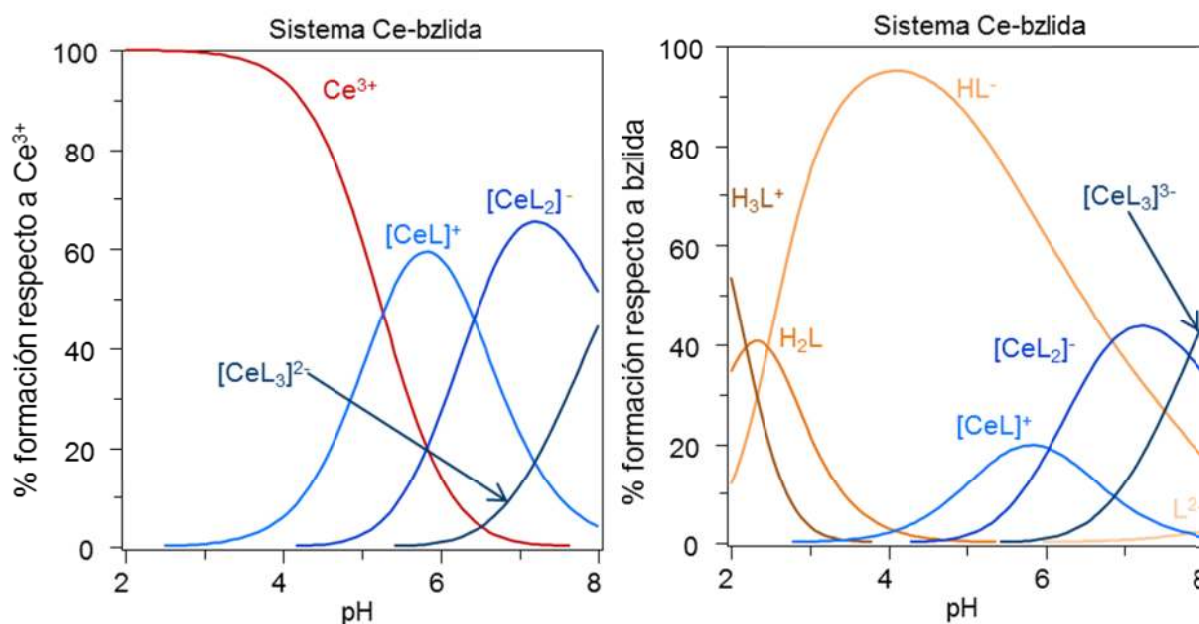


Figura 4.1. Diagrama de distribución de especies del sistema Ce-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{L}] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$. L = bzlida.

En la figura 4.1 se puede ver el diagrama de distribución de especies calculado a partir de las constantes obtenidas para el sistema Ce-bzlida a 25,0 °C y fuerza iónica 0,5 M de NMe_4Cl , en las concentraciones de síntesis, incluyendo en este caso los valores de \log^*K_{s0} tomados de la bibliografía (tabla 3.3). En estas condiciones, se predice la aparición de hidróxido precipitado a valores de pH por arriba de 8,5, por lo cual el diagrama se realiza en el intervalo de pH de 2 a 8. Es importante aclarar que en este caso las condiciones de reacción son algo diferentes a las de las potenciometrías, ya que las reacciones de síntesis se realizan empleando mayores concentraciones de ion lantánido y ligando y a una temperatura y presión mayores a las utilizadas para la determinación de las constantes. Esto podría alterar el valor de las constantes de formación de las especies y la formación de las especies complejas se podría producir a un distinto valor de pH al observado en el digrama.^{9,10} Por esta razón, el diagrama es solo una aproximación a la distribución de especies esperable en las condiciones de síntesis.

En el diagrama de la figura 4.1 se puede ver que para el pH final de reacción (3,8 y 3,4 para La y Nd respectivamente), hay una baja proporción del complejo $[\text{LnL}]^+$. No se detectó en las condiciones de determinación de las constantes la especie $[\text{LnL}(\text{HL})]$ correspondiente a la formación del complejo al estado sólido, seguramente por ser esta una especie minoritaria. En

$\Delta(\text{quelato}) < \Delta(\text{puente}) < \Delta(\text{iónico}) < \Delta(\text{monodentado})$

siendo por ejemplo para el acetato $\Delta(\text{iónico})$ de 160 a 170 cm^{-1} . Cuando se da una coordinación monodentada, se observa una redistribución de la densidad electrónica que provoca el desplazamiento de la banda asimétrica a mayores números de onda, obteniéndose un Δ mayor que para la forma iónica. En el caso de coordinación por modo quelato, la banda asimétrica se desplaza a menores números de onda, provocando un menor Δ que en el compuesto iónico. Por último, el modo de coordinación de puente provoca un leve o nulo desplazamiento de la banda asimétrica, por lo cual el Δ se mantiene igual que para la forma iónica o un poco menor. Este criterio ha sido empleado numerosas veces en la literatura para poder determinar cómo está coordinando el grupo carboxilato a distintos iones metálicos incluyendo a los lantánidos.¹³⁻²⁰

H ₂ bzlida	[Ln(bzlida)(Hbzlida)(H ₂ O)]·½H ₂ O	Asignación
	3547s	v(N-H)
3410s	3350m	v(O-H)
3032m	3080w	v(C-H) _{ar}
2974w	3065w	v(C-H) _{ar}
	3028w	v(C-H) _{ar}
	2964w	v(C-H) _{ar}
	2947m	v(C-H) _{ar}
1721s		v(C=O)
	1663vs	v _{as} (COO ⁻)
	1609vs	v _{as} (COO ⁻)
	1555vs	v _{as} (COO ⁻)
1439w	1447m	δ(CH ₃) + δ(CCH)
1427w		(O-H) flexión carboxilato
1396m		(O-H) flexión carboxilato
	1437m	v _s (COO ⁻)
	1422s	v _s (COO ⁻)
	1402vs	v _s (COO ⁻)
1362s	1358s	δ(CH ₂)
1250s	1319s	δ(CH ₂)
	1256w	δ(CH ₂)
	1234w	δ(CH ₂)
	1205m	v _{as} (CNC)
	1193m	v _{as} (CNC)
	1105w	γ(CCH) _{ar} flexión en el plano
	1096w	γ(CCH) _{ar} flexión en el plano
1084w	1072w	v _{as} (C ₃ N)
1022w	1025w	v _{as} (C ₃ N)
	1011m	
957m		(O-H) flexión carboxilato
	960m	v _{as} (C ₃ N)
	926m	v _{as} (C ₃ N)
	910m	v(C-C)
880s	870m	v _s (C ₃ N)
752m	754m	γ(CCH) _{ar} flexión fuera del plano
	727w	ω(N-H)
	712m	δ(COO ⁻)
702s	698s	γ(CCH) _{ar} flexión fuera del plano
	554m	ρ _w (H ₂ O)
	488m	v(Ln-N)

Tabla 4.3. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂bzlida y el complejo [Ln(bzlida)(Hbzlida)(H₂O)]·½H₂O (Ln = La, y Nd), vs = intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

Como se puede observar en la figura 4.2 las bandas correspondientes al grupo carboxílico son las más intensas, tanto para el ligando en su forma ácida como para el complejo. La ausencia de la banda en 1721 cm^{-1} para el complejo, la cual corresponde al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ del grupo carboxilo del ligando protonado es indicativa de que éste está totalmente desprotonado. En la tabla 4.3 se puede observar que para el complejo se asignaron las bandas de 1663 , 1609 y 1555 cm^{-1} para el estiramiento asimétrico, mientras que para el estiramiento simétrico fueron asignadas las frecuencias de 1437 , 1422 y 1402 cm^{-1} . La asignación de dichas bandas se hizo comparando el espectro del ligando y del complejo, así como comparando con datos bibliográficos para distintos ligandos carboxilato con metales de transición $3d$ y lantánidos.^{13-15,18-24} Además, también se compararon los espectros con otros compuestos con el ligando bzilda o similares (tabla 4.4). Asimismo, es interesante comparar estas bandas con las de los compuestos de iones lantánidos y el ligando ida. La serie de compuestos $[\text{Ln}(\text{Hida})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1. Antecedentes) presenta al ligando coordinando con sus grupos carboxilato en dos modos de coordinación distintos, uno quelato y otro monodentado, lo que provoca un desdoblamiento en las bandas.²⁵ El desdoblamiento de las bandas de estiramiento tanto asimétrico como simétrico en el complejo, es indicativo de más de un modo de coordinación por parte de los distintos grupos carboxilato.^{15,18} Para el caso del complejo de bzilda en estudio, se pueden observar diversos modos de coordinación por parte de los grupos carboxilato, tanto monodentado como quelato y puente, lo que explica el desdoblamiento de las bandas.

	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	Δ^* (cm^{-1})	Referencia
bzilda ²⁻	1651	1387	264	²⁶
$[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1663, 1609, 1555	1437, 1422, 1402	261, 118	
$[\text{Ln}_2(\text{bzilda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	1670, 1601	1406, 1385	285, 195	
$[\text{Ni}(\text{bzilda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1623	1410	213	²⁶
$[\text{Co}(\text{bzilda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1620	1410, 1384	236, 210	²⁷
$[\text{Ni}(\text{bzilda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1623	1411, 1389	234, 212	²⁷
$[\text{Ni}(\text{mebzilda})(\text{H}_2\text{O})_3]$	1675-1595	1414	261, 181	²⁸
$[\text{Ni}(\text{mobzilda})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1675-1595	1412	259, 179	²⁸
$[\text{Ni}(\text{Him})_6][\text{Ni}(\text{mebzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1588	1382	206	²⁸
$[\text{Ni}(\text{Him})_6][\text{Ni}(\text{mobzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1588	1382	206	²⁸
$[\text{Cu}(\text{bzilda})(\text{H}_2\text{AP})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	1598	1384	214	²⁹
$[\text{Ln}_2(\text{ida})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1600	1398	202	³⁰
$[\text{Eu}(\text{Hida})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1652, 1621, 1585	1423, 1402	250, 162	²⁵

Tabla 4.4. Frecuencias de estiramiento del grupo carboxilato para complejos de bzilda y compuestos relacionados. Mebzilda = N-(p-metilbencil)-iminodiacetato; mobzilda = N-(p-metoxibencil)-iminodiacetato; Him = imidazol; H₂AP = 2-aminopurina.

Las frecuencias asignadas para las bandas del ligando en su forma iónica²⁶ son 1651 y 1387 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ respectivamente, por lo cual, el Δ (iónico) es de 264 cm^{-1} . De esta forma es posible comparar con los valores de Δ para cada complejo. En los compuestos $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ambas bandas están desdobladas. Se calcula la diferencia más grande y la más chica: $\Delta_{\text{máximo}} = 1663 - 1402 = 261\text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_{\text{mínimo}} = 1555 - 1437 = 118\text{ cm}^{-1}$. El valor $\Delta_{\text{mínimo}}$ es claramente indicativo de una coordinación en modo quelato, mientras que el $\Delta_{\text{intermedio}}$ no calculado podría ser asignado a modos puente. Si bien el $\Delta_{\text{máximo}}$ no es mayor que el $\Delta_{\text{iónico}}$, es similar, por lo cual puede corresponder a la coordinación monodentada que se observa a partir de los resultados de difracción de rayos x. Se ha constatado en trabajos anteriores que es posible observar desviaciones de este tipo. Una

explicación posible es la formación de enlaces de hidrógeno por parte del oxígeno no enlazado del grupo carboxilato monodentado, provocando una disminución de la densidad electrónica en el enlace monodentado y haciendo que la banda $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ se desplace a menores frecuencias.^{14,15}

En 3350 cm^{-1} hay una banda ancha asignada al estiramiento del enlace O-H del agua de coordinación. Para el espectro del ligando la banda ancha a 3410 cm^{-1} también se asigna al estiramiento del O-H, pero en este caso del grupo carboxílico protonado.^{12,31,32}

El complejo presenta uno de sus ligandos bzilida monoprotonado sobre el átomo de nitrógeno, por lo cual es posible observar la banda de estiramiento N-H a 3547 cm^{-1} . Además del estiramiento N-H, también sería posible observar la banda de la flexión de la amina $\delta(\text{N-H})$, la cual no se muestra en la tabla, pero debería estar en el rango de 1650 a 1550 cm^{-1} . En este rango se encuentran las bandas de estiramiento asimétrico del carboxilato, por lo cual es posible que esté junto a éstas. Asimismo, se puede observar una banda ancha a una frecuencia de 727 cm^{-1} , la cual puede asignarse a la torsión del enlace N-H. La presencia de esta banda en el espectro está de acuerdo con un ligando monoprotonado.^{12,31,32}

La serie de bandas de poca intensidad entre 2947 y 3080 cm^{-1} para el complejo puede ser asignada al estiramiento combinado C-H, perteneciente al grupo aromático benzilo. Algunas de estas bandas también se observan en el ligando. Otra serie de bandas no muy intensas en el rango de 1225 - 950 cm^{-1} podrían asignarse a la flexión C-H en el plano. Estas bandas coinciden con los estiramientos asimétricos C-N-C y C_3N correspondientes a la amina. También correspondientes al grupo benzilo se pueden observar dos bandas que se conservan tanto en el ligando como en el complejo, a las frecuencias de 752 y 702 cm^{-1} , correspondientes a la flexión del C-H fuera del plano. Que sean solo dos bandas es indicio de la presencia de un sólo sustituyente en el anillo aromático.^{12,15,27,31,32}

En 1084 y 1022 cm^{-1} , se pueden observar en el espectro del ligando libre dos bandas asignadas al estiramiento del enlace C-N correspondiente a la amina terciaria del ligando. Ambas bandas aparecen a las frecuencias cercanas a 1072 , 1025 y 1011 cm^{-1} en los espectros de los complejos. Este desplazamiento indica la interacción entre el átomo de nitrógeno del ligando y el centro metálico, a la vez que la conservación de la banda en 1022 cm^{-1} implica que uno de los átomos de nitrógeno no coordina y permanece protonado. A la banda a bajo número de onda (488 cm^{-1}) se le asigna el estiramiento del enlace de coordinación Ln-N, el cual se da para uno solo de los ligandos bzilida, ya que el N protonado no coordina.^{13,33}

- Análisis elemental

En la tabla 4.5 se pueden ver el resultado de análisis elemental obtenido para los complejos y los calculados para la fórmula $[\text{Ln}(\text{bzilida})(\text{Hbzilida})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Se pueden observar buenos ajustes respecto a la fórmula propuesta con diferencias relativas que no superan el 3 %. En el caso del compuesto de La, estos valores de porcentajes de elementos livianos se ajustan a las fórmulas obtenidas por difracción de rayos x, si bien para el total de sólido obtenido el número total de moléculas de agua ajusta mejor a 1,5, mientras que

para el monocristal se comprobó solamente la presencia de una molécula de agua de coordinación unida al ion lantánido.

	Experimental			Calculado			Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%N	%C	%H	
Labzlida	4,5	42,7	4,4	4,6	43,4	4,3	[La(bzlida)(Hbzlida)(H ₂ O)]·½H ₂ O
Ndbzlida	4,3	42,0	4,2	4,6	43,0	4,3	[Nd(bzlida)(Hbzlida)(H ₂ O)]·½H ₂ O

Tabla 4.5. Análisis elemental para los compuestos de La y Nd con bzlida.

- Análisis termogravimétrico

Al estudiar las curvas correspondientes a los análisis termogravimétricos (TGA) para los complejos de La y Nd (figura 4.3), lo primero que se observa es que las curvas son muy similares en ambos casos, lo cual es consistente con que ambos tengan igual composición. Se puede apreciar para el compuesto de La, un primer descenso centrado a los 125 °C correspondiente a la pérdida en masa de un 4,3 %, lo cual implica la pérdida de 1,5 moléculas de agua. A su vez, para el compuesto con Nd, la pérdida de masa se da a una temperatura de 160 °C, correspondiendo a un 5,0 % de la masa total, lo cual también puede atribuirse a la pérdida de 1,5 moléculas de agua.

El otro gran salto de pérdida de masa se da a una temperatura entre 250 a 345 °C para ambos complejos. Esta pérdida se atribuye a la descomposición del complejo.

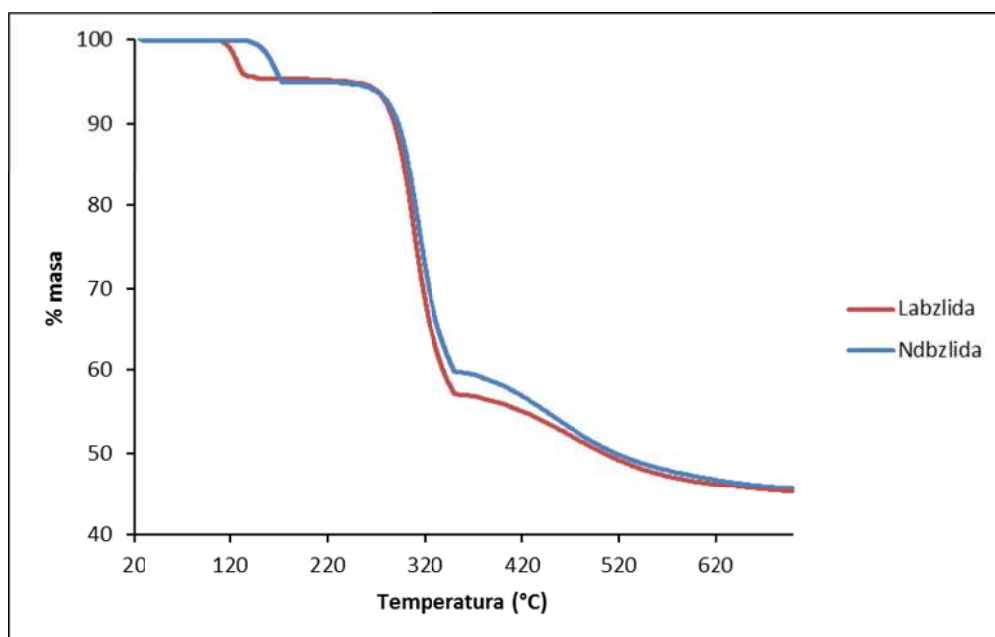


Figura 4.3. Curva de pérdida de masa (%) en función de la temperatura para los compuestos de La y Nd.

- Difracción de rayos x de polvo

En la figura 4.4 se muestran los diagramas de difracción de los productos obtenidos de La y Nd. Como se puede observar, se trata de difractogramas muy similares. Esto sugiere que los sólidos corresponden a compuestos isoestructurales.

Con el fin de confirmar la estructura cristalina de los mismos, se comparó el patrón de difracción del compuesto obtenido experimentalmente para La con el patrón de difracción obtenido a partir de los datos para la difracción de rayos x de un monocristal aislado de este mismo compuesto. En la figura 4.5 se presenta dicha comparación, donde se puede observar la buena concordancia de los picos experimentales y calculados. Esto confirma que la mayor parte de la muestra pertenece al sistema cristalino monoclinico, bajo el grupo espacial $P2_1/a$.

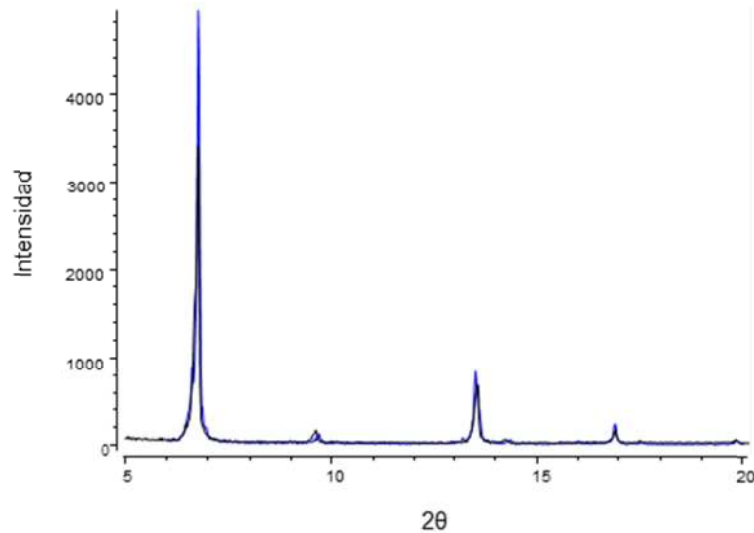


Figura 4.4. Difractogramas de producto total obtenido para los complejos de La (negro) y Nd (azul).

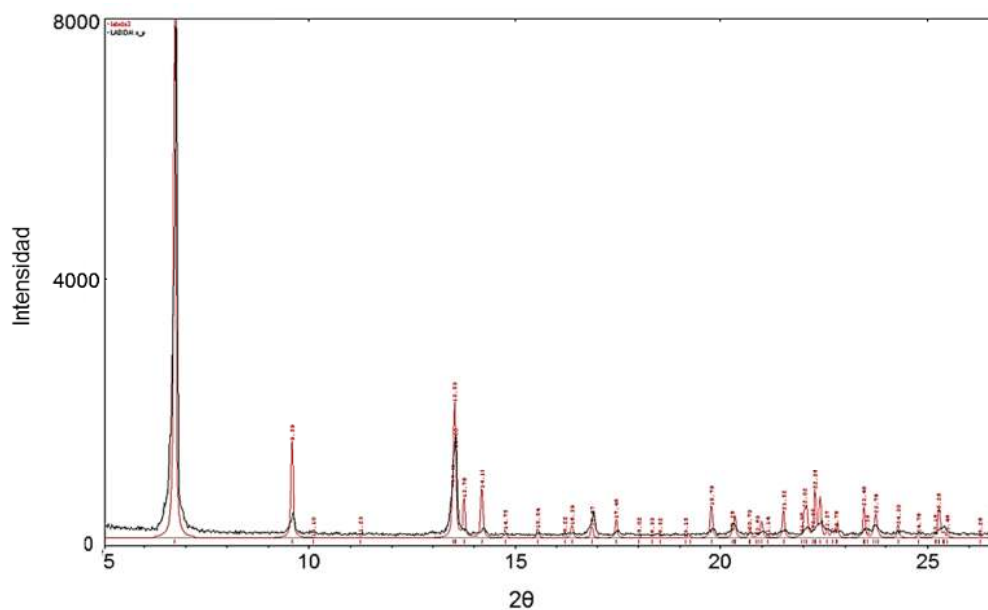


Figura 4.5. Difractogramas de producto total obtenido para el complejo de La (negro) y calculado a partir de datos de difracción de rayos x de monocristal (rojo).

En base a los resultados que se muestran en la figura 4.4 se puede concluir también que el producto mayoritario de la reacción con Nd es isoestructural con el de La y presenta una fórmula $[Nd(bzlida)(Hbzlida)(H_2O)] \cdot \frac{1}{2}H_2O$. La caracterización por difracción de rayos x de monocristal del compuesto $[Nd_2(bzlida)_3(H_2O)_3]$ (ver más adelante), es indicativo de que ambas

estructuras están presentes en el producto final, siendo mayoritaria la isoestructural con el compuesto de La.

- Descripción de la estructura cristalina

Aquí se describirá la estructura cristalina de $[La(bzlida)(Hbzlida)(H_2O)]$, la cual es isoestructural con la mayor parte del sólido obtenido a partir de Nd. En la tabla 4.1 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino monoclinico y un grupo espacial $P2_1/a$.

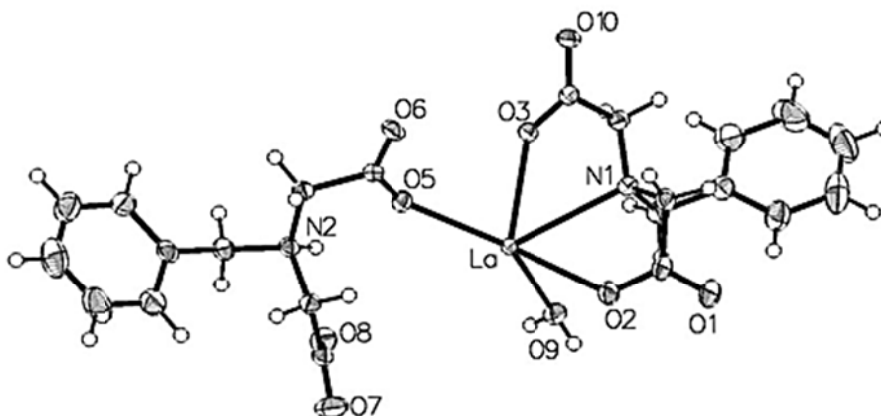


Figura 4.6. Unidad asimétrica del complejo $[La(bzlida)(Hbzlida)(H_2O)]$ con etiquetado de los átomos y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%.

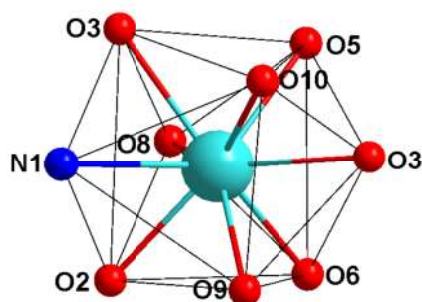


Figura 4.7. Primera esfera de coordinación para el ion $La(III)$ y las etiquetas para cada átomo; Sm: celeste, O: rojo, N: azul.

En la figura 4.6 se muestra el esquema de distribución de los átomos en la unidad asimétrica. La misma consiste en un ion $La(III)$ coordinado por dos ligandos bzlida cristalográficamente distintos y una molécula de agua de coordinación. Cada La presenta un índice de coordinación 9 (figura 4.7), formando un poliedro $LaNO_8$ que se describe mejor con una geometría de antiprisma trigonal triapicada. De los ocho átomos de oxígeno que rodean al La, siete pertenecen a cinco ligandos bzlida distintos, el átomo de oxígeno restante es el perteneciente a la molécula de agua de coordinación (O9). La restante posición de coordinación está ocupada por un átomo de nitrógeno, el cual pertenece a uno de los ligandos.

En la estructura cristalina se observan dos ligandos bzlida distintos, uno de ellos permanece protonado sobre el N, mientras el otro está totalmente desprotonado. Esta diferencia hace que ambas formas de coordinación sean muy diferentes. El ligando totalmente desprotonado

presenta un modo de coordinación del tipo puente tridentado ONO, coordinando a dos iones La(III) (figura 4.8a). Ambos grupos carboxilato participan de la coordinación con modos distintos de interacción con el metal. Uno de ellos coordina a través de un modo monodentado η^1 a un solo centro metálico por medio de O2, quedando el átomo de oxígeno restante (O1) sin enlazar. El segundo grupo carboxilato actúa como puente carboxilato quelato tridentado (μ_2 - $\eta^2\eta^1$), formando un anillo quelato de cuatro miembros entre ambos átomos de oxígeno (O3 y O10), el carbono del grupo carboxilato y el La. Además, el átomo del oxígeno O3 coordina a otro La (también unido a O2 del mismo ligando), siendo el responsable de la formación del puente carboxilato en el segundo grupo carboxílico. Finalmente, el puente ONO es completado por el enlace del N del ligando, el cual no está protonado. Si se observa la tabla 4.6 se puede ver que la distancia de enlace La-N1 es la más larga en la primera esfera de coordinación (2,88 Å), debido a que este enlace es más débil comparado con un enlace La-O. La interacción La-N1 se da principalmente por la cercanía de ambos átomos, la cual es provocada por el enlace de los dos grupos carboxilato con el mismo La, a través de O2 y O3. Esta cercanía provoca la pérdida del protón del grupo amino, formando así el enlace Ln-N.

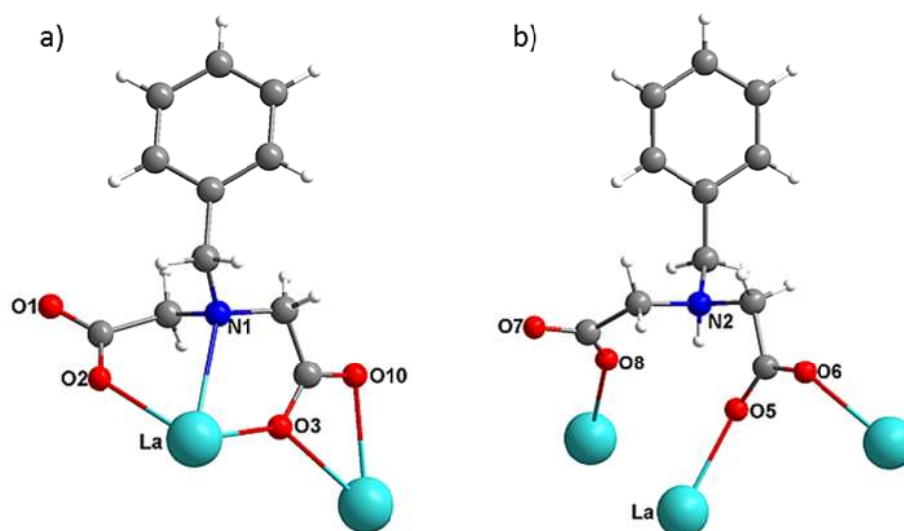


Figura 4.8. Modos de coordinación de los dos ligandos; a) bzlida, b) Hbzlida. La: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

Átomo 1	Átomo 2	d 1-2 [Å]
La	O8	2,41
	O6	2,46
	O2	2,46
	O5	2,51
	O10	2,61
	O3	2,62
	O9	2,63
	O3	2,70
	N1	2,88

Tabla 4.6. Distancias de enlace para el lantano y los átomos de la primera esfera de coordinación en Å.

El ligando monoprotonado (figura 4.8b) actúa como un ligando ditópico, coordinando a centros metálicos que están más alejados. Esto se debe a que el átomo de nitrógeno (N2) está protonado y no puede participar de la coordinación, quedando evidenciado en la distancia La-N2, siendo la más larga 4,69 Å. De esta manera, el ligando ditópico coordina como un puente que une tres iones La(III) a través de sus dos grupos carboxilato. Uno de ellos coordina de

forma monodentada η^1 a un centro metálico por medio de O8, quedando el oxígeno restante (O7) sin coordinar. El otro grupo carboxilato coordina a dos centros metálicos mediante O5 y O6, estableciendo un puente bidentado $\mu_2-\eta^1\eta^1$ ZZ (*syn-syn*). La distancia entre los iones La(III) más alejados que coordina el ligando monoprotonado es 8,75 Å, mucho más larga que la distancia entre los La unidos por el ligando desprotonado de 4,96 Å.

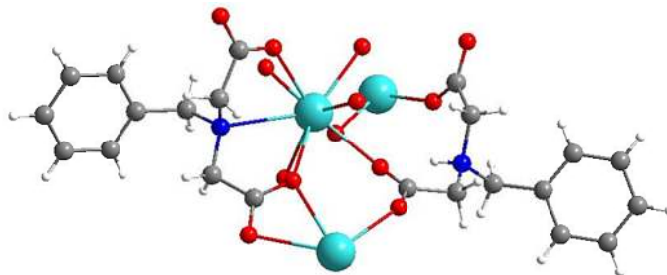
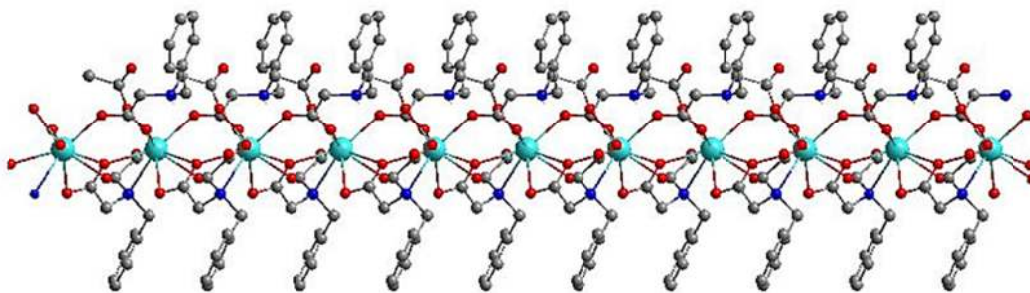


Figura 4.9. Modos de coordinación combinados de los ligandos bzlida uniendo a los iones La(III). La: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

En la tabla 4.6 se muestran las distancias de enlace para la primera esfera de coordinación del La. Los valores de distancias de enlace La-O y La-N están dentro de lo reportado en la bibliografía, siendo similares a las observadas para compuestos de iones lantánidos y el ida (1. Antecedentes). Como en este caso, la distancia Ln-N es la más larga. Se puede observar en la tabla 4.6 que las distancias La-O varían entre 2,41 a 2,69 Å, siendo las más cortas las pertenecientes a los enlaces con los grupos carboxilato en las que el oxígeno interacciona con un solo La y las más largas las de los enlaces con átomos de oxígeno del agua o de grupos carboxilato que interaccionan con más de un La a la vez.

a)



b)

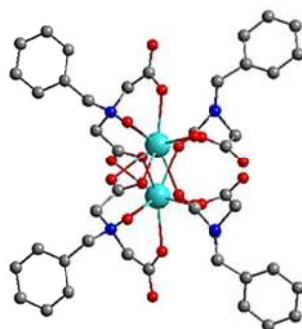


Figura 4.10. Estructura extendida en forma de cadena. a) Extensión de la cadena. b) Cadena de frente. La: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

En la figura 4.9 se puede observar cómo se combinan los dos tipos de ligandos bzliida. El ligando desprotonado coordina en tres posiciones a un mismo La y en dos posiciones más a otro ion lantano. Tres posiciones de coordinación de cada ion La(III) son ocupadas por átomos de oxígeno de grupos carboxilatos de tres ligandos protonados. La distancia entre los distintos iones metálicos es de 4,96 Å, donde siempre existe una conexión LaOLa en la cual el oxígeno que une a los centros es siempre O3. El ángulo de este enlace es de 138,1 °, el cual es un valor característico de este tipo de enlaces, siendo muy similar a otros observados en la bibliografía.³⁰ Como resultado de estas combinaciones se obtiene una cadena en 1D, como puede observarse en la figura 4.10. La cadena está formada por centros metálicos unidos a través de los ligandos y hacia afuera se colocan los grupos bencilo, extendiéndose a lo largo de eje cristalográfico *a*. Los ligandos desprotonados se ubican de un lado de la cadena, mientras que del opuesto se colocan los ligandos.

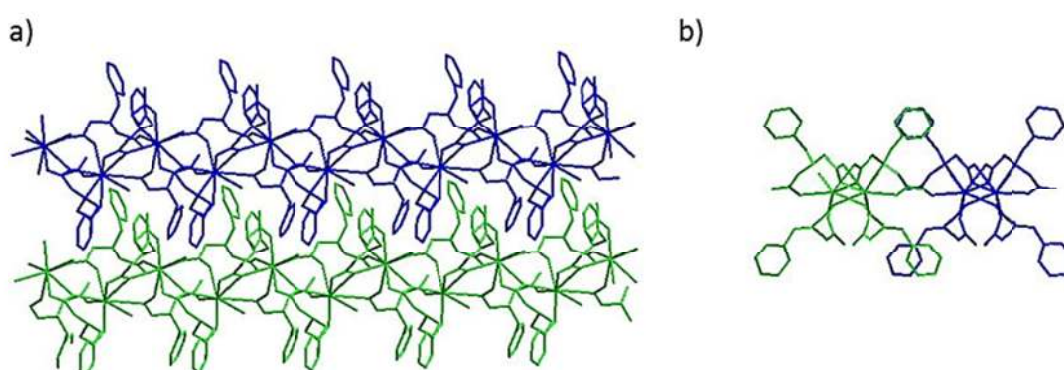


Figura 4.11. Empaquetamiento de las cadenas en 2D. a) Extensión de las cadenas. b) Cadenas de frente. Una cadena se muestra en verde y otra en azul.

Las cadenas se acomodan de tal forma que como resultado se obtiene un plano, interaccionando cadenas entre sí a lo largo del eje cristalográfico *b*, como se puede observar en la figura 4.11. Los grupos bencilo quedan hacia afuera en las caras del plano, mientras que en el centro se acomodan los centros metálicos. Los ligandos protonados se sitúan en una cara del plano, mientras que los desprotonados se colocan en la cara opuesta. Los grupos bencilo pertenecientes a un mismo tipo de ligando de una de las cadenas alterna con los grupos bencilo del mismo tipo de ligando de otra cadena cercana. En el caso de los ligandos desprotonados, los grupos bencilo se colocan entre sí a una distancia de 4,05 Å, produciendo una interacción entre estos del tipo apilamiento π - π cara-cara. Como se puede observar en la figura 4.12a, los anillos consecutivos pertenecientes a planos diferentes están prácticamente paralelos entre sí, con un ángulo entre los planos de 4,9 °. La zona de densidad de carga positiva en el centro de anillos consecutivos coincide con la zona de densidad de carga negativa en el exterior del anillo más cercano, implicando esto la interacción del tipo apilamiento π - π cara-cara. Sin embargo, el arreglo de los grupos bencilo pertenecientes a los ligandos protonados de distintas cadenas, no parece ser debido a una interacción entre éstos, ya que no se colocan paralelos entre sí y la distancia es de 4,38 Å, algo más larga que para el caso anterior. En este caso los anillos parecen acomodarse lo mejor posible para disminuir la repulsión entre ellos. Más allá de las interacciones de apilamiento, la interacción que dirige el arreglo 2D es un enlace H, el cual se da entre el átomo de oxígeno no enlazante O1 perteneciente al ligando desprotonado de una de las cadenas y uno de los protones del agua

de coordinación de otra cadena (figura 4.12b). Este enlace tiene una distancia O-H de 1,93 Å. Todas estas interacciones dan como resultado una distancia mínima entre los centros metálicos de dos cadenas distintas de 8,68 Å. Las cadenas se empaquetan en planos como muestra la figura 4.13, unidas entre sí por los enlaces de H y los apilamientos π - π .

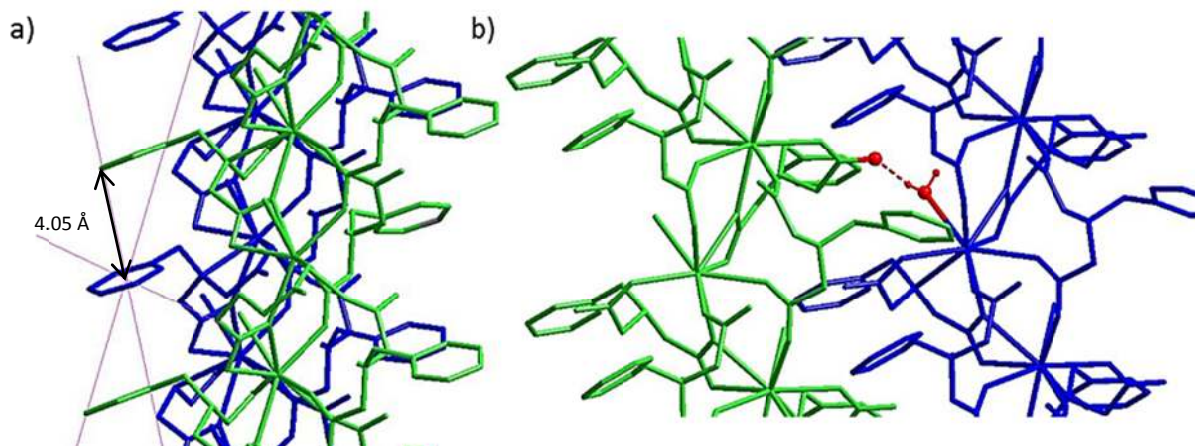


Figura 4.12. Interacciones supramoleculares entre distintas cadenas. a) Apilamiento π - π cara-cara. b) Enlace de hidrógeno. Una cadena se muestra en verde y otra en azul.

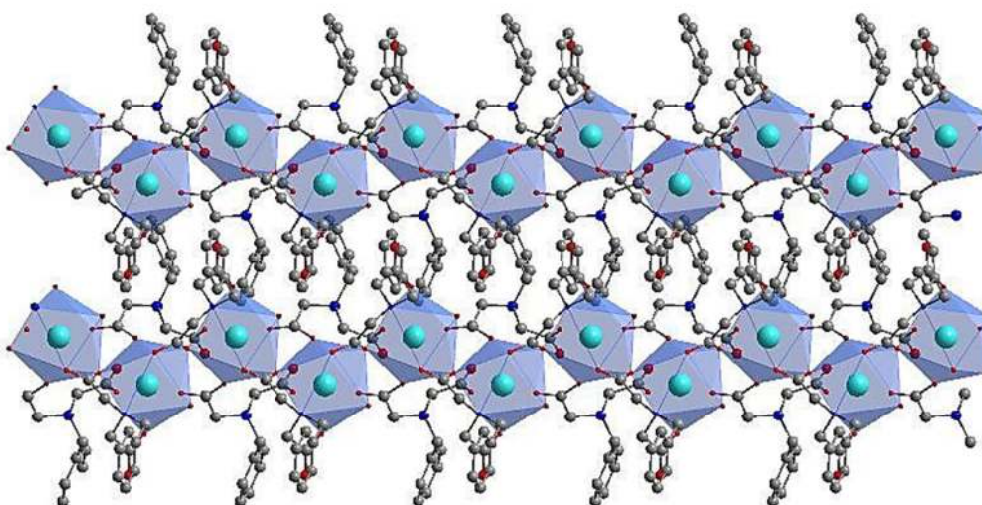


Figura 4.13. Estructura de planos formada a partir de la interacción de las cadenas.

4.1.5 Resultados obtenidos para los compuestos de Sm, Eu y Gd

Las síntesis hidrotérmicas realizadas a partir de los óxidos de samario, europio o gadolinio y H₂bzlida dan como resultado rendimientos moderados.

Tanto los resultados de análisis elemental como los TGA están de acuerdo con la fórmula [Ln₂(bzlida)₃(H₂O)₃] para el total del sólido obtenido, la cual coincide con la fórmula obtenida a partir de la difracción de rayos x de monocristal.

En la figura 4.14 se muestra el diagrama de especies calculado a partir de las constantes obtenidas para el sistema Sm-bzlida a 25 °C y fuerza iónica 0,5 M de NMe_4Cl , en las concentraciones de síntesis, incluyendo en este caso los valores de \log^*K_{s0} tomados de la bibliografía (tabla 3.3). En estas condiciones se predice la precipitación de hidróxido del lantánido correspondiente a valores de pH cercanos a 8.

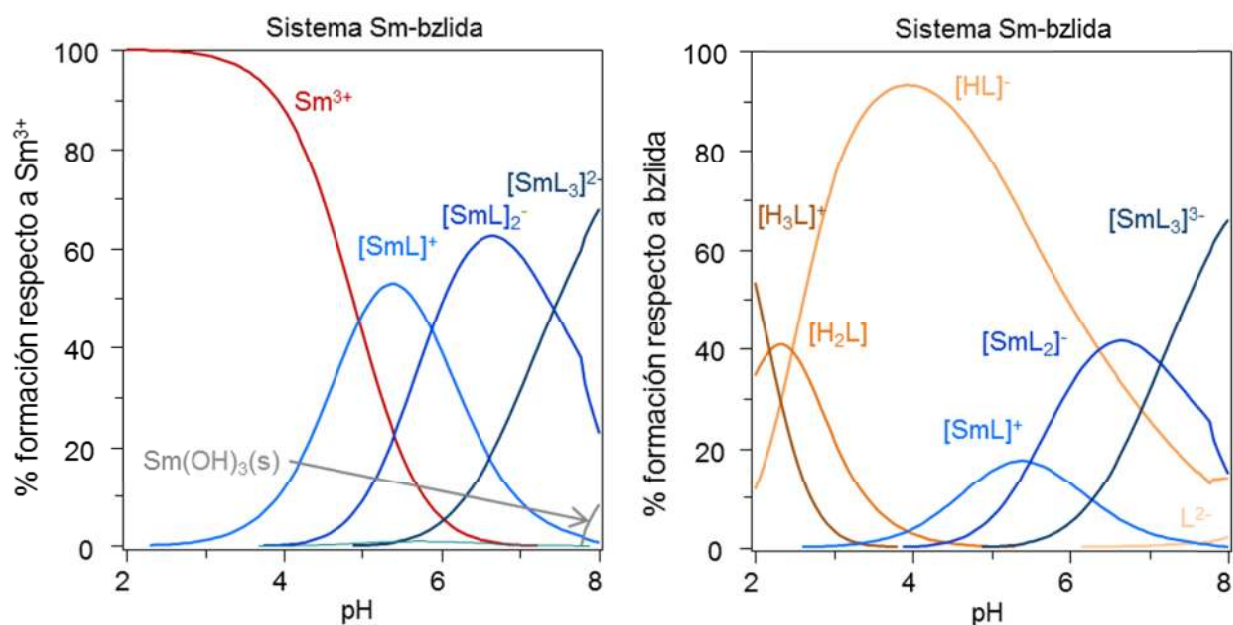


Figura 4.14. Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ln}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{L}] = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$. L = bzlida.

El diagrama obtenido es muy similar al observado para Ce (figura 4.1), obteniéndose para Sm la formación de especies complejas a menores valores de pH. Esto es debido a la mayor estabilidad de los complejos con Sm, lo cual provoca la desprotonación del ligando a menores valores de pH (3.3. Resultados del sistema Ln-bzlida). Nuevamente es posible observar interacción entre el ion lantánido y el ligando a los valores de pH de síntesis, que para estos compuestos están entre 3,5 y 4,1. La especie responsable de la formación del complejo al estado sólido $[\text{Ln}_2\text{L}_3]$ tampoco fue detectada en este caso. De igual forma que para los complejos de La y Nd, esto puede deberse a que las síntesis se realizaron a mayores concentraciones de reactivos y mayores temperaturas, lo cual favorece la formación de especies con mayor nuclearidad, como la que se logró aislar al estado sólido.

- Espectro infrarrojo

En la figura 4.15 se muestran los espectros infrarrojos para el ligando y para el complejo $[\text{Sm}_2(\text{bzlida})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, el cual es idéntico para los complejos con Eu o Gd. En este caso, al igual que para los complejos de La y Nd, se puede observar un espectro complejo, con muchas bandas. Tanto los complejos de La y Nd, como los de Sm, Eu y Gd, presentan espectros infrarrojos similares, si bien con algunas diferencias, provocadas por las diferencias estructurales en ambos tipos de compuestos. La interpretación de las bandas del ligando en su forma ácida (figura 4.2) así como algunos aspectos ya discutidos para los complejos de La y Nd, serán omitidos.

En la tabla 4.7 se muestran las principales bandas de absorción para el complejo de samario y el ligando en su forma ácida. En este caso, se asignó al estiramiento del grupo carboxilato las frecuencias 1670, 1601 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) y 1406, 1385 cm^{-1} (estiramiento simétrico), similares a las obtenidas para el complejo $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ y en acuerdo con la bibliografía (4.1.4). Estas bandas son las más intensas en el espectro como se observa en la figura 4.15. Nuevamente la ausencia de la banda del ligando en su forma ácida a 1721 cm^{-1} es indicativa de que los grupos carboxilato están totalmente desprotonados e interaccionando con el metal. El desdoblamiento de las bandas va acorde con los distintos modos de coordinación de los grupos carboxilato en este complejo.^{4-6,9-21}

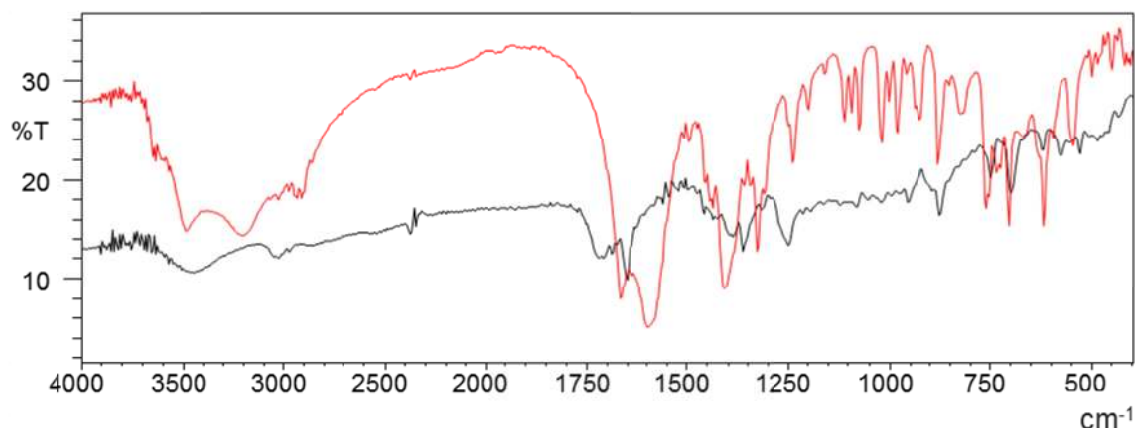


Figura 4.15. Espectro infrarrojo del H_2bzilda en negro y del complejo $[\text{Sm}_2(\text{bzilda})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en rojo.

La diferencia entre las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ en el complejo se calcula nuevamente para las más alejadas y las más cercanas, debido al desdoblamiento. De esta forma $\Delta_{\text{máximo}} = 1670 - 1385 = 285 \text{ cm}^{-1}$ y $\Delta_{\text{mínimo}} = 1601 - 1406 = 195 \text{ cm}^{-1}$. Al comparar estos valores de Δ , con el $\Delta_{\text{iónico}}$ del ligando bzilda que es de 264 cm^{-1} (tabla 4.7), se observa que para este complejo el $\Delta_{\text{máximo}}$ es mayor que $\Delta_{\text{iónico}}$ y el $\Delta_{\text{mínimo}}$ es menor que $\Delta_{\text{iónico}}$. Esto está en consonancia con la existencia de modos de coordinación monodentados y puentes en el complejo, como se pudo confirmar posteriormente a partir de difracción de rayos x.^{14,15}

A 3489 y 3200 cm^{-1} hay dos bandas anchas correspondientes al estiramiento del enlace O-H de las moléculas de agua de coordinación. La presencia de dos bandas puede evidenciar la existencia de enlaces de H.^{12,31,32}

La banda estrecha e intensa asignada al estiramiento N-H que aparecía en el espectro para los complejos con La y Nd (ver figura 4.2) a 3547 cm^{-1} , no aparece en este espectro, como es de esperar ya que en la estructura los ligandos están totalmente desprotonados y el N siempre interacciona con el centro metálico.

La serie de bandas de poca intensidad en el complejo entre 2914 y 3026 cm^{-1} puede ser asignada al estiramiento combinado C-H, perteneciente al grupo aromático bencilo. En el rango de 1225-950 cm^{-1} podrían asignarse una serie de bandas no muy intensas a la flexión C-H en el plano. Estas bandas se superponen con los estiramientos asimétricos C-N-C y C_3N correspondientes a la amina. También correspondientes al grupo bencilo se pueden observar dos bandas que se conservan tanto en el ligando como en el complejo, a las frecuencias de 754

y 704 cm^{-1} , las cuales se les asigna la flexión del C-H fuera del plano. Estas bandas también aparecen en las mismas posiciones para los complejos de La y Nd (ver 4.1.4), ya que son características del anillo aromático. En la región del $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ también se encuentra el estiramiento C-C del anillo aromático.^{12,15,27,31,32}

H ₂ bzlida	[Ln ₂ (bzlida) ₃ ·3H ₂ O	Asignación
3410s	3489m	$\nu(\text{O-H})$
	3200m	$\nu(\text{O-H})$
3032m	3026w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2974w	3007w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	2974w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	2925w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	2914w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
1721s		$\nu(\text{C=O})$
	1670vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1601vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
	1497w	$\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$
	1454w	$\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$
1439w	1445m	$\delta(\text{CCH})$
1427w		(O-H) flexión carboxilato
1396m		(O-H) flexión carboxilato
	1406s	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
	1385m	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1362s	1358m	$\delta(\text{CH}_2)$
1250s	1327m	$\delta(\text{CH}_2)$
	1308w	$\delta(\text{CH}_2)$
	1240m	$\delta(\text{CH}_2)$
	1200w	$\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$
	1159w	$\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$
	1113m	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión en el plano
	1094w	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión en el plano
1084w	1074m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
1022w	1020m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
	980m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
957m		(O-H) flexión carboxilato
	957w	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
	937w	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
	928w	$\nu(\text{C-C})$
880s	881m	$\nu_{\text{s}}(\text{C}_3\text{N})$
	762m	$\delta(\text{COO}^-)$
752m	754m	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión fuera del plano
702s	704s	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión fuera del plano
	548m	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$
	500w	$\nu(\text{Ln-N})$

Tabla 4.7. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂bzlida y el complejo [Ln₂(bzlida)₃(H₂O)₃] (Ln = Sm, Eu y Gd), vs = intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

En 1084 y 1022 cm^{-1} , se pueden observar en el espectro del ligando libre dos bandas asignadas al estiramiento del enlace C-N correspondiente a la amina terciaria del ligando. Ambas bandas aparecen desplazadas a menores frecuencias entre 1074, 1020 y 980 cm^{-1} en los espectros del complejo [Ln₂(bzlida)₃(H₂O)₃]. Este desplazamiento es indicativo de la interacción entre el átomo de N del ligando y el centro metálico. A la banda a bajo número de onda (500 cm^{-1}) se le puede asignar el estiramiento de los enlaces de coordinación Ln-N, que también está a una frecuencia similar en el complejo [Ln(bzlida)(Hbzlida)(H₂O)]·½H₂O.^{13,33}

- Análisis elemental

En la tabla 4.8 se muestran los resultados de análisis elemental para los complejos y los calculados para la fórmula $[Ln_2(bzlida)_3(H_2O)_3]$.

Se pueden observar ajustes dentro de lo esperable, con errores relativos bajos, los cuales no superan el 5 %. Estos valores son compatibles con las fórmulas obtenidas por difracción de rayos x. El compuesto que dio resultados con mayor apartamiento es el de Gd, lo que podría deberse a presencia de una baja proporción de Gd_2O_3 sin reaccionar en la muestra.

	Experimental			Calculado			Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%N	%C	%H	
Smbzlida	4,0	38,4	3,8	4,1	38,9	3,9	$[Sm_2(bzlida)_3(H_2O)_3]$
Eubzlida	4,0	38,6	4,0	4,1	38,8	3,8	$[Eu_2(bzlida)_3(H_2O)_3]$
Gdbzlida	3,7	36,5	3,8	4,1	38,4	3,8	$[Gd_2(bzlida)_3(H_2O)_3]$

Tabla 4.8. Análisis elemental para los sistemas Ln**z**lida.

- Análisis termogravimétrico

Al observar las curvas correspondientes a los análisis termogravimétricos (TGA) para los complejos de Sm y Gd (figura 4.16), lo primero que se nota es la similitud en las curvas, consistente con que ambos tengan igual composición. Se puede observar para el compuesto de Sm un primer salto a los 141 °C correspondiente a la pérdida en masa de un 4,0 %, lo cual implica la pérdida de 2,1 moléculas de agua. A su vez, para el compuesto con Gd, la pérdida de masa se da a una temperatura de entre 122 a 210 °C, correspondiendo a un 4,8 % de la masa total, lo cual puede atribuirse a la pérdida de 2,7 moléculas de agua. El valor de 2,7 para el Gd es relativo, ya que como se mencionó anteriormente la pureza del sólido obtenido no es óptima y la cantidad de moléculas de agua por mol de complejo podría ser menor.

El otro salto notorio de pérdida de masa se da a una temperatura entre 260 a 345 °C para ambos complejos. Esta pérdida se atribuye a la descomposición.

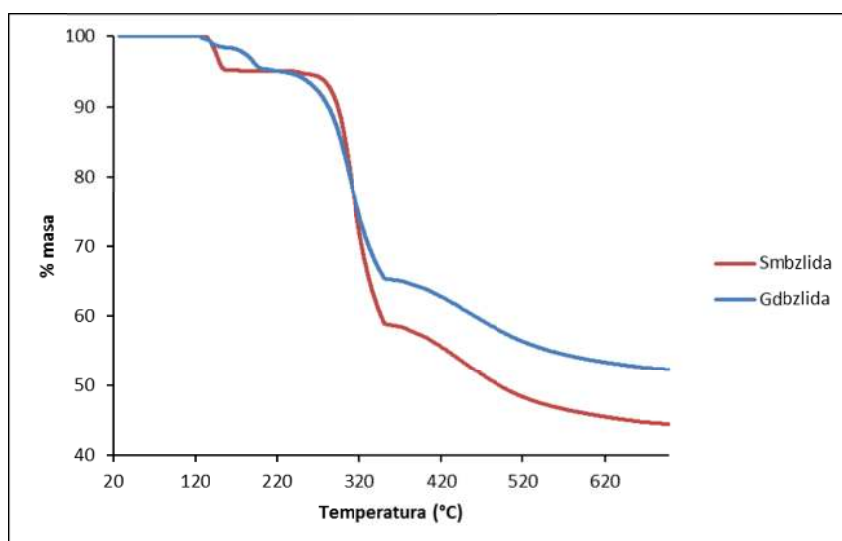


Figura 4.16. Curva de pérdida de masa (%) en función de la temperatura para los compuestos de Sm y Gd.

