



**Facultad
de Química**



**UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY**

**Síntesis y caracterización estructural de
polímeros de coordinación bimetálicos
 $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ox})_3$**

Tesis de Licenciatura en Química

Federico Mesa

Tutores: Prof. Dr. Raúl Chiozzzone y Prof. Dr. Ricardo Faccio

Cátedra de Química Inorgánica, Departamento Estrella
Campos, Facultad de Química, UdelaR

Agradecimientos

Deseo agradecer a todos aquellos que han colaborado en mi formación y particularmente en el trabajo de esta tesis, en especial me gustaría mencionar a:

Mi familia y mis amigos, quienes me han apoyado en todo momento de forma incondicional.

Mis tutores Raúl Chiozzzone y Ricardo Faccio por haber codirigido este trabajo, orientándome y aportándome las herramientas necesarias para realizar el mismo. Especialmente quiero agradecer a Raúl por su guía a lo largo de los años en la investigación y por haberme dado la oportunidad de otorgarme mi primera experiencia laboral.

Asimismo, quiero agradecer a Lorena Martínez, quien no solo asistió en la medida e interpretación de los datos de fluorescencia de rayos X, sino también me ha aconsejado innumerables veces en distintos aspectos. De igual forma, ha colaborado y apoyado mi formación, confiando en mi académicamente y permitiéndome acceder a múltiples oportunidades de aprendizaje.

A Pedro Santiago, quien colaboró en mi formación en cristalografía, pero especialmente me guió en un momento de incertidumbre. Obrigado!

A mis compañeros y amigos de Química Inorgánica por su continuo apoyo y colaboración, en especial a Santi, Fran, Meche, Vicky y Caro.

A Marti con quien compartí mi camino de inserción en la academia, con todas las emociones que eso conlleva.

Al Prof. Jorge Castiglioni quien realizó las medidas de termogravimetría.

1. Índice

1. Índice	4
2. Resumen	5
3. Abreviaciones y símbolos	5
3.3 SÍNTESIS DE LnRu(ox)_3	17
4. Introducción	5
4.1 RUTENIO	5
4.2 LANTANIDOS	7
4.3 OXALATO	8
4.4 TRISOXALATOS DE Ru Y Ln	9
4.5 MARCO TEÓRICO	13
5. Parte Experimental	16
5.1 CARACTERIZACIONES FÍSICOQUÍMICAS	16
5.2 SÍNTESIS DE TRISOXALATORUTENATO DE POTASIO	16
5.3 SÍNTESIS DE LnRu(ox)_3	17
5.4 SÍNTESIS DE KLn(ox)_2	17
5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	17
6. Resultados y discusión	17
6.1 TRISOXALATO RUTENATO DE POTASIO	17
6.2 OXALATOS DE Ln-Ru	20
6.2.1 COMPUESTOS MONOCLÍNICOS	21
6.2.2 COMPUESTOS TETRAGONALES	27
6.2.3 COMPUESTO PUENTE: DISPROSIO	30
7. Conclusiones	32
8. Perspectivas a futuro	32
9. Bibliografía	32
10. Apéndice	39

2. Resumen

Este trabajo se enmarca en el grupo de Magnetismo Molecular del área de Química Inorgánica de la Facultad de Química, UdelAR. Se plantea la síntesis de compuestos bimetalicos basados en Ru(III), Ln(III) y oxalatos y su determinación estructural por medios de difracción de rayos X de polvo. En base a esto se presentan los resultados obtenidos, basados en dos familias de compuestos.

Se obtuvo una familia de compuestos mixtos RuLn conteniendo los lantánidos más grandes (La, Ce, Pr, Gd, Tb y Dy) de fórmula general $\text{RuLn}(\text{ox})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, sin embargo para los lantánidos más pequeños (Ho, Er, Yb e Y) se obtuvo un compuesto homometálico de fórmula general $\text{KLn}(\text{ox})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sin presencia de rutenio(III) en su estructura.

Todos los productos fueron caracterizados por medio de difracción de polvo de rayos X y espectroscopía infrarroja. A su vez, la caracterización se completó con análisis elemental, análisis termogravimétrico, espectroscopía Raman y espectrometría de fluorescencia de rayos X.

3. Abreviaciones y símbolos

AE – análisis elemental	RE – tierras raras
CSD – Cambridge Structural Database	S – espín electrónico
IC – índice de coordinación	SIM – imán mononuclear
Ln – lantánidos	SMM – imán unimolecular
M – Metal	ZFS – desdoblamiento a campo cero
NEt_4 – tetraetilamonio	

4. Introducción

4.1. RUTENIO

El rutenio es un metal de transición 4d del grupo del hierro, cuyos estados de oxidación más comunes son el +2 y +3, aunque puede llegar hasta el +8. En la naturaleza, se encuentra como impureza junto con osmio, platino, paladio, rodio e iridio en aleaciones como el osmoirido o en sulfuros como la pentlandita $[(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8]$ o laurita (RuS_2) ¹. Su principal uso en estado elemental es en circuitos electrónicos o como aditivo en aleaciones metálicas.² Los compuestos de coordinación con estados de oxidación +2 y +3 tienen en su mayoría una geometría octaédrica siendo estos relativamente inertes cinéticamente. Por otra parte es frecuente observar en compuestos con estos estados de oxidación enlaces M-M o compuestos de valencia mixta Ru(II)/Ru(III)³.

Las principales aplicaciones de los compuestos de rutenio implican catálisis de reacciones de hidrogenación de compuestos orgánicos^{4,5}, habiendo varios comercialmente disponibles utilizados para reacciones de metátesis de cierre de anillos (Catalizador Grubbs® M204, Catalizador Grubbs® M102, Catalizador Hoveyda-Grubbs® M700). A su vez, en los últimos

25 años ha habido un creciente interés en el desarrollo y evaluación de compuestos de coordinación bioactivos de rutenio tanto +2 como +3⁶, encontrándose actualmente dos de ellos con actividad antitumoral en fase de pruebas clínicas^{7,8}: NAMI-A y KP1019 (Figura 2).

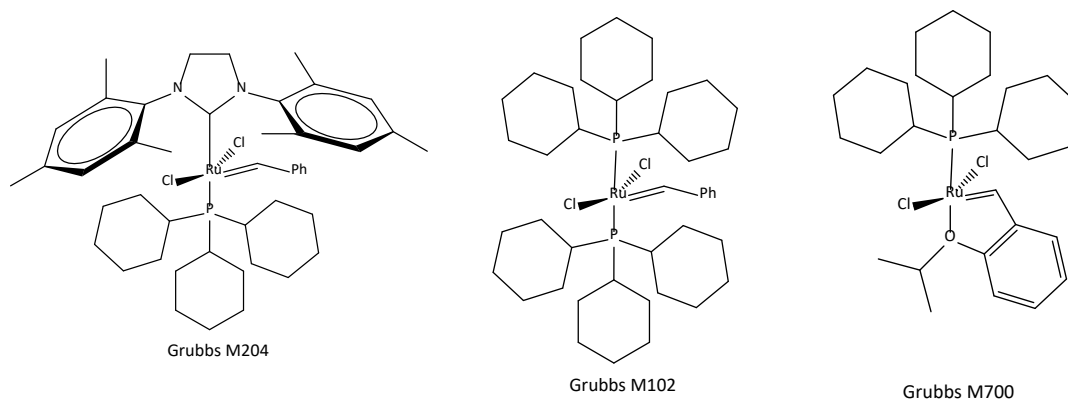


Figura 1. Estructura molecular de algunos catalizadores de reacciones de metátesis de cierre de anillos disponibles comercialmente, basados en rutenio

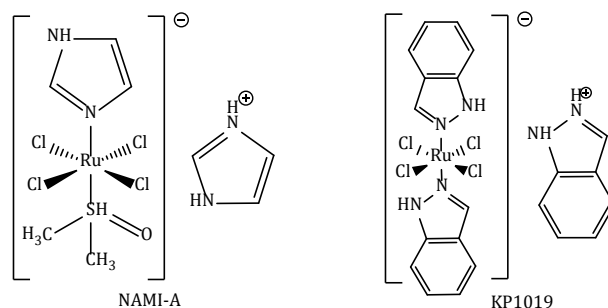


Figura 2. Dos compuestos de Ru(III) que se encuentran actualmente en pruebas clínicas.

El rutenio(III) es un ion d^5 y por pertenecer a la segunda serie de transición todos los complejos octaédricos que forma son de bajo espín, esto implica que el término fundamental es $^2T_{2g}$. La configuración electrónica adoptada genera que se trate de un ion paramagnético con $S = \frac{1}{2}$ y contribución orbital de primer orden, por lo tanto los complejos de Ru(III) pueden presentar comportamientos magnéticos interesante como imanes moleculares⁹⁻¹³ (SMM, del inglés, Single Molecule Magnet) a pesar de ser poco estudiados en la literatura.

El magnetismo molecular es un área de la magnetoquímica que centra su estudio en el comportamiento magnético de sistemas moleculares, la mayoría de los cuales incluye iones paramagnéticos. En los últimos 30 años ha habido un gran interés en SMMs y otros compuestos polinucleares basados en metales $3d$ ¹⁴. Por otra parte, se ha explorado en compuestos de metales pesados, como $4d$ y $5d$ ¹⁵ por presentar mayores parámetros de acoplamiento espín-orbita, lo que provoca una separación de los estados de espín degenerados en ausencia de campo magnético (desdoblamiento a campo cero, ZFS). Los iones $4f$ también han despertado interés debido a su gran anisotropía magnética¹⁶⁻¹⁸. Actualmente el estudio de sistemas polinucleares de diferente dimensionalidad es de gran relevancia, ya que la interacción entre los distintos iones da lugar a un comportamiento magnético que difiere del esperado para los iones aislados¹⁹⁻²².

Algunos de los compuestos destacables conteniendo rutenio(III) son el trinuclear reportado en 2011 por Pedersen et al. $(\text{NEt}_4)[\text{Mn}_2(5\text{-Brsalen})_2(\text{MeOH})_2\text{Ru}(\text{CN})_6]$ (5-BrsalenH₂ = N,N'-etilenbis(5-bromosaliciliden-imina))¹³ que resultó ser el primer SMM basado en rutenio(III). Posteriormente, otros SMMs fueron reportados como $[\text{Ru}_2\text{Dy}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$ ¹² que fue el primer SMM heterometálico $3d/4f$ y su

derivado $[\text{Ru}_2\text{Dy}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{C}(2\text{-Cl},4,5\text{F-Ph})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2)]^{11}$. Finalmente los mononucleares $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2(\text{MeCN})]$ (PPh_3 = trifenilfosfina)⁹ y *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{Hgua})(\text{gua})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Hgua = guanina protonada)¹⁰ son los únicos reportados en la literatura que presentan comportamiento de imán mononuclear (single-ion magnet, SIM) inducido por el campo magnético.

4.2. LANTANIDOS

Los lantánidos (Ln) son los elementos correspondientes al período 6 de la tabla periódica con número atómico 57 al 70 pertenecientes al bloque f, desde lantano hasta lutecio. Junto con el itrio pertenecen al grupo de tierras raras (RE) y en la naturaleza suelen encontrarse mezclados entre sí formando fosfatos en el mineral monacita ($\text{RE}^{\text{III}}\text{PO}_4$). Su química es relativamente uniforme, lo cual se debe en gran parte a que el estado de oxidación más común de todos ellos es el +3, por tanto la configuración de los iones $\text{Ln}(\text{III})$ es $[\text{Xe}]4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$). De todas formas, el cerio puede alcanzar un estado +4, logrando una configuración f^0 y el Eu puede alcanzar un estado de oxidación de +2, llegando a una configuración f^7 .

La similitud química entre ellos, sobre todo en reactividad y solubilidad, se debe a que los orbitales $4f$, al ser más internos, no participan directamente del enlace, el cual es mayormente de naturaleza iónica. Las diferencias vienen dadas por la variación en los radios iónicos. Un fenómeno característico que presentan los Ln es la llamada “contracción lantánida” que consiste en una disminución del radio iónico a medida que se avanza en el período. Esta se debe a que, al avanzar en la serie el número atómico aumenta y el apantallamiento proporcionado por los electrones en los orbitales f (más interno y difuso) no es suficiente para contrarrestar completamente la atracción adicional del núcleo sobre los electrones más externos. Esto provoca que el radio iónico disminuya progresivamente a lo largo de la serie (*Tabla 1*).

El itrio, si bien no pertenece a los lantánidos, comparte propiedades químicas con los mismos (especialmente con los de final de período) ya que es un ión trivalente de radio 102 pm²³ en un entorno octaédrico, similar a los Ln. Por estas razones, se suele incluir en el grupo de los lantánidos y utilizar como análogo de capa llena de los mismos, especialmente para los de la segunda mitad de la serie.

Tabla 1. Configuración electrónica, término fundamental y radio iónico para los $\text{Ln}(\text{III})$. En gris se marcan los iones utilizados en este trabajo.

M^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
f^n	f^0	f^1	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}
<i>Término fundamental</i>	$1S_0$	$2F_{5/2}$	$3H_4$	$4I_{9/2}$	$5I_4$	$6H_{5/2}$	$7F_0$	$8S_{7/2}$	$7F_6$	$6H_{15/2}$	$5I_8$	$4I_{15/2}$	$3H_6$	$2F_{7/2}$	$1S_0$
<i>Radio iónico (pm)²³</i>	116	114	113	111	109	108	107	105	104	103	102	100	99	99	98

²³ radios iónicos para compuestos trivalentes octacoordinados

La química de coordinación de los Ln se basa en gran medida en la diversidad de compuestos que puede formar, presentan un índice de coordinación variable pudiendo alcanzar hasta un índice de coordinación (IC) de 12, siendo el más común 9 con diversas geometrías (*Figura 3*). En general suelen presentar una mayor afinidad por los ligandos oxigenados respecto a otros posibles átomos donores como nitrógeno y carbono²⁴.

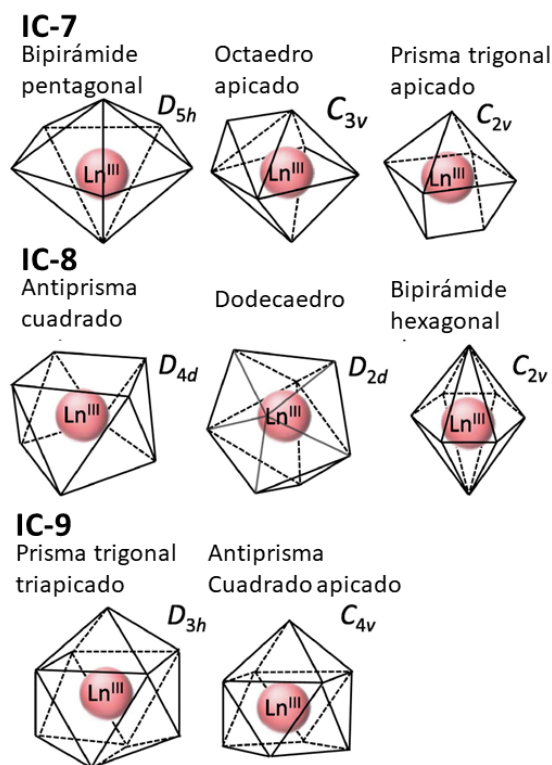


Figura 3. Geometrías de coordinación más comunes en lantánidos, adaptada de bibliografía²⁵

A pesar de su similitud en reactividad, presentan variadas propiedades ópticas y magnéticas, dadas por las diferentes distribuciones de los niveles energéticos en los diferentes Ln, por lo tanto el estudio de distintos lantánidos resulta de interés para variadas aplicaciones. Los lantánidos han generado gran interés por sus propiedades luminiscentes²⁶⁻²⁸ originadas en las transiciones internas $4f-4f$, que suelen ser más angostas que las $d-d$, teniendo posibles aplicaciones en láseres^{29,30}. Adicionalmente, su comportamiento magnético es de gran interés^{16,31} ya que el momento orbital de los diferentes electrones es diferente según la dirección, dando lugar a una gran anisotropía magnética^{17,18,32}, lo cual genera un eje (o un plano) en el que resulta más fácil la magnetización y que sea retenida en esa dirección.

