



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE SUCCINATOS, ADIPATOS  
Y TARTRATOS DE COBRE, ZINC Y CADMIO”**

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA

M en C. PAULA VERA-CRUZ DUTRÉNIT

TUTOR

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR

DR. JORGE BALMASEDA ERA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DRA. MA. DEL PILAR CARREÓN CASTRO  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

MÉXICO, D.F

MAYO 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Resumen

A partir del ensamblaje de dicarboxilatos lineales e iones metálicos se obtienen compuestos con una amplia variedad de arquitecturas y topologías, muchas de las cuales no han sido exploradas aún. Para poder aprovechar esa diversidad en aplicaciones tecnológicas, se requiere determinar la estructura cristalina de los compuestos nuevos y realizar estudios sistemáticos de cristalografía que permitan encontrar regularidades en la interacción de los metales con los ligantes orgánicos y la composición de fases de los productos de reacción en el equilibrio. El presente trabajo de Tesis Doctoral se inserta en este contexto, estudiando la diversidad estructural de los compuestos formados a partir de los ligantes succinato, adipato y tartrato y los metales cobre, zinc y cadmio.

En este trabajo se determinaron por primera vez las estructuras cristalinas de un succinato de cobre, un succinato de zinc, un adipato de cobre, un adipato de zinc y tres tartratos de cadmio; todos ellos con características estructurales muy distintas. Para ello se combinaron las técnicas de difracción de rayos X, tanto de polvos como monocristal, espectroscopía infrarroja, análisis térmico y picnometría.

En la síntesis de succinatos de zinc y tartratos de cadmio, se observó que la temperatura y proporción ligante:metal juegan un rol determinante en la formación de las distintas fases, mientras que la variación en el tiempo de calentamiento suele influir en la proporción de las fases formadas.

Se encontró que la cadena corta del ligante succinato le brinda una gran versatilidad que se refleja en una mayor diversidad tanto en los modos de coordinación que pueden adoptar los carboxilatos, como las geometrías de coordinación de los metales conectores; a su vez, favoreciendo la formación de enrejados tridimensionales. Por otro lado, la configuración del ligante tartrato fomenta la presencia de moléculas de agua libres en la estructura, así, todos los compuestos estudiados de esta familia se encuentran hidratados. Finalmente, el radio atómico del cadmio le permite adoptar la mayor diversidad de geometrías de coordinación, con los números de coordinación más altos; favoreciendo la formación de unidades inorgánicas constructivas de mayor dimensionalidad y en consecuencia fomentando la formación de enrejados tridimensionales.

En el trabajo se aportan nuevos arreglos cristalinos de los sólidos objeto de estudio; con esta información y la ya existente se hace un análisis sistemático de las regularidades en las formas de coordinación entre los ligantes orgánicos y los metales conectores.

Estos descubrimientos, combinados con métodos de simulación, ofrecen la posibilidad de predecir nuevas estructuras de manera más certera.

# Abstract

The assembly of linear dicarboxylates and metallic ions results on the formation of compounds with a wide variety of architectures and topologies, many of which have yet to be explored. To exploit such diversity in technological applications, it is necessary to determine the crystalline structure of the new compounds and carry out systematic crystallographic studies that will allow finding regularities in the interaction between organic ligands and metals, and the phase composition of the reaction products in equilibrium. This Doctoral Thesis addresses these requirements by studying the structural diversity of the compounds formed from the reaction between the organic ligands succinate, adipate and tartrate, and the metals copper, zinc and cadmium.

In this work, the crystalline structures of seven new compounds were determined: one copper succinate, one zinc succinate, one copper adipate, one zinc adipate, and three cadmium tartrates; all exhibiting different structural characteristics. This goal was achieved by combining the techniques of X ray diffraction, both powder and single crystal, infrared spectroscopy, thermal analysis and picnometry.

The syntheses of zinc succinates and cadmium tartrates revealed that temperature and ligand:metal ratio play a crucial role in determining the formation of the different phases, while the variation in heating time mainly influenced the proportion of the phases obtained.

The results show that the short carbon chain of the succinate ligand provides a great versatility that results in a broad diversity of the coordination modes of the carboxylates and the coordination geometries of the metal ions; thus favoring the formation of three-dimensional frameworks. It was also found that the configuration of the tartrate ligand promotes the presence of free water molecules in the structure; hence, all the studied compounds of this family are hydrated. Finally, given the atomic radius of cadmium, it adopts the greatest diversity of coordination geometries, with the highest coordination numbers; resulting in the formation of inorganic building units of higher dimensionality, and therefore encouraging the formation of three-dimensional lattices.

This work contributes with new crystalline arrangements of the materials under study; with this information and the existing structures, a systematic study is carried out on the regularities in the coordinating diversity between organic ligands and metals.

These findings, combined with simulation methods, offer the possibility of predicting new structures in a more accurate way.

# Agradecimientos

Muchas personas han contribuido, de una u otra manera, a la elaboración de este trabajo. A todas ellas quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Agradezco el soporte técnico de: el M. en C. Manuel Aguilar, la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino, el Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, el Fís. Lázaro Huerta Arcos, la M. en C. Adriana Tejeda Cruz y el Dr. Rubén Alfredo Toscano; así como a la M. en C. Berenice Torruco Baca, a la M. en C. Olivia Monroy Ortega y al I. Q. Netzahualcoyotl Niño Martínez por la síntesis de los compuestos estudiados. La Dra. Beatriz Leonila Díaz Moreno me apoyó con su tutela en la medición de patrones de difracción de rayos X en la línea XRD2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil.

En especial deseo agradecer al Dr. Mario Basterrechea Rey, al Dr. Xim Bokhimi, a la Dra. Ana Adela Lemus Santana, al Dr. Joelis Rodríguez Hernández y al Dr. Rubén Alfredo Toscano por sus generosas enseñanzas que fueron pilares en la construcción de este proyecto doctoral.

Agradezco también a los miembros de mi comité tutorial, el Dr. Jorge Balmaseda Era y la Dra. Ma. del Pilar Carreón Castro; y a los miembros del jurado, el Dr. Iván Castillo Pérez, el Dr. Gonzalo González Reyes, la Dra. Ana Adela Lemus Santana, al Dr. Joelis Rodríguez Hernández. Sus comentarios contribuyeron a enriquecer el documento y hacer más precisa su contribución al conocimiento.

Finalmente agradezco de la manera más profunda a mi tutor, el Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila, y al Dr. Jorge Balmaseda Era, por su valiosa guía, su inamovible confianza y su cariño. La culminación de este proyecto no hubiera sido posible sin ellos.

Quiero mencionar el apoyo financiero que me otorgó CONACyT durante mis estudios de Doctorado. Finalmente, destaco que este trabajo se desarrolló en el ámbito de los proyectos de investigación: DGAPA-IN 102512, SEP-CONACYT 154626, CONACYT-CNPq 174247 y PAPIIT IN111813.

A mis padres, Gaby y Alex

A mi hermano Matías

En especial a Daniel

*Su inagotable cariño, paciencia y apoyo fueron  
el sostén que me permitió completar este reto.*

A Lucas

*La expectativa de tu llegada y tu presencia constante  
con cada patadita fueron la motivación diaria  
que me mantuvo en rumbo.*

# Índice de contenido

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>12</b>
<b>CAPÍTULO 1. ESTADO DEL ARTE</b>	<b>14</b>
<b>1.1. POLÍMEROS DE COORDINACIÓN. DEFINICIÓN Y POTENCIALIDAD</b>	<b>14</b>
<b>1.2. DIVERSIDAD ESTRUCTURAL EN LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN</b>	<b>14</b>
<b>1.3. SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS DE COORDINACIÓN</b>	<b>16</b>
1.3.1. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS: SUCCINATO DE COBALTO	16
<b>1.4. EL ENLACE METAL-LIGANTE Y LA GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN DE LOS ÁTOMOS METÁLICOS</b>	<b>18</b>
<b>1.5. LOS LIGANTES SUCCINATO, ADIPATO Y TARTRATO</b>	<b>20</b>
<b>1.6. ESTRUCTURAS REPORTADAS DE SUCCINATOS, ADIPATOS Y TARTRATOS DE COBRE, ZINC Y CADMIO</b>	<b>21</b>
<b>1.7. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA Y ANÁLISIS TÉRMICO</b>	<b>24</b>
1.7.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	24
1.7.2. ANÁLISIS TÉRMICO	26
<b>1.8. RESOLUCIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X</b>	<b>27</b>
1.8.1. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN MUESTRAS POLICRISTALINAS	28
1.8.1.1. Determinación de los parámetros de red, la simetría cristalina y el grupo espacial de simetría	29
1.8.1.2. Extracción de los factores de estructura	31
1.8.1.3. Obtención del modelo estructural	31
1.8.1.4. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld	33
1.8.2. DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL EN MONOCRISTALES	35
1.8.3. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES	36
<b>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>37</b>
<b>2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS</b>	<b>37</b>
2.1.1. SÍNTESIS HIDROTÉRMAL	37
2.1.2. SÍNTESIS CON CALENTAMIENTO A REFLUJO	38
<b>2.2. CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA, ANÁLISIS TÉRMICO Y PICNOMETRÍA: ADQUISICIÓN Y PROCESAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES</b>	<b>39</b>
2.2.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	39
2.2.2. ANÁLISIS TÉRMICO	39
2.2.2.1. Termogravimetría	39
2.2.2.2. Ciclos de hidratación-deshidratación	39
2.2.3. DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR	40
2.2.4. DENSIDAD REAL Y NÚMERO DE FÓRMULAS UNITARIAS POR CELDA	41
<b>2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X: ADQUISICIÓN DE LOS DATOS Y ASPECTOS DE LA DETERMINACIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL</b>	<b>41</b>
2.3.1. ADQUISICIÓN DE LOS DATOS Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS	41
2.3.2. ADQUISICIÓN DE LOS DATOS Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MONOCRISTAL	44
2.3.3. METODOLOGÍA PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO DE FASES	44
<b>CAPÍTULO 3. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL Y CARACTERIZACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS</b>	<b>45</b>
<b>3.1. SUCCINATO DE COBRE, SUCCU: <math>\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2</math></b>	<b>45</b>

3.1.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	45
3.1.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	45
3.1.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	46
3.1.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	49
<b>3.2. SUCCINATO DE ZINC, SUCZN: <math>Zn_2(OH)_2(C_4H_4O_4)</math></b>	<b>51</b>
3.2.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	51
3.2.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	52
3.2.3. DETERMINACIÓN DE LA FÓRMULA MOLECULAR	52
3.2.4. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	53
3.2.5. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	55
<b>3.3. ADIPATO DE COBRE, ADIPCU: <math>Cu_2(OH)_2(C_6H_8O_4)</math></b>	<b>57</b>
3.3.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	57
3.3.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	57
3.3.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	58
3.3.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	60
<b>3.4. ADIPATO DE ZINC, ADIPZN: <math>Zn(C_6H_8O_4)</math></b>	<b>62</b>
3.4.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	62
3.4.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	62
3.4.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	62
3.4.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	65
<b>3.5. TARTRATO DE CADMIO, TARTCD-I: <math>Cd_3(H_2O)(C_4H_4O_6)_3 \cdot H_2O</math></b>	<b>67</b>
3.5.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	67
3.5.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	68
3.5.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	68
3.5.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	69
<b>3.6. TARTRATO DE CADMIO, TARTCD-II: <math>Cd_3(H_2O)_2(C_4H_3O_6)_2 \cdot 5.5H_2O</math></b>	<b>72</b>
3.6.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	72
3.6.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	73
3.6.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	73
3.6.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	74
<b>3.7. TARTRATO DE CADMIO, TARTCD-III: <math>Cd_2(H_2O)(C_4H_4O_6)_2 \cdot 3H_2O</math></b>	<b>77</b>
3.7.1. GRADO DE HIDRATACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA	77
3.7.2. CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA	77
3.7.3. RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO ESTRUCTURAL	77
3.7.4. DESCRIPCIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA	78
<b>3.8. POTENCIALES APLICACIONES</b>	<b>80</b>

## **CAPÍTULO 4. EFECTO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LA DIVERSIDAD ESTRUCTURAL DE POLÍMEROS DE COORDINACIÓN** **82**

<b>4.1. LA FAMILIA DE LOS SUCCINATOS DE ZINC</b>	<b>82</b>
4.1.1. SÍNTESIS HIDROTERMAL	82
4.1.2. SÍNTESIS CON CALENTAMIENTO A REFLUJO	83
<b>4.2. LA FAMILIA DE LOS TARTRATOS DE CADMIO</b>	<b>86</b>

## **CAPÍTULO 5. EFECTOS DEL LIGANTE Y DEL METAL CONECTOR EN CIERTAS CARACTERÍSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS CRISTALINAS** **89**

<b>5.1. CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DE LOS TARTRATOS METÁLICOS DEBIDO A LOS GRUPOS HIDROXILO DE LA CADENA DEL LIGANTE</b>	<b>89</b>
5.1.1. ENTIDADES DIMÉRICAS COMO UNIDADES CONSTRUCTIVAS DE LAS ESTRUCTURAS	89



5.1.2. DESPROTONACIÓN DE LOS GRUPOS HIDROXILO PARA AUMENTAR LA CARGA NEGATIVA DEL ANIÓN TARTRATO A -3 Y -4	92
<b>5.2. MODO DE COORDINACIÓN DE LOS LIGANTES Y SUS CARBOXILATOS</b>	<b>93</b>
<b>5.3. GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN DE LOS IONES METÁLICOS</b>	<b>95</b>
<b>5.4. DIMENSIONALIDAD DE LA UNIDAD INORGÁNICA</b>	<b>98</b>
5.4.1. RELACIÓN CON LA COORDINACIÓN DE LOS CARBOXILATOS Y LA GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN DE LOS IONES METÁLICOS	99
5.4.2. RELACIÓN CON LA FÓRMULA MOLECULAR	103
<b>5.5. DIMENSIONALIDAD TOTAL</b>	<b>103</b>
5.5.1. RELACIÓN CON LA DIMENSIONALIDAD DE LA UNIDAD INORGÁNICA	105
5.5.2. RELACIÓN CON LA COORDINACIÓN DE LOS CARBOXILATOS Y LA GEOMETRÍA DE COORDINACIÓN DE LOS IONES METÁLICOS	105
<b>5.6. SISTEMA CRISTALINO</b>	<b>108</b>
<b>5.7. GRADO DE HIDRATACIÓN</b>	<b>108</b>
<b>5.8. ISOESTRUCTURALIDAD</b>	<b>109</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>110</b>
<b>RECOMENDACIONES</b>	<b>111</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>112</b>
<b>ANEXO I. DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE EN LOS COMPUESTOS OBJETO DE ESTUDIO REPORTADOS</b>	<b>117</b>
<b>ANEXO II. POSICIONES ATÓMICAS, TERMOGRAMAS, ESPECTROS DE INFRARROJO, DENSIDAD REAL Y CICLOS DE HIDRATACIÓN-DESHIDRATACIÓN</b>	<b>119</b>
<b>ANEXO III. TABLAS COMPARATIVAS DE CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS OBJETO DE ESTUDIO</b>	<b>131</b>
<b>PUBLICACIÓN</b>	<b>134</b>