- Descripción de la estructura cristalina

Aquí se describirá la estructura cristalina de $[\text{Sm}_2(\text{bzilda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ pues los compuestos de Nd, Sm, Eu y Gd son isoestructurales. En la tabla 4.2 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino monoclinico y un grupo espacial $P2_1/n$.

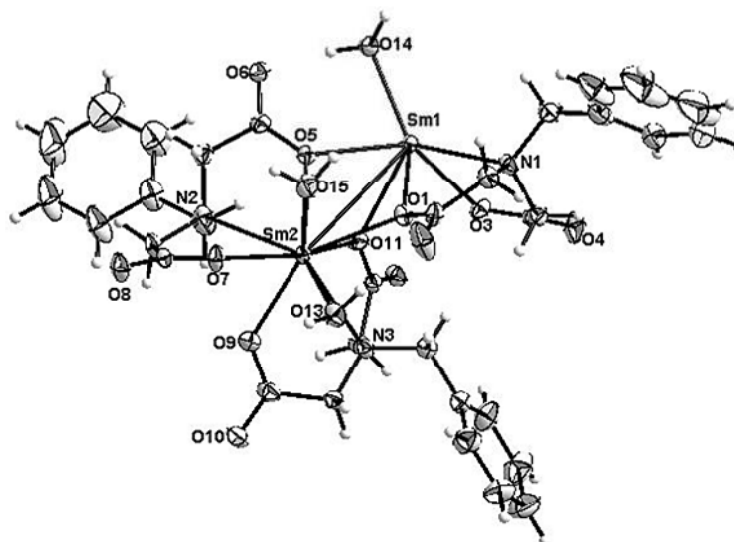


Figura 4.17. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Sm}_2(\text{bzilda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ con el etiquetado de los átomos y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%.

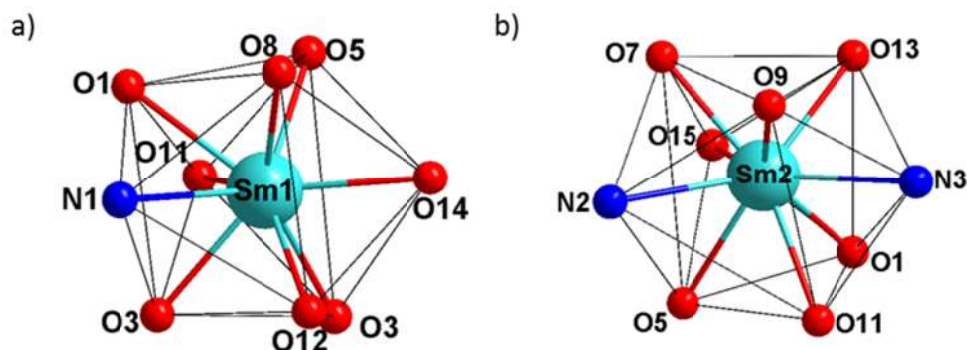


Figura 4.18. Primera esfera de coordinación para los dos iones Sm(III) y las etiquetas para cada átomo; a) Sm1, b) Sm2. Sm: celeste, O: rojo, N: azul.

En la figura 4.17 se puede observar la unidad asimétrica que consiste en dos centros metálicos Sm1 y Sm2 unidos a través de varios puentes por tres ligandos cristalográficamente distintos bzilda1, bzilda2 y bzilda3. En la figura 4.18 se muestra la primera esfera de coordinación para los iones lantánidos. Ambos presentan índices de coordinación 9, con geometrías que pueden ser mejor descritas como prisma trigonal triapicada. El poliedro de coordinación de Sm1 es SmNO_8 formado por el átomo de oxígeno O14 perteneciente a un agua de coordinación, O5 y O8 de dos ligandos bzilda2 diferentes, O11 y O12 de dos ligandos bzilda3 diferentes, O3 de un ligando bzilda1 y del otro ligando bzilda1, otro O3 y O1, además del nitrógeno N1. De esta manera, Sm1 está coordinado por 6 ligandos, dos de cada tipo (figura 4.19a). El poliedro de coordinación de Sm2 es SmN_2O_7 formado por los átomos de oxígeno O13 y O15 que

pertenecen a dos aguas de coordinación, O1 del ligando bzlda1, O8, O5 y N2 pertenecientes a un ligando bzlda2, y O11, O9 y N3 que pertenecen a un ligando bzlda3. De esta forma el Sm2 está coordinado por 3 ligandos cristalográficamente distintos (figura 4.19b).

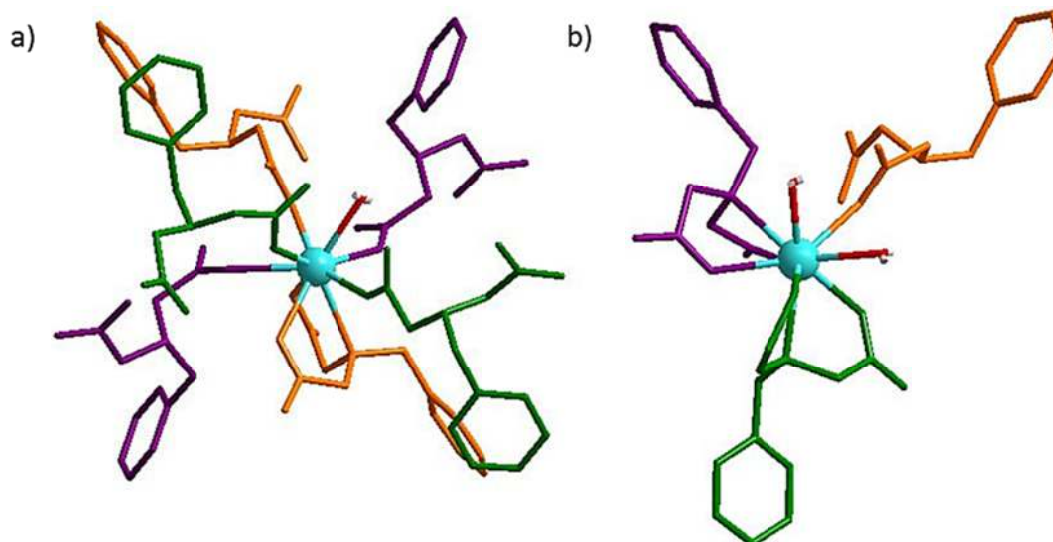


Figura 4.19. a) Modo de coordinación de los distintos ligandos a Sm1; b) modo de coordinación de los distintos ligandos a Sm2. Sm: celeste, bzlda1: naranja, bzlda2: verde, bzlda3: violeta, aguas de coordinación: rojo y blanco

Los tres ligandos bzlda actúan como ligandos puente tridentados ONO, uniendo siempre a tres iones Sm distintos. En este caso los tres ligandos coordinan de modo similar, a diferencia de lo observado para los complejos con La y Nd donde uno de los ligandos estaba protonado y actuaba como un ligando ditópico. En los complejos $[\text{Ln}_2(\text{bzlda})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ ninguno de los ligandos actúa como ditópico. Sin embargo, la complejidad de los modos de coordinación de los grupos carboxilato produce una alta nuclearidad en la estructura final y una intrincada red en 2D. El ligando bzlda1 (figura 4.20a) coordina por medio de uno de sus grupos carboxilato en modo puente bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O) uniendo un Sm1 y un Sm2 por medio del mismo átomo de oxígeno O1 y dejando libre al átomo de oxígeno restante O2. De la misma forma el otro grupo carboxilato de bzlda1 coordina por medio de otro puente bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O), uniendo en este caso a dos Sm1, uno de los cuales es el mismo que coordina O1, mientras que el átomo de oxígeno que queda libre en este caso es O4. El Sm1, que es coordinado tanto por O1 como por O3, es también coordinado por el nitrógeno N1, formándose de esta manera dos anillos quelato de cinco miembros. Por su parte el ligando bzlda2 (figura 4.20b) coordina uno de sus grupos carboxilato mediante un puente bidentado del tipo $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (*syn-anti*), enlazando a Sm1 por medio de O8 y a Sm2 por medio de O7. El otro grupo carboxilato de bzlda2 está coordinando como en el bzlda1 por un puente bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O), siendo O5 el átomo de oxígeno que une en este caso a Sm1 y Sm2, mientras que O6 permanece no enlazado. Tanto O7 como O5 están unidos al mismo Sm2, además de que se encuentra enlazado a N2. Una vez más se da la formación de los dos anillos quelato de 5 miembros. Finalmente, el ligando bzlda3 (figura 4.20c) está coordinando mediante uno de sus grupos carboxilato a Sm2, por medio de un enlace monodentado η^1 , a través de O9 y quedando sin coordinar el átomo de oxígeno O10. Además, el restante grupo carboxilato de bzlda3 coordina

a tres iones Sm distintos actuando como un quelato tridentado $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$, el cual se une a un Sm2 y a un Sm1 por medio del mismo átomo de oxígeno O11 y también coordina a otro Sm1 por medio de O12. Una vez más, el Sm2 es coordinado a la vez tanto por O9 y O11, además de ser coordinado por el nitrógeno N3, formando los dos anillos quelatos de 5 miembros como en los dos casos anteriores. Las distancias entre los lantánidos más lejanos coordinados por un mismo ligando son de 6,40, 9,90 y 6,40 Å, para bzilda1, bzilda2 y bzilda3, respectivamente.

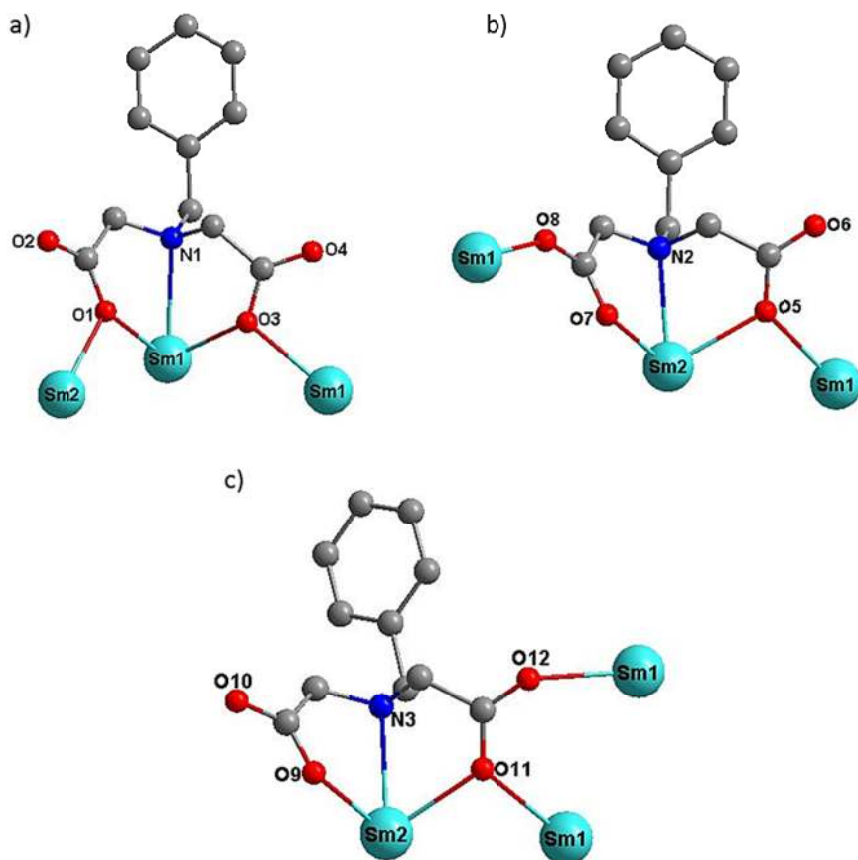


Figura 4.20. Modos de coordinación de los tres ligandos bzilda; a) bzilda1, b) bzilda2, c) bzilda3. Sm: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]	Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]
Sm1	O3	2,41	Sm2	O9	2,40
	O8	2,42		O7	2,42
	O12	2,43		O13	2,44
	O3	2,47		O5	2,48
	O14	2,47		O1	2,49
	O5	2,48		O15	2,49
	O1	2,52		O11	2,51
	O11	2,59		N2	2,66
N1	2,82	N3	2,74		

Tabla 4.9. Distancias de enlace en las primeras esferas de coordinación.

Al comparar las distancias de enlace en la primera esfera de coordinación (tabla 4.9), tal como se observó para el caso del compuesto de La, en estos compuestos las distancias más largas son las del enlace Ln-N. Por ejemplo, para el complejo de Sm las distancias Ln-N son 2,66 Å, 2,74 Å y 2,82 Å, correspondientes a los enlaces Sm2-N2, Sm2-N3 y Sm1-N1 respectivamente.

Respecto a los enlaces Ln-O, las mismas varían entre 2,40 Å a 2,59 Å. La distancia más corta corresponde al enlace Sm2-O9, el cual pertenece al carboxilato del ligando bzilda3 que coordina como monodentado. Por su parte, la distancia más larga corresponde al enlace Sm1-O11, correspondiente al ligando bzilda3, pertenece al carboxilato que coordina en modo puente tridentado $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$. Respecto a las geometrías que mejor describirían a los centros metálicos, en el caso del Sm1 los ápices están ocupados por N1, O11 y O14, de las cuales N1 y O14 corresponden a las distancias más largas, mientras que O14 presenta una distancia media. Para el Sm2 los ápices están ocupados por N3, N2 y O15, los cuales son de las distancias más largas para este centro metálico. La distancia de enlace de Ln-O14 es la que se aparta más de lo esperado para la geometría elegida, recordando que estas geometrías siempre son distorsionadas.

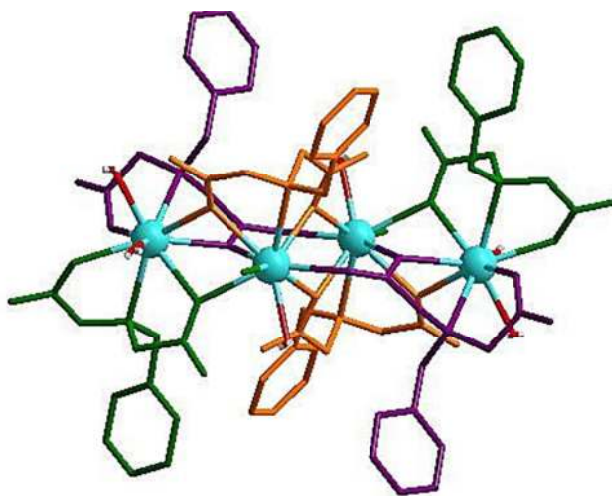


Figura 4.21. Unidad secundaria tetramérica. Sm: celeste, bzilda1: naranja, bzilda2: verde, bzilda3: violeta, aguas de coordinación: rojo y blanco.

El complejo binuclear se extiende en dos dimensiones siendo su ladrillo de construcción fundamental la unidad secundaria tetramérica (figura 4.21), la cual se forma a partir de la unidad asimétrica a través de su centro de simetría. El tetrámero está formado entonces por dos centros Sm1, dos centros Sm2 y seis ligandos bzilda, dos de cada tipo. En el centro del tetrámero se encuentran los Sm1, unidos entre sí a través de dos puentes carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O) de dos ligandos bzilda1, compartiendo ambos metales por cada puente el mismo átomo de oxígeno (O3). Además, los dos Sm1 están unidos por dos puentes carboxilato del tipo $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$ pertenecientes a dos ligandos bzilda3, por medio de los átomos de oxígeno O11 y O12. La distancia entre los dos centros metálicos Sm1 es de 4,03 Å y el ángulo SmOSm formado con O3 es de 111,3°. Tanto la distancia como el ángulo son más pequeños que los observados en la estructura con La. A su vez, en los extremos del tetrámero se encuentran los centros metálicos Sm2 que interactúan con los Sm1 a través de tres puentes carboxilato donde se comparte un átomo de oxígeno por cada puente. Los tres átomos de oxígeno que comparten Sm1 y Sm2 son O1, O5 y O11 pertenecen a los puentes carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O) de bzilda1, $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O) de bzilda2 y $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$ de bzilda3, respectivamente. La distancia entre Sm1-Sm2 es de 3,89 Å, más corta que la observada para Sm1-Sm1. Los ángulos correspondientes al enlace SmOSm que comprenden a Sm1 y Sm2 son 102,0°, 103,3° y 99,4°, para los ángulos que incluyen a O1, O5 y O11 respectivamente, que también son más pequeños que el observado entre los Sm1. Los

tetrámeros formados de esta manera se extienden en dos dimensiones por medio del puente carboxilato bidentado del tipo $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE del ligando bzilda2, que une al tetrámero por medio de O8 con un Sm1 de otro tetrámero. Cada tetrámero contiene cuatro átomos de oxígeno O8, los cuales comparte con otros cuatro tetrámeros, extendiendo así la estructura en 2D (figura 4.22).

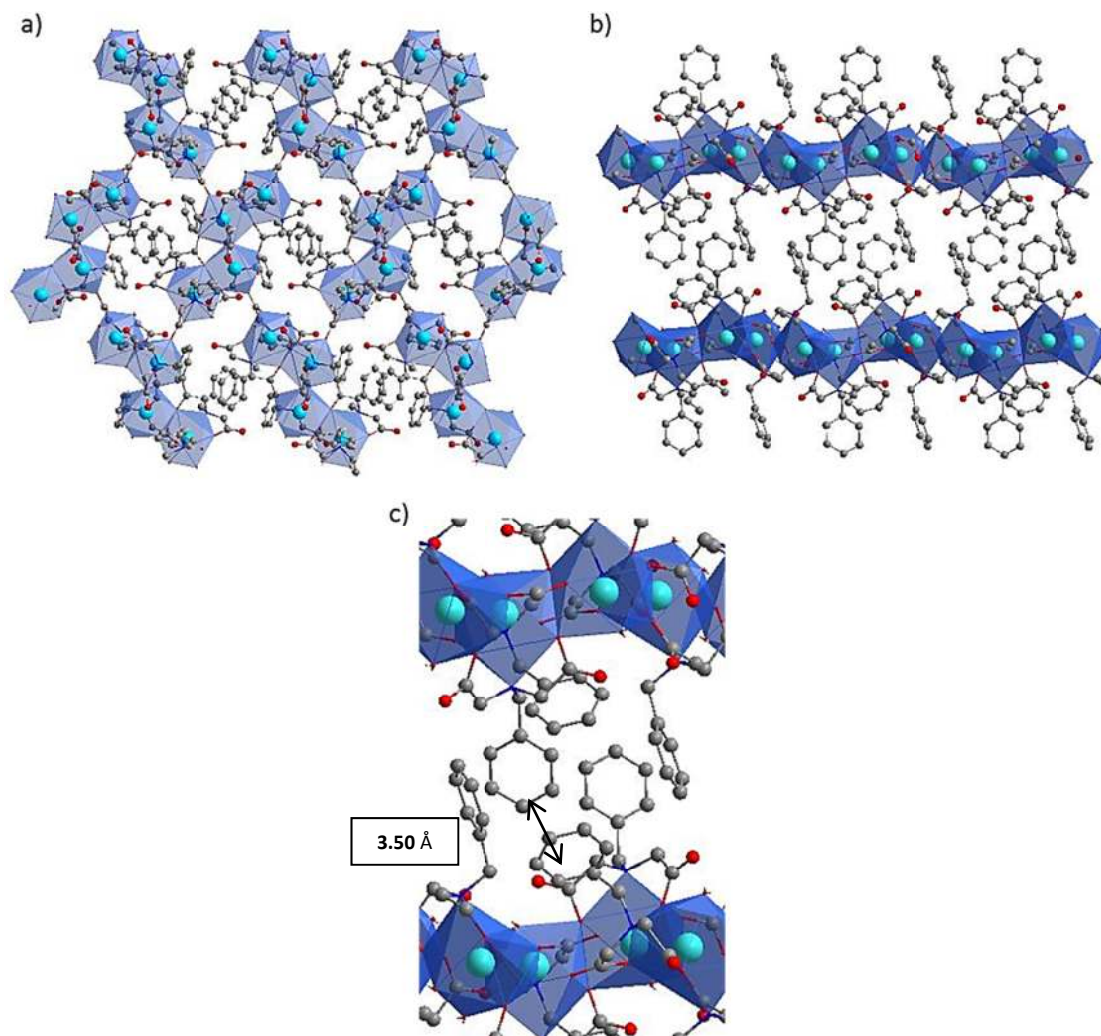


Figura 4.22. Estructura extendida a partir de los tetrámeros. Poliedros representando la primera esfera de coordinación del Sm, Sm: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris; a) plano de frente, b) dos planos de canto, c) apilamiento $\pi\text{-}\pi$ entre planos.

La figura 4.22 muestra la estructura extendida, con la primera esfera de coordinación de los centros metálicos representada con poliedros. Se puede observar que cada tetrámero está formado por cuatro centros metálicos los cuales están muy cerca entre sí, compartiendo diversos átomos de oxígeno (poliedros compartiendo aristas y caras). También se observa cómo cada tetrámero se une a través de bzilda2 con otros 4 tetrámeros. La distancia entre los dos centros metálicos más cercanos de dos tetrámeros diferentes es 6,38 Å, siendo claramente más larga que la observada para los centros metálicos dentro de los tetrámeros. Si se observa la figura 4.22b, se ve el empaquetamiento de los planos en 3D. Los planos podrían estar interaccionando entre sí solo por apilamiento $\pi\text{-}\pi$, en este caso del tipo cara-borde (figura 4.22c). En la imagen, el anillo del plano superior pertenece a un ligando bzilda1, mientras que el

anillo del plano inferior a un ligando bzIida³. La distancia del borde del anillo del plano inferior al centro del anillo del plano superior es de 3,50 Å. Además de las interacciones interplano, hay también apilamiento π - π entre anillos de un mismo plano.

Si se comparan los dos tipos de estructuras obtenidas para bzIida, ambas son estructuras en 2D. Para los lantánidos más grandes (La y Nd) mayoritariamente se obtiene una estructura en cadena, las cuales por medio de interacciones de enlaces de H y apilamientos π - π forman una estructura en dos dimensiones. Para los lantánidos algo más pequeños (Nd como un componente minoritario, Sm, Eu y Gd), la estructura resultante es un plano construido a partir de enlaces de coordinación. La estructura de los compuestos de los lantánidos más grandes presenta una distancia entre metales pertenecientes a una misma cadena de 4,96 Å y de 8,68 Å para iones lantánidos en cadenas diferentes. A su vez, en los compuestos de iones lantánidos más pequeños, la distancia entre metales intratetrámeros es de 3,92 Å y 4,07 Å, mientras que la distancia intertetrámeros es 6,39 Å. Si se comparan ambas estructuras, tanto la distancia entre metales adyacentes como la distancia entre metales más alejados es mayor para los complejos de lantánidos más grandes, lo que implica que estos presentan estructuras más abiertas. Una de las diferencias que provoca esto es la presencia del anión HbzIida⁻ en la estructura en cadena, el cual es un ligando que se comporta como ditópico y forma estructuras más abiertas, coordinando cationes más alejados. Además, otro factor parece ser el tamaño del ion lantánido, los iones más grandes forman la estructura más abierta, donde se pueden acomodar mejor y los iones más pequeños una estructura más compacta. Esto podría pensarse como una situación de equilibrio al momento de la formación del complejo, en la que interviene la solubilidad de las diferentes estructuras a la hora del ensamblaje al estado sólido, donde se podría formar uno u otro dependiendo del tamaño del lantánido. Por esta razón para el Nd se encuentran estructuras de los dos tipos. También es probable que para el compuesto con Sm parte del total obtenido sea la estructura en cadena, lo cual puede explicar el contenido de agua de 2,1 obtenido en la TGA, el cual sería resultado de una mezcla de ambos compuestos. La proporción del complejo [Ln(bzIida)(HbzIida)(H₂O)]·½H₂O respecto al complejo [Ln₂(bzIida)₃(H₂O)₃] disminuiría al disminuir el tamaño del lantánido, observándose cantidades de agua más cercanas a 3 para el Gd, aunque como ya se mencionó anteriormente, esta cantidad de agua también se pueda deber a la presencia de una baja proporción de óxido sin reaccionar. Este fenómeno debido a la contracción lantánida se ha observado en otros grupos de compuestos, como por ejemplo ya se mencionó para el caso de los compuestos de Ln-sida (1. Antecedentes). En ese caso, se forman tres estructuras diferentes, con distinta dimensionalidad y distancias de enlace más cortas para los centros metálicos más pequeños, al igual que para los compuestos de bzIida.³⁴ Fenómenos similares se observan para otros compuestos de coordinación conteniendo iones lantánidos.³⁵⁻³⁷

4.2. Complejos de hida

4.2.1 Materiales y métodos

Todos los productos químicos utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales: ácido 2-(N-hidroxietil)iminodiacético (98%, Sigma), $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich), $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich) e $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich). Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr al 1 %, en un espectrofotómetro Bomen MB 102 FT-IR. El análisis elemental (C, H, N) fue realizado en un equipo Flash 2000. Los estudios de difracción de rayos x de polvo fueron realizados por el Dr. Ricardo Faccio, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República. Los datos fueron obtenidos usando radiación $\text{Cu K}\alpha$, en un difractómetro de polvo Rigaku ULTIMA IV, operando en geometría BraggBrentano.

4.2.2 Síntesis de los complejos

- Síntesis de $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_x \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho e Yb)

Se disolvió 0,50 mmol de H_2hida (89 mg) en 5 mL de agua destilada y se ajustó el pH de la solución a un valor de 3 empleando una solución acuosa de NaOH 1 M. Sobre esta solución se agregó 0,50 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (187 mg de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 180 mg de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 186 mg de $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 184 mg de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 185 mg de $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 189 mg de $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o 180 mg de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) disueltos previamente en 5 mL de agua destilada con 0,13 mL de HCF_3SO_3 98 %. En la solución resultante se ajustó el valor de pH entre 3,9 y 4,5 (La: 4,1; Nd: 4,5; Sm: 4,4; Eu: 4,5; Gd: 4,3; Ho: 4,4; Yb: 3,9) con una solución acuosa de NaOH 1 M. Luego, la solución resultante se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de unas tres a cuatro semanas, se obtuvo un sólido (La: polvo blanco; Nd: polvo lila; Sm: polvo amarillo pálido; Eu: polvo blanco; Gd: polvo blanco; Ho: cristales en forma de placas rosados; Yb: polvo blanco), el cual fue filtrado, lavado con agua destilada y secado al aire. El rendimiento de la reacción basado en Ln fue de La: 33 %, Nd: 68 %, Sm: 60 %, Eu: 50 %, Gd: 48 %, Ho: 6 % e Yb: 33 %.

Los complejos fueron obtenidos por medio de síntesis directa a partir del ácido 2-(N-hidroxietil)iminodiacético (H_2hida) y los cloruros de lantánidos en presencia de trifluorometansulfonato. Inicialmente se realizaron las síntesis mezclando el H_2hida y el cloruro de lantánido, ajustando el pH a un valor cercano a 4. Por este método no fue posible obtener compuestos al estado sólido, debido a la tendencia de estos sistemas a formar soluciones sobresaturadas. Para favorecer la cristalización del complejo se utilizó como contraión el trifluorometansulfonato, el cual fue agregado como ácido trifluorometansulfónico al momento de la síntesis. Con este procedimiento se pudo aislar monocristales adecuados para su análisis por difracción de rayos x. Se utilizaron otros aniones voluminosos (bromuro, nitrato y perclorato) pudiéndose obtener sólidos, pero no monocristales adecuados para su análisis por difracción de rayos x.

Para la síntesis se probaron distintas relaciones molares entre los reactivos, en particular relaciones Ln: H_2hida de 1:1 y 1:3, obteniéndose los mejores resultados para las relaciones 1:1. También se ensayaron distintos valores de pH en un rango de 3 a 5.

Con el fin de obtener complejos neutros sin el agregado de contraiones, se realizaron síntesis hidrotérmicas en las cuales se partió de H₂hida y los óxidos de lantánidos. Para estos sistemas no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que como en los casos de síntesis directa en ausencia de contraiones voluminosos, no fue posible aislar los complejos formados en solución.

Los cloruros utilizados en síntesis directa con contraiones voluminosos fueron los de La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb. Con todos ellos se lograron obtener productos excepto con Tb, Dy o Er, para los cuales no fue posible aislar un sólido de interés, obteniéndose solamente cristales de cloruro de sodio. Sólo para el complejo de Ho fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos x de monocristal. De todas maneras, el resto de los sólidos obtenidos fue lo suficientemente cristalino como para poder ser analizado por difracción de rayos x de polvo. A partir de este análisis se constató que de los sólidos obtenidos solamente el de Yb es isoestructural con el de Ho. Para el resto de los compuestos obtenidos, basados en los resultados de los análisis elementales, espectros infrarrojos y diagramas de difracción de polvo, se lograron proponer fórmulas tentativas.

4.2.3 Obtención y refinamiento de datos cristalográficos

Los estudios de difracción de rayos x de monocristal fueron realizados por la Prof. Alessia Bacchi del Dipartimento di Chimica, de la Universidad de Parma, Italia.

	[Ho(hida)(H ₂ O) ₂](CF ₃ SO ₃)·xH ₂ O
Fórmula experimental	C ₇ H ₁₁ F ₃ HoNO ₃ S
Peso fórmula	491,16
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
<i>a</i> /Å	12,3586(11)
<i>b</i> /Å	9,8594(9)
<i>c</i> /Å	13,0149(12)
α /°	90
β /°	104,2000(10)
γ /°	90
Volumen/Å ³	1537,39
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	2,122
μ/mm^{-1}	5,348
F(000)	936
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Reflexiones (obtenidas/únicas/Rint)	25126/5123/0,0391
Datos / restricciones / parámetros	5123/28/227
R1 ^a /wR ² [F ² >2s(F ²)] ^b	0,0440/0,116
Bondad de ajuste en F ²	1,073
Mayor ΔF max/min/e Å ⁻³	4,369/-4,256
	^a R ₁ = $\sum F_0 - F_c /\sum F_c $, ^b wR ₂ = $\{\sum [w(F_0^2-F_c^2)^2]/\sum [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$

Tabla 4.10. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura del compuesto [Ho(hida)(H₂O)₂](CF₃SO₃)·xH₂O.

Para la obtención de los datos de difracción de rayos x de monocristal se empleó el difractómetro SMART APEX2. Se utilizó radiación Mo K α ($\lambda = 0,71073$ Å), a una temperatura de 293 K. La estructura fue refinada por mínimos cuadrados en matriz completa, todo en F² usando SHELXL2014⁴ implementado en el paquete Olex2.⁵ La posición de los átomos de hidrógeno fue introducida en el cálculo. Para el resto de los átomos, se refinaron los

parámetros de desplazamiento anisotrópicamente. En las tablas 4.10 se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento del compuesto de Ho obtenido.

4.2.4 Resultados obtenidos

Los rendimientos obtenidos para las síntesis de los compuestos $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ son aceptables. Para los compuestos de Ho e Yb, los resultados de los análisis elementales están de acuerdo con la fórmula $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Esto es consistente con lo observado a partir de la difracción de rayos x de monocristal realizada al compuesto de Ho, el cual presenta la fórmula $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. El complejo de Yb resultó isoestructural con el de Ho de acuerdo a los resultados de difracción de rayos x de polvo. Además, por los resultados de análisis elemental, espectros infrarrojos y difracción de rayos x de polvo, se pudo proponer las fórmulas $[\text{Ln}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ y Sm), $[\text{Eu}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Gd}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

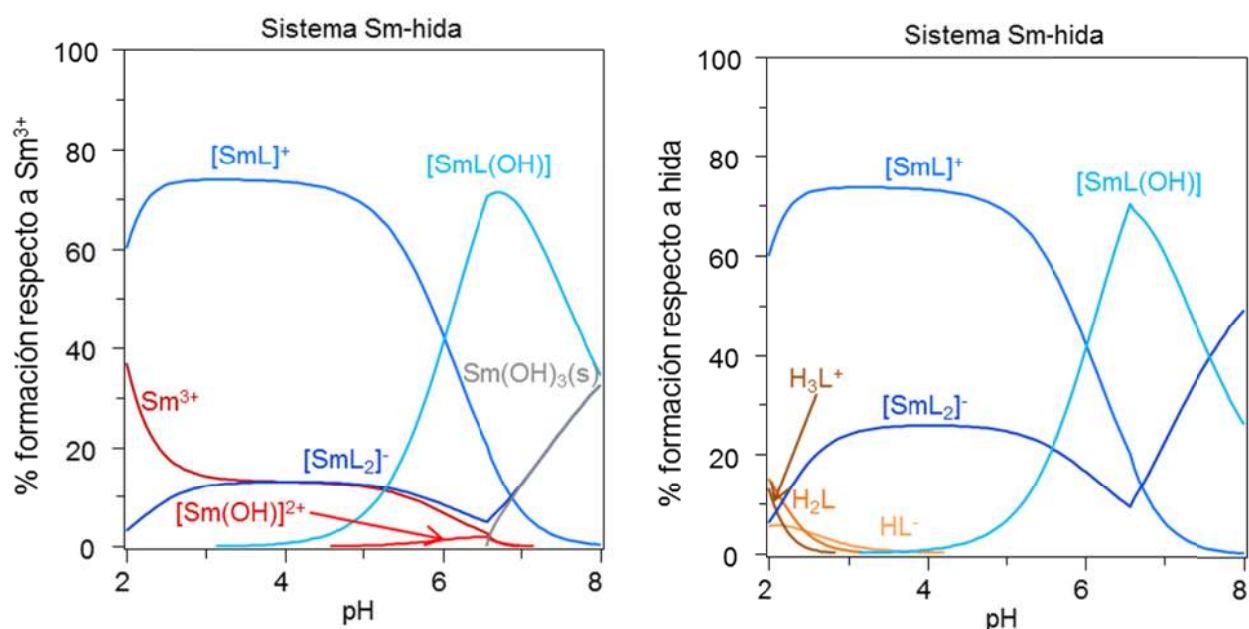


Figura 4.23 Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-hida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Sm}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{L}] = 0,25 \text{ mol L}^{-1}$. L = hida.

En la figura 4.23 se muestra el diagrama de distribución de especies para el sistema Smhida, construido a partir de las constantes obtenidas en el estudio en solución (3.4. Resultados del sistema Ln(hida)) y en las condiciones de síntesis, incluyendo en este caso los valores de \log^*K_{s0} tomados de la bibliografía (tabla 3.3). Al igual que para los sistemas anteriormente descritos, este diagrama es una aproximación, ya que las concentraciones empleadas para realizar las síntesis son mayores a las utilizadas para determinar las constantes del sistema. Esto implica la probable existencia de especies de mayor nuclearidad, que a las escalas milimolares empleadas para la determinación potenciométrica no hayan sido detectadas. A modo de ejemplo, aquí se muestra el diagrama para el ion Sm(III), ya que los diagramas obtenidos para los otros iones lantánidos son muy similares a éste.

La especie mayoritaria en un amplio rango de pH es la especie catiónica $[\text{Sm}(\text{hida})]^+$, la cual fue detectada en solución para todos los iones metálicos estudiados. Esta estequiometría 1:1 con

carga neta positiva, es también la encontrada en la estructura que se forma en estado sólido para los complejos de Ho e Yb. La obtención de este tipo de complejos en estado sólido se ve favorecida al trabajar en un rango de pH entre 4 y 5 y al colocar un contraión adecuado para neutralizar la carga del complejo.

A valores de pH mayores a 6, la especie mayoritaria pasa a ser la hidroxilada $[\text{Sm}(\text{hida})(\text{OH})]$. A valores de pH mayores a 6,5, se produce la formación del hidróxido de lantánido. Esto determina que la síntesis debe ser realizada en un rango de pH no mayor a 5.

- Espectro infrarrojo

En la figura 4.24 se muestran los espectros infrarrojos del ligando en su forma ácida (H_2hida) y de los complejos de Sm, Eu e Yb. En este caso, aunque son similares, los tres espectros de estos complejos presentan leves diferencias. Por otra parte, los espectros de La y Nd son idénticos al de Sm, mientras que el de Gd es idéntico al de Eu y el de Ho es igual al de Yb. Por esta razón sólo se muestran los espectros de los complejos de Sm, Eu e Yb en la figura 4.24. En la tabla 4.11 se pueden observar las principales bandas de absorción para los complejos de Sm, Eu e Yb y el ligando en su forma ácida.

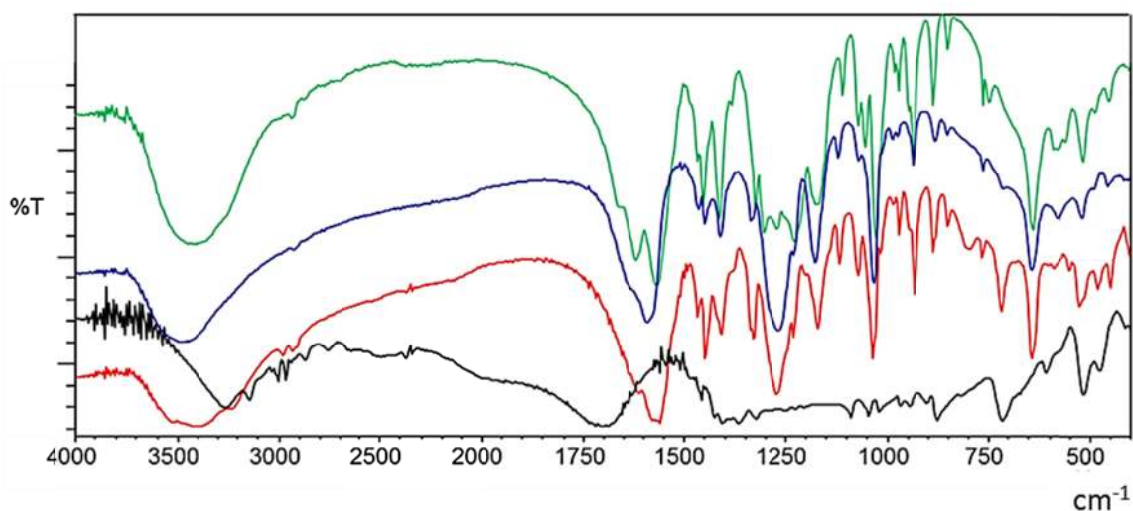


Figura 4.24. Espectro infrarrojo del H_2hida en negro y de los complejos: $[\text{Sm}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ en rojo, $[\text{Eu}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ en azul y $[\text{Yb}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ en verde.

Para estos complejos las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato también son las más intensas. A éstas se les asignan las frecuencias de 1560, 1593 y 1568 cm^{-1} para $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ de los complejos de Sm, Eu e Yb respectivamente. Mientras que las frecuencias de 1408, 1412 y 1414 cm^{-1} corresponden a $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ de los complejos de Sm, Eu e Yb respectivamente. Como puede observarse, estas bandas presentan pequeñas diferencias entre ellas en sus frecuencias asignadas, indicando que los modos de coordinación de los grupos carboxilato son levemente distintos entre los complejos. Estas bandas se asignaron de acuerdo a lo visto anteriormente para el ligando bzilda (4.1.4). Además, se pueden comparar las frecuencias asignadas a los grupos carboxilato de los complejos obtenidos con las de los complejos de Cu(II) y el ligando hida: $[\text{Cu}(\text{Hhida})(\text{BenzImH})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{Hhida})(\text{EtImH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (BenzImH = benzoimidazol y EtImH = 2-etilimidazol)³⁸, ambos con frecuencias asignadas al $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ de 1616 cm^{-1} . La banda $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ no se observa a las mismas

frecuencias en los complejos de Cu y los aquí obtenidos. Mientras que para el complejo con un ligando similar al hida $\text{NH}_4[\text{Fe}_4\text{O}(\text{OH})(\text{hpdt})_2(\text{H}_2\text{O})_4]12\cdot5\text{H}_2\text{O}$ (hpdt = hidroxipropanodiaminotetracetato) con frecuencias de 1641, 1633, 1583 y 1371 cm^{-1} , la frecuencia de 1583 cm^{-1} es mucho más parecida a la encontrada en este trabajo.³⁹ Además, al comparar estas bandas con las observadas en los otros complejos aquí obtenidos, es claro que las mismas están en el entorno de las frecuencias de estiramiento asimétrico de los otros complejos. Es importante notar que la banda correspondiente al estiramiento $\nu(\text{C}=\text{O})$ perteneciente al ligando en su forma ácida a 1701 cm^{-1} , desaparece totalmente en todos los complejos, indicando la desprotonación total de los grupos carboxilato y la interacción de éstos con el metal. En el caso del complejo de Ho, las bandas correspondientes al grupo carboxilato no están desdobladas, ya que los grupos carboxilatos sólo adoptan un modo de coordinación de puente. Tampoco están desdobladas las bandas de los complejos de Sm y Eu, por lo que se puede estimar que todos los complejos obtenidos presentan un único modo de coordinación.³⁻¹²

La diferencia entre las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ para estos complejos son $\Delta = 152\text{ cm}^{-1}$, $\Delta = 181\text{ cm}^{-1}$ y $\Delta = 154\text{ cm}^{-1}$ para los compuestos de Sm, Eu e Yb respectivamente. Una diferencia así no indicaría la presencia de modos de coordinación del tipo monodentado, donde se esperan Δ mayores a 200 cm^{-1} . De esta forma, es posible señalar que los carboxilatos están coordinando en modo puente o quelato, siendo el primero el observado a partir de difracción de rayos x de monocristal para los compuestos de Ho e Yb. Al no conocer la estructura de los otros compuestos, no es posible saber exactamente si el modo de coordinación es por medio de un puente o quelato.^{13,14}

En el entorno de los 3400 cm^{-1} se pueden observar bandas anchas e intensas que corresponden a la frecuencia de estiramiento O-H, tanto de las moléculas de agua presentes como del grupo hidroxietilo.^{12,31}

En los espectros de los complejos se observan una serie de bandas intensas, las cuales corresponden al anión trifluorometansulfonato. Las bandas entre 1325 y 1111 cm^{-1} son causadas por los modos de estiramiento de los grupos CF_3 y SO_3 pertenecientes a este ion. La presencia de estas bandas indica que el trifluorometansulfonato permanece como contraión en los sólidos obtenidos.⁴⁰⁻⁴³

En 1090 cm^{-1} , se pueden observar en el espectro del ligando libre dos bandas asignadas al estiramiento del enlace C-N correspondiente a la amina terciaria del ligando. Ambas bandas aparecen desplazadas a menores frecuencias entre 1070 y 1055 cm^{-1} en los espectros de los complejos. Este desplazamiento es indicio de la interacción entre el átomo de N del ligando y el centro metálico. Esto va en concordancia con un ligando totalmente desprotonado, que coordina con el átomo de N en todos los complejos obtenidos.

Un grupo de importancia en este caso es el hidroxietilo, el cual no está presente en los otros ligandos en estudio. El OH puede interactuar con el metal, por lo cual es un grupo de gran interés. Se asigna a la flexión del O-H las frecuencias de 1368 cm^{-1} para el ligando y 1329 , 1335 y 1325 cm^{-1} para los complejos de Sm, Eu e Yb respectivamente. Además de la flexión, otra banda de interés es la correspondiente al estiramiento C-O. A esta se le asignan las frecuencias de 1045 cm^{-1} en el ligando y 1036 , 1034 y 1028 cm^{-1} en los complejos de Sm, Eu e Yb

respectivamente. El desplazamiento de estas bandas es indicio de la interacción del hidroxilo con el metal en todos los compuestos obtenidos.^{12,13,31,44}

H ₂ hida	[Sm(hida)](CF ₃ SO ₃)·8H ₂ O	[Eu(hida)](CF ₃ SO ₃)·13H ₂ O	[Yb(hida)(H ₂ O) ₂](CF ₃ SO ₃)·xH ₂ O	Asignación
3264m 3144w	3414s	3447s	3402s	v(O-H)
3003w 2974w 2868w 2760w	2976w 2932w 2911w	2987w 2924w 2864w	2937w 2879w	v(C-H)
1701s				v(C=O)
	1611s	1620s	1618s	δ(H-O-H)
	1560vs	1593vs	1568vs	v _{as} (COO ⁻)
	1466m	1464m	1468m	δ(CCH)
1425m 1406m				(O-H) flexión carboxilato
	1449s	1450m	1454m	δ(CH ₂)
	1408m	1412m	1414s	v _s (COO ⁻)
1368s	1329m	1335m	1325m	(O-H) flexión hidroxietilo
1323m			1383w	δ(CH ₂)
	1329m	1335m	1325m 1304m	v _{as} (SO ₃)
	1271s	1267vs	1271s	v _s (CF ₃)
	1231m	1229m	1227s	v _{as} (CF ₃)
	1171m	1176m	1169m	
	1117w	1121w	1111w	v _s (SO ₃)
1090m	1071w	1070w	1072w 1055w	v _{as} (C ₃ N)
1045m	1036s	1034s	1028s	v(C- O)hidroxietilo
1020w	970w	988w 976w	1020m 980m	v _{as} (C ₃ N)
970w				(O-H) flexión carboxilato
945w	934m	935m	935m	v(C-C)
875s	887w 851w	883w 853w	887m 853m	v _s (C ₃ N)
716s	644s	644s	642s	ρ(CH ₂)
	450w	455w	453w	v(Ln-N)

Tabla 4.11. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂hida y los complejos [Sm(hida)](CF₃SO₃)·8H₂O, [Eu(hida)](CF₃SO₃)·13H₂O y [Yb(hida)(H₂O)₂](CF₃SO₃)·xH₂O, vs= intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

- Análisis elemental

En la tabla 4.12 se muestran los resultados del análisis elemental de elementos livianos y los correspondientes valores calculados para las fórmulas propuestas.

Lo primero a destacar, es que para los compuestos de Ho e Yb donde la estructura es conocida, la fórmula propuesta a partir de los resultados del AE coincide con la obtenida por difracción de rayos x.

Para los compuestos sin estructura caracterizada por difracción de rayos x, se ajustan fórmulas con estequiometrias 1:1, con distinto número de moléculas de agua. En estos casos no es posible saber cuál es el número de aguas de coordinación y cuáles de cristalización.

	Experimental				Calculado				Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%S	%N	%C	%H	%S	
Lahida	2,2	14,9	3,7	5,4	2,6	14,8	4,4	5,6	[La(hida)](CF ₃ SO ₃)·8H ₂ O
Ndhida	2,5	14,4	2,9	5,7	2,4	14,6	4,4	5,6	[Nd(hida)](CF ₃ SO ₃)·8H ₂ O
Smhida	2,1	14,2	2,7	5,3	2,4	14,5	4,3	5,5	[Sm(hida)](CF ₃ SO ₃)·8H ₂ O
Euhida	1,5	12,5	2,4	5,0	2,1	12,5	5,2	4,7	[Eu(hida)](CF ₃ SO ₃)·13H ₂ O
Gdhida	1,4	11,4	2,1	4,9	2,0	12,1	5,3	4,6	[Gd(hida)](CF ₃ SO ₃)·14H ₂ O
Hohida	2,7	15,4	3,2	5,3	2,6	15,5	3,5	5,9	[Ho(hida)(H ₂ O) ₂](CF ₃ SO ₃)·3H ₂ O
Ybhida	2,4	15,4	2,4	5,1	2,5	15,3	3,5	5,8	[Yb(hida)(H ₂ O) ₂](CF ₃ SO ₃)·3H ₂ O

Tabla 4.12. Análisis elemental para sistemas Lnhida.

- Difracción de rayos x de polvo

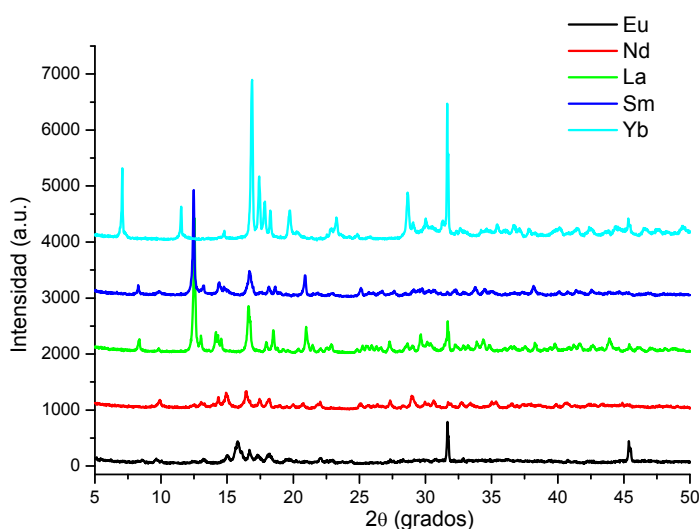


Figura 4.25. Difractogramas de las muestras totales de La, Nd, Sm, Eu e Yb.

En la figura 4.25 se presentan los diagramas de difracción de polvo para los compuestos de La, Nd, Sm, Eu e Yb. Se pueden observar diferencias en el patrón de difracción de la mayoría de los compuestos. Los únicos dos difractogramas con similitudes notorias son los de La y Sm, siendo estos dos los únicos isoestructurales entre sí.

Además, se compararon los difractogramas de polvo obtenidos experimentalmente, con el patrón de difracción calculado a partir de los datos recabados por la difracción de rayos x de monocristal. Se pudo observar una fuerte correspondencia entre los patrones de difracción calculados para el compuesto de Ho y el obtenido experimentalmente para el compuesto de Yb, como se puede observar en la figura 4.26. Esto confirma que el compuesto de Yb presenta el mismo sistema cristalino que el complejo de Ho, monoclinico, bajo el grupo espacial $P-2_1/a$. De todas maneras, en el difractograma de Yb, aparece un pico extra en la región de $2\theta \cong 31,7^\circ$, el cual podría atribuirse a una segunda fase cristalina en la muestra. Este mismo pico aparece además en los difractogramas de La y Eu, lo que indicaría que esta fase cristalina desconocida también se encuentra en estas muestras.

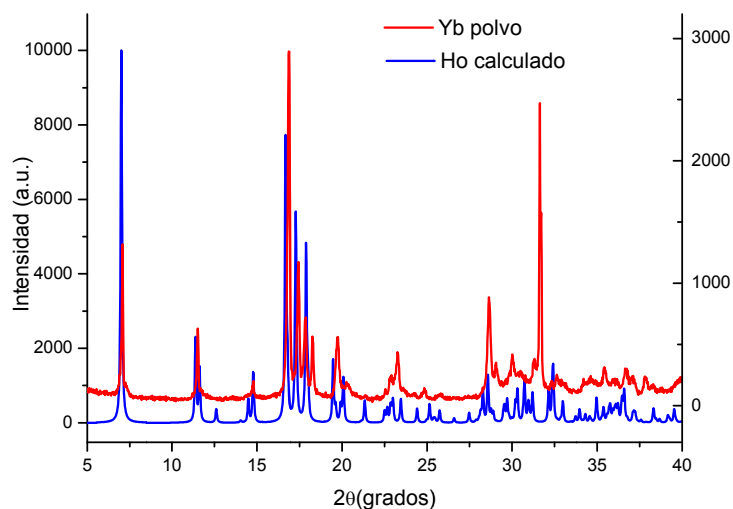


Figura 4.26. Difractogramas del producto total obtenido para el complejo de Yb y el calculado para Ho a partir de datos de difracción de rayos x de monocristal.

- Descripción de la estructura cristalina

Aquí se describirá la estructura cristalina de $[\text{Ho}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, la cual es isoestructural con la determinada a partir de difracción de rayos x de polvo con el compuesto de hida de Yb. En la tabla 4.10 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación.

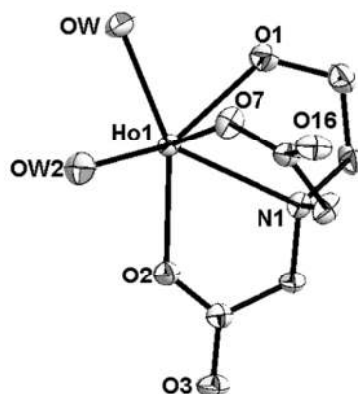


Figura 4.27. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Ho}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ con el etiquetado de los átomos de holmio, oxígeno y nitrógeno y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, sin aguas de cristalización ni contraiones trifluorometansulfonato para clarificar la imagen.

En la figura 4.27 se puede observar el esquema de la unidad asimétrica, la cual está formada por un centro metálico Ho1, tetracoordinado por el ligando hida, totalmente desprotonado. La unidad asimétrica es completada por dos aguas de coordinación que ocupan dos posiciones más del ion lantánido y un contraión trifluorometansulfonato, el cual no se muestra en la figura.

El centro metálico Ho1 tiene un índice de coordinación ocho, con un poliedro de coordinación HoNO_7 . El poliedro puede describirse con una geometría del tipo prisma trigonal biapicada

distorsionada. Como se observa en la figura 4.28, los átomos de oxígeno O2, O3 y O16 forman la cara triangular superior; O1, O7 y OW forman la cara triangular inferior y el oxígeno O2W y el nitrógeno N1 se disponen en los ápices. Cada Ho1 está coordinado por un ligando hida, que ocupa cuatro posiciones de coordinación por medio de O1, O2, O7 y N1. Además, los átomos de oxígeno O3 y O16 pertenecientes a otros dos ligandos coordinan al centro metálico (figura 4.29).

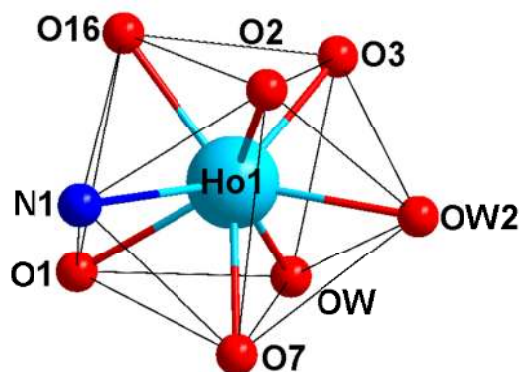


Figura 4.28. Primera esfera de coordinación para el Ho1 y las etiquetas para cada átomo. Ho: celeste, O: rojo, N: azul.

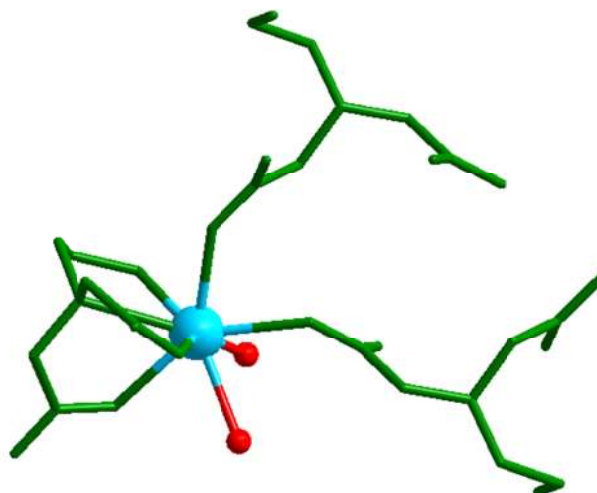


Figura 4.29. Modo de coordinación del ligando hida. Ho: celeste, hida: verde, aguas de coordinación: rojo

En este caso el ligando hida coordina siempre de igual forma, no observándose conformaciones cristalográficamente diferentes. Esto hace que esta sea la estructura más sencilla obtenida, en comparación con las de los otros ligandos. Como en casos anteriores cuando el N está desprotonado, coordina al ion lantánido. El ligando hida (figura 4.30) se une mediante sus dos grupos carboxilato, formando dos puentes bidentados $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$. En la figura se puede ver que uno de los grupos carboxilato se une por medio de O2 a Ho1, mientras que con el otro átomo de oxígeno O3 coordina a otro Ho1, adoptando una configuración *syn-anti* (ZE). Con el otro carboxilato coordina al mismo Ho1 que está unido por O2, en este caso con O7 y con el átomo de oxígeno restante coordina otro Ho1. Se forma así un puente con una configuración *anti-anti* (EE). Además, el ligando coordina con N1 al Ho1 coordinado por O2 y O7 y también con el grupo hidroxietilo por medio de O1, actuando como tetradentado y formando tres anillos de 5 miembros. Con los otros ligandos utilizados, las estructuras

formadas no presentaban una interacción directa del grupo sustituyente de N. En este caso, el grupo OH del hidroxietilo puede interactuar fuertemente, formando un enlace de coordinación Ho-O1. Esto ya había sido predicho por los estudios en solución, donde se pudo determinar que las constantes de formación de los complejos de hida son notoriamente más grandes que las obtenidas con los otros ligandos (3.4. Resultados del sistema Ln-hida).