4.3. OXALATO

El ligando oxalato ($C_2O_4^{2-}$) es la base conjugada del ácido oxálico (H_2ox) y se trata de un ligando pequeño, ampliamente utilizado en química de coordinación por su versatilidad³³. Al tratarse de un ligando dicarboxílico, es capaz de actuar de forma bidentada, monodentada, pero también como puente entre dos o más centros metálicos (Figura 4). Al actuar como anillo quelato se forma un anillo de 5 miembros con el metal, que genera una gran estabilidad.

Se encuentra ampliamente disponible en la naturaleza y forma una gran variedad de sales, presentes en plantas, sedimentos o cálculos urinarios³⁴. La estabilidad de sus complejos y su capacidad de conectar distintos centros metálicos lo hace un excelente candidato a la hora de construir estructuras extendidas como cadenas (1D) o polímeros 2D o 3D o ensamblajes metalo-orgánicos porosos (MOFs, or sus siglas en inglés)^{35,36}.

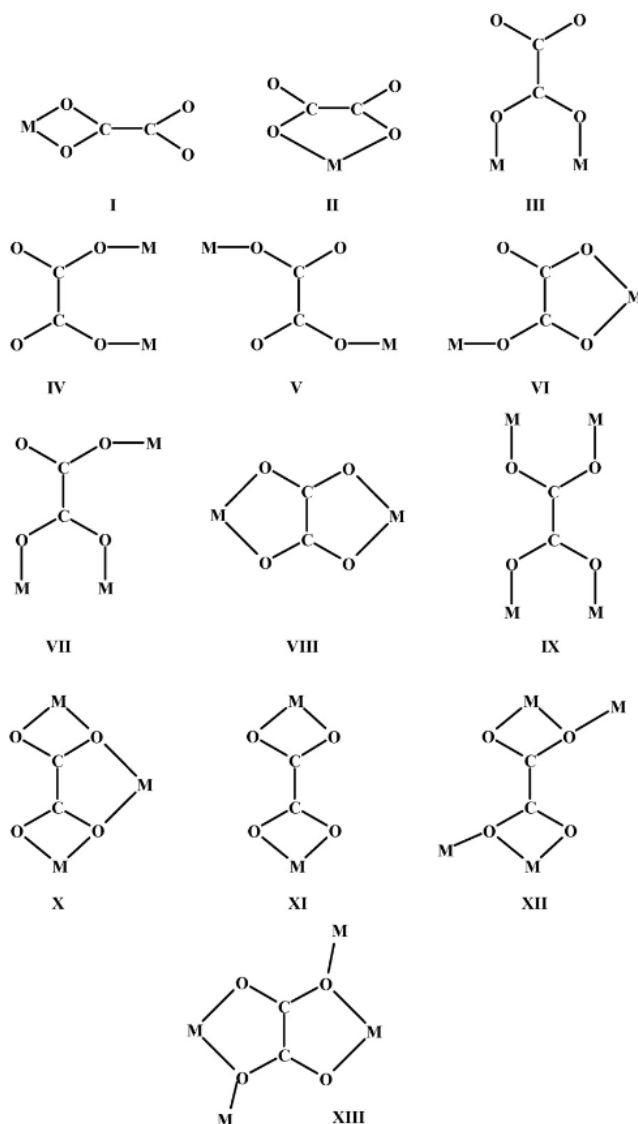


Figura 4. Distintos modos posibles de coordinación del ligando oxalato. M puede representar el mismo o distintos metales³⁷.

4.4. TRISOXALATOS DE Ru Y Ln

El trisoxalatorrutenato(III) de potasio fue reportado inicialmente por Charronat³⁸ sin embargo, el producto obtenido no se encontraba libre de cloruros. Posteriormente Beattie et al.³⁹ propusieron dos síntesis alternativas partiendo de RuCl_3 y $\text{Ru}(\text{OH})_3$, a la vez que reportaron la estructura cristalina del $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

El $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ cristaliza en un grupo espacial $P-1$ con dos unidades fórmula por celda unidad. El rutenio se encuentra hexacoordinado por tres ligandos oxalatos que actúan de forma bidentada, donde la distancia de enlace Ru-O promedio es de 2,028 Å. Por medio de un análisis de la base de datos CSD⁴⁰ y utilizando el software Mogul⁴¹ se estudiaron los parámetros geométricos de 9 estructuras conteniendo la unidad $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ y se aprecia la variación de la distancia de enlace Ru-O (Figura 6, Tabla 2), siendo la distancia promedio de 2,032 Å.

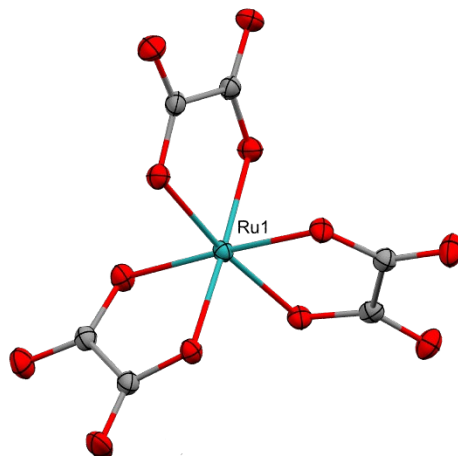


Figura 5. Diagrama ORTEP del anión $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ en la estructura $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_4)_2\text{Ru}(\text{ox})_3]\cdot 18\text{-crown-6}$ ⁴². Carbono (gris), oxígeno (rojo) y rutenio (cian), las elipsoides se representan con un 50% de probabilidad.

El trisoxalatorutenato de potasio ha sido utilizado como precursor sintético para obtener estructuras poliméricas⁴³⁻⁴⁶ por su relativa estabilidad e inercia en solución acuosa, mediante la metodología “metaloligando”, donde un complejo de coordinación con posiciones coordinativas libres es utilizado como ligando frente a un segundo ion metálico más lábil. Entre los trabajos más destacados se encuentra el de Kahn et al.⁴⁷ quien sintetizó polímeros heterometálicos 4d-3d a partir de este precursor buscando estudiar la influencia de la mayor difusión de los orbitales de los iones 4d en la interacción entre centros magnéticos. A partir de esto, Khan concluye que, a diferencia de los sistemas 3d-3d donde la interacción magnética entre los iones se puede racionalizar utilizando la simetría de los orbitales, la incorporación de iones 4d o 5d introduce efectos relativistas y un acoplamiento espín-órbita significativo. Esto puede provocar una ruptura en las reglas de simetría habitualmente aplicadas para los metales 3d, cambiando la naturaleza de las interacciones magnéticas.

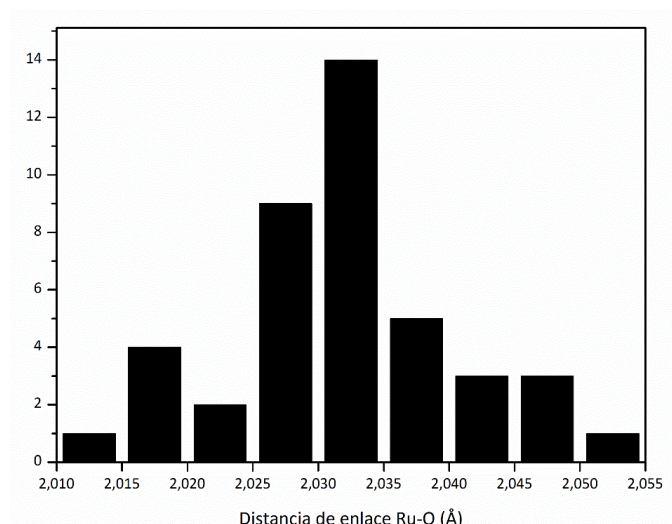


Figura 6. Histograma de las distancias de enlace Ru-O en trisoxalatorutenato (III) según datos obtenidos de la CSD.

Tabla 2. Tabla de estructuras de CSD conteniendo el anión trisoxalatorutenato(III), los códigos de sus estructura y las distancias de enlace Ru-O

CSD Refcode.	Distancia Ru-O (Å)	CSD Refcode.	Distancia Ru-O (Å)	CSD Refcode.	Distancia Ru-O (Å)
COLYOU	2.017	IDECOK	2.031	OLABAE	2.032
COLYOU	2.027	IDECOK	2.038	OLABAE	2.033
COLYOU	2.031	IDECOK	2.040	QELSOT	2.016
COLYOU	2.041	IDECOK	2.044	QELSOT	2.028
COLYOU	2.042	MEVVUH	2.028	QELSOT	2.029
COLYOU	2.046	MEVVUH	2.029	QELSUZ	2.017
DUKNOM	2.019	MEVVUH	2.034	QELSUZ	2.024
DUKNOM	2.024	MEVVUH	2.039	QELSUZ	2.032
DUKNOM	2.027	MEVVUH	2.039	UDETTOO	2.031
DUKNOM	2.029	MEVVUH	2.051	UDETTOO	2.032
DUKNOM	2.034	OLABAE	2.013	UDETTOO	2.036
DUKNOM	2.034	OLABAE	2.028	UDETUU	2.031
IDECOK	2.028	OLABAE	2.031	UDETUU	2.048
IDECOK	2.031	OLABAE	2.032	UDETUU	2.048

Los oxalatos de los lantánidos presentan una gran variedad estructural. En general se trata de productos altamente insolubles (10^{-3} – 10^{-4} M en soluciones neutras⁴⁸), utilizados en algunos procesos de extracción y separación de tierras raras⁴⁹. Todos los lantánidos son capaces de formar trisoxalatos de fórmula general $\text{Ln}_2(\text{ox})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ siendo n variable de acuerdo al Ln y a las condiciones de reacción. Se han observado dos posibles series isomórficas para los trisoxalatos obtenidos a temperatura y presión ambientales. Para los compuestos de La a Ho cristalizan como decahidratos en un sistema monoclinico, mientras que los Ln más pesados (Er – Lu) lo hacen como hexahidratos en un sistema triclínico (Figura 7). Para los iones entre holmio y erbio (Ho, Dy y Er) es posible obtener cualquiera de las dos morfologías.

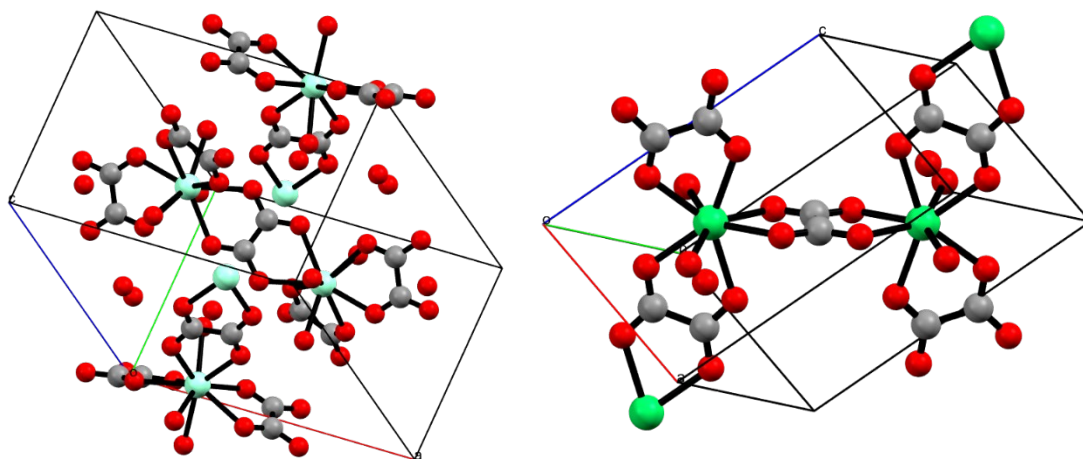


Figura 7. Celda unidad de los $\text{Ln}_2(\text{ox})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. **Der.** monoclinica⁵⁰ ($n = 10$); **izq.** triclinica⁵¹ ($n = 6$). En verde agua (Sm), verde (Tm), gris (C) y rojo (O), los H fueron omitidos.

En los compuestos monoclinicos los iones $\text{Ln}(\text{III})$ presentan un IC de 9 donde tres oxalatos coordinan de forma bidentada, y tres aguas completan la esfera de coordinación, la geometría es intermedia entre un prisma trigonal triapicado y un antiprisma cuadrado apicado⁵². Las cuatro moléculas de agua remanentes se encuentran en la segunda esfera de coordinación⁵³. Para los compuestos triclinicos, la diferencia radica en el IC de coordinación de los Ln, en este caso es de 8, teniendo solo dos moléculas de agua coordinadas, dando lugar a una geometría de prisma trigonal biapicado (Figura 8).

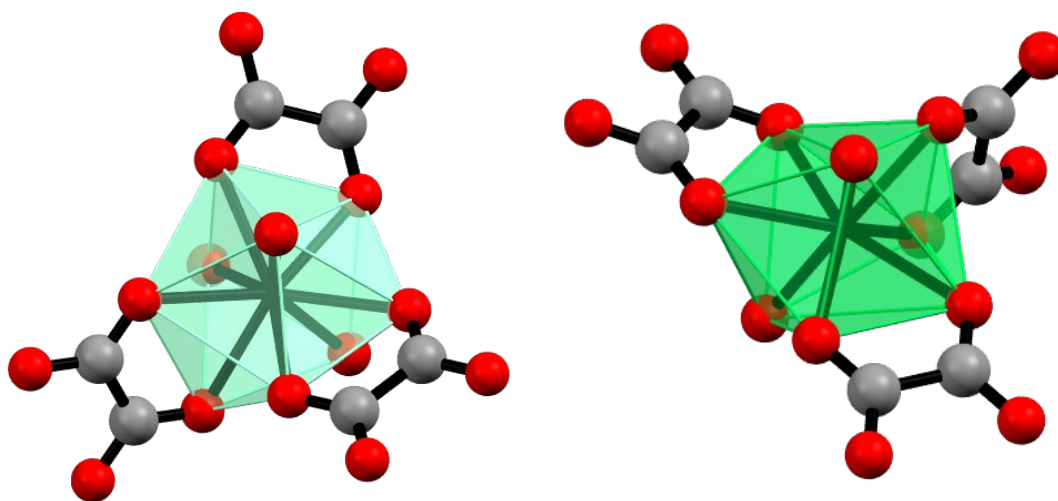


Figura 8. Entorno de coordinación de los Ln en los compuestos monoclinicos⁵⁰ (**der**) y triclinicos⁵¹ (**izq**). Los átomos de hidrogeno fueron omitidos.