# Índice de Tablas

Tabla 1. Fases de succinato de cobalto reportadas a la fecha	15
Tabla 2. Geometrías de coordinación comúnmente encontradas en los polímeros de coordinación	19
Tabla 3. Propiedades atómicas de los metales cobre, zinc y cadmio	20
Tabla 4. Características estructurales de los ácidos utilizados como ligantes	20
Tabla 5. Succinatos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura	22
Tabla 6. Adipatos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura	23
Tabla 7. Tartratos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura	23
Tabla 8. Condiciones de síntesis hidrotermal de los sólidos objeto de estudio	37
Tabla 9. Experimentos factoriales de síntesis hidrotermal de Succinatos de Zinc y Tartratos de Cadmio	38
Tabla 10. Experimento factorial de síntesis con calentamiento a reflujo de Succinatos de Zinc	38
Tabla 11. Condiciones de medición de los patrones de difracción de polvos	42
Tabla 12. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de SucCu	45
Tabla 13. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural por DRXP de SucCu	48
Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo de Cu en el compuesto SucCu	49
Tabla 15. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de $Zn_2(OH)_2(C_4H_4O_4)$	52
Tabla 16. Lista de grupos espaciales posibles de SucZn	53
Tabla 17. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural en monocristal de SucZn	55
Tabla 18. Distancias de enlace alrededor del átomo de Zn en el compuesto SucZn	56
Tabla 19. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de AdipCu	57
Tabla 20. Detalles del refinamiento estructural de AdipCu por DRXP	59
Tabla 21. Distancias de enlace alrededor del átomo de Cu en AdipCu	60
Tabla 22. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de AdipZn	62
Tabla 23. Detalles del refinamiento estructural de AdipZn por DRXP	64
Tabla 24. Distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de Zn en AdipZn	66
Tabla 25. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-I	67
Tabla 26. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural por monocristal de TartCd-I	69
Tabla 27. Distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-I	71
Tabla 28. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-II	72
Tabla 29. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural de TartCd-II	73
Tabla 30. Distancias (Å) y ángulos ( $^{\circ}$ ) de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-II	75
Tabla 31. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-III	77
Tabla 32. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural en monocristal de TartCd-III	78
Tabla 33. Distancias de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-III	79
Tabla 34. Niveles del diseño factorial $3^2$ de síntesis hidrotermal de succinatos de zinc y composición de fases de los productos	83
Tabla 35. Niveles del diseño factorial $3^2$ de síntesis con calentamiento a reflujo de succinatos de zinc y composición de fases de los productos	83
Tabla 36. Niveles del diseño factorial $3^3$ y composición de fases de los productos	86
Tabla 37. Características estructurales de los succinatos, adipatos y tartratos de cobre, zinc y cadmio determinados dentro del marco de este proyecto y descritos en el Capítulo 3	90
Tabla 38. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los succinatos	117
Tabla 39. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los adipatos	118
Tabla 40. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los tartratos	118
Tabla 41. Posiciones atómicas de SucCu	120
Tabla 42. Determinación de la densidad real de SucCu	120
Tabla 43. Posiciones atómicas de SucZn	121
Tabla 44. Determinación de la densidad real de AdipCu	121
Tabla 45. Posiciones atómicas de AdipCu	122
Tabla 46. Posiciones atómicas de AdipZn	123
Tabla 47. Determinación de la densidad real de AdipZn	124
Tabla 48. Posiciones atómicas de TartCd-I	125
Tabla 49. Posiciones atómicas de TartCd-II	126
Tabla 50. Posiciones atómicas de TartCd-III	129

# Índice de Figuras

Figura 1. Dimensionalidades de los bloques inorgánicos encontrados en polímeros de coordinación	15
Figura 2. Modos de coordinación comunes del ion carboxilato: a) monodentado, b) quelato bidentado, c) puente bidentado, d) puente monoatómico, e) puente quelato tridentado, f) puente tridentado, g) y h) puente quelato tetradentado [26]	16
Figura 3. Progresión de las 5 fases de succinato de cobalto con el aumento de la temperatura [16, 29]	17
Figura 4. Diagrama de cristalización del succinato de cobalto para los parámetros proporción ligante:metal y temperatura [29]	18
Figura 5. Anillo quelato de cinco miembros formado por el ligante tartrato	21
Figura 6. Modos de vibración	24
Figura 7. Modos de vibración del ácido carboxílico y del anión carboxilato	25
Figura 8. Información contenida en un patrón de difracción de rayos X de polvos.	29
Figura 9. Metodología para la determinación y refinamiento estructural a partir de datos de difracción de rayos X de polvos	30
Figura 10. a) Evidencia de la ausencia de la banda de tensión $\nu(\text{O-H})$ ; b) evidencia de la ausencia de la banda de tensión $\nu(\text{C=O})$ y posición de las bandas $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2^-)$ del compuesto SucCu	46
Figura 11. Comparación de a) los espectros de infrarrojo y b) los patrones de difracción de rayos X de polvos del compuesto en su estado hidratado $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y deshidratado $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$ (SucCu)	47
Figura 12. Estructura cristalina de $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : a) cadenas unidimensionales b) conectadas entre sí por enlaces de hidrógeno	47
Figura 13. Modelo estructural inicial de SucCu: vistas a) frontal y b) lateral de las cadenas unidimensionales	48
Figura 14. Modelo corregido de SucCu: vistas a) frontal y b) lateral de las cadenas unidimensionales	48
Figura 15. Refinamiento por el Método de Rietveld de SucCu	49
Figura 16. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de SucCu	49
Figura 17. Unidad binuclear de cobre conectada por cuatro ligantes distintos en SucCu	50
Figura 18. Vistas a) lateral y b) superior de las cadenas unidimensionales de SucCu	50
Figura 19. Vistas a) frontal y b) lateral del arreglo de las cadenas en la estructura de SucCu	50
Figura 20. Arreglo de las cadenas en la estructura hidratada $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	51
Figura 21. Soluciones parciales de SucZn obtenidas por DRXP para los grupos espaciales a) $C2/c$ y b) $C2$ , c) solución final obtenida por monocristal	54
Figura 22. Sección del refinamiento del patrón de difracción de polvos con el modelo estructural determinado en un monocristal de SucZn, se identifican algunas reflexiones atribuibles a impurezas	55
Figura 23. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de SucZn. Los átomos de hidrógeno del ligante se omiten por claridad	56
Figura 24. a) Cadenas de tetraedros $\text{ZnO}_4$ en el plano ca; b) rol del anión succinato como pilar entre las cadenas de $\text{ZnO}_4$ en la estructura de SucZn	56
Figura 25. a) Estructura tridimensional de SucZn vista a lo largo del eje a; b) enlaces de hidrógeno que conectan dos láminas poliméricas consecutivas	57
Figura 26. Modelo estructural inicial de AdipCu: vistas a lo largo del a) eje c y b) eje b, c) arreglo atómico	58
Figura 27. Corrección del modelo estructural a refinar para AdipCu	59
Figura 28. Refinamiento por el Método de Rietveld de AdipCu	59
Figura 29. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de AdipCu	60
Figura 30. Rol del anión adipato como estructura pilar entre las láminas inorgánicas de $\text{CuO}_6$ en el enrejado de AdipCu	61
Figura 31. Estructura cristalina de AdipCu, vista de los canales a lo largo del a) eje c y b) eje b.	61
Figura 32. Sección del ajuste de la <i>Bail</i> del patrón de AdipZn para el sistema cristalino ortorrómbico, se muestran las dos reflexiones que no fueron calculadas en este sistema y si en el monoclinico	63
Figura 33. Solución parcial obtenida considerando únicamente un ligante y un metal cristalográficamente independientes. Se identifican las regiones donde se podrían incorporar otro ligante y otro metal.	63
Figura 34. Refinamiento por el Método de Rietveld de AdipZn	64

Figura 35. Unidad asimétrica de AdipZn	65
Figura 36. Modo de enlace de los aniones adipato en AdipZn	65
Figura 37. Poliedros de coordinación de los átomos de Zn en AdipZn	66
Figura 38. Estructura tridimensional de AdipZn vista a lo largo del a) eje b y b) del eje c.	67
Figura 39. Unidad asimétrica de TartCd-I. Los átomos de hidrógeno de las cadenas se omiten por claridad	69
Figura 40. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-I	70
Figura 41. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-I	71
Figura 42. Aglomerado inorgánico en la estructura de TartCd-I	71
Figura 43. Estructura extendida de TartCd-I, se muestran los canales elípticos a lo largo del eje a. Los poliedros azules representan las cavidades que contienen a las moléculas de agua libre.	72
Figura 44. Unidad asimétrica de TartCd-II. Las moléculas de agua libre y los átomos de hidrógeno de las cadenas tartrato se omiten por claridad	74
Figura 45. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-II	74
Figura 46. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-II	75
Figura 47. Núcleo heterocúbico ( $Cd_4O_4$ ) en la estructura de TartCd-II: a) poliedros de coordinación de los Cd y su conectividad con los átomos Cd3; b) representación tipo alambre de los enlaces	76
Figura 48. a) Vista de la estructura de TartCd-II a lo largo del eje a mostrando la naturaleza corrugada de las láminas inorgánicas. b) Vista de los canales elípticos a lo largo del eje c.	76
Figura 49. Unidad asimétrica de TartCd-III. Las moléculas de agua libre y los átomos de hidrógeno de las cadenas tartrato se omiten por claridad	78
Figura 50. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-III	79
Figura 51. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-III	79
Figura 52. Láminas poliméricas formadas por los dímeros en TartCd-III: vistas a lo largo del a) eje a y b) eje b; c) enlaces de hidrógeno que conectan las láminas.	80
Figura 53. a) Vista de la estructura extendida de TartCd-III a lo largo del eje c y b) a lo largo del eje b, donde se identifican los canales formados entre las láminas.	80
Figura 54. Esquema del proceso de deshidratación e incorporación de otros adsorbatos	81
Figura 55. Efecto de las condiciones de síntesis en los succinatos de zinc. Composición porcentual de fases en función de la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento para a) síntesis hidrotermal a 150°C; b) síntesis con calentamiento de 94°C a reflujo	85
Figura 56. Efecto de las condiciones de síntesis en los tartratos de cadmio. Composición de fases en función de la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento a: a) 75°C; b) 90°C y c) 100°C	88
Figura 57. Entidades diméricas comúnmente presentes en la familia de los tartratos	91
Figura 58. Unidades asimétricas de a) TartCd-III, b) $[Zn(C_4H_4O_6)(H_2O)] \cdot 2H_2O$ y c) $[Zn_4(C_4H_4O_6)_4(H_2O)_8] \cdot 12H_2O$	91
Figura 59. a) unidad asimétrica y b) conectividad de unidades diméricas en el enrejado de TartCd-I; c) unidad asimétrica y d) conectividad de unidades diméricas en el enrejado de $[Cd(C_4H_4O_6) \cdot 0.167H_2O]_n$	91
Figura 60. Tartratos con carboxilatos equivalentes pero carga -3 en TartCd-II y carga -2 en TartCd-I	92
Figura 61. Unidad asimétrica de TartCd-II	92
Figura 62. Frecuencia de aparición de los distintos modos de coordinación de los carboxilatos en los succinatos, adipatos y tartratos objeto de estudio.	93
Figura 63. Modo de coordinación de los carboxilatos presentes en los compuestos de las tres familias estudiadas	93
Figura 64. Coordinación total de los ligantes presentes en los compuestos de las tres familias estudiadas	94
Figura 65. Ejemplos de coordinaciones de los ligantes a) y b) adipato, c) tartrato y d) succinato	94
Figura 66. Modo de coordinación de los carboxilatos presentes en los compuesto de acuerdo al metal conector	95
Figura 67. Geometría de coordinación de los metales presentes en los compuestos	95
Figura 68. Geometría de coordinación de los metales presentes en los compuesto de las familias estudiadas	96
Figura 69. Fragmento de la estructura cristalina de $[Cu_3(C_6H_8O_4)_2(OH)_2(H_2O)_4]_n$ . Se resalta el carboxilato cuya coordinación pudo haber influido en la geometría piramidal cuadrado de algunos Cu	96

Figura 70. Ambiente de coordinación de los átomos de cobre octaédricos en $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [50]	97
Figura 71. a) Ambiente de coordinación del átomo de cadmio antiprismático cuadrado en TartCd-I; b) ambiente de coordinación de uno de los átomos de cadmio octaédrico monoapicado en TartCd-II	97
Figura 72. Dimensionalidad de la unidad inorgánica de los compuestos estudiados	98
Figura 73. Conectividad M-O-M a través de a) moléculas de agua en $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ; b) grupos hidroxilo en AdipCu y c) carboxilatos puente quelato tridentado en AdipZn	99
Figura 74. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y la coordinación de los carboxilatos presentes en la estructura.	100
Figura 75. Dímeros inorgánicos resultantes del rol puente de la coordinación puente quelato tridentado	100
Figura 76. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y la geometría de coordinación de los metales presentes en la estructura.	100
Figura 77. a) dímeros que conforman la unidad inorgánica de $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ; b) trímeros que conforman la unidad inorgánica de TartCd-I. Se resaltan los enlaces Cd-Oc.	101
Figura 78. Conectividad de las cadenas inorgánicas de a) $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ; b) $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y c) SucZn	102
Figura 79. a) cadenas inorgánicas; b) láminas inorgánicas; c) enrejado resultante de $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$	103
Figura 80. Dimensionalidad total de los compuestos estudiados	104
Figura 81. Ambiente de coordinación de los metales en a) $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y b) $[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	104
Figura 82. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y de la estructura resultante	105
Figura 83. Relación entre la dimensionalidad total y la coordinación de los carboxilatos	106
Figura 84. Relación entre la dimensionalidad total y la coordinación total de los ligantes	107
Figura 85. Relación entre la dimensionalidad total y la geometría de coordinación de los metales	107
Figura 86. a) coordinación cuadrada plana en $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$ ; b) coordinación piramidal cuadrada en $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; c) coordinación tetraédrica en $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot \alpha$	107
Figura 87. Sistema cristalino al que pertenecen los compuestos estudiados	108
Figura 88. Tipo de moléculas de agua presentes en las estructuras de los compuestos estudiados	109
Figura 89. Termograma de SucCu	119
Figura 90. Espectro de infrarrojo de SucCu	119
Figura 91. Termograma de SucZn	120
Figura 92. Espectro de infrarrojo de SucZn	121
Figura 93. Termograma de AdipCu	122
Figura 94. Espectro de infrarrojo de AdipCu	122
Figura 95. Termograma de AdipZn	123
Figura 96. Espectro de infrarrojo de AdipZn	124
Figura 97. Ciclos hidratación-deshidratación de TartCd-I	124
Figura 98. Termograma de TartCd-I	126
Figura 99. Espectro de infrarrojo de TartCd-I	126
Figura 100. Termograma de TartCd-II	128
Figura 101. Espectro de infrarrojo de TartCd-II	128
Figura 102. Ciclos hidratación-deshidratación de TartCd-II	128
Figura 103. Termograma de TartCd-III	130
Figura 104. Espectro de infrarrojo de TartCd-III	130

# Introducción

Desde principios de los 1990s, El interés científico y tecnológico de los polímeros de coordinación ha incrementado enormemente durante las últimas décadas. Estos compuestos están formados a partir de la unión de cationes metálicos con ligantes orgánicos, resultando en una amplia variedad de arquitecturas y topologías, y permitiendo desarrollar aplicaciones en diversos campos de vanguardia. Las unidades orgánicas e inorgánicas que componen a los polímeros de coordinación permiten un inmenso número de combinaciones, muchas de las cuales no han sido exploradas aún.

Los carboxilatos metálicos constituyen la clase de polímeros de coordinación más numerosa, cuya diversidad se puede atribuir a que los grupos carboxilato pueden adoptar muchos modos de coordinación distintos, tanto puente como quelatante. Así, la conectividad de este tipo de ligantes podrá variar significativamente llevando a la formación de diversos arreglos espaciales. Contribuyendo a la amplia diversidad estructural en esta familia de compuestos, el bloque inorgánico puede estar formado por unidades mononucleares, cationes aglomerados, cadenas o láminas. Así, el tema principal de esta tesis es la diversidad estructural de los compuestos formados a partir de los ligantes succinato, adipato y tartrato y los metales cobre, zinc y cadmio.

El estudio de estos compuestos, así como la búsqueda de nuevas estructuras tiene como beneficio el desarrollo de materiales con propiedades que podrían resultar esenciales para aplicaciones como: catálisis, almacenamiento y separación de fluidos, y el desarrollo de dispositivos ópticos, electrónicos y magnéticos. Sin embargo, para el estudio de sus propiedades físicas y químicas y el desarrollo de sus posibles aplicaciones, es fundamental el conocimiento de su arreglo atómico.

A la fecha, se han reportado 11 compuestos de la familia de los succinatos, 4 de la familia de los adipatos y 7 de la familia de los tartratos, utilizando como nodos conectores los metales cobre, zinc y cadmio. Sin embargo, no existe una sistematización del conocimiento, la cual es necesaria para poder utilizar esta información a favor de nuevos descubrimientos. En este trabajo de tesis se exploran y estudian a un nivel atómico los sólidos objeto de estudio con el fin de entender el efecto de la variación del ligante y el metal conector en la formación de arreglos cristalinos con distintas características estructurales.

A su vez, la diversidad estructural se ha visto influenciada por las condiciones de síntesis. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado en la familia de los succinatos de cobalto, de los cuales se han reportado siete compuestos a la fecha que exhiben distinta composición química y estructuras con diversas conectividades. Sin embargo, no se han encontrado estudios similares en ninguna de las familias objeto de estudio.