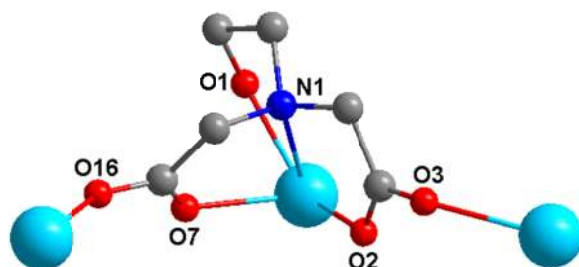


Figura 4.30. Modo de coordinación del ligando hida. Ho: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

Los centros metálicos coordinados por el mismo ligando tienen una distancia de 5,96 Å y 6,44 Å para el grupo carboxilato coordinante con O2-O3 y con O7-O16 respectivamente. Estas distancias, al compararlas con las de las otras estructuras obtenidas en este trabajo son similares a los casos donde el N participa de la coordinación. De todas maneras, son algo más cortas que las observadas en los otros casos, seguramente por la fuerte interacción del ligando con los centros metálicos. Estas distancias son similares a la distancia Sm-Sm observada en la literatura para el compuesto $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Hhida})(\text{ox})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la cual es de 6,26 Å.⁴⁵ Comparando estas dos estructuras, ambas muestran una conformación similar del ligando, el cual actúa como tetradentado hacia un centro metálico. La diferencia radica en que uno de los grupos carboxilato toma una conformación de puente bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE, mientras que el otro coordina a un solo centro metálico por un enlace monodentado, quedando uno de los átomos de oxígeno del hida sin coordinar.

Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]
Ho1	O16	2,29
	O2	2,32
	O7	2,33
	O3	2,33
	OW	2,35
	OW2	2,38
	O1	2,39
	N1	2,58

Tabla 4.13. Distancias de enlace en la primera esfera de coordinación.

En la tabla 4.13 se pueden observar las distancias de la primera esfera de coordinación del Ho. Al presentar coordinación con el N, ésta es la distancia más larga. Las distancias de enlace varían entre 2,29 Å y 2,39 Å, para los enlaces Ho1-O16 y Ho1-O1 respectivamente. El átomo de oxígeno O1 pertenece al grupo hidroxietilo, el cual no está cargado, provocando que la interacción no sea tan fuerte como para los otros átomos de oxígeno provenientes de grupos carboxilato. Todas las distancias de la primera esfera de coordinación son más cortas que las observadas en las otras estructuras (tabla 4.13), nuevamente debido a la fuerte interacción del ligando tetradentado con el centro metálico. La distancia Ln-N observada es también muy

similar a la observada en el complejo $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Hhida})(\text{ox})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la cual es de 2,66 Å y las distancias Ln-O son levemente más largas, variando entre 2,40 a 2,52 Å.⁴⁵ En la geometría de la primera esfera de coordinación, los ápices están ocupados por N1 y OW2 formando los enlaces Ho1-N1 y Ho1-OW2, siendo ambos dos de los enlaces más largos.

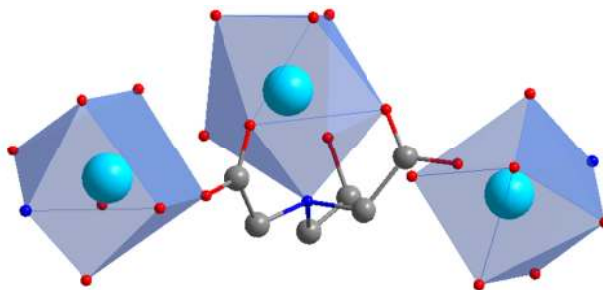


Figura 4.31. Modo de unión de los bloques de construcción Ho: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

Como se mencionó anteriormente, esta estructura es más sencilla que las obtenidas para los otros ligandos. Los bloques de construcción son monómeros Hohida, los que coinciden con la estructura asimétrica del complejo (figura 4.27). Cada bloque de construcción está unido a otros dos bloques, mediante cada uno de los átomos de oxígeno del ligando hida que restan por coordinar (O3 y O16) (figura 4.31). De esta manera la estructura se extiende en 2D, formando un plano cargado positivamente. La distancia más corta entre centros metálicos en el plano, es la que se da entre iones Ho coordinados por un mismo ligando a través del carboxilato que contiene O2 y O3, siendo esta 5,96 Å. A su vez, la distancia más corta entre iones Ho no coordinados por el mismo ligando hida es de 6,02 Å, lo que implica una estructura bastante compacta en el plano. El ángulo OCO que se da en este puente carboxilato que coordina con O2-O3 es de 123 °, mientras que el otro puente carboxilato formado por los oxígenos O7-O16 presenta un ángulo de 124 °. Ambos ángulos son algo más grandes que el teórico esperado para los grupos carboxilato sin tensión.

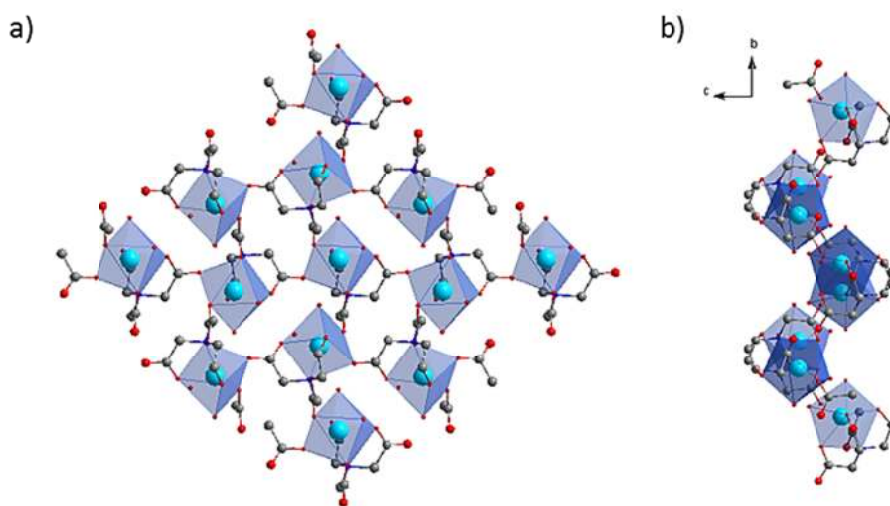


Figura 4.32. Estructura extendida en 2D en forma de plano, a) vista desde eje cristalográfico c b) vista desde eje cristalográfico a. Ho: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

Entre los planos cargados positivamente, se colocan los aniones trifluorometansulfonato para neutralizar la carga (figura 4.33). Esto también es similar a lo observado en la bibliografía para el compuesto $\text{Na}[\text{Sm}(\text{Hhida})(\text{ox})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual también forma una estructura en 2D cargada, pero en ese caso negativamente. Por esta razón, en ese compuesto se alojan los iones Na^+ entre los planos para neutralizar la carga (1. Antecedentes).

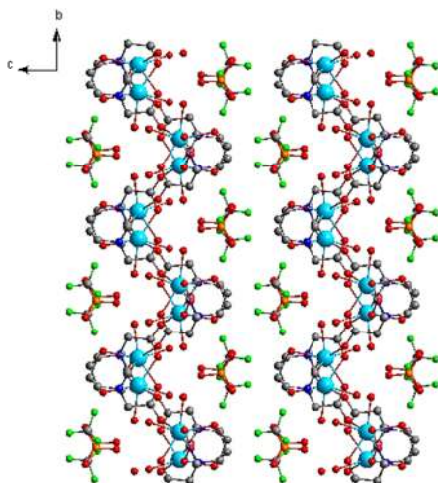


Figura 4.33. Empaquetamiento en 3D de los planos. Ho: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris, F: verde, S: naranja.

De los resultados obtenidos tanto del análisis elemental, espectros infrarrojos y difracción de rayos x, es posible concluir que hay varias fases cristalinas distintas, dependiendo principalmente del tamaño del ion lantánido. Parece ser que los compuestos con los lantánidos más liviano presentan principalmente la misma estructura con fórmula $[\text{Ln}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, al presentar resultados de análisis elemental similares, iguales espectros infrarrojos y conocerse que son isoestructurales los compuestos con La y Sm a partir de difracción de rayos x de polvo. De todas maneras, el compuesto de Nd no parece ser isoestructural con los otros dos, esto puede indicar la presencia de más de una fase para estos sólidos. El compuesto de Eu tiene una estructura distinta a la de los lantánidos más grandes, al presentar un diagrama de difracción, un espectro infrarrojo y un resultado de análisis elemental distinto a estos. El resultado del análisis elemental y del espectro infrarrojo podría acercarlo más a una similitud con el compuesto de Gd, presentando en su fórmula un mayor número de moléculas de agua. Finalmente, se caracterizó completamente la estructura de los compuestos de Ho e Yb, la cual sería distinta a las anteriores. De esta manera, se puede decir que hay principalmente una estructura para los compuestos más grandes (La, Nd y Sm), otra para los medianos (Eu y Gd) y una tercera para los más pequeños (Ho y Yb).

Parece haber cierta dependencia de la estructura con el radio del ion metálico. Algo similar sucede con los complejos de iones $\text{Ln}(\text{III})$ y el ligando H_3sida (ácido N-(sulfoetil)iminodiacético, 1. Antecedentes). Este ligando es muy similar estructuralmente al hida, pues presenta un grupo sulfurilo que también coordina al centro metálico. Para este ligando se obtienen tres estructuras distintas con distintos índices de coordinación, configuración del ligando sida y finalmente dimensionalidad de la estructura extendida. Estas dependen del tamaño de los iones, pudiéndose observar índices de coordinación de diez para el compuesto de $\text{La}(\text{III})$, nueve para los compuestos de $\text{Pr}(\text{III})$ y $\text{Nd}(\text{III})$ y ocho para el de $\text{Gd}(\text{III})$.

Observando los resultados obtenidos, parece ser que los compuestos de lantánidos con hida siguen un patrón similar que los de sida. Inclusive, la estructura de Ho presenta un índice de coordinación de ocho, como sucede para los compuestos de sida con iones Ln(III) más pequeños y una estructura en 2D muy similar. De todas maneras, es claro que los sólidos obtenidos presentan mezclas de más de una fase, donde en la mayoría de los casos, las fases mayoritarias siguen esta tendencia.

4.3. Complejos de mida

4.3.1. Materiales y métodos

Todos los productos químicos utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales: ácido N-metiliminodiacético (98%, Aldrich), $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9%, Aldrich). Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr 1 %, en un espectrofotómetro Bomem MB 102 FT-IR. El análisis elemental (C, H, N) fue realizado en un equipo Flash 2000.

4.3.2 Síntesis de los complejos

- Síntesis de $[\text{Sm}(\text{Hmida})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/6\text{NaClO}_4$

Se disolvió 0,48 mmol de H_2mida (70 mg) en 5 mL de agua destilada y se ajustó el pH de la solución a un valor de 3 con una solución acuosa de NaOH 1 M. Luego, a esta solución se agregó 0,48 mmol de $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (180 mg) y 0,5 mmol de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (72 mg), disueltos previamente en 5 mL de agua destilada. En la solución resultante se ajustó el valor de pH a 3,8 con una solución acuosa de NaOH 1 M. La solución se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de tres a cuatro semanas, se obtuvo un sólido (cristales en forma de placas amarillo pálido), el cual fue filtrado, lavado con agua destilada y secado al aire. El rendimiento de la reacción basado en Sm fue de 7,5 %.

Se ensayaron síntesis directas a partir de cloruros de varios lantánidos y H_2mida ajustando el pH a un valor cercano a 3. No se logró aislar productos cristalinos, probablemente debido a la alta solubilidad de los productos. En una segunda etapa se adicionó un anión voluminoso como el perclorato, de manera de favorecer la cristalización. Se probaron distintas relaciones molares entre los reactivos, en particular relaciones Ln: H_2mida de 1:1 y 1:3, obteniéndose los mejores resultados para las relaciones 1:1. También se varió el pH entre 3 y 4. Solamente en el caso de Sm fue posible obtener un producto cristalino y se aislaron monocristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos x.

4.3.3. Obtención y refinamiento de datos cristalográficos

Los estudios de difracción de rayos x de monocristal fueron realizados por el Prof. Javier González-Platas, Departamento de Física, Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de La Laguna, Tenerife, España.

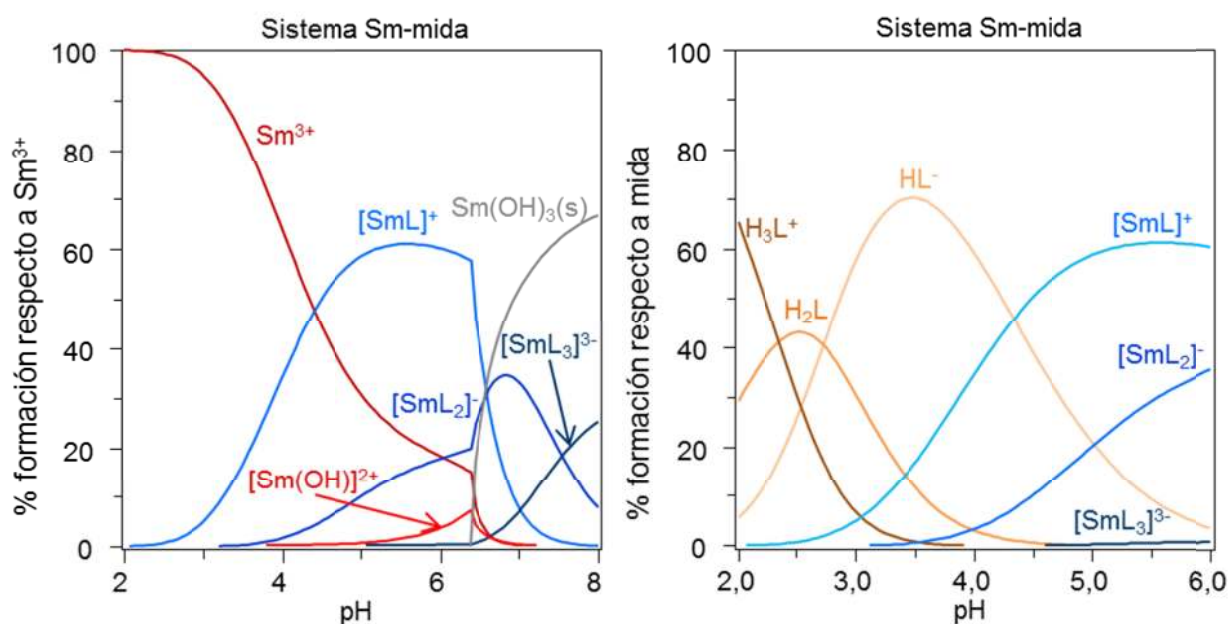
Para la obtención de los datos de difracción de rayos x de monocristal se empleó el difractómetro Agilent Super NOVA, usando radiación $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) a una temperatura de 293 K. Se utilizó el programa CrysAlisPro⁴⁶ para la recolección de datos y los programas SHELXT⁴⁷ y SHELXL2014⁴ para el refinado. La posición de los átomos de hidrógeno fue localizada y refinada empleando parámetros termales isotrópicos o localizándolos geoméricamente. Para el resto de los átomos se refinaron los parámetros de desplazamiento anisotrópicamente. El análisis de la geometría de las interacciones en la estructura fue realizado con los programas Olex2.⁵ En la tabla 4.14 se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura del compuesto de Sm y mida.

	[Sm(Hmida) ₂ (H ₂ O) ₂].ClO ₄ .H ₂ O.1/6NaClO ₄
Fórmula experimental	C ₁₀ H ₂₁ Cl _{1,17} N ₂ Na _{0,17} O _{15,67} Sm
Peso fórmula	615,49
Temperatura/K	293(2)
Sistema cristalino	Trigonal
Grupo espacial	<i>P</i> -3 1 <i>m</i>
<i>a</i> /Å	19,389(4)
<i>b</i> /Å	19,389
<i>c</i> /Å	12,109(2)
α /°	90
β /°	90
γ /°	120
Volumen/Å ³	3942,2(17)
Z	6
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,556
μ/mm^{-1}	2,418
F(000)	1824
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
Reflexiones (obtenidas/únicas/Rint)	59209/7381/0,0591
Datos / restricciones / parámetros	7381/0/326
R1 ^a /wR2 [F ² >2s(F ²)] ^b	0,0492/0,1609
Bondad de ajuste en F ²	0,808
Mayor ΔF max/min/e Å ⁻³	1,2071/-0,0925
	^a R ₁ = $\sum F_0 - F_c /\sum F_c $, ^b wR ₂ = $\{\sum [w(F_0^2-F_c^2)^2]/\sum [w(F_0^2)^2]\}^{1/2}$

 Tabla 4.14. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄.H₂O.1/6NaClO₄

4.3.4. Resultados obtenidos

El compuesto [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄.H₂O.1/6NaClO₄ se obtuvo con un rendimiento aceptable. Los resultados de análisis elemental concuerdan con la fórmula [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄.H₂O.1/6NaClO₄, en acuerdo a lo observado a partir de la difracción de rayos x de monocristal realizada a este compuesto.


 Figura 4.34. Diagrama de distribución de especies del sistema Sm-mida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me₄NCl 0,50 mol L⁻¹, [Sm] = 0,2 mol L⁻¹, [L] = 0,2 mol L⁻¹. L = mida.

En la figura 4.34 se muestra el diagrama de especiación para el sistema Smmida, construido a partir de las constantes obtenidas en el estudio en solución (3.5. Resultados del sistema Ln-mida) y en las condiciones de síntesis, incluyendo en este caso los valores de \log^*K_{s0} tomados de la bibliografía (tabla 3.3).

Como para el caso de los complejos de iones Ln(III) con el ligando ida (3.1. Introducción) y para el bzilda (3.3. Resultados sistema Ln bzilda), si bien se detectó la especie con estequiometría 1:2 Sm:mida (que es la estequiometría obtenida al estado sólido), no se detectaron especies con el ligando parcialmente protonado. En las condiciones de síntesis las concentraciones de los reactivos son mayores y el pH es 4. Por lo tanto, casi todo el ligando se encuentra protonado y están presentes también las especies $[Ln\text{mida}]^+$ y $[Ln(\text{mida})_2]$. La obtención del compuesto final puede verse favorecida por la presencia del contraión y la protonación del ligando a nivel del grupo amina, dado el pH ácido empleado.

- Espectro infrarrojo

En la figura 4.35 se muestran los espectros infrarrojos del ligando en su forma ácida (H_2mida) y del complejo de Sm(III) $[\text{Sm}(\text{Hmida})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/6\text{NaClO}_4$. En la tabla 4.15 se muestran las principales bandas de absorción para el ligando en su forma ácida y el complejo.

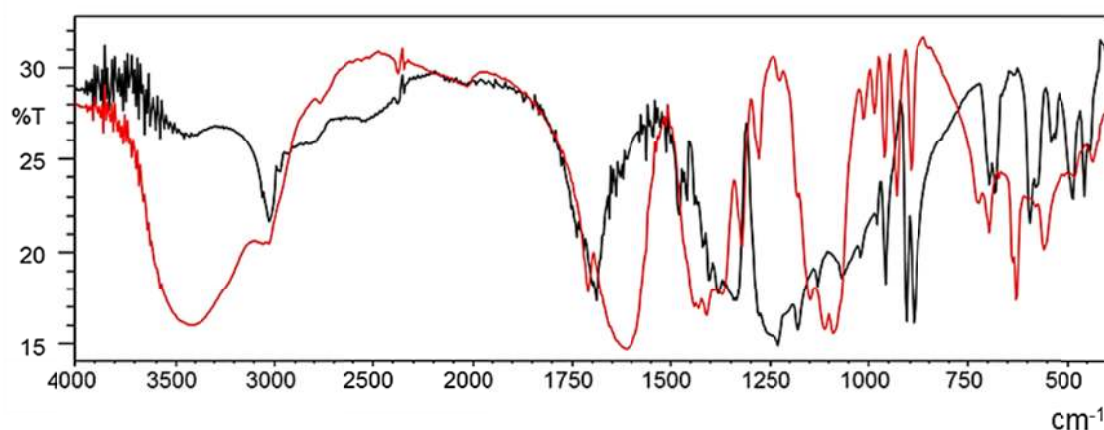


Figura 4.35. Espectro infrarrojo del H_2mida en negro y del complejo $[\text{Sm}(\text{Hmida})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/6\text{NaClO}_4$ en rojo.

Las frecuencias asignadas a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo carboxilato en el ligando aparecen a las frecuencias de $1709, 1612 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $1429, 1410 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, de acuerdo a lo visto anteriormente para el ligando bzilda (4.1. Complejos de bzilda). Un ejemplo de frecuencias asignadas al estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos carboxilato del ligando mida es la del complejo $[\text{Cu}(\text{mida})(\text{H}_2\text{AP})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AP = 2-aminopurina), al cual se le asignan las frecuencias de 1607 cm^{-1} a $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y 1396 cm^{-1} a $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.²⁹ Una vez más, estas bandas son las más intensas del espectro infrarrojo del complejo. Las bandas desdobladas son nuevamente indicativas de más de un modo de coordinación por parte del grupo carboxilato, lo cual está acorde con los resultados obtenidos por difracción de rayos x de monocristal.²⁻¹¹

H ₂ mida	[Sm(Hmida) ₂ (H ₂ O) ₂]-ClO ₄ ·H ₂ O·1/6NaClO ₄	Asignación
3422s	3402s	v(O-H)v(N-H)
3022m	3022m	v(C-H)
2766w		
1686s		v(C=O)
	1709s	v _{as} (COO ⁻)
	1612vs	v _{as} (COO ⁻) + δ(N-H)
	1429s	δ(CH ₃) + δ(CCH)
1341s		(O-H) flexión carboxilato
	1429s	v _s (COO ⁻)
	1410s	
1362s	1369s	δ(CH ₂)
1250s	1321m	δ(CH ₂) + v(C-CO ₂)
	1277w	δ(CH ₂)
	1146s	v(ClO ₄)v _{as} (CNC)
	1109s	
	1088s	
1128m	1013w	v _{as} (C ₃ N)
1067m	986w	
960m	930m	v(C-C)
907s		(O-H) flexión carboxilato
	723w	δ(COO ⁻)
	696w	ω(N-H)
681w	629m	ρ(CH ₂)
	557m	ρ _w (H ₂ O)

Tabla 4.15. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂mida y el complejo [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂]-ClO₄·H₂O·1/6NaClO₄, vs = intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

El valor del Δiónico, correspondiente a la diferencia entre las frecuencias v_{as}(COO⁻) y v_s(COO⁻), en el estado sólido es de 225 cm⁻¹, para frecuencias de estiramiento asimétrico y simétrico de 1625 y 1400 cm⁻¹ respectivamente.⁴⁸ Como para el complejo obtenido ambas bandas están desdobladas, se calcula la diferencia más grande y la más chica: Δmáximo = 1709 – 1410 = 299 cm⁻¹ y Δmínimo = 1612 – 1429 = 183 cm⁻¹. El Δmáximo es mayor al Δiónico, lo que sugiere que alguno de los grupos carboxilato adopta un modo de coordinación monodentado. Por otra parte, el Δmínimo es menor al Δiónico, lo que indica la posibilidad de un grupo carboxilato coordinando en modo puente o quelato.^{13,14}

El complejo presenta al ligando mida monoprotonado sobre el N, por esta razón a la banda de absorción en 3422 cm⁻¹ se le asigna tanto el estiramiento N-H, como además el O-H perteneciente a las aguas de coordinación. Otra banda que presenta contribución del grupo amino protonado es la que se encuentra a una frecuencia de 1612 cm⁻¹, asignándosele a la flexión δ(N-H), además del estiramiento v_{as}(COO⁻). Además, se observa una banda a una frecuencia de 696 cm⁻¹, la cual puede asignarse a la torsión del enlace N-H. La presencia de esta banda en el espectro sugiere la presencia del ligando monoprotonado.^{12,31,32}

Otra banda de importancia en este complejo es la centrada en 1109 cm⁻¹, a la cual se le asigna la frecuencia de estiramiento v(ClO₄), correspondiente al contraíón perclorato. La presencia de estas bandas indica que este contraíón se encuentra formando parte del sólido obtenido.^{13,49-52}

- Análisis elemental

En la tabla 4.16 se muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental de elementos livianos y los valores correspondientes calculados.

	Experimental			Calculado			Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%N	%C	%H	
Smmida	3,6	15,6	3,3	3,7	15,7	5,5	[Sm(Hmida) ₂ (H ₂ O) ₂].ClO ₄ .9H ₂ O.1/6NaClO ₄

Tabla 4.16. Análisis elemental para el sistema Smmida.

El análisis elemental entrega resultados dentro de lo esperable. Como se mencionó anteriormente esta fórmula es coherente con lo observado en la difracción de rayos x. La única diferencia radica en el número de aguas de cristalización, siendo necesarias para este ajuste 9 moléculas, mientras que por difracción de rayos x de monocristal solo se localizó una molécula de agua.

- Descripción de la estructura cristalina de [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄.H₂O.1/6NaClO₄

En la tabla 4.14 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino trigonal y un grupo espacial *P*-3 1*m*.

En la figura 4.36 se puede observar el esquema de la unidad asimétrica, formada por un centro metálico, el cual está coordinado por un átomo de oxígeno de uno de los grupos carboxilato pertenecientes a un ligando mida monoprotonado sobre el grupo amino. El ion Sm(III) también está coordinado por dos moléculas de agua. Finalmente, tres aniones perclorato y un Na⁺ completan la unidad asimétrica del complejo.

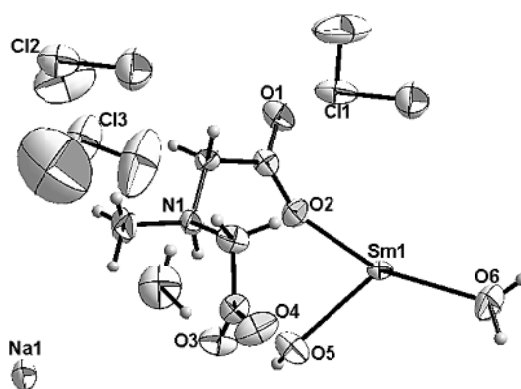


Figura 4.36. Unidad asimétrica del complejo [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄.H₂O.1/6NaClO₄, con elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50 %.

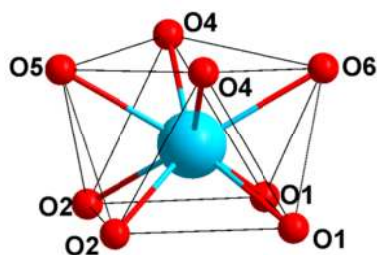


Figura 4.37. Primera esfera de coordinación para el ion Sm(III) y las etiquetas para cada átomo; Sm: celeste, O: rojo.

El centro metálico presenta un índice de coordinación de ocho, con un poliedro conformado tan solo por átomos de oxígeno SmO_8 . La geometría del poliedro sería en este caso antiprisma cuadrada distorsionada (figura 4.37), con los átomos de oxígeno O5, O6 y dos O4 en los vértices de la cara superior y con dos átomos de oxígeno O1 y dos O2 en los vértices inferiores. Este ion lantánido está coordinado por seis ligandos distintos (figura 4.38), a los cuales pertenecen seis de los ocho oxígenos que rodean al Sm. Los átomos de oxígeno O1, O2 y O4 pertenecen cada uno a un ligando distinto. La primera esfera de coordinación es completada por los átomos de oxígeno O5 y O6 que pertenecen a dos moléculas de agua.

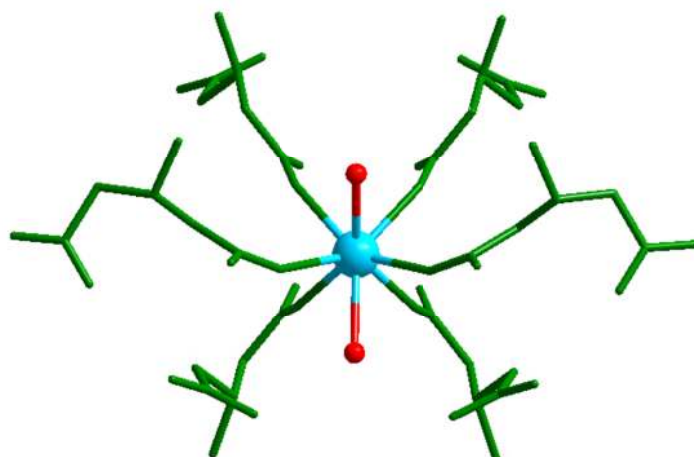


Figura 4.38. Modo de coordinación de los ligandos al ion Sm(III). Sm: celeste, mida: verde, aguas de coordinación: rojo

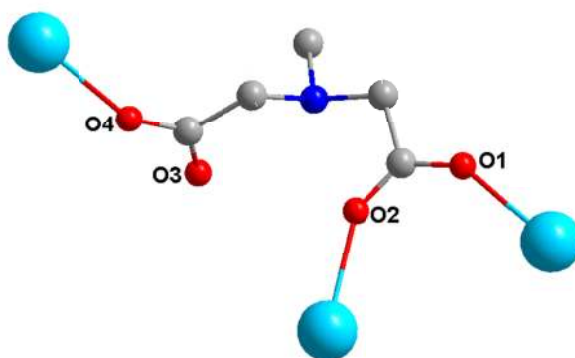


Figura 4.39. Modos de coordinación del ligando mida. Sm: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

Todos los ligandos mida, adoptan el mismo esquema de coordinación, actuando como ditópicos. Coordinan por medio de sus dos grupos carboxilato extremos y mantienen el N fuera de la coordinación con los centros metálicos. El N permanece protonado, impidiendo su interacción con los iones lantánidos, de la misma forma que sucede para los complejos con los ligandos ida y midp (1. Antecedentes y 4.4. Complejos de midp). Como se puede observar en la figura 4.39, el mida coordina a tres centros metálicos distintos. Uno de sus grupos carboxilato une a dos iones Sm(III) mediante un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ}$ (*syn-syn*), el cual coordina a uno de los centros metálicos por medio de O1 y el otro por medio de O2. El otro grupo carboxilato coordina a un ion metálico mediante un enlace monodentado η^1 , por medio de O4. La

configuración que adopta el ligando mida es muy similar a la configuración del ligando bzilda monoprotonado del complejo $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4.1. Complejos de bzilda). Ambos coordinan con uno de sus carboxilatos a dos Ln por un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ y con el otro coordinan a un solo centro metálico de forma monodentada. La diferencia aparece en la coordinación monodentada: adopta una configuración *syn* en el complejo de bzilda mientras que en este caso es *anti*. Ello provoca que el ligando mida una a centros metálicos que están a distancias mayores. La distancia entre los iones Sm(III) más lejanos unidos por el ligando Hmida es de 10,40 Å, mientras que en el caso del Hbzilda es de 8,75 Å.

En la tabla 4.17 se pueden observar las distancias de enlace Sm-O. Éstas varían entre 2,35 Å y 2,54 Å, para los enlaces Sm-O4 y Sm-O5 respectivamente. Las distancias de enlace son bastante similares entre sí, siendo las dos más largas las correspondientes a los átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas de agua de coordinación. Al no presentar grandes diferencias en las distancias de enlace, la geometría del centro metálico coincide mejor con un antiprisma cuadrado, donde no hay ápices con distancias mucho más largas. La distancia Sm-N es de 4,80 Å, la cual no corresponde a una distancia de enlace.

Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]
Sm	O4	2,35
	O4	2,35
	O1	2,38
	O1	2,38
	O2	2,39
	O2	2,39
	O6	2,49
	O5	2,54

Tabla 4.17. Distancias correspondientes a la primera esfera de coordinación.

La estructura del complejo se extiende en dos dimensiones, a partir de la unidad secundaria dimérica, mostrada en la figura 4.40a. Este bloque de construcción está formado por dos iones Sm(III), los cuales están unidos entre sí por cuatro ligandos mida. Los cuatro ligandos unen a estos dos centros metálicos por medio de los puentes carboxilato bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ EE, por lo cual los iones Sm están unidos por cuatro puentes carboxilato μ_2 a través de los átomos de oxígeno O1 y O2 de cada uno de los ligandos. Este puente carboxilato presenta un ángulo OCO de 128 °, algo mayor que el ángulo OCO sin distorsión de 120 °. De esta forma se mantienen vinculados los iones Sm(III) a una distancia entre ellos de 4,59 Å, siendo ésta la distancia más corta.

Los dímeros se extienden a una estructura en dos dimensiones cargada positivamente, por medio del grupo carboxilato del mida que no participa en la construcción del dímero. Este carboxilato conecta un dímero con otro por medio del enlace monodentado del oxígeno O4. De esta manera, los cuatro ligandos mida que forman el dímero por medio de O1 y O2, enlazan cada uno a otro dímero por medio de O4. Dos dímeros vecinos están unidos por dos ligandos mida, cada uno perteneciente a cada dímero. Es decir que entre dos dímeros hay dos ligandos mida que actúan como puente conectándolos entre sí por medio del enlace con O4 (figura 4.40b). La distancia entre los centros metálicos más cercanos de dos dímeros vecinos es de 7,66 Å. A su vez, cada dímero está unido a otros cuatro dímeros vecinos, como se puede

observar en la figura 4.40c. La estructura se extiende en el plano cristalográfico *ac*, como se observa en la figura 4.41.

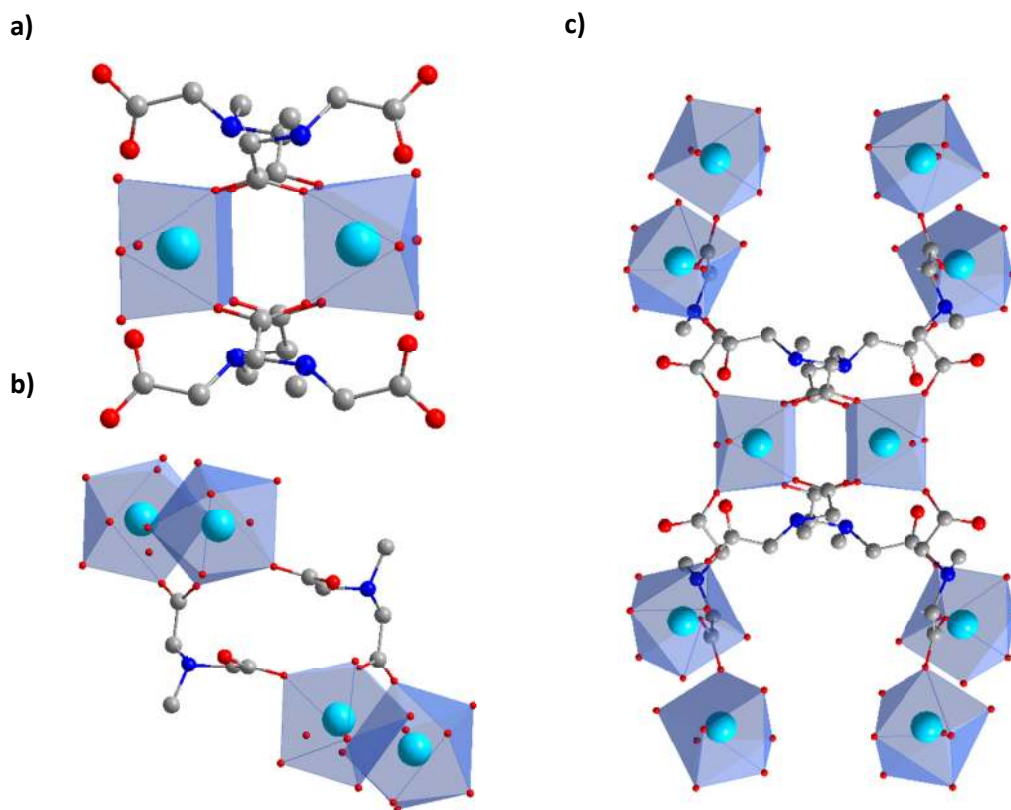


Figura 4.40. a) Dímero, b) conexión entre dos dímeros, c) unión de dímero con sus vecinos. Sm: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

La estructura extendida puede ser descrita como una red hexagonal bidimensional catiónica. Esta red es una estructura abierta, en la cual se forman dos tipos de huecos de tamaños distintos, A y B. Ambos huecos están formados por el mismo número de centros metálicos, pero el tamaño de ambos es diferente, siendo el hueco A más grande y el B más pequeño. La diferencia de tamaños de ambos huecos se explica por cómo el ligando mida participa en la formación de éstos. Como se mencionó anteriormente, el ligando mida conecta a los iones Sm(III) de dos formas diferentes: una por medio del puente carboxilato μ_2 , formando así el dímero; y la otra forma es conectando dos Sm más lejanos, formando un puente mida entre los dímeros. El hueco A está formado por seis iones Sm(III) unidos exclusivamente por puentes mida, a una distancia entre ellos de 7,66 Å (figura 4.42a). Por otro lado, el hueco B está formado por seis iones Sm(III), tres de ellos están unidos por puentes mida, a una distancia de 7,66 Å, mientras que los otros tres están unidos por puentes carboxilato μ_2 , con distancias de 4,59 Å (figura 4.42b). Al observar la figura 4.43, es claro que otra diferencia entre ambas cavidades son los grupos que apuntan a su interior. Hacia el poro A se ubican las moléculas de agua de coordinación unidas a los centros metálicos y los átomos de oxígeno O3 que pertenecen a grupos carboxilato de los ligandos mida y que se mantienen sin coordinar. Por su parte, hacia el poro B se encuentran los ligandos mida que unen a los centros metálicos hacia adentro del poro. De esta manera el poro B se ve reducido en tamaño por el mayor volumen que ocupan los ligandos en comparación con las aguas de coordinación en el poro A.

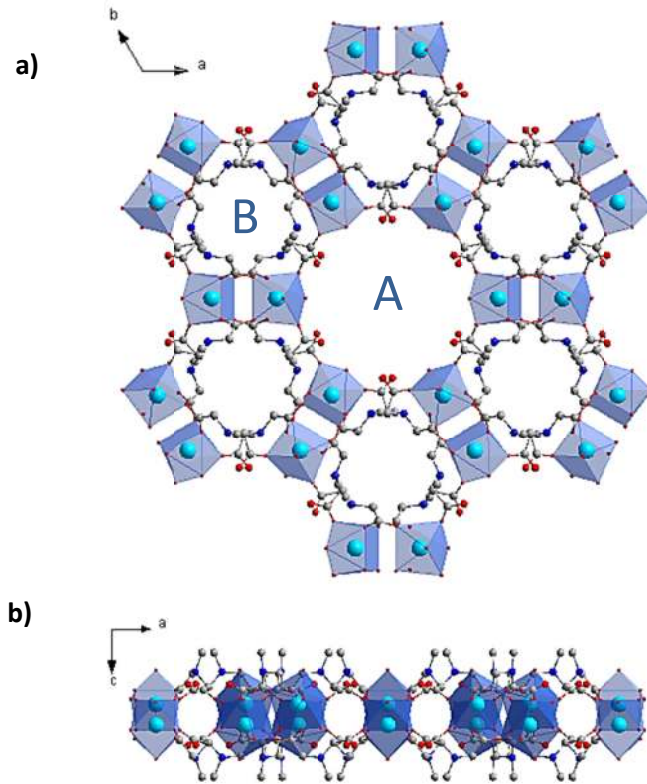


Figura 4.41. a) Estructura extendida de red hexagonal en 2D, b) estructura extendida desde el eje *b*. Sm: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

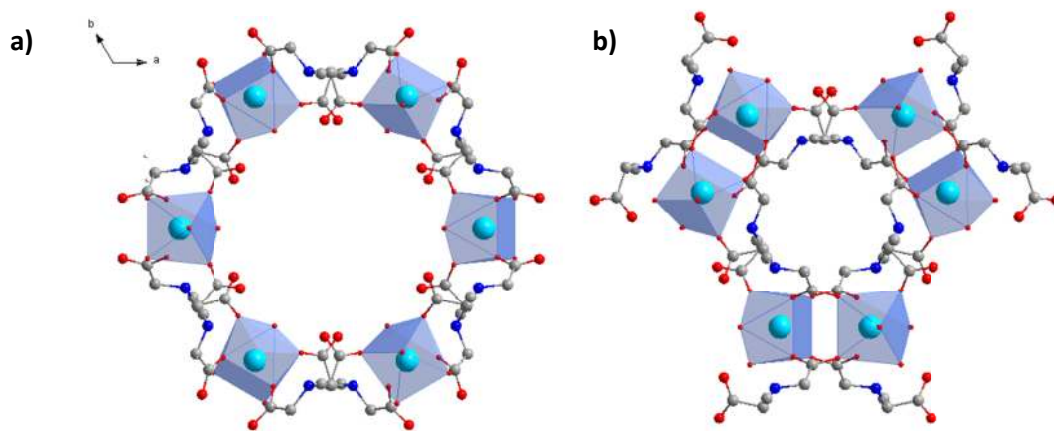


Figura 4.42. a) Estructura de hueco A, b) estructura de hueco B. Sm: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

En la figura 4.43 se muestra el plano catiónico resultante, incluyendo todos los cationes y aniones en la estructura. Se puede observar que el hueco A no contiene contraiones mientras que el B contiene aniones perclorato alojados en el interior. Hay dos tipos de aniones perclorato en la estructura, uno de ellos es el que se aloja en los huecos B mientras que el otro tipo se coloca entre los planos de la estructura. Además, también entre los planos hay cationes sodio y aguas de cristalización desordenadas.

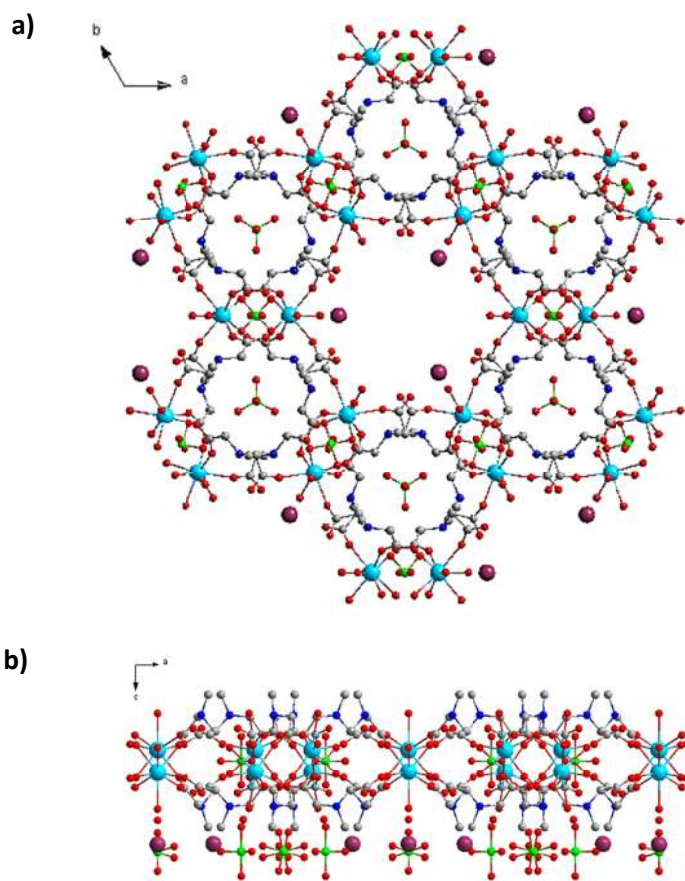


Figura 4.43. Estructura extendida de red hexagonal en 2D incluyendo contraiones y aguas de cristalización: a) vista del plano ab , b) vista del plano ac . Sm: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris, Cl: verde, Na: lila.

La proyección de los huecos a lo largo del eje cristalográfico c , determina la formación de canales. El canal B contiene en su interior los percloratos que están dentro del hueco B. En la figura 4.44 se puede observar cómo los canales B están ocupados casi en su totalidad por los contraiones perclorato alineados a lo largo del canal.

A lo largo del canal A se alojan moléculas de agua de cristalización desordenadas, las cuales podrían ser removidas y de esta forma activar los poros para alojar otro tipo de moléculas. El canal A está formado por el hueco A y además entre las capas de la estructura por los contraiones, principalmente los cationes sodio. Los cationes Na^+ se colocan entre las capas, parcialmente dentro de la proyección del hueco A, a lo largo del eje cristalográfico c . De esta manera se afina el canal entre las capas a causa de los iones Na^+ . Las dimensiones del canal son de 10,7 Å en la parte más ancha (definida como la distancia O3-O3 entre oxígenos opuestos) y 7,5 Å en la parte más estrecha entre los Na (definida como la distancia Na-Na entre iones Na^+ opuestos). Se puede observar en la figura 4.45 el canal visto desde el plano ab , observándose la parte más ancha en el plano de la estructura en 4.47a y en 4.47b la parte más estrecha entre los planos, formada por los iones Na^+ . Anteriormente ya se mencionó la existencia de otras estructuras abiertas para iones lantánidos con el ligando ida (1. Antecedentes). Esas estructuras son también similares, formando huecos con un patrón hexagonal que también se proyecta en poros donde se alojan aguas de hidratación. El diámetro de los poros de estas estructuras con ida varía con el lantánido, llegando a ser de 11,48 Å. La estructura que forma el ligando ida, a diferencia de la de mida, es neutra y los canales están formados sólo por los

planos del compuesto. Esto hace que el diámetro sea constante a lo largo del poro y no se afine entre las capas. Al comparar estos poros, aunque en forma son similares, químicamente pueden ser distintos; mientras que los poros del complejo $[\text{Ln}(\text{Hida})_3]$ están rodeados principalmente por carbonos del ligando ida, en los canales A del complejo con mida los átomos de oxígeno no enlazantes O3 apuntan hacia adentro del canal y además los cationes Na^+ integran las paredes de los canales.

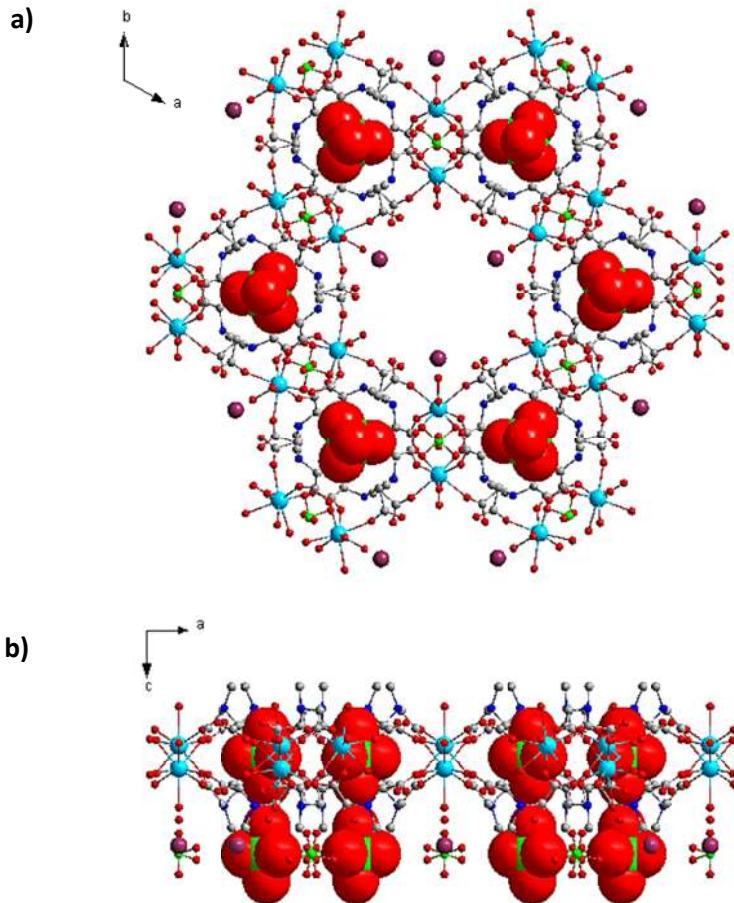


Figura 4.44. Estructura extendida de red hexagonal en 2D incluyendo contraiones y aguas de cristalización, con percloratos de canales B representados por sus radios de Van der Waals: a) vista del plano ab , b) vista del plano ac .

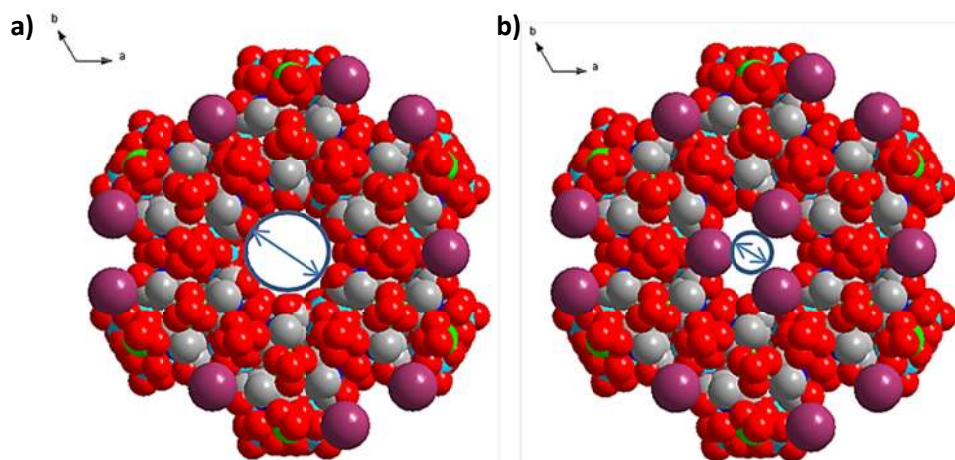


Figura 4.45. Representación de la estructura extendida con radios de Van der Waals mostrando el canal A en el plano ab : a) zona ancha del canal de 17 Å, b) zona estrecha del canal de 7,4 Å.

4.4. Complejos de midp

4.4.1. Materiales y métodos

Todos los productos químicos utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales exceptuando el ácido N-metiliminodipropiónico (H_2midp) el cual fue preparado por Joaquín Grassi e Ignacio Carrera del Laboratorio de Síntesis Orgánica, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay, mediante la síntesis que se describe a continuación.

Se adicionaron 30,2 mL (0,44 mol) de ácido acrílico a 20 mL de una solución de metilamina 8 mol L^{-1} en etanol (0,16 mol). La mezcla se calentó a la temperatura de ebullición durante una noche. El producto precipitó en forma de un sólido blanco que se filtró y se lavó con etanol frío. 1H NMR (δ , ppm, DMSO- d_6): 2,26 (s; 3 H), 2,38 (t; 4 H; J = 7,1 Hz), 2,68 (t; 4 H; J = 7,1 Hz). Rendimiento 65 %. Anal. Calc. para $C_7H_{13}NO_4$: C, 48,0; N, 8,0; H, 7,5 %. Experimental: C, 48,1; N, 7,8; H, 7,5 %. El espectro NMR fue obtenido en un equipo Bruker Avance DPX-400. Los desplazamientos químicos (δ) son reportados en ppm tomando como referencia interna TMS. Los compuestos conteniendo iones lantánidos empleados fueron: Nd_2O_3 (99,9%, Aldrich), Sm_2O_3 (99,9%, Aldrich), Eu_2O_3 (99,9%, Aldrich), Gd_2O_3 (99,9%, Aldrich), Dy_2O_3 (99,9%, Aldrich), Ho_2O_3 (99,9%, Aldrich) y Tb_2O_3 (99,9%, Aldrich). Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr 1 %, en un espectrofotómetro Bomem MB 102 FT-IR. El análisis elemental (C, H, N) fue realizado en un equipo Flash 2000. Los análisis térmicos fueron llevados a cabo en un equipo Shimadzu TGA-50 con una interfase TA 501, usando una celda de platino y atmósfera de nitrógeno. Las condiciones experimentales fueron: una rampa de temperatura de 0,5 $^{\circ}C$ min^{-1} y un flujo de nitrógeno de 50 mL min^{-1} . Los estudios de difracción de rayos x de polvo fueron realizados por el Dr. Ricardo Faccio, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República usando radiación Cu $K\alpha$, en un difractómetro de polvo Rigaku ULTIMA IV, operando en geometría BraggBrentano.

4.4.2. Síntesis de los complejos

- Síntesis de $[Ln_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$

Se hizo reaccionar 0,25 mmol de Ln_2O_3 (81,7 mg de La_2O_3 , 83,7 mg de Nd_2O_3 , 87,8 mg de Sm_2O_3 , 89,3 mg de Eu_2O_3 , 90,3 mg de Gd_2O_3 , 89,5 mg de Dy_2O_3 , 91,0 mg de Ho_2O_3 y 93,9 mg de Tm_2O_3) con 0,18 mL de $HClO_4$ concentrado (60 %) bajo calentamiento suave y siempre que fuese necesario se adicionaron algunas gotas de agua destilada. Luego, esta solución se agregó a aproximadamente 0,5 mmol de H_2midp (87,6 mg) disueltos previamente en 5 mL de agua destilada. En la solución resultante se ajustó el valor de pH (La: 4,4, Nd: 4,7, Sm: 4,0, Eu: 4,5, Gd: 4,0, Dy: 4,2, Ho: 4,0 y Tm: 4,4) con una solución acuosa de NaOH 1 mol L^{-1} . Luego, la suspensión resultante fue filtrada y se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de unas tres a cuatro semanas, se obtuvo un sólido (La: polvo blanco, Nd: cristales en forma de placas lilas, Sm: polvo amarillo pálido, Eu: polvo blanco, Gd: polvo blanco, Dy: polvo blanco, Ho: polvo rosado y Tm: polvo blanco) que fue filtrado, lavado con agua destilada y secado al aire. El rendimiento de la reacción basado en Ln fue de La: 35 %, Nd: 24 %, Sm: 42 %, Eu: 33 %, Gd: 33 %, Dy: 36 %, Ho: 30 % y Tm 42%.

Los complejos fueron obtenidos por medio de síntesis directa a partir del ácido N-metiliminodipropiónico y percloratos de lantánidos preparados in situ a partir de los óxidos de lantánidos y ácido perclórico concentrado. Inicialmente se realizaron las síntesis mezclando el H₂midp y el cloruro de lantánido a un valor de pH cercano a 4 sin adición de contraiones voluminosos, pero no se logró aislar productos sólidos cristalinos. Para favorecer la cristalización del complejo se utilizó como contraión el perclorato, el cual fue agregado como ácido perclórico al óxido del lantánido. Se utilizaron otros contraiones voluminosos (bromuro, nitrato y trifluorometansulfonato) pero con ninguno se logró aislar producto sólido.

Con el fin de intentar obtener complejos neutros sin el agregado de contraiones, se realizaron síntesis hidrotérmicas, a temperaturas de 120 °C, en las cuales se partió de H₂midp y los óxidos de lantánidos. Para estos sistemas no se obtuvieron resultados satisfactorios, ya que como producto se obtuvo siempre un sólido amorfo, el cual a partir de análisis elemental de átomos livianos se pudo constatar que podría ser ligando descompuesto debido a la alta temperatura y presión empleadas durante la reacción.

Para la síntesis con perclorato se probaron distintas relaciones molares Ln:H₂midp de 1:1 y 1:3, obteniéndose los mejores resultados para las relaciones 1:1. También se probaron distintos valores de pH en un rango de 3 a 5.

Para las síntesis directas a temperatura ambiente, los óxidos de lantánidos utilizados fueron los de Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho y Tm. Solamente para los complejos de Nd y Dy fue posible obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos x de monocristal. De todas maneras, el resto de los sólidos obtenidos fue lo suficientemente cristalino como para poder ser analizado por difracción de rayos x de polvo.

4.4.3. Obtención y refinamiento de datos cristalográficos

Los estudios de difracción de rayos x de monocristal fueron realizados el Prof. Javier González-Platas, Departamento de Física, Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de La Laguna, Tenerife, España.

Para la obtención de los datos de difracción de rayos x de monocristal se empleó un difractómetro Agilent Super NOVA, usando radiación Cu K α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Se utilizó el programa CrysAlisPro⁴⁶ para la recolección de datos y los programas SHELXT⁴⁷ y SHELXL2014⁴ para el refinado. La posición de los átomos de hidrógeno fue localizada y refinada empleando parámetros termales isotrópicos o localizándolos geoméricamente con C-H = 0,93 Å y Uiso (H) = 1,2 Ueq (C). Los aniones perclorato presentaron un ligero desorden térmico y los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua de hidratación no se pudieron localizar. Para el resto de los átomos se refinaron los parámetros de desplazamiento anisotrópicamente. El análisis de la geometría de las interacciones en la estructura fue realizado con los programas PLATON⁵³ y Olex2⁵. En la tabla 4.18 se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos de Nd y Dy.

	[Nd ₂ (Hmidp) ₃ (H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O	[Dy ₂ (Hmidp) ₃ (H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O
Fórmula experimental	C ₂₁ H ₄₈ Nd ₂ N ₃ O ₃₀ Cl ₃	C ₂₁ H ₄₈ Dy ₂ N ₃ O ₃₀ Cl ₃
Peso fórmula	1217,45	1253,97
Temperatura/K	150(2)	150(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> /Å	11,8045(4)	11,8534(5)
<i>b</i> /Å	12,6786(5)	12,9235(4)
<i>c</i> /Å	14,6212(4)	14,7980(6)
α /°	92,469(3)	93,109(3)
β /°	104,871(3)	104,001(4)
γ /°	96,178(3)	95,978(3)
Volumen/Å ³	2097,01(12)	2180,13(15)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{calc} /g cm ⁻³	1,976	1,845
μ /mm ⁻¹	21,523	20,538
F(000)	1224	1200
Radiación	MoK α (λ = 1,54184)	MoK α (λ = 1,54184)
Reflexiones (obtenidas/únicas/Rint)	14453/6873/0,0354	15471/8522/ 0,0539
Datos / restricciones / parámetros	6873/40/0,2036	8522/0/ 0,1494
R1 ^a /wR ² [F ² >2s(F ²)] ^b	0,1875/ 0,2036	0,0497/0,1424
Bondad de ajuste en F ²	1,048	1,061
Mayor ΔF max/min/e Å ⁻³	1,971/-1,606	2,963/-2,185
	$R_1 = \sum F_o - F_c / \sum F_c $	$wR_2 = \{ \sum [w(F_o^2 - F_c^2)]^2 / \sum [w(F_o^2)] \}^{1/2}$

Tabla 4.18. Datos cristalográficos y de refinamiento de las estructuras [Ln₂(Hmidp)₃(H₂O)₃](ClO₄)₃·3H₂O (Ln = Nd, Dy).