De la variedad de trabajos respecto a este tipo de compuestos destacan los de Hansson^{54,55} y los de Ollendorff⁵⁶ quienes reportaron los parámetros estructurales y cantidad de moléculas de agua por unidad fórmula para distintos $\text{Ln}_2(\text{ox})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, dada su baja solubilidad se encuentran disponibles pocas estructuras de monocristal respecto a los datos de difracción de rayos X de polvo (DRXP). Si bien estos compuestos son conocidos hace tiempo, hasta 1991 no fue posible resolver con precisión la estructura cristalina por difracción de rayos X (DRX) de monocristal del $\text{La}_2(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ pudiendo ubicar con exactitud las moléculas de agua⁵⁷, mientras que la estructura del $\text{Tm}_2(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (triclinico) fueron resueltos con exactitud en 1976⁵¹.

En 2015 Okawa et al. estudiaron una familia de compuestos $\text{La}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ru}, \text{La}$) con propiedades de conducción protónica, realizando un estudio estructural de los mismos por DRXP. En ese sentido, el compuesto con $\text{M} = \text{Ru}$ (**RuLa**) comparte patrón de difracción con el **LaLa** ($\text{M} = \text{La}$). En el empaquetamiento estructural, se observan láminas 2D con estructura de panel de abejas, formado por anillos hexagonales (Figura 9).

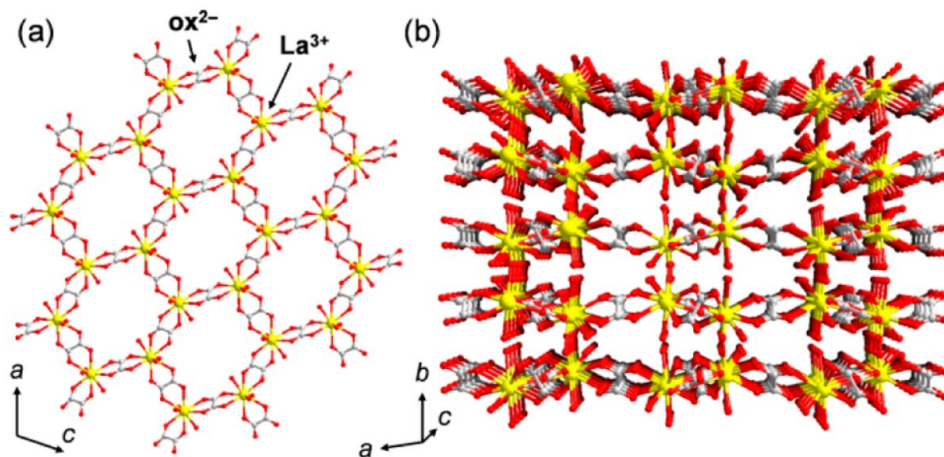


Figura 9. Representación de la estructura de **LaLa** a) láminas con estructura de panel de abejas b) estructura laminar de $\text{La}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6$. Las aguas de hidratación fueron omitidas, los colores amarillos, rojo y gris se corresponde a lantano, oxígeno y carbono, respectivamente. Adoptado de bibliografía⁴⁵

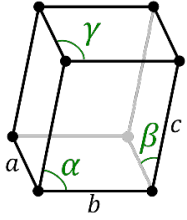
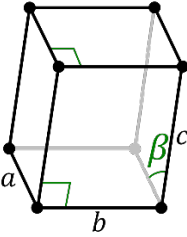
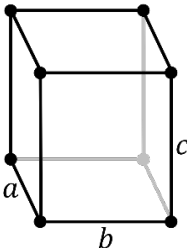
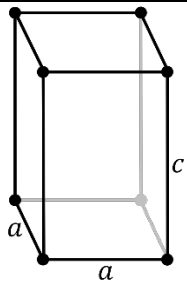
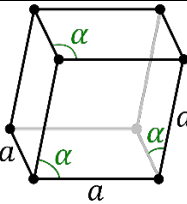
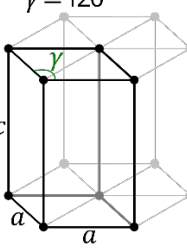
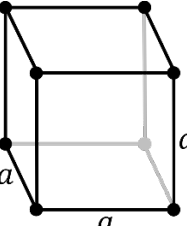
Con estos antecedentes, este trabajo busca sintetizar y estudiar las variaciones estructurales en la familia de compuestos de fórmula general $\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$). Los estudios al estado sólido consistieron fundamentalmente en DRXP, espectroscopía IR y Raman, espectrometría de fluorescencia de rayos X y análisis termogravimétrico.

4.5. MARCO TEÓRICO

El estado sólido comprende dos categorías principales: sólidos cristalinos y amorfos. La IUCr define un cristal como un material que presenta un patrón de difracción con picos de difracción agudos⁵⁸. Alternativamente se puede definir un material cristalino si sus átomos, moléculas o iones presentan un ordenamiento periódico a largo alcance.

En una red tridimensional periódica cuyo entorno es indistinguible, la mínima unidad capaz de definir todo el espacio es denominada celda unidad. Existen 7 clases de celda unidad que se diferencian entre sí por la relación espacial de sus ejes, originadas a su vez en las posibles simetrías de la red. La Tabla 3 muestra los siete sistemas cristalinos distintos y sus características, ordenados de menor a mayor simetría.

Tabla 3. Listado de los 7 sistemas cristalinos, las relaciones entre los ejes y ángulos de la celda unidad y un esquema de la misma

Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90 \neq \beta$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	

Una propiedad de los cristales es su capacidad de difractar la radiación si esta tiene una longitud de onda adecuada. Para los rayos X, los objetos dispersores son los electrones presentes en los átomos. Gracias a la periodicidad en el arreglo atómico, la interferencia de las ondas genera un patrón de difracción, por lo que el mismo se encuentra fuertemente vinculado a la estructura del material.

La difracción de rayos X para el estudio estructural de los materiales ha tenido históricamente dos grandes ramas, cuya principal diferencia radica en las características de la muestra. La DRX de monocristal ha sido la más utilizada para resolución de estructuras atómicas, sin embargo, este método implica un monocristal sin imperfecciones y de un tamaño del orden de 0.02 mm en todas las direcciones lo cual no es posible obtener con todos los compuestos. Si en cambio, se trata de una muestra policristalina (un gran número de pequeños granos cristalinos ordenados aleatoriamente) la difracción de rayos X de polvo (DRXP) es la técnica utilizada. En este caso se genera una pérdida de la información tridimensional, obteniéndose un difractograma 2D, y se suele utilizar para determinación de fases cristalinas o incluso para obtener ciertos parámetros estructurales.

Los difractogramas se representan en función de 2θ con unidad de grados, cada pico corresponde a una familia de planos cristalinos denominada por los índices de Miller hkl , siendo h , k y l números enteros, a la distancia interplanar se le llama d_{hkl} . La relación entre ambos está dada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Donde n es un número entero y λ corresponde a la longitud de onda de la radiación incidente. Por otra parte, la intensidad de los picos viene dada por la posición atómica relativa y el factor de forma atómico (f_{hkl}) el cual es distinto para cada elemento. f_{hkl} tiene una dependencia con el radio atómico y nube electrónica (Figura 10) y con el ángulo de difracción, siendo mayor para átomos grandes a bajos ángulos.

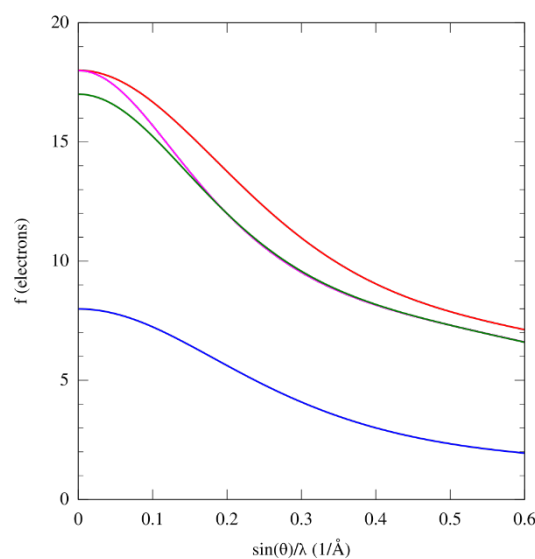


Figura 10. Factor de forma atómico para rayos X de oxígeno (azul), cloro (verde), cloruro (magenta) y potasio(I) (rojo).

Para el modelado de los datos experimentales, Hugo Rietveld propuso un método en 1969 que permite modelar el diagrama de difracción de rayos X refinando de un conjunto de parámetros por mínimos cuadrados⁵⁹, el cual requiere un buen modelo inicial de datos. Previo a la resolución de la estructura, se debe tener conocimiento de las dimensiones de la celda y su grupo espacial (indexado de fases), esto se hace asociando cada pico de difracción a su índice de Miller correspondiente, y requiere de datos de buena calidad. En general, el indexado se realiza con las primeras 20 reflexiones, ya que a ángulos menores la posición de los picos es más sensible a cambios en la celda, y existe un mayor solapamiento de picos. La figura de mérito del indexado es M_{20} y se define como:

$$M_{20} = \frac{Q_{20}}{2\langle\varepsilon\rangle N_{20}} \quad (2)$$

Donde Q_{20} es el valor de Q (vector de dispersión, único para cada pico) correspondiente a los 20 picos observados e indexados, N_{20} es el número de distintos valores de Q calculados hasta Q_{20} y $\langle\varepsilon\rangle$ corresponde a la discrepancia promedio absoluta entre los valores de Q observados y calculados para las 20 primeras reflexiones⁶⁰. Un valor alto de M_{20} es indicio de un buen indexado, no existiendo valor límite superior, y siendo este siempre mayor a 1. Sin embargo, un $M_{20}=6$ suele ser considerado confiable.

5. Parte Experimental

Todos los reactivos y solventes fueron utilizados sin purificación adicional, a excepción del RuCl_3 que fue previamente secado a vacío sobre P_2O_5 . Las sales de lantánidos y de rutenio fueron guardadas en desecadores de silica-gel. Todas las reacciones fueron realizadas utilizando agua destilada bajo condiciones aeróbicas.

5.1. CARACTERIZACIONES FISICOQUÍMICAS

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en pastillas de KBr en un espectrofotómetro FTIR Shimadzu IR-Prestige-21 en el rango de $4000\text{--}250\text{ cm}^{-1}$. Análisis de elementos livianos (C, H, N, S) se realizaron en un analizador elemental Thermo Scientific FLASH 2000. Las medidas termogravimétricas fueron realizadas bajo atmósfera de aire con un flujo de 50 ml/min . La muestra fue colocada en una celda de platino y la temperatura se varió de $30\text{ a }350\text{ }^\circ\text{C}$ con un gradiente de $1\text{ }^\circ\text{C/min}$ y hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$ con un gradiente de $30\text{ }^\circ\text{C/min}$. Para evaluar cualitativamente la presencia de ambos metales en las muestras se realizaron medidas de fluorescencia de rayos X utilizando un Shimadzu EDX-7200 con una fuente de rodio y un detector SDD. Las muestras se midieron en estado sólido finamente morteradas y homogeneizadas. Para la determinación de rutenio se aplicó un filtro en el rango de $15\text{ a }26\text{ keV}$.

Las medidas de microscopía Raman fueron realizadas en un sistema de imagen Raman confocal WITec Alpha 300-RA. Los espectros Raman fueron medidos promediando 100 medidas con un tiempo de integración de $0,5\text{ s}$ por cada espectro. El láser utilizado para excitar la muestra es de una longitud de onda de 532 nm , ajustando la potencia para cada muestra de forma tal de evitar daño de la misma.

5.2. SÍNTESIS DE TRISOXALATORUTENATO DE POTASIO

La síntesis del trisoxalatorutenato(III) de potasio fue realizada por medio de una adaptación del procedimiento del "Método A" reportado por Kaziro³⁹. Se disuelven 100 mg ($0,48\text{ mmol}$)

de RuCl_3 y 297 mg (1,61 mmol) de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 2 ml de agua, en un tubo de reacción de alta presión de 8 ml con sello de teflón. La mezcla se pone a reaccionar en un reactor de microondas Anton Paar Monowave durante 1:30 horas a 130°C bajo presión autógena. A la solución negra resultante se le agregan 10 ml de etanol en caliente, formándose un aceite que se filtra por decantación sin dejar enfriar. El aceite se rompe con el agregado de etanol absoluto, el sólido resultante se lava con la mínima cantidad de agua helada y se deja secar al aire. Rendimiento (en base a $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$): 92 % ($m=248$ mg). Pureza (calculada a partir de AE) > 90 % AE (%) calculado (exp.) para $\text{K}_3\text{Ru}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ Calc: C, 11,79 (11,68), H, 0,99 (1,60). IR (KBr): ν 3440(a), 1693 (h), 1666(f), 1379(f), 1309(m), 1246(d), 896(d), 810(m), 774 (h), 536(m), 474(m), 366(d), 322(d) cm^{-1} .

5.3. SÍNTESIS DE $\text{LnRu}(\text{ox})_3$

Se disuelven 100 mg (0,16 mmol, considerando pureza) de $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ en 5,3 ml de agua y se le agrega gota a gota, con agitación y a 80°C a una solución de 0,18 mmol de $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}; x$ variable según la sal) en 3,6 ml de agua. El sólido verdoso que precipita se filtra por gravedad, se lava con agua fría con dos porciones de ≈ 2 ml y se deja secar al aire. Se obtiene un sólido policristalino Rendimiento en base a LnCl_3 : 72-34%. IR (KBr): $\nu_a(\text{C}=\text{O})$ 1610-1652 cm^{-1} .

5.4. SÍNTESIS DE $\text{KLn}(\text{ox})_2$

Análoga a la síntesis anterior, pero partiendo de las sales $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}; x$ variable según la sal). Rendimiento en base a LnCl_3 : 76-36 %. IR (KBr): 3535, 3439, 1652, 1631, 1367, 1327, 812 cm^{-1} .

5.5. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Las medidas de difracción de rayos X de polvo (DRXP) fueron realizadas a temperatura ambiente en un difractómetro Rigaku MiniFlex 600-C con una geometría de Bragg-Brentano θ - 2θ , utilizando radiación de $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$, operando a 40kV y 15 mA. El detector utilizado es un D/tex Ultra2 1D, las medidas fueron recolectadas utilizando el software Rigaku SmartLab II. La medición se realizó en un rango de 3 a 90° con un paso angular de $2\theta = 0,02^\circ$ con una velocidad de $10^\circ/\text{min}$. Para el análisis de los datos se utilizó el paquete cristalográfico EXPO2014⁶¹, el indexado se realizó mediante el programa N-TREOR⁶² integrado al paquete.

6. Resultados y discusión

6.1. TRISOXALATO RUTENATO DE POTASIO

La síntesis del trisoxalato rutenato(III) de potasio fue realizada por medio de una modificación del método reportado por Kaziro partiendo del RuCl_3 , de forma tal de llevar a cabo la síntesis asistida por microondas para lograr trabajar a mayores temperaturas. El producto, soluble en agua, es precipitado mediante un cambio de solvente por el agregado de etanol, sin embargo, para disminuir la coprecipitación de KCl (poco soluble en etanol) esta etapa se realiza en caliente.

Las ventajas de esta síntesis son poder obtener el producto en un solo paso sintético partiendo directamente de la sal comercial, mientras que los otros reactivos (ácido oxálico y oxalato de potasio) son económicos y comúnmente disponibles y el solvente (agua) es de fácil acceso. Alternativamente se intentó realizar la síntesis reportada en el "Método B" en la cual se obtiene el $\text{Ru}(\text{OH})_3$ como intermediario, sin embargo resultó ser menos eficiente.