El Dr. Jorge Balmaseda Era<sup>1</sup> y su grupo de trabajo han implementado una metodología secuencial de síntesis de polímeros de coordinación. Como parte indispensable de dicha metodología ese grupo de investigación calcula las constantes de equilibrio de las mezclas de precursores y disolventes. Para lograrlo, se requiere hacer análisis cuantitativos de las fases sólidas de los productos de reacción, lo cuál a su vez, requiere de la determinación de la estructuras cristalinas de las fases desconocidas. Este proyecto doctoral se coadyuva a dicha estrategia de síntesis resolviendo las estructuras cristalinas de las fases desconocidas en la composición de equilibrio de los sistemas:

---

<sup>1</sup> Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

- A.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- B.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- C.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- D.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$
- E.  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$

Donde  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  = ácido succínico;  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  = ácido adípico y  $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  = tartrato de potasio dibásico.

De acuerdo con la problemática antes expuesta, se proponen los siguientes objetivos:

1. Resolver las estructuras cristalinas de las fases desconocidas en la composición de equilibrio de los sistemas A, B, C, D y E a partir de los patrones de difracción de rayos X, utilizando los métodos directos y *simulated annealing* en el proceso de determinación estructural, apoyado de información obtenida por diversas técnicas de caracterización.
2. Establecer el efecto de las condiciones de síntesis en la composición de fases de los productos de reacción de los sistemas B y E.
3. Identificar el papel del ligante y del metal conector en características estructurales de los compuestos objeto de estudio, tanto reportados en la literatura como determinados en el objetivo 1 y sistematizar la información disponible.

Estos objetivos parten de la hipótesis de que la diversidad estructural de los dicarboxilatos lineales de metales de transición está determinada tanto por las unidades orgánicas e inorgánicas que los conforman, como por las condiciones de síntesis.

# Capítulo 1. Estado del arte

## 1.1. Polímeros de coordinación. Definición y potencialidad

Desde principios de los 1990s, el interés científico y tecnológico de los polímeros de coordinación ha incrementado enormemente [1]. Estos compuestos, formados a partir de la unión de cationes metálicos con ligantes orgánicos, presentan una amplia variedad de arquitecturas y topologías [2, 3]; permitiendo aplicaciones en diversos campos de vanguardia como: intercambio de iones, catálisis, almacenamiento y separación de fluidos, reconocimiento molecular, y el desarrollo de dispositivos ópticos, electrónicos y magnéticos [4-11].

Los polímeros de coordinación son construidos a partir del ensamblaje de bloques inorgánicos conectados a través de ligantes orgánicos poliatómicos, los cuales se extienden “infinitamente” en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D o 3D, respectivamente). El número de posibles combinaciones de ligantes y metales es enorme [12], con miles de estructuras posibles. La estructura atómica y propiedades de los compuestos resultantes dependen de los modos de coordinación tanto de los iones metálicos como de los ligantes conectores, así como de la influencia de interacciones secundarias como los puentes de hidrógeno [13].

## 1.2. Diversidad estructural en los polímeros de coordinación

Una característica importante de los polímeros de coordinación es la gran variedad de compuestos que pueden ser obtenidos, ya que el número de posibilidades en que se pueden combinar unidades orgánicas e inorgánicas es inmensa. Estos compuestos pueden aceptar prácticamente todo tipo de cationes, los cuales pueden ser asociados con una gran variedad de ligantes orgánicos, resultando tanto en la formación de compuestos isoestructurales como en la formación de compuestos nuevos. Esto representa la riqueza y debilidad de esta familia de materiales: la riqueza viene claramente de la diversidad posible, pero la debilidad viene del número enorme de productos, dificultando analizarlos todos a profundidad.

El rol versátil del ligante orgánico depende de su forma, tamaño, rigidez, y el número y posición relativa de los grupos funcionales. Los grupos funcionales suelen contener átomos donadores O y N, los cuales pueden proveer diferentes posibilidades de enlace con los cationes inorgánicos (quelato, enlace sencillo, etc.). De igual manera, el bloque inorgánico puede ser descrito formalmente por unidades mononucleares (0D), aglomerados (0D), cadenas (1D) o láminas (2D); como se ilustra en la Figura 1. Como resultado, una combinación metal-ligante puede llevar a la formación de dos o más estructuras distintas; cuando esto ocurre con la misma estequiometría de todos sus componentes se le llama polimorfismo [14].



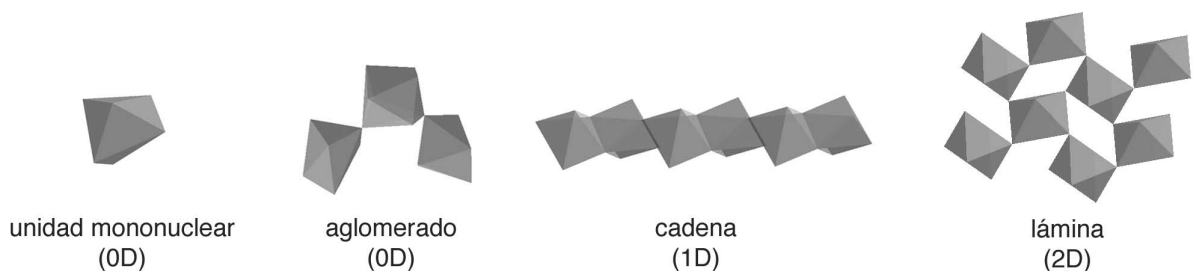


Figura 1. Dimensionalidades de los bloques inorgánicos encontrados en polímeros de coordinación

Como ejemplo, se puede citar a la familia de los succinatos de cobalto, de los cuales se han reportado siete fases a la fecha, enlistadas en la Tabla 1; todas ellas con distinta composición química, estructura cristalina y grado de hidratación.

Tabla 1. Fases de succinato de cobalto reportadas a la fecha

clave	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	D*	Referencia
A	$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	monoclínico, $P2_1/c$	1	[15]
B	$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ortorrómbico, $Pbca$	1	[16]
C	$\text{Co}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	triclínico, $P-1$	2	[17]
D	$[\text{Co}_3(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_{2.5}]_n \cdot 0.5n\text{H}_2\text{O}$	triclínico, $P-1$	3	[18]
E	$\text{Co}_5(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4$	monoclínico, $P2_1/c$	3	[19]
F	$\text{Co}_7(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	monoclínico, $P2_1/c$	2	[20]
G	$\text{Co}_3(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	triclínico, $P-1$	3	[21]

\*D se refiere a la dimensionalidad del total (establecida por los enlaces covalentes y de coordinación entre metales y ligantes)

Los carboxilatos metálicos constituyen la clase de polímeros de coordinación más numerosa; en particular, este trabajo de tesis se centra en el uso de ácidos dicarboxílicos lineales como ligantes. Dos características fundamentales de este tipo de cadenas orgánicas son la presencia de dos grupos funcionales carboxilo en los extremos y la posibilidad de adoptar un gran número de conformaciones debido a los grados de libertad de los enlaces que los forman; ambas características se manifiestan en varios modos de coordinación tanto de cada grupo funcional como del ligante, permitiéndole actuar como puente entre varios centros metálicos [22, 23].

Los carboxilatos son una familia muy grande de ligantes O-donador, cuya abundancia se debe tanto a la fuerza de los enlaces que forman como a la amplia gama de ligantes posibles. Exhiben diversos modos de coordinación como se muestra en la Figura 2; lo cual los hace candidatos adecuados para la preparación de polímeros de coordinación multidimensionales. Además, su habilidad de adoptar modos de coordinación tanto puente como quelatante indica que no operan como grupos de unión lineales, permitiendo la formación de estructuras más complejas [13].

Una característica intrigante de la química de los carboxilatos es la variedad de unidades inorgánicas formadas a partir del aglomerado de los átomos metálicos, lo cual ocurre gracias a los diversos modos de coordinación de los grupo carboxilato. La formación de complejos polinucleares es crucial para la obtención de estructuras estables [24]. Así, los sólidos moleculares formados a partir del ensamblaje de dicarboxilatos lineales y cationes metálicos

se basan en un arreglo tridimensional de unidades  $M-O-M^2$ , donde la geometría de coordinación dependerá del metal conector. El ligante podrá interactuar con los centros metálicos participando ya sea como parte de los bloques  $M-O-M$  o como pilares entre ellos; incluso podrían existir dos o más cadenas con configuraciones distintas [25].

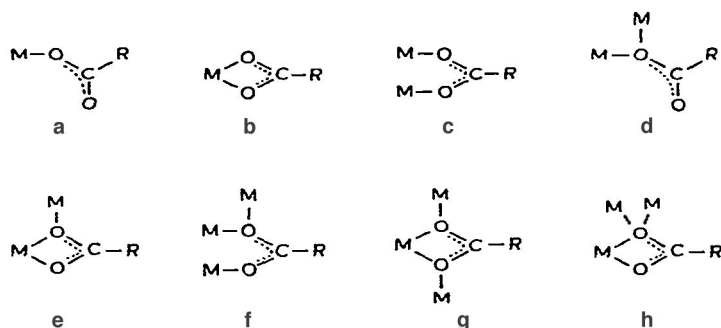


Figura 2. Modos de coordinación comunes del ion carboxilato: a) monodentado, b) quelato bidentado, c) puente bidentado, d) puente monoatómico, e) puente quelato tridentado, f) puente tridentado, g) y h) puente quelato tetradentado [26]

### 1.3. Síntesis de los polímeros de coordinación

Usualmente, los polímeros de coordinación son sintetizados a temperaturas inferiores a los  $250^{\circ}\text{C}$ . Al trabajar a temperatura ambiente se utilizan métodos de difusión del disolvente, al aumentar la temperatura se recurre a condiciones solvotermales con presión autogenerada. Dentro de los disolventes más utilizados se encuentran el agua, los alcoholes, la dimetilformamida y la piridina [27].

Las condiciones de síntesis influyen fuertemente en la diversidad estructural, donde variaciones en el disolvente, la temperatura, el tiempo de reacción, la concentración y el pH resultarán en la formación de distintos arreglos espaciales [25, 28]. La principal característica que influye en la estructura final es la competencia del carboxilato con los grupos hidroxilo y las moléculas de agua por coordinarse al metal, la cual es influenciada por las condiciones de síntesis.

A su vez, la dimensionalidad del componente inorgánico podrá variar significativamente dependiendo de la naturaleza de la sal metálica precursora, la naturaleza química del catión y sus características ácido-base [25].

#### 1.3.1. Efecto de las condiciones de síntesis: Succinato de Cobalto

El efecto de las condiciones de síntesis en la estructura resultante ha sido extensamente estudiada en los succinatos de cobalto (II) por Livage et al. [25] y Forster et al. [16]. Quienes para estudiar el efecto de la temperatura sintetizaron muestras con las mismas mezclas iniciales y variando la temperatura de síntesis desde ambiente hasta  $250^{\circ}\text{C}$ , obteniendo en

<sup>2</sup> Conectividad extendida metal-oxígeno-metal a través de enlaces covalentes y de coordinación.

total cinco fases de succinato de cobalto (II) (Tabla 1: A-E). Las tendencias más importantes fueron (ver Figura 3):

(i) Al incrementar la temperatura disminuyó el número de moléculas de agua por átomo de cobalto, tanto coordinadas como libres (no coordinadas). Debido a la coordinación octaédrica del cobalto, la pérdida de moléculas de agua coordinada fue compensada por un incremento en la coordinación del número de átomos de oxígeno de los grupos carboxilato, incrementando así la coordinación de los ligantes.

(ii) En las fases formadas a temperaturas superiores a 100°C se observó la incorporación de grupos hidroxilo a la estructura.

(iii) El incremento en la temperatura llevó a la formación de fases más densas, con una mayor dimensionalidad del bloque inorgánico (conectividad Co-O-Co).

(iv) La dimensionalidad de la estructura incrementó con la temperatura. Para temperaturas menores a 100°C se obtuvieron cadenas unidimensionales, a 150°C se obtuvieron láminas bidimensionales y a más de 190°C se obtuvieron enrejados tridimensionales.

A partir de estos resultados es posible sacar las siguientes conclusiones sobre los roles del ligante y el metal en la estructura formada:

- A bajas temperaturas se favorece la formación de puentes succinato monodentados, mientras que las condiciones hidrotermales permiten la condensación de aniones oxido formando redes inorgánicas conectadas por grupos carboxilato multidentados.
- A bajas temperaturas no es favorecida la condensación cobalto-oxido y las estructuras infinitas se forman gracias al rol puente de los ligantes, mientras que en condiciones hidrotermales el arreglo es dominado por la formación de redes infinitas de enlaces Co-O-Co.

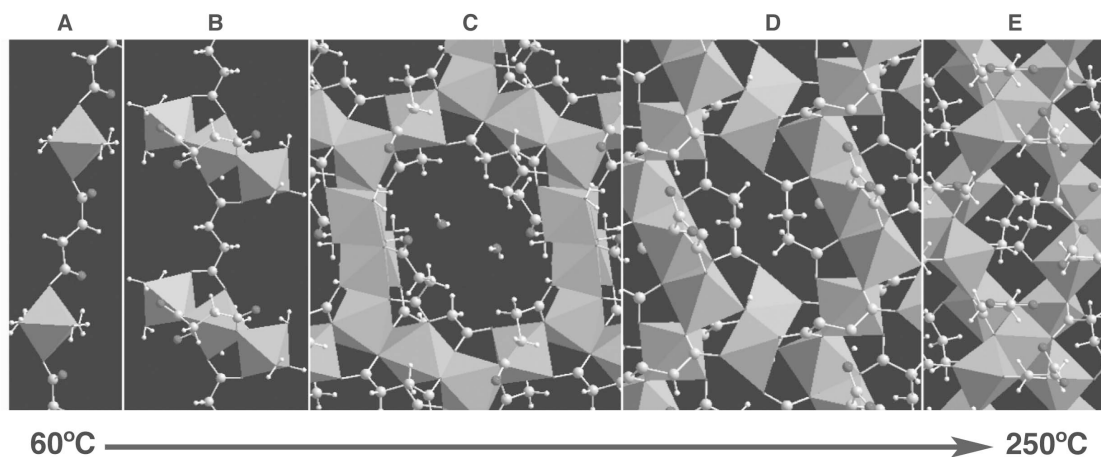


Figura 3. Progresión de las 5 fases de succinato de cobalto con el aumento de la temperatura [16, 29]

Posteriormente, Forster et al. [29] ampliaron el estudio para analizar el efecto del tiempo de reacción y la proporción ligante:metal; obteniendo las siete fases presentadas en la Tabla 1. Encontraron que la proporción ligante:metal y la temperatura son las variables de reacción más importantes para determinar la fase de succinato de Co obtenido (ver Figura 4); donde condiciones de pH básicas pueden ser usadas para favorecer la condensación cobalto-oxido

en la misma manera que las condiciones hidrotermales. También encontraron que una vez que se agregó suficiente ácido succínico para neutralizar los iones hidróxido de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , el exceso de ácido no afecta la composición de los productos.

Respecto al tiempo de reacción, encontraron que afecta el tamaño del cristal y determina la proporción de productos termodinámicos y cinéticos obtenidos, de manera que el control del tiempo podría ser esencial en la obtención de fases puras o mezclas.