4.4.4 Resultados obtenidos

Los rendimientos obtenidos para las síntesis de los compuestos [Ln₂(Hmidp)₃(H₂O)₃](ClO₄)₃·3H₂O son aceptables, variando entre 25 y 45 %. En todos los casos, tanto los resultados de análisis elemental como los de TGA concuerdan con la fórmula [Ln₂(Hmidp)₃(H₂O)₃](ClO₄)₃·3H₂O. Esto es consistente con lo observado a partir de la difracción de rayos x de monocristal realizada a los compuestos de Nd y Dy, los cuales son isoestructurales y presentan la fórmula [Ln₂(Hmidp)₃(H₂O)₃](ClO₄)₃. Los compuestos de La, Sm, Eu, Gd, Ho y Tm también son isoestructurales, tanto entre ellos como respecto a las estructuras encontradas para Nd y Dy, al obtenerse patrones de difracción de polvo similares.

En la figura 4.46 se muestra el diagrama de distribución de especies para el sistema Smmidp, construido a partir de las constantes obtenidas en el estudio en solución (3.6. Resultados del sistema Ln-midp) y en las condiciones de síntesis, incluyendo en este caso los valores de log *K_{so} tomados de la bibliografía (tabla 3.3). Aquí se muestra el diagrama para el ion Sm(III), ya que los diagramas obtenidos para los otros iones lantánidos son muy similares a éste.

Si se observa el diagrama, es claro que la especie mayoritaria para un amplio rango de pH, es la especie catiónica [Sm₂(Hmidp)₃]³⁺, la cual fue detectada para todos los iones metálicos estudiados en solución. La estequiometría Ln:Hmidp 2:3 es la misma a la encontrada en la estructura sólida para todos los complejos. Es de esperar la obtención de este tipo de complejos en estado sólido, debido a la gran estabilidad de esta especie en solución acuosa, particularmente en el rango de pH empleado en la etapa de síntesis (entre 4 y 5). Al colocar un contraión adecuado para neutralizar su carga, pudo obtenerse el complejo de la misma estequiometría y con el mismo grado de protonación del ligando. A valores de pH superiores a 8 las especies mononucleares se hacen predominantes. Además, ya a valores algo mayores a

pH 6 se dan los procesos de formación y precipitación del hidróxido de lantánido. Estas razones también muestran la importancia de trabajar a pH ácido en la etapa de síntesis.

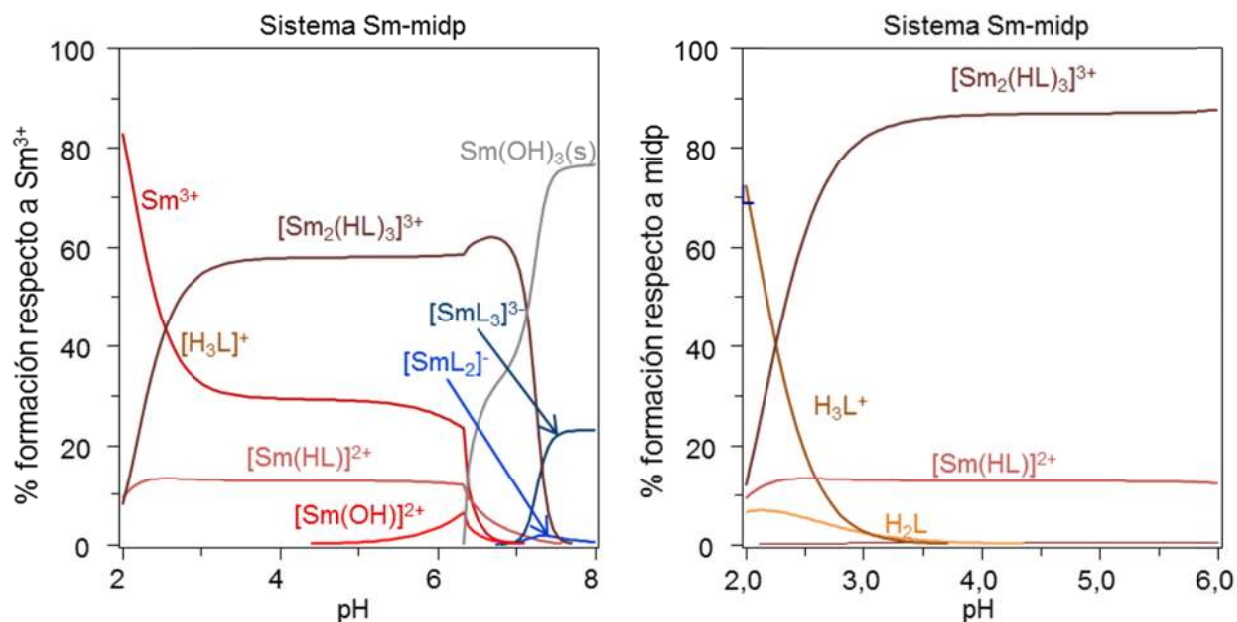


Figura 4.46. Diagrama de distribución de especies del sistema Smmidp a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Sm}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{L}] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$. L = midp.

- Espectro infrarrojo

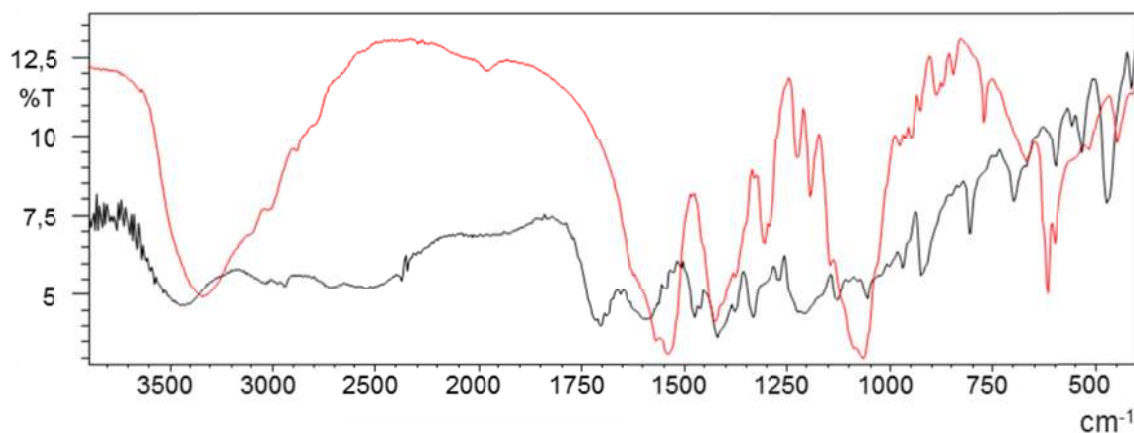


Figura 4.47. Espectro infrarrojo del H_2midp en negro y del complejo $[\text{Dy}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en rojo.

En la figura 4.47 se muestra el espectro infrarrojo del ligando en su forma ácida (H_2midp) y del complejo $[\text{Dy}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Es importante señalar que los espectros infrarrojos de todos los complejos son idénticos, por esta razón solo se analizará el del complejo con Dy. En la tabla 4.19 se muestran las principales bandas de los espectros, tanto del ligando en su forma ácida como del complejo.

Las frecuencias asignadas a los estiramientos asimétrico y simétrico del grupo carboxilato en el ligando aparecen a las frecuencias de $1594, 1564 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y $1433, 1400 \text{ cm}^{-1}$ para $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, de acuerdo a lo visto anteriormente. Una vez más, estas bandas son las más intensas

del espectro del complejo. Las bandas desdobladas son nuevamente indicativas de más de un modo de coordinación por parte del grupo carboxilato, lo cual está de acorde con los resultados obtenidos por difracción de rayos x de monocristal. La desaparición de la banda a 1705 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del C=O en el ligando en su forma ácida, sugiere la desprotonación total de los grupos carboxilato y la interacción de éstos con el ion metálico.¹⁻¹⁰

H ₂ midp	[Ln ₂ (Hmidp) ₃ (H ₂ O) ₃](ClO ₄) ₃ ·3H ₂ O	Asignación
3422m	3422s	v(O-H) v(N-H)
3022w	3111w	v(C-H)
2978w	2968w	
2940w	2880w	
2725w		
1705s		v(C=O)
	1594s	v _{as} (COO ⁻) + δ(N-H)
	1564vs	
1477m	1445s	δ(CH ₃) + δ(CCH)
1420s		(O-H) flexión carboxilato
	1433s	v _s (COO ⁻)
	1400s	
1335s	1327m	δ(CH ₂) + v(C-CO ₂)
1308w	1244w	δ(CH ₂)
1273w	1211m	
	1142s	v(ClO ₄) v _{as} (CNC)
	1109vs	
	1086vs	
1207m	993w	v(C ₃ N)
1130m	986w	
806m	941w	v(C-C)
907s		(O-H) flexión carboxilato
	783w	δ(COO ⁻)
	680w	ω(N-H)
702m	627s	ρ(CH ₂)
	561w	ρ _w (H ₂ O)

Tabla 4.19. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂mida y el complejo [Sm(Hmida)₂(H₂O)₂].ClO₄·H₂O·1/6NaClO₄, vs = intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

Al estar desdobladas las bandas, se calcula la máxima y mínima diferencia entre las frecuencias de las bandas de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo carboxilato. El valor de Δ_{máximo} es 194 cm^{-1} ($1594 - 1400\text{ cm}^{-1}$), mientras que el valor de Δ_{mínimo} es 119 cm^{-1} . Diferencias menores a 200 cm^{-1} , sugieren modos de coordinación del tipo puente y quelato, lo cual concuerda con lo obtenido a partir de los resultados de difracción de rayos x de monocristal.^{13,14}

El complejo presenta al ligando midp monoprotonado sobre el átomo de N, por esta razón a la banda de absorción en 3422 cm^{-1} se le asigna tanto el estiramiento N-H, como además el O-H perteneciente a las aguas de coordinación. Otras bandas que presentan contribución del grupo amino protonado son las que coinciden con el estiramiento v_{as}(COO⁻), a frecuencias de 1594 y 1564 cm^{-1} . Además, se observa una banda ancha a una frecuencia de 680 cm^{-1} , la cual puede asignarse a la torsión del enlace N-H. La presencia de esta banda en el espectro sugiere un ligando monoprotonado.¹¹⁻¹³

Otra banda característica en este complejo, al igual que para el complejo con el ligando mida, es la centrada en 1109 cm^{-1} , a la cual se le asigna la frecuencia de estiramiento v(ClO₄),

correspondiente al contraíón perclorato. La presencia de esta banda indica que este contraíón se encuentra formando parte del sólido obtenido.^{13,49-52}

- Análisis elemental

En la tabla 4.20 se muestran los resultados de porcentaje de elementos livianos y los ajustes calculados a partir de la fórmula $[Ln_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$.

	Experimental			Calculado			Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%N	%C	%H	
Ndmidp	3,3	20,1	4,2	3,3	19,8	4,3	$[Nd_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Smmidp	2,8	19,9	4,1	3,3	19,7	4,2	$[Sm_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Eumidp	2,8	20,0	4,2	3,3	19,6	4,2	$[Eu_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Gdmidp	2,9	19,7	4,0	3,2	19,4	4,2	$[Gd_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Dymidp	3,2	19,6	3,4	3,2	19,3	4,2	$[Dy_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Homidp	3,2	19,3	3,8	3,2	19,2	4,2	$[Ho_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$
Tmmidp	3,1	19,4	3,3	3,2	19,1	4,1	$[Tm_2(Hmidp)_3(H_2O)_3](ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$

Tabla 4.21. Análisis elemental para los sistemas Lnmidp.

Los resultados de análisis elemental se encuentran dentro de lo esperable. Las fórmulas son compatibles con lo que se presentará en los estudios de difracción de rayos x y en los análisis termogravimétricos.

- Análisis termogravimétrico

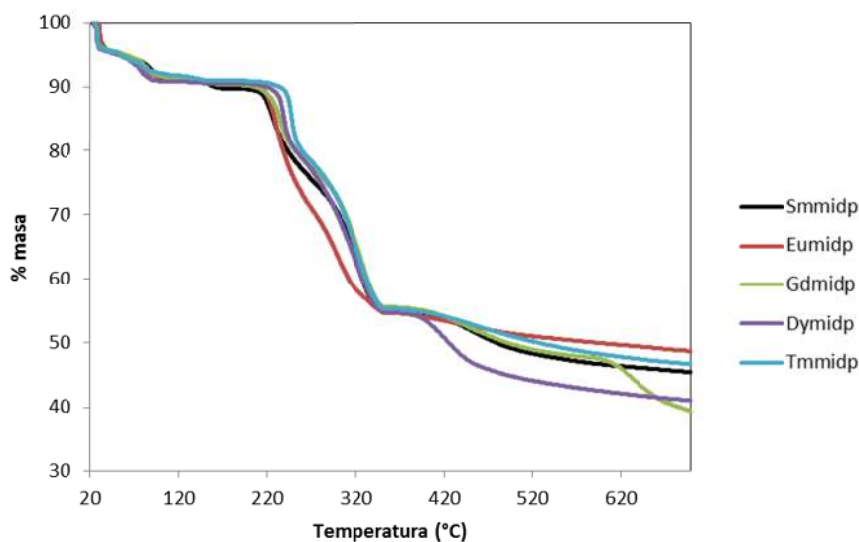


Figura 4.48. Curvas de pérdida de masa porcentual contra temperatura.

En la figura 4.48 se muestran las curvas de % de masa vs. temperatura, obtenidas a partir del análisis termogravimétrico. Por debajo de 200 °C se da una pérdida de masa de 8,86% (Smmidp), 8,63 % (Eumidp), 8,47 % (Gdmidp), 9,02 % (Dymidp) y 9,01 % (Tmmidp). Esta pérdida parece darse para todos los compuestos en dos pasos, uno de ca. 5 % y otro de ca. 4 %. El primer paso, podría asignarse a la pérdida de las moléculas de agua de cristalización, más débilmente enlazadas. El porcentaje de pérdida en estos casos coincide con la cantidad de

moléculas de agua de cristalización asignadas a partir del análisis elemental, que en todos los casos es igual a 6.

Para temperaturas mayores que 200 °C, se observa una pérdida de masa adicional de aproximadamente 35 %, coincidente con la pérdida de las aguas de coordinación y luego la descomposición del complejo.

- Difracción de rayos x de polvo

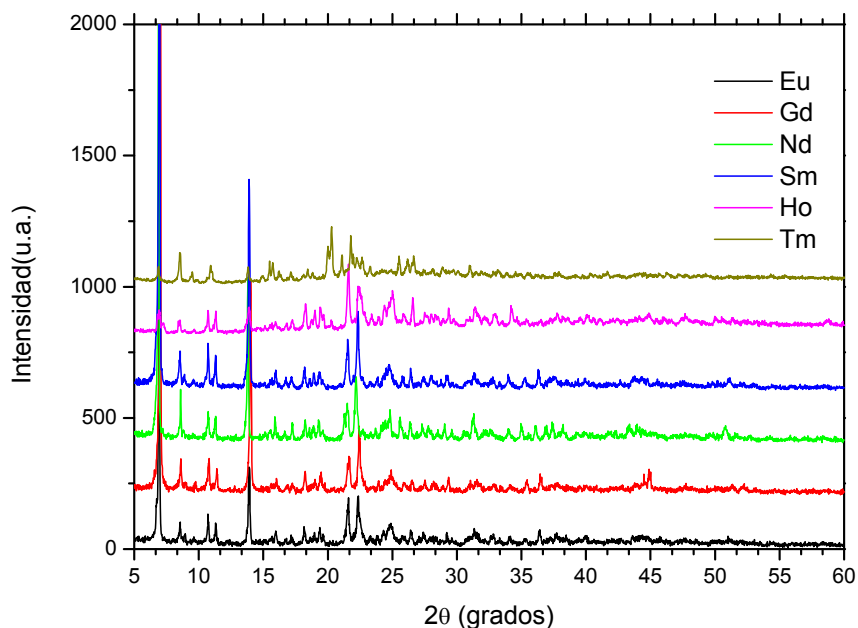


Figura 4.50. Difractogramas de polvo de los compuestos de Nd, Sm, Eu, Gd, Ho y Tm.

En la figura 4.49 se presentan los diagramas de difracción de polvo para los compuestos de Eu, Gd, Nd, Sm, Ho y Tm. Como se puede observar, son importantes las similitudes entre ellos. Es importante señalar que el difractograma para el compuesto de Tm, es el único que presenta un pico extra. Este pico en la región de $2\theta \cong 20,3^\circ$, puede atribuirse a una segunda fase cristalina presente en la muestra.

Con el fin de confirmar la estructura cristalina de estos compuestos, se comparó el patrón de difracción del compuesto con Nd con el patrón de difracción modelado a partir de los datos obtenidos para la difracción de rayos x de monocristal de este mismo compuesto. En la figura 4.51 se presenta dicha comparación, donde se puede observar la fuerte correspondencia de los picos experimentales y calculados. Esta es la confirmación de que todas las muestras pertenecen una fase mayoritaria con un sistema cristalino triclinico, bajo el grupo espacial *P-1*.

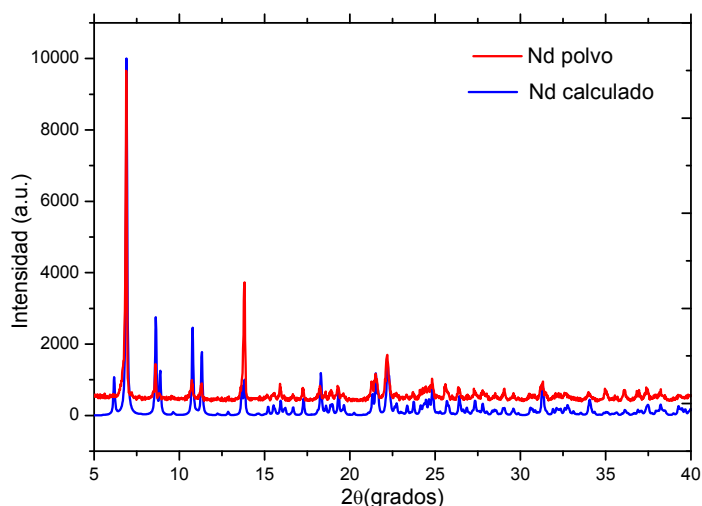


Figura 4.51. Diffractogramas del producto total obtenido para el complejo de Nd (rojo) y calculado a partir de datos de difracción de rayos x de monocristal (azul).

- Descripción de la estructura cristalina

Se describirá la estructura cristalina del compuesto $[\text{Nd}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que es isoestructural con los compuestos de midp de La, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho y con la fase mayoritaria del sólido obtenido para Tm. En la tabla 4.18 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino triclinico y un grupo espacial $P-1$.

En la figura 4.52 se puede observar el esquema de la unidad asimétrica, la cual está formada por dos centros metálicos cristalográficamente distintos (Nd1 y Nd2). Los mismos se conectan mediante tres ligandos cristalográficamente no equivalentes. Las posiciones de coordinación restantes están ocupadas por tres aguas de coordinación, dos unidas a Nd1 y una a Nd2.

El centro metálico Nd1 tiene un índice de coordinación nueve, con un poliedro de coordinación NdO_9 , formado solo por átomos de oxígeno. El poliedro puede describirse como una geometría del tipo antiprisma cuadrada monoapicada distorsionada. Como se observa en la figura 4.53a, los átomos de oxígeno O1, O2, O2W y O5 forman la cara cuadrada apicada; O3, O4, O9 y O1W forman la cara cuadrada no apicada y O2 ocupa el ápice, al ser la distancia de enlace más larga. De los nueve átomos de oxígeno que coordinan al Nd1, siete pertenecen a cinco ligandos distintos: el átomo de oxígeno O1 y uno de los O2 corresponden al mismo ligando midp1, O3 y O4 corresponden a otro ligando midp1 y un tercer ligando midp1 se une por medio de otro átomo de oxígeno O2. El átomo O8 pertenece a un ligando midp2 y O9 a uno midp3. Finalmente, O1W y O2W pertenecen a dos aguas de coordinación. De esta manera Nd1 está coordinado por tres ligandos midp1, un midp2, un midp3 y dos moléculas de agua (figura 4.54).

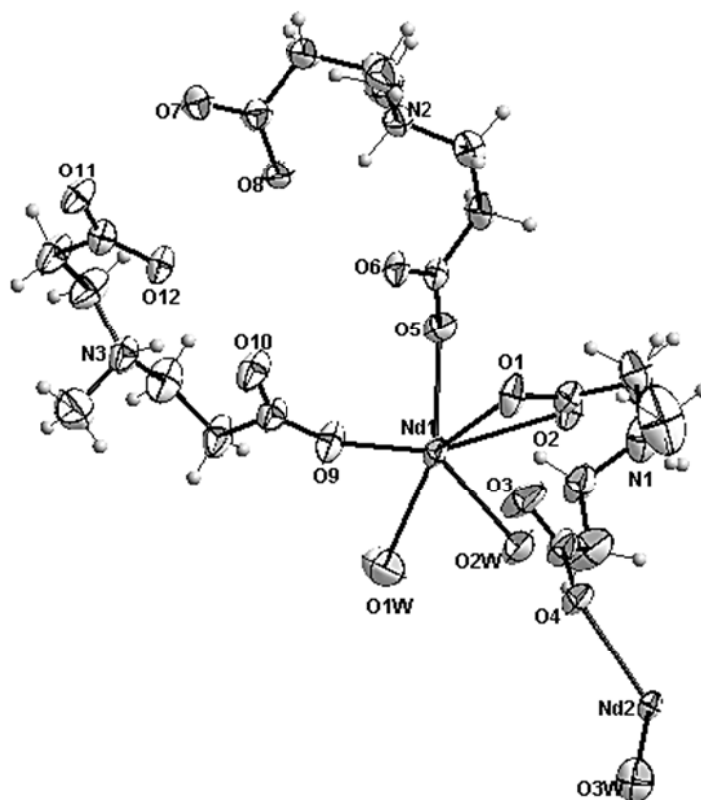


Figura 4.52. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Nd}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con el etiquetado de los átomos y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%, sin aguas de cristalización ni contraiones perclorato para clarificar la imagen.

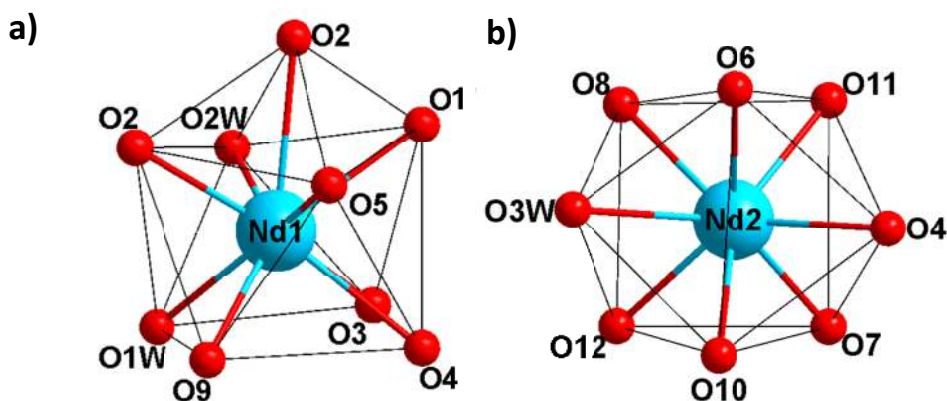


Figura 4.53. Primera esfera de coordinación para los dos iones Nd(III) y las etiquetas para cada átomo; a) Nd1, b) Nd2. Nd: celeste, O: rojo.

El centro metálico Nd2 presenta un índice de coordinación ocho, con un poliedro también conformado tan solo por átomos de oxígeno. La geometría del poliedro sería en este caso prisma trigonal biapicada distorsionada (figura 4.53b), con los átomos de oxígeno O3W y O4 en los ápices, al ser estas dos las distancias de enlace más largas. También este ion lantánido está coordinado por cinco ligandos distintos, a los cuales pertenecen siete de los ocho átomos de oxígeno que rodean a Nd2. Éstos son: O4 que pertenece a un ligando midp1, O6 y O8 que son parte de un ligando midp2, O7 que pertenece a otro ligando midp2, O10 y O12 que integran a un ligando midp3, y O11 que está incluido en un ligando midp3 distinto. La posición restante,

ocupada por O3W, corresponde a un agua de coordinación. Así, Nd2 está coordinado por un ligando midp1, dos ligandos midp2, dos ligandos midp3 y una molécula de agua (figura 4.54).

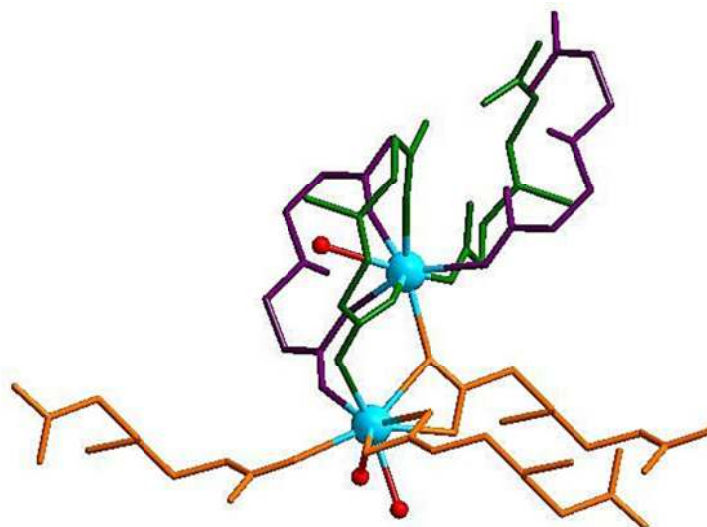


Figura 4.54. Modo de coordinación de los distintos ligandos a Nd1 (abajo) y Nd2 (arriba). Nd: celeste, midp1: naranja, midp2: verde, midp3: violeta, aguas de coordinación: rojo

En este caso los tres ligandos actúan como ligandos ditópicos, uniéndose por medio de sus dos grupos carboxilato extremos y manteniendo el N fuera de la coordinación al estar protonado en todos los ligandos. Los tres ligandos coordinan solamente a través de sus grupos carboxilato pero no de forma equivalente, adquiriendo una conformación muy similar los ligandos midp2 y midp3, pero muy distinta midp1. El ligando midp1 (figura 4.55a) coordina por medio de sus dos grupos carboxilato en modo puente quelato $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$. Uno de los grupos carboxilato se une mediante O1 y O2 al mismo Nd1, mientras que el oxígeno O2 además queda unido a otro Nd1 formando así un puente. De igual manera el otro grupo carboxilato coordina a un Nd1 por medio de los oxígenos O3 y O4 formando un quelato y también O4 coordina en este caso a un Nd2 para formar nuevamente un puente. El ligando midp2 (figura 4.55b) también coordina con sus dos grupos carboxilato, pero a través de dos puentes bidentados $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ (*syn-syn*). Con uno de sus carboxilatos coordina por medio de O5 a un Nd1, mientras que con el otro oxígeno O6 coordina a un Nd2. Con el otro carboxilato se une al mismo Nd2 que está coordinado por O6, en este caso con O8 y con el oxígeno restante coordina otro Nd2, formando así el puente. El ligando midp3 (figura 4.55c) se une de manera análoga al midp2, intercambiando a O5, O6, O7 y O8 por O9, O10, O11 y O12. Al observar la figura 4.55, es claro que el ligando midp1 conecta centros metálicos muy alejados entre sí; la distancia más corta entre metales unidos por los dos grupos carboxilato es de 9,23 Å y la más larga de 11,85 Å. En el caso de midp2 y midp3 la distancia entre los lantánidos unidos por los extremos del ligando es de 8,85 Å, aún menor que la distancia más corta entre iones Nd(III) conectados por los carboxilatos de midp3. Los ligandos midp2 y midp3 presentan una gran similitud con el modo de coordinación del ligando bzilda1 en la estructura $[\text{Ln}_2(\text{bzilda})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura 4.20), presentando el mismo tipo de puente carboxilato y una conformación similar. La diferencia radica principalmente en que el ligando bzilda1 coordina mediante el átomo de nitrógeno y los midp no, con una distancia Nd-N de 4,24 y 4,27 Å para los ligandos midp2 y midp3 respectivamente. La distancia entre los Ln de los extremos unidos por bzilda es de 6,40 Å. Seguramente, el largo de las cadenas

carbonadas y la imposibilidad de coordinar con el N simultáneamente provoquen que el ligando midp pueda coordinar metales más alejados, aun adquiriendo similar conformación que bzilda.

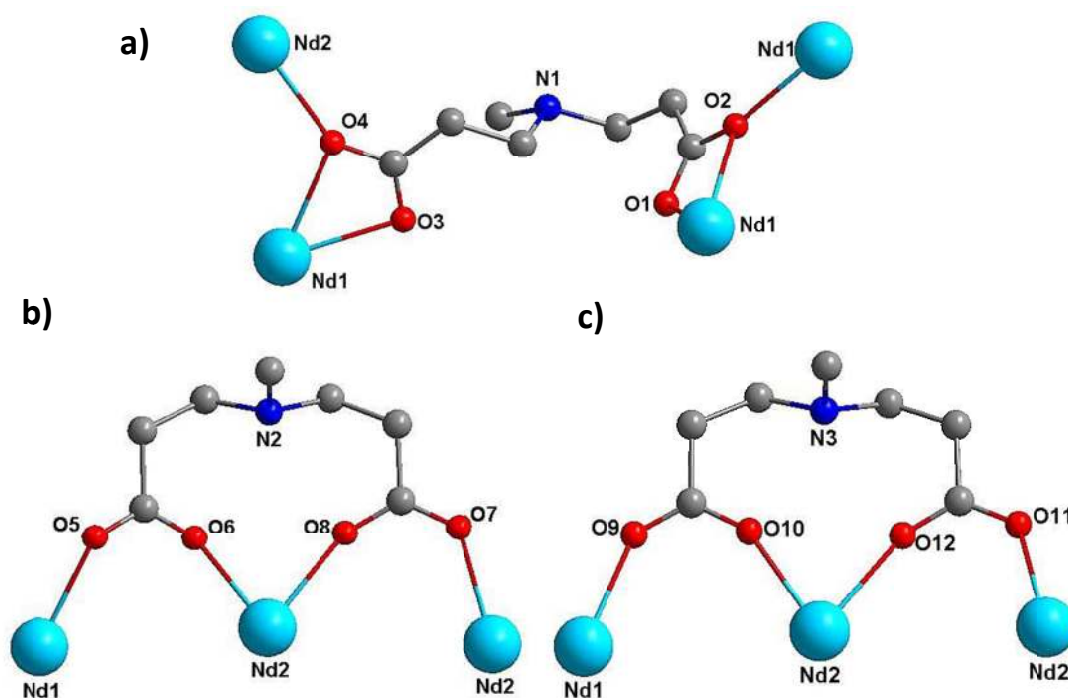


Figura 4.55. Modos de coordinación de los tres ligandos midp; a) midp1, b) midp2, c) midp3. Nd: celeste, O: rojo, N: azul, C: gris.

En la tabla 4.22 se pueden observar las distancias de enlace Nd-O. Las mismas varían entre 2,37 Å y 2,68 Å, para los enlaces Nd2-O10 y Nd1-O2 respectivamente. O2 coordina a dos Nd1 distintos con distintas distancias de enlace. Nd1 ubicado a 2,68 Å corresponde al enlace entre O2 con el Nd que está siendo coordinado como un quelato también por O1. Este enlace es el que determina la posición del ápice del antiprisma cuadrado monoapicado de Nd1 (figura 4.53a). A su vez, los enlaces de Nd2 más largos (O4 y O3W) son también los que se colocan en los ápices de la geometría observada para el poliedro NdO₈ (figura 4.53b).

De manera similar a lo observado para los complejos [Ln₂(bzilda)₃·3H₂O], la estructura se forma a partir de tetrámeros (figura 4.56), los cuales están constituidos por dos centros metálicos Nd2 en el centro del tetrámero unidos y dos neodimios Nd1 en los extremos, lo que conformaría un tetrámero lineal. Los Nd2 están unidos entre sí por medio de cuatro puentes carboxilato bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ pertenecientes a los cuatro ligandos. Dos de esos puentes los realiza midp2 por medio de O7 y O8, con un ángulo OCO de 124 °. Los otros dos puentes se realizan por medio de midp3 a través de O11 y O12, con un ángulo OCO de 125 °. De esta manera, la distancia entre los iones lantánido Nd2 es de 4,43 Å, siendo esta la distancia más corta entre centros metálicos. Por otra parte, los centros metálicos Nd1 y Nd2 están unidos entre sí por tres puentes carboxilato, dos del tipo bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZZ pertenecientes cada uno a un ligando midp2 y midp3 y un puente carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ el cual pertenece a midp1. El ligando midp2 los coordina por medio de O5 y O6, con un ángulo OCO de 124 ° y midp3 coordina con O9 y O10, con un ángulo OCO de 125 °. Por su parte midp3 se une con el mismo

átomo de oxígeno O4 a los dos centros metálicos, con un ángulo NdONd de 123 °. Como resultado, los iones lantánidos Nd1 y Nd2 se disponen a una distancia de 4,48 Å. Como se puede observar, la distancia entre los centros metálicos adyacentes es prácticamente la misma. Los ángulos de todos estos puentes carboxilato $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$, son también todos similares y algo mayores que los ángulos teóricos OCO de 120 °.

Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]	Átomo 1	Átomo 2	d 1,2 [Å]
Nd1	O9	2,40	Nd2	O10	2,37
	O2	2,42		O7	2,39
	O5	2,45		O6	2,41
	O2W	2,47		O8	2,42
	O1W	2,50		O11	2,42
	O3	2,51		O12	2,44
	O1	2,53		O4	2,50
	O4	2,60		O3W	2,59
	O2	2,68			

Tabla 4.22. Distancias de primeras esferas de coordinación.

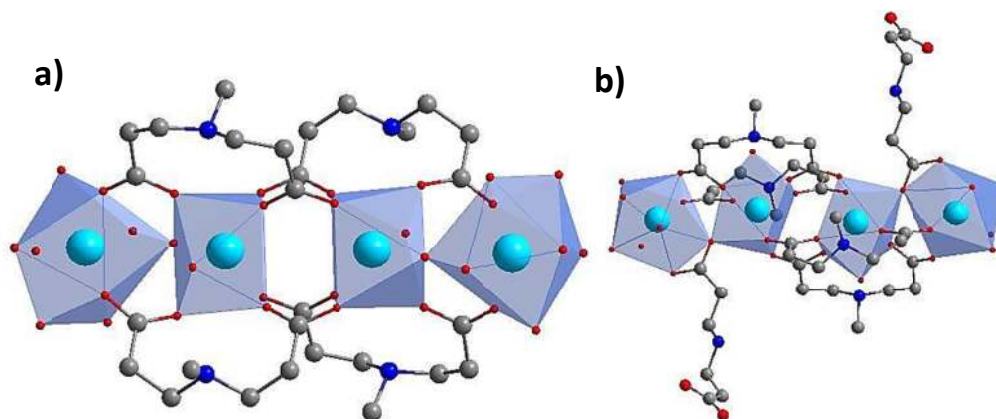


Figura 4.56. a) Modos de coordinación de midp2 y midp3 al tetrámero, b) bloque de construcción tetramérico incluyendo a los tres tipos de ligandos. Nd: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris.

Los tetrámeros se extienden a una estructura en dos dimensiones cargada positivamente a través de los ligandos midp1 que unen tres tetrámeros por medio de sus dos extremos. Como ya se mencionó, midp1 coordina por un extremo con O3 y O4 a Nd1 y Nd2. Con el grupo carboxilato restante coordina a dos Nd1 pertenecientes a dos tetrámeros distintos por medio del puente $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$, con el cual O2 coordina a los dos Nd1. La distancia entre los centros metálicos Nd1 es de 4,30 Å, que es un poco más pequeña que la distancia entre los otros centros metálicos en el tetrámero. De esta manera, Nd1 se une con el siguiente Nd1 a través de dos enlaces puente $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ pertenecientes a dos midp1 distintos, formando así una cadena de tetrámeros que se une con una cadena vecina por medio del otro extremo de midp1. La estructura se extiende en el plano cristalográfico *ac*, como se observa en la figura 4.57a. La distancia que hay entre las cadenas de poliedros unidas por midp3 es de 9,23 Å entre los centros metálicos más cercanos de dos cadenas distintas, que son dos iones Nd1.

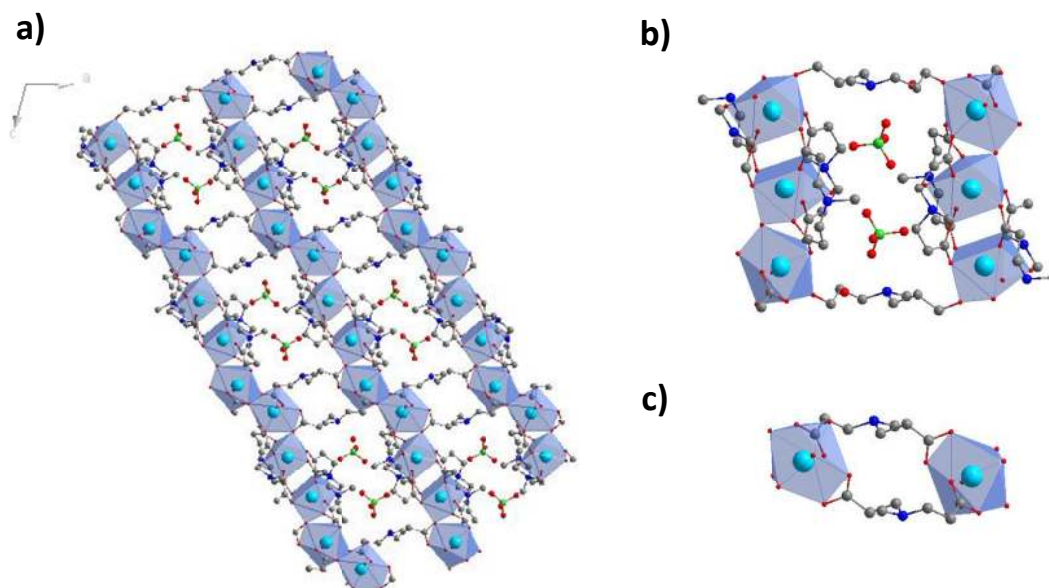


Figura 4.57. a) Estructura extendida en 2D en forma de plano, b) cavidad mayor formada en el plano del complejo, c) cavidad menor formada en el plano del complejo. Nd: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris, Cl: verde.

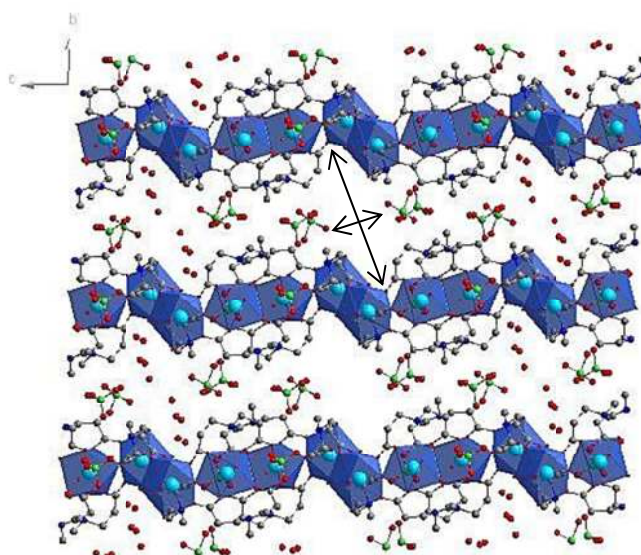


Figura 4.58. Empaquetamiento en 3D de los planos. Se observa en el medio de la figura las cavidades formadas al retirar las aguas de cristalización. Nd: celeste en representación con poliedro, O: rojo, N: azul, C: gris, Cl: verde

Como se puede observar en la figura 4.57, en el plano se forman dos cavidades. El hueco más grande (figura 4.57b) está delimitado por un lado con iones lantánidos unidos por midp2 y midp3 y el otro lado por el ligando midp1. El tamaño del rectángulo es de $13,46 \times 5,25 \text{ \AA}$, midiendo la distancia entre los centros de los átomos más cercanos entre las caras paralelas del rectángulo, siendo la cara más larga la distancia entre dos N1 de los dos midp1 paralelos y la cara más corta entre dos O3W que coordinan a dos Nd2 diferentes. En el interior de este hueco se alojan dos aniones perclorato. Por su parte, el hueco más pequeño (figura 4.57c), está delimitado por un lado por midp1 y por el otro por Nd1. El tamaño de esta cavidad es de $4,61 \times 7,07 \text{ \AA}$, midiendo la distancia entre los centros de los átomos más cercanos entre las

caras paralelas del rectángulo, siendo la cara más larga la distancia entre dos O1 que coordinan a cada centro metálico y la cara más corta entre dos carbonos pertenecientes a los ligandos midp1. Cuando este hueco se proyecta a lo largo del eje b , se forma un canal en el cual se alojan solamente aguas de cristalización (figura 4.58). También el hueco más grande forma de la misma manera un canal a lo largo de b , pero en este caso está ocupado por aniones perclorato que se presentan tanto dentro del hueco como entre los planos. En la figura 4.58 se retiraron las aguas de cristalización, pudiéndose ver que también a lo largo del eje a se forma un canal delimitado por dos planos del compuesto e iones perclorato. La cavidad presenta forma de rombo con dimensiones de 17,34 x 6,31 Å. En este caso las distancias se miden entre los vértices del rombo, siendo la más corta entre los oxígenos más cercanos de dos percloratos y la más larga entre los oxígenos O5 de dos planos paralelos que coordinan a Nd1.

4.5. Complejos heteronucleares

4.5.1. Materiales y métodos

Todos los productos químicos utilizados fueron obtenidos de fuentes comerciales: ácido N-benziliminodiacético (98%, Aldrich), Er_2O_3 (99,9% Aldrich) y $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99% Sigma-Aldrich). Los espectros infrarrojos fueron realizados en pastillas de KBr al 1%, en un espectrofotómetro Bomem MB 102 FT-IR. El análisis elemental (C, H, N) fue realizado en un equipo Flash 2000.

4.5.2. Síntesis de los complejos

- Síntesis de $[\text{Cu}(\text{bz}lida)_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bz}lida)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Cu}(\text{Hbz}lida)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Se disolvió $\text{H}_2\text{bz}lida$ (180,0 mg, 0,81 mmol) y $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80 mg, 0,44 mmol) en 15 mL de agua destilada y se ajustó el pH a 1,6, con una solución de NaOH 1 M. La solución obtenida fue trasvasada a un reactor de teflón donde luego se agregaron 0,13 mmol de Er_2O_3 (50,0 mg). El sistema de reacción fue calentado a 120 °C por 72 horas y luego enfriado 20 °C por día hasta alcanzar temperatura ambiente. El valor final de pH alcanzado fue de 3,7. La solución obtenida fue filtrada y el sólido descartado. Luego, la solución resultante se dejó evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de unas tres semanas, se obtuvo un sólido cristalino en forma de agujas de color azul correspondiente al complejo heteronuclear, el cual fue filtrado, lavado con agua destilada y secado al aire. El filtrado se continuó evaporando lentamente y luego de una semana se obtuvo una segunda cosecha de un sólido cristalino en forma de agujas de color azul correspondiente al complejo homonuclear de Cu. Este fue separado, lavado con agua destilada y secado al aire. El rendimiento de la reacción basado en Er y Cu fue entre 7 y 10 %.

Se ensayaron distintas síntesis para la obtención de complejos heteropolinucleares. El único sistema que dio un sólido perfectamente caracterizado es el aquí presentado. Se probaron óxidos de distintos lantánidos así como diferentes sales de partida, obteniéndose la especie mixta solo en el caso del óxido de Er y Cu. En los otros casos conteniendo cobre(II), siempre se obtuvo el complejo de Cu como único producto. También fueron ensayados otros metales de transición *3d*. Con Ni y distintos óxidos de lantánidos, en las mismas condiciones que en la síntesis descrita solo fue posible aislar el complejo $[\text{Ni}(\text{Hbz}lida)(\text{H}_2\text{O})_3]$, el cual ya es una estructura conocida reportada anteriormente.⁵⁴ Además de las síntesis mixtas con *bz*lida, se ensayaron también síntesis de sistemas mixtos con *hida*, no obteniéndose en ningún caso complejos heteronucleares, debido probablemente por la alta solubilidad de las especies en solución. Se probaron también en este caso distintas sales de lantánidos y de metales de transición *3d*, así como distintas condiciones de síntesis.

4.5.3. Obtención y refinamiento de datos cristalográficos

Los estudios de difracción de rayos x de monocristal y polvo fueron realizados por la Prof. Alessia Bacchi del Dipartimento di Chimica, de la Universidad de Parma, Italia.

Para la obtención de los datos de difracción de rayos x de monocristal se empleó un difractor SMART APEX2. Se utilizó radiación Mo K α ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), a una temperatura de 293 K. Las intensidades obtenidas fueron corregidas por Lorentz y factores de polarización, así como empíricamente por absorción por medio del programa SADABS.^{1,2} La estructura fue resuelta por métodos directos usando SIR2011³ y refinada por mínimos cuadrados en matriz completa, todo en F^2 usando SHELXL2014⁴ implementado en el paquete Olex2.⁵ La posición de los átomos de hidrógeno generalmente fue introducida en el cálculo. Para el resto de los átomos, se refinaron los parámetros de desplazamiento anisotrópicamente. Los enlaces de hidrógeno fueron analizados con PARST97⁶ y para el análisis del empaquetamiento cristalino se utilizó el *Cambridge Crystallographic Data Centre packages*.^{7,8} En la tabla 4.23 se muestran los datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos obtenidos.

	[Cu(HbzIida) ₂] \cdot 4H ₂ O	[Cu(bzIida) ₂ {Er(AcO)(H ₂ O) ₅] ₂][Cu(bzIida) ₂] \cdot 6H ₂ O
Fórmula experimental	C ₂₂ H ₃₂ CuN ₂ O ₁₂	C ₂₄ H ₄₁ CuErN ₂ O ₁₈
Peso fórmula	580,03	876,39
Temperatura/K	293	293
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	<i>Pnca</i>	<i>P2₁/c</i>
<i>a</i> /Å	6,699(4)	21,43(1)
<i>b</i> /Å	19,681(12)	6,733(4)
<i>c</i> /Å	22,622(14)	25,26(1)
α /°	90	90
β /°	90	104,56(1)
γ /°	90	90
Volumen/Å ³	2983(3)	3528(3)
Z	4	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	1,292	1,650
μ/mm^{-1}	0,789	3,039
F(000)	1212,0	1760,0
Radiación	MoK α ($\lambda = 0,71073$)	MoK α ($\lambda = 0,71073$)
2 θ rango para la obtención de datos/°	2,742 a 37,58	1,964 a 58,158
Reflexiones obtenidas	16624	48847
Reflexiones independientes	1151 [$R_{\text{int}} = 0,1970$, $R_{\text{sigma}} = 0,0759$]	9255 [$R_{\text{int}} = 0,1640$, $R_{\text{sigma}} = 0,1474$]
Datos / restricciones / parámetros	1151/0/170	9255/6/396
Bondad de ajuste en F^2	1,044*	1,024*
Índice R final [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1^* = 0,0717$, $wR_2^* = 0,1953$	$R_1^* = 0,1046$, $wR_2^* = 0,2335$
Índice R final [todos los datos]	$R_1^* = 0,1018$, $wR_2^* = 0,2185$	$R_1^* = 0,1560$, $wR_2^* = 0,2609$
Mayor ΔF máx/min/e Å ⁻³	0,80/-0,43	4,95/-1,27

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|}, wR_2 = \left\{ \frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right\}^{1/2}$$

Tabla 4.23. Datos cristalográficos y de refinamiento de la estructura de los compuestos [Cu(HbzIida)₂] \cdot 4H₂O y [Cu(bzIida)₂{Er(AcO)(H₂O)₅]₂][Cu(bzIida)₂] \cdot 6H₂O. * Usando el procedimiento de máscara.

4.5.4. Resultados obtenidos

El compuesto homonuclear de Cu que se obtuvo, [Cu(HbzIida)₂] \cdot 4H₂O, tiene una relación molar Cu: bzIida 1:2 y presenta al ligando monoprotonado en uno de los grupos carboxilato. Por otro lado, el complejo heteronuclear Er-Cu-bzIida, es un compuesto iónico que incluye un catión [Cu(bzIida)₂{Er(AcO)(H₂O)₅]₂²⁺ y un anión [Cu(bzIida)₂]²⁻.

En la figura 4.59 se puede ver el diagrama de distribución de especies calculado a partir de las constantes obtenidas para el sistema Yb-Cu-bzIida a 25,0 °C y fuerza iónica 0,5 M de NMe₄Cl,

en las concentraciones de síntesis, incluyendo en este caso el valor de $\log *K_{s0}$ tomados de la bibliografía (tabla 3.3). Se utiliza el Yb ya que es el lantánido más cercano en la serie al Er. En estas condiciones aparece hidróxido precipitado a valores de pH por arriba de 8,5, por lo cual el diagrama se realiza solamente en la zona ácida. Como en casos anteriores, los diagramas son una aproximación, ya que la obtención del complejo al estado sólido se logró luego de una etapa de evaporación lenta del disolvente, o sea, a concentración variable. Además, en las medidas potenciométricas no se empleó acetato, por lo cual la especie mixta que se aísla no puede ser visualizada.

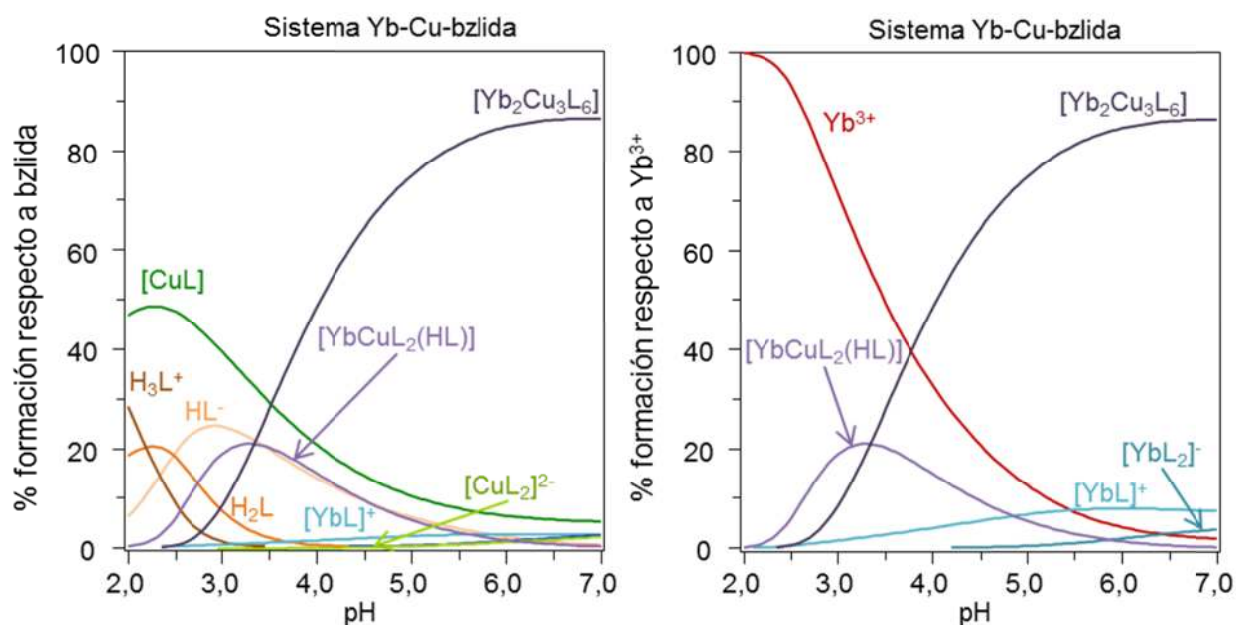


Figura 4.59. Diagrama de distribución de especies del sistema Yb-Cu-bzlida a $25,0 \pm 0,1$ °C en Me_4NCl $0,50$ mol L^{-1} , $[Ln] = 0,02$ mol L^{-1} , $[Cu] = 0,03$ mol L^{-1} , $[L] = 0,06$ mol L^{-1} . L = bzlida.

En el diagrama de la figura 4.59 se puede ver que para valores de pH menores a 3,7 (los sólidos se obtienen a un valor de pH menor a este debido a la etapa de evaporación), hay varias especies en solución. Es importante resaltar que las especies que se encuentran en una mayor concentración son la homonuclear $[Cu(bzlida)]$ y las mixtas $[YbCu(bzlida)_2(Hbzlida)]$ y $[Yb_2Cu_3(bzlida)_6]$, observándose presencia de especies mixtas hasta valores de pH cercanos a 2, por lo cual es posible esperar la formación de especies heteronucleares. No se detectó en las condiciones de determinación de las constantes la especie $[Cu(Hbzlida)_2]$, aunque sí se encuentra presente en una menor concentración la $[Cu(bzlida)_2]^{2-}$. De todas maneras, estas especies podrían verse favorecidas a concentraciones más cercanas a las de obtención del complejo, concentraciones más altas y valores de pH más bajos que favorecen la presencia de especies protonadas.

- Espectro infrarrojo

En la figura 4.60 se muestra el espectro infrarrojo del ligando y de los complejos $[Cu(Hbzlida)_2] \cdot 4H_2O$ y $[Cu(bzlida)_2\{Er(AcO)(H_2O)_5\}_2][Cu(bzlida)_2] \cdot 6H_2O$.

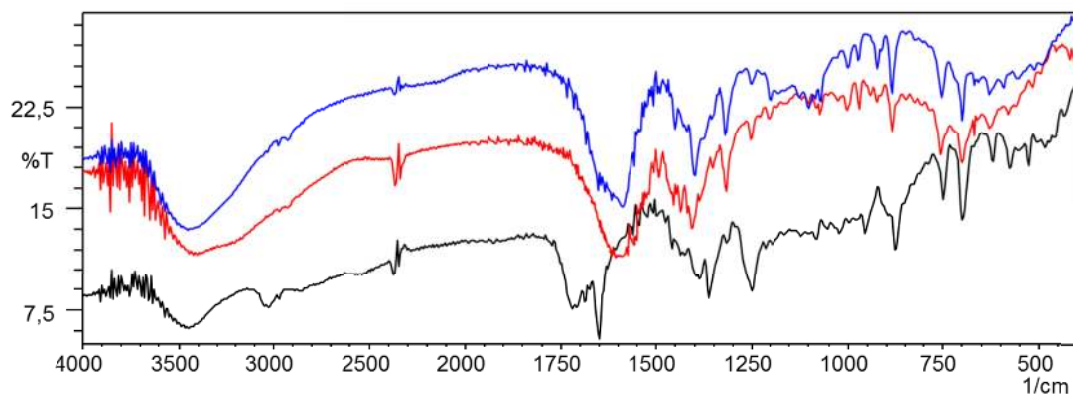


Figura 4.60. Espectro infrarrojo del H₂bzlida en negro, del complejo [Cu(Hbzlida)₂] \cdot 4H₂O en azul y [Cu(bzlida)₂{Er(AcO)(H₂O)₅}₂][Cu(bzlida)₂] \cdot 6H₂O en rojo.

H ₂ bzlida	[Cu(Hbzlida) ₂] \cdot 4H ₂ O	[Cu(bzlida) ₂ {Er(AcO)(H ₂ O) ₅ } ₂] [Cu(bzlida) ₂] \cdot 6H ₂ O	Asignación
3410s	3433m	3422m	$\nu(\text{O-H})$
3032m	3066w	2974w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
2974w	3037w	2933w	$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
	2976w		$\nu(\text{C-H})_{\text{ar}}$
1721s			$\nu(\text{C=O})$
	1591vs	1591vs	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1439w	1452m	1452s	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCH})$
		1439s	$\delta(\text{CH}_3) + \delta(\text{CCH})$
1427w			(O-H) flexión carboxilato
1396m			(O-H) flexión carboxilato
	1402vs	1402vs	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
	1321m	1321m	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
1362s	1375m	1389s	$\delta(\text{CH}_2)$
1250s	1356m	1355m	$\delta(\text{CH}_2)$
	1254w	1256m	$\delta(\text{CH}_2)$
	1204w	1207m	$\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$
	1166w	1166m	$\nu_{\text{as}}(\text{CNC})$
	1105m	1105w	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión en el plano
1084w	1072w	1072m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
1022w	1002w	1005m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_3\text{N})$
957m			(O-H) flexión carboxilato
752m	756m	758m	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión fuera del plano
	704m	704m	$\delta(\text{COO}^-)$
702s		690m	$\gamma(\text{CCH})_{\text{ar}}$ flexión fuera del plano
	596m	582m	$\rho_{\text{w}}(\text{H}_2\text{O})$
		518m	$\nu(\text{Ln-N})$

Tabla 4.24. Asignación de las bandas principales del IR para el ligando H₂bzlida y los complejos [Cu(Hbzlida)₂] \cdot 4H₂O y [Cu(bzlida)₂{Er(AcO)(H₂O)₅}₂][Cu(bzlida)₂] \cdot 6H₂O; vs = intensidad muy alta, s = intensidad alta, m = intensidad media, w = intensidad baja.