La medida de XRF permite determinar semi-cuantitativamente la presencia de elementos pesados, en la *Tabla 4* se presentan los elementos mayoritarios (> 1%), el porcentaje aproximado y la línea que permitió su detección. La presencia de cloro se puede corresponder al KCl presente como impureza. La determinación semi-cuantitativa de rutenio resulta difícil ya que las líneas de emisión del rutenio se superponen con las líneas de la propia lámpara (de rodio), por lo tanto incluso una señal relativamente poco intensa correspondiente a rutenio fue tomada como indicio de presencia del mismo.

Tabla 4. Elementos pesados determinados en $K_3Ru(ox)_3$ por fluorescencia de rayos X

ELEMENTO	%	LÍNEA
K	35,273 (93)	K $K\alpha$
Ru	13,363 (54)	Ru $K\alpha$
Cl	8,912 (37)	Cl $K\alpha$

Si bien el producto se encuentra impurificado con KCl, esto no representa un problema en la síntesis posterior ya que las sales de Ln utilizadas son cloruros y el potasio se encuentra como contraión del complejo de rutenio, por tanto no se agregan iones adicionales a la mezcla de reacción.

El espectro infrarrojo (*Figura 11*) está de acuerdo con el reportado previamente⁶³, si bien se observa dos señales, en 1598 y en 1313 cm^{-1} , correspondientes al oxalato de potasio indicando una impureza. Esto se puede explicar con que ambos son insolubles en etanol (el método utilizado para la obtención del sólido). Adicionalmente, se realizó un espectro Raman, para el que no se encontraron reportes previos.

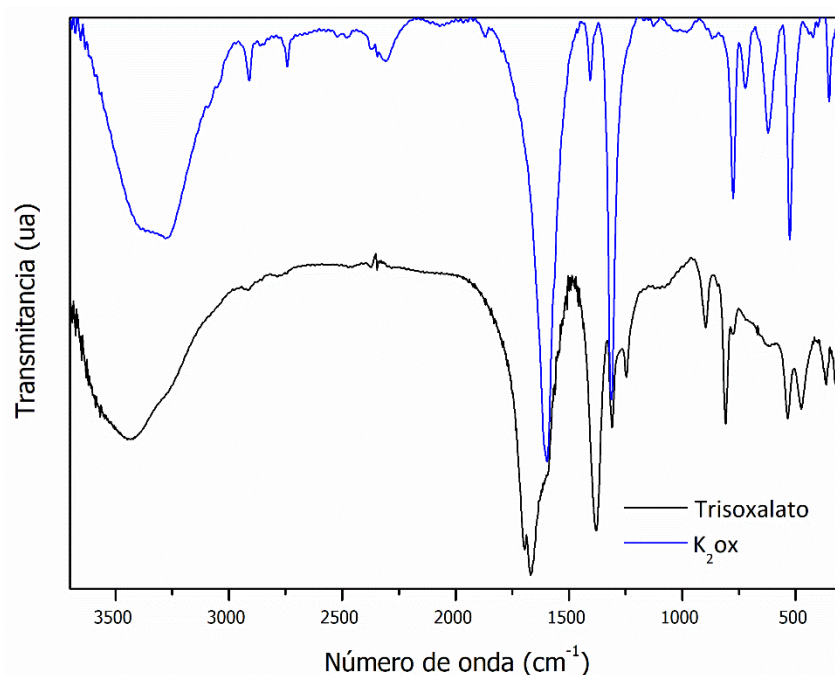


Figura 11. Espectro infrarrojo del trisoxalatorutenato de potasio (negro) y oxalato de potasio (azul)

Tabla 5. Frecuencias vibracionales asignadas de IR reportadas para $K_3[Ru(ox)_3]$ ⁶³. En gris se muestran las bandas observadas experimentalmente

1725 (f)	$\nu(C=O)$
1695 (f)	

1665 (f)	
1365 (f)	
1235 (f)	v(C-O)
1215 (f)	
892 (m)	v(C-C)
809 (m)	$\delta(\text{O-C=O})$
805 (m)	
534 (f)	v(M-O)
475 (f)	Deformaciones del ciclo y vibraciones M-O
366 (f)	
354 (f)	
318 (m)	

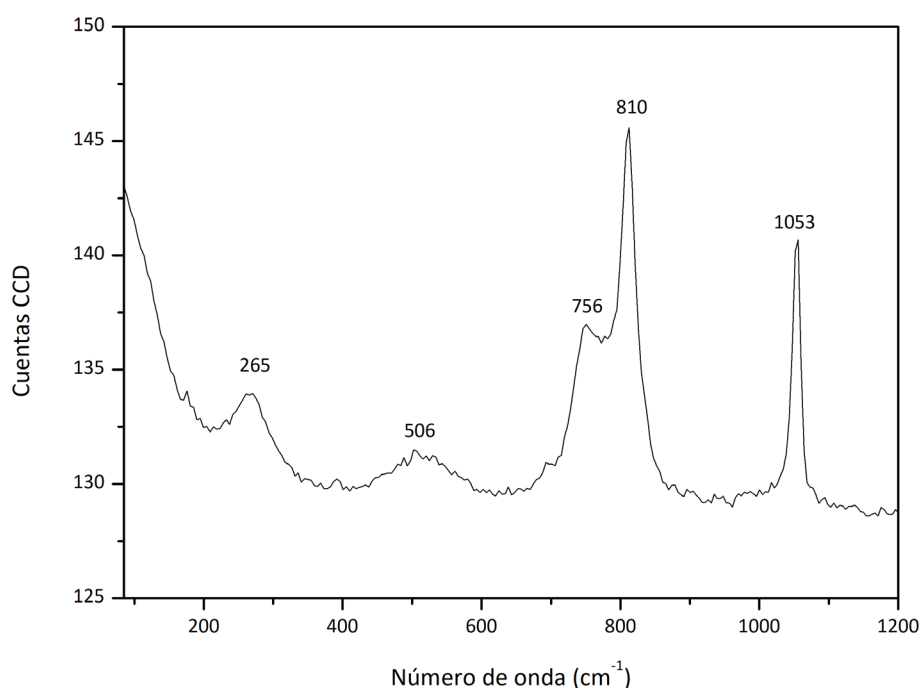


Figura 12. Espectro Raman de $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3]$. Se omite la región de la radiación Rayleigh.

Para estudiar el grado de hidratación de la muestra se realizó TGA (Figura 13) del sólido. La primera pérdida de masa se da entre los 28 y 39 °C correspondiente al 1,91 % de la masa (0,186 mg) de aguas adsorbidas. La descomposición del oxalato se da entre 240 y 350 °C, dando lugar a dióxido y monóxido de carbono⁶⁴, esta descomposición corresponde a una pérdida de masa de 2,26058 mg (0,02568 mmol de oxalato). Al haber tres oxalatos por molécula de complejo, se tienen $8,56 \times 10^{-3}$ mmol de complejo. Considerando la pérdida de todas las aguas (tanto adsorbidas como estructurales) se tiene una relación de 5,9 moléculas de agua por molécula de complejo.

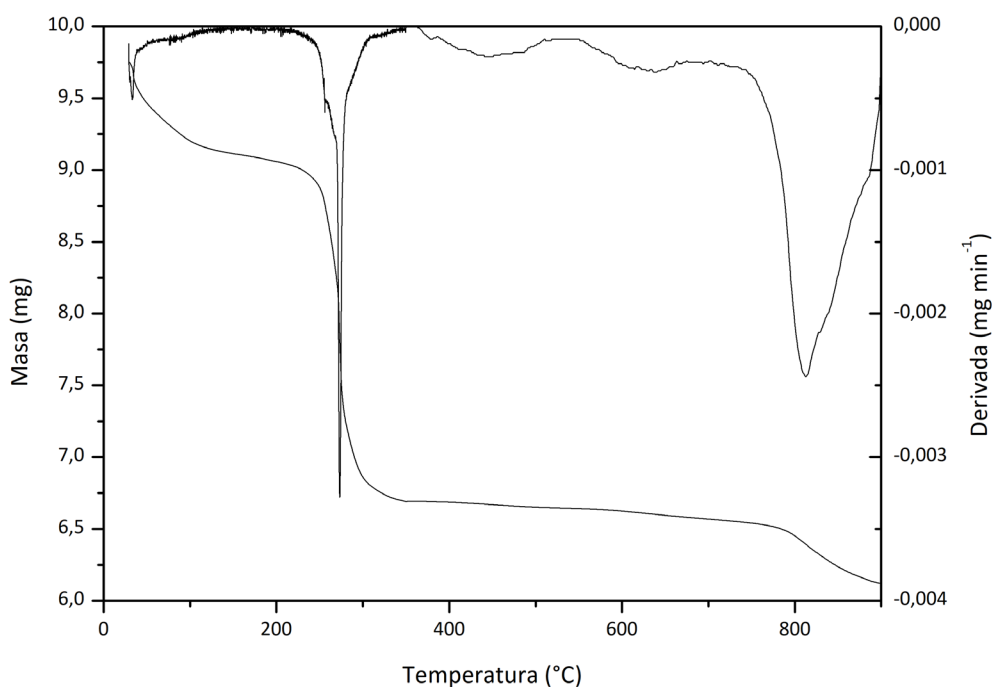


Figura 13. TGA de trisoxalatorutenato de potasio. En el eje derecho se grafica la derivada en función el tiempo.

6.2. OXALATOS DE Ln

La síntesis de los compuestos heterometálicos se realizó análoga a la síntesis de oxalato de lantano⁴⁵, pero cambiando el oxalato por el trisoxalatorutenato(III). Las sales de lantánidos utilizadas fueron cloruros debido a su mayor disponibilidad y a la probable presencia de cloruros en el precursor. Dada la baja solubilidad de los oxalatometalatos y la rápida cinética de los complejos de lantánidos, la precipitación de un sólido al mezclar ambos productos es instantánea. Para favorecer la cristalinidad del mismo, la síntesis se realizó con agitación constante y a 80 °C. Los sólidos verdosos fueron filtrados por gravedad, lavados con agua fría y secados al aire.

Por medio de DRXP se detectaron dos fases cristalinas distintivas de acuerdo al tamaño del catión Ln. Por comparación con datos de la base de datos PDF-2 ICDD 2004⁶⁵, se pudo determinar cada una de las fases. Los primeros compuestos del período (La-Tb) presentan una estructura monoclinica con grupo espacial $P2_1/c$, análoga a la estructura del $\text{La}_2(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y consisten en compuestos heterometálicos RuLn , mientras que los de final de serie (Ho – Yb + Y) presentan una estructura con un grupo espacial $I4_1/a$ tetragonal, análoga a la observada en $\text{KY}(\text{ox})_4$ y no presentan átomos de rutenio en su estructura. El disprosio representa el punto de inflexión entre ambas fases y presenta una mezcla de ambas.

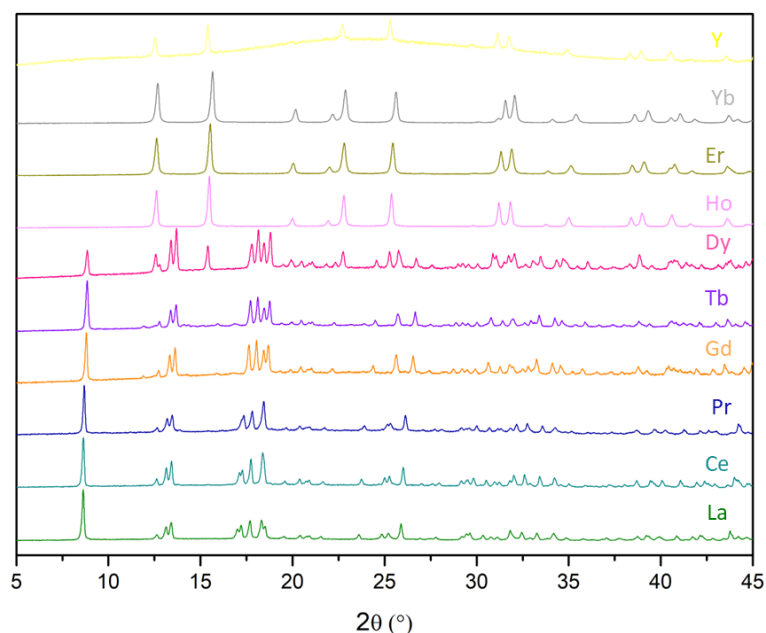


Figura 14. Difractogramas normalizados de los productos RuLn

6.2.1. COMPUESTOS MONOCLÍNICOS BIMETÁLICOS

Los compuestos de fórmula general $\text{RuLn}(\text{ox})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) cristalizan en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$. Presentan un difractograma similar al de $\text{La}_2(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Figura 15), por lo que se puede asumir que tienen una estructura similar. Al comparar ambos difractogramas cualitativamente algunas intensidades relativas resultan distintas, notoriamente la del pico en $8,58^\circ$. Para descartar posibles orientaciones preferenciales, se realizó una medida de DRX con un portamuestras giratorio, el difractograma obtenido resultó idéntico (Figura A1).

La estructura propuesta para los compuestos $\text{RuLn}(\text{ox})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ consiste en las unidades de $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{3-}$ donde el átomo central de rutenio presenta una geometría octaédrica distorsionada, y los tres ligandos oxalatos actúan de forma bidentada, puentando a su vez con los cationes $\text{Ln}(\text{III})$. Estos se encuentran coordinados a tres ligandos oxalatos y tres moléculas de agua, con un IC de 9. La estructura tridimensional se describe como una estructura de tipo de panal de abejas⁴⁵ como se muestra en la Figura 16.