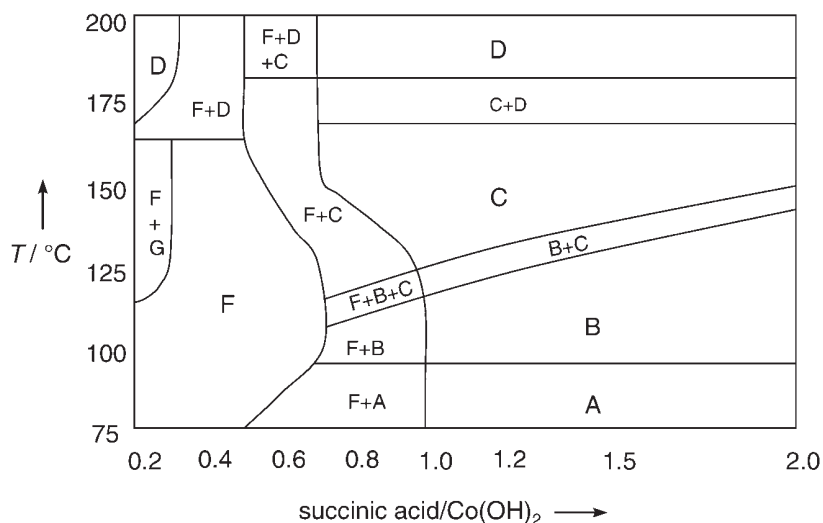


Figura 4. Diagrama de cristalización del succinato de cobalto para los parámetros proporción ligante:metal y temperatura [29]

## 1.4. El enlace metal-ligante y la geometría de coordinación de los átomos metálicos




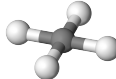

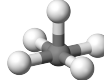









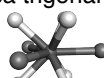
Un polímero de coordinación consiste esencialmente en metales y ligantes, aunque suelen también incluir moléculas huésped. Un ligante es una molécula neutra o ion con un par libre de electrones que pueden ser usados para formar un enlace con el ion metálico; el agua es un ejemplo de un ligante neutro. Los iones metálicos suelen ser metales de transición o lantánidos. En el caso de los metales de transición, el campo está dominado por los elementos de la primera serie de transición, además del Zn, Cd, Hg, Ag, Au, Pd y Pt; debido a su labilidad cinética, disponibilidad y estabilidad. Estos cationes pueden actuar como bloques de construcción conectando desde 2 hasta 9 átomos.

La coordinación de un ligante a un centro metálico involucra la donación de un par electrónico del ligante a un orbital vacío del metal. Como resultado, el par libre se vuelve “menos” disponible para el átomo donador; en consecuencia, las características del ligante asociadas a la presencia del par libre serán modificadas [30]. Este enlace es conocido como enlace de coordinación, enlace covalente coordinado o enlace donativo, y tiene la característica de que es direccional, con geometrías generalmente predecibles alrededor del centro metálico [31].

La cantidad de átomos enlazados directamente al centro metálico se define como el *número de coordinación*, el cual tiene asociadas ciertas *geometrías de coordinación*, que representan la disposición espacial de los ligantes alrededor del centro metálico. El número de coordinación y geometría resultante están influenciados por: el tamaño del centro metálico, interacciones estéricas entre los ligantes, la interacción electrónica entre el centro metálico y los ligantes, la carga y la configuración electrónica del centro metálico.

Las geometrías de coordinación más comunes se enlistan en la Tabla 2 [32, 33]. Frecuentemente, la geometría resultante se desvía de la geometría regular, por ejemplo debido a la presencia de distintos tipos de ligantes (que resultan en longitudes de enlace irregulares), debido al tamaño de los ligantes o debido a efectos electrónicos.

Tabla 2. Geometrías de coordinación comúnmente encontradas en los polímeros de coordinación

Número de coordinación	Geometrías de coordinación		
2	Lineal 		
3	Trigonal plana 		
4	Tetraédrica 	Cuadrada plana 	
5	Bipiramidal trigonal 	Piramidal cuadrada 	
6	Octaédrica 	Prismática trigonal 	
7	Bipiramidal pentagonal 	Prismática trigonal monoapicada 	Octaédrica monoapicada 
8	Cúbica 	Antiprismática cuadrada 	Prismática trigonal biapicada 
9	Antiprismática cuadrada monoapicada 	Prismática trigonal triapicada 	

El número de coordinación máximo de un ion metálico está relacionado con su configuración electrónica, específicamente el número de orbitales vacíos. Sin embargo, una misma configuración electrónica puede resultar en varios números de coordinación. El número de coordinación también se relaciona con la proporción entre el tamaño de los ligantes y del metal. Metales grandes con ligantes pequeños resultan en números de coordinación grandes; mientras que metales pequeños con ligantes grandes presentan números de coordinación bajos debido al impedimento estérico que surge entre los ligantes. A su vez, los ligantes grandes favorecerán distorsiones de las geometrías preferidas electrónicamente.

Como parte de este trabajo de tesis doctoral se analizarán los compuestos obtenidos utilizando los iones metálicos cobre, zinc y cadmio como nodos conectores, en el estado de oxidación 2+. Algunas propiedades atómicas de estos metales se presentan en la Tabla 3.

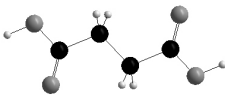
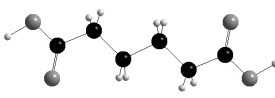
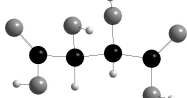
Tabla 3. Propiedades atómicas de los metales cobre, zinc y cadmio

	<b>Cobre</b>	<b>Zinc</b>	<b>Cadmio</b>
<i>Símbolo</i>	Cu	Zn	Cd
<i>No. atómico</i>	29	30	48
<i>Masa atómica, g/mol</i>	64.546	65.39	112.411
<i>Radio atómico, pm</i>	145 pm	142 pm	161 pm
<i>Geometrías de coordinación más comunes [31]</i>	cuadrada plana y octaédrica	tetraédrica y octaédrica	octaédrica

## 1.5. Los ligantes succinato, adipato y tartrato

Los compuestos objeto de estudio de este trabajo pertenecen a las familias de los dicarboxilatos lineales: succinato, adipato y tartrato. En la Tabla 4 se enlistan algunas características de los ácidos de dichos ligantes.

Tabla 4. Características estructurales de los ácidos utilizados como ligantes

	<b>Ácido Succínico</b>	<b>Ácido Adípico</b>	<b>Ácido Tartárico</b>
<i>Fórmula molecular básica</i>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
<i>Imagen</i>			
<i>Cargas de desprotonación</i>	-1, -2	-1, -2	-1, -2, -3, -4
<i>Longitud aproximada de la cadena, Å</i>	7	10	7
<i>Masa molar, g/mol</i>	118.09	146.14	150.087
<i>Grupos funcionales enlazantes</i>	dos carboxilos	dos carboxilos	dos carboxilos dos hidroxilos

Los ácidos succínico y tartárico están formados por cuatro átomos de carbono, presentando una longitud de cadena similar. Sin embargo, se diferencian en que el tartrato presenta dos grupos hidroxilo en la cadena, los cuales suelen coordinarse a los centros metálicos aumentando la versatilidad de los enlaces que puede formar el ligante. En contraste, el ácido adípico presenta una cadena más larga, con seis átomos de carbono.

Debido a la presencia de los grupos hidroxilo en la cadena de los tartratos, es común observar la formación de anillos quelato de cinco miembros (Figura 5) en su coordinación a los centros metálicos.

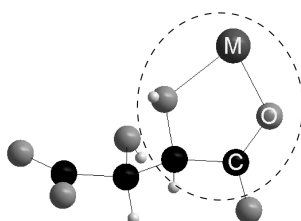


Figura 5. Anillo quelato de cinco miembros formado por el ligante tartrato

En los tres ligantes, la cadena puede interactuar con otros átomos de la estructura por enlaces de hidrógeno, en el caso del tartrato esta interacción se podría ver aumentada por los grupos hidroxilo pertenecientes a la cadena.

## 1.6. Estructuras reportadas de succinatos, adipatos y tartratos de cobre, zinc y cadmio

Este trabajo de tesis se centra en el estudio estructural de succinatos, adipatos y tartratos de los metales: cobre, zinc y cadmio. A la fecha han sido reportadas algunas estructuras formadas a partir de la combinación de estos elementos, las cuales se enlistan en las Tablas 4, 5 y 6; describiendo algunas de sus características estructurales.

Los compuestos estudiados tienden a cristalizar con grupos de simetría bajos, principalmente monoclinico; formando estructuras de diversas dimensionalidades, desde unidades neutras independientes hasta enrejados tridimensionales.

En las tres familias se observa una amplia gama de modos de coordinación de los carboxilatos, desde no coordinados hasta puente quelato tetradentado. La geometría de coordinación de los metales es principalmente octaédrica, aunque se identifican también iones con otras geometrías para los tres metales estudiados. La geometría de coordinación de los metales suele presentar distorsiones respecto a la geometría ideal, ello se puede atribuir a que su esfera de coordinación siempre es completada por el mismo átomo (oxígeno) pero proveniente de distintos grupos funcionales: grupos hidroxilo y carboxilatos, o de moléculas de agua coordinadas.

Las distancias y ángulos de enlace entre los átomos que conforman las cadenas orgánicas y en los ambientes de coordinación de los iones metálicos de todos los compuestos reportados se enlistan en el Anexo I.

Tabla 5. Succinatos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura

ion metálico	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica*	Dim. Total**	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Cu	$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P <sub>2</sub> /c	Cadenas	Laminas	2	L1: puente tridentado L2: puente quelato tetradentado y no coordinado	3	octaédrica	[34]
	$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico P-1	Cadenas	3D	4	L1 y L3: monodentado L2 y L4: puente tridentado	4	octaédrica	[34]
	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Triclínico P-1	Unidades mononucleares	Cadenas	1	puente bidentado	1	piramidal cuadrada	[35]
	$[\{\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Monoclínico C2/m	Unidades mononucleares	cadena	1	monodentado	1	cuadrada plana	[36]
Zn	$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$	Monoclínico C2	Unidades mononucleares	3D	1	puente bidentado	1	tetraédrica	[37]
	$\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	3D	1	puente bidentado	1	tetraédrica	[37]
Cd	$[\text{Cd}_3(\text{OH})_2][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]_2$	Ortorrómico Pcca	Láminas	3D	1	puente tridentado	2	octaédrica	[38-40]
	$[\text{Cd}(\text{OH})_2][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]$	Monoclínico P <sub>2</sub> /c	Láminas	3D	1	puente tridentado quelatante	1	octaédrica	[39]
	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$	Monoclínico I2/a	Cadenas y Láminas	3D	1	puente tridentado	2	octaédrica	[41]
	$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Monoclínico P <sub>2</sub> /c	Aglomerados	3D	1	quelato bidentado y puente quelato tridentado	1	bipiramidal pentagonal	[42, 43]
	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	Monoclínico P <sub>2</sub> /n	Cadenas	Láminas	1	quelato bidentado y puente quelato tridentado	1	bipiramidal pentagonal	[40, 44, 45]

\*Dimensionalidad de la unidad inorgánica, establecida por la conectividad extendida metal-oxígeno-metal a través de enlaces covalentes y de coordinación. Ejemplificado en la Figura 1.

\*\*Dimensionalidad total del compuesto, establecida por los enlaces covalentes y de coordinación entre metales y ligantes.



Tabla 6. Adipatos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura

ion metálico	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Cu	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Triclinico P-1	Cadenas	Láminas	1	monodentado	1	octaédrica	[46, 47]
	$[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	Triclinico P-1	Cadenas	Cadenas	1	punteo tridentado y no coordinado	2	Cu1 octaédrica Cu2 piramidal cuadrada	[46]
Zn	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	Cadenas	1	quelato bidentado	1	octaédrica	[48]
Cd	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	Cadenas	1	quelato bidentado	1	octaédrica	[46, 49]

Tabla 7. Tartratos de cobre, zinc y cadmio reportados en la literatura

ion metálico	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Cu	$[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: puente bidentado L2: monodentado	2	octaédrica	[50]
	$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Unidades mononucleares	unidades neutras independientes	1	monodentado y protonado	1	octaédrica	[51]
Zn	$[\text{Zn}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ortorrómbico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: puente bidentado L2: monodentado	2	octaédrica	[52]
	$[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico C2	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: monodentado L2: puente bidentado	1	octaédrica	[53]
	$[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Unidades mononucleares	unidades neutras independientes	4	monodentado	4	octaédrica	[54]
Cd	$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$	Ortorrómbico C222 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	3D	3	puente bidentado	4	octaédrica	[55, 56]
	$[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$	Ortorrómbico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	3D	2	L1: monodentado y puente bidentado L2: puente bidentado	2	octaédrica	[57]

## 1.7. Caracterización mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja y análisis térmico

### 1.7.1. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas, causando vibraciones en éstas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando la energía incidente es igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Las frecuencias resonantes pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser asociada con un tipo particular de enlace. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión (ver Figura 6) [58]. Las vibraciones de tensión son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios continuos en el ángulo que forman dos enlaces.

El espectro de vibración de una molécula es considerado una propiedad física única y es característico para cada molécula. Así, las cualidades estructurales de una molécula, incluyendo los grupos funcionales que la conforman, producen absorciones características y reproducibles en el espectro. Por lo tanto, cada compuesto tiene un comportamiento único frente a un haz de rayos infrarrojos, y a partir del espectro de infrarrojo es posible obtener información acerca de las moléculas que lo componen [59].

Las vibraciones internas de los compuestos objeto de estudio de esta tesis podrán ser descritas a través de las moléculas de agua y los grupos funcionales: hidroxilos y carboxilos.

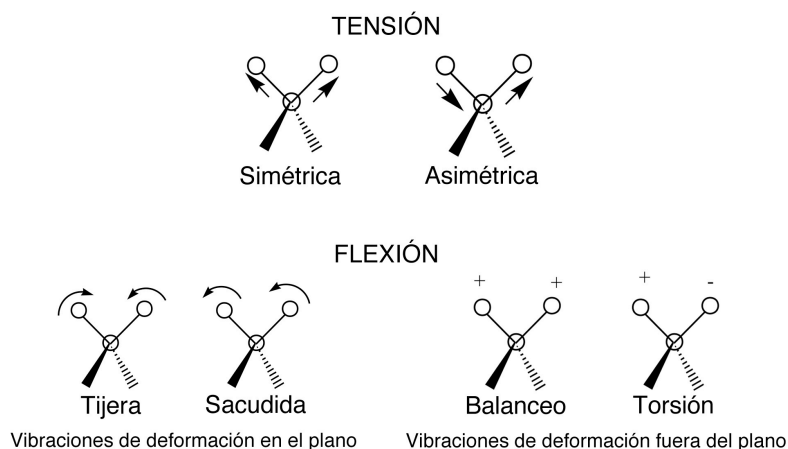


Figura 6. Modos de vibración

#### ***Moléculas de agua y grupos hidroxilo***

Las moléculas de agua, tanto coordinadas como libres, presentan una banda intensa en el intervalo de frecuencias  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los modos de tensión  $\nu(\text{O}-\text{H})$ . Esta banda es muy sensible al entorno de las moléculas de agua, una banda ancha revela la existencia de enlaces de hidrógeno entre ellas y una banda muy intensa se refiere a la presencia de una gran cantidad de moléculas.

Los modos de tensión  $\nu(\text{O—H})$  del grupo hidroxilo se manifiestan en la misma región que los del agua, de manera que una banda ancha puede deberse a la presencia de uno o ambos grupos funcionales. Cuando los grupos hidroxilo no forman enlaces de hidrógeno, su modo de tensión resultará en una banda estrecha.

La ausencia de alguna banda en esta región es evidencia suficiente de la inexistencia de ambos grupos. [60, 61]

### Grupo carboxilo

La gran polaridad del enlace C—O conlleva una gran actividad infrarroja, resultando en bandas características vibracionales intensas. Los enlaces C—O son distintos en un grupo carboxilo protonado, presentando modos vibracionales independientes para C=O y C—OH (ver Figura 7). En particular, el doble enlace produce una banda de tensión intensa  $\nu(\text{C=O})$  cerca de los  $1700\text{ cm}^{-1}$ , cuya ausencia es evidencia suficiente de que el compuesto no contiene grupos carboxilo protonados.

Cuando se desprotona el ácido carboxílico, la carga negativa es compartida por los dos átomos de oxígeno. Como resultado, los dos enlaces C—O presentan la misma longitud - más largos que un enlace doble pero más cortos que uno sencillo- y se les puede considerar como "enlace y medio". Al ser equivalentes, se les puede tratar como una unidad que se identifica como  $\text{CO}_2^-$ . En el espectro de infrarrojo, ambos enlaces contribuyen equivalentemente a los modos de vibración simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  y asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ , resultando en bandas intensas y únicas (ver Figura 7). La tensión asimétrica suele ser la más intensa de las dos, encontrándose comúnmente en la región de  $1650\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$ ; la banda de tensión simétrica se observa en frecuencias menores:  $1470\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  [62].