Al observar la figura 4.60, se puede ver que los espectros de ambos complejos son similares. Lo primero que se desprende es que nuevamente en los complejos las bandas más intensas son las correspondientes a las frecuencias de estiramiento asimétrico y simétrico del grupo carboxilato. Las mismas se encuentran a frecuencias de 1591 (ν_{as}) y 1402 y 1321 (ν_{s}) cm^{-1} . En

estos complejos no se observa un desdoblamiento de las bandas tan notorio como en los casos anteriores, debido a que no hay tantos modos distintos de coordinación de los grupos carboxilatos.

Los valores de Δ calculados para los complejos son de 270 y 189 cm^{-1} . El Δ iónico del ligando es 264 cm^{-1} , por lo cual tenemos valores mayores y menores a éste. Esto es indicio de la presencia de modos de coordinación monodentado y puentes o quelatos, en coincidencia con los modos de coordinación que resultan de la caracterización estructural mediante difracción de rayos x.^{14,15}

En 3433 y 3422 cm^{-1} hay una banda ancha asignada al estiramiento del enlace O-H del agua de coordinación. Para el espectro del ligando la banda ancha a 3410 cm^{-1} también se asigna al estiramiento del O-H, pero en este caso del grupo carboxílico protonado.^{12,31,32}

Al observar el estiramiento asimétrico de la amina terciaria, el cual se asigna para los complejos a las frecuencias de 1072 y 1002 cm^{-1} para el Cubzlida y 1072 y 1005 cm^{-1} para el ErCubzlida, se puede observar un corrimiento respecto al ligando libre a menores frecuencias, lo cual es indicio de que en ambos complejos el N coordina al centro metálico.

- Análisis elemental

En la tabla 4.25 se pueden ver los resultados de análisis elemental obtenido para los complejos en conjunto con los correspondientes valores calculados.

	Experimental			Calculado			Fórmula propuesta
	%N	%C	%H	%N	%C	%H	
Cubzlida	3,2	32,9	4,7	2,9	32,2	5,0	[Cu(Hbzlida) ₂] \cdot 4H ₂ O
ErCubzlida	3,4	36,2	4,9	3,9	36,5	4,7	[Cu(bzlida) ₂ {Er(AcO)(H ₂ O) ₅ }] ₂ [Cu(bzlida) ₂] \cdot 6H ₂ O

Tabla 4.25. Análisis elemental para los compuestos Cubzlida y ErCubzlida.

Se pueden observar buenos ajustes respecto a las fórmulas obtenidas por difracción de rayos x.

- Descripción de la estructura cristalina de [Cu(Hbzlida)₂] \cdot 4H₂O

En la tabla 4.23 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino ortorrómbico y un grupo espacial *Pnaa*.

En la figura 4.61 se muestra la distribución de los átomos en la unidad asimétrica, así como el compuesto monomérico en su totalidad. La misma consiste en un ion Cu(II) coordinado por un ligando Hbzlida. Cada Cu presenta un índice de coordinación de 6 (figura 4.62), formando un poliedro CuN₂O₄, con la típica geometría octaédrica elongada que adopta este metal de transición 3d.

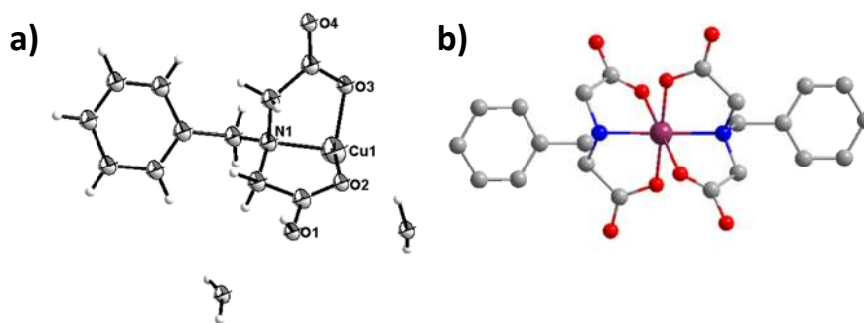


Figura 4.61. a) unidad asimétrica del complejo $[\text{Cu}(\text{Hbzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con etiquetado de los átomos y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%; b) estructura molecular de $[\text{Cu}(\text{Hbzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; Cu: púrpura, O: rojo, N: azul, C: gris.

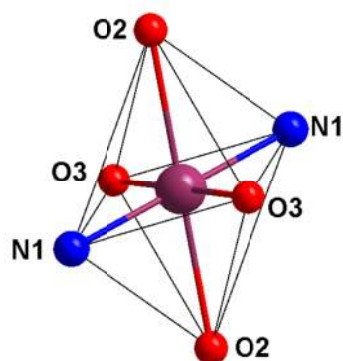


Figura 4.62. Primera esfera de coordinación para el ion $\text{Cu}(\text{II})$ y las etiquetas para cada átomo; Cu: púrpura, O: rojo, N: azul.

Una característica particular de este compuesto es que el ligando está monoprotonado en uno de los grupos carboxilato, (figura 4.61), a diferencia de las estructuras anteriores descritas, donde la protonación se da sobre la amina. Cada ligando coordina en modo ONO, como sucede en las estructuras anteriores donde participa el N en la interacción. Cada grupo carboxilato del ligando se une al ion $\text{Cu}(\text{II})$ a través de uno de sus átomos de oxígeno (O2 y O3), adoptando cada uno un modo de coordinación monodentado. Uno de los grupos carboxilato se mantiene unido a un protón por medio de su átomo de oxígeno no enlazante (O1). Este grupo OH forma enlaces de hidrógeno con una de las aguas de cristalización del complejo. Existen otros enlaces de este tipo con los oxígenos de los carboxilatos enlazantes O2 y O3 y la otra agua de cristalización. El complejo es esencialmente mononuclear, no detectándose arreglos polinucleares, pero las interacciones a través de los enlaces de hidrógeno forman una disposición con canales a lo largo del eje cristalográfico a . Dichos canales corresponden aproximadamente al 10 % del volumen de la celda (figura 4.63).

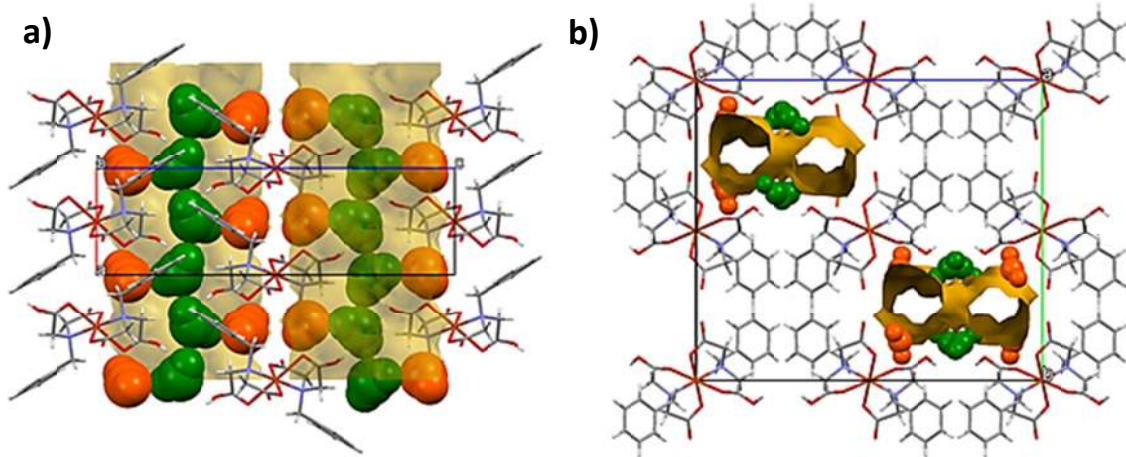


Figura 4.63. Disposición estructural de las dos moléculas de agua de cristalización en $[\text{Cu}(\text{Hbzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. a) agua unida a O2 y O3 (en naranja); agua unida a O1-H (en verde). Ambas definen un canal, representado en amarillo. b) sección transversal de los canales vistos desde eje cristalográfico a .

- Descripción de la estructura cristalina de $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzilda})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

En la tabla 4.23 se muestran los parámetros cristalográficos obtenidos en la determinación. La celda unidad presenta un sistema cristalino monoclinico y un grupo espacial $P2_1/c$.

La estructura es iónica, formada por un catión heteropolinuclear $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2]^{2+}$ y un anión $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2]^{2-}$. Ambos componentes son estructuras centrosimétricas de Cu, donde se forma la misma unidad $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2]$, idéntica entre ellas y también idéntica a la ya descrita del compuesto $[\text{Cu}(\text{Hbzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con la salvedad de que en este caso el ligando se mantiene totalmente desprotonado. En la figura 4.64 se muestra el esquema de distribución de los átomos en la unidad asimétrica. Dicha unidad consiste en un ion Cu(II) coordinado por un ligando bzilda formando el anión $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2]^{2-}$. Por otra parte, el catión consiste en un ion Cu(II), un ion Er(III), un ligando bzilda que coordina a ambos centros metálicos, un acetato y cinco moléculas de agua que completan la esfera de coordinación del lantánido.

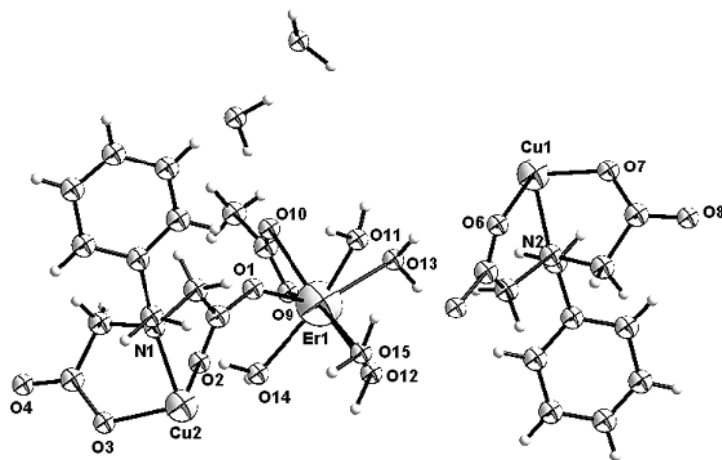


Figura 4.64. Unidad asimétrica del complejo $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzilda})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con etiquetado de los átomos y elipsoides térmicos a un nivel de probabilidad del 50%.

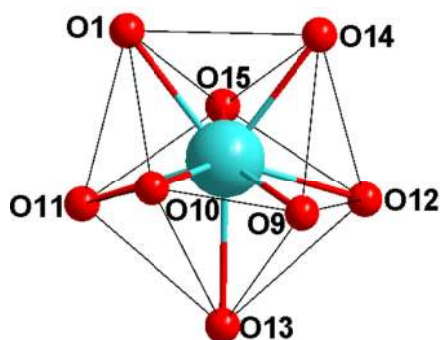


Figura 4.65. Primera esfera de coordinación para el ion Er(III) y las etiquetas para cada átomo; Er: celeste, O: rojo.

En el catión, cada ion Er(III) presenta un índice de coordinación de ocho, rodeado exclusivamente por átomos de oxígeno, formando así un poliedro ErO_8 (figura 4.65). Estos átomos pertenecen a cinco moléculas de agua, dos del acetato y uno de uno de los grupos carboxilato del bloque $[\text{Cu}(\text{bzilda})_2]$. Si se considera al acetato como una sola posición de coordinación, la geometría se ajusta a un pentágono apenas distorsionado (oxígenos O1, O11, O12, O13 y O14), con dos ápices ocupados por un agua (O15) y el acetato (O9 y O10).

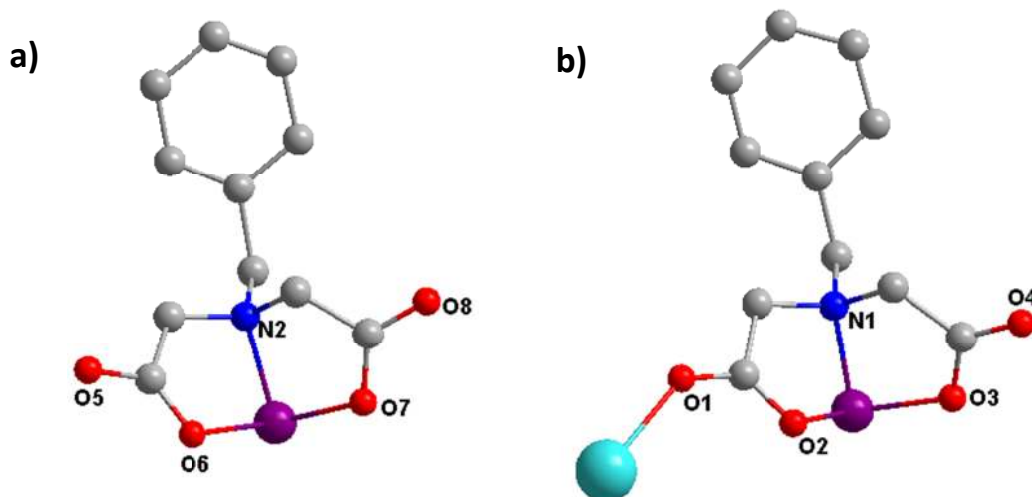


Figura 4.66. Modos de coordinación de los ligandos; Er: celeste, Cu: púrpura, O: rojo, N: azul, C: gris.

En la estructura el ligando adopta dos conformaciones (figura 4.66), que son prácticamente idénticas, con la diferencia del modo de coordinación de uno de sus grupos carboxilato. El ligando que forma el anión es idéntico al descrito en la estructura de Cu, y exhibe un patrón de unión ONO, coordinando con cada uno de sus grupos carboxilato en modo monodentado. A su vez, el ligando que conforma el catión, sigue el patrón ONO coordinando al Cu, pero uno de los grupos carboxilato además de coordinar al Cu por medio de O2, coordina al Er a través de O1, formando un puente heteronuclear $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (*syn-anti*). Este puente es el responsable de la formación de la estructura heteronuclear en el catión, la cual aparece en la figura 4.67.

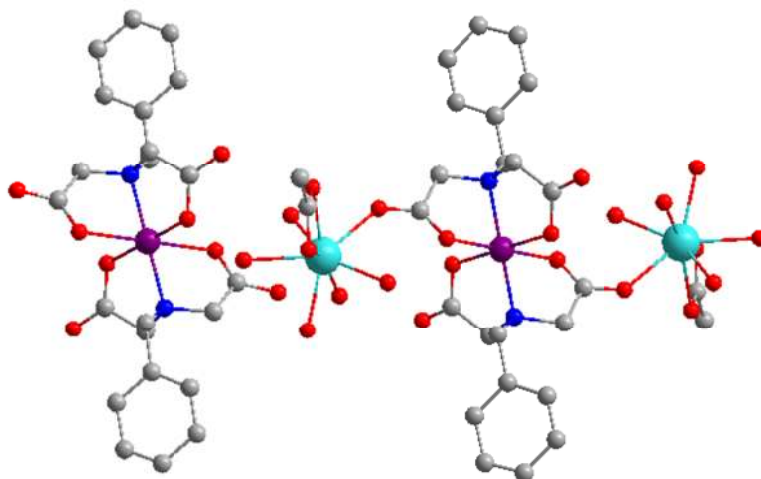


Figura 4.67. Estructura molecular del complejo $[\text{Cu}(\text{bzlida})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzlida})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Er: celeste, Cu: púrpura, O: rojo, N: azul, C: gris.

La característica más llamativa de este compuesto es la red de enlaces de hidrógeno extendida generados por la gran cantidad de moléculas de agua presentes en el empaquetamiento, es decir, 16 por unidad compleja, 6 de las cuales no están coordinadas. El papel de éstas es de gran relevancia en la estructura formada al estado sólido. Las aguas de coordinación interaccionan con los átomos de oxígeno de los grupos carboxilato formando un plano, en el cual los cationes y aniones se alternan, con pequeñas distancias intermetálicas entre el Cu y el Er (figura 4.68). La distancia intracatión, que se da a través del puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ZE}$ es de 5,78 Å, mientras que la separación más corta que se produce entre Cu y Er que pertenecen a diferentes iones es 6,20 Å. Las moléculas de agua de cristalización restantes unen las capas mediante enlaces de hidrógeno y están dispuestas en cadenas dentro de canales que se extienden entre las capas. Esto se puede observar en la figura 4.69, donde desde el eje cristalográfico *b* se pueden apreciar los canales ocupados por las moléculas de agua de cristalización entre los cationes y aniones, mientras que al observar desde el eje cristalográfico *a* se ven los canales paralelos a las capas.

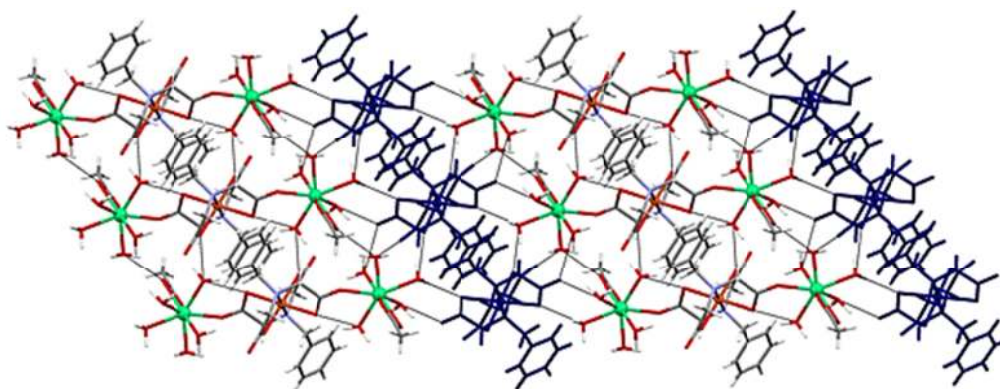


Figura 4.68. Enlaces de hidrógeno en el plano cristalográfico *ab* del complejo $[\text{Cu}(\text{bzlida})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzlida})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cationes: coloreados, aniones: azules.

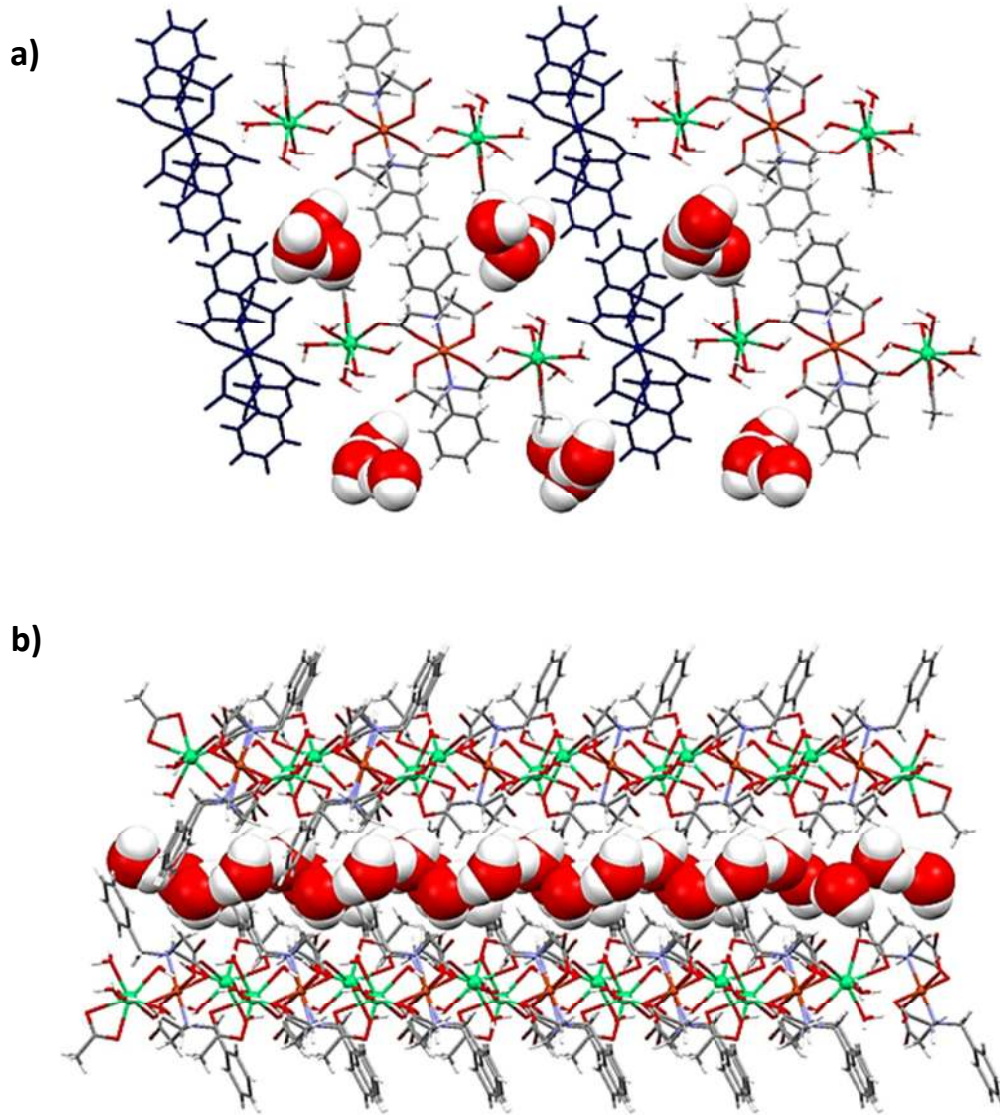
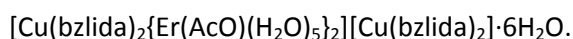
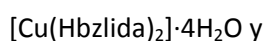
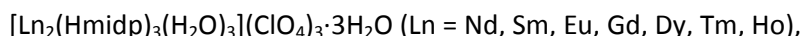
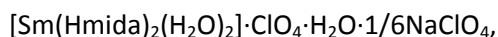
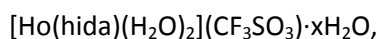
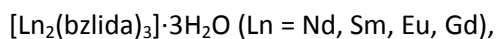
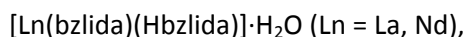


Figura 4.69. Estructura iónica en capas unidas por las moléculas de agua de cristalización. a) vista desde el eje cristalográfico *b*. b) vista desde el eje cristalográfico *a*. Er: verde, Cu: naranja, O: rojo, N: azul, C: gris, H: blanco.

4.6. Consideraciones finales sobre la síntesis y caracterización de complejos

Fue posible obtener y caracterizar nuevos compuestos polinucleares para todos los ligandos en estudio, con rendimientos satisfactorios. Algunos de ellos pudieron ser totalmente caracterizados estructuralmente:



En la tabla 4.23 se muestra un resumen comparativo de las estructuras homonucleares obtenidas y caracterizadas, mientras que en la tabla 4.24 se muestran las estructuras de Cu homonuclear y mixta con bz lida. Tanto los compuestos con el ligando bz lida como con el hida cristalizan en un sistema cristalino monoclinico, mientras que el compuesto de mida lo hace en un sistema trigonal y los de midp en uno triclinico. Esto indica, del punto de vista cristalografico, una mayor simetría para el compuesto de mida y la menor para la serie de compuestos del midp.

También se obtuvieron otros compuestos que fueron caracterizados parcialmente, pudiéndose establecer una composición definida, como en el caso de los sólidos de Ln hida (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Yb). En este caso, a partir de IR, AE, TGA y PDRX, se pudieron proponer las fórmulas que mejor ajustaran a los resultados arrojados a estos análisis. Estas fórmulas son: $[\text{Ln}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ln = La, Nd y Sm), $[\text{Eu}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Gd}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln = Ho e Yb).

En el caso de los compuestos de midp, se logró caracterizar totalmente los compuestos isoestructurales de Nd y Dy. Por otra parte, los compuestos de los lantánidos Sm, Eu, Gd, Tm y Ho fueron caracterizados por IR, AE, TGA y PDRX y se pudo concluir que son isoestructurales con los complejos de Nd y Dy.

Todos estos complejos fueron aislados a valores de pH ácido menores a 4,8, consistente con los resultados obtenidos en los estudios potenciométricos. Algunas de las especies aisladas presentan relaciones estequiométricas al estado sólido similares a las detectadas en solución. Para el compuesto de hida, el sólido sintetizado tiene una estequiometría Ln:L 1:1, siendo ésta la especie en solución acuosa mayoritaria en el pH de trabajo (figura 4.21). Lo mismo sucede para la serie de compuestos conteniendo el ligando midp, teniendo al estado sólido una estequiometría Ln:L 2:3, con el midp monoprotonado, mientras que la misma estequiometría con el ligando monoprotonado es la mayoritaria en el rango de pH de trabajo. La situación es diferente para los complejos de Labz lida, Ndbz lida, Cubz lida y ErCubz lida, así como Smmida. En

ellos, las estequiometrías al estado sólido no coinciden con las especies detectadas en el estudio en solución. En estos casos, para los compuestos de bzilda y mida con estequiometrías Ln:L 1:2, sí fue posible detectar y además predecir la predominancia en el sistema de una especie similar con esa misma estequiometría Ln:L, pero con el ligando totalmente desprotonado, detectándose también en solución el ligando monoprotonado que aparece en estas estructuras. En el caso del compuesto Cubzilda de estequiometría 1:2 con los ligandos monoprotonados, es posible predecir también una especie similar con el ligando desprotonado, con la salvedad de que esta no es la mayoritaria. Por otro lado, para los compuestos $[\text{Ln}_2(\text{bzilda})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la relación 2:3 no se encontró en el estudio en solución, así como tampoco fue detectada la especie catiónica mixta del compuesto ErCubzilda , aunque sí fue posible la determinación de otras especies heteronucleares en solución.

	Lantánidos	IC	Ligando	Tipo de ligando	Modos coordinación carboxilatos	Estructura extendida
$[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	La, Nd	9	Hbzilda	monoprotonado	η^1 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$	cadena
			bzilda	desprotonado	η^1 $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$	
$[\text{Ln}_2(\text{bzilda})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nd, Sm, Eu, Gd	9	bzilda1	desprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ (O,O)}$ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ (O,O)}$	plano
			bzilda2	desprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ (O,O)}$ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZE (syn-anti)}$	
			bzilda3	desprotonado	η^1 $\mu_3\text{-}\eta^2\eta^1$	
$[\text{Ln}(\text{hida})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Ho	8	hida	desprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ EE (anti-anti)}$ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZE (syn-anti)}$	plano
$[\text{Ln}(\text{Hmida})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 1/6\text{NaClO}_4$	Sm	8	mida	monoprotonado	η^1 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$	plano
$[\text{Ln}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Ho	8 y 9	midp1	monoprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$ $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$	plano
			midp2	monoprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$	
			midp3	monoprotonado	$\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$ $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZZ (syn-syn)}$	

Tabla 4.23. Resumen de estructuras obtenidas y sus características más salientes.

	IC	Ligando	Tipo de ligando	Modos coordinación carboxilato	Estructura extendida
$[\text{Cu}(\text{Hbzilda})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	6	Hbzilda	monoprotonado	η^1	molecular
$[\text{Cu}(\text{bzilda})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzilda})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6 y 8	bzilda	desprotonado	η^1 $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1\text{ ZE (syn-anti)}$	iónica

Tabla 4.24. Resumen de estructuras de Cu y sus características más salientes.

Los ligandos adoptan distintos modos de coordinación en los compuestos, lo que resulta en distintos grados de complejidad de la estructura extendida. Un factor importante que modifica las características de conexión de los ligandos es la protonación sobre el grupo amino, impidiendo su participación en la coordinación. La presencia del ligando monoprotonado

queda justificada debido al pH de trabajo que asegura suficiente cantidad de protones en el medio. Aunque no siempre se detectaron las especies con los ligandos monoprotonados en el estudio en solución, en los diagramas de distribución de especies puede verse que en todos los casos el ligando se encuentra protonado al pH de síntesis. Además, en muchos casos los ligandos adoptan conformaciones distintas en la misma estructura, en donde el ligando en ocasiones puede estar protonado y en otros casos no. De esta forma, los compuestos de bzilda presentan dos y tres ligandos no equivalentes para los lantánidos más grandes y más pequeños respectivamente y tres para los compuestos de midp, mientras en los otros casos solo adoptan una configuración. Los ligandos no protonados coordinan a un mismo centro metálico como puentes tridentados ONO (excepto en el caso de hida mencionado), mientras que los monoprotonados sólo pueden coordinar como bidentados a un mismo lantánido. Estos ligandos monoprotonados, que sólo se unen con sus grupos carboxilato tienden a actuar como ligandos ditópicos, enlazando mediante cada uno de sus extremos (cada grupo carboxilato), centros metálicos distintos. Esto hace aumentar la distancia entre los iones en la red. La presencia de ligandos ditópicos provoca por lo general estructuras más abiertas, como es el caso de los compuestos de midp y también de mida.

Por su parte, tanto en la especie mixta como en la de Cu con bzilda, se forma un complejo quelato con el Cu, coordinando como tridentado ONO. Un hecho curioso es que en el complejo de Cu, el ligando permanece monoprotonado, pero no sobre la amina sino sobre uno de los grupos carboxilato, debido seguramente a la fuerte interacción Cu-N.

Para comprender la complejidad de las estructuras homonucleares finales obtenidas, el principal aspecto que explica que ésta dependa de los ligandos son los distintos modos de coordinación adoptados por los grupos carboxilato que provocan las variadas arquitecturas finales. Los modos de coordinación más comúnmente encontrados en estas estructuras son los puentes bidentados $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$, los cuales están presentes en todos los compuestos. Estos adoptan distintas configuraciones, siendo la más común la *syn-syn* (ZZ), la cual está presente en los ligandos Hbzilda, mida, midp2 y midp3. También se encuentra la configuración *syn-anti* en los ligandos bzilda2 y hida y la *anti-anti* en el hida. Es importante destacar que las configuraciones *syn-syn* son adoptadas por los ligandos monoprotonados y las *syn-anti* y *anti-anti* por los desprotonados. Esto se debe a que en los ligandos desprotonados el grupo carboxilato se une a un centro metálico, permaneciendo muy cerca del N. Esto provoca que el grupo carboxilato coordine al mismo lantánido que está coordinando el N y de esta forma se fuerce el ángulo de enlace Ln-O, adoptando éste una configuración *anti*. Si se observan los ligandos midp2 y midp3, al tener cadenas más largas y el amino permanecer protonado, aunque coordinen con sus dos grupos carboxilato al mismo ion lantánido central, la unión es *syn-syn*, mientras una configuración similar adoptada por uno de los grupos carboxilato del ligando bzilda2 queda coordinando en modo *syn-anti*. Otra disposición de puente que aparece en algunas estructuras es la de quelato tridentado $\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1$, en los ligandos bzilda, bzilda3 y midp1. Con este puente para el ligando bzilda sucede algo similar a lo observado con el $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ *syn-anti*. Éste adoptaría una configuración igual, pero debido a la cercanía con un tercer lantánido se da el puente tridentado. Un tipo de coordinación menos frecuente, que sólo se observa en distintas configuraciones del ligando bzilda es el puente bidentado $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ (O,O), solo presente en bzilda2 y bzilda3. Este tipo de puente también se da en los casos en los que el ligando coordina simultáneamente con el N. En este caso, uno de los átomos de oxígeno del grupo

carboxilato se coloca a distancia de enlace tanto del centro metálico coordinado por el N como de otro centro metálico muy cercano, pudiéndose formar este enlace Ln-O-Ln. Lo mismo sucede en el puente tridentado. En estas dos configuraciones se dan las distancias Ln-Ln más cortas, siendo éstas de 3,89 Å. Por último, también en varios casos se observa la coordinación monodentada: bzilda en el compuesto de La y Nd, Hbzilda, bzilda3 y mida.

Distinto es el caso de las estructuras conteniendo Cu, ya que ambas son monoméricas y el grado de complejidad en los modos de coordinación que adopta el ligando bzilda es menor. La estructura de Cu solo presenta grupos carboxilato monodentados. Mientras tanto en la estructura mixta, el ligando adopta el mismo modo de coordinación, exceptuando que uno de los grupos carboxilato conecta al metaloligando Cubzilda con el ion Er por medio de un puente $\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1$ ZE (*syn-anti*).

Las estructuras homonucleares formadas son en su mayoría planos en 2D, exceptuando la serie de compuestos $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, la cual presenta una estructura en cadena. Además, se obtuvo tanto compuestos cargados como neutros, siendo neutros solamente los homonucleares que tienen ligandos bzilda. Estos últimos forman estructuras con una dimensión más por interacciones supramoleculares del tipo apilamiento $\pi\text{-}\pi$ entre las cadenas y los planos y además enlaces de H entre las cadenas del compuesto $[\text{Ln}(\text{bzilda})(\text{Hbzilda})]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Los planos cargados son en todos los casos negativos, colocándose los contraiones catiónicos mayoritariamente entre los planos. Para el compuesto de Cubzilda y Erbzilda, las estructuras son monoméricas, siendo el complejo mixto iónico.

Se obtuvieron asimismo dos estructuras abiertas, con poros de distintos tamaños. Algunos de estos poros están ocupados por contraiones, además de los existentes entre los planos. También los poros contienen aguas de cristalización las cuales eventualmente podrían ser removidas a baja temperatura en base a los resultados de los análisis termogravimétricos, para activar el MOF. Los compuestos de este tipo obtenidos son los de la serie $[\text{Ln}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el $[\text{Sm}(\text{Hmida})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{ClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 1/6\text{NaClO}_4$. Es importante resaltar que estos compuestos solo están constituidos por ligandos monoprotonados, los cuales actúan como ditópicos. Esto es un punto importante es este tipo de estructuras abiertas, ya que estos ligandos son los más probables generadores de estas estructuras. Para los compuestos de midp, se forman dos cavidades en el plano que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *b*. Ambos huecos son rectangulares, uno de ellos alojando aniones perclorato y el otro, aguas de cristalización. Además, entre los planos y los contraiones se forman canales con poros rómbicos, donde se alojan otras moléculas de aguas de cristalización. También para el compuesto de mida se forman dos tipos de poros, en este caso hexagonales, similares a los compuestos de $[\text{Ln}(\text{Hida})_3]$ (1. Antecedentes).

Referencias

- 1 SAINT: SAX, Area Detector Integration. *Siemens Anal. Instruments Inc.*, 1996.
- 2 Sheldrick G. M., SADABS: Siemens Area Detector Absorption Correction Software, 1996.
- 3 M. C. Burla, R. Caliendo, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, M. Mallamo, A. Mazzone and G. Polidori, *Sir2011*, 2011.
- 4 Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Adv.*, 1996, **64**, 112.
- 5 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. J. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339.
- 6 M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.*, 1995, **28**, 659.
- 7 F. H. Allen, O. Kennard and R. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, 1983, **16**, 146–153.
- 8 I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson and R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.*, 2002, **58**, 389–397.
- 9 S. Deberdt, S. Castet, J.-L. Dandurand, J.-C. Harrichoury and I. Louiset, *Chem. Geol.*, 1998, **151**, 349–372.
- 10 C. H. Gammons and S. A. Wood, *Chem. Geol.*, 2000, **166**, 103–124.
- 11 J. W. Steed and J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2nd edn., 2009.
- 12 R. Silverstein, F. Webster, D. Kiemle and D. Bryce, *Spectrometric identification of organic compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 7th edn., 2014.
- 13 K. Nakamoto, *IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 4ed edn., 1986.
- 14 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227–250.
- 15 V. Zelenák, Z. Vargová and K. Györyová, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2007, **66**, 262–72.
- 16 P. Koczoń, J. Piekut, M. Borawska and W. Lewandowski, *J. Mol. Struct.*, 2003, **651**, 651–656.
- 17 W. Lewandowski, L. Fuks, M. Kalinowska and P. Koczoń, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2003, **59**, 3411–3420.
- 18 W. Lewandowski, M. Kalinowska and H. Lewandowska, *J. Inorg. Biochem.*, 2005, **99**, 1407–1423.
- 19 V. F. Zolin, *J. Alloys Compd.*, 2004, **380**, 101–106.

- 20 V. F. Zolin, L. N. Puntus, V. I. Tsaryuk, V. A. Kudryashova, J. Legendziewicz, P. Gawryszewska and R. Szostak, *J. Alloys Compd.*, 2004, **380**, 279–284.
- 21 E. Faulques, D. L. Perry, S. Lott, J. D. Zubkowski and E. J. Valente, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 1998, **54**, 869–878.
- 22 K. C. Lanigan and K. Pidsosny, *Vib. Spectrosc.*, 2007, **45**, 2–9.
- 23 L. Puntus, V. Zolin and V. Kudryashova, *J. Alloys Compd.*, 2004, **374**, 330–334.
- 24 V. F. Zolin, V. I. Tsaryuk, V. A. Kudryashova, K. P. Zhuravlev, P. Gawryszewska, J. Legendziewicz and R. Szostak, *J. Alloys Compd.*, 2008, **451**, 149–152.
- 25 C. Kremer, P. Morales, J. Torres, J. Castiglioni, J. González-Platas, M. Hummert, H. Schumann and S. Domínguez, *Inorg. Chem. Commun.*, 2008, **11**, 862–864.
- 26 N. Smrečki, B.-M. Kukovec, M. Đaković and Z. Popović, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, **400**, 122–129.
- 27 N. Smrečki, O. Jović, V. Stilinović, B.-M. Kukovec, M. Đaković and Z. Popović, *Inorganica Chim. Acta*, 2016, **453**, 95–103.
- 28 D. K. Patel, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, A. Domínguez-Martín, A. Matilla-Hernandez, A. Castiñeiras and J. Niclós-Gutiérrez, *Polyhedron*, 2010, **29**, 683–690.
- 29 A. Domínguez-Martín, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras and J. Niclós-Gutiérrez, *J. Inorg. Biochem.*, 2011, **105**, 1073–80.
- 30 L. Zhang, N. Yu, K. Zhang, R. Qiu, Y. Zhao, W. Rong and H. Deng, *Inorganica Chim. Acta*, 2013, **400**, 67–73.
- 31 J. Coates, *Encycl. Anal. Chem.*, 2000, 10815–10837.
- 32 B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004.
- 33 C. C. Wagner and E. J. Baran, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2010, **75**, 807–10.
- 34 G. Zhuang, W. Chen, J. Zheng, H. Yu and J. Wang, *J. Solid State Chem.*, 2012, **192**, 284–288.
- 35 F. Xun, L. Rongfang, W. Liya, N. Seik Weng, Q. Guozhan and M. Lufang, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 7878–7887.
- 36 Q.-D. Liu, S. Gao, J.-R. Li, B.-Q. Ma, Q. Zhou and K.-B. Yu, *Polyhedron*, 2002, **21**, 1097–1103.
- 37 G.-L. Zhuang, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang and L.-S. Zheng, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 2691.

- 38 R. N. Patel, A. Singh, K. K. Shukla, D. K. Patel and V. P. Sondhiya, *Transit. Met. Chem.*, 2010, **35**, 577–584.
- 39 W. Schmitt, P. A. Jordan, R. K. Henderson, G. R. Moore, C. E. Anson and A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **228**, 115–126.
- 40 W. Huang, R. A. Wheeler and R. Frech, *Spectrochim. acta*, 1994, **50**, 985–996.
- 41 K. Boumizane, M. H. Herzog-Cance, D. J. Jones, J. L. Pascal, J. Potier and J. Roziere, *Polyhedron*, 1991, **10**, 2757–2769.
- 42 A. L. Arduini, M. Garnett, R. C. Thompson and T. C. T. Wong, *Can. J. Chem.*, 1975, **53**, 3812–3819.
- 43 J. S. Haynes, J. R. Sams and R. C. Thompson, *Can. J. Chem.*, 1981, **59**, 669–678.
- 44 E. V. Solovyeva, G. L. Starova, L. a. Myund and A. S. Denisova, *Polyhedron*, 2016, **106**, 1–9.
- 45 L. Zhao, S. Lin, S. Shen and J. Tang, *Inorg. Chem. Commun.*, 2011, **14**, 1928–1931.
- 46 CrysAlisPro, Agilent Technologies, 2011.
- 47 Sheldrick G. M., *Acta Crystallogr. Sect A Fundam. Crystallogr.*, 2015, **71**, 3.
- 48 D. Chapman, D. R. Lloyd and R. H. Prince, *J. Chem. Soc.*, 1963, 3645–3658.
- 49 G. Brewer, L. J. Alvarado, C. T. Brewer, R. J. Butcher, J. Cipressi, C. Viragh and P. Y. Zavalij, *Inorganica Chim. Acta*, 2014, **421**, 100–109.
- 50 M. Ito, D. Hamada, H. Ono, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki and N. Re, *Inorganica Chim. Acta*, 2016, **443**, 274–278.
- 51 H. Keypour, M. Shayesteh, M. Rezaeivala and K. Sayin, *J. Mol. Struct.*, 2016, **1112**, 110–118.
- 52 S. Shintoyo, T. Fujinami, N. Matsumoto, M. Tsuchimoto, M. Weselski, A. Bieńko and J. Mrozinski, *Polyhedron*, 2015, **91**, 28–34.
- 53 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect A Fundam. Crystallogr.*, 1990, **46**, C-34.
- 54 D. K. Patel, D. Choquesillo-Lazarte, A. Domínguez-Martín, M. P. Brandi-Blanco, J. M. González-Pérez, A. Castin~eiras and J. Niclós-Gutiérrez, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 10549–10551.

Capítulo V: Propiedades Ópticas

5.1. Introducción

Una de las propiedades características de los iones Ln^{3+} es la luminiscencia. Esta propiedad, que exhiben casi todos los iones lantánidos y sus compuestos, los ha convertido en componentes de materiales muy estudiados en los últimos tiempos.

La emisión de luz por parte de un material se puede dar por dos mecanismos diferentes: (a) incandescencia, o emisión de cuerpo-oscuro, la cual no depende de la composición química del material, sino de su temperatura, o (b) luminiscencia o “emisión de luz fría”, que involucra las transiciones entre niveles cuánticos de energía dentro del material. Hay diferentes modos de excitar a un material luminiscente para que éste emita luz: el calentamiento (termoluminiscencia), la irradiación con fotones (fotoluminiscencia), la exposición a un campo eléctrico o a una descarga eléctrica (electroluminiscencia) y la liberación de energía originada en un proceso químico (quimioluminiscencia) o biológico (bioluminiscencia).³

Los iones lantánidos exhiben fotoluminiscencia, la cual se da por dos mecanismos distintos, fluorescencia y fosforescencia, e inclusive en muchos casos por ambos simultáneamente. La diferencia entre ambos mecanismos radica en el tipo de transición electrónica. La fluorescencia es una transición permitida sin cambio del espín total. Es rápida, debido a que es una transición permitida, siendo su duración usualmente de nanosegundos. Por otra parte, la fosforescencia es una transición prohibida que requiere de un cambio en el espín total. Esto hace que la fosforescencia sea más lenta, en el entorno de los microsegundos.¹

5.1.1. Mecanismo de transiciones electrónicas de los lantánidos

La configuración electrónica de los iones lantánidos trivalentes $[\text{Xe}]4f^n$ ($n = 0-14$) genera muchos términos energéticos. Los términos electrónicos caracterizados por tres números cuánticos, S , L y J se subdividen por el efecto del campo débil de los ligandos en el orden de 10^2 cm^{-1} , debido a que los orbitales $4f$ están efectivamente blindados del entorno. En comparación con el desdoblamiento de los niveles energéticos en orbitales d (del orden de $10^3-10^4 \text{ cm}^{-1}$) el desdoblamiento generado por los ligandos en los iones lantánidos es muy pequeño.³

En forma general podemos encontrar tres tipos de transiciones electrónicas para los compuestos de lantánidos: transiciones $f \leftrightarrow d$ (permitidas), transiciones $f \leftrightarrow f$ (prohibidas) y transiciones de transferencia de carga.

- Transición $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d^1$

Este tipo de transición corresponde a la promoción de un electrón desde el orbital $4f$ a la subcapa $5d$, siendo una transición permitida. Para los iones lantánidos libres esta transición $f \leftrightarrow d$ se da en el rango del espectro UV-visible. Debido a que los orbitales $5d$ relativamente externos, el campo ligante sobre ellos divide energéticamente el estado final de la transición, colocando algunas transiciones en el rango visible. Esto sucede en el caso del ion Ce(III) . En

estos casos, el espectro es difícil de interpretar, debido a que gran parte de la intensidad del mismo se basa en una componente vibracional y además debe tenerse en cuenta el desdoblamiento de los términos orbitales $4f$ y $5d$. Como consecuencia de esto, la banda originada en la transición $f \leftrightarrow d$ es ancha e intensa y cuenta con grandes desplazamientos de Stokes (diferencia entre las posiciones de los máximos de absorción y emisión), mientras que el tiempo de vida del estado excitado $4f^n 5d^1$ es corto, típicamente en el rango de 10-100 ns. Como ejemplo se puede ver el espectro de absorción para el $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (simetría D_{3h}), con el esquema de niveles de energía, ejemplificando la subdivisión ($J + \frac{1}{2}$) del campo ligando de los orbitales d y f (figura 5.1). Se puede notar que el orbital $5d$ se subdivide dentro de un rango más grande de energía, comparado con el $4f$.³

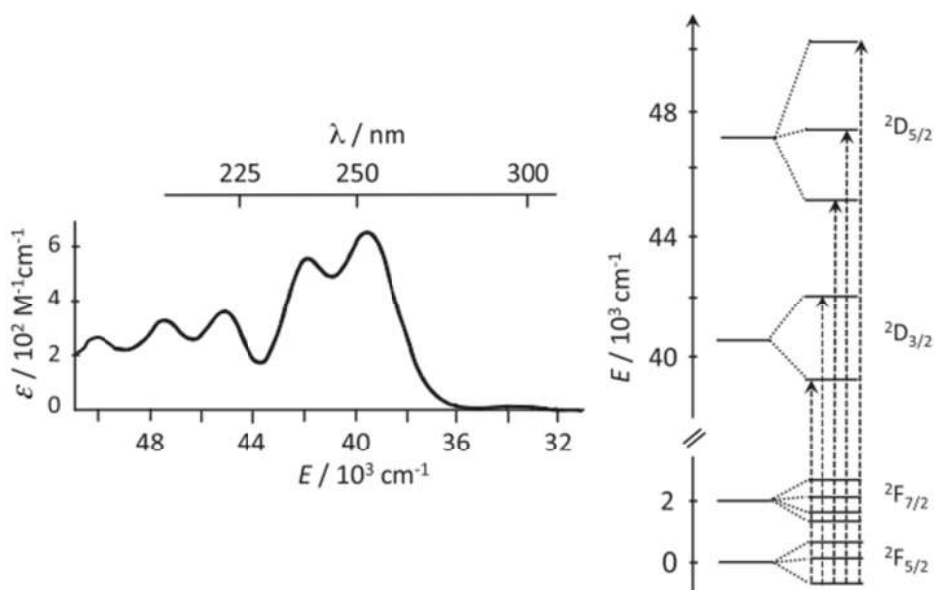


Figura 5.1. Espectro de absorción de $[\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ dopado en etilsulfato de lantano y el correspondiente esquema de energía.³

- Transiciones $f \leftrightarrow f$

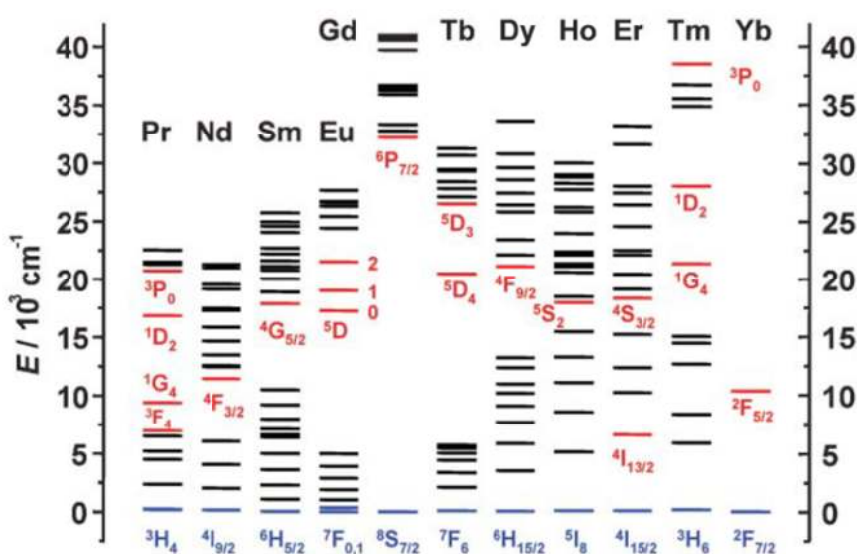


Figura 5.2. Diagrama parcial de energía para los iones Ln(III) en solución acuosa. Los niveles en rojo son los niveles que originan emisiones luminiscentes más frecuentes. Los niveles en azul son los niveles fundamentales.⁵

Las transiciones $f \leftrightarrow f$ son rearrreglos electrónicos dentro de la subcapa $4f$ y son prohibidas por las reglas de paridad, lo cual explica su baja intensidad. La mayoría de los iones lantánidos trivalentes presentan este tipo de transición, provocando tanto fluorescencia como fosforescencia. El La(III) y el Lu(III), dada su configuración electrónica, no presentan transiciones $f \leftrightarrow f$, por lo cual no son luminiscentes, mientras que el resto emiten en un amplio rango de longitudes de onda, desde el UV hasta el infrarrojo. En la figura 5.2 se pueden apreciar los niveles de energía entre los que se dan las transiciones de este tipo para los iones lantánidos en solución acuosa, indicándose en rojo los niveles que generalmente emiten y en azul los estados fundamentales.⁴

Como ejemplo se muestra en la figura 5.3 el espectro de absorción del Pr(III), donde se pueden observar las agudas bandas de absorción correspondientes a las transiciones desde el nivel fundamental a los niveles de energía 3P_2 , 3P_1 , 3P_0 y 1D_2 . La absorción es promovida por operadores relacionados con la naturaleza de la luz: el operador de paridad impar de dipolo eléctrico (ED), el operador de paridad par de dipolo magnético (MD) y el operador de cuadrupolo eléctrico (EC). Una transición de dipolo eléctrico es la consecuencia de la interacción del ion lantánido con el vector de campo eléctrico a través de un dipolo eléctrico. La creación de un dipolo eléctrico supone un movimiento lineal de carga. Tal transición tiene paridad impar. Por lo tanto, el operador de dipolo eléctrico tiene propiedades de transformación impar con respecto a un centro de inversión. Las transiciones de dipolo eléctrico de intraconfiguración están prohibidas por las reglas de selección de Laporte (transiciones $s-s$, $p-p$, $d-d$ o $f-f$). Las reglas de Laporte son aplicadas estrictamente para un ion lantánido en fase gaseosa, pero éstas se hacen más flexibles para iones lantánidos embebidos en una matriz, ya que las transiciones pueden ser parcialmente permitidas por acoplamiento vibracional o por medio de mezcla de configuraciones dentro de la función de onda $4f$ por el efecto del campo cristalino. Las transiciones observadas son mucho más débiles que las transiciones de dipolo eléctrico ordinarias. Por lo tanto, a menudo son llamadas transiciones de dipolo eléctrico inducido o forzado.³

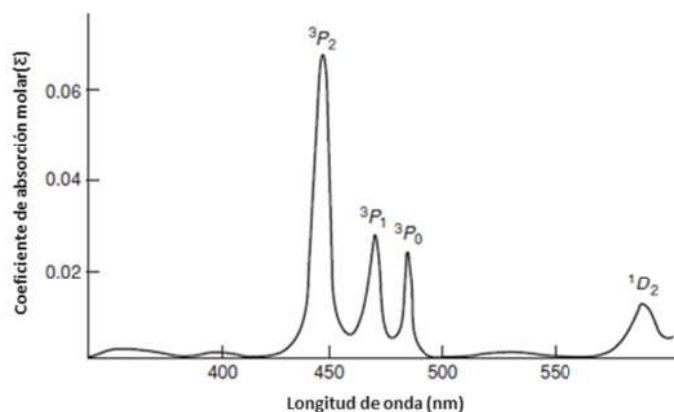


Figura 5.3. Bandas de absorción electrónicas para el espectro del PrCl_3 en solución acuosa.⁶

Las transiciones de dipolo magnético son permitidas según las reglas de Laporte, pero su intensidad es muy baja y comparable con las transiciones de dipolo eléctrico inducido. La intensidad de las transiciones MD no depende del medio que rodea al ion, y pueden ser consideradas en una primera aproximación como una constante. Para calcular la intensidad de las transiciones MD, solo es necesaria la función de onda del ion libre, no la función de campo

cristalino. Las transiciones MD son provocadas por la interacción del ion lantánido con la componente de campo magnético de la luz a través de un dipolo magnético. Si la carga se desplaza sobre una trayectoria curva durante la transición, la transición poseerá carácter de dipolo magnético. La curvatura del desplazamiento será débil debido al pequeño volumen que posee un ion lantánido, por esto las transiciones MD tienen una muy baja intensidad. Como una rotación no puede invertirse, las transiciones MD son siempre pares. Por lo tanto, un operador de dipolo magnético posee incluso propiedades de transformación bajo inversión y permite transiciones entre estados con paridad par (intraconfiguraciones, tales como transiciones $4f-4f$). También está permitida la transición de cuadrupolo eléctrico, pero es débil y difícil de identificar.³

- Transición de transferencia de carga

La transición de transferencia de carga de ligando a metal (LMCT) es esencial en la sensibilización de compuestos inorgánicos luminiscentes de iones lantánidos. En esta transición como en la $5d-4f$, la energía de transición es grande y las bandas de emisión aparecen en la región de UV-visible, alrededor de 40000 cm^{-1} (λ menores a 250 nm). Solamente los iones que son reducibles a estados de oxidación +2 como Sm(III), Eu(III), Tm(III) e Yb(III) presentan transiciones a energías menores de 30000 cm^{-1} (λ aproximadas de 330 nm). De todas maneras, las transiciones pueden ser reguladas con el ligando utilizado. La presencia de transiciones de transferencia de carga de baja energía produce mezclas con los estados $4f$ y resultan en grandes oscilaciones en la intensidad de las transiciones $4f-4f$. La banda LMCT de ion Yb(III) tiene un desplazamiento de energía de aproximadamente 5000 cm^{-1} en comparación con la del Eu(III).^{3,4}

5.1.2. Luminiscencia de iones lantánidos

Si bien la mayoría de los iones lantánidos emiten por vías luminiscentes, no todos presentan la misma intensidad. La intensidad de emisión está gobernada por la facilidad con la que los estados excitados se puedan poblar y con la que el mecanismo de desactivación no-radiante sea minimizado. Para un ion lantánido excitado directamente, esto depende principalmente de la diferencia de energía entre el menor estado excitado del ion metálico y el subnivel fundamental más alto. Cuando la diferencia de energía entre estos dos estados es pequeña, es más probable la desactivación no-radiante, como puede ser la vibración de un enlace con un ligando, particularmente energías de vibración alta como en el caso del O-H. En la tabla 5.1 se puede observar la lista de las transiciones más frecuentes de los iones Ln(III) en disolución acuosa. Observando el diagrama de energías correspondiente (figura 5.2), es claro que los iones que presentan una mayor diferencia de energías entre ambos estados son Eu(III), Gd(III) y Tb(III), con $\Delta E = 12300$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_6$), 32200 ($^6P_{7/2} \rightarrow ^8S_{7/2}$) y 14800 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_0$) cm^{-1} respectivamente. El Gd(III) emite en el UV, por lo cual es menos utilizado: la emisión UV genera interferencia en los procesos de emisión o absorción, por ejemplo con la matriz orgánica presente. El resto de los iones lantánidos presenta emisiones características que los posicionan como iones ideales para diversas aplicaciones. El Pr(III) emite tanto en el IR como en el visible y frecuentemente es utilizado como componente de materiales ópticos al estado sólido. El Tm(III) emite en el azul desde los niveles 3P_0 , 1D_2 y 1G_4 y es utilizado en dispositivos electroluminiscentes. Los iones Nd(III), Ho(III), Er(III) e Yb(III), son de un particular interés ya

que emiten en el IR y son utilizados en los dispositivos láseres y telecomunicaciones. Por otra parte, al excitar al Eu(III) en el UV, la transferencia eficiente de energía da como resultado la emisión de dos fotones rojos.⁵

Ln	Estado excitado ^a	τ_{Rad} (ms) ^b	Estado final	Rango de valores de J	Tipo de luminiscencia	λ (nm) ^c	Zonas de emisión
Pr	¹ G ₄	n.d.	³ H _J	4-6	Fosforescencia	1300	IR
	¹ D ₂	n.d.	³ F _J	2-4	Fosforescencia	890, 1060	IR
	³ P ₀	n.d.	³ H _J	4-6	Fluorescencia	525-680	Naranja
Nd	⁴ F _{3/2}	0,42	⁴ I _J	9/2-15/2	Fluorescencia	1060	IR
Sm	⁴ G _{5/2}	6,26	⁶ H _J	5/2-15/2	Fosforescencia	590	Naranja
Eu	⁵ D ₀	9,67	⁷ F _J	0-6	Fosforescencia	620	Rojo
Gd	⁶ P _{7/2}	10,9	⁸ S _{7/2}	7/2	Fosforescencia	312	UV
Tb	⁵ D ₄	9,02	⁷ F _J	6-0	Fosforescencia	550	Verde
Dy	⁴ F _{9/2}	1,85	⁶ H _J	15/2-5/2	Fosforescencia	570	Amarillo-naranja
Ho	⁵ F ₅	n.d.	⁵ I _J	8-4	Fluorescencia	970, 1450	IR
	⁵ S ₂	0,37	⁵ I _J	8-4	Fluorescencia	540	Verde
Er	⁴ S _{3/2}	0,66	⁴ I _J	15/2-9/2	Fluorescencia	545	Verde
	⁴ I _{13/2}	n.d.	⁴ I _{15/2}	15/2	Fluorescencia	1530	IR
Tm	¹ G ₄	n.d.	³ H _J	6-4	Fosforescencia	480	Azul
Yb	² F _{5/2}	1,2	² F _{7/2}	7/2	Fluorescencia	980	IR

Tabla 5.1. Transiciones más frecuentes de los iones trivalentes en solución acuosa.^a Estados excitados luminiscentes más frecuentes.^b Tiempo de vida para los estados excitados de los iones en solución acuosa.^c Longitudes de onda o rangos de emisión más frecuentes. n.d.: no disponible.^{1,5}

5.1.3. Proceso de sensibilización

Como se mencionó anteriormente, las transiciones $f-f$ presentan una intensidad muy débil. La forma de poder sortear este inconveniente es por medio del proceso de sensibilización, en el cual la energía es transformada desde el medio que rodea al ion lantánido (matriz inorgánica o ligando orgánico) hasta la emisión por parte el ion lantánido por medio de tres pasos. Primero el medio absorbe la luz, segundo, éste la transfiere al ion y finalmente el ion emite luz. Los procesos involucrados son muy complejos y muchos mecanismos y niveles de energía están implicados. En el caso de que el medio sea un ligando orgánico, resultan de especial interés aquellos que presentan algún efecto antena o de sensibilizador. Estos ligandos son en su mayoría aquellos que en su estructura incluyen grupos aromáticos.