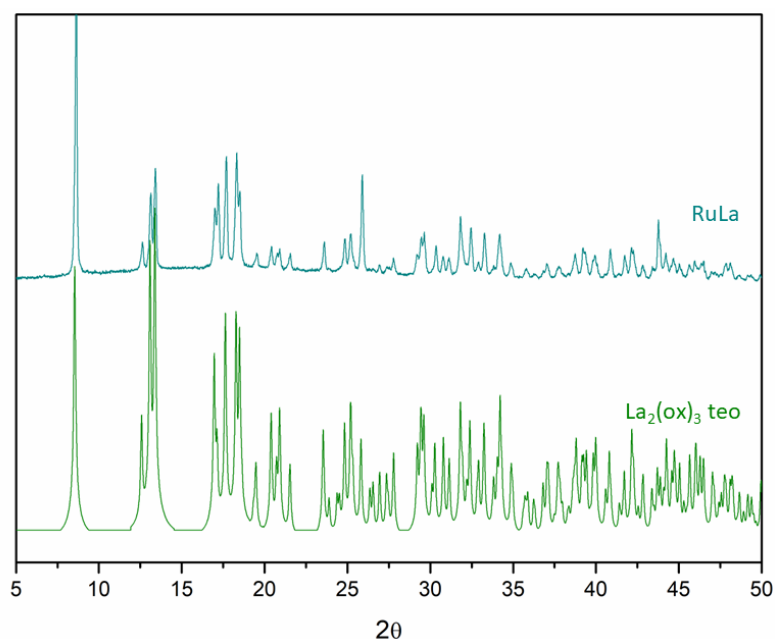


Figura 15. Comparación del difractograma de **RuLa** y difractograma teórico de la estructura CSD LAOXDH03

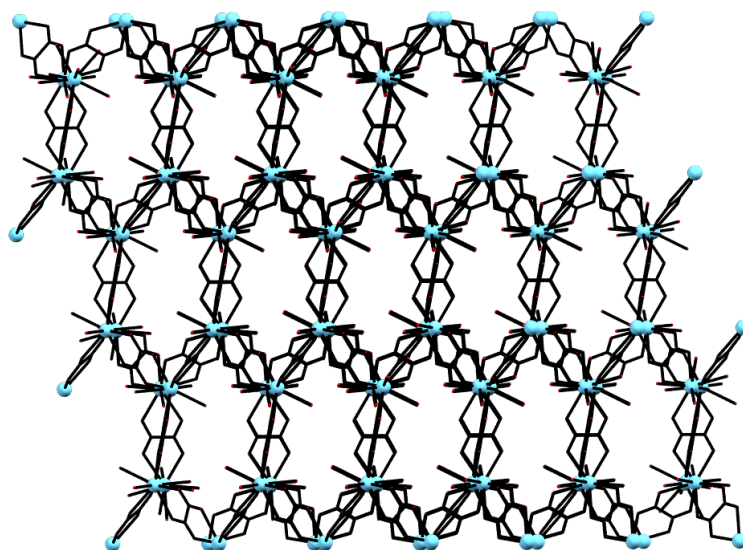


Figura 16. Estructura de tipo panal de abeja de la estructura CSD LAOXDH03, análoga a la estructura de $\text{RuLn(ox)}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Utilizando el paquete EXPO2014 fue posible obtener los parámetros de celda de todos los compuestos de esta familia, con excepción del de disprosio por presentar una mezcla de dos fases. La *Tabla 6* resume los resultados obtenidos, la elección de datos se realizó en base a la información previa (*Tablas A2 y A3*) y utilizando M_{20} como figura de mérito, las celdas descartadas se encuentran en la *Tabla A4*. Se aprecia, como es de esperar, una disminución en el volumen de celda, debido a la reducción del radio iónico del catión Ln(III). A la vez, los parámetros de red a y c también disminuyen por la misma razón. La *Figura 17* muestra la variación de estos dos parámetros respecto al número atómico.

Tabla 6. Parámetros de celda obtenidos para los compuestos monoclinicos $\text{RuLn(ox)}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ln (III)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)	M_{20}
----------	---------	---------	---------	--------------	-------------	--------------	-----------------------	----------

La	11.3762	9.6225	10.4882	90	114.50	90	1044.77	23
Ce	11.3027	9.6278	10.3957	90	114.45	90	1029.79	24
Pr	11.2220	9.6215	10.3095	90	114.40	90	1013.74	15
Gd	11.0398	9.6190	10.0665	90	114.18	90	975.16	21
Tb	11.0061	9.6255	10.0264	90	114.18	90	969.00	22

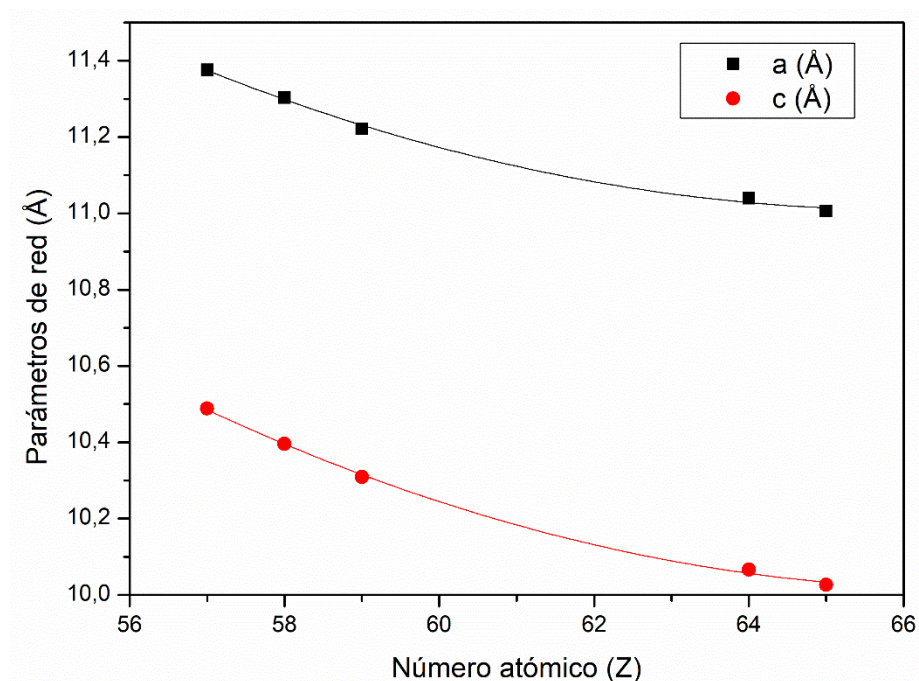


Figura 17. Variación de distancias a y c en función de Z. Se muestran las líneas como guía visual.

La Tabla 7 presenta los rendimientos de síntesis con la fórmula $\text{RuLn}(\text{ox})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en base al LnCl_3 correspondiente.

Tabla 7. Rendimiento de las síntesis de $\text{RuLn}(\text{ox})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ln	Rendimiento (%)
La	63
Ce	60
Pr	34
Gd	48
Tb	56

El análisis termogravimétrico de la muestra **RuLa** se realizó a una muestra previamente mantenida en un desecador de silica gel y a una muestra expuesta a la atmosfera durante múltiples semanas, de forma tal de evaluar posibles diferencias en los niveles de hidratación. Ambos termogramas resultaron ser comparables (Figura A2), por lo que solamente se analizará en detalle la muestra que fue mantenida en desecador. En el rango entre la temperatura inicial y 111 °C hay una pérdida de 2 mg (20 % de la masa) de aguas ocluidas y adsorbidas, entre los 111 y los 380 °C se da la pérdida de 7 aguas por formula correspondientes a agua estructural. Finalmente, entre 380 y 595 °C se pierden 6 CO_2 formula (producto de la descomposición de los tres oxalatos). Dada la similitud estructural entre los compuestos monoclinicos, se considera que todos tienen la misma cantidad de moléculas de agua estructurales que **RuLa**.

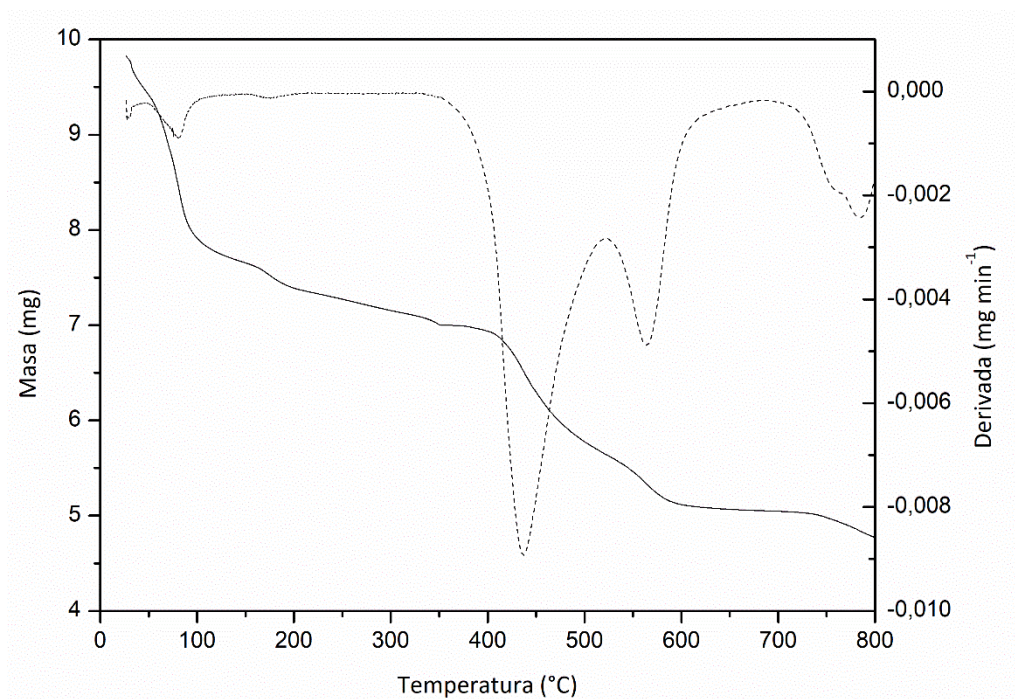


Figura 18. TGA de **RuLa**, en el eje derecho se grafica la derivada en función el tiempo (línea punteada).

Por medio de espectroscopía infrarroja y Raman se pueden observar los modos vibracionales del oxalato. Los espectros infrarrojos de los compuestos monoclinicos son análogos entre si (Figura 19), donde la banda principal de la vibración asimétrica del carbonilo (ν_{as}) se observa como una banda relativamente ancha alrededor de $\approx 1615\text{ cm}^{-1}$. La amplitud de esta banda se debe probablemente a la superposición de dos vibraciones con frecuencias levemente diferentes (la del carbonilo coordinado al Ln y la del carbonilo coordinado al Ru). Al aumentar el Z del Ln la vibración se desplaza a número de onda mayores (Tabla 8), esto se puede explicar ya que al aumentar el Z de los Ln(III) disminuye su radio iónico y por tanto aumenta el carácter covalente del enlace Ln-O. Se ha observado para compuestos de oxalato que esto conduce a un aumento en el número de onda de la vibración de estiramiento asimétrico correspondiente al carbonilo⁶⁶.

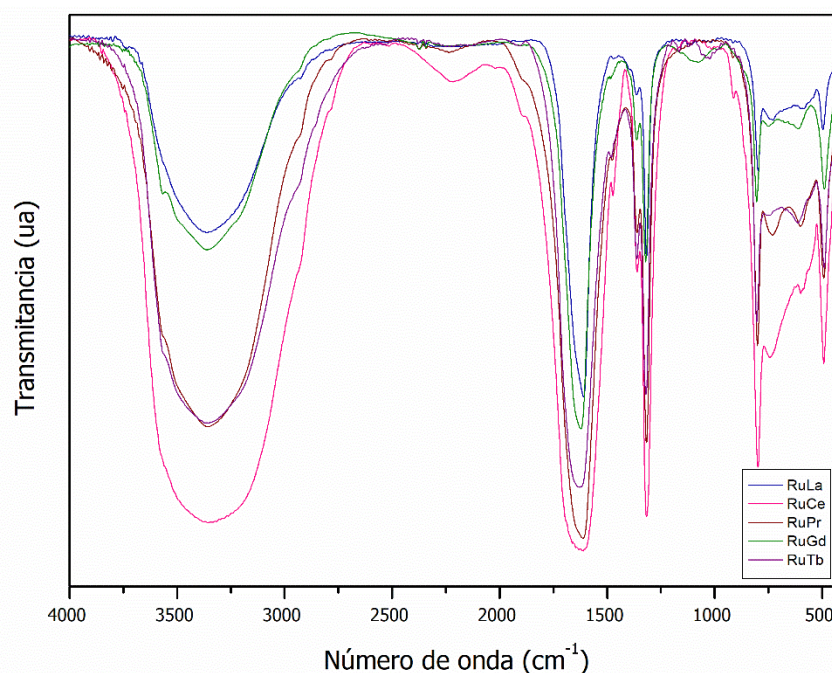


Figura 19. Espectros infrarrojos de los compuestos **RuLn** monoclónicos. Se ajustó la línea de base de los espectros y se muestran solamente las señales por debajo de 2000 cm^{-1} para simplificar la visualización.

Tabla 8. Vibración asimétrica del carbonilo en función del Ln

Ln	Z	$\nu_{as}(\text{C=O})\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
La	57	1610
Ce	58	1610
Pr	59	1612
Gd	64	1620
Tb	65	1625

La espectroscopia Raman, a su vez, permite estudiar otras vibraciones de red, donde no varíe el momento dipolar del enlace. Las muestras de **RuCe**, **RuPr** y **RuTb** se analizaron por medio de espectroscopía Raman, observándose fundamentalmente dos bandas muy intensas alrededor de 1470 cm^{-1} (Figura 20). De acuerdo a lo reportado en bibliografía para los oxalatos de lantánidos, la misma banda tiene un número de onda mayor en los compuestos puros de Ln, respecto a los compuestos bimetálicos⁶⁷. Las otras bandas que se observan son menos intensas y se observan aproximadamente en 920 y 510 cm^{-1} . La Tabla 9 resume el número de onda de cada vibración para los compuestos RuLn y el reportado para el trisoxalato de Ln correspondiente.

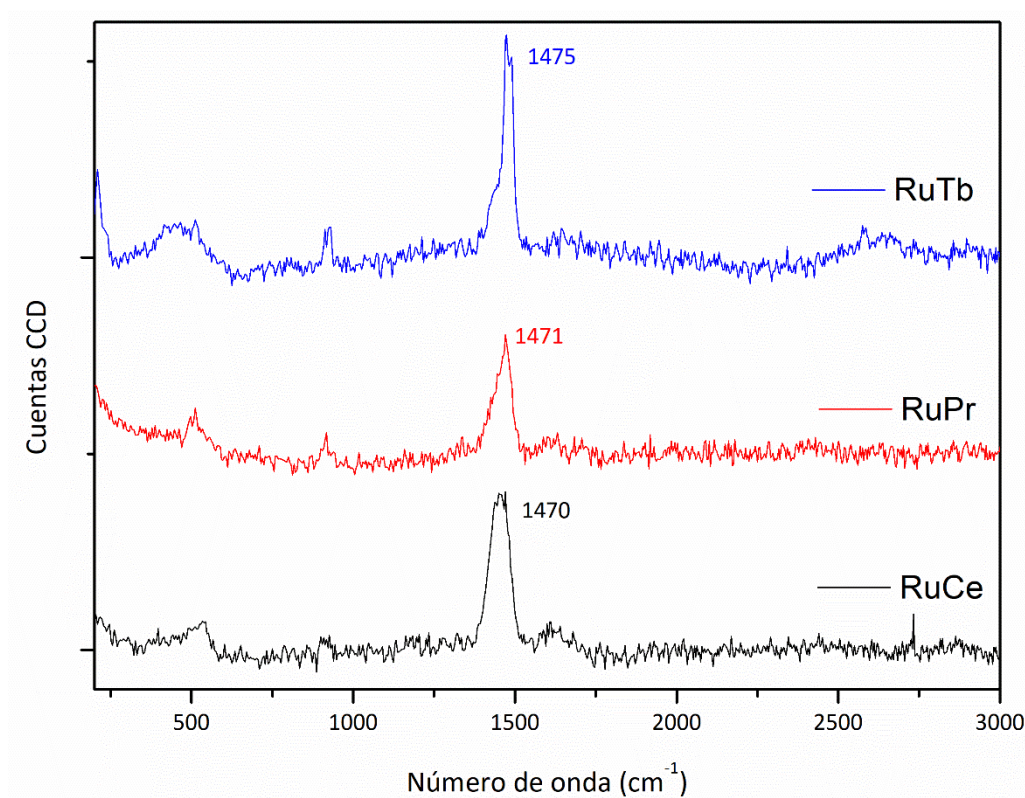


Figura 20. Espectros Raman de los compuestos RuCe, RuPr y RuTb. Se indica la señal de mayor intensidad

Tabla 9. Vibraciones Raman experimentales y reportados para los compuestos $MM'(ox)_3 \cdot nH_2O$ (MM'). En gris se muestran los datos de bibliografía⁶⁷

CeCe (n=10)	RuCe (n=7)	PrPr (n=10)	RuPr (n=7)	TbTb (n=10)	RuTb (n=7)
1471	1470	1472	1471	1480	1475
920	926	922	915	930	923
512	534	512	507	508	510

Con el fin de verificar cualitativamente la presencia de ambos metales (Ru y Ln) en las muestras **RuCe** y **RuPr** se determinaron por fluorescencia de rayos X los elementos pesados. En ambos casos se cuantificó más de 90% del Ln y alrededor de un 5% de rutenio.