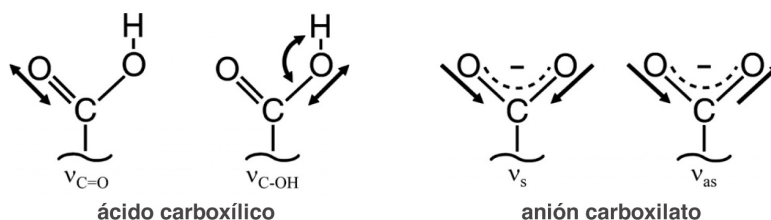


Figura 7. Modos de vibración del ácido carboxílico y del anión carboxilato

Al coordinarse al metal, los ambientes de los oxígenos carboxílicos se modifican debido a: el número de centros metálicos que coordinan, la longitud de los enlaces que forman, la formación de enlaces de hidrógeno, etc. Ello a su vez modifica los enlaces C—O, afectando la posición de las bandas de tensión simétrica  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  y asimétrica  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$ , y como consecuencia la distancia entre ellas. Como resultado de este efecto, los modos de coordinación de los grupos carboxilato presentes en un compuesto pueden ser identificados en el espectro de infrarrojo a partir de la separación entre las bandas de tensión ( $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$ ) [63].

Varias reglas han sido establecidas en la literatura [26, 60] para relacionar los modos de coordinación del carboxilato con la separación de las bandas, usando como referencia la separación de las bandas del ion carboxilato libre presente en el compuesto iónico del ligante (usualmente tomados de las sales de sodio o potasio:  $\Delta\nu_{\text{adipato}} = 160$ ,  $\Delta\nu_{\text{succinato}} = 140$  y  $\Delta\nu_{\text{tartrato}} = 191$ ):

- El valor de  $\Delta\nu$  aumenta conforme disminuye la simetría de coordinación, de manera que:  $\Delta\nu(\text{monodentado}) > \Delta\nu(\text{puente bidentado}) > \Delta\nu(\text{quelato bidentado})$ .
- En relación al  $\Delta\nu$  del compuesto iónico, este será cercano al de la coordinación puente bidentado. En caso de que la coordinación sea simétrica (tanto en quelato bidentado como puente) los valores serán iguales.
- Un carboxilato monodentado podrá presentar un  $\Delta\nu$  pequeño si el O no coordinado está ligado por enlaces de hidrógeno, de manera que actúa como un pseudo puente.
- La coordinación puente quelato tridentado presenta  $\Delta\nu$  pequeños.

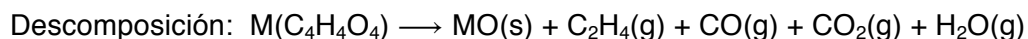
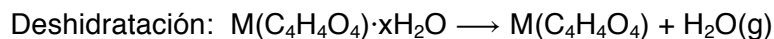
Las bandas de tensión de los carboxilato son muy sensibles al entorno, de manera que las reglas descritas arriba son tendencias y los valores pueden cambiar significativamente de un ligante a otro o incluso para dos ligantes iguales en estructuras distintas.

### 1.7.2. Análisis térmico

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [64]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, los cuales difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. En este trabajo de tesis nos centramos en la técnica de Análisis Termogravimétrico o Termogravimetría (TGA), la cual mide la cantidad o tasa de cambio de la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo en una atmósfera controlada [65]. Típicamente, el material es calentado bajo un flujo de aire, oxígeno o nitrógeno, y la tasa de cambio de la masa, que ocurre debido a la descomposición escalonada de las diversas especies presentes en el material, se mide como una función de la temperatura. El rango de temperatura en que ocurre la pérdida de masa y la cantidad perdida ofrecen una estimación cuantitativa de las especies presentes en el material, las cuales pueden ser utilizadas para verificar su composición; además de determinar la estabilidad térmica del compuesto.

La derivada de la curva experimental de TGA en función de la temperatura o el tiempo, llamada termogravimetría diferencial, es de gran ayuda para la resolución de curvas complejas donde se observa una superposición de las reacciones o para encontrar la temperatura/tiempo exacto en que ocurren los eventos térmicos [64].

Se han reportado los estudios de descomposición de algunos compuestos de adipatos, succinatos y tartratos de metales de transición [39, 44, 66-70]. Randhawa et al. [71] estudiaron la descomposición de succinatos metálicos hidratados de fórmula molecular  $M(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con  $M = \text{Mn(II)}, \text{Fe(II)}, \text{Co(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Cu(II)}$  y  $\text{Zn(II)}$ ; y encontraron que su descomposición en aire ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



En general, el proceso de descomposición de los polímeros de coordinación involucra la deshidroxilación (en caso de haber grupos hidroxilo presentes) y combustión del ligante, ya sea en una sola etapa, en etapas escalonadas, o en una serie de eventos complejos para dar como producto final su óxido respectivo. Durante este proceso se ha identificado la

formación de diversos productos gaseosos como: H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, etc [39, 72].

## 1.8. Resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X

Para el estudio de las propiedades físicas y químicas de un compuesto y de sus posibles aplicaciones, es fundamental el conocimiento de su arreglo atómico. La difracción de rayos X es la técnica analítica más utilizada para la caracterización estructural de sólidos cristalinos. En particular, la difracción en monocristal es la técnica de difracción más precisa en la determinación de estructuras cristalinas. Sin embargo, una gran variedad de materiales solo pueden ser obtenidos en forma de policristales o polvos, con cristalitas de dimensiones menores a aquellas necesarias para un estudio en monocristal (el tamaño de cristal ideal es 0.1-0.3 mm); de manera que la determinación estructural a partir de la difracción de polvos representa la única vía posible para estudiar su estructura cristalina.

### ***El problema de las fases***

En los patrones de difracción de un sólido cristalino, los máximos de difracción con índices (**hkl**) están caracterizados por el vector de dispersión **h** en el espacio recíproco, de la forma  $\mathbf{h} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ ; donde **a\***, **b\***, **c\*** denotan los vectores de la red recíproca. La dispersión para la reflexión **h** esta completamente definida por el factor de estructura F(**h**), de amplitud |F(**h**)| y fase  $\alpha(\mathbf{h})$  y está relacionada con la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$  dentro de la celda unitaria de la siguiente forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp[-2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})] = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})| \exp\{i[\alpha(\mathbf{h}) - 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r})]\} \quad (1.1)$$

donde  $\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ , es un vector del espacio directo y **a**, **b**, **c** representan los vectores de la red directa; V es el volumen de la celda unitaria y la sumatoria es sobre todos los vectores **h** con coeficientes **hkl**.

Si los valores de |F(**h**)| y  $\alpha(\mathbf{h})$  pudieran ser medidos directamente de los patrones de difracción de polvos, entonces  $\rho(\mathbf{r})$  podría ser determinado con la ecuación (1.1). Sin embargo, de los patrones de difracción sólo podemos determinar experimentalmente los valores de |F(**h**)|, relacionados con las intensidades difractadas I(**hkl**); pero los valores de  $\alpha(\mathbf{h})$  no pueden ser establecidos. Esto constituye el llamado problema de las fases en cristalografía. Para resolver la estructura cristalina, es necesario recurrir a métodos que estimen el valor de las fases  $\alpha(\mathbf{h})$  a partir de los valores de |F(**h**)| derivados experimentalmente [73].

Teniendo en cuenta que los datos en tres dimensiones de monocristales son confinados en una dimensión para los datos de polvos, esto trae como consecuencia un solapamiento considerable de las reflexiones en los patrones de difracción de polvos, dificultando la extracción de valores confiables para las intensidades (I(hkl)) de cada máximo de difracción individual. No obstante, durante los últimos 30 años la determinación estructural a partir de

datos de difracción de rayos X de polvos ha madurado hasta convertirse en una técnica que se utiliza amplia y exitosamente.

El principal detonante fue el desarrollo del Método de Rietveld [74] a finales de los 1960s, extendiendo el alcance de las técnicas de difracción de polvos de materiales sencillos con alta simetría a compuestos complejos en cualquier grupo espacial. En menos de 5 años, el método se estaba utilizando para refinar estructuras ortorrómbicas y monoclinicas con cerca de 22 átomos en la unidad asimétrica. La mayoría de estas primeras aplicaciones implicó el uso de neutrones, pero el campo recibió un nuevo impulso a finales de los 1970s con la extensión del Método de Rietveld a la difracción de rayos X [75, 76]. Sin embargo, el Método de Rietveld es un proceso de refinamiento que requiere del conocimiento de la estructura correcta; si no se cuenta con un modelo estructural, el primer paso será determinarlo.

El arte de la solución estructural a partir de datos de difracción de polvos se ha desarrollado rápidamente durante las últimas décadas. La primera revolución, en los años 1981-1988, correspondió a la posibilidad de extraer las intensidades de un gran número de reflexiones de forma rápida y automática, gracias a los métodos de Pawley [77] y Le Bail [78]. La segunda revolución vino con el nacimiento de los métodos de espacio directo durante los años 1989–1997: Monte Carlo, *simulated annealing* y métodos de algoritmos genéticos [79-83], entre otros. Al mismo tiempo, los métodos de Patterson y directos, originalmente desarrollados para monocristales, se adaptaron a la solución de datos de polvos y su eficiencia se ha seguido perfeccionando [84-86]. Obviamente, los avances en la instrumentación y el acceso a computadoras con mayor capacidad de cálculo han jugado un rol crucial en la evolución de dichas técnicas, permitiendo que cada vez se puedan resolver estructuras más complejas por difracción de polvos.

### 1.8.1. Determinación y refinamiento estructural en muestras policristalinas

El patrón de difracción de polvos de un compuesto es como una huella dactilar, la información contenida en los distintos elementos que forman al patrón se describe en la Figura 8.

El proceso de la determinación estructural de un compuesto policristalino a partir de datos de difracción de rayos X de polvos se ilustra en la Figura 9. Este proceso se puede dividir en cuatro etapas que se describen en las siguientes secciones. Una explicación más detallada sobre los métodos explicados y otros en desarrollo se pueden encontrar en las referencias [73, 87, 88].

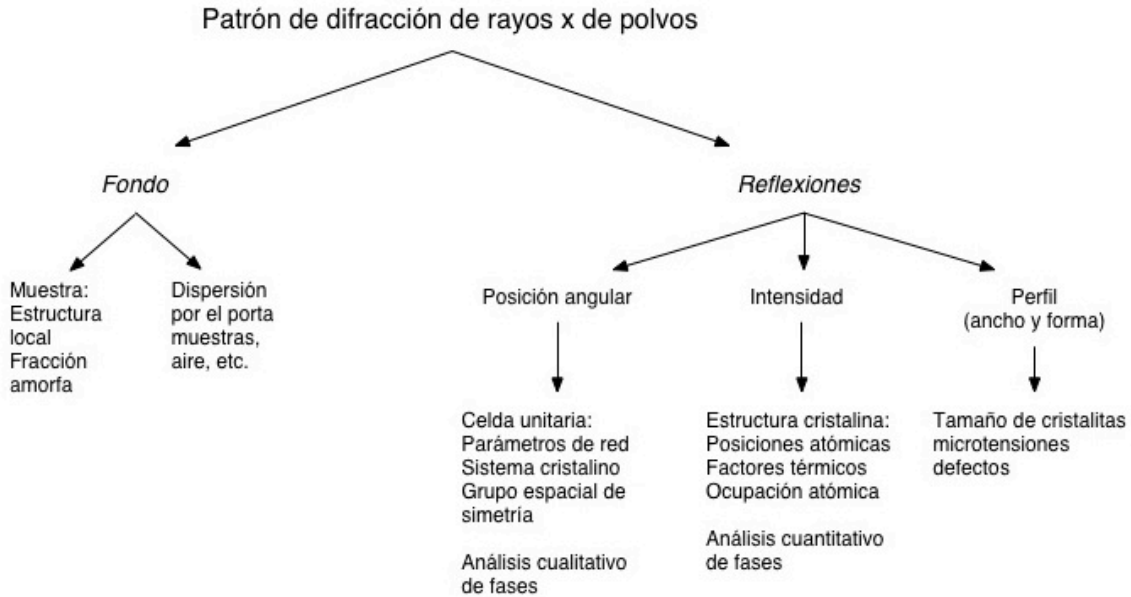


Figura 8. Información contenida en un patrón de difracción de rayos X de polvos.

### 1.8.1.1. Determinación de los parámetros de red, la simetría cristalina y el grupo espacial de simetría

El primer paso en el análisis de un patrón de difracción de rayos X de polvos es la determinación de los parámetros de la red y del grupo espacial de simetría. Para ello es necesario llevar a cabo el proceso de indexado, el cual consiste en asignar índices de Miller (hkl) a los máximos de difracción y en base a ello determinar la celda unitaria. Los programas más usados para esta tarea son N-TREOR09 [89] y DICVOL06 [90]. N-TREOR09 se basa en el método de prueba y error. Este programa asigna índices de Miller tentativos a las primeras reflexiones encontradas a bajos ángulos, a partir de las cuales calcula una celda unitaria tentativa y las posiciones teóricas de los máximos para dicha celda. Este proceso se repite hasta que la diferencia entre las posiciones de los máximos medidos y calculados sea suficientemente pequeña. DICVOL06 se basa en el método de dicotomía volumétrica; el cual consiste en variar los parámetros de celda unitaria dentro de ciertos límites establecidos por el usuario hasta encontrar una celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren suficientemente cerca de los experimentales.

Con el objetivo de comprobar la veracidad de los parámetros de la red asignados se han definido las figuras de mérito:  $M_{20}$  de de Wolff [91] y  $F_N$  de Snyder [92]. El índice  $M_{20}$  proporciona una idea cuantitativa de qué tan buena es la asignación de la celda unitaria;  $F_N$  muestra numéricamente la calidad de los datos experimentales con los que se está trabajando. En general es recomendable buscar la solución que presente los valores mayores de ambas figuras de mérito; siendo soluciones aceptables aquellas con  $M \geq 20$  y  $F \geq 10$ .

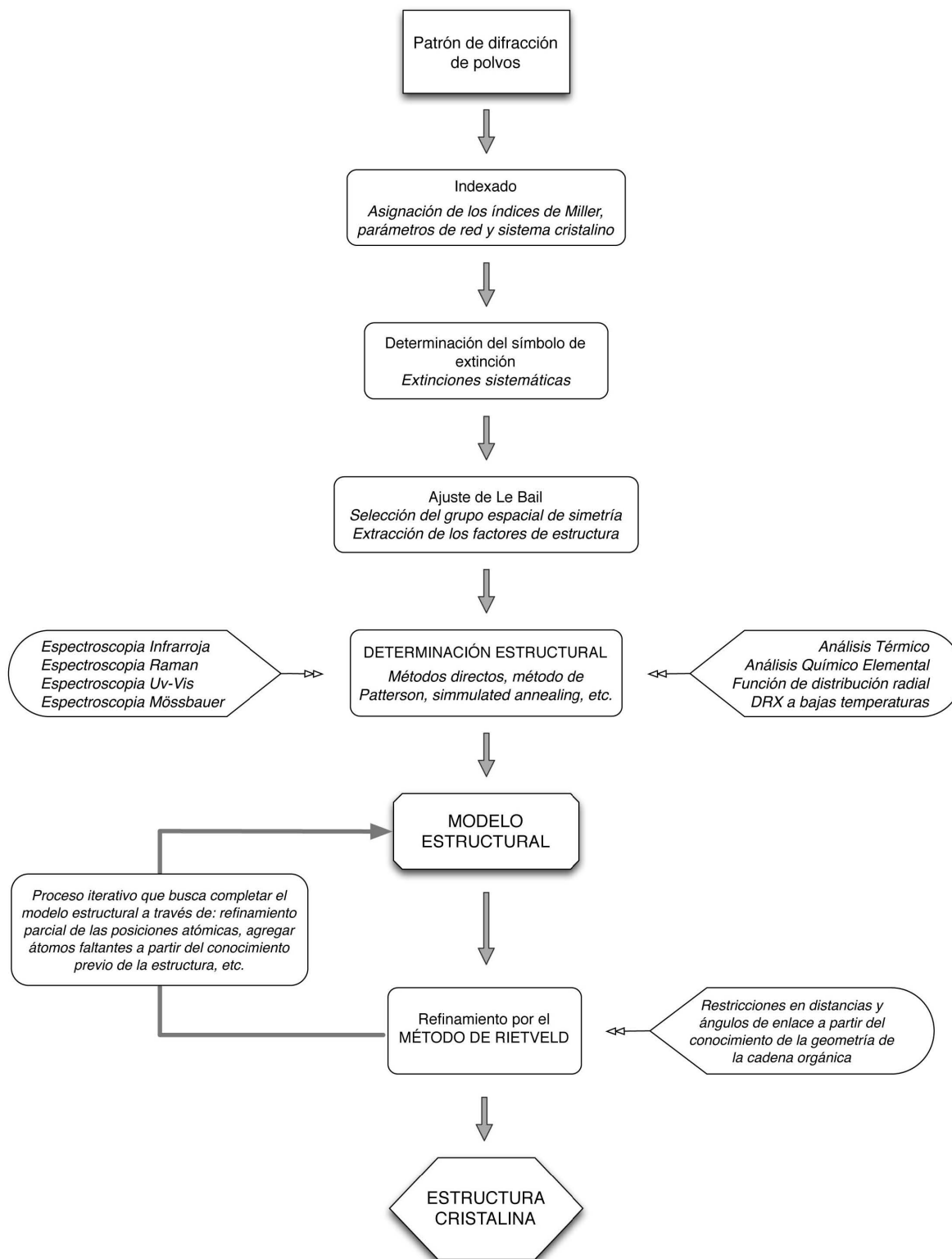


Figura 9. Metodología para la determinación y refinamiento estructural a partir de datos de difracción de rayos X de polvos



Una vez determinados los parámetros de red, el siguiente paso será identificar el grupo espacial de simetría. Para ello se analizan las extinciones sistemáticas en el patrón de difracción de polvos, es decir la pérdida de algunas reflexiones como consecuencia de la simetría particular de la estructura cristalina [93]. A partir de las extinciones sistemáticas es posible determinar el símbolo de extinción, el cual suele estar asociado a varios grupos espaciales. Así, se deberá realizar el cálculo de la solución estructural en paralelo para los diferentes grupos espaciales de simetría posibles y quedarse finalmente con la solución que tenga mayor sentido físico, o sea, que tenga valores aceptables para las distancias y ángulos interatómicos y que permita explicar sus propiedades físicas o resultados obtenidos mediante otras técnicas analíticas. A menudo es posible obtener la misma estructura referida a dos grupos espaciales diferentes, en este caso se escoge el grupo de mayor simetría.