La transferencia de energía desde un ligando a un ion lantánido depende de varios factores: la naturaleza del ion, la estructura electrónica del ligando, la posición espacial relativa entre ellos y el tipo de interacción que puedan tener. El ligando generalmente posee un estado singulete ¹S_i (i = 1, 2) que recibirá la energía absorbida y además un estado triplete ³T*, que en muchos casos participa en el proceso de transferencia. La energía podrá ser remitida por diversos mecanismos: transferencia de carga intra-ligando (ILCT), transferencia de carga ligando a metal (LMCT), transferencia de carga de metal a ligando (MLCT), transiciones $4f-5d$ y eventualmente $4f-4f$. En la mayoría de los casos operará una combinación de estos mecanismos para dar una cascada de transferencias energéticas que termina en un estado excitado del ion lantánido, que rápidamente decae al nivel luminiscente. Estos fenómenos están ilustrados en la figura 5.4.²

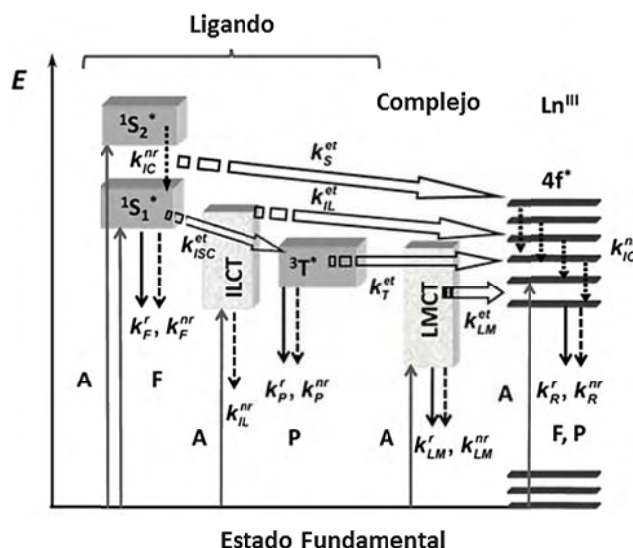


Figura 5.4. Esquema representativo de los procesos de absorción de energía, transferencia, emisión (flecha entera) y disipación (flecha punteada) en un complejo de un ion lantánido. $1S^*$ estado singulete, $3T^*$ estado triplete, A = absorción, F = fluorescencia, P = fosforescencia, k = constante de velocidad, r = radiante, nr = no-radiante, IC = conversión interna, ISC = cruzamiento inter-sistemas, ILCT (índices IL) = transferencia de carga intra-ligando, LMCT (índices LM) = transferencia de carga ligando a metal. Los procesos de transferencia inversos no aparecen para clarificar el esquema.²

Si consideramos el proceso simplificado $\text{ligando}(S_1) \rightarrow \text{ligando}(T_1) \rightarrow \text{Ln}^*$, se puede observar en la figura 5.4, que puede ser excitado tanto el estado singulete como el triplete del ligando y estos procesos tal vez puedan desembocar en excitar al ion metálico, que puede o no emitir fotones. De todas maneras, como el estado singulete tiene una corta vida, este proceso es a menudo no eficiente. En los casos en los que la distancia ligando-Ln se alarga mucho, al excitar al ligando la transferencia de energía se produce siempre y cuando los niveles vibracionales de T_1 estén poblados, es decir que la transferencia se detiene cuando se alcanza el nivel vibracional más bajo y comienza a darse el proceso de fosforescencia en T_1 . En los casos en que la elongación del enlace ligando-Ln sea pequeña, la transferencia es más sencilla, siempre y cuando el estado triplete se encuentre poblado. Si la constante de transferencia es grande con respecto a la desactivación radiante y no-radiante de T_1 , la transferencia se convierte en muy eficiente. La transferencia de energía de T_1 a Ln(III) se da por dos mecanismos: i) mecanismo de Dexter o intercambio, que involucra una transferencia de dos electrones y requiere un buen solapamiento de los orbitales del metal y ligando y ii) mecanismo de Förster o dipolo-dipolo, en el cual el momento dipolar asociado al estado T_1 se acopla con el momento dipolar del orbital $4f$, lo cual es más probable para los iones Ln.⁵

5.1.4. Hipersensibilización

Los niveles espectroscópicos de un lantánido no dependen en general del medio que los rodea. Sin embargo, la separación entre ellos depende de la geometría de la esfera de coordinación que rodea el ion metálico, es decir que depende de su simetría. Esto provoca un desplazamiento en las bandas de absorción de unos pocos cm^{-1} . Algunas transiciones son particularmente sensibles a los cambios en la simetría y la fuerza del campo del ligando y por esta razón son llamadas hipersensibles. Como resultado, muestran desplazamientos de las bandas de absorción, así como el desdoblamiento de bandas y la variación de intensidad. La

única emisión verdaderamente hipersensible es la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, correspondiente al Eu(III). Todas las demás transiciones hipersensibles son de absorción.

5.1.5 Rendimiento cuántico

Cuando un ion lantánido es excitado, éste permanece así un cierto tiempo y luego decae. En los casos en los que la energía liberada no sea captada por otros átomos cercanos o transformada en excitación vibracional, la desactivación puede ser radiante y se emite un fotón. El rendimiento cuántico (Φ_{em}) es utilizado para caracterizar la luminiscencia en un compuesto y muestra la eficiencia del proceso de emisión. Se define como la relación entre el número de fotones emitidos ($N_{em}^{fotón}$) sobre el número de fotones absorbidos ($N_{abs}^{fotón}$), de acuerdo a la ecuación (1).

$$\Phi_{em} = \frac{N_{em}^{fotón}}{N_{abs}^{fotón}} \quad (e1)$$

Un compuesto que tiene un decaimiento exclusivamente radiante va a tener un rendimiento cuántico de 1. No hay ningún compuesto que tenga un decaimiento solamente por procesos radiantes. Uno de los pocos ejemplos en los cuales la eficiencia es casi 1 es el caso de la Rodamina 101, que en condiciones precisas de solvente, pH, temperatura y rango de concentración, alcanza rendimientos de $0,98 \pm 0,02$. Para la mayoría de los casos, parte de la energía absorbida se pierde en procesos no radiantes.¹

Anteriormente se comentó que para los iones lantánidos el proceso de emisión viene dado por la facilidad de poblar el estado excitado emisor y minimizar los procesos de decaimiento no radiantes. Cuando se utiliza un ligando como sensibilizador para poder facilitar el proceso de poblado del estado excitado del ion lantánido, el rendimiento cuántico pasa a ser la relación entre el número de fotones emitidos por el lantánido sobre el número de fotones absorbidos por el ligando (ϕ_L^{Ln}). Este rendimiento cuántico está directamente relacionado con el rendimiento cuántico intrínseco de cada ion lantánido, que es la relación entre fotones absorbidos y emitidos por el lantánido al excitar directamente al ion metálico y no al sensibilizador (ϕ_{Ln}^{Ln}), como se puede observar en la ecuación (e2).

$$\phi_L^{Ln} = \eta_{sens} \cdot \phi_{Ln}^{Ln} \quad (e2)$$

El rendimiento cuántico intrínseco depende principalmente de la diferencia de energía entre el menor de los subniveles excitados (estado emisor) y el mayor de los multipletes del subnivel fundamental. La cercanía de estos dos niveles facilita los procesos de desactivación no radiantes, principalmente a través de procesos vibracionales con enlaces de alta energía como O-H, N-H o C-H. Ambos rendimientos cuánticos están relacionados a través de una constante llamada eficiencia del sensibilizador (η_{sens}), que es el porcentaje de fotones absorbidos por el ligando que luego son efectivamente transferidos al ion lantánido. Esta constante depende de la eficiencia de los procesos de entrecruzamiento de energía dentro del ligando mismo (η_{isc}) y la eficiencia con la que el estado triplete del ligando transfiere su energía hacia el ion lantánido (η_{et}). De esta forma la ecuación (e2) se convierte en la ecuación (e3).⁴

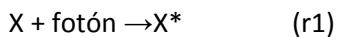
$$\phi_L^{Ln} = \eta_{isc} \cdot \eta_{et} \cdot \phi_{Ln}^{Ln} \quad (e3)$$

Cuando la constante de transferencia es grande con respecto a la desactivación radiante y no-radiante del estado triplete en el ligando, la transferencia se convierte en muy eficiente y η_{sens} tiende a 1.⁵

5.1.6 Tiempo de vida

Otras importantes características de la emisión son la velocidad de desactivación del estado excitado y la velocidad de desactivación radiante. Si el espectro de emisión es medido en función del tiempo, se puede observar que este pierde intensidad luego de ser excitado por un pulso. Esta disminución de la intensidad ajusta generalmente a un decaimiento mono-exponencial y corresponde con la constante de velocidad de desactivación del estado excitado o constante de desactivación observable (k_{obs}). A pesar de que este método mide el decaimiento de la emisión, no sólo estaría midiendo los procesos de desactivación radiante, sino que también estarían incluidos los procesos de decaimiento no radiantes que también desactivan el estado excitado.

Inicialmente, cuando es absorbido un fotón por un átomo o ion, se genera el estado excitado, como se observa en la reacción (r1) para un compuesto X.



La velocidad de absorción está relacionada con el coeficiente de excitación. La cantidad de fotones y la concentración o densidad del cromóforo (X) definen la relación en el cambio de concentración o densidad del cromóforo excitado (X^*).

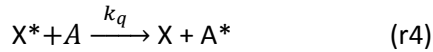
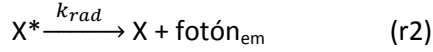
$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right) = k_{abs} \cdot [\text{fotón}] \cdot [X] \quad (e4)$$

Justo después de la absorción, cuando no sucede ningún otro proceso, el número de cromóforos excitados dependerá del tiempo que dure la excitación, la cantidad de fotones excitantes, la constante de absorción k_{abs} para la energía definida de los fotones, así como de la absorción y la concentración inicial de cromóforos $[X]_0$ (antes de la excitación). El máximo número de cromóforos que pueden ser excitados es $[X]_0$.

La concentración de fotones, [fotón], está relacionada con la intensidad de la luz incidente I_0 . La ecuación de eficiencia cuántica (e2) puede ser desarrollada por la ley de la absorción de Lambert-Beer, $A(\lambda) = \epsilon(\lambda) \cdot l \cdot c = -\log T(\lambda)$, donde $A(\lambda)$ es la absorbancia a la longitud de onda λ (adimensional), $T(\lambda)$ es la transmitancia a la misma longitud de onda (adimensional), $\epsilon(\lambda)$ es la absorptividad molar a esa longitud de onda ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l es el camino recorrido por la luz en el medio absorbente (cm) y c es la concentración del compuesto absorbente en el medio ($mol \cdot L^{-1}$).

Después de la absorción, la desactivación del estado excitado se dará por distintos mecanismos tanto radiantes como no radiantes, los cuales aparecen en las reacciones r2 a r4,

donde el subíndice *rad* hace referencia a procesos radiantes y *nr* a no radiantes. La constante k_q corresponde a los procesos de atenuación que involucran al agente atenuante A y k_d es la constante que implica decaimientos por conversiones internas o cualquier otra relajación no radiante.



$$k_{nr} = k_q[A] + k_d \quad (e5)$$

Para los distintos procesos de relajación del estado excitado de X, las ecuaciones serían las siguientes:

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{rad} = -k_{rad}[X^*] \quad (e6)$$

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{nr} = -k_{nr}[X^*] \quad (e7)$$

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{relajación} = \left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{rad} + \left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{nd} \quad (e8)$$

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{relajación} = -(k_{rad} + k_{nr})[X^*] = -k_{obs}[X^*] \quad (e9)$$

Luego de integrar la ecuación 9 la expresión sería:

$$\ln\left(\frac{[X^*]_t}{[X^*]_0}\right) = -k_{obs}(t - t_0) \quad (e10)$$

El t_0 puede ser igual a 0, por lo cual la ecuación e10 se transforma en la ecuación e11, que es la ecuación general del decaimiento exponencial.

$$[X^*]_t = [X^*]_0 \exp(-k_{obs}t) \quad (e11)$$

La relación de desactivación radiante (e6) muestra la dependencia de la cantidad de fotones usados para medir la emisión como una función del tiempo dependiendo de $[X^*]_t$. Como $[X^*]_t$ depende de la constante de velocidad de decaimiento observada (k_{obs}), el decaimiento de la emisión depende del decaimiento del estado excitado y por lo tanto de la constante observada y no solamente de la constante radiante (k_{rad}).

La constante de velocidad de decaimiento es normalmente expresada como tiempo de vida $\tau_{obs} = 1/k_{obs}$, siendo las unidades de k_{obs} s^{-1} o Hz y por lo tanto las del tiempo de vida, segundos (s).

El rendimiento cuántico está relacionado con la constante de velocidad de decaimiento. En condiciones de excitación constante se da un equilibrio entre la absorción y la desactivación, haciendo que el cambio en la concentración del estado excitado sea cero. Esto lleva a deducir las ecuaciones e12 a e14.

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{\text{equilibrio}} = 0 = \left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{\text{abs}} + \left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{\text{relajación}} \quad (\text{e12})$$

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{\text{abs}} = k_{\text{abs}}[\text{fotón}][X] = N_{\text{abs}}^{\text{fotón}} \quad (\text{e13})$$

$$\left(\frac{d[X^*]}{dt}\right)_{\text{relajación}} = -k_{\text{obs}}[X^*] = -(k_{\text{rad}} + k_{\text{nd}})[X^*] \quad (\text{e14})$$

El rendimiento cuántico puede expresarse como la relación entre constantes de velocidad de decaimiento o tiempos de vida.

$$N_{\text{abs}}^{\text{fotón}} = k_{\text{obs}}[X^*] \quad (\text{e15})$$

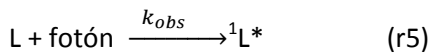
$$N_{\text{em}}^{\text{fotón}} = k_{\text{rad}}[X^*] \quad (\text{e16})$$

Sustituyendo las ecuaciones e15 y e16 en la definición de rendimiento cuántico (e2) obtenemos la ecuación e17.

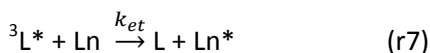
$$\Phi_{\text{em}} = \frac{N_{\text{em}}^{\text{fotón}}}{N_{\text{abs}}^{\text{fotón}}} = \frac{k_{\text{rad}}}{k_{\text{obs}}} = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{e17})$$

Al medir tanto el rendimiento cuántico como el tiempo de vida, se puede obtener el tiempo de vida radiante.

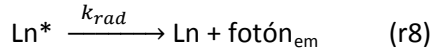
En los casos de complejos, hay que considerar los pasos correspondientes al proceso de sensibilización. Primero, el ligando L absorbe un fotón y pasa a su estado excitado singulete que eventualmente por medio de un proceso de entrecruzamiento (subíndice isc) se transforma en un estado excitado triplete.



Desde el estado triplete la energía es transferida (subíndice et) al ion lantánido.



Este paso es similar al observado en la reacción r4, donde la energía es absorbida por un aceptor A. Esto implica una desactivación no radiante del ligando L* y la excitación del ion Ln que se comportaría como aceptor A. El lantánido excitado puede entonces emitir un fotón por medio de una transición prohibida f-f.



Tanto el ligando como el lantánido pueden sufrir una desactivación. El ligando también puede emitir un fotón por fluorescencia desde su estado singulete, o por medio de entrecruzamiento puede emitir un fotón desde su estado triplete, observándose un fenómeno de fosforescencia. A su vez, el ligando puede desactivarse de forma no radiante, tanto de su estado singulete como triplete, por medio de conversión interna, atenuación u otros procesos no radiantes. Inclusive si el proceso de sensibilización es eficiente y si el proceso de entrecruzamiento y transferencia es rápido respecto a desactivaciones no deseadas, el lantánido puede desactivarse de manera no radiante, por lo cual la velocidad de desactivación radiante del lantánido está en competencia con los procesos no radiantes.

La eficiencia de la sensibilización es calculada mediante la medida del tiempo de vida observable del estado excitado del lantánido, el rendimiento cuántico de la sensibilización y el rendimiento cuántico intrínseco. La relación entre el tiempo de vida observable y radiante da el rendimiento cuántico intrínseco.

$$\phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (e18)$$

Sin embargo, la medida del rendimiento cuántico intrínseco no es sencilla y en general es sustituida por la medida del tiempo de vida radiante. De todas maneras, este cálculo es muy complejo, excepto para los casos del europio donde el rendimiento se aproxima a una simple fórmula de conversión. Esto es posible gracias a una excepcional propiedad del europio que exhibe una transición pura MD, la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, donde la intensidad de ésta es prácticamente independiente del medio que lo rodea. Entonces para realizar el cálculo sólo es necesario emplear el espectro de emisión y relacionar la intensidad integral del espectro de emisión sobre la intensidad de la transición MD. También es necesario conocer el índice de refracción del medio n y un parámetro $A_{MD,0}$ definido por la fuerza de la transición MD. Para el Eu(III), $A_{MD,0} = 14,65 \text{ s}^{-1}$.

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = k_{rad} = A_{MD,0} n^3 \left(\frac{I_{total}}{I_{MD}} \right) \quad (e19)$$

Ya sea conociendo el tiempo de vida radiante y observable o el rendimiento cuántico intrínseco y el tiempo de vida observable, se puede calcular el parámetro faltante.

El tiempo de vida observable usualmente varía de forma significativa con la temperatura, a diferencia del tiempo de vida radiante que varía muy poco. Esta dependencia viene dada por el hecho de que muchas desactivaciones no radiantes del ion lantánido vienen de procesos vibracionales. Sin embargo, el tiempo de vida observable no depende de la longitud de onda de excitación. Una excitación directa de la transferencia prohibida $f-f$ o del ligando sensibilizante resulta en el mismo tiempo de vida observable.¹

5.1.7 El caso particular del europio

Tomando el Eu(III) como ejemplo, muchos de sus compuestos muestran una marcada fotoluminiscencia, originada en la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1-6$). En muchos casos las transiciones a los niveles 7F_5 y 7F_6 no se observan, debido a que quedan fuera del rango de longitud de onda del detector. Las transiciones desde estados excitados más altos (5D_1 , 5D_2 , 5D_3) no son comúnmente observables.

Una observación que se puede hacer a partir de la inspección de las posiciones de las diferentes transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ es que la diferencia entre una línea correspondiente a un nivel J y la línea $J + 1$ aumenta con el aumento del valor de J , es decir, la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ está muy cerca de la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, pero la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ está a más de 50 nm de la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$. Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que la división del multiplete 7F_n corresponde muy bien con las reglas de intervalo de Landé: el intervalo entre niveles de energía sucesivos es proporcional al mayor de los valores de momento angular total J (es decir, la división aumenta con el aumento de los valores J).

Las reglas de selección en ΔS y ΔL son estrictamente válidas solamente en el esquema de acoplamiento Russell-Saunders. Ellas se relajan en el esquema de acoplamiento intermedio, por lo cual S y L no son buenos números cuánticos en este esquema. A diferencia de ellos, J es un buen número cuántico en el esquema de acoplamiento intermedio; las reglas de selección para ΔJ son más rigurosas. Éstas solo pueden relajarse cuando hay mezcla entre los niveles J . Por esta razón, las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 3, 5$) tienen una intensidad muy débil. La mezcla entre los niveles J involucra la combinación de funciones de onda de subniveles de diferentes niveles J , cuando sus representaciones irreducibles son las mismas. Por lo tanto, las funciones de onda con la misma simetría pueden mezclarse bajo la influencia del campo cristalino. El grado de mezclado- J entre dos multipletes J y J' es inversamente proporcional a la diferencia de energía entre los estados J y J' .

5.2. Materiales y métodos

Los espectros de excitación y emisión a temperatura ambiente fueron obtenidos en un espectrofluorímetro HORIBA JobinYvon, modelo SPEX Fluorolog 3, equipado con una lámpara de xenón CW (450 W) y un detector fotocontador PPD. Los espectros fueron corregidos por la distribución de intensidad de la lámpara y las funciones de respuesta de los monocromadores y del detector. La excitación para la medida del tiempo de vida se realizó por medio de un pulso de la lámpara de xenón. Todas las mediciones se realizaron para los complejos en estado sólido, usando una cubeta plana y excitación y recolección frontales. Las medidas fueron realizadas en el laboratorio del Instituto de Física de São Carlos, Universidad de São Paulo - IFSC/USP.

5.3. Resultados

5.3.1 Ligandos

Se realizaron los espectros de luminiscencia para los ligandos ácido N-benciliminodiacético, ácido N-(2-hidroxietil)iminodiacético y N-metiliminodipropiónico en estado sólido a

temperatura ambiente. En la figura 5.6 se puede observar el espectro de excitación de los ligandos.

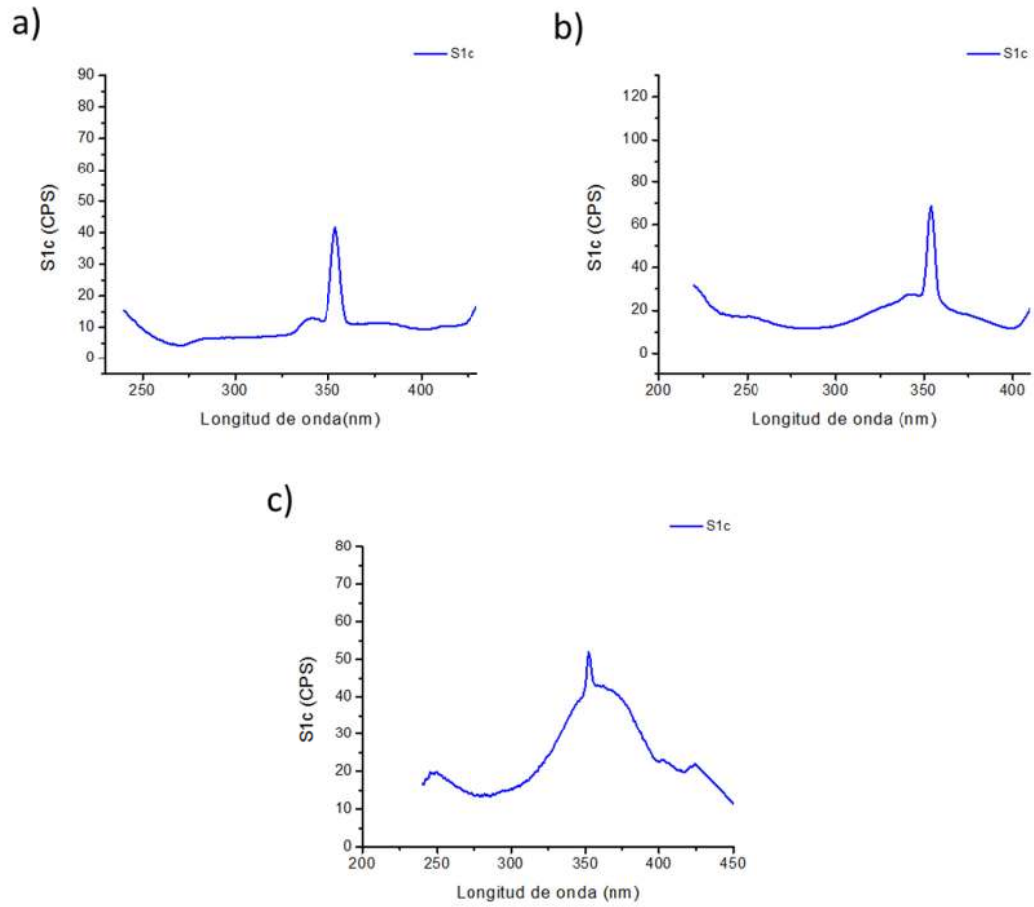


Figura 5.6. Espectros de excitación de los ligandos. a) bzilda, $\lambda_{Em} = 425$ nm; b) hida, $\lambda_{Em} = 442$ nm; c) midp, $\lambda_{Em} = 426$ nm.

El espectro de emisión de los ligandos aparece en la figura 5.7. Se puede observar dos bandas de emisión a 389 nm y 425 nm para bzilda, 390 nm y 442 nm para hida, 389 nm y 426 nm para midp.

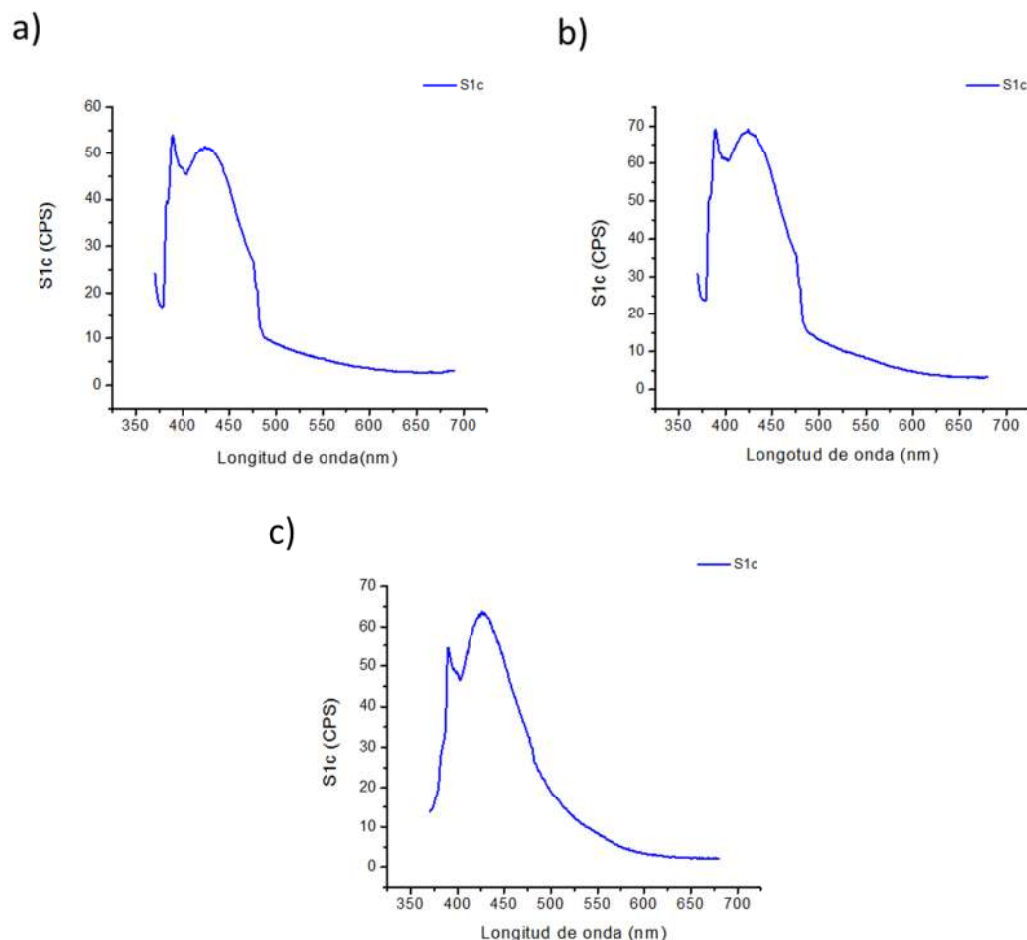


Figura 5.7. Espectros de emisión de los ligandos. a) bzlida, $\lambda_{ex} = 353$ nm; b) hida, $\lambda_{ex} = 354$ nm; c) midp, $\lambda_{ex} = 352$ nm.

5.3.2 Eubzlida

El espectro de excitación del complejo en estado sólido $[\text{Eu}_2(\text{bzlida})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Eubzlida) fue registrado en el rango de 250 a 420 nm, monitoreando la emisión del ligando a 425 nm (figura 5.8a). Además, se monitoreó el espectro de excitación para el complejo, siguiendo la emisión del ion lantánido a una longitud de onda de 590 nm correspondiente a la transición $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, en el rango de 310 a 570 nm (figura 5.8b).

Para el espectro de excitación monitoreando la emisión del ligando, se puede observar una banda ancha de excitación en la región del UV, que podría corresponder al bzlida coordinado. Esta banda presenta un máximo a una longitud de onda de 370 nm.

Al observar el espectro de excitación a una emisión de 590 nm correspondiente a la emisión del Eu (figura 5.8b), pueden observarse varias bandas de excitación que son asignadas a las transiciones de interconfiguración $4f$ desde el estado fundamental $^7\text{F}_0$ a los estados excitados: $^5\text{G}_6$ (361 nm), $^5\text{H}_4$ (374 nm), $^5\text{G}_2$ (381 nm), $^5\text{L}_6$ (394 nm), $^5\text{D}_2$ (464 nm) y $^5\text{D}_1$ (532 nm). En este espectro, la ausencia de la banda del ligando, la cual debería ser una banda ancha a longitudes de onda de 350 nm o menores, significa que no se produce una buena transferencia de energía entre el centro metálico y el ligando. Por esta razón, se puede decir que el efecto antena del ligando es pobre o nulo en este complejo. Esto es esperable debido a la gran diferencia de

energía que hay en estos complejos entre el nivel energético del ligando y el correspondiente aceptor en el Eu(III).^{7,8}

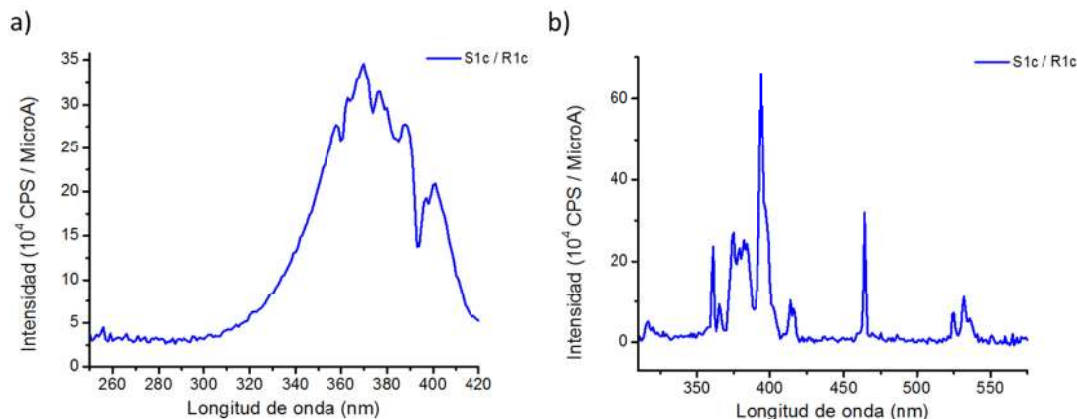


Figura 5.8. Espectros de excitación del complejo Eublida a) $\lambda_{em} = 430$ nm, b) $\lambda_{em} = 590$ nm.

Al observar nuevamente la figura 5.8a puede apreciarse en la región de absorción del ligando una serie de pozos de reabsorción que coinciden con las bandas de absorción del espectro de excitación del Eu. Esto sería un indicio de que hay una cierta transferencia de energía desde el ligando al ion metálico.

En la figura 5.9a se muestra el espectro de emisión del complejo Eublida, al excitar a 340 nm, en el rango de longitudes de onda de 360 a 660 nm. Dicho espectro presenta bandas estrechas e intensas que se asignan a las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ con $J = 1$ a 4. Estas transiciones están dominadas por la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ alrededor de 614 nm. El complejo Eublida presenta dos centros metálicos cristalográficamente distintos, los que podría provocar que haya dos sitios con simetrías distintas ocupados por el Eu, los cuales emitan simultáneamente.

A una longitud de onda de 578 nm puede observarse la banda correspondiente a la transición estrictamente prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (figura 5.9b), la cual sólo es visible en los casos en que el centro metálico presente una baja simetría, del tipo C_{nv} , C_n o C_s , no ocupando el Eu(III) un sitio centrosimétrico en el cristal. La posibilidad de que esta transición ocurra, se explica en el relajamiento de las reglas de selección de Judd–Ofelt, las cuales prohíben las transiciones con $\Delta J = 0$. Dicha relajación sucede debido al desdoblamiento del campo cristalino y la posibilidad del mezclado de J , presentando la función de onda de 7F_0 contribuciones de los estados $J = 2, 4$ y 6. Por su carácter estrictamente prohibido, esta transición es muy débil, como se puede observar en este caso. Como el valor de J es 0, no se produce una separación en distintos componentes, por lo cual solamente se observa un pico. Sería posible observar más de una banda para esta transición, únicamente cuando el Eu(III) ocupa más de un sitio en el cristal y estos no son centrosimétricos. El número de bandas en estos casos es igual al número de sitios que ocupa el metal. En el caso del complejo Eublida, del estudio estructural es posible observar que hay dos centros cristalográficos distintos ocupados por el lantánido, por lo cual sería esperable más de una banda para esta transición. La presencia de una única banda puede estar indicando que ambos sitios presentan una simetría muy similar. Otra posibilidad es que solo uno de los centros metálicos emita y que el otro al excitarse transfiera su energía al primero, observándose un solo sitio emisor. De todas maneras, para poder conocer los

pormenores de la influencia de la simetría en el espectro de los iones Eu(III) en el complejo, sería necesario obtener un espectro de alta resolución a baja temperatura.^{9,10}

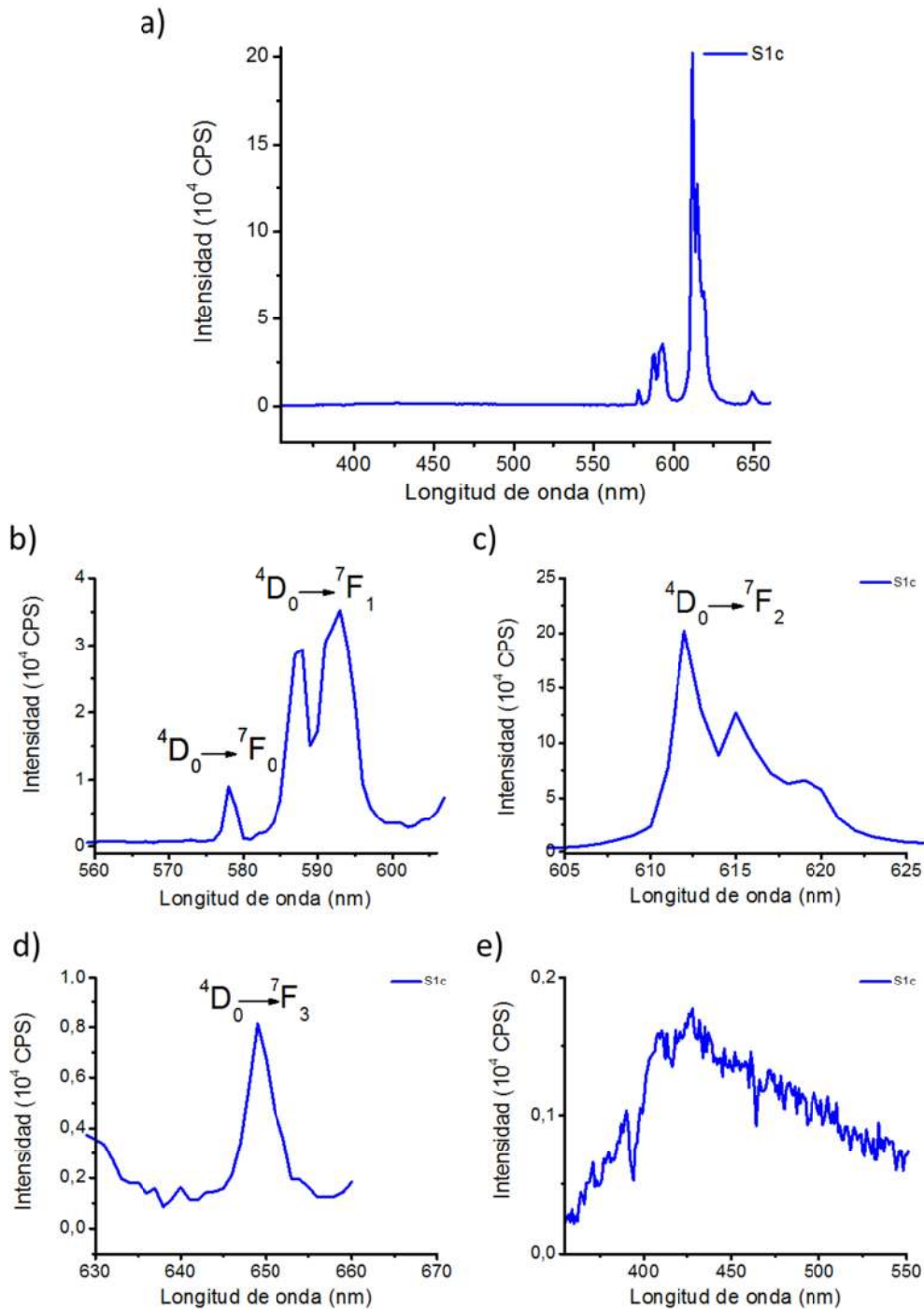


Figura 5.9. Espectros de emisión del complejo Eubzida $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 360 a 660 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 570 a 605 nm, c) en el rango de longitudes de onda de 605 a 640 nm, d) en el rango de longitudes de onda de 620 a 660 nm, e) en el rango de longitudes de onda de 380 a 550 nm.

La transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ es una transición de dipolo magnético, la cual se encuentra a una longitud de onda de alrededor de 591 nm (figura 5.9b). Esta transición involucra un estado de $J = 1$, por lo cual para casos donde la simetría del ion Eu(III) no es tan alta, se pueden llegar a observar tres bandas para la transición. Se detectaron al menos dos bandas para esta

transición, una a 588 nm y otra banda más ancha que seguramente esté formada por dos bandas estrechas centrada en 593 nm, que no se pudieron resolver. La presencia de más de una banda podría deberse a una baja simetría en los centros Eu(III). De todas maneras, existen otros ejemplos de compuestos de Eu con la misma geometría que la observada en este caso (prisma trigonal triapicada distorsionada), donde no se observan las tres bandas esperables para este tipo de geometría. Esto sucede por ejemplo en el caso del compuesto con oda $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{oda})_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹¹. En el compuesto de oda, aunque la geometría es de prisma trigonal triapicada distorsionada, la disposición de los átomos en la primera esfera de coordinación es semejante a una esfera, por lo cual no se da separación en los distintos componentes del nivel 7F_1 . En el caso del Eubzlida, aunque el ligando también es un dicarboxilato y la geometría adoptada en la primera esfera de coordinación es similar, la distorsión en la geometría provocada principalmente por las largas distancias de enlace Eu-N, producirían la separación del estado 7F_1 . De todas maneras, la presencia de los dos centros Eu diferentes en el complejo Eubzlida también podría ser responsable del desdoblamiento de la banda. La intensidad de las transiciones de dipolo magnético es independiente del entorno de coordinación, por lo cual son utilizadas para normalizar los espectros y poder comparar intensidades de espectros diferentes.^{9,10}

Como se mencionó anteriormente la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es la más intensa en el espectro (figura 5.9c). Esta transición es llamada hipersensible debido a que es más influenciada por el entorno de coordinación y la naturaleza del ligando unido al metal, en comparación con otras transiciones de dipolo eléctrico.⁹ Para valores de $J = 2$ es posible observar hasta cinco bandas ($2J + 1$ componentes), para simetrías bajas. En este caso se logran observar de forma clara 3 bandas correspondientes a la transición al nivel 7F_2 , las cuales están a 612, 615 y 619 nm y un hombro a 613 nm. Para la geometría prismática trigonal triapicada distorsionada es esperable obtener este perfil de espectro en esta región, como se puede observar también para el $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_3]$ (pic = picrato; HMPA = hexametilfosforoamida), el cual presenta tres bandas para la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ o el $[\text{Eu}(\text{pic})_3(\text{DEPP})_3]$ (DEPP = α -(dietoxifosforil)propanona) que tiene cuatro bandas.¹² Como para las transiciones anteriores, el desdoblamiento de las bandas también puede tener la contribución de la presencia de los dos centros Eu en el compuesto.

A una longitud de onda de 649 nm se puede apreciar la banda correspondiente a la transición prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, la cual es muy débil (figura 5.9a). La baja intensidad que presenta se debe a las reglas de selección que la hacen prohibida y a que el único aporte que tiene a la probabilidad de que suceda es la mezcla de niveles J . Además, esta transición presenta una gran perturbación de campo cristalino.

En el espectro obtenido excitando a 340 nm no es posible obtener la banda de transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, debido a que esta cae en el armónico. Esta puede observarse en la figura 5.10a, que corresponde al espectro realizado al excitar directamente al Eu, a una longitud de onda de 394 nm. Se puede observar que el perfil de ambos espectros es prácticamente el mismo para las transiciones ya descritas, lo cual es esperable. Para la región de longitud de onda cercana a 691 nm se pueden observar las bandas correspondientes a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (figura 5.10b). Esta transición también es de dipolo eléctrico y como la ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ depende del entorno de coordinación, pero no es hipersensible. El valor absoluto de la intensidad de esta transición

generalmente puede tener errores por el método de medida, por lo cual rara vez es comparada su intensidad respecto a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. De todas maneras, su intensidad por lo general es media a alta, como es el caso de este espectro. Para el estado 7F_4 al tener un $J = 4$, es esperable tener una gran separación de componentes del término. En este caso se pueden observar siete a 685, 688, 691, 695, 695, 703 y 705 nm, las cuales pueden ser resultado de la simetría que rodea a los iones Eu, así como a la presencia de los dos centros diferentes.

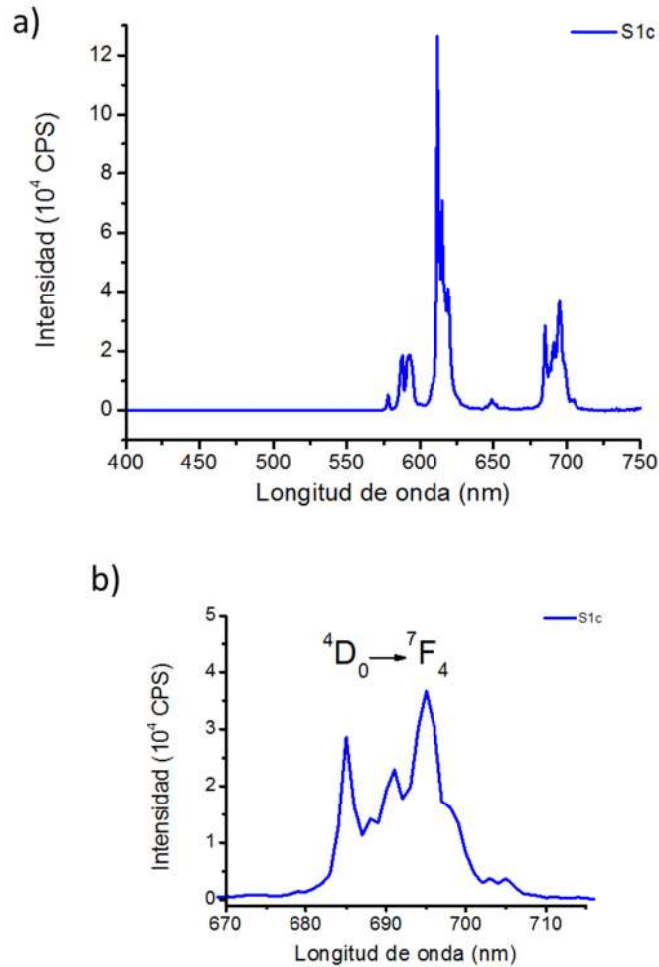


Figura 5.10. Espectros de emisión del complejo Eubzlida $\lambda_{Ex} = 394$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 400 a 750 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 660 a 715 nm.

Volviendo al espectro de emisión excitando de forma indirecta al metal a 340 nm (figura 5.9d), se puede observar que en la región de 430 nm hay una banda ancha la cual se puede atribuir a la emisión del ligando. La presencia de la banda del ligando en el espectro de emisión podría implicar que el proceso de transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente, por lo cual el efecto antena es pobre.^{9,13}

Se obtuvieron las curvas de decaimiento de la luminiscencia del nivel 5D_0 fijando la longitud de onda de emisión a 614 nm y de excitación en 393 nm y 350 nm a temperatura ambiente. Las curvas se muestran en la figura 5.11, donde se observa que las mismas ajustan a un decaimiento mono-exponencial. A partir de los resultados se pudo calcular el tiempo de vida

(τ) el cual es de 0,52 ms al excitar al complejo a 393 nm y 0,48 ms al excitarlo a 350 nm. Hay una pequeña reducción en el tiempo de vida al cambiar la energía de excitación, pero dentro del error de la medida. Nuevamente, estas curvas de decaimiento son indicios de que ambos sitios ocupados por el Eu en el complejo tienen una simetría similar, siendo esta simetría baja, o que solo emite un centro Eu y el otro transfiere su energía al que emite. El tiempo de vida es comparable con otros tiempos de vida encontrados en la bibliografía, como se observa en la tabla 5.2. El tiempo de vida obtenido implica una estabilización intermedia del estado excitado del complejo, en comparación con los valores bibliográficos. Valores de tiempo de vida de esta magnitud, son típicos de compuestos con iones lantánidos coordinados por moléculas de agua, como es el caso del complejo Eubzlida, en el cual los centros metálicos están rodeados por una y dos moléculas de agua de coordinación cada uno. El acoplamiento de las transiciones electrónicas del Ln(III) con la energía vibracional del grupo OH provoca la atenuación de la luminiscencia del compuesto.¹³

Compuesto	Tiempo de vida (ms)	Referencia
[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]	0,260	14
[Eu(TTA) ₃ phen]	0,687	14
[Eu(TPA)(TTA)phen]	0,654	14
[Eu ₂ (TPA)(TTA) ₄ phen ₂]	0,486	14
[Eu(pmbp) ₃ ·4H ₂ O]	0,38	15
(Bu ₄ N)[Eu(pmbp) ₃ ·2H ₂ O]	0,39	15
[Eu(pmcp) ₃ ·4H ₂ O]	0,30	15
[Eu(pmcp) ₃ ·phen]·2H ₂ O	0,79	15
[Eu ₃ (DBM) ₆ L]	0,279	16
[Eu ₃ (DBM) ₆ (bipy) ₃ L]	0,820	16
[Eu ₃ (DBM) ₆ (phen) ₃ L]	0,804	16
[Eu(DPAP) ₃ ·12H ₂ O]	0,69	17
[Eu(bpy) ₃]	1,8	13

5.2. Tiempos de vida de algunos compuestos de Eu(III) con ligandos cromóforos. HTTA = 2-tieniltrifluoroacetato; TPA = ácido tereftálico; phen = fenantrolina; pmbp y pmcp = derivados de pirazolona; L = una tris- β -dicetonato, bipy = 2,2'-bipiridina; DBM = dibenzoilmetano; DPAP = ácido 6-difenilamine carbonil 2-piridincarboxílico; bpy = 4-(4'-tert-butilfenil-4-yl)-2,2'-bipiridin-6-carboxilato.

Otro parámetro que puede ser calculado es el tiempo de vida radiante (τ_{rad}), el cual es el tiempo de vida en ausencia de procesos no radiantes. Este se calcula a partir de espectros de emisión corregidos, como los obtenidos en este caso, utilizando la ecuación e19. Suponiendo un índice de refracción n de 1,55 para los compuestos sólidos,⁹ integrando todos los picos del espectro de emisión de la figura 5.9 para obtener I_{total} e integrando el pico correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, se puede calcular τ_{rad} . Este cálculo es aproximado, ya que en el espectro faltan las transiciones ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ y ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$, las cuales por lo general tienen áreas pequeñas y el aporte a la I_{total} es bajo. En este caso se obtuvo un valor de $\tau_{rad} = 2,53$ ms. A su vez, con el tiempo de vida y el tiempo de vida radiante es posible calcular el rendimiento cuántico intrínseco, según la fórmula e18, $\phi_{Eu}^{Eu} = 0,207$. El rendimiento cuántico $\phi_{bzilida}^{Eu}$ se relaciona con el rendimiento cuántico intrínseco a través de la fórmula e3 y éste no puede ser mayor al intrínseco, ya que el proceso de sensibilización no puede aumentar el rendimiento cuántico. Dado que la intensidad de luminiscencia es el producto del coeficiente de absorción a la longitud de onda de excitación y el rendimiento cuántico, una absorción de luz más fuerte por el cromóforo (antena) dará lugar a una luminiscencia más intensa. Los coeficientes de

absorción de los cromóforos pueden ser más de tres órdenes de magnitud mayores que las de las transiciones $f-f$ del ion lantánido. Por esta razón se puede afirmar que el rendimiento cuántico en este caso sólo puede ser menor o igual a 0,207, siendo más cercano a este valor siempre y cuando la eficiencia de sensibilización η_{sens} sea alta (cercana a 1). Se puede decir que para este complejo el rendimiento cuántico intrínseco es intermedio, dándose procesos de decaimiento no radiante en los cuales se pierde energía. Como consecuencia de esto, tampoco es posible obtener rendimientos cuánticos muy altos, como se puede ver al comparar el mayor rendimiento cuántico posible (rendimiento cuántico intrínseco), con valores obtenidos en la bibliografía.¹⁸

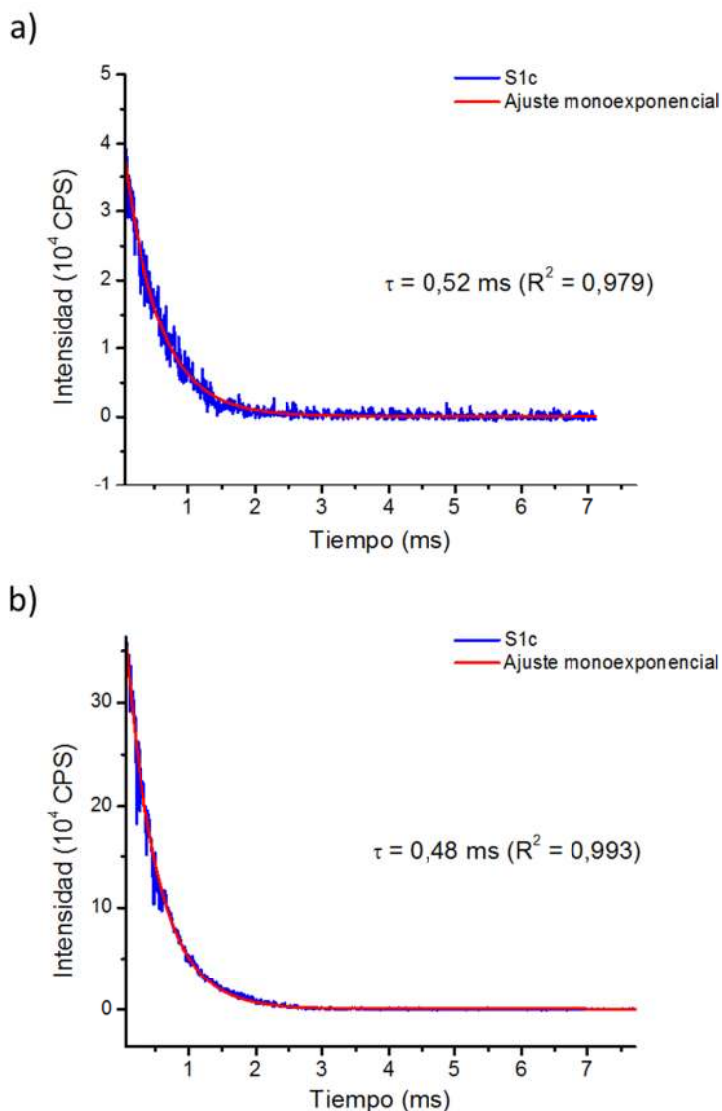


Figura 5.11. Curvas de decaimiento a $\lambda_{Em} = 614$ nm a) $\lambda_{Ex} = 393$ nm, b) $\lambda_{Ex} = 350$ nm.

5.3.4. Euhida

El espectro de excitación del complejo $[Eu(\text{hida})](CF_3SO_3) \cdot 13H_2O$ (Euhida) fue monitoreado en el rango de 250 a 430 nm, correspondiente a la emisión del ligando a 448 nm (figura 5.12a). Además, se registró el espectro de excitación para el complejo, monitoreando la emisión

correspondiente al ion lantánido a una longitud de onda de 590 nm correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, en el rango de 310 a 570 nm (figura 5.12b).

El espectro tomado a una longitud de onda de emisión de 590 nm, es similar al obtenido para el compuesto Eubzlida (figura 5.8), se pueden observar varias bandas de excitación que son asignadas a las transiciones de interconfiguración $4f$ desde el estado fundamental 7F_0 a los estados excitados: 5H_6 (317nm), 5G_6 (361nm), 5H_4 (374nm), 5G_2 (380nm), 5L_6 (394nm), 5D_2 (464nm) y 5D_1 (532nm). En este caso tampoco es posible observar la banda del ligando en este espectro, por lo cual se descarta un intercambio de energía eficiente entre el ligando y el complejo.^{7,8}

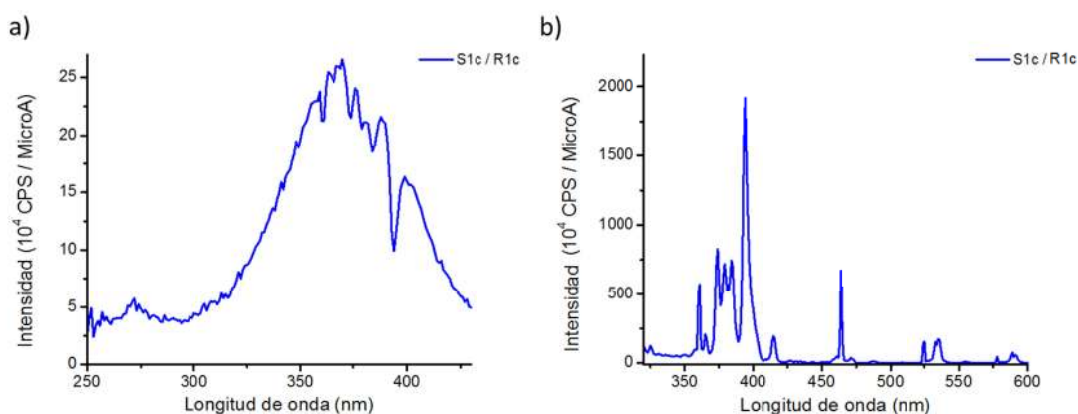


Figura 5.12. Espectros de excitación del complejo Euhida a) $\lambda_{Em} = 448$ nm, b) $\lambda_{Em} = 590$ nm.