Tabla 10. Elementos pesados encontrados en **RuCe** y **RuPr** por fluorescencia de rayos X, expresados como porcentaje en masa

MUESTRA	ELEMENTO	%	LÍNEA
RuCe	Ce	91,288 (137)	Ce L α
	Ru	7,808 (70)	Ru K α
RuPr	Pr	96,759 (126)	Pr L α
	Ru	3,083 (44)	Ru K α

Para confirmar la pureza de los productos se realizó análisis elemental (AE) de elementos livianos (C, H, S y N). En ninguna muestra se encontró azufre, sin embargo en algunas se encontró una traza de nitrógeno atribuidas a problemas en la línea de base. Las fórmulas propuestas se ajustaron con molécula de agua, correspondientes a aquellas que se pierden por debajo de 110 °C. Se calculó el error porcentual de carbono, siendo este en todos los casos menor al 1%.

Tabla 11. Análisis elemental de carbono e hidrógeno de los compuestos monoclinicos, junto con las fórmulas propuestas

RuLn (III)	Fórmula propuesta	%C _{exp}	%H _{exp}	%C _{teo}	%H _{teo}	Δ%C
RuLa	LaRu(ox) ₃ ·14H ₂ O	9.5351	2.9166	9.53	3.73	0.0535
RuCe	CeRu(ox) ₃ ·14H ₂ O	9.5969	2.9217	9.51	3.73	0.9064
RuPr	PrRu(ox) ₃ ·12H ₂ O	9.9223	2.7684	9.98	3.35	0.5806
RuGd	GdRu(ox) ₃ ·13H ₂ O	9.4939	2.8192	9.53	3.46	0.3793
RuTb	TbRu(ox) ₃ ·13H ₂ O	9.4620	2.6775	9.50	3.46	0.4015

6.2.2.COMPUUESTOS TETRAGONALES HOMOMETÁLICO

Para los Ln más pesados, no fue posible obtener compuestos heterometálicos por la ruta sintética propuesta. En su lugar, se obtuvieron compuestos de fórmula general KLn(ox)₂·4H₂O (Ln = Dy, Ho, Er, Yb, Y) que cristalizan en un sistema tetragonal con un grupo espacial *I*4₁/*a*. Sus difractogramas así como sus parámetros de celda coinciden con los reportados previamente para el mismos compuestos de Y⁶⁸. Los difractogramas presentan el primer pico en 12,70° y un segundo pico, de mayor intensidad en 15,62° (Figura 21). Los compuestos **Ho**, **Er** y **Yb** fueron indexados y se pudo determinar sus parámetros de celda a partir del difractograma, resumidos en la Tabla 12. Para el compuesto **Y** esto no fue posible ya que ninguna celda calculada se correspondía con lo esperado. Esto se puede deber a la presencia de una importante línea de base, pudiendo generar la perdida de algunos picos menos intensos pero fundamentales para la determinación de los parámetros de celda. De todas formas, al comparar los difractogramas visualmente se observa que son similares.

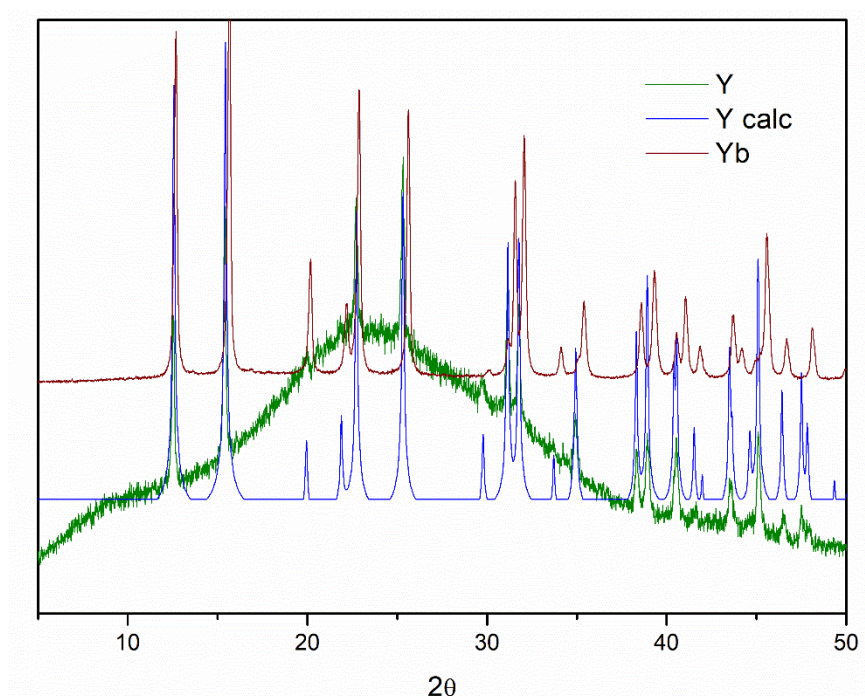


Figura 21. Difractogramas normalizados de **Yb** y **Y** graficados en el rango de 5 a 50°, comparados con el calculado para Y (CCDC 658005)⁶⁸.

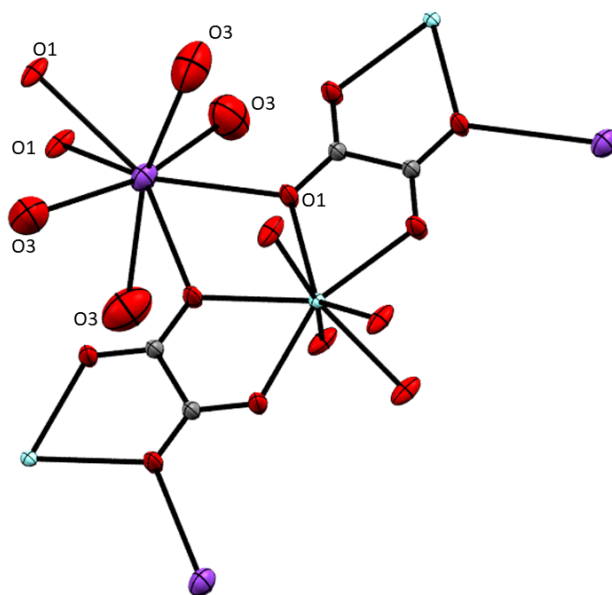
Tabla 12. Parámetros estructuras de los compuestos tetragonales RuLn

Ln (III)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)	M_{20}
Ho	11.4704	11.4704	8.9113	90	90	90	1172.46	26
Er	11.4288	11.4288	8.9075	90	90	90	1163.47	19
Yb	11.3566	11.3566	8.9082	90	90	90	1148.91	24

Como es de esperar y al igual que con los compuestos monoclinicos, al avanzar hacia la derecha en un periodo, disminuyendo el radio iónico del Ln, las distancias a y b disminuyen junto con el volumen de la celda. Las restantes celdas calculadas que fueron descartadas se presentan en la Tabla A5.

En la estructura cristalina se observa que el átomo de itrio se encuentra octacoordinado por cuatro oxalatos bidentados, a su vez algunos de los oxígeno donores (O1) coordinan con un ion de potasio, cuatro por cada ion. La esfera de coordinación del potasio se completa con cuatro moléculas de agua (O3).

La presencia de iones de rutenio estructurales se descarta ya que los Ln tienen un IC de 8 y no es probable que el rutenio presente ese IC estando coordinado por los oxalatos. Por tanto, no podría haber iones de Ru en posiciones de los Ln sin alterar la estructura tridimensional.

Figura 22. Estructura de KY(ox)₂·4H₂O extraída de CSD 658005⁶⁸

Al utilizar trisoxalatorutenato como precursor sintético, la fuente de oxalatos seguramente sea el oxalato de potasio que se encuentra como impureza en el mismo (ver IR). La Tabla XX presenta los rendimientos de síntesis con la fórmula KLn(ox)₂·4H₂O.

Tabla 13. Rendimiento de las síntesis de KLn(ox)₂·4H₂O

Ln	Rendimiento (%)
Ho	76
Er	72
Yb	72

Los espectros infrarrojos resultan idénticos para **Ho**, **Er** y **Yb** no habiendo desplazamientos significativos en las señales. Los espectros están en coincidencias con los reportados para **Y** como se muestra en la *Tabla 14*.

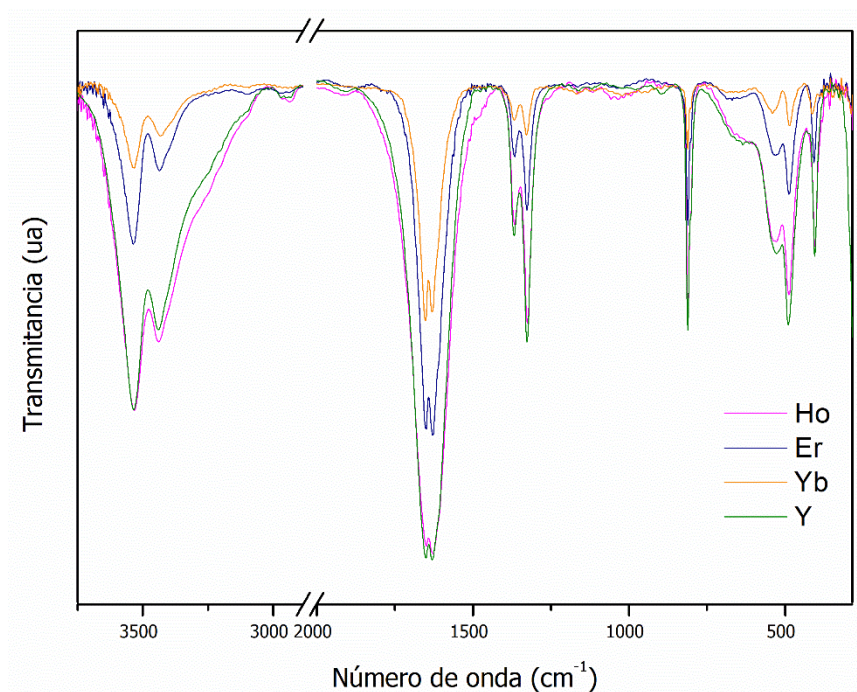


Figura 23. Espectros infrarrojos de los compuestos tetragonales **Ho**, **Er**, **Yb** y **Y**. Se omite el rango entre 3000 y 2000 cm^{-1} para mayor claridad.

Tabla 14. Señales de infrarrojo reportadas en literatura, en gris se marcan las señales coincidentes con el espectro experimental

Y reportado ⁶⁸
3528
3438
1629
1369
1325
1256
1131
982
811

En la *Tabla 15* se resumen los resultados del análisis elemental con las fórmulas sugeridas. Las fórmulas se ajustaron con moléculas de agua consideradas no estructurales.

Tabla 15. Análisis elemental de elementos livianos (C y H), fórmula propuesta y diferencia porcentual de C

RuLn (III)	Fórmula propuesta	%C_{exp}	%H_{exp}	%C_{teo}	%H_{teo}	Δ%C
Ho	KHo(ox) ₂ ·4.5H ₂ O	10.413	2.1194	10.42	1.97	0.0585
Er	KEr(ox) ₂ ·5H ₂ O	10.196	2.1094	10.17	2.13	0.2551
Yb	KYb(ox) ₂ ·5H ₂ O	10.061	1.9710	10.05	2.111	0.1170

El análisis de fluorescencia de rayos X para determinar composición de elementos pesados se realizó en las muestras de **Ho**, **Yb** y **Y**. En todas se detectó presencia de potasio con una relación 1,3 Ln:K lo cual se encuentra en concordancia con la fórmula propuesta. Las señales de rutenio encontradas pueden deberse a impurezas correspondiente al trisoxalatorutenato.

Tabla 16. Fluorescencia de rayos X de los compuestos tetragonales, utilizado para determinación cualitativa de elementos pesados.

MUESTRA	ELEMENTO	%	LÍNEA	Relación Ln:K
Ho	Ho	81,302 (97)	Ho Lα	1.3
	K	14,728 (76)	K Kα	
	Ru	3,970 (60)	Ru Kα	
Yb	Yb	80,246 (94)	Yb Lα	1.3
	K	14,047 (85)	K Kα	
	Ru	5,241 (71)	Ru Kα	
Y	Y	69,349 (55)	Y Lα	1,4
	K	22,338 (173)	K Kα	
	Ru	8,245 (105)	Ru Kα	

6.2.3.COMPUESTO PUENTE: DISPROSIO

En la serie de los compuestos obtenidos se observan dos tipos de estructuras distintas, monoclinicas y tetragonales. El punto de inflexión entre ambas estructuras es el disprosio, que presenta un difractograma con picos correspondiente a ambas estructuras, sin embargo, no se pudieron determinar los parámetros estructurales de ninguna de las dos fases.

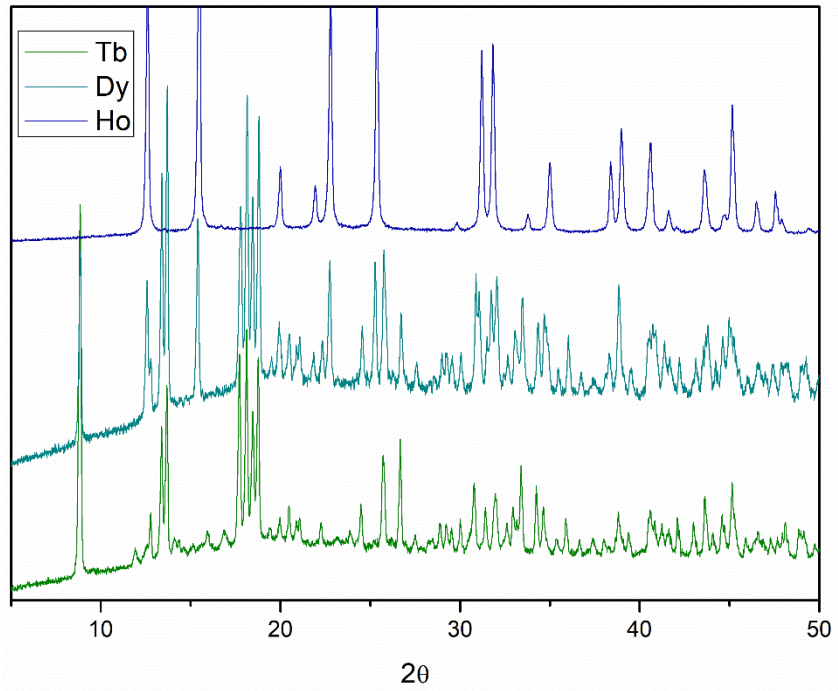


Figura 24. Comparación de difractogramas de **RuTb** (monoclínico), **Ho** (tetragonal) y **RuDy** (mezcla de ambas fases)

El análisis termogravimétrico aporta información sobre la cantidad de moléculas de agua contenidas en la muestra. Entre 400 y 580 °C se da la pérdida de los oxalatos, en forma de CO_2 , correspondiente a 0,007 mmol de unidad fórmula $\text{RuDy}(\text{ox})_3$. Entre 20 y 120 °C hay una pérdida del 15 % de la masa, correspondiente a 0,08294 mmol de agua adsorbida, mientras que entre 120 y 400 °C se pierden las aguas estructurales que son 9,5 por unidad fórmula. Por lo tanto una posible fórmula es $\text{RuDy}(\text{ox})_3 \cdot 9,5 \text{ H}_2\text{O}$.