### **1.8.1.2. Extracción de los factores de estructura**

A partir de la celda unitaria y el grupo espacial seleccionado, el siguiente paso en la determinación estructural es extraer los factores de estructura a partir de las intensidades  $I(\mathbf{hkl})$  de las reflexiones individuales del patrón experimental a través del método de descomposición de patrones de Le Bail [94]. Este método adopta una aproximación de mínimos cuadrados donde se ajusta un perfil calculado para el patrón de polvos experimental, por refinamiento de los parámetros de la red, el cero instrumental, los parámetros de perfil de la reflexión, los parámetros que definen el fondo y las intensidades individuales. Los factores de estructura de cada  $hkl$  son determinados a partir del perfil ajustado.

### **1.8.1.3. Obtención del modelo estructural**

En este punto comienza la determinación de la estructura. Existen diversos métodos para llevar a cabo la obtención del modelo estructural a partir de la información contenida en las reflexiones del patrón de difracción de rayos X de polvos, los cuales se pueden dividir en dos categorías [73, 88]:

- a. Métodos de espacio recíproco
- b. Métodos de espacio directo.

#### ***a. Métodos de espacio recíproco***

Estas técnicas involucran procedimientos desarrollados para monocristales y optimizados para polvos y requieren de la extracción de los factores de estructura  $|F(\mathbf{h})|$  a partir del patrón de difracción.

El método de Patterson es también conocido como el método del átomo pesado ya que funciona mejor cuando algunos de los átomos en la celda son significativamente más pesados que los demás y, por lo tanto, tienen una capacidad de dispersión mayor. Las amplitudes de los factores de estructura,  $|F(\mathbf{h})|$ , son utilizadas como coeficientes en la transformación de Fourier, y el mapa de Patterson resultante muestra una distribución de los vectores interatómicos dentro de la celda unitaria. Así, las posiciones de los átomos en la celda pueden ser deducidas del conjunto de vectores interatómicos representado en el mapa de Patterson. Un problema con esta técnica es que el solapamiento de los vectores a menudo imposibilita la interpretación del mapa; este problema puede ser evitado cuando las

estructuras contienen un número pequeño de átomos pesados, en cuyo caso los vectores interatómicos entre estos átomos predominan en el mapa de Patterson.

Los métodos directos están basados en un procedimiento estadístico para generar los valores de las fases  $\alpha(\mathbf{h})$  directamente de la medición de las intensidades difractadas  $I(\mathbf{hkl})$ . Las amplitudes observadas normalizadas son utilizadas junto con las fases calculadas en la transformación de Fourier, resultando en un mapa de la distribución de densidad electrónica, donde los máximos corresponden a las posiciones de los átomos en la celda unitaria. A diferencia del método de Patterson, los métodos directos no requieren de la presencia de un centro dispersor dominante.

Aunque las reflexiones débiles pueden frecuentemente ser omitidas de los datos utilizados en la determinación estructural por el método de Patterson, estas reflexiones juegan un papel importante en el cálculo de los métodos directos y su ausencia puede introducir errores en la normalización y tratamiento de las fases y en el cálculo de la figura de mérito usada para discriminar entre la solución estructural correcta e incorrecta. Un número significativamente alto de tales reflexiones débiles en un patrón de difracción de polvos están solapadas, y el hecho de que las intensidades asignadas para estas reflexiones son frecuentemente incorrectas, puede traer dificultades en el tratamiento inicial de las fases. No obstante, una gran cantidad de estructuras policristalinas han sido determinadas por estos métodos.

### ***b. Métodos de espacio directo***

Estos trabajan sobre el espacio directo, es decir que en lugar de tratar de hallar las fases de los factores de estructura ellos buscan directamente las posiciones atómicas. Son métodos de prueba y error, se generan estructuras arbitrarias en espacio directo, independientemente del patrón de difracción experimental, y la validez de estas estructuras se evalúa comparando directamente el patrón de difracción calculado con el experimental; cuantificando esta comparación con figuras de mérito.

En ocasiones es posible generar un modelo estructural inicial a partir de alguno de los siguientes aspectos:

- el análisis de compuestos potencialmente isoestructurales, con una composición química distinta pero una estequiometría similar.
- obtener un modelo estructural parcial a partir de compuestos conocidos similares o relacionados.
- cuando las estructuras son simples o se conocen los bloques moleculares que las construyen, se puede modelar geoméricamente el modelo estructura inicial.

En otros casos es necesario explotar la capacidad de cálculo desarrollada por las computadoras modernas y recurrir al gran número de algoritmos desarrollados, los cuales utilizan varios métodos de minimización de energía para optimizar las posiciones, orientaciones y conformaciones de las moléculas o fragmentos estructurales. Con estas técnicas solamente se requiere de la celda unitaria y fórmula molecular; además permiten utilizar información de la geometría molecular para construir modelos iniciales más cercanos al real.

Un ejemplo son los métodos de optimización global, donde cada estructura de prueba se genera a partir de la estructura anterior sucesivamente a partir de un movimiento aleatorio de la molécula utilizando la técnica de Monte Carlo. Entonces, la nueva estructura es aceptada en la secuencia sólo si la figura de mérito es menor a la anterior. Así, el algoritmo efectúa un

camino aleatorio que explora la hipersuperficie evitando los picos (áreas con figuras de merito altas) y poniendo énfasis en las regiones con figuras de merito bajas, pero con la habilidad de escapar los mínimos locales. Entre estos métodos destaca el *simulated annealing* (así conocido por su nombre en inglés).

Los polímeros de coordinación tienen una tendencia a cristalizar en grupos espaciales de baja simetría con celdas unitarias grandes, este hecho dificulta la tarea de determinar la estructura por difracción de rayos X de polvos ya que incrementa el solapamiento de reflexiones. Sin embargo, la presencia de algunos átomos pesados simplifica el proceso de resolución estructural, ya que la calidad del patrón mejora gracias a estos centros dispersores. Así mismo, en estos compuestos se conoce la geometría de los ligantes a priori, cuyos cambios serán solamente configuracionales. Es por ello que a la fecha se ha logrado la determinación estructural a partir de difracción de rayos X de polvos de un gran número de compuestos, utilizando tanto técnicas tradicionales de espacio recíproco como métodos de espacio directo [95].

Además de la información obtenida a partir de la posición, intensidad y perfil de las reflexiones, el fondo también puede aportar información importante de la estructura cristalina. La dispersión difusa que contribuye al fondo del patrón de difracción contiene información sobre la estructura local y cómo se desvía de la estructura cristalina promedio; en particular permite identificar si existen átomos pesados (metales) desviados de las posiciones sugeridas por el modelo cristalino determinado por los métodos descritos arriba. Así, analizar este componente permitiría determinar las coordenadas correctas de dichos metales [87].

Generalmente la información que proporciona el patrón de difracción de polvos resulta insuficiente, por sí misma, para encontrar el modelo estructural correcto a refinar, obteniendo usualmente un modelo parcial de la estructura cristalina. En esta etapa es útil complementar los datos de difracción con información procedente de otras técnicas de caracterización, como la espectroscopía infrarroja, el análisis térmico, el análisis químico elemental, etc. A su vez, se puede recurrir a la medición de patrones de difracción de rayos X a bajas temperaturas con el objetivo de reducir el movimiento de las moléculas que conforman al compuesto. Las estructuras reportadas (sección 1.6) también nos darán información sobre las geometrías de coordinación probables de los metales y de los carboxilatos. Por otro lado, a medida que avanza el proceso de determinación y nos acercamos a un modelo atómico viable es posible identificar la ausencia de átomos de la cadena y agregarlos en base a la conformación probable de esta. De la misma manera, se puede identificar la posición de grupos hidroxilo y moléculas de agua coordinada en relación a la cercanía con el metal y su posición relativa entre varios metales.

#### **1.8.1.4. Refinamiento de la estructura cristalina por el método de Rietveld**

En casos favorables, las posiciones de todos los átomos en la unidad asimétrica pueden ser determinados en la etapa de *Obtención del modelo estructural*, aunque generalmente sólo se obtiene un modelo parcial de la estructura. En caso de contar con un modelo parcial, este se mejorará a través del refinamiento, con el cual se regresa a la etapa anterior para buscar los átomos faltantes o mal identificados. Este ciclo se repetirá hasta contar con un modelo total, el cual será refinado a detalle hasta llegar al modelo final de la estructura cristalina.

El patrón de difracción completo (ya sea el experimental o el calculado) se puede describir en términos de los siguientes componentes: (i) las posiciones de las reflexiones, (ii) la distribución del fondo, (iii) la forma de las reflexiones, y (iv) las intensidades de las reflexiones. La forma, posición e intensidad de las reflexiones dependen tanto de parámetros instrumentales como estructurales. En particular, la información estructural contenida en cada uno de estos componentes es:

- posición angular: parámetros de red, sistema cristalino, grupo espacial de simetría;
- intensidad: posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación;
- forma: tamaño de cristalitas, tensiones, defectos.

El refinamiento por el método de Rietveld [74] de una estructura cristalina consiste en ajustar por un método de mínimos cuadrados los parámetros que definen el modelo estructural y las variables que definen al perfil del patrón de difracción (radiación, polarización, alineación de la muestra, etc.) con el fin de minimizar la diferencia entre el patrón de polvos observado y el calculado, a través de la sumatoria:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2 \quad (1.2)$$

donde  $w_i$  es el peso estadístico asignado al  $i$ -ésimo punto, y  $Y_i^{obs}$ ,  $Y_i^{calc}$  son las intensidades observada y calculada, respectivamente, en el paso  $i$ .

Para modelar la forma del perfil de los máximos de difracción se pueden utilizar diversas funciones analíticas, las cuales son descritas por tres parámetros: la posición, la intensidad y el ancho a media altura (FWHM). La función más utilizada para refinamientos por el Método de Rietveld es la Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings [96], la cual está compuesta por una combinación de contribuciones Gaussiana y Lorentziana.

La calidad del refinamiento se cuantifica con las figuras de mérito correspondientes:

$$\text{Error residual con peso: } R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (Y_i^{obs})^2} \right\}^{1/2} \quad (1.3)$$

$$\text{Error residual sin peso: } R_p = 100 \left\{ \frac{\sum_i |Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_i |Y_i^{obs}|} \right\} \quad (1.4)$$

$$\text{Error esperado: } R_{exp} = 100 \left\{ N - P / \sum_i (Y_i^{obs})^2 \right\}^{1/2} \quad (1.5)$$

$$\text{Bondad del ajuste: } S = R_{wp} / R_{exp} \quad (1.6)$$

$R_{wp}$  es la función que mejor refleja la evolución del refinamiento, ya que muestra qué tan cerca se encuentra el patrón teórico del experimental; contiene tanto la contribución de los errores del modelo como de la estadística de conteo.  $R_p$  refleja la diferencia entre el patrón experimental y el teórico que se debe solamente a la estadística del experimento.  $R_{exp}$  es el residuo esperado, caracteriza la calidad de los datos experimentales. Finalmente,  $S$  brinda una idea de la magnitud de los errores del modelo respecto a los errores puramente estadísticos. Un buen ajuste resulta de los valores más bajos de estos residuos, en particular se busca un valor de  $S < 3$ .

Como el refinamiento de Rietveld es un ajuste de mínimos cuadrados no lineal, para que este sea exitoso el modelo estructural inicial debe ser una buena aproximación de la estructura

cristalina. Si el modelo estructural no está cerca del real, el refinamiento puede dar falsos resultados en el ajuste y generar una estructura incorrecta, o el refinamiento puede divergir, dando una variación catastrófica en los parámetros definidos en el modelo estructural. En muchos casos, el refinamiento puede ser estabilizado introduciendo restricciones geométricas, basadas en el conocimiento estructural.

El uso de restricciones geométricas en el refinamiento permite que un número mayor de parámetros sean refinados y, generalmente, que el resultado pueda ser mejorado en el caso de refinamiento estructural usando datos que no tengan una buena calidad y para problemas tales como el refinamiento de átomos con poco poder dispersor o el refinamiento de grupos de átomos en etapas tempranas de dicho proceso. Las restricciones en las distancias y ángulos de enlace entre los átomos que forman los ligantes se pueden obtener a partir de los compuestos reportados (Anexo I).

### 1.8.2. Determinación y refinamiento estructural en Monocristales

El proceso de la determinación estructural de un compuesto cristalino a partir de datos de difracción de rayos X en monocristal se puede dividir en cuatro etapas [97]:

1. Caracterización cristalográfica;
2. Reducción de los datos;
3. Determinación del modelo estructural;
4. Refinamiento de la estructura cristalina.

#### ***Caracterización cristalográfica***

Antes de la colección de los datos se realiza un barrido del espacio recíproco para definir las direcciones cristalográficas principales y en consecuencia el sistema cristalino y la simetría puntual. Una vez definidas las direcciones cristalográficas se lleva a cabo la determinación y refinamiento de los parámetros de celda mediante la colecta de varios máximos de difracción al azar.

Ya determinados los parámetros de celda se orienta el cristal para hacer la colección de los datos. La asignación del grupo espacial se hace en base a las extinciones sistemáticas.

#### ***Reducción de los datos***

Durante esta etapa las intensidades colectadas por el detector son transformadas en factores de estructura, o en la mayoría de los casos en los cuadrados de los factores de estructura. También se realizan varias correcciones tales como polarización, Lorentz, absorción, etc. Finalmente se determinan los valores de las desviaciones estándar para cada reflexión.

#### ***Determinación del modelo estructural***

Para llevar a cabo la determinación estructural es necesario resolver el problema de las fases, para lo cual existen numerosos métodos que se discutieron en la sección 1.8.1.3.

### ***Refinamiento de la estructura cristalina***

Para comenzar el refinamiento se introducen los átomos determinados a partir del proceso de solución de la estructura, considerándolos como esferas con parámetros de desplazamiento isotrópico. Después de cada ciclo de refinamiento, es importante revisar el mapa de densidad electrónica para identificar máximos correspondientes a átomos que no han sido localizados aún e introducirlos al modelo. Durante esta etapa se trabaja solamente con los átomos distintos al hidrógeno.

Una vez que el modelo atómico ha sido completado, se puede describir a los átomos como elipsoides con parámetros de desplazamiento anisotrópico y se procede a determinar o calcular las posiciones atómicas de los átomos de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno se deben incorporar en la etapa final del refinamiento y su posición se refina utilizando restricciones geométricas definidas por las moléculas o grupos funcionales a los que se pertenecen.