Como para el caso del bzilda, se pueden observar los pozos de reabsorción en el espectro de excitación del ligando (figura 5.8a), los cuales coinciden con el espectro de excitación del complejo Euhida a la longitud de onda de emisión del Eu (figura 5.8b). Esto implica cierta transferencia de energía entre el ligando y el lantánido.

En la figura 5.13a se muestra el espectro de emisión del complejo Euhida, excitando a 350 nm, en el rango de longitudes de onda de 370 a 680 nm. Dicho espectro presenta bandas estrechas e intensas que se asignan a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ con $J = 0$ a 3. Estas transiciones están dominadas por la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a 615 nm.

Como para el caso del bzilda, es posible observar la banda correspondiente a la transición prohibida $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (figura 5.13b), la cual sólo es visible en los casos en que el centro metálico presente una baja simetría, del tipo C_{nv} , C_n o C_s . Esta banda, que como se ha mencionado es en general poco intensa, aparece a una longitud de onda de 578 nm, similar a lo observado para el compuesto de Eu con bzilda. No se observa desdoblamiento de esta banda, lo que indica que no hay más de un centro metálico que emita con diferente simetría. Esto último es esperable, debido a que en este complejo solo se cuenta con un sitio cristalográfico para los lantánidos, como se pudo elucidar a partir del estudio estructural (4.2. Complejos de hida).^{9,10}

La banda correspondiente a la transición de dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, es observada en este caso a una longitud de onda de aproximadamente 590 nm (figura 5.13b). Se puede observar el desdoblamiento de la misma en dos subniveles, los cuales están a 589 y 592 nm. La diferencia de energía entre estos dos subniveles observados es de tan solo 3 nm, lo cual indica que el

entorno del Eu en este caso no tiene una simetría tan baja. Para los casos con muy bajas simetrías se pueden esperar desdoblamientos diez veces mayores.⁹

Nuevamente la banda dominante en el espectro es la correspondiente a la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, alrededor de 615 nm. Como en el caso de la banda correspondiente a la transición magnética, nuevamente se puede observar un menor desdoblamiento que para esta misma transición en el complejo Eubzlida (figura 5.13c). En este caso se observa una banda estrecha predominante a 615 nm y un subnivel que aparece como un hombro a 612 nm. Es posible obtener este patrón de desdoblamiento para las tres primeras bandas descritas con simetrías del tipo C_{nv} y C_n .⁹

Alrededor de 648 nm se encuentra la banda correspondiente a la transición estrictamente prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (figura 5.13d), la cual al ser de carácter prohibido tiene una intensidad muy baja.

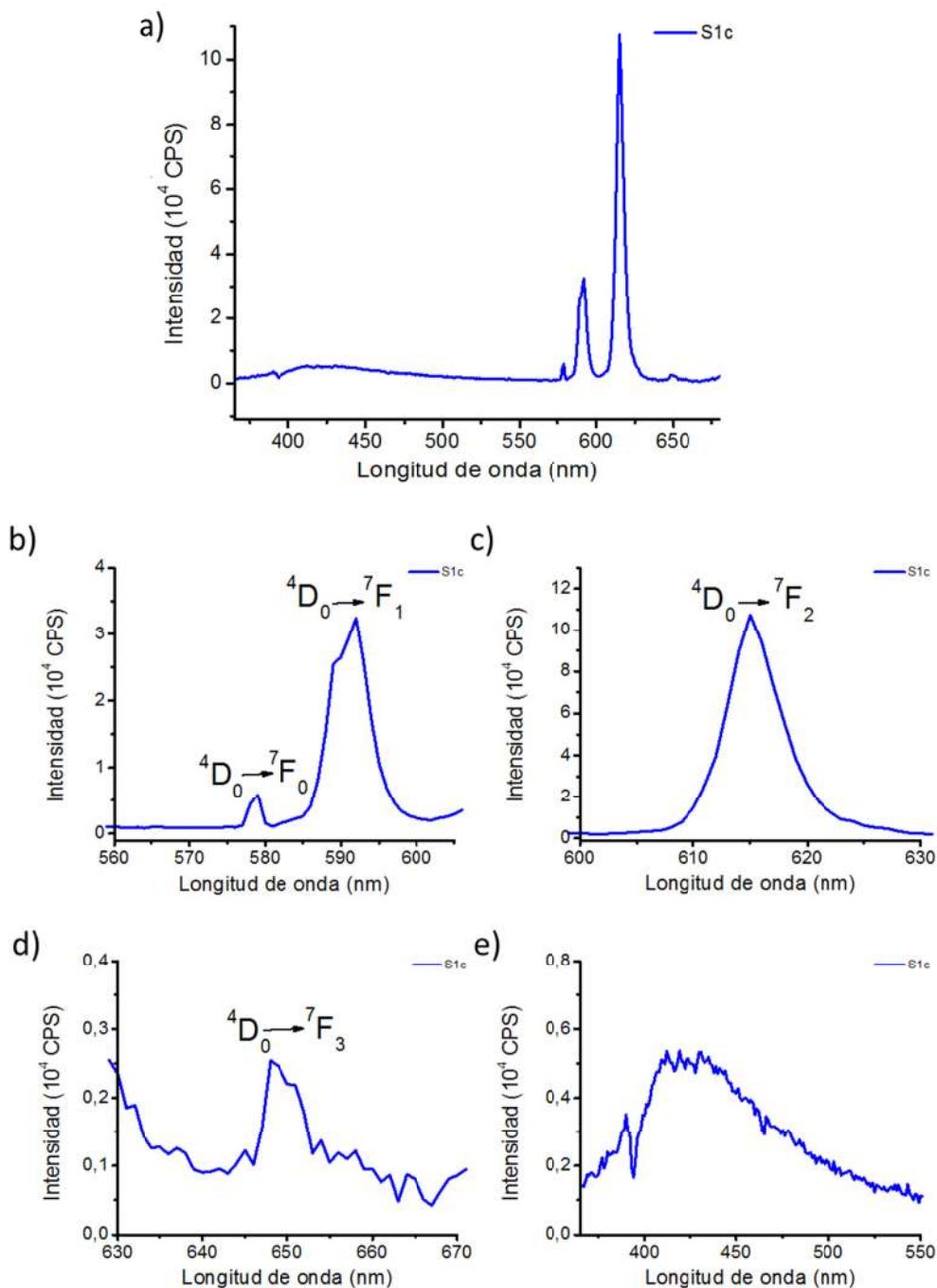


Figura 5.13. Espectros de emisión del complejo Euhida $\lambda_{\text{ex}} = 350$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 360 a 660 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 570 a 605 nm, c) en el rango de longitudes de onda de 605 a 640 nm, d) en el rango de longitudes de onda de 620 a 670 nm, e) en el rango de longitudes de onda de 370 a 550 nm.

En la figura 5.14a se puede observar el espectro de emisión tomado al excitar a una longitud de onda de 394 nm, lo cual implica excitar directamente al centro metálico. Se puede observar que el perfil es similar al espectro tomado a 350 nm, pudiéndose ver en este caso la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (figura 5.14b). Como ya se mencionó para el bzilda, esta transición también depende del entorno de coordinación. La misma aparece a una longitud de onda de 693 nm, con un desdoblamiento en cinco subniveles, a longitudes de onda de 687, 693, 696, 700 y 704 nm. Al igual que para las otras transiciones, al compararlas con el compuesto Eubzilda, se puede

observar que el número de subniveles es menor, lo cual es concordante con una simetría algo más alta.

En el espectro realizado excitando a 350 nm es posible observar una banda ancha correspondiente a la emisión del hida formando el complejo, alcanzando una longitud de onda máxima a los 429 nm (figura 5.13d). La presencia de la banda del ligando en el espectro de emisión implica que el proceso de transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente, por lo cual el efecto antena es pobre.^{9,13,19}

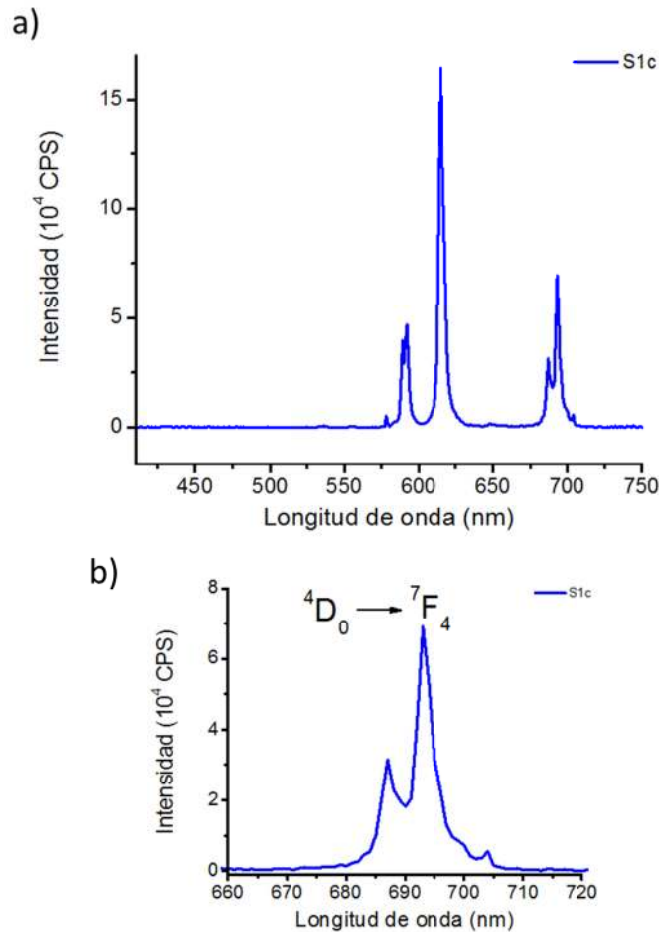


Figura 5.14. Espectros de emisión del complejo Euhida $\lambda_{\text{Ex}} = 394$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 400 a 750 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 660 a 720nm.

En la figura 5.15 se muestran las curvas de decaimiento de la luminiscencia del nivel 5D_0 , a una longitud de onda de excitación de 394 nm y 350 nm y de emisión de 615 nm. Las curvas se ajustaron a un decaimiento del tipo monoexponencial. El tiempo de vida (τ) obtenido a partir de las curvas es de 0,28 ms a 394 nm y 0,23 ms a 350 nm, los cuales son comparables con otros tiempos de vida ya enumerados para el Eubzlida. Se pueden destacar dos muy similares a este de 0,260 ms y 0,279 ms para $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (HTTA = 2-tieniltrifluoroacetato)¹⁴ y $[\text{Eu}_3(\text{DBM})_6\text{L}]$ (L es un tris- β -dicetonato, DBM = dibenzoilmetano)¹⁶ respectivamente. Nuevamente se observa un pequeño descenso en el tiempo de vida obtenido al no excitar directamente al centro metálico, pero esta diferencia está dentro del error analítico. Tiempos de vida de este orden son bajos, debido a que el estado excitado del centro metálico no está estabilizado. Esto seguramente se deba a la presencia de dos moléculas de agua en la primera

esfera de coordinación del complejo. Además, comparado con el complejo de Eubzlida, el complejo Euhida presenta en total más moléculas de agua por centro metálico, lo que explica el menor tiempo de vida. Pero, también es posible que el bzilda sea un ligando que estabiliza mejor al estado excitado del Eu.

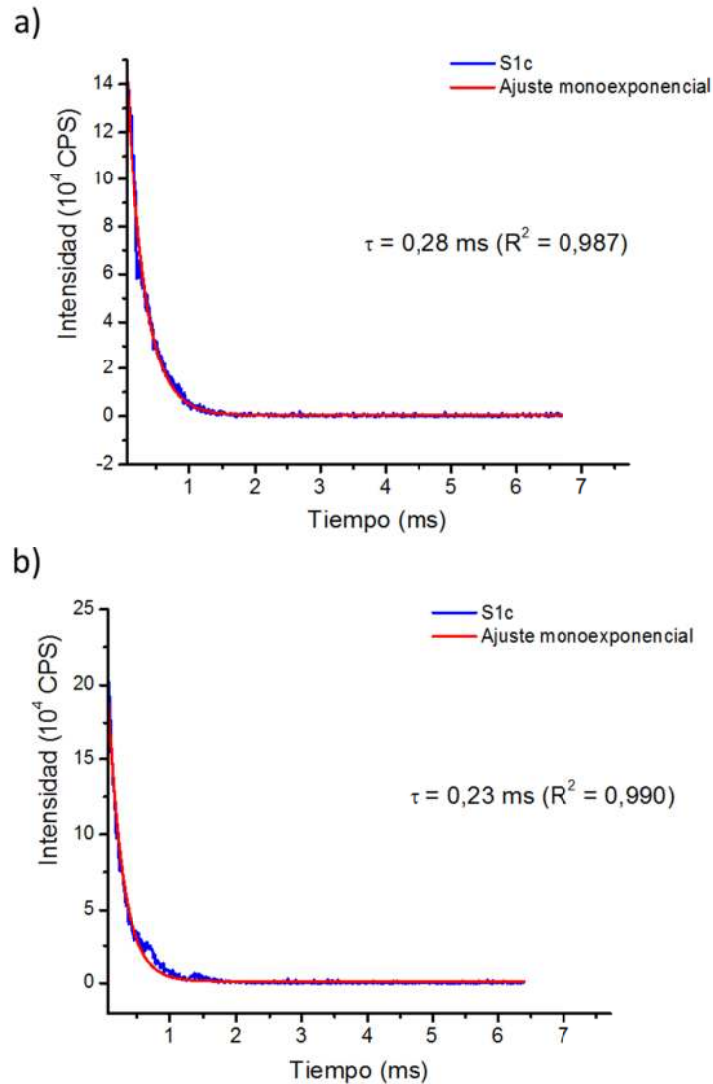


Figura 5.15. Curvas de decaimiento a $\lambda_{Em} = 614$ nm a) $\lambda_{Ex} = 393$ nm, b) $\lambda_{Ex} = 350$ nm.

Se puede calcular el tiempo de vida radiante (τ_{rad}), de igual forma que se calculó para el complejo con bzilda, a partir de la fórmula e19, del espectro de emisión a 394 nm y suponiendo un índice de refracción para el sólido de 1,55.⁹ El tiempo de vida radiante obtenido en este caso es de $\tau_{rad} = 3,07$ ms. Al calcular el rendimiento cuántico intrínseco según la fórmula e18, se obtiene $\phi_{Eu}^{Eu} = 0,091$. Por lo ya mencionado anteriormente, el rendimiento cuántico ϕ_{hida}^{Eu} no puede ser mayor al rendimiento cuántico intrínseco y va a tender a este valor siempre y cuando los procesos de sensibilización sean lo suficientemente eficientes, con eficiencia de sensibilización η_{sens} cercanos a 1. Un rendimiento cuántico de como máximo 0,091 es relativamente bajo, lo que implica que se dan muchos procesos de decaimiento no radiantes al absorber el complejo la radiación. Si se compara el valor obtenido con el del complejo Eubzlida, es claro que el rendimiento cuántico intrínseco es menor y por lo tanto la

eficiencia en el proceso de luminiscencia del complejo Euhida es menor a la del Eubzlida. Esto es coherente con la conclusión de que el hida tiende a estabilizar menos el estado excitado del Eu que el bzilda y la presencia de más aguas de coordinación por centro metálico.

5.3.5. Eumidp

El espectro de excitación del complejo Eumidp fue monitoreado en el rango de 240 a 415 nm, correspondiente a la emisión del ligando a 436 nm (figura 5.16a). Además, se registró el espectro de excitación para el complejo, monitoreando la emisión del ion lantánido a una longitud de onda de 590 nm correspondiente a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, en el rango de 310 a 570 nm (figura 5.16b).

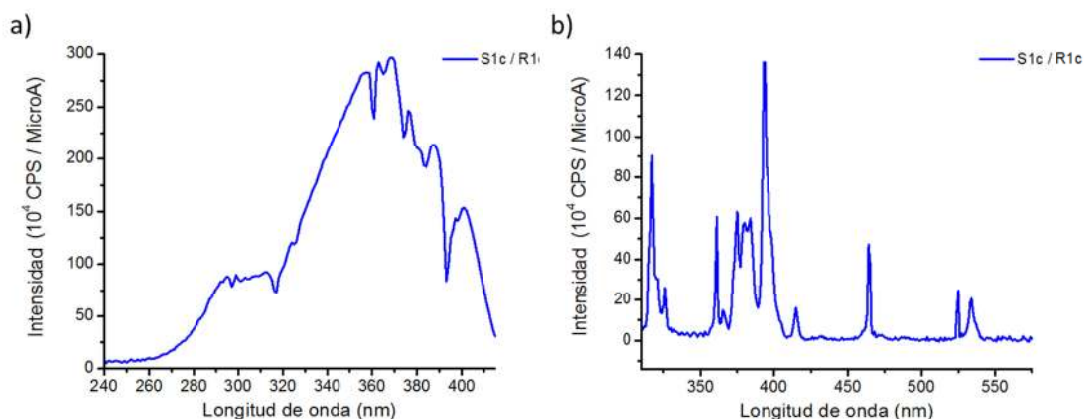


Figura 5.16. Espectros de excitación del complejo Eumidp a) $\lambda_{Em} = 436\text{nm}$, b) $\lambda_{Em} = 590\text{nm}$.

Para este ligando, en el espectro de excitación (figura 5.16a) se observa una banda ancha con un máximo de absorción en 368 nm.

En el caso del espectro de excitación monitoreando a la longitud de onda de emisión del europio (figura 5.16b) se pueden observar las bandas de excitación correspondientes a las interconfiguraciones $4f$ desde el estado fundamental 7F_0 a los estados excitados: 5H_4 (320nm), 5G_6 (361nm), 5H_4 (374nm), 5G_2 (380nm), 5L_6 (393nm), 5D_3 (415nm), 5D_2 (464nm), 5D_1 (532nm) y 5D_0 (582nm). En este caso, como en los anteriores, tampoco es posible observar la banda del ligando en este espectro, por lo cual se descarta un intercambio de energía eficiente entre el ligando y el complejo.^{7,8}

En el espectro de excitación del ligando (figura 5.16a), es posible ver como en casos anteriores, las bandas de reabsorción del ion Eu(III), las cuales se observan como pozos a las mismas longitudes de onda asignadas a las transiciones del centro metálico en el espectro de excitación de este.

En la figura 5.17 se muestra el espectro de emisión del complejo Eumidp, excitando a 340 nm, en el rango de longitudes de onda de 360 a 660 nm. Dicho espectro presenta bandas estrechas e intensas que se asignan a las transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ con $J = 0$ a 3. Estas transiciones están dominadas por la transición hipersensible $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ alrededor de 617 nm. Como en el caso del complejo Eubzlida, el compuesto presenta dos sitios distintos ocupados por los centros metálicos, por lo que se puede originar un desdoblamiento.

La banda correspondiente a la transición estrictamente prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, aparece nuevamente a una longitud de onda de 578 nm con baja intensidad. Como se mencionó en los casos anteriores, la aparición de esta banda implica simetrías del tipo C_{nv} , C_n o C_s . No se observa un desdoblamiento de esta banda, sugiriendo que ambos centros Eu en el complejo Eumidp presentan simetrías similares o que solo uno de los centros es el emisor y el otro ion Eu le transfiere su energía. Para indagar más a fondo este hecho sería necesario realizar experimentos de alta resolución y a baja temperatura.

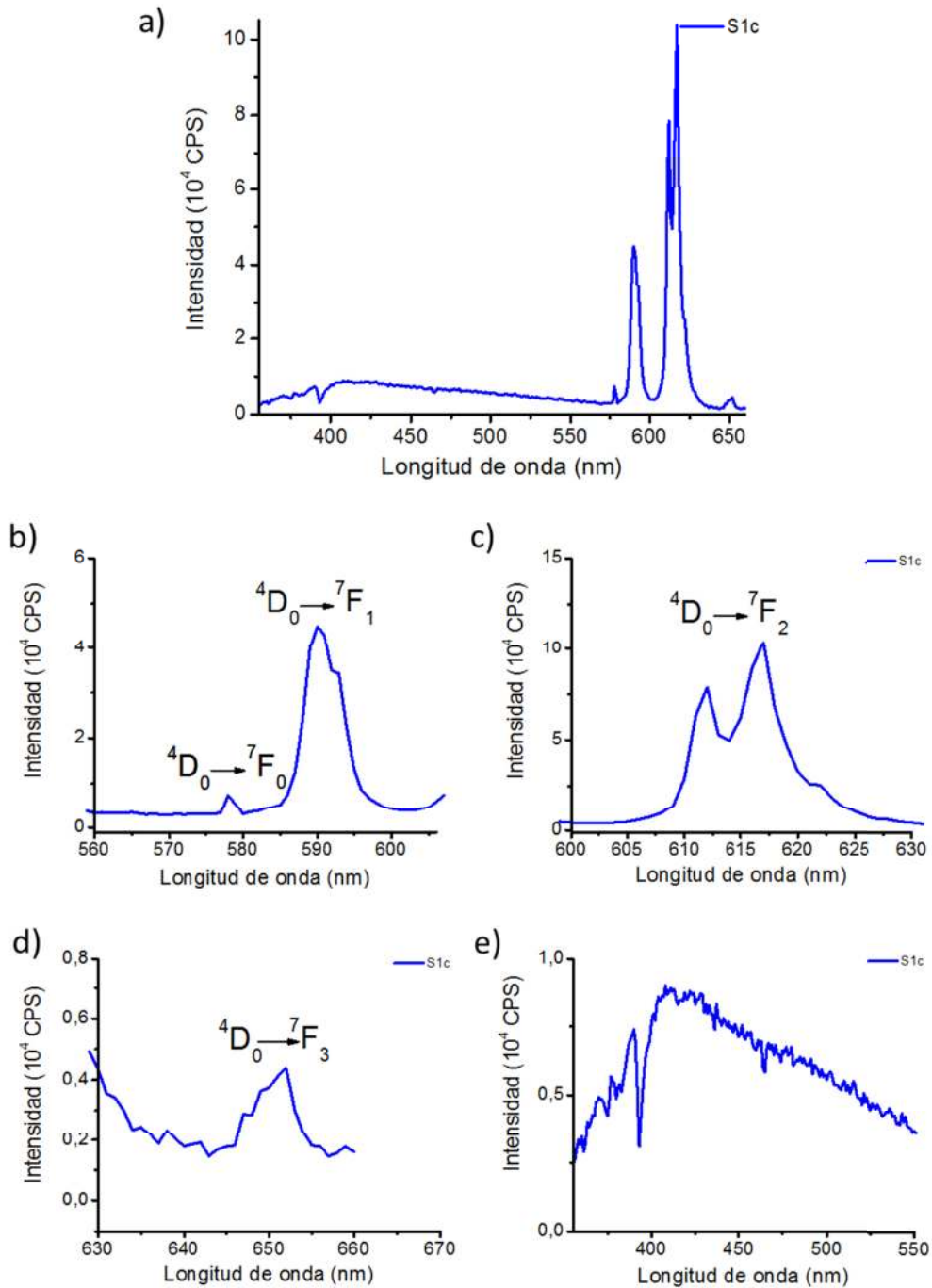


Figura 5.17. Espectros de emisión del complejo Eumidp $\lambda_{ex} = 340$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 360 a 660 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 570 a 605 nm, c) en el rango de longitudes de onda de 600 a 635 nm, d) en el rango de longitudes de onda de 635 a 670 nm, e) en el rango de longitudes de onda de 370 a 550 nm.

Aproximadamente a los 590 nm se encuentra la banda correspondiente a la transición de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, la cual tiene una intensidad independiente al medio que rodea al centro metálico. La banda presenta dos subniveles a 590 y 593 nm. La diferencia de energía entre estos dos subniveles observados es de tan solo 3 nm, lo cual indica que es de esperar un entorno del Eu con una simetría no tan baja, como sucedía para el Euhida.

De nuevo, la banda hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ es la dominante, apareciendo en este caso en el espectro a una longitud de onda alrededor de 617 nm. A diferencia del Euhida, donde la transición magnética y la hipersensible tienen un desdoblamiento bajo, para el Eumidp la banda hipersensible está separada en al menos tres subniveles, los cuales tienen una longitud de onda de 612, 617 y 622 nm. El patrón de desdoblamiento de esta banda para este caso es más similar al encontrado para el complejo Eubzida, lo cual puede indicar una simetría puntual del europio intermedia entre el Euhida y el Eubzida. De todas maneras, el desdoblamiento también puede ser causado por la presencia de los dos centros Eu.

Como para los otros casos, a una longitud de onda de 651 nm se encuentra una banda muy poco intensa, la cual corresponde a la transición prohibida ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$.

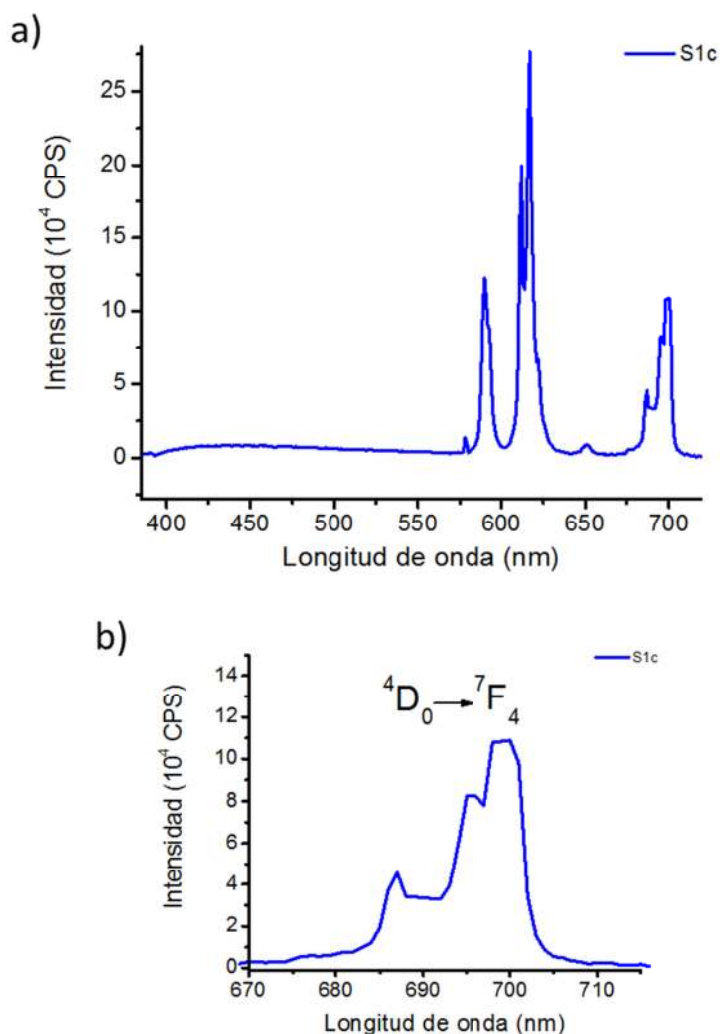


Figura 5.18. Espectros de emisión del complejo Eumidp $\lambda_{ex} = 394$ nm, a) en el rango de longitudes de onda de 400 a 750 nm, b) en el rango de longitudes de onda de 660 a 720 nm.

A 408 nm aparece una banda ancha correspondiente a la emisión del midp formando el complejo en el espectro excitando a 340 nm (figura 5.17d). La presencia de la banda del ligando en el espectro de emisión implica que el proceso de transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente, por lo cual el efecto antena es pobre.^{9,13}

Para observar la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, es necesario observar el espectro de emisión a 393 nm, que corresponde a la excitación directa al lantánido (figura 5.18), ya que la banda se encuentra cerca del armónico de 340 nm. Esta banda aparece alrededor de 694 nm y presenta por lo menos tres subniveles, más anchos que en otros casos, lo que podría sugerir que haya más que no fueron posibles de resolver en el espectro. Las tres longitudes de onda de estos subniveles son 687, 695 y 699 nm.

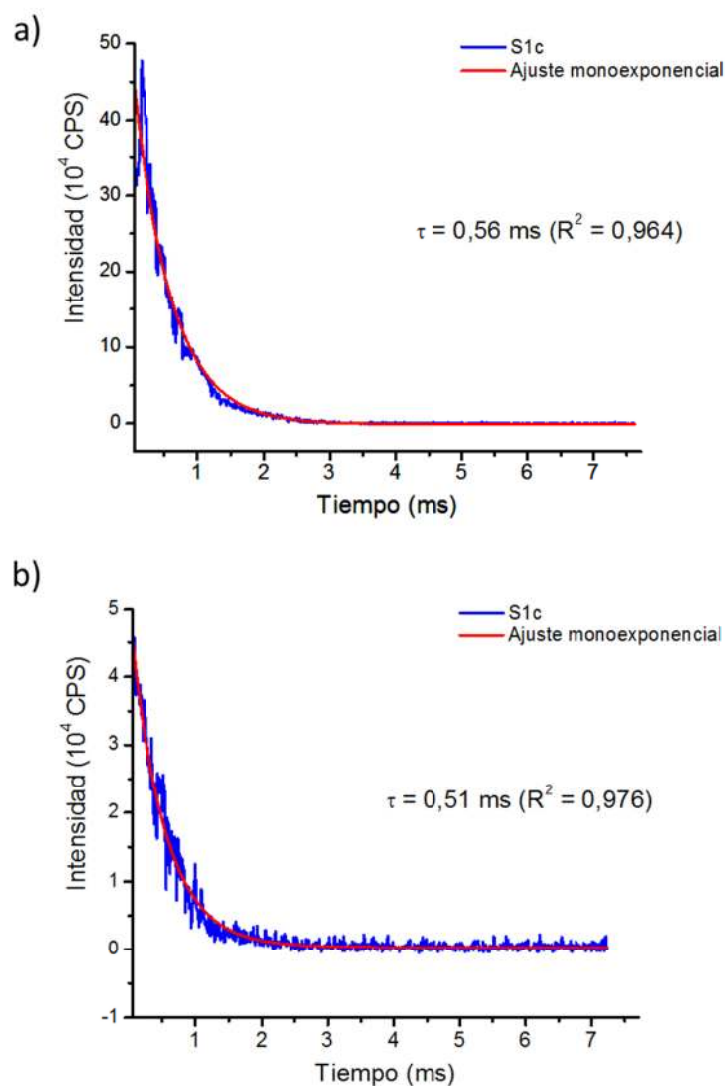


Figura 5.19. Curvas de decaimiento del complejo Eumidp a $\lambda_{Em} = 615\text{nm}$ a) $\lambda_{Ex} = 393\text{ nm}$, b) $\lambda_{Ex} = 350\text{ nm}$.

En la figura 5.19 se muestran las curvas de decaimiento de la luminiscencia del nivel 5D_0 , a una longitud de onda de excitación de 393 nm y 350 nm y de emisión de 615 nm. Las curvas se ajustaron a un decaimiento del tipo monoexponencial. El tiempo de vida (τ) obtenido a partir de las curvas es de 0,56 ms a 393 nm y 0,51 ms a 350 nm, los cuales son del mismo orden que

otros tiempos de vida ya presentados. Nuevamente se observa un pequeño descenso en el tiempo de vida obtenido al no excitar directamente al centro metálico, pero esta diferencia está dentro del error analítico. El tiempo de vida en este caso es similar al del complejo de Eubzlida y mayor al del Euhida. De igual forma, tiempos de vida de este orden son bajos, debido a que el estado excitado del centro metálico no está estabilizado. Esto seguramente se deba a la presencia de una y dos moléculas de agua en la primera esfera de coordinación de cada centro metálico en este complejo.

Mediante la ecuación e19 se determinó el tiempo de vida radiante. El tiempo de vida radiante obtenido en este caso es de $\tau_{\text{rad}} = 3,40$ ms. Al calcular el rendimiento cuántico intrínseco según la fórmula e18, se obtiene $\phi_{\text{Eu}}^{\text{Eu}} = 0,165$. De esta forma, se sabe que el rendimiento cuántico no puede ser mayor a 0,165. Rendimientos de este orden implican importantes procesos de desactivación no radiantes, confirmando que el midp no es un ligando especialmente bueno para estabilizar el estado excitado del Eu.

5.3.6. Smbzlida

En la figura 5.20 se muestra el espectro de excitación para el compuesto $[\text{Sm}_2(\text{bzlida})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Smbzlida), monitoreando la longitud de onda de 433 nm y 595 nm, correspondiendo la primera al rango de emisión del ligando y la segunda a la zona de emisión del ion Sm(III).

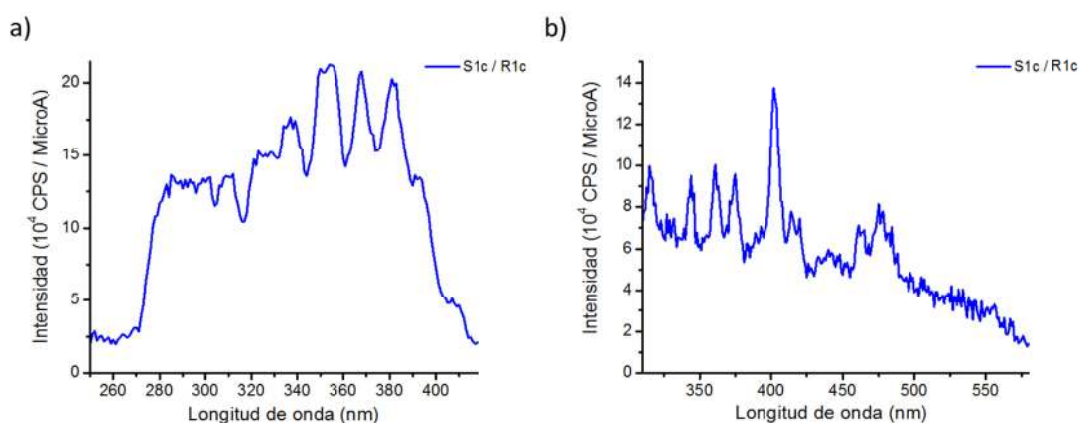


Figura 5.20. Espectros de excitación del complejo Smbzlida a) $\lambda_{\text{em}} = 433\text{nm}$, b) $\lambda_{\text{em}} = 595\text{nm}$.

Al monitorear la longitud de onda de la banda de emisión del ligando (figura 5.20a), se puede observar un máximo de absorción a 355 nm, que corresponde a la máxima absorción del ligando en el complejo.

Se puede observar el típico espectro de excitación del ion Sm(III) en la figura 5.20b, al monitorear la longitud de onda de emisión de 595 nm. El espectro presenta bandas de excitación asignables a las transiciones de interconfiguración desde el estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ a los niveles excitados: $^4\text{P}_{8/2}$ (317), $^4\text{G}_{5/2}$ (330), $^4\text{H}_{9/2}$ (345), $^4\text{D}_{3/2}$ (361), $^4\text{P}_{7/2}$ (374), $^4\text{L}_{15/2}$ (389), $^6\text{P}_{8/2}$ (402), $^4\text{F}_{7/2}$ (404), $(^6\text{P}, ^4\text{P})_{5/2}$ (414), $^4\text{M}_{19/2}$ (419), $^4\text{I}_{15/2}$ (438), $^4\text{F}_{3/2}$ (452), $^4\text{I}_{13/2}$ (461), $^4\text{I}_{11/2}$ (476), $^4\text{F}_{3/2}$ (524) y $^4\text{G}_{5/2}$ (560). Al observar el espectro, no se puede detectar la banda de excitación del ligando, por lo cual en este caso se puede decir que la excitación indirecta es menos eficiente que la excitación directa.^{8,20}

En la figura 5.21 se muestra el espectro de emisión realizado mediante excitación a 402 nm y 355 nm, con el fin de excitar directamente al ion metálico y al ligando respectivamente. Al comparar ambos espectros es claro que la intensidad de las bandas correspondientes al ion metálico es muy baja cuando se excita indirectamente al samario.

Cuando se excita a 402 nm es posible observar las cuatro bandas características en la región del naranja del ion Sm(III), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ y $11/2$), donde la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ es la dominante. La menor intensidad de la banda correspondiente a la transición ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ es indicativa de que el efecto antena del ligando no es muy eficiente en este complejo. El número de transiciones es consistente con la baja geometría del entorno que rodea al ion Sm(III). Esto es esperable, debido a que el ligando no es un buen sensibilizador y a su vez por lo general es más difícil que el ligando puede sensibilizar al Sm, debido a la configuración de sus niveles de energía que favorecen la desactivación no radiante. La banda ancha que aparece a longitud de onda entre 425 y 550 nm corresponde a la banda del ligando. Además, se pueden observar al menos dos caídas de intensidad correspondientes a las bandas de absorción del Sm(III) para las transiciones desde ${}^6H_{5/2}$ a ${}^4I_{13/2}$ (461 nm) y ${}^4I_{11/2}$ (476 nm). La aparición de esta banda al excitar directamente al ion metálico implica la pérdida de energía desde el samario al ligando.¹⁹

Cuando se observa el espectro de emisión al excitar indirectamente al centro metálico, se puede ver como prácticamente desaparecen las bandas de emisión del samario, observándose solamente las transiciones ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (594 nm) y ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (640 nm). La banda ancha desde 375 a 550 nm aproximadamente corresponde al ligando. Es claro que la unión del bzilida con el samario no atenúa totalmente el espectro de emisión del ligando, por lo cual, se puede decir que hay una baja transferencia de energía desde el ligando al centro metálico.²¹ Pueden verse más claramente las caídas de intensidad en la banda del bzilida, correspondientes a la absorción del samario desde el estado fundamental ${}^6H_{5/2}$ a los niveles de excitación: ${}^4P_{7/2}$ (374), ${}^4L_{15/2}$ (389), ${}^6P_{8/2}$ (402), $({}^6P, {}^4P)_{5/2}$ (414), ${}^4M_{19/2}$ (419), ${}^4F_{3/2}$ (452), ${}^4I_{13/2}$ (463) y ${}^4I_{11/2}$ (477).

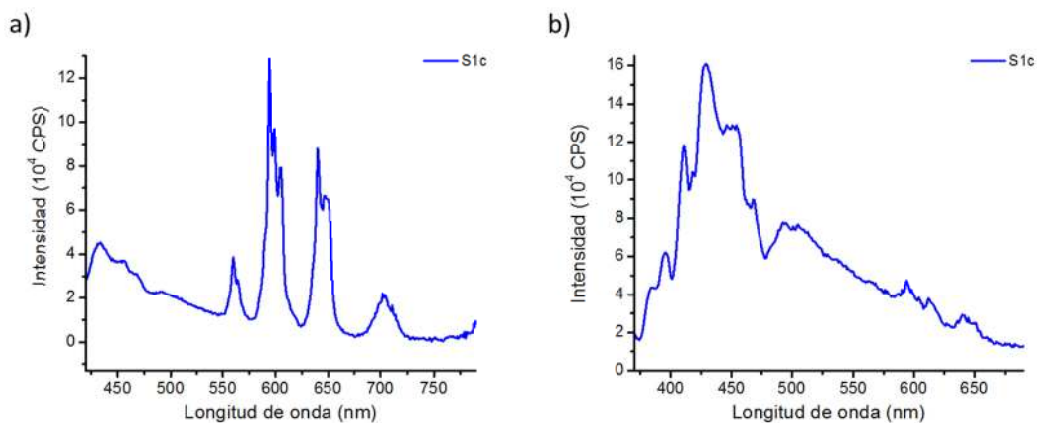


Figura 5.21. Espectros de emisión del complejo Smbzlida $\lambda_{ex} = 402$ nm en el rango de longitudes de onda de 420 a 760 nm, b) espectro de emisión del complejo Smbzlida $\lambda_{ex} = 355$ nm en el rango de longitudes de onda de 360 a 700 nm.

5.3.7. Complejos de Nd

Los complejos de Nd presentan la particularidad de que emiten en el infrarrojo cercano, debido a que los niveles de energía de este ion están muy cerca entre sí. Tanto los espectros de excitación como los de emisión son muy similares entre sí para los tres complejos que fueron estudiados, $[\text{Nd}_2(\text{bz}lida)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ndbzlida), $[\text{Nd}(\text{hida})](\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Ndhida) y $[\text{Nd}_2(\text{Hmidp})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ndmidp). Estos complejos tienen prácticamente el mismo desempeño como materiales luminiscentes.

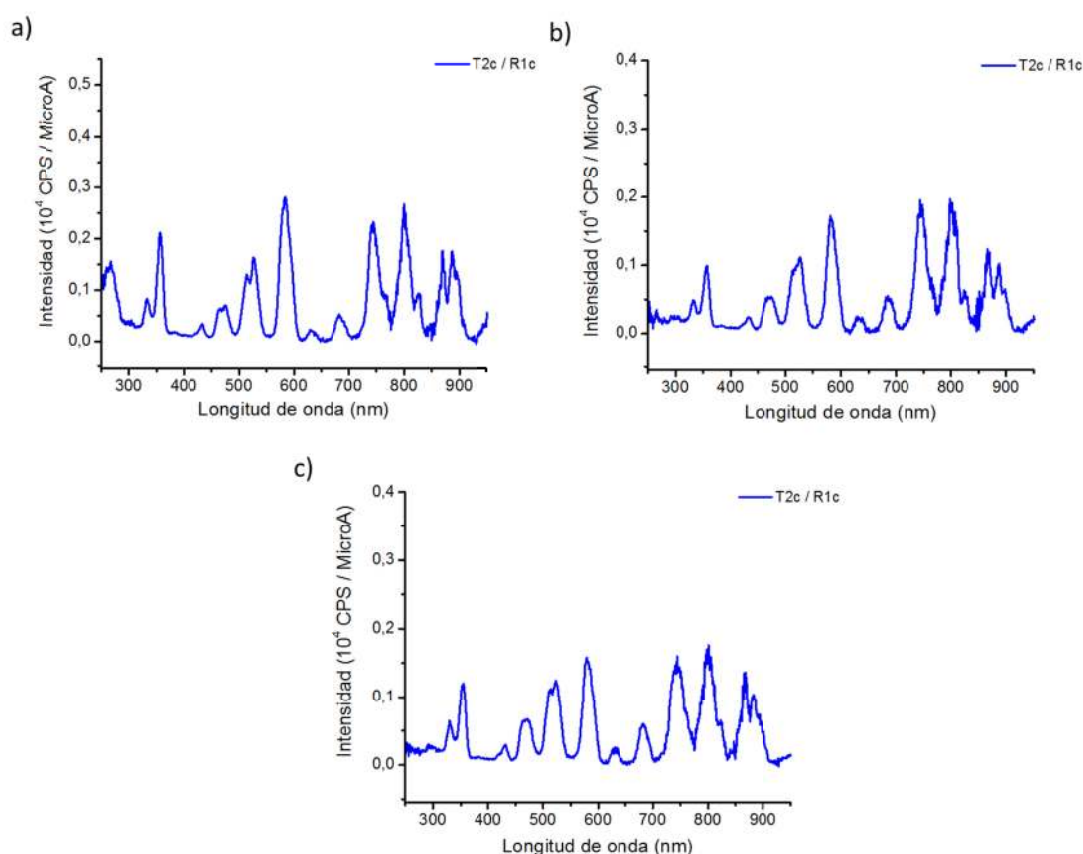


Figura 5.22. Espectros de excitación del complejo a) Ndbzlida $\lambda_{Em} = 1052\text{nm}$, b) Ndhida $\lambda_{Em} = 1056\text{ nm}$, c) Ndmidp $\lambda_{Em} = 1051\text{ nm}$.

En la figura 5.22 se observa el típico espectro de excitación del Nd, al monitorear la emisión a la longitud de onda de 1052 nm, 1056 nm y 1051 nm, para los complejos de Ndbzlida, Ndmidp y Ndhida respectivamente. Los espectros presentan bandas de excitación asignables a las transiciones de interconfiguración desde el estado fundamental $^4I_{9/2}$ a los niveles de excitación: $^4D_{3/2-5/2} / ^4I_{11/2}$ (355 nm), $^2P_{1/2}$ (433 nm), $^4G_{11/2} / ^2P_{3/2}$ (466 nm), $^4G_{9/2}$ (776 nm), $^2G_{9/2}$ (513 nm), $^4G_{7/2}$ (527 nm), $^2G_{7/2} / ^4G_{5/2}$ (584 nm), $^2H_{11/2}$ (631 nm), $^4F_{9/2}$ (684 nm), $^4F_{7/2} / ^4S_{3/2}$ (744 nm), $^4F_{5/2} / ^2H_{9/2}$ (800 nm) y $^4F_{3/2}$ (880 nm). En este caso, como en los anteriores, tampoco es posible observar la banda del ligando en estos espectros, por lo cual se descarta un intercambio de energía eficiente entre el ligando y el ion.²⁰

En la figura 5.23 se puede observar el espectro de emisión excitando a 584 nm y 300 nm para los complejos de Ndbzlida, Ndmidp y Ndhida, con el fin de excitar directamente al ion metálico y al ligando respectivamente. Al comparar ambos espectros para cada complejo, es claro que la intensidad de las bandas correspondientes al ion metálico es mucho más baja cuando se

excita indirectamente al neodimio. De esta forma se pudo concluir que la transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente.

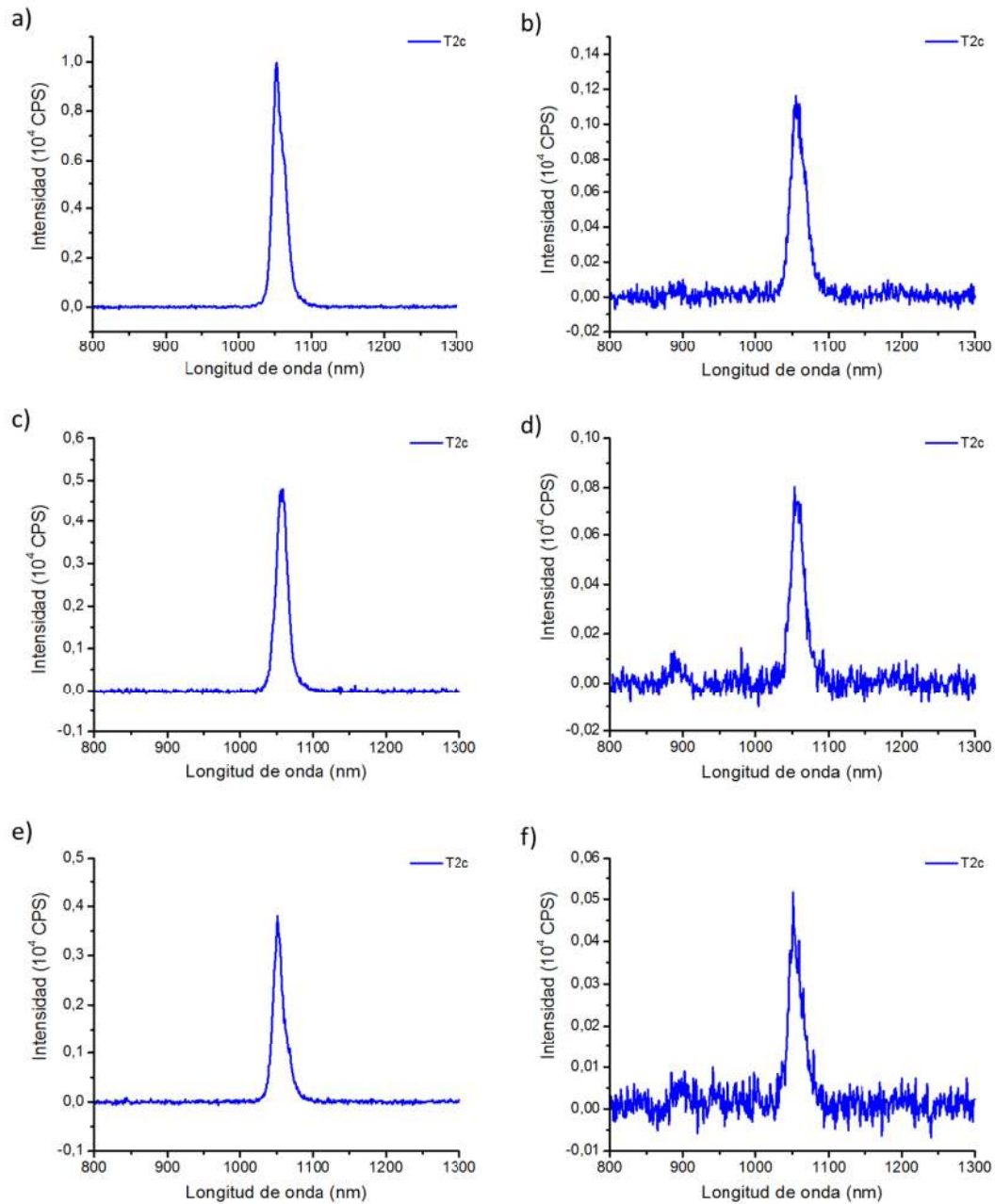


Figura 5.23. Espectros de emisión del complejo a) Ndbzlida $\lambda_{Ex} = 584$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm, b) Ndbzlida $\lambda_{Ex} = 300$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm, c) Ndhida $\lambda_{Ex} = 584$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm, d) Ndhida $\lambda_{Ex} = 300$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm, e) Ndmidp $\lambda_{Ex} = 584$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm, f) Ndmidp $\lambda_{Ex} = 300$ nm en el rango de longitudes de onda de 800 a 1300 nm.

Observando los espectros de emisión se puede ver una única banda intensa, la cual está a 1055, 1050 y 1056 nm para los complejos de bzilda, hida y midp respectivamente, correspondientes al infrarrojo cercano. Estas bandas de emisión son asignadas a la transición ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

5.4. Consideraciones finales del Estudio de Propiedades Ópticas

Fue posible la caracterización de las propiedades fotofísicas al estado sólido de varios compuestos sintetizados en este trabajo: Eubzlida, Euhida, Eumidp, Smbzlida, Ndbzlida, Ndhida y Ndmidp. Se lograron asignar todas las bandas características a los diversos espectros de excitación y emisión.

Todos los espectros de excitación de los complejos de Ln monitoreados a las longitudes de onda correspondientes a la emisión del centro metálico presentan el perfil característico de las transiciones de interconfiguración $4f$ hacia el estado fundamental correspondiente de cada lantánido. No fue posible observar en estos espectros la banda correspondiente a la excitación del ligando, implicando un pobre efecto antena por parte de los ligandos. Cuando para el espectro de excitación se monitorea la longitud de onda de emisión de los ligandos, para los complejos de Eu y Sm se observa una banda ancha en la región del UV que podría corresponder a los ligandos en los complejos. Estas bandas presentan picos de reabsorción coincidentes con las bandas de absorción del espectro de excitación del lantánido correspondiente. Esto puede ser un indicio de que haya una cierta transferencia de energía desde el ligando al ion metálico, aunque es poco eficiente.

En los espectros de emisión de los complejos de Eu se observa el perfil característico. La banda más intensa siempre corresponde a la transición hipersensible ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Esta banda está desdoblada en los distintos complejos: para el Eubzlida en cuatro bandas, para el Euhida en dos y para el Eumidp en tres. Estos patrones de emisión corresponden a sistemas de baja simetría, o a más de un centro metálico emisor en el complejo. A su vez la presencia en todos los espectros de la banda correspondiente a la transición ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, es indicio de la baja simetría del Eu. El desdoblamiento de las bandas por la presencia de dos centros metálicos solo es posible en los complejos de Eubzlida y Eumidp, ya que estos dos complejos tienen dos centros cristalográficos diferentes. En los espectros de emisión realizados excitando indirectamente al Eu, se puede observar una banda ancha que es posible que corresponda al ligando. La presencia de esta banda en el espectro de emisión implica que el proceso de transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente, por lo cual el efecto antena es pobre.

Los tiempos de vida obtenidos para los complejos son bajos, debido a que el estado excitado del centro metálico no está estabilizado. Esto probablemente se deba a la presencia de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación. Los tiempos de vida de los complejos Eubzlida y Eumidp son del mismo orden, mientras que el del Euhida es la mitad. Esto puede deberse a que los dos primeros tienen dos centros cristalográficos no equivalentes, mientras que para el Euhida hay un solo centro. Además, existe la posibilidad de una mayor estabilización del estado excitado en los compuestos Eubzlida y Eumidp, debido probablemente a que éstos presentan menos moléculas de agua de coordinación por mol de centro metálico. A su vez el rendimiento cuántico intrínseco va en el mismo sentido de los tiempos de vida, siendo valores de intermedios a bajos. Esto implica que se dan procesos de decaimiento no radiante en los cuales se pierde energía. El rendimiento cuántico más bajo es el del Euhida, el cual tiene el nivel excitado menos estabilizado.

Los espectros de emisión del complejo de Sm presentan el perfil característico, donde la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ es dominante. La menor intensidad de la banda correspondiente a la transición $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ indica que el efecto antena del ligando tampoco es muy eficiente en este complejo. Cuando no se excita directamente al Sm, prácticamente desaparecen sus bandas de emisión y solo se observa una banda ancha asignable al ligando. Esto implica que la transferencia de energía es más pobre que en los casos del Eu.

Para los espectros de emisión de los complejos de Nd, se observa una banda única en la región del infrarrojo. La intensidad de esta banda decae notoriamente al no excitar el centro metálico directamente con respecto a cuándo se excitan las bandas de absorción del Nd. Al igual que en el compuesto de Sm, la transferencia de energía desde el ligando al centro metálico no es eficiente.

En conclusión, al evaluar el efecto antena en todos los casos, los tres ligandos resultaron pobres sensibilizadores. Podría esperarse una mejor eficiencia en la transferencia de energía para el ligando bzilda, ya que en su estructura presenta un anillo aromático, de todas maneras, en la estructura del complejo, el bencilo queda muy alejado del centro metálico y la transferencia es baja igual que para los otros ligandos. Además, la presencia de moléculas de agua coordinadas desestabiliza los estados excitados de los complejos y muchos procesos de decaimiento no radiante se producen. Esto se debe a la gran diferencia de energía entre los niveles del donador (ligando) y aceptor (lantánido). Esta diferencia es mayor con los iones Sm y Nd, lo que hace que los procesos de decaimiento no radiante sean mayores. Para los complejos de Eu, la diferencia de energía es menor y mejora la transferencia de energía, pero de todas formas los procesos de decaimiento no radiante son importantes, siendo mayores para el complejo Euhida y pudiéndose obtener rendimientos medios bajos para los complejos de Eubzilda y Eumidp.

Referencias

- 1 D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2012.
- 2 J.-C. G. Bünzli, A.-S. Chauvin, H. K. Kim, E. Deiters and S. V. Eliseeva, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2623–2633.
- 3 J.-C. G. Bünzli, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **293-294**, 19–47.
- 4 J. G. Bunzli, S. Comby, A. Chauvin and C. D. B. Vandevyver, *J. od Rare Earths*, 2007, **25**, 257–274.
- 5 J.-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 1048–77.
- 6 S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- 7 W. T. Carnall, *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4450.
- 8 E. E. . Teotonio, M. C. F. . Felinto, H. F. Brito, O. L. Malta, A. C. Trindade, R. Najjar and W. Strek, *Inorganica Chim. Acta*, 2004, **357**, 451–460.
- 9 K. Binnemans, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **295**, 1–45.
- 10 P. A. Tanner, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5090–5101.
- 11 M. T. Berry, C. Schwieters and F. S. Richardson, *Chem. Phys.*, 1988, **122**, 105–124.
- 12 G. Vicentini, L. B. Zinner, J. Zukerman-schpector and K. Zinner, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 353–382.
- 13 M. B. S. Botelho, M. D. Gálvez-López, L. De Cola, R. Q. Albuquerque and A. S. S. De Camargo, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 5064–5070.
- 14 X. H. Zhao, K. L. Huang, F. P. Jiao, S. Q. Liu, Z. G. Liu and S. Q. Hu, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, **68**, 1674–1680.
- 15 D.-J. Qian, W.-N. Leng, Y. Zhang, Z. Chen and J. Van Houten, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2000, **56**, 2645–2651.
- 16 D. Wang, Y. Pi, H. Liu, X. Wei, Y. Hu and J. Zheng, *J. Alloys Compd.*, 2014, **613**, 13–17.
- 17 B.-L. An, M.-L. Gong, J.-M. Zhang and S.-L. Zheng, *Polyhedron*, 2003, **22**, 2719–2724.
- 18 G. F. De Sa, O. L. Malta, C. de Mello Donegá, A. M. Simas, R. L. Longo, P. A. Santa-Cruz and E. F. da Silva Jr, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, **196**, 165–195.
- 19 H. Weng and B. Yan, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 3732–3737.
- 20 W. T. Carnall, P. R. Fields and R. K., *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 4424.