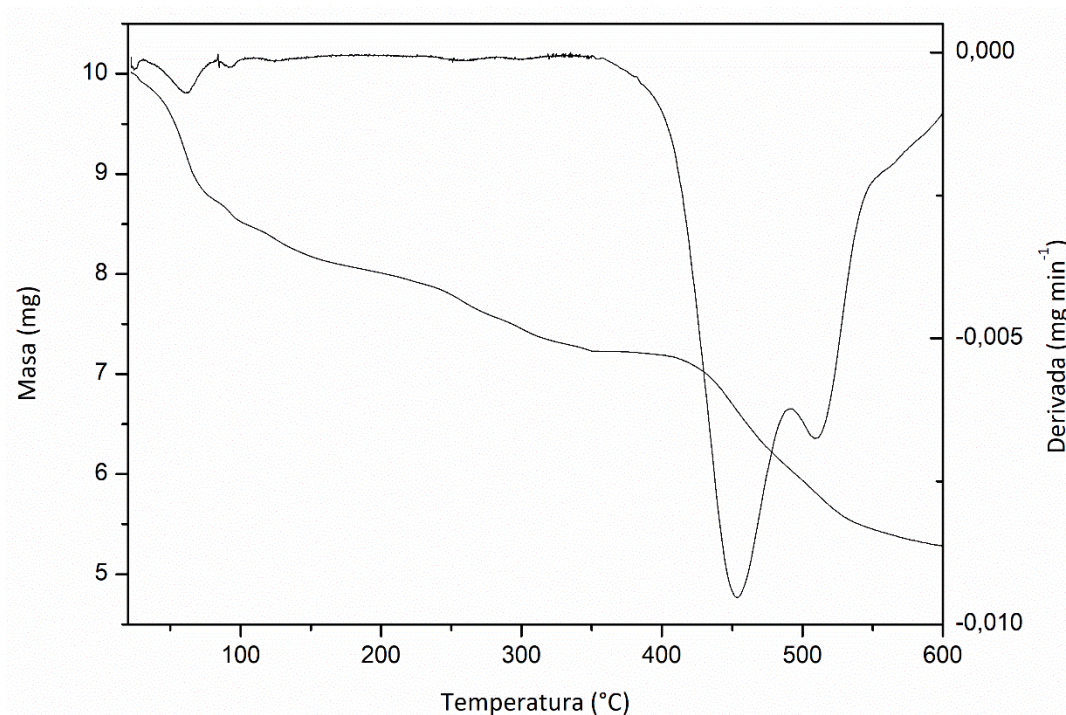


Figura 25. TGA de **RuDy**, en el eje derecho se grafica la derivada en función del tiempo.

El espectro infrarrojo presenta un doblete correspondiente al carbonilo en 1652 y 1622 cm^{-1} , similar al observado en los compuestos tetragonales. Adicionalmente se observa una banda ancha alrededor de 3400 cm^{-1} correspondiente a los enlaces O-H de las moléculas de agua.

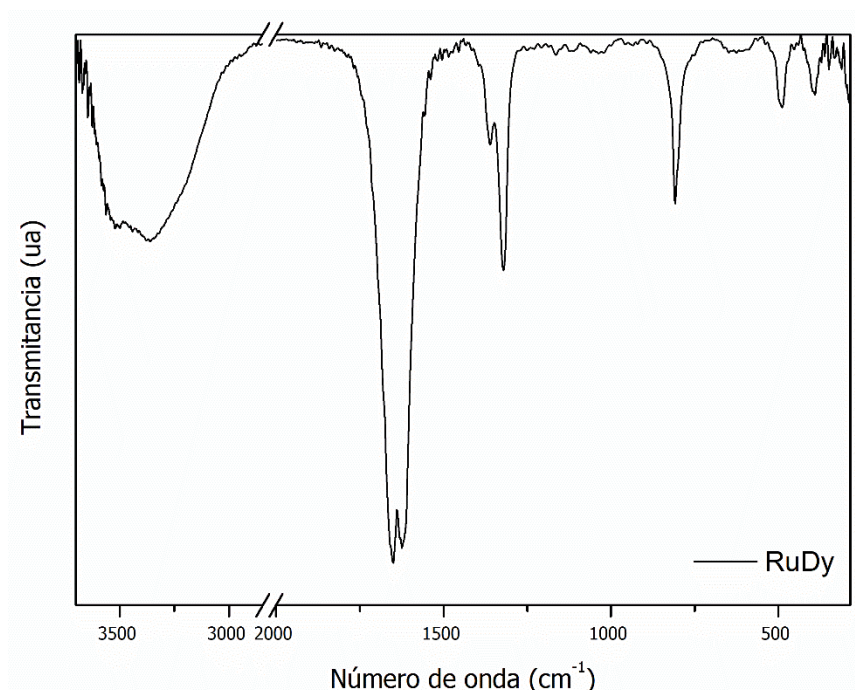


Figura 26. Espectro infrarrojo de **RuDy**

7. Conclusiones

Este trabajo logró obtener el trisoxalatorutenato (III) de potasio por un método asistido por microondas. Adicionalmente se sintetizaron los polímeros de coordinación heterometálicos $\text{RuLn}(\text{ox})_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) por precipitación directa en solución acuosa. Sin embargo, para los $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Y no fue posible obtener los compuestos heterometálicos por esta técnica, sino que se obtuvieron los compuestos $\text{KLn}(\text{ox})_2$, previamente reportados en literatura.

Todos los compuestos de lantánidos fueron caracterizados por difracción de polvo de rayos X y espectroscopía infrarroja. Se observaron dos fases cristalinas distintas, una fase monoclinica para los compuestos heterometálicos, los cuales resultaron ser análogos a la sal de oxalato de lantano simple $\text{La}_2(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Mientras que los homometálicos cristalizan en una fase tetragonal. La transición entre ambas fases se da para el compuesto de disprosio quien cristaliza en una mezcla de ambas.

8. Perspectivas a futuro

A futuro se pretende completar la serie de lantánidos e intentar obtener monocristales de los compuestos, de forma tal de confirmar la estructura cristalina. Posteriormente realizar estudios de propiedades magnéticas, con el fin de estudiar la interacción intermetálica Ru-Ln.

9. Bibliografía

1. Seddon, E. A. & Seddon, K. R. *The Chemistry of Ruthenium*. (Elsevier, Amsterdam New York, 1984).

2. Higgins, S. Regarding ruthenium. *Nature Chem* **2**, 1100–1100 (2010).
3. Kaim, W. & Sarkar, B. Mixed valency in ruthenium complexes—Coordinative aspects. *Coordination Chemistry Reviews* **251**, 584–594 (2007).
4. *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*. (Springer, Berlin ; New York, 2004).
5. Dragutan, I., Dragutan, V. & Demonceau, A. Editorial of Special Issue Ruthenium Complex: The Expanding Chemistry of the Ruthenium Complexes. *Molecules* **20**, 17244–17274 (2015).
6. Lee, S. Y., Kim, C. Y. & Nam, T.-G. Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives. *Drug Des Devel Ther* **14**, 5375–5392 (2020).
7. Alessio, E. Thirty Years of the Drug Candidate NAMI-A and the Myths in the Field of Ruthenium Anticancer Compounds: A Personal Perspective. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 1549–1560 (2017).
8. Hartinger, C. G. *et al.* KP1019, A New Redox-Active Anticancer Agent – Preclinical Development and Results of a Clinical Phase I Study in Tumor Patients. *Chemistry & Biodiversity* **5**, 2140–2155 (2008).
9. Wu, S. *et al.* Slow Magnetic Relaxation in a Mononuclear Ruthenium(III) Complex. *Chemistry A European J* **23**, 10028–10033 (2017).
10. Orts-Arroyo, M., Moliner, N., Lloret, F. & Martínez-Lillo, J. Ferromagnetic Coupling and Single-Ion Magnet Phenomenon in Mononuclear Ruthenium(III) Complexes Based on Guanine Nucleobase. *Magnetochemistry* **8**, 93 (2022).
11. Swain, A. *et al.* Enhancing the barrier height for magnetization reversal in 4d/4f RuII₂LnIII₂ “butterfly” single molecule magnets (Ln = Gd, Dy) via targeted structural alterations. *Dalton Trans.* **50**, 12265–12274 (2021).
12. Langley, S. K. *et al.* The first 4d/4f single-molecule magnet containing a {RuII₂DyIII₂} core. *Chem. Commun.* **51**, 2044–2047 (2015).

13. Pedersen, K. S. *et al.* A linear single-molecule magnet based on $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$. *Chem. Commun.* **47**, 6918–6920 (2011).
14. Christou, G., Gatteschi, D., Hendrickson, D. N. & Sessoli, R. Single-Molecule Magnets. *MRS Bull.* **25**, 66–71 (2000).
15. Wang, X.-Y., Avendaño, C. & Dunbar, K. R. Molecular magnetic materials based on 4d and 5d transition metals. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 3213 (2011).
16. Bernot, K. Get under the Umbrella: A Comprehensive Gateway for Researchers on Lanthanide-Based Single-Molecule Magnets. *European Journal of Inorganic Chemistry* **n/a**, e202300336.
17. Lin, P., Burchell, T. J., Clérac, R. & Murugesu, M. Dinuclear Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets with a Large Anisotropic Barrier. *Angew Chem Int Ed* **47**, 8848–8851 (2008).
18. Guo, F.-S. *et al.* Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* **362**, 1400–1403 (2018).
19. Guo, J.-F. *et al.* One-Dimensional Ferromagnetically Coupled Bimetallic Chains Constructed with *trans*- $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CN})_2]^-$: Syntheses, Structures, Magnetic Properties, and Density Functional Theoretical Study. *Chem. Eur. J.* **16**, 3524–3535 (2010).
20. Bhatt, P., Thakur, N., Mukadam, M. D., Meena, S. S. & Yusuf, S. M. One-Dimensional Single-Chain Molecular Magnet with a Cross-Linked π – π Coordination Network $[\{\text{Co}^{\text{II}}(\Delta)\text{Co}^{\text{II}}(\Lambda)\}(\text{ox})_2(\text{phen})_2]_n$. *J. Phys. Chem. C* **118**, 1864–1872 (2014).
21. Luneau, D. *et al.* Molecular magnets based on two-dimensional Mn(II)–nitronyl nitroxide frameworks in layered structures. *Inorganica Chimica Acta* **361**, 3669–3676 (2008).
22. Anastasiadis, N. C. *et al.* Synthetic strategies to $\{\text{Co}^{\text{III}}2\text{Ln}^{\text{III}}\}$ complexes based on 2-pyridyl oximes (Ln = lanthanide). *Inorganic Chemistry Communications* **108**, 107478 (2019).
23. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst A* **32**, 751–767 (1976).

24. Li, S., Jansone-Popova, S. & Jiang, D. Insights into coordination and ligand trends of lanthanide complexes from the Cambridge Structural Database. *Sci Rep* **14**, 11301 (2024).
25. Luminescent lanthanide complex with seven-coordination geometry. *Coordination Chemistry Reviews* **406**, 213153 (2020).
26. Wang, L. *et al.* Review on the Electroluminescence Study of Lanthanide Complexes. *Advanced Optical Materials* **7**, 1801256 (2019).
27. Daiguebonne, C., Kerbellec, N., G rault, Y. & Guillou, O. A new family of luminescent lanthanide based coordination polymers. *Journal of Alloys and Compounds* **451**, 372–376 (2008).
28. Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. & Chen, B. Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **112**, 1126–1162 (2012).
29. Kuriki, K., Koike, Y. & Okamoto, Y. Plastic Optical Fiber Lasers and Amplifiers Containing Lanthanide Complexes. *Chem. Rev.* **102**, 2347–2356 (2002).
30. Sun, L.-N. *et al.* Near-Infrared Luminescent Hybrid Materials Doped with Lanthanide (Ln) Complexes (Ln = Nd, Yb) and Their Possible Laser Application. *J. Phys. Chem. B* **109**, 6174–6182 (2005).
31. Errulat, D. *et al.* A trivalent 4f complex with two bis-silylamide ligands displaying slow magnetic relaxation. *Nat Chem* **15**, 1100–1107 (2023).
32. Tian, H. *et al.* A Discrete Dysprosium Trigonal Prism Showing Single-Molecule Magnet Behaviour. *Chemistry – A European Journal* **18**, 442–445 (2012).
33. Hernández-Molina, M., A. Lorenzo-Luis, P. & Ruiz-Pérez, C. A new coordination mode in oxalate-bridged polymers: molecular and crystal structure of [Cu₃(C₂O₄)₂(C₂H₈N₂)₄(ClO₄)₂]_n·2H₂O. *CrystEngComm* **3**, 60–63 (2001).
34. Valido, I. H. *et al.* Characterization of Calcium Oxalate Hydrates and the Transformation Process. *ChemPhysChem* **21**, 2583–2593 (2020).

35. Liu, Y., Wei, Z., Wu, S., Qiao, S. & Zhou, H. Oxalate-based Ni–Fe MOF/CNT composites for highly efficient oxygen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* **48**, 34330–34339 (2023).
36. Cheng, F.-F., Zhu, J.-N., Zhao, M.-Y., Ma, Z.-J. & Xiong, W.-W. Preparing transition metal-organic frameworks based on oxalate-sulfate anions in deep eutectic solvents. *Journal of Solid State Chemistry* **278**, 120904 (2019).
37. Marinescu, G., Andruh, M., Lloret, F. & Julve, M. Bis(oxalato)chromium(III) complexes: Versatile tectons in designing heterometallic coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* **255**, 161–185 (2011).
38. Charronat, R. Researches on the Complex Compounds of Ruthenium. *Ann. Chim.(Paris)* **16**, 123 (1931).
39. Kaziro, R., Hambley, T. W., Binstead, R. A. & Beattie, J. K. Potassium tris(oxalato)ruthenate (III). *Inorganica Chimica Acta* **164**, 85–91 (1989).
40. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst B* **72**, 171–179 (2016).
41. Bruno, I. J. *et al.* Retrieval of Crystallographically-Derived Molecular Geometry Information. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **44**, 2133–2144 (2004).
42. Morritt, A. L. *et al.* 2D Molecular Superconductor to Insulator Transition in the β'' -(BEDT-TTF)₂[(H₂O)(NH₄)₂M(C₂O₄)₃]·18-crown-6 Series (M = Rh, Cr, Ru, Ir). *Inorg. Chem.* **58**, 10656–10664 (2019).
43. Dikhtiarenko, A. *et al.* Series of 2D Heterometallic Coordination Polymers Based on Ruthenium(III) Oxalate Building Units: Synthesis, Structure, and Catalytic and Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* **52**, 3933–3941 (2013).
44. Coronado, E. *et al.* Magnetic properties of hybrid molecular materials based on oxalato complexes. *Polyhedron* **22**, 2381–2386 (2003).