### **1.8.3. Análisis cuantitativo de fases**

Cada patrón de difracción está caracterizado por una única distribución de posición e intensidad de las reflexiones, donde la posición está definida por las dimensiones de la celda unitaria y la intensidad por la distribución de los átomos en ella. Así, cada compuesto tiene su propia huella digital que permite utilizar la difracción de rayos X de polvos para identificarlo. A raíz de esto, es posible recurrir al análisis cuantitativo de fases para determinar la concentración de las fases presentes en una mezcla tras haber identificado cada fase.

El método más preciso para realizar este análisis es la descomposición del patrón completo utilizando Rietveld, ya que todas las reflexiones del patrón contribuyen al análisis, independientemente del grado de traslape. El método de Rietveld es una de las herramientas más rápidas y confiables para cuantificar el contenido de fases. Las intensidades son calculadas a partir de la información cristalográfica y escaladas para coincidir con las intensidades observadas en el patrón de difracción a través del factor de escala, de manera que los factores de escala de cada una de las fases individuales representan la cantidad de fase presente en la muestra.

## Capítulo 2. Materiales y métodos

### 2.1. Preparación de las muestras

Los sólidos objeto de estudio fueron preparados por dos técnicas distintas: síntesis hidrotermal con presión autogenerada y síntesis a presión atmosférica con calentamiento a reflujo. Las condiciones se describen a continuación.

#### 2.1.1. Síntesis hidrotermal

Para la síntesis de los succinatos de cobre y zinc se prepararon disoluciones acuosas de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Baker  $\geq 99.5\%$ ), acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Química Meyer Grado reactivo) y ácido succínico ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ , Química Meyer  $\geq 99.8\%$ ) con hidróxido de sodio (NaOH, Hycel Solución volumétrica valorada 1N).

Para la síntesis de los adipatos de cobre y zinc se prepararon disoluciones acuosas de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Baker  $\geq 99.5\%$ ), acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Química Meyer Grado reactivo) y ácido adípico ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Sigma-Aldrich Grado reactivo) con hidróxido de sodio (NaOH, Hycel Solución volumétrica valorada 1N).

Para la síntesis de los tartratos de cadmio se prepararon disoluciones acuosas de acetato de cadmio ( $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 97\%$ ) y tartrato de potasio dibásico ( $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , Riedel-deHaën  $\geq 98\%$ ).

En todos los casos se agregó lentamente la disolución de la sal en la disolución del ácido, las concentraciones de ambas disoluciones se presentan en la Tabla 8. La mezcla se colocó en un reactor autoclave de acero inoxidable con una camiseta de teflón con 85 ml de capacidad y se llevó a la mufla. La reacción se llevó a cabo con presión autogenerada a la temperatura y tiempo descritos en la Tabla 8. En los casos en que se obtuvieron precipitados policristalinos, estos se lavaron con agua destilada y separaron por medio de centrifugación cinco veces; finalmente se dejaron secar al aire. Cuando se obtuvieron monocristales, estos fueron lavados con agua destilada y secados al aire.

Tabla 8. Condiciones de síntesis hidrotermal de los sólidos objeto de estudio

Compuesto	Clave	Concentración (M)		Temperatura (°C)	Tiempo de calentamiento (días)	Color y forma del cristal
		Ácido	Metal			
$\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$	SucCu	0.1	0.1	25	3	Polvo azul verdoso
$[\text{Zn}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{OH})_2]_n$	SucZn	0.5	0.3	110	6	Prisma blanco
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	AdipCu	0.3	0.1	100	6	Polvo azul celeste
$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	AdipZn	0.1	0.1	150	4	Polvo blanco
$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TartCd-I	0.5	0.3	75	1	Agujas blancas
$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	TartCd-II	0.3	0.5	90	5	Prisma amarillo
$\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	TartCd-III	0.5	0.3	120	3	Prisma blanco

Para el estudio del efecto de las condiciones de síntesis en la composición de equilibrio de los sistemas:

B.  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O / C_4H_6O_4 / NaOH / H_2O$ ; Succinatos de Zinc

E.  $Cd(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O / K_2(C_4H_4O_6) \cdot 0.5H_2O / H_2O$ ; Tartratos de Cadmio

Se llevaron a cabo experimentos factoriales  $3^2$  y  $3^3$ , respectivamente, de síntesis bajo condiciones hidrotermales; los detalles se describen en la Tabla 9. Los factores estudiados fueron: proporción ligante:metal, temperatura y tiempo de calentamiento; los niveles se determinaron en base a experimentos exploratorios previos y a los resultados reportados por Livage et al. [25] y Forster et al. [16]; discutidos en la sección 1.3.1.

Tabla 9. Experimentos factoriales de síntesis hidrotermal de Succinatos de Zinc y Tartratos de Cadmio

Familia	Factor	Nivel		
		0	1	2
Succinatos de Zinc (sistema B)	Proporción ligante:metal	3:5	5:5	5:3
	Temperatura (°C)	150		
	Tiempo de calentamiento (días)	3	6	9
Tartratos de Cadmio (sistema E)	Proporción ligante:metal	3:5	5:5	5:3
	Temperatura (°C)	75	90	100
	Tiempo de calentamiento (días)	1	3	5

## 2.1.2. Síntesis con calentamiento a reflujo

El estudio del efecto de las condiciones de síntesis en la composición de equilibrio del sistema:

B.  $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O / C_4H_6O_4 / NaOH / H_2O$ ; Succinatos de Zinc

Se completó con un experimento factorial  $3^2$  de síntesis con calentamiento a reflujo, cuyos detalles se describen en la Tabla 10. Los factores estudiados fueron: proporción ligante:metal, temperatura y tiempo de calentamiento a reflujo; los niveles se determinaron en base a experimentos exploratorios previos y a los resultados reportados por Livage et al. [25] y Forster et al. [16]; discutidos en la sección 1.3.1.

En todos los casos se preparó una disolución acuosa de la sal del metal, la cual se agregó a una solución acuosa del ácido. La mezcla se calentó a 94°C bajo condiciones de reflujo durante un periodo de 4, 8 o 12 horas. Al terminar el reflujo, los precipitados se lavaron con agua destilada y separaron por medio de centrifugación cinco veces; finalmente se dejaron secar al aire.

Tabla 10. Experimento factorial de síntesis con calentamiento a reflujo de Succinatos de Zinc

Familia	Factor	Nivel		
		0	1	2
Succinatos de Zinc (sistema B)	Proporción ligante:metal	3:5	5:5	5:3
	Temperatura (°C)	94		
	Tiempo de calentamiento (horas)	4	8	12



## 2.2. Caracterización mediante espectroscopía infrarroja, análisis térmico y picnometría: adquisición y procesamiento de los datos experimentales

### 2.2.1. Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo se registraron con un espectrómetro Nicolet FT-IR 6700 de la compañía Thermo Scientific en un intervalo de  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando un ATR (Attenuated Total Reflection) Smart Orbit para el muestreo. El software OMNIC se utilizó para visualizar los espectros y determinar la posición de las bandas.

La interpretación de los espectros de infrarrojo se llevó a cabo a través del análisis de las vibraciones de las moléculas de agua y los grupos funcionales: hidroxilos y carboxilos. La asignación de los modos de coordinación de los carboxilatos y la separación entre las bandas de tensión en el espectro de infrarrojo se hizo a partir de las estructuras determinadas por difracción de rayos X, conforme a las reglas establecidas en la sección 1.7.1.

### 2.2.2. Análisis térmico

#### 2.2.2.1. Termogravimetría

Las curvas termogravimétricas se registraron con la termobalanza de alta resolución (Hi-Res™) TGA 2950 de *TA Instruments*, empleando un modo de calentamiento dinámico, donde la velocidad de calentamiento está inversamente relacionada con la derivada de la curva de pérdida de masa (al incrementar la derivada decrece la velocidad de calentamiento y viceversa). Las velocidades de calentamiento estuvieron en el rango  $0.001 - 5\text{ °C/min}$ , con resolución instrumental = 5. Los registros se realizaron en un atmósfera de aire con un flujo de purga de  $62.5\text{ mL/min}$ .

Los termogramas fueron analizados por medio del software *TA Universal Analysis*, obteniendo información referente a la pérdida de peso durante los eventos térmicos, apoyado con las curvas de termogravimetría diferencial fue posible determinar la temperatura exacta en que comenzaron y finalizaron dichos eventos.

#### 2.2.2.2. Ciclos de hidratación-deshidratación

Los ciclos de hidratación-deshidratación se llevaron a cabo en la ultramicrobalanza *DVS-Advantage* de la firma *Surface Measurement Systems*, London, UK. La humedad relativa alrededor de la muestra se controló mezclando aire extra seco con aire saturado, utilizando dos controladores másicos de flujo. El gas acarreador utilizado fue suministrado por *INFRA, S.A. de C.V.* La temperatura se mantuvo a  $20.0 \pm 0.1\text{ °C}$  utilizando una cámara.

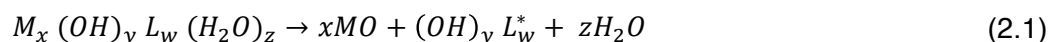
Aproximadamente  $55\text{ mg}$  de muestra fueron colocados en el portamuestras, se calentaron a  $1\text{ °C/min}$  hasta  $100\text{ °C}$  y se mantuvieron a esta temperatura durante 1 hora; posteriormente se enfriaron hasta  $20\text{ °C}$  a la misma razón de calentamiento. Todo el proceso de desgasificación se realizó sometiendo la muestra a  $100\text{ cm}^3$  de aire extra seco. A continuación, la muestra

fue rehidratada en un flujo de aire a 95% de humedad relativa durante 20 horas. El ciclo de hidratación-deshidratación se repitió 3 veces.

### 2.2.3. Determinación de la fórmula molecular

A continuación se describe la metodología empleada para determinar la fórmula molecular de los compuestos objeto de estudio; para lo cual es necesario apoyarse en los resultados de análisis térmico y espectroscopía infrarroja.

1. A partir de la temperatura en que ocurren los eventos térmicos en el termograma se identifica la presencia de moléculas de agua libres o coordinadas. Esto se corrobora con la presencia o ausencia de las bandas de absorción correspondientes en el espectro de infrarrojo.
2. A partir del espectro de infrarrojo se determina la presencia de grupos hidroxilo.
3. Se calcula la pérdida en peso correspondiente a cada evento térmico del termograma y el residuo correspondiente.
4. Se plantea la siguiente ecuación general:



Donde M es el ión metálico y L el ligante correspondientes al compuesto objeto de estudio. Se parte de la suposición de que el residuo es el óxido del metal (MO)<sup>3</sup>; donde el oxígeno necesario para su formación se obtendrá del ligante:  $L^* = L - O_x$ . También se asume que se resuelve la deshidratación del resto de los procesos. La descomposición podrá ocurrir en una o varias etapas que corresponderán a la evolución de las cadenas del ligante y los grupos hidroxilo.

5. Con el porcentaje correspondiente a la evolución de cada componente del lado derecho de la ecuación (2.1) se plantea el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{z * mm[H_2O] * 100}{mm[M_x (OH)_y L_w (H_2O)_z]} = A\% \quad (2.2)$$

$$\frac{\{y * mm[OH] + w * mm[L^*]\} * 100}{mm[M_x (OH)_y L_w (H_2O)_z]} = B\% \quad (2.3)$$

$$\frac{x * mm[MO] * 100}{mm[M_x (OH)_y L_w (H_2O)_z]} = C\% \quad (2.4)$$

Donde  $mm[Q]$  es la masa molar de Q; A y B corresponden a la pérdida en peso de los eventos térmicos y C corresponde al residuo, de manera que la suma de los tres debe dar 100%.

6. El compuesto debe tener carga neutra, por lo tanto se debe hacer un balance de cargas de los componentes que lo forman, donde M tiene carga +2, OH tiene carga -1 y L tiene carga -2, permitiendo plantear la ecuación:

$$2x = y + 2w \quad (2.5)$$

<sup>3</sup> Ver sección 1.7.2

Así, se tiene un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas que se deberá resolver para determinar la fórmula molecular del compuesto.

#### 2.2.4. Densidad real y número de fórmulas unitarias por celda

Las densidades a temperatura ambiente se midieron en un picnómetro de helio modelo Accupyc II 1340 de la firma Micromeritics, equipado con una celda de 1 cm<sup>3</sup>. La muestra se sometió a 10 purgas con helio antes de realizar las 10 determinaciones de densidad con las que se estimó la media y la desviación estándar.

A partir de la densidad real y la celda unitaria fue posible determinar el número de fórmulas unitarias por celda (Z) con la ecuación:

$$Z = 0.6023 \frac{\rho V}{M} \quad (2.6)$$

Donde  $\rho$  es la densidad en g/cm<sup>3</sup>, V es el volumen de la celda unitaria en Å<sup>3</sup> y M es la masa molecular en a.m.u. (unidades de masa atómica).

### 2.3. Difracción de rayos X: adquisición de los datos y aspectos de la determinación y refinamiento estructural

Se midieron patrones de difracción de rayos X de polvos (DRXP) de todas las muestras para identificar las estructuras nuevas y las distintas fases presentes en las mezclas. Para ello, se hizo una búsqueda de compuestos de estequiometría y parámetros de celda similares en la base de datos Cambridge Structural Database (CSD) y en las bases de datos bibliográficas: Scopus y Science Finder.

Las estructuras cristalinas no reportadas se determinaron por difracción de rayos X de polvos o monocristales, dependiendo del tamaño de las cristalitas.

#### 2.3.1. Adquisición de los datos y determinación estructural por difracción de rayos X de polvos

Durante el proyecto se tuvo la oportunidad de medir patrones de difracción de rayos X de polvos en dos difractómetros de polvos convencionales y en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS); los detalles se describen a continuación. Las condiciones de medición de los patrones de difracción de polvos y el equipo en que se midió cada uno se detallan en la Tabla 11.

- I. Difractómetro Bruker-D8 Advance con un monocromador de germanio y radiación CuK $\alpha_1$  ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Vantec-1.
- II. Difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$ ), equipado con un detector Lynx eye.
- III. Línea de luz XRD-2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil; usando un cristal analizador de Ge(111).

Tabla 11. Condiciones de medición de los patrones de difracción de polvos

Muestra	Equipo de medición	Radiación empleada	Intervalo angular ( $2\theta$ )	Paso angular
SucCu	II	CuK $\alpha$	6.5 – 90	0.02°
SucZn	I	CuK $\alpha_1$	6 – 80°	0.025
AdipCu	III	$\lambda = 1.550170 \text{ \AA}$ Energía = 7.9981 KeV	5 – 90°	0.005°
AdipZn	II	CuK $\alpha$	6.5 – 90	0.02°
Succinatos de Zinc (sistema B)	I	CuK $\alpha_1$	10 – 60	0.02°
Tartratos de Cadmio (sistema E)	I	CuK $\alpha_1$	8 – 50	0.02°

La corrección del ensanchamiento instrumental de las reflexiones se hizo con una muestra de Hexaboruro de Lantano (LaB6) para las mediciones en equipos convencionales y con Silicio para los patrones medidos en el LNLS.

El proceso de determinación estructural de las muestras obtenidas en forma de polvos policristalinos se presentó en la Figura 9. Algunos detalles del software utilizado y la metodología seguida se describen a continuación:

#### ***Determinación de los parámetros de red, la simetría cristalina y el grupo espacial de simetría***

Para el indexado de los patrones se trabajó con los programas DICVOL06, implementado en FULLPROF SUITE [98], y N-TREOR09, implementado en EXPO2009 [99]. El proceso se comenzó con las primeras 20 reflexiones. Esta primer corrida generalmente arrojó muchas celdas posibles. Entonces, se fueron agregando reflexiones para incluir todas aquellas que aparecieran en la zona de bajos ángulos, independientemente de su intensidad, y las más intensas de la zona de altos ángulos, hasta llegar a una o al menos pocas soluciones. Las celdas obtenidas con ambos programas se compararon para seleccionar los mejores candidatos y llegar a una solución única.

Una vez determinada la celda se hizo la asignación del grupo espacial con EXPO2009, el cual genera una lista de grupos posibles con sus figuras de mérito correspondientes. En algunos casos no fue posible asignar un único grupo espacial, de manera que se hizo un ajuste de perfil por el método de Le Bail con el programa FULLPROF, para cada uno de los grupos posibles. Analizando detenidamente estos ajustes fue posible descartar los grupos en que no fueran calculadas todas las reflexiones del patrón experimental.