- 21 Y. Li, F.-P. Liang, C.-F. Jiang, X.-L. Li and Z.-L. Chen, *Inorganica Chim. Acta*, 2008, **361**, 219–225.
- 22 R. J. Curry, M. R. George and M. C. Grossel, *Int. Soc. Opt. Photonics*, 2005, **5937**, 59371R.

Capítulo VI: Propiedades Magnéticas

6.1. Introducción

Las propiedades magnéticas de los iones lantánidos se encuentran bastante bien estudiadas. Sus características principales están dominadas por el carácter interno de los orbitales f y a diferencia de los orbitales $3d$ de los iones de transición en un campo cristalino o los orbitales p de los radicales, los orbitales $4f$ tienen un gran momento orbital angular no atenuado y un efectivo acoplamiento espín-órbita. Esto afecta directamente las propiedades magnéticas de sus compuestos, encontrándose en general grandes anisotropías magnéticas cristalinas. Esta propiedad los convierte en constituyentes muy utilizados en materiales magnéticos, por ejemplo en los imanes permanentes de SmCo_5 y $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.¹⁻³

Estas características de los orbitales $4f$ han impedido desarrollar modelos simples para un análisis racional de las correlaciones magnético-estructurales. La situación es bien diferente a lo que ocurre en los metales de transición d , donde los diversos modelos matemáticos han sido de gran utilidad para la interpretación de los sistemas magnéticos que los contienen.

Los iones lantánidos están caracterizados por configuraciones electrónicas f^n , las cuales dan lugar a multiplicidad $2S + 1$, formándose de esta manera estados J con energía dada por la ecuación e1.

$$E(^{2S+1}L_J) = (\lambda/2)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad \text{e1}$$

donde J se define por las reglas de suma de momento angular

$$|L - S| \leq J \leq L + S$$

y $\lambda = \pm \xi/2S$, donde ξ es la constante de acoplamiento espín-órbita, la cual toma valores desde 600 a 3000 cm^{-1} a lo largo de la serie, encontrándose los mayores valores en los lantánidos más pesados. El signo positivo o negativo de λ depende del valor de n , siendo positivo para los lantánidos con $n < 7$ y negativo para los $n > 7$. En la tabla 6.1 se muestran los estados fundamentales para los distintos lantánidos en estado de oxidación +3. La ecuación e1 y la constante λ implican que en el estado fundamental el valor de J sea $J = |L - S|$ para $n < 7$ y $J = L + S$ para $n > 7$. Para la configuración f^7 , correspondiente al Gd(III), $L = 0$ y $S = 7/2$ y el momento orbital es cero en el estado fundamental.¹

En general, se desprende de la ecuación e1 que el nivel J más bajo está suficientemente separado de los estados de mayor energía para que estos no estén poblados térmicamente. Las excepciones son las del Eu(III) y Sm(III) donde los estados 7F_0 y 7F_1 tienen una diferencia de 350 cm^{-1} y los estados $^6H_{5/2}$ y $^6H_{7/2}$ tienen una diferencia de 700 cm^{-1} , respectivamente.¹

El factor g para un determinado nivel J viene dado por la ecuación

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{e2}$$

Dentro de este nivel el momento angular total de un lantánido puede ser expresado como

$$L + 2S = gJ \quad \text{e3}$$

y el correspondiente momento efectivo en el átomo es

$$\mu = g\mu_B J \quad \text{e4}$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr. Si J no es cero, se puede combinar la ecuación de magnetización con la función de Brillouin para obtener la ecuación de la susceptibilidad magnética teórica, la cual es

$$\chi = \frac{M}{H} + \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1) N}{3k_B T} \frac{N}{V} \equiv \frac{C}{T} \quad \text{e5}$$

siendo esta la ley de Curie, donde es C la constante de Curie, k_B la constante de Boltzmann, N es el número de átomos por unidad de volumen y V es el volumen.

Los valores de susceptibilidad magnética ($\chi_M T$) para los iones Ln(III) calculados y los valores de g para el nivel fundamental aparecen en la tabla 6.1.

Ln(III)	configuración	Estado fundamental	g_J	χT (cm ³ mol ⁻¹ K)
Ce	f^1	$^2F_{5/2}$	6/7	0,80
Pr	f^2	3H_4	4/5	1,60
Nd	f^3	$^4I_{9/2}$	8/11	1,64
Pm	f^4	5I_4	3/5	0,90
Sm	f^5	$^6H_{5/2}$	2/7	0,09
Eu	f^6	7F_0	--	--
Gd	f^7	$^8S_{7/2}$	2	7,88
Tb	f^8	7F_6	3/2	11,82
Dy	f^9	$^6H_{15/2}$	4/3	14,17
Ho	f^{10}	5I_8	5/4	14,07
Er	f^{11}	$^4I_{15/2}$	6/5	11,48
Tm	f^{12}	3H_6	7/6	7,15
Yb	f^{13}	$^2F_{7/2}$	8,7	2,57

Tabla 6.1. Estado fundamental, valor de g teóricos obtenidos a partir de la ecuación e2 y χT calculados a temperatura ambiente para los iones Ln(III).¹

En los casos de compuestos de coordinación de iones lantánidos, el ligando puede afectar las propiedades magnéticas del centro metálico. La utilización de ligandos que favorezcan la anisotropía de estos iones metálicos, puede cambiar las propiedades magnéticas de los mismos.

El blindaje de los electrones $4f$, hace que el efecto del campo cristalino sea pequeño en comparación con la repulsión interelectrónica y también con el término del acoplamiento espín-orbita. A raíz de esto, la susceptibilidad magnética a temperatura ambiente se aproxima mucho a la del ion libre. Esta aproximación no se cumple a bajas temperaturas, donde el efecto de campo cristalino puede ser más influyente. En los iones aislados, el efecto de campo cristalino separa los niveles J , siendo típicamente esta separación comparable con la energía térmica. De esta manera, las propiedades paramagnéticas del ion dependen de la población térmica de los niveles de menor energía en los que J se divide. Por esta razón, es esperable un

apartamiento de la ley de Curie a bajas temperaturas. Así, una interacción entre los centros paramagnéticos puede ser descripta mediante la ecuación de Curie–Weiss.

$$\chi_M = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{e6a}$$

$$C = \frac{N\beta^2 g^2}{3k} S(S + 1) \quad \text{e6b}$$

$$\theta = \frac{zjS(S+1)}{3k} \quad \text{e6c}$$

donde θ es el parámetro de Weiss, j el promedio de las interacciones de intercambio magnético entre los iones Ln(III) y z el número de iones Ln(III) vecinos.

Algunos complejos muestran una relajación de la magnetización muy lenta a bajas temperaturas, que origina una histéresis magnética puramente molecular. Estos imanes moleculares (single-molecule magnets, SMM) se comportan como nanopartículas magnéticas de forma y tamaño perfectamente definidos, que teóricamente podrían cumplir funciones de almacenamiento de información. Presentan propiedades magnéticas únicas y son sistemas ideales para la observación de fenómenos cuánticos como el efecto túnel en la magnetización. En los casos en los que el complejo magnético es una estructura molecular el mismo es llamado SMM. Dentro de este tipo de complejos es posible obtener SMM mononucleares, ósea compuestos magnéticos de un solo centro metálico, llamados SIM (single-ione magnets). El diseño de estos complejos se ve favorecido por la utilización de iones lantánidos, debido a la anisotropía de los mismos, propiedad que es fundamental para la obtención de SMM mononucleares. Con la elección de los ligandos adecuados, el campo ligando desdobla el estado fundamental J del lantánido, obteniéndose así varios subniveles J . La elección del ligando es fundamental para aumentar la anisotropía de la molécula y de esta forma lograr que los subniveles J queden lo suficientemente separados para que solo se encuentre poblado térmicamente el subnivel más bajo. Se han reportados compuestos de este tipo, como los ftalocianinatos de Tb(III) y Dy(III),⁴ o el complejo de una β -dicetona con Dy(III).⁵

6.1.1 El caso particular del Gd

La situación más simple en relación a las propiedades magnéticas de los iones lantánidos, aparece con el Gd(III). El estado fundamental originado en su configuración $4f^7$ es $^8S_{7/2}$. Debido a que $L = 0$, no existe acoplamiento espín-órbita. El primer estado excitado se encuentra a unos 30000 cm^{-1} por encima del estado fundamental, mientras que el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental es muy débil, *ca.* 10^{-2} cm^{-1} . Esto sólo tiene influencia en el comportamiento magnético en el rango de temperatura menores a 0,5 K. La susceptibilidad magnética es perfectamente isotrópica y sigue la ley de Curie (ecuación e5) con $\chi_M T = 7,88 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.⁶

Esto lo hace el candidato por excelencia para realizar estudios teóricos y experimentales de complejos de este ion, debido a la posibilidad de relacionar más fácilmente la estructura con sus propiedades magnéticas.⁷

Para compuestos homonucleares de Gd, la interacción del acoplamiento de dos centros Gd paramagnéticos puede ser descrita por el Hamiltoniano de espín Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV).

$$\hat{H} = -J \hat{S}_{\text{Gd1}} \cdot \hat{S}_{\text{Gd2}}$$

donde S_{Gd} es el operador de espín asociado a cada centro Gd(III) y J es el parámetro de interacción isotrópico. Un valor positivo de J representa un acoplamiento ferromagnético, mientras que un valor negativo implica un acoplamiento antiferromagnético.

La interacción magnética se puede reducir teóricamente a los orbitales magnéticos que contienen los electrones desapareados. Por el modelo de orbitales magnéticos naturales, cuando dos orbitales magnéticos pertenecientes a dos centros magnéticos tienen un solapamiento distinto de cero, la interacción es antiferromagnética. Mientras que el acoplamiento es ferromagnético si los orbitales son ortogonales entre sí y por lo tanto el solapamiento es cero. Los electrones desapareados de orbitales f de los iones lantánidos están profundamente blindados energéticamente por los orbitales $5d$ y $6s$. Por esta razón, la interacción magnética entre los orbitales $4f^7-4f^7$ es muy débil, siendo el valor de la constante de acoplamiento J en general menor a 1 cm^{-1} .

6.2. Materiales y métodos

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética para los compuestos $[\text{Gd}_2(\text{bz}lida)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Gdbzlida), $[\text{Nd}(\text{Hbz}lida)(\text{bz}lida)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ndbzlida), $[\text{Gd}_2(\text{Hmidp})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gdmidp) y $[\text{Dy}_2(\text{Hmidp})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Dymidp).

Las medidas de susceptibilidad magnética en muestras policristalinas fueron realizadas en un magnetómetro Superconducting Quantum Interference Design (SQUID), en el rango de temperatura de 1,9 a 300 K y aplicando un campo magnético de 0,01 Tesla para $T < 50 \text{ K}$ para evitar los efectos de saturación y de 1 Tesla para $T > 50 \text{ K}$. Las correcciones diamagnéticas fueron estimadas a partir de las constantes de Pascal.

6.3. Resultados

En la figura 6.1 aparecen las curvas de $\chi_M T$ (expresadas por mol de ion Ln(III)) en función de la temperatura para los compuestos Gdmidp, Dymidp y Ndbzlida, así como sus curvas de magnetización. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es 7,82, 14,06, 1,68 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ para Gdmidp, Dymidp y Ndbzlida respectivamente, los cuales corresponden a los valores de los centros metálicos aislados, como se mostró en la tabla 6.1. Esto sugiere que a temperatura ambiente no hay interacción magnética entre los distintos centros Ln en los complejos. El comportamiento a bajas temperaturas no revela la presencia de interacciones intensas entre los centros metálicos.

La curva 6.1a muestra el comportamiento del complejo Gdmidp. Por encima de 20 K, el valor de susceptibilidad permanece constante en 7,82 $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, valor muy próximo al esperado para iones de Gd(III) aislados. Por debajo de esa temperatura, se observa una leve disminución probablemente originada en un débil acoplamiento antiferromagnético.

La curva de $\chi_M T$ para el complejo de Dy(III) (Figura 6.1b) muestra que el comportamiento de este complejo se aparta de la ley de Curie. Se observa una constante disminución del valor de $\chi_M T$ hasta alcanzar unos $8,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Este comportamiento es típico de centros de Dy(III) aislados y ha sido asignado a la desdoblación térmica de los subniveles de Stark.⁸⁻¹³

Una inspección de la Fig. 6.1c, muestra un comportamiento del complejo de Nd similar al de Dy. $\chi_M T$ disminuye gradualmente al bajar la temperatura, hasta alcanzar un valor de aproximadamente $0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Este comportamiento es típico de complejos de Nd(III) donde no existe interacción magnética.¹⁴ La desviación de la ley de Curie-Weiss, así como la disminución del valor de $\chi_M T$ puede ser atribuido a efectos de campo cristalino que desdoblan el estado fundamental del ion libre.

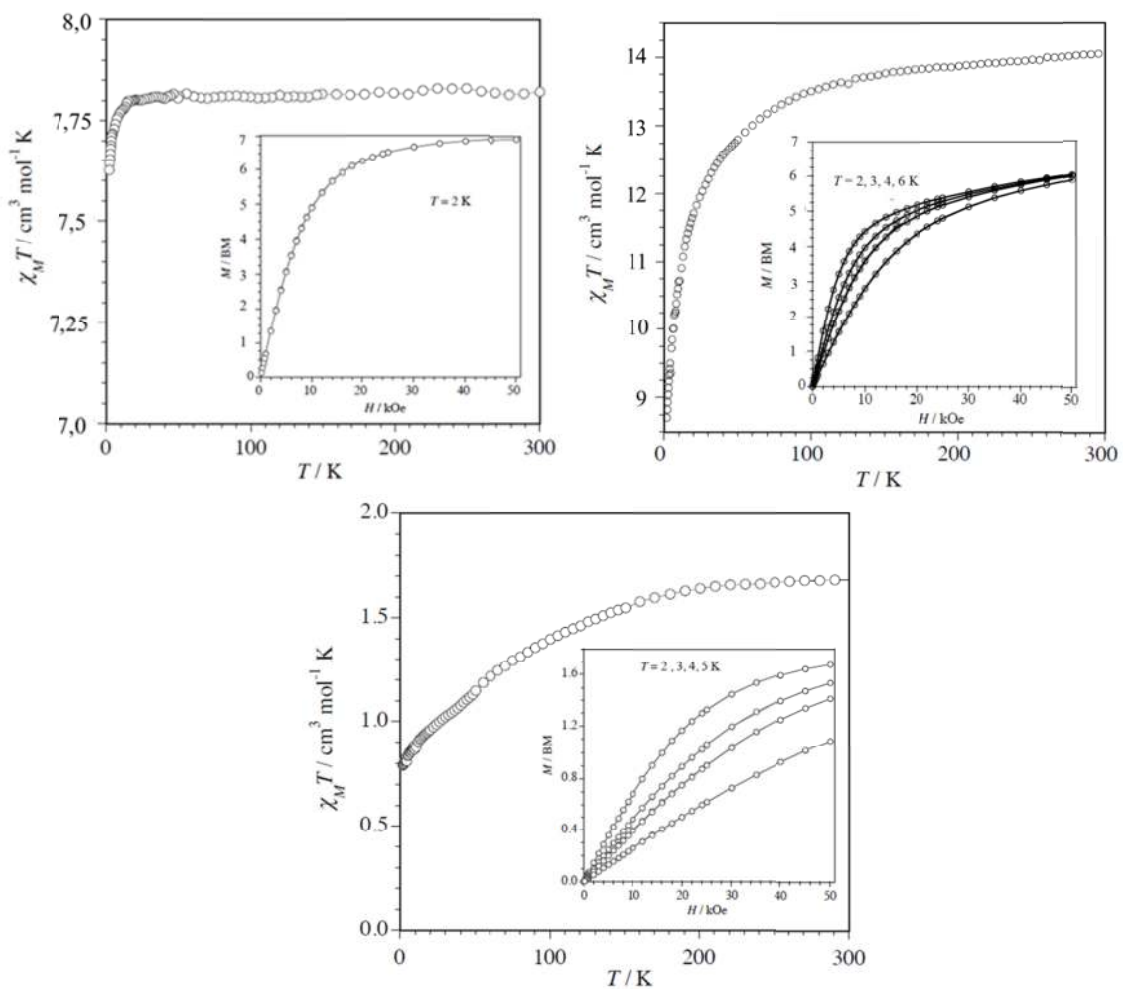


Figura 6.1. Gráficos de $\chi_M T$ en función de T de a) Gdmidp, b) Dymidp y c) Ndbzlida. En todos los casos los gráficos insertos corresponden a magnetización.

La figura 6.2 muestra la dependencia con la temperatura del producto $\chi_M T$ (expresadas por mol de ion Ln(III)) para el compuesto Gdbzlida. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambiente es de $7,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, el cual coincide con el valor del Gd(III) aislado (tabla 6.1). Esto implica que no hay interacción magnética entre los distintos centros Gd en el complejo a temperatura ambiente. Este comportamiento se mantiene hasta aproximadamente 15 K. Aparece entonces un leve descenso en el valor de $\chi_M T$, hasta un mínimo de $7,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Este descenso puede

atribuirse a dos fenómenos posibles: una débil interacción antiferromagnética entre los iones Gd(III) y/o un leve desdoblamiento a campo cero del estado fundamental $S = 7/2$ del ion Gd(III). De hecho, es posible ajustar la curva obtenida en este caso mediante la ecuación de Curie–Weiss (ecuaciones 6a-6c).

Alternativamente puede ajustarse mediante un Hamiltoniano, que tiene en consideración el desdoblamiento a campo cero del estado fundamental, D (e7).

$$\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - 63/12) + \beta Hg\hat{S} \quad e7$$

En esta ecuación, el primer término corresponde al desdoblamiento de campo cero del estado fundamental $S = 7/2$ y el segundo término al efecto Zeeman.

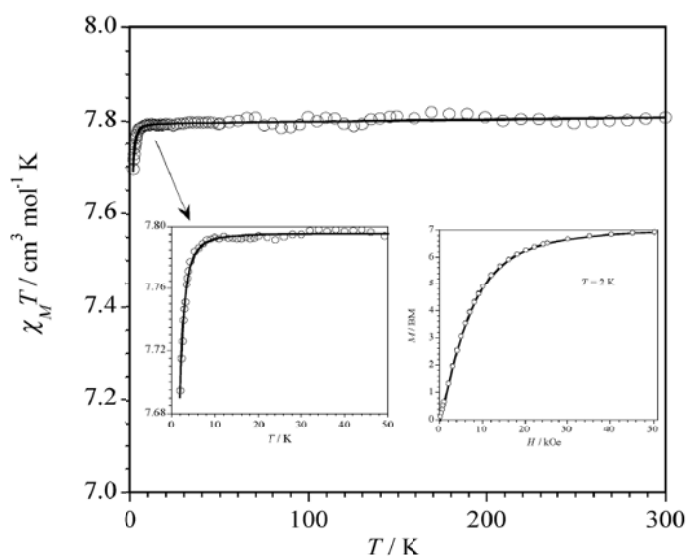


Figura 6.2. Gráfico de $\chi_M T$ en función de T de Gdbzlida. Las líneas sólidas en los tres gráficos corresponden al mejor ajuste para los parámetros. Los gráficos insertos corresponden a los valores de $\chi_M T$ a baja T (izquierda) y magnetización (derecha).

El mejor ajuste con las ecuaciones 6a-6c es con valores de $g = 1,99(1)$ y $\theta = -0,072(1)$ K. Para estos valores y usando un $z = 2$, se obtiene un $j = -0,0048 \text{ cm}^{-1}$ entre dos iones Gd(III) paramagnéticos. Para la ecuación 7 usando el programa VPMAG¹⁵ se obtiene un $g = 2,00(1)$ y un $D = 0,553(5) \text{ cm}^{-1}$. Los valores pequeños obtenidos para j y D son confirmados por la curva de magnetización contra H a 2,0 K (ver figura 6.2), los cuales ajustan a la función de Brillouin para un ion Gd(III) magnéticamente aislado, con un g de 1,99 y tiende a un valor de saturación de 7,0 BM.

Los iones Gd(III) son altamente isotrópicos, esperándose valores de D muy pequeños, menores en general a $0,1 \text{ cm}^{-1}$.¹⁶ Por esta razón es posible suponer en este complejo algún tipo de interacción antiferromagnética.

Se han reportado compuestos de coordinación polinucleares de Gd(III) con puentes carboxilato o alcóxido, en los cuales hay interacciones tanto ferromagnéticas como antiferromagnéticas. Las constantes de acoplamiento varían entre $-0,2$ a $+0,2 \text{ cm}^{-1}$, los cuales son valores mucho más pequeños que los observados para compuestos mixtos de Gd(III) con metales de

transición 3d, en los cuales por ejemplo se pueden obtener valores de acoplamiento de $-2,84 \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto $[\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{CuSatnOH}]_2$ (hfac = hexafluoroacetacetato; CuSatnOH = $[\text{N}-(3\text{-aminopropil})\text{salicilaldiminato}]\text{hidroxocobre(II)}$)¹⁷, o de $-7,4 \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto $[(\text{CuSALen})_2\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_3$ (CuSALen = $[\text{N},\text{N}'\text{-etilenebis}(\text{salicilaldiminato})]\text{cobre(II)}$)¹⁸. La presencia de una interacción ferromagnética o antiferromagnética depende del valor del ángulo Gd-O-Gd (α). En la tabla 6.3 aparecen los datos para los compuestos con los dobles puentes carboxilato μ -oxo más comúnmente encontrados, los cuales se muestran en la figura 6.3.

	Gd---Gd (Å)	α (°)	J (cm^{-1})	Puente	Ref.
$[\text{Gd}(\text{sal})_3(\text{H}_2\text{O})]$	4,05	116,1	0,050	A	19
$[\text{Gd}_2(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_2(\text{hypy})_2]$	4,05	107,6	- 0,022	A	20
$[\text{Gd}(\text{F}_2\text{HCOO})_3(\text{phen})]$	4,03	106,9	- 0,032	A	21
$[\text{Gd}_2(\text{ClH}_2\text{CCOO})_6(\text{bipy})_2]$	3,99	106,6	- 0,040	A	22
$[\text{Gd}_2(\text{crot})_6(\text{bipy})_2]$	3,94	106,1	AFM	A	23
$[\text{Gd}_2(\text{ac})_2(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	3,87	105,9	- 0,076	A	24
$[\text{Gd}(\text{bz})_3(\text{dmf})]$	3,91	105,8	- 0,097	A	25
$[\text{Gd}_2(\text{crot})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	3,99	105,6	AFM	A	23
$[\text{AgGd}(\text{pdc})_2]$	4,03	105,0	- 0,019	A	26
$[\text{Gd}_2(\text{O}_2\text{CCHvCHCH}_3)_6(\text{phen})_2]$	3,94	104,9	AFM	A	27
$(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{Gd}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_6]$	4,20	104,4	- 0,021	A	28
$[\text{Gd}_2(\text{ac})_6(\text{phen})_2]$	4,04	102,5	- 0,053	A	29
$[\text{Gd}(\text{H}_2\text{sal})(\text{Hsal})(\text{sal})(\text{H}_2\text{O})]$	4,19	111,9/114,3	0,037	B	30
$[\text{Gd}(\text{ac})_3(\text{MeOH})]$	4,06	110,0/112,6	0,033	B	31
$[\text{Gd}(\text{suc})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,06	110,0/112,2	0,019	B	32
$[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,16	109,7/111,8	- 0,0076	B	33
$[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{bta})(\text{bta})(\text{H}_2\text{O})_2]$	3,93	108,2	- 0,015	B	7
$[\text{Gd}(\text{ac})_3(\text{H}_2\text{O})_{0,5}]$	4,03	106,5/108,4	- 0,011	B	31
$[\text{Gd}_2(\text{ox})(\text{fum})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,58	119,1	0,019	C	24
$[\text{Gd}(\text{Hcit})(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,32	118,5	0,039	C	34
$[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_6]$	4,28	116,7	0,046	C	35
$[\text{Gd}_4(\text{ac})_4(\text{acac})_8(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,30	114,5/117,7	0,024	C	31
$[\text{Gd}_2(\text{ac})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,21	115,5	0,060	C	36
$[\text{Gd}_2(\text{ac})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,16	115,5	0,031	C	37
$[\text{Gd}_2(\text{ac})_2(\text{Ph}_2\text{acac})_4(\text{MeOH})_2]$	4,13	113,7	0,038	C	31
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3)[\text{Gd}(\text{Cl}_2\text{HCCOO})_4]$	4,18	113,5	0,058	C	38
$[\text{Gd}(\text{Hbta})]$	4,15	113,5	AFM	C	39
$[\text{Gd}_4(\text{bta})_3(\text{H}_2\text{O})_{16}]$	4,18	113,3	0,001	C	7
$[\text{Gd}_2(\text{pac})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,12	113,2	- 0,032	C	37
$[\text{Gd}_2(\text{tpac})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$	4,13	112,5	- 0,013	C	37

Tabla 6.3. Datos de estructuras magnéticas de compuestos de Gd(III) que presentan puentes carboxilato A, B y C, según la figura 6.3. Abreviaturas utilizadas: H₂sal = ácido salicílico, hypy = 4-hidroxipiridina tautomerizada, phen = 1,10-fenantrolina, bipy = 2,2'-bipiridina, crot = crotonato, ac = acetato, fum = fumarato, Hbz = ácido benzoico, dmf = dimetilformamida, H₂pdc = ácido piridin-3,5-dicarboxílico, suc = succinato, H₄bta = ácido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico, ox = oxalato, H₂cit = ácido cítrico, mal = malonato, acac = acetilacetato, HPh₂acac = dibenzoilmetano, pac = pentanoato, tpac = 3-tiofenoacetato. α corresponde al ángulo Gd-O-Gd; AFM = antiferromagnético.

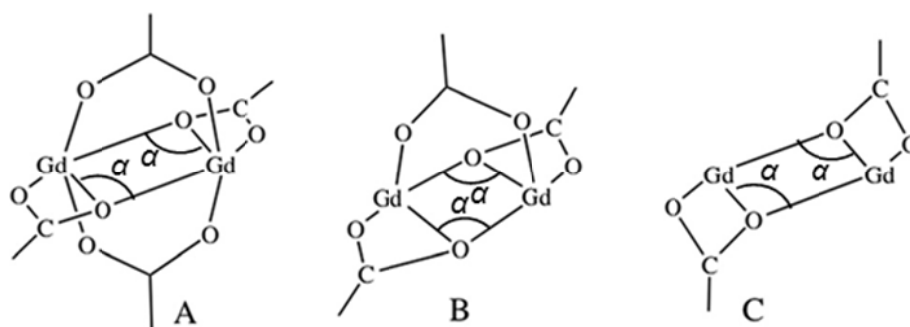


Figura 6.3. Tipos de puentes carboxilato más comúnmente encontrados en estructuras de Gd(III) estudiadas magnéticamente.

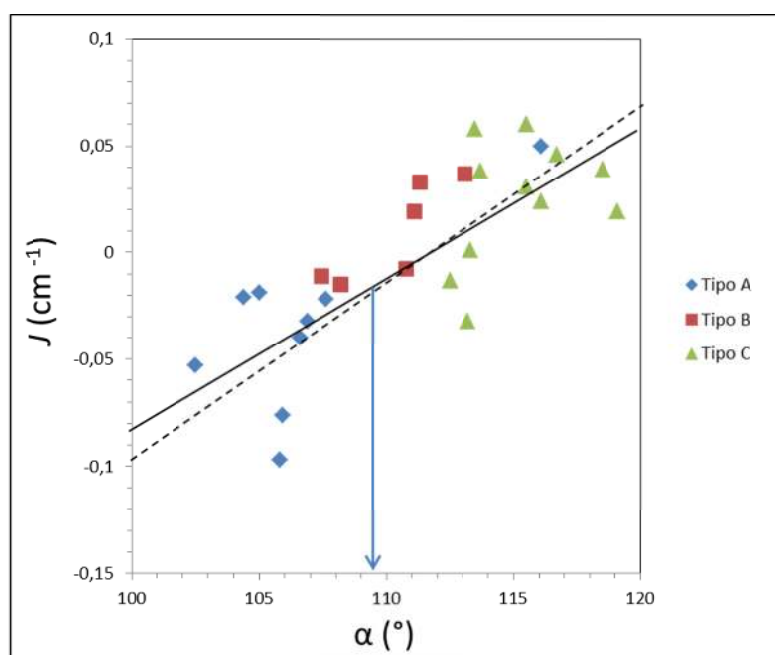


Figura 6.4. Valores de J en función del ángulo Gd-O-Gd para los compuestos de la tabla 6.2. Línea interrumpida: puentes tipo A; línea entera: puentes tipo B y C. La flecha indica el valor experimental de α para el compuesto Gdbzlida.

En la figura 6.4 se muestra el valor de J de los distintos compuestos de la tabla 6.3 en función del ángulo Gd-O-Gd (α). Se puede observar para los puentes del tipo A (doble μ -oxo(carboxilato) y doble μ -carboxilato(*syn-syn*) digadolino(III)) que hay una correlación entre dicho ángulo y el tipo de interacción que se da entre los Gd. Si se forzara el ajuste de estos valores a una recta se obtendría la línea discontinua en la figura 6.4. Es notorio que en los compuestos con ángulos menores a 111 ° la interacción es antiferromagnética, mientras que los que tienen ángulos mayores a este valor se acoplan ferromagnéticamente. Este hecho es exactamente el inverso a lo observado en puentes similares para compuestos de Cu.⁴⁰ Las otras estructuras (con puentes tipo B y C) siguen un patrón similar (línea sólida en figura 6.4). Ambos hechos sugieren que el doble puente μ -oxo(carboxilato) es el camino más importante para determinar el signo de J . A su vez, para los puentes mono μ -oxo(carboxilato) muy pocos estudios magnéticos se han realizado. De todas maneras, como ejemplo se puede mencionar el compuesto $[\text{Gd}_2(\text{mal})_3(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mal = malonato),⁴¹ el cual es una cadena donde los iones Gd(III) están unidos a través de un puente mono μ -oxo(carboxilato), con un ángulo Gd-O-

Gd de $140,1^\circ$. Este compuesto presenta un débil acoplamiento ferromagnético con un valor de J de $+0,0074 \text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, los ejemplos de triples puentes μ -oxo(carboxilato) entre dos iones Gd(III) son muy escasos y desafortunadamente, no se han reportado estudios magnéticos para evaluar su eficiencia en la transmisión del intercambio magnético.

Como fue discutido anteriormente (4.1. Complejos de bzilda), el complejo Gdbzilda puede ser descrito como tetrámeros Gd(III) unidos entre sí por puentes carboxilato *syn-anti*, para formar un polímero en 2D. Como se puede observar en la figura 6.5, en la estructura hay tres posibles vías de intercambio: (a) el doble puente μ -oxo-carboxilato y un doble puente *syn-syn* carboxilato que unen los centros Gd2 y Gd3; (b) el triple puente μ -oxo-carboxilato que une a Gd1-Gd2 y Gd3-Gd4; y (c) un puente carboxilato *syn-anti* que une a Gd1 con Gd4. Las interacciones (a) y (b) ocurrirían dentro de los tetrámeros, mientras que la (c) entre los tetrámeros. La interacción entre los Gd1 y Gd4 unidos por el puente carboxilato *syn-anti* es generalmente despreciable.^{42,43} Por otro lado, la interacción de los iones Gd unidos por los puentes μ -oxo pueden ser tanto ferromagnéticas o antiferromagnéticas, dependiendo del ángulo Gd-O-Gd (figura 6.5). En este complejo el ángulo Gd2-O-Gd3 (α_0) es de $109,5^\circ$. La introducción de este ángulo en el gráfico de la figura 6.4 arroja un valor esperado de interacción antiferromagnética cercano a $-0,01 \text{ cm}^{-1}$.

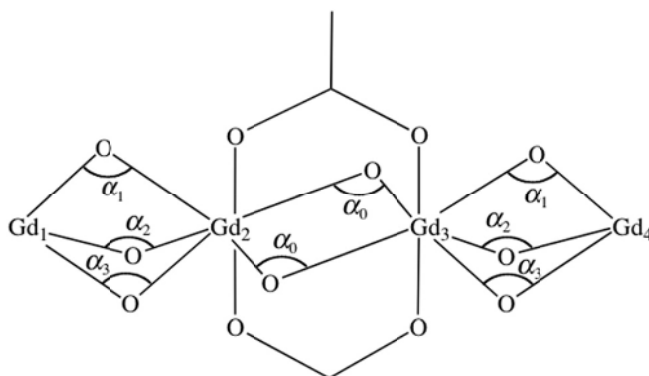


Figura 6.5. Esquema de puentes carboxilato en compuesto Gdbzilda.

Como el compuesto puede ser descrito como una unidad tetramérica aislada desde el punto de vista magnético, ya que no hay interacción entre los centros Gd unidos por el puente carboxilato *syn-anti*, se pueden analizar los resultados experimentales a través del Hamiltoniano:

$$H = -J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 - J_{23}\hat{S}_2\hat{S}_3 - J_{34}\hat{S}_3\hat{S}_4 + \beta Hg(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4)$$

donde $J_{12} = J_{34} = J_a$ y $J_{23} = J_b$.

El mejor ajuste resulta con los parámetros: $J_a = -0,00601(3) \text{ cm}^{-1}$, $J_b = -0,0150(2) \text{ cm}^{-1}$ y $g = 1,989(1)$. Dicho ajuste está representado con la línea sólida en la figura 6.2. En cualquier caso, J_a y J_b están muy correlacionados entre sí, lo cual conduce a que el resultado no sea único. Se obtuvieron buenos ajustes para distintos valores de J_a y J_b , tanto en magnitud como en signo. Por esta razón, solo es posible establecer los rangos que pueden adoptar estos valores en los siguientes casos:

- 1) Si J_a es positivo (ferromagnético) y J_b negativos (antiferromagnético), los límites son:

- $0 < J_a < 0,02 \text{ cm}^{-1}$ y $0,027 < |-J_b| < 0,061 \text{ cm}^{-1}$.
- 2) Si J_b es positivo (ferromagnético) y J_a negativos (antiferromagnético), los límites son:
 $0 < J_b < 0,03 \text{ cm}^{-1}$ y $0,013 < |-J_a| < 0,027 \text{ cm}^{-1}$.
- 3) Cuando los dos parámetros son negativos (antiferromagnético), los límites son:
 $|-J_a| < 0,013 \text{ cm}^{-1}$ y $|-J_b| < 0,027 \text{ cm}^{-1}$.

Si para J_b usamos el valor esperado según la relación acoplamiento-ángulo alfa (figura 6.4, $J_b = -0,01 \text{ cm}^{-1}$ para el ángulo de $109,5^\circ$) el ajuste da un valor de $J_a = -0,0085 \text{ cm}^{-1}$.

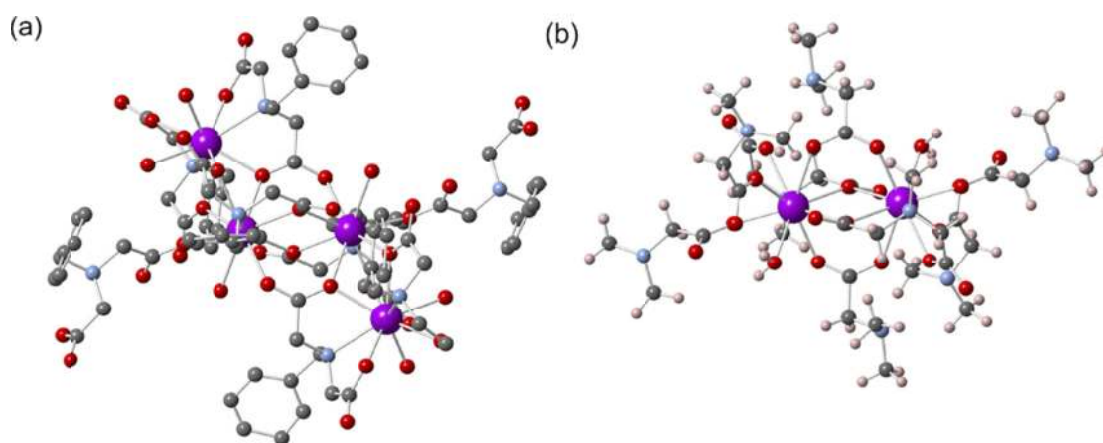


Figura 6.6. Modelos moleculares utilizados para los estudios teóricos del Gdbzlida a) modelo Gd_4 y b) Gd_2 . Gd: púrpura, O: rojo, C: gris, N: celeste.

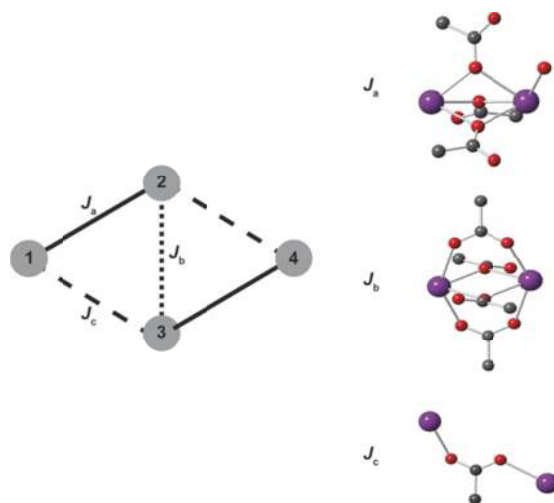


Figura 6.7. Esquema de las interacciones de intercambio magnético presentes en el complejo Gdbzlida, junto a una descripción de las vías implicadas en cada una de estas interacciones. Gd: púrpura, O: rojo, C: gris.

Para estudiar más en profundidad esta situación, el Prof. Joan Cano (Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, España) realizó cálculos teóricos sobre estos sistemas. Si bien no fueron realizados como parte de esta Tesis, las conclusiones obtenidas son consecuencia de las medidas magnéticas en los compuestos generados en la Tesis y por lo tanto se incluye una breve descripción en esta sección. Los detalles de los cálculos pueden encontrarse en la referencia ⁴⁴. A partir de la geometría obtenida experimentalmente se

construyó un modelo Gd_4 , descartando la interacción *syn-anti* entre los $Gd1$ y $Gd4$. En este modelo, algunos ligandos periféricos fueron simplificados o reemplazados por moléculas de agua para ahorrar tiempo de cálculo. Adicionalmente se construyó un modelo dinuclear (Gd_2) que simplifica los ligandos periféricos y elimina los otros iones metálicos. Ambos modelos se muestran en la figura 6.6.

Tres diferentes rutas de intercambio magnético se pueden encontrar en el modelo Gd_4 (figura 6.7): un triple puente μ -oxo-carboxilato (J_a); un doble puente μ -oxo-carboxilato y un doble puente *syn-syn* carboxilato (J_b); y un grupo *syn-anti* (μ -CO₂) carboxilato (J_c) uniendo a $Gd1$ y $Gd4$. Los valores obtenidos mediante los cálculos DFT fueron: $J_a = -0,018(6)$, $J_b = -0,048(11)$ y $J_c = -0,003(6) \text{ cm}^{-1}$. Es evidente el carácter antiferromagnético de todas las interacciones de acoplamiento, lo cual va en consonancia con lo obtenido experimentalmente, donde predomina este tipo de interacción. Si se observa el valor de J_c , la interacción es claramente muy débil, lo cual está de acuerdo con la aproximación de considerar que el acoplamiento a través del puente *syn-anti* que une a $Gd1$ y $Gd4$ es prácticamente nulo y considerar la estructura cristalina como unidades tetraméricas aisladas. El valor de J_b es alrededor de cuatro veces más grande de lo esperado a partir del gráfico de la figura 6.4. Con el fin de verificar este valor, se construye un modelo simplificado Gd_2 , en el cual no se consideran los $Gd1$ y $Gd4$. De esta forma se obtuvo el valor $J_b = -0,048 \text{ cm}^{-1}$, el cual es el mismo J_b que se obtuvo para en el modelo Gd_4 , validando de esta forma ambos modelos y confirmando que el valor de J_c es despreciable. Los valores de J_a y J_b obtenidos teóricamente a partir de los cálculos DFT son mayores que los obtenidos experimentalmente a partir de las medidas de susceptibilidad ($J_a = -0,00601 \text{ cm}^{-1}$ y $J_b = -0,0150 \text{ cm}^{-1}$). De todas maneras, la relación J_b/J_a es prácticamente la misma, aproximadamente 2,6. Este hecho en conjunto con la estructura magnética sugiere que podían asignarse los valores de $J_a = -0,00601 \text{ cm}^{-1}$ y $J_b = -0,0150 \text{ cm}^{-1}$ a los acoplamientos de este complejo. De esta forma se puede atribuir el valor de J_a al intercambio magnético a través de un triple puente μ -oxo-carboxilato, el cual no tiene relación con el observado para un doble puente μ -oxo-carboxilato (figura 6.4). En este sentido, los valores para α_1 , α_2 y α_3 (figura 6.5) son $100,4^\circ$, $101,9^\circ$ y $104,4^\circ$ (con un valor promedio de $102,2^\circ$), por lo que se esperaría un valor de J_a de $-0,06 \text{ cm}^{-1}$ según la figura 6.4, el cual es diez veces mayor que el obtenido.

6.4. Consideraciones finales del estudio de propiedades magnéticas

Para los compuestos Gd_{midp} , Dy_{midp} y Nd_{bzlda} , las curvas χ_{MT} en función de la temperatura muestran en forma general un acoplamiento inexistente o muy débil. El valor de χ_{MT} a temperatura ambiente coincide con los valores de los centros metálicos aislados, lo que implica que no hay interacción magnética apreciable a temperatura ambiente entre los distintos centros Ln en los complejos. Las curvas χ_{MT} en función de la temperatura de los complejos Dy_{midp} y Nd_{midp} se apartan de la ley de Curie-Weiss a bajas temperaturas, aunque no puede asignarse inequívocamente a una interacción antiferromagnética.

Para el complejo Gd_{bzlda} , se pudo determinar la ocurrencia de una correlación magnetoestructural entre el parámetro de intercambio magnético J y el ángulo en el puente Gd-O-Gd, para las vías de dobles puentes μ -oxo(carboxilato) con o sin puentes de *syn-syn* carboxilato. También se determinó por primera vez el acoplamiento de intercambio magnético

entre dos iones de Gd(III) a través de un puente triple de μ -oxo(carboxilato). Este acoplamiento magnético es menor que el correspondiente para un doble puente μ -oxo(carboxilato). Finalmente, hemos demostrado que el acoplamiento magnético entre dos iones Gd(III) a través de un puente de carboxilato *syn-anti* (μ -CO₂) es muy bajo y puede despreciarse.

Referencias

- 1 C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2369–2388.
- 2 D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2012.
- 3 L. Sorace, C. Benelli and D. Gatteschi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3092–104.
- 4 N. Ishikawa, *Polyhedron*, 2007, **26**, 2147–2153.
- 5 D. P. Li, T. W. Wang, C. H. Li, D. S. Liu and Y. Z. Li, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 2929–2931.
- 6 O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH Publishers, Inc., 1993.
- 7 L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Julve, F. Lloret and C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 2013, **52**, 321–332.
- 8 H. Sun, M. Liu and B. Zhang, *Inorganica Chim. Acta*, 2016, **453**, 681–686.
- 9 S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba and J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 420–421.
- 10 J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli and A. K. Powell, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2006, **45**, 1729–1733.
- 11 H.-Y. Shen, W.-M. Wang, Y.-X. Bi, H.-L. Gao, S. Liu and J.-Z. Cui, *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 18893–18901.
- 12 W. Wang, W. Li and K. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 10610.
- 13 W. Wang, L. He, S. Liu, T. Wronski and D. Hu, *Acta Ethol.*, 2016, **19**, 133–141.
- 14 M. Andruh, E. Bakalbassis, O. Kahn, J. C. Trombe, L. D. C. Inorganique, U. R. A. No, U. D. P. Sud, U. P. R. No, P. O. Box, L. Elcments and M. I. Chem, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 1616–1622.
- 15 V. A. Blatov, A. P. Shevchenko and D. M. Proserpio, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 3576–3586.
- 16 R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757–815.
- 17 C. Benelli, A. Caneschi, D. Gatteschi, O. Guillou and L. Pardi, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1750–1755.
- 18 A. Bencini, C. Benelli, I. A. Caneschi, I. R. L. Carlin, I. A. Dei and D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 8128–8136.
- 19 J. P. Costes, J. M. Clemente-Juan, F. Dahan, F. Nicodeme and M. Verelst, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2002, **41**, 323–325.

- 20 D. John and W. Urland, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2006, **2**, 3503–3509.
- 21 D. John, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2005, **631**, 2635–2637.
- 22 D. John and W. Urland, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, **2005**, 4486–4489.
- 23 A. M. Atria, R. Baggio, M. T. Garland, J. C. Muñoz and P. Octavio, *Inorganica Chim. Acta*, 2006, **357**, 1997–2006.
- 24 L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Cano, J. Pasan, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Perez, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 2131–2142.
- 25 A. W.-H. Lam, W.-T. Wong, S. Gao, G. Wen and X.-X. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, **2003**, 149–163.
- 26 C. A. Black, J. S. Costa, W. T. Fu, C. Massera, O. Roubeau, S. J. Teat, G. Aromí, P. Gamez and J. Reedijk, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 1062–1068.
- 27 A. Rizzi, R. Baggio, M. T. Garland, O. Peña and M. Perec, *Inorganica Chim. Acta*, 2003, **353**, 315–319.
- 28 A. Rohde and W. Urland, *Dalt. Trans.*, 2006, 2974–2978.
- 29 A. Panagiotopoulos, T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, E. Bakalbassis, I. Masson-Ramade, O. Kahn, A. Terzis and C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4918–4920.
- 30 J.-P. Costes, J.-M. Clemente Juan, F. Dahan and F. Nicodeme, *Dalt. Trans.*, 2003, 1272–1275.
- 31 F.-S. Guo, J.-D. Leng, J.-L. Liu, Z.-S. Meng and M.-L. Tong, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 405–413.
- 32 S. C. Manna, E. Zangrando, A. Bencini, C. Benelli and N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 9114–9122.
- 33 S. C. Manna, E. Zangrando, J. Ribas and N. R. Chaudhuri, *Polyhedron*, 2006, **25**, 1779–1786.
- 34 R. Baggio, R. Calvo, M. T. Garland, O. Peña, M. Perec and A. Rizzi, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 8979–8987.
- 35 L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, O. Fabelo, M. Hernández-Molina, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10585–10594.
- 36 S. T. Hatscher and W. Urland, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2003, **42**, 2862–2864.
- 37 L. Canadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Pasan, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Perez, *Dalt. Trans.*, 2010, **39**, 7286–7293.
- 38 A. Rohde and W. Urland, 2006, **412**, 618–621.

- 39 D. Sun, R. Cao, T. Liang, Q. Shi and M. Hong, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 2005, 1847.
- 40 B. Cervera, R. Ruiz, F. Lloret, M. Julve, J. Cano, J. Faus, C. Bois and J. Mrozinski, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1997, 395–402.
- 41 J. Pasa, M. Julve, C. Ruiz-pe, F. Sa, U. V. De Vale and P. Vale, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 10585–10594.
- 42 L. Cañadillas-Delgado, O. Fabelo, J. Pasán, M. Julve, F. Lloret and C. Ruiz-Pérez, *Polyhedron*, 2010, **29**, 188–195.
- 43 L. Cañadillas-Delgado, T. Martín, O. Fabelo, J. Pasán, F. S. Delgado, F. Lloret, M. Julve and C. Ruiz-Pérez, *Chem. – A Eur. J.*, 2010, **16**, 4037–4047.
- 44 R. Puentes, J. Torres, C. Kremer, J. Cano, F. Lloret, D. Capucci and A. Bacchi, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 5356–5373.

Capítulo VII: Conclusiones

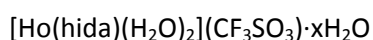
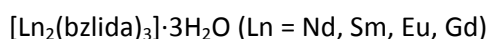
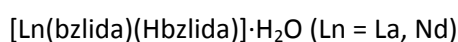
Como primera etapa del trabajo se realizaron estudios potenciométricos en solución acuosa, lo que permitió conocer las especies existentes en solución y a qué valores de pH se convierten en mayoritarias.

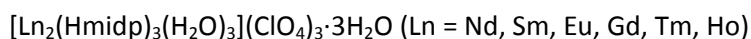
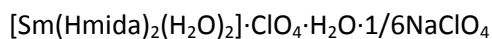
Para ello se determinaron las constantes de protonación de los ligandos. En comparación con ida, se obtuvo una basicidad algo mayor para las protonaciones de la amina en mida y midp, mientras que la basicidad de los ligandos bzilda y hida es algo menor. Para las protonaciones de los grupos carboxilato no se encontraron mayores diferencias entre los ligandos diacéticos, mientras que al aumentar el largo de la cadena se observa una mayor basicidad del midp.

Para los sistemas binarios Ln-L, los resultados obtenidos muestran la presencia de distintas especies. La química en solución de los ligandos bzilda y mida resulta similar a la de ida, encontrándose las especies $[LnL]^+$, $[LnL_2]^-$ y $[LnL_3]^{3-}$, con similares estabilidades. En el caso del hida, el grupo hidroxietilo adicional origina las especies $[LnL]^+$, $[LnL_2]^-$ y $[LnL(OH)]$, con mayores valores de constantes de formación. La menor acidez del ligando midp y la posible formación de anillos quelato más grandes, provoca que la interacción con el metal sea menos intensa, obteniéndose valores de constantes de formación menores. De esta forma las especies detectadas en solución son $[Ln(Hmidp)]^{2+}$, $[Ln(midp)_2]^-$, $[Ln(midp)_3]^{3-}$ y $[Ln_2(Hmidp)_3]^{3+}$, siendo el único caso con especies protonadas detectadas. Más allá de las diferencias en la química en solución de estos ligandos, las interacciones se dan en todos los casos en el rango de pH entre 3 y 6 principalmente, sin requerir un gran exceso de ligando. Menores valores de pH implican interacciones pobres del ligando con el ion metálico y por ende un bajo porcentaje de formación de complejos. A mayores valores de pH se hace importante la formación de especies hidroxiladas y la precipitación de hidróxido de Ln.

El estudio de los sistemas heteropolinucleares (bzilda y hida en presencia de los metales de transición *d* Cu, Ni y Co), mostró la existencia de especies conteniendo ambos iones metálicos. En todos los casos se detectaron tanto las especies con estequiometrias Ln:M(II):L 1:1:1, en algunos casos con el ligando desprotonado y en otros monoprotonado, así como también la especie hidroxilada. Otra estequiometría que aparece en casi todos los casos es la 1:1:3, con uno de los ligandos parcialmente protonado. A su vez, una especie de gran importancia que en todos los sistemas fue detectada es la de relación molar Ln:M(II):L 2:3:6, la cual es también detectada para los sistemas ternarios con ida.

La información obtenida en la primera etapa pudo ser utilizada como guía en los procesos de síntesis. Así, se obtuvieron y caracterizaron catorce nuevos complejos homopolinucleares:





Además, se obtuvieron otros cinco compuestos de la serie Lnhida (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Yb) que fueron caracterizados, aunque no se dispone de su estructura. Para el caso de los ligandos bzllida y midp, éstas son las primeras estructuras cristalinas reportadas con iones lantánidos.

Los complejos obtenidos fueron aislados a valores de pH ácido entre 3,5 y 4,8. De acuerdo con los estudios potenciométricos, esta zona de pH resulta óptima para favorecer la coordinación y al mismo tiempo evitar la formación de especies hidroxiladas. Como un elemento adicional, la eventual protonación del N induce un modo de coordinación ditópico de los ligandos lo que favorece la formación de estructuras extendidas. Se puede notar la sinergia alcanzada entre los estudios potenciométricos y el diseño de las síntesis.

La versatilidad estructural que se preveía al utilizar ligandos flexibles e iones lantánidos, queda reflejada en la variedad y arreglos cristalinos. Se encontraron unidades diméricas, triméricas, cadenas, planos (neutros y cargados) y estructuras 3D, dependiendo del ligando y el tipo de puentes que formaba. La serie de complejos Lnbzllida mostró también una dependencia de la estructura resultante con el tamaño del lantánido. La unión de dos factores, la protonación del N y el uso de un ligando más largo como el midp permitió obtener estructuras más abiertas del tipo MOF. Así como también la protonación del ligando mida provoca estructuras de este tipo, comprobando de esta forma que en este tipo de compuestos abiertos la protonación del grupo amino juega un papel fundamental.

La síntesis de complejos heteropolinucleares, si bien no fue explorada en profundidad en esta tesis, abre la puerta para trabajar en el futuro con estos sistemas. El complejo $[\text{Cu}(\text{bzllida})_2\{\text{Er}(\text{AcO})(\text{H}_2\text{O})_5\}_2][\text{Cu}(\text{bzllida})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue obtenido por vía hidrotérmica y caracterizado por difracción de rayos X.

Para muchos de los compuestos obtenidos y con estructuras perfectamente conocidas, se determinaron las propiedades ópticas. En todos los casos se logró interpretar los espectros tanto de excitación como de emisión, asignando las bandas a las transiciones correspondientes y pudiéndose encontrar una correlación con la estructura del complejo. Al evaluar el efecto antena de los ligandos, se pudo concluir que posiblemente haya una transferencia de energía entre estos y los centros metálicos, aunque pobre, con muchos procesos no radiantes de desactivación.

Finalmente se evaluaron las propiedades magnéticas de algunos de los complejos. En ellos, las interacciones entre los centros metálicos tienden a ser muy pequeñas, si es que existen. Por ello, sólo se estudió en profundidad el compuesto Gdbzllida. En este complejo se pudo determinar una interacción antiferromagnética a bajas temperaturas. Además, se halló una correlación magnetoestructural entre el parámetro de intercambio magnético J y el ángulo en el puente Gd-O-Gd, para las vías de dobles puentes μ -oxo(carboxilato) con o sin puentes de *syn-syn* carboxilato. También se determinó por primera vez el acoplamiento de intercambio magnético entre dos iones de Gd(III) a través de un puente triple de μ -oxo(carboxilato), el cual

resultó ser de menor intensidad que el correspondiente para un doble puente μ -oxo(carboxilato).

Como conclusión final, se pudo comprobar que esta línea de investigación de la química supramolecular es un campo fértil para el desarrollo de nuevos compuestos de iones lantánidos con estos ligandos flexibles u otros similares. El soporte que puede entregar los estudios de especiación química es muy valioso para el diseño de nuevas y fascinantes estructuras que pueden ser en un futuro utilizadas para la obtención de nuevos materiales.

Agradecimientos

Manifiesto mi agradecimiento a las instituciones que brindaron el apoyo financiero para poder realizar este trabajo: ANII, por su Programa de Apoyo a los Estudiantes de Posgrado (beca de Maestría) y CSIC, por su Programa de Apoyo a Grupos de Investigación.

Muchas personas dedicaron su esfuerzo, conocimiento y tiempo a la realización de este trabajo:

- A los directores de tesis Dr. Carlos Kremer y Dra. Julia Torres de la Catedra de Química Inorgánica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, por su gran apoyo, dedicación y esfuerzo, en todas las etapas de este trabajo, así como también por todo el conocimiento que me brindaron en todo este tiempo.
- A la Dra. Alessia Bacchi y el Dr. Davide Capucci del Dipartimento di Chimica, de la Universidad de Parma, Italia, por las medidas de difracción de rayos x de monocristal, de polvo y elucidación estructural de numerosos compuestos.
- Al Dr. Javier González-Platas del Departamento de Física, Servicio de Difracción de Rayos X, Universidad de La Laguna, Tenerife, y el Dr. Pablo Vitoria del Departamento de Q. Inorgánica de la Universidad del País Vasco, España, por las medidas de difracción de rayos x y elucidación estructural de numerosos compuestos.
- A la Dra. Andrea S.S. De Camargo y el Dr. M. Reza Dousti del laboratorio del Instituto de Física de São Carlos, Universidad de São Paulo - IFSC/USP por su invaluable aporte al brindar su conocimiento, apoyo y supervisión en la realización de las medidas de luminiscencia.
- Al Dr. Gustavo Seoane, Dr. Ignacio Carrera y Joaquín Grassi del Laboratorio de Síntesis Orgánica, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, Universidad de la República, por el importante aporte al sintetizar el compuesto ácido N-metiliminodipropiónico.
- Al Dr. Joan Cano y el Dr. Francesc Lloret del Instituto de Ciencia Molecular, Universidad de Valencia, España, por las medidas de las propiedades magnéticas y cálculos interpretativos.
- Al Dr. Ricardo Faccio del Laboratorio de Cristalografía, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, por las medidas de difracción de rayos x de polvo.
- Al Dr. Jorge Castiglioni de la Cátedra de Fisicoquímica, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, por la realización de los análisis termogravimétricos.
- A la Dra. Lucía Otero, Lorena Gonzatto y Dr. Nicolás Veiga de la Cátedra de Química Inorgánica, Departamento Estrella Campos, Facultad de Química, Universidad de la República, por las medidas de análisis elemental.
- A Alejandra, por todas las horas de apoyo y ayuda.
- A mis padres y familiares.
- A mis amigos y compañeros.

A todos muchas gracias por su invaluable aporte y apoyo brindado a lo largo de estos años.