45. Ōkawa, H. *et al.* Proton Conduction Study on Water Confined in Channel or Layer Networks of $\text{LaIII}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr, Co, Ru, La}$). *Inorg. Chem.* **54**, 8529–8535 (2015).
46. Dikhtiarenko, A., Villanueva-Delgado, P., Valiente, R., García, J. R. & Gimeno, J. Tris(bipyridine)Metal(II)-Templated Assemblies of 3D Alkali-Ruthenium Oxalate Coordination Frameworks: Crystal Structures, Characterization and Photocatalytic Activity in Water Reduction. *Polymers* **8**, 48 (2016).
47. Larionova, J., Mombelli, B., Sanchiz, J. & Kahn, O. Magnetic Properties of the Two-Dimensional Bimetallic Compounds $(\text{NBu}_4)[\text{MIIRuIII}(\text{ox})_3]$ ($\text{NBu}_4 = \text{Tetra-}n\text{-butylammonium}$; $\text{M} = \text{Mn, Fe, Cu}$; $\text{ox} = \text{Oxalate}$). *Inorg. Chem.* **37**, 679–684 (1998).
48. *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. (Wiley, Singapore, 2010).
49. Kim, E.-H. *et al.* Partitioning of neodymium and americium in the liquid radioactive waste by oxalate precipitation. *Korean J. Chem. Eng.* **12**, 557–562 (1995).
50. Zakharov, B. A., Gribov, P. A., Matvienko, A. A. & Boldyreva, E. V. Isostructural crystal hydrates of rare-earth metal oxalates at high pressure: from strain anisotropy to dehydration. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **232**, 751–757 (2017).
51. Si, S.-F. & Wang, R.-J. Poly[[tetra-aqua-tri- μ -oxolato-dithulium] dihydrate]. *Acta Cryst E* **62**, m289–m291 (2006).
52. Orts-Arroyo, M. *et al.* Field-induced slow magnetic relaxation and magnetocaloric effects in an oxalato-bridged gadolinium(III)-based 2D MOF. *Dalton Trans.* **50**, 3801–3805 (2021).
53. Matvienko, A. A. *et al.* Structural aspects of displacive transformations: what can optical microscopy contribute? Dehydration of $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ as a case study. *IUCrJ* **4**, 588–597 (2017).
54. Hansson, E. *et al.* Structural Studies on the Rare Earth Carboxylates. 16. The Crystal and Molecular Structure of Tetra-aquo Tris-oxalato Diytterbium(III) Dihydrate. *Acta Chem. Scand.* **27**, 823–834 (1973).

55. Hansson, E. *et al.* Structural Studies on the Rare Earth Carboxylates. 21. On the Positions of the Water Molecules in Hexa-aquo Tris-oxalato Dineodymium(III) 4½-Hydrate at -50 degrees C. *Acta Chem. Scand.* **27**, 2852–2860 (1973).
56. Ollendorff, W. & Weigel, F. The crystal structure of some lanthanide oxalate decahydrates, $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, with Ln = La, Ce, Pr, and Nd. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **5**, 263–269 (1969).
57. Huang, S.-H., Zhou, G.-D. & Mak, T. C. W. Crystal structure of lanthanum(III) oxalate decahydrate. *Journal of Crystallographic and Spectroscopic Research* **21**, 127–131 (1991).
58. International Union of Crystallography. International Union of Crystallography Report of the Executive Committee for 1997. *Acta Crystallogr A Found Crystallogr* **55**, 565–600 (1999).
59. Rietveld, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Cryst* **2**, 65–71 (1969).
60. De Wolff, P. M. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *Journal of Applied Crystallography* **1**, 108–113 (1968).
61. Altomare, A. *et al.* The Rietveld Refinement in the EXPO Software: A Powerful Tool at the End of the Elaborate Crystal Structure Solution Pathway. *Crystals* **8**, 203 (2018).
62. Altomare, A. *et al.* New techniques for indexing: N-TREOR in EXPO. *Journal of Applied Crystallography* **33**, 1180–1186 (2000).
63. Gouteron, J. Spectres de vibration de composés de coordination trichelates—I Composés trioxaliques. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **38**, 55–61 (1976).
64. Macklen, E. D. Influence of atmosphere on the thermal decomposition of some transition metal oxalates. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **30**, 2689–2695 (1968).
65. Kabekkodu, S. N., Faber, J. & Fawcett, T. New Powder Diffraction File (PDF-4) in relational database format: advantages and data-mining capabilities. *Acta Cryst B* **58**, 333–337 (2002).

66. Krishnamurty, K. V. & Harris, G. M. The Chemistry of the Metal Oxalato Complexes. *Chem. Rev.* **61**, 213–246 (1961).

67. Morris, D. E. & Hobart, D. E. Raman spectra of the lanthanide oxalates. *Journal of Raman Spectroscopy* **19**, 231–237 (1988).

68. Zhang, X. *et al.* Lanthanide–alkali metals–oxalates coordination polymers: Synthesis and structures of $[\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)1.5(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{KLn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (Ln = Y, Tb). *Inorganica Chimica Acta* **362**, 1058–1064 (2009).

10. Apéndice

Tabla A2. Líneas de emisión de rayos X de rutenio y rodio (lámpara)

Elemento	K α_1	K α_2	K β	L α_1	L α_2	L β_1	L β_2	L γ
⁴⁴ Ru	19,28	19,15	21,66	2,56	2,55	2,68	2,84	2,96
⁴⁵ Rh	20,22	20,07	22,72	2,70	2,69	2,83	3,00	3,14

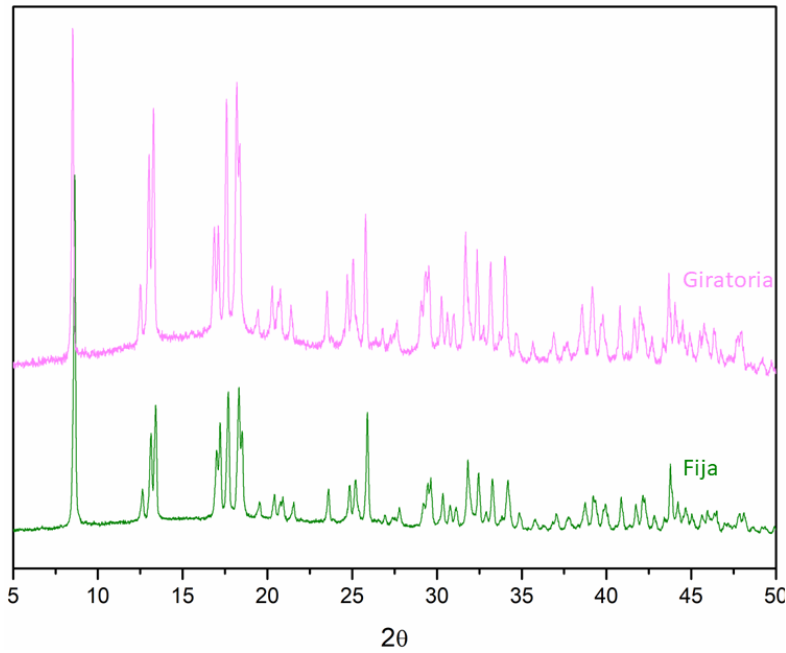


Figura A3. Difractogramas de RuLa con portamuestras fijo y giratorio

Tabla A2. Parametros estructurales de Ln(ox)₃·nH₂O según Hansson¹

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Decahidratados monoclinicos						
Ce	11,780(3)	9,625(3)	10,401(3)	90,00	119,07(2)	90,00
Nd ²	11,900	9,880	10,400	90,00	119,00	90,00
Nd ³	11,678(2)	9,652(2)	10,277(2)	90,00	118,92(2)	90,00

Sm	11,577(2)	9,643(2)	10,169(2)	90,00	118,87(2)	90,00
Gd	11,516(2)	9,631(3)	10,081(3)	90,00	118,82(2)	90,00
Dy	11,433(2)	9,615(3)	9,988(3)	90,00	118,76(2)	90,00
Ho	11,393(2)	9,607(3)	9,955(3)	90,00	118,75(2)	90,00
Er	11,359(2)	9,616(2)	9,940(2)	90,00	118,72(2)	90,00
Hexahidratos triclinicos						
Er	9,644(2)	8,457(3)	9,836(3)	93,54(1)	105,99(1)	85,05(3)
Tm	9,620(3)	8,458(3)	9,808(3)	93,44(1)	106,12(1)	85,13(2)
Yb	9,611(2)	8,457(3)	9,778(2)	93,39(1)	106,24(1)	85,29(2)
Lu	9,597(3)	8,455(2)	9,758(3)	93,42(1)	106,27(1)	85,41(2)

Tabla A3. Parámetros estructurales de $\text{Ln}_2(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ según Ollendorff⁴

M	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
La	11,370	9,608	10,490	90,00	114,57	90,00
Ce	11,347	9,630	10,392	90,00	114,52	90,00
Pr	11,254	9,633	10,331	90,00	114,52	90,00
Nd	11,191	9,612	10,257	90,00	114,42	90,00
Sm	11,108	9,621	10,155	90,00	114,32	90,00
Eu	11,089	9,635	10,120	90,00	114,25	90,00
Gd	11,042	9,631	10,097	90,00	114,14	90,00
Tb	10,997	9,611	10,020	90,00	114,11	90,00
Dy	10,964	6,610	9,968	90,00	114,09	90,00

Tabla A4. Celdas calculadas para los compuestos **RuLn** monoclinicos. En verde la celda elegida

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å³)	M₂₀	Simetría
RuLa								
11.3762	9.6225	10.4882	90	114.5	90	1044.77	23	P 21/c
11.3571	9.6116	10.4774	90	114.47	90	1040.95	11	P 21/c
11.3345	9.5948	10.4577	90	114.56	90	1034.43	10	P 21/c
11.4011	9.6466	10.5111	90	114.52	90	1051.74	9	P 21/c
RuCe								
11.3027	9.6278	10.3957	90	114.45	90	1029.79	24	P 21/c
11.3146	9.6441	10.4079	90	114.45	90	1033.87	21	P 21/c
11.2883	9.6115	10.383	90	114.41	90	1025.79	13	P 21/c
11.2743	9.606	10.3563	90	114.47	90	1020.89	9	P 21/c
RuPr								
33.439	11.0974	10.6579	90	90.63	90	3954.77	6	P 21
18.9659	21.6853	10.8276	90	103.75	90	4325.53	5	P 21
11.2493	9.6328	10.3252	90	114.39	90	1019.03	14	P 21/c
11.222	9.6215	10.3095	90	114.4	90	1013.74	15	P 21/c
11.1887	9.613	10.3019	90	114.46	90	1008.57	11	P 21/c
11.2856	10.1516	9.5953	92.76	114.33	85.43	998.37	11	P 1
RuGd								
11.0398	9.619	10.0665	90	114.18	90	975.16	21	P 21/c
11.0511	9.635	10.0736	90	114.16	90	978.68	20	P 21/c
RuTb								
18.4274	10.9323	7.7971	103.57	101.62	101.51	1444.51	10	P 1

19.7522	13.5883	7.3394	95.17	90.26	94.43	1955.88	6	P 1
17.6681	9.6255	11.4282	90	95.89	90	1933.27	11	P 1 21
17.6825	9.6397	11.4695	90	95.88	90	1944.73	8	P 1 21
11.0061	9.6255	10.0264	90	114.18	90	969	22	P 21/c
10.9949	9.6104	10.0172	90	114.18	90	965.58	14	P 21/c
10.971	9.5941	10.0071	90	114.15	90	961.1	10	P 21/c

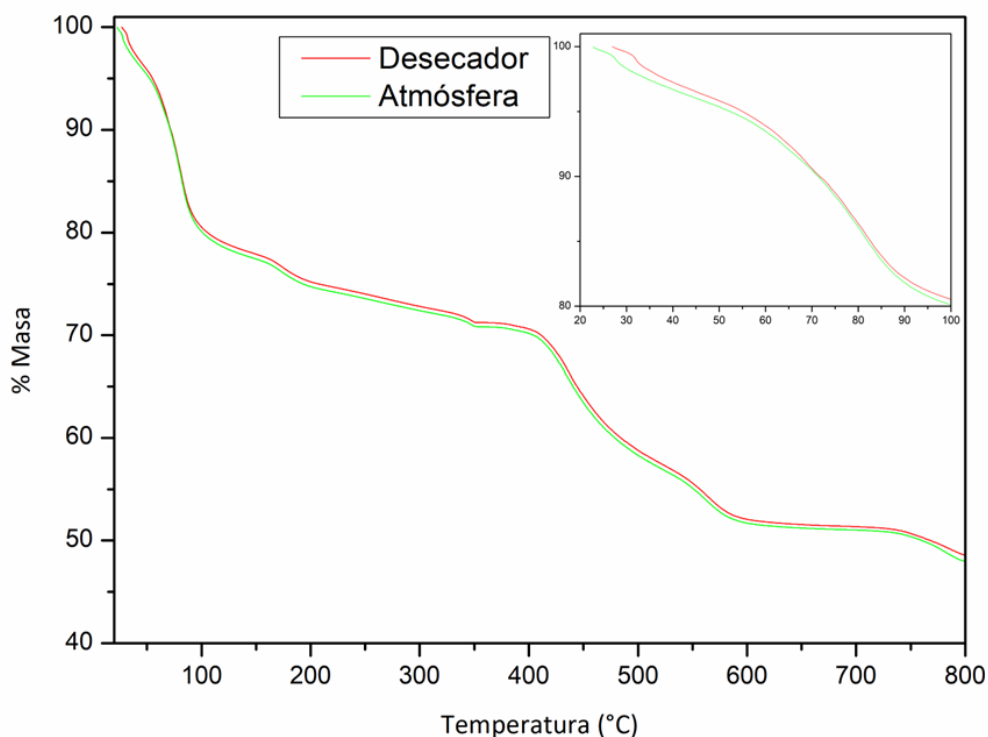


Figura A4. Comparación de los termogramas de **RuLa** mantenido bajo condiciones atmosféricas y en desecador de silica gel, en los rangos de 20-800 y 20-100 °C.

Tabla A5. Celdas calculadas para los compuestos **KLn(ox)₂** tetragonales. En verde la celda elegida

a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)	M_{20}	Simetría
Ho								
11.4704	11.4704	8.9113	90	90	90	1172.46	26	I 41/a
9.0037	8.103	7.8142	90	115.55	90	514.37	21	P 1 21 1
16.2078	16.2078	16.0629	90	90	120	3654.28	8	P 6 c
8.6647	14.0218	6.1084	90	110.46	90	695.34	11	P 1 21/a 1
8.6497	14.0436	6.11	90	110.34	90	695.91	9	P 1 21 1
Er								
11.4288	11.4288	8.9075	90	90	90	1163.47	19	I 41/a
11.4099	11.4099	8.8845	90	90	90	1156.64	10	I 41/a
8.9149	5.709	7.0021	90	93.88	90	355.55	13	P 1 c 1
14.4768	5.7131	7.2638	90	104.31	90	582.13	25	P 1 c 1
8.8931	11.4215	7.5145	90	111.22	90	711.5	8	P 1 21/a 1
11.7409	5.7035	11.7011	90	106.61	90	750.88	10	P 1 c 1
Yb								
11.3566	11.3566	8.9082	90	90	90	1148.91	24	I 41/a

11.3342	11.3342	8.9009	90	90	90	1143.45	10	I 41/a
11.3088	11.3088	8.8886	90	90	90	1136.75	9	I 41/a
8.9123	5.6743	7.0189	90	93.45	90	354.31	27	P 1 c 1
15.5271	9.2457	7.8548	90	91.77	90	1127.09	6	P 1 21/n 1