#### ***Extracción de los factores de estructura y obtención del modelo estructural***

A partir de los factores de estructura se trabajó en la determinación estructural por diversos métodos, utilizando los programas EXPO2009 (*simulated annealing* y métodos directos) y ENDEAVOUR [100] (*simulated annealing*). En los casos en que se contaba con más de un grupo espacial posible, se trabajó en la determinación estructural con cada uno de ellos. Para todas las estructuras se trabajó simultáneamente con ambos programas hasta llegar a una solución aceptable.

Para trabajar con ENDEAVOUR fue necesario obtener primero los factores de estructura mediante el método de descomposición de patrones de Le Bail con FULLPROF. En el caso

de EXPO2009, los factores de estructura se determinaron directamente con el programa una vez seleccionada la celda y grupo espacial.

Cada solución fue visualizada con el programa DIAMOND [101] para analizar su viabilidad a través de: la multiplicidad de cada posición atómica, las distancias y ángulos de enlace, y las esferas de coordinación de los metales. En base a este análisis se pudieron aceptar o rechazar las posibles posiciones atómicas propuestas por los programas. En el programa EXPO2009 era posible introducir las posiciones atómicas aceptadas para ayudar a aproximar la solución hacia una propuesta aceptable.

En ambos programas se trabajó tanto partiendo de una lista de átomos independientes, como introduciendo a los ligantes como moléculas cuyos cambios fueran únicamente configuracionales.

### ***Refinamiento por el método de Rietveld***

Una vez obtenido el modelo estructural final, se hizo un refinamiento por el método de Rietveld, Este refinamiento se llevó a cabo con el programa FULLPROF.

Ya que los compuestos estudiados contienen muchos átomos ligeros, se siguió el siguiente procedimiento durante el refinamiento para evitar falsos mínimos y acelerar el proceso de convergencia:

1. Se inició con las posiciones atómicas fijas, refinando el cero instrumental, los parámetros de fondo, de perfil, de red y de asimetría.
2. En la etapa del refinamiento de los parámetros atómicos:
  - primero se refinaron los centros metálicos y después se agregaron los átomos ligeros; refinando juntos los átomos que pertenecen a un mismo grupo funcional.
  - Se introdujeron restricciones geométricas en las distancias y ángulos de enlace de los átomos que constituyen a las cadenas orgánicas (C–C y C–O), conforme a los valores encontrados en las estructuras reportadas (ver Anexo I). Así mismo, se corroboró que las distancias de enlace en los ambientes de coordinación de los iones metálicos (M-O) fueran consistentes con las estructuras reportadas.
  - Se visualizó en DIAMOND la estructura después de cada ciclo para observar la evolución del modelo e identificar errores. En esta etapa se midieron las distancias y ángulos interatómicos para identificar aquellos que fueran inconsistentes con los valores de referencia del Anexo I. En los casos en que fuera necesario se agregaron, quitaron o modificaron las restricciones geométricas.
3. Por último se refinaron los coeficientes de orientación preferencial, tamaño de las cristalitas, microdeformaciones y absorción.
4. Cuando un parámetro presentaba fluctuaciones abruptas de un ciclo de refinamiento a otro, fue fijado a un valor razonable y refinado en las etapas finales.

Después de cada ciclo de refinamiento se analizaron las figuras de mérito ( $R_{wp}$ ,  $R_p$  y  $\chi^2$ ), observando particularmente la evolución de  $\chi^2$ , ya que un aumento en este valor de un ciclo a otro es evidencia de un posible error en el último ciclo. A su vez, fue esencial observar la gráfica de los patrones calculado y experimental para corroborar que el ajuste siempre fuera mejorando. El análisis cuidadoso de la evolución de las figuras de mérito y la gráfica del

ajuste resultante fue esencial para reconocer errores durante el proceso e identificar las variables responsables de dichos errores.

### 2.3.2. Adquisición de los datos y determinación estructural por difracción de rayos X en monocristal

Los compuestos SucZn, TartCd-I, TartCd-II y TartCd-III se obtuvieron en forma de monocristales, permitiendo el estudio y determinación de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos X en monocristal. Se midieron usando un difractómetro Bruker Smart APEX II CCD, equipado con un monocromador de grafito y una fuente de radiación Mo-K  $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ).

La adquisición de datos se llevo a cabo con el programa SMART [102]. Las correcciones de absorción se basaron en reflexiones simétricamente equivalentes utilizando el programa SADABS [103].

Las estructuras se resolvieron por métodos directos utilizando el programa SHELXS-97 [104] y se refinaron por el método de mínimos cuadrados en F2 [105]. Los átomos distintos al hidrógeno se refinaron con parámetros de desplazamiento anisotrópico. Los átomos de hidrógeno ligados a los átomos de carbono se colocaron en posiciones calculadas y se refinaron isotrópicamente usando el *“riding model”*. Los átomos de hidrógeno pertenecientes a las moléculas de agua y grupos hidroxilo se localizaron en un mapa de diferencias de Fourier y su posición se refinó utilizando restricciones geométricas en las distancias de enlace y parámetros de desplazamiento.

Las mediciones y determinaciones estructurales en monocristales fueron hechas por el Dr. Rubén Alfredo Toscano<sup>4</sup>.

### 2.3.3. Metodología para el análisis cuantitativo de fases

Para el estudio de los efectos de las condiciones de síntesis en la familia de los succinatos de zinc, se hizo un análisis cuantitativo de fases en los patrones que presentaron mezclas de fases. Previo a este análisis, fue necesario identificar las fases presentes y su información cristalográfica. Conocida esta información se pudo hacer un análisis cuantitativo de fases a partir del ajuste de los patrones de polvos por el método de Rietveld, obteniendo el porcentaje de las fases presentes.

---

<sup>4</sup> Laboratorio de Difracción de Rayos X, Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

# Capítulo 3. Determinación estructural y caracterización de las estructuras cristalinas

En este capítulo se describen las estructuras cristalinas de siete compuestos nuevos. SucCu, AdipCu y AdipZn se estudiaron por difracción de rayos X de polvos (DRXP), resultando en la obtención de un modelo de su estructura cristalina. SucZn se analizó por DRXP, permitiendo la obtención de un modelo parcial de la estructura cristalina, la cuál finalmente se completó por difracción de rayos X en monocristal. Finalmente, TartCd-I, TartCd-II y TartCd-III se determinaron por difracción de rayos X en monocristal; y se reportaron por primera vez en un artículo científico como parte de este proyecto doctoral, el cual se adjunta al final del documento [106].

Para cada estructura se determina el grado de hidratación y estabilidad térmica a partir de los estudios de termogravimetría, acompañado de una caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja. Para los compuestos estudiados por DRXP se describe también la determinación de la fórmula molecular a partir de la información obtenida por estas técnicas de caracterización.

Por simplicidad, se utilizará la siguiente notación para los átomos de oxígeno: Oc para los que pertenecen a un grupo carboxilo, Oh a un grupo hidroxilo, Oa a un grupo alcoxi y Ow a las moléculas de agua.

## 3.1. Succinato de cobre, SucCu: $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$

### 3.1.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma se presenta en el Anexo II, muestra un único evento térmico que corresponde a la descomposición de la estructura. El compuesto es estable hasta los 257°C, donde comienza un proceso de descomposición que concluye a los 275°C con la formación de CuO; los detalles se presentan en la Tabla 12.

La temperatura a la que ocurre el evento térmico sugiere que el compuesto no contiene moléculas de agua ocluidas o coordinadas a su estructura.

Tabla 12. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de SucCu

<i>Evento térmico</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, °C	257	-
temp. final, °C	275	-
pérdida en peso exp, %	52.31	47.69
pérdida en peso calc, %	55.71	44.28
Asignación	$(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3)_2$	2CuO

### 3.1.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

La ausencia de la banda de tensión  $\nu(\text{O-H})$  en la región 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  (ver Figura 10a) es evidencia suficiente de que el compuesto no contiene moléculas de agua o grupos hidroxilo.

La inexistencia de una banda de absorción alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirma que los grupos carboxilo de los ligantes succinato están completamente desprotonados; sus modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  se encuentran en  $1596$  y  $1430\text{ cm}^{-1}$  respectivamente (ver Figura 10b). De acuerdo a las reglas establecidas en la literatura (sección 1.7.1) y comparando con el  $\Delta\nu_{ionico} = 140\text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre las bandas, con  $\Delta\nu = 166\text{ cm}^{-1}$ , es consistente con una coordinación puente bidentado de los grupos carboxilato.

El espectro de infrarrojo completo se encuentra en el Anexo II.

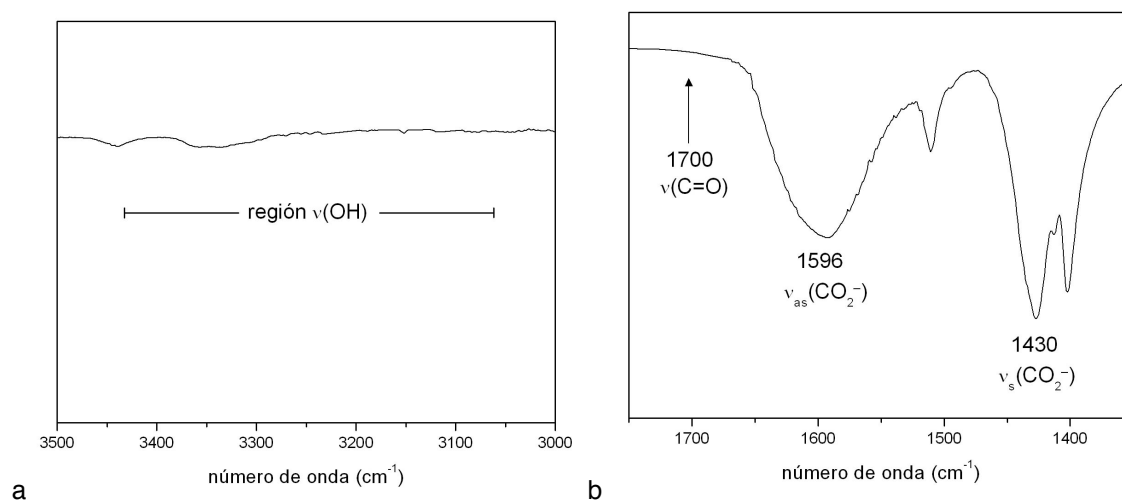


Figura 10. a) Evidencia de la ausencia de la banda de tensión  $\nu(\text{O-H})$ ; b) evidencia de la ausencia de la banda de tensión  $\nu(\text{C=O})$  y posición de las bandas  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  del compuesto SucCu

### 3.1.3. Resolución y Refinamiento Estructural

Por DRXP se encontró que las muestras de succinato de cobre están formadas por mezclas de la estructura reportada  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [35] y un compuesto desconocido. Los estudios de infrarrojo revelaron que ambas fases presentan una estructura muy similar (Figura 11a), sugiriendo que se trata de la misma estructura en sus estados hidratada y deshidratada. Para corroborar esta hipótesis se sometió la muestra a un experimento en que se hidrató en un ambiente saturado de agua y posteriormente se calentó en la mufla a la temperatura de deshidratación determinada con el termograma del compuesto hidratado. Así, se confirmó que el compuesto  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cambia su estructura cristalina de manera reversible al deshidratarse; en la Figura 11b se muestran los patrones de polvos del compuesto en su estado hidratado y deshidratado, evidenciando el cambio en la estructura cristalina.

La estructura hidratada  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  consiste en cadenas unidimensionales de unidades binucleares de cobre conectadas por cadenas de succinato, cada átomo de cobre está a su vez coordinado a una molécula de agua con una geometría de coordinación piramidal cuadrada (Figura 12a). En las cadenas, la distancias entre los átomos de cobre es de  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 2.6015(2)\text{ \AA}$  dentro de las unidades binucleares y  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 6.4314(7)\text{ \AA}$  entre dos unidades subsecuentes. Las cadenas se acomodan en columnas a lo largo del eje b (Figura 12b) y están unidas por enlaces de hidrogeno entre las cadenas de succinato, las moléculas de agua coordinada y las libres; con una separación de  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5.3271(5)\text{ \AA}$ ; estas columnas se repiten a lo largo del eje c para formar la estructura.



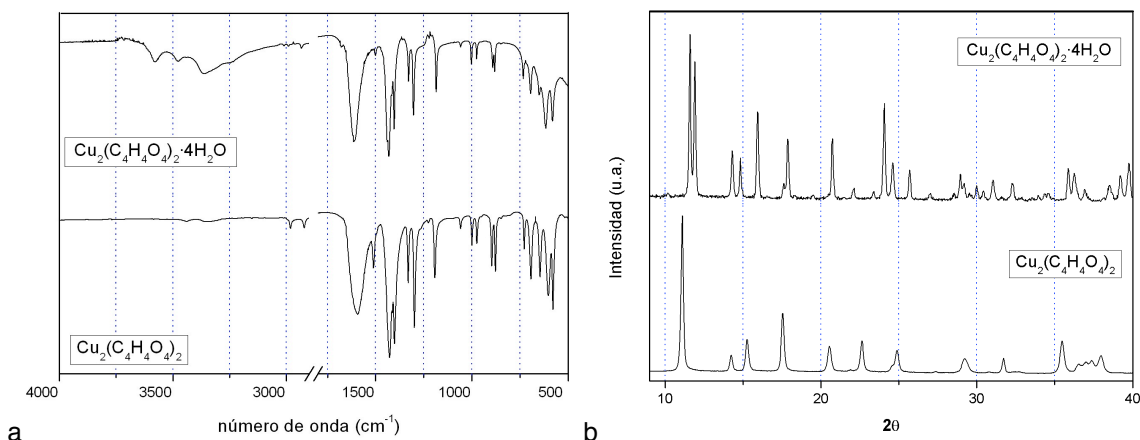


Figura 11. Comparación de a) los espectros de infrarrojo y b) los patrones de difracción de rayos X de polvos del compuesto en su estado hidratado  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y deshidratado  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$  (SucCu)

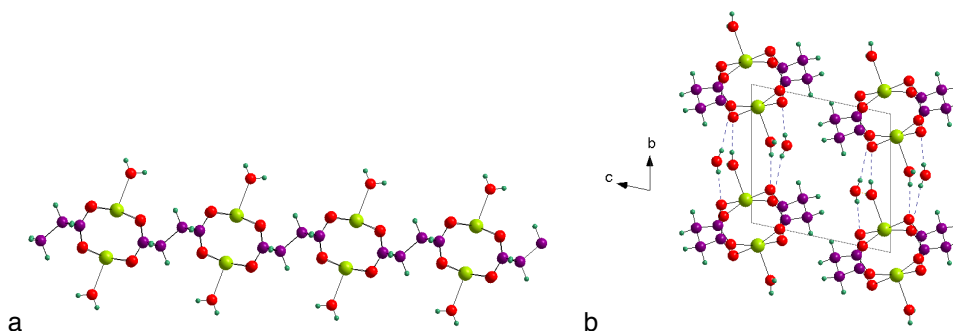


Figura 12. Estructura cristalina de  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : a) cadenas unidimensionales b) conectadas entre sí por enlaces de hidrógeno

El primer paso para resolver la estructura del compuesto deshidratado fue indexar el patrón de polvos y determinar la celda unitaria. El indexado se llevó a cabo simultáneamente con DICVOL06 y con N-TREOR, trabajando con las primeras 20 reflexiones del patrón. Se obtuvo un gran número de soluciones, todas ellas en un sistema triclinico con grupo espacial P-1. Para reducir el número de soluciones se repitió el indexado agregando reflexiones, finalmente resultando en dos celdas posibles:

1.  $a = 8.3639 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.6135 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1479 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 99.584^\circ$ ,  $\beta = 90.629^\circ$  y  $\gamma = 106.955^\circ$ ;  $V = 268.54 \text{ \AA}^3$ .  $M(22) = 10$  y  $F(22) = 16.4$
2.  $a = 5.1441 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.6064 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.3716 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73.269^\circ$ ,  $\beta = 90.637^\circ$  y  $\gamma = 80.517^\circ$ ;  $V = 268.22 \text{ \AA}^3$ .  $M(19) = 11.5$  y  $F(19) = 15.4$

Se hizo un ajuste de le Bail del patrón de polvos con ambas celdas, con el objetivo de descartar aquella en la cual no fueran calculadas todas las reflexiones del patrón experimental. Sin embargo, los ajustes no permitieron descartar con certeza clara ninguna de las dos celdas, así que se procedió a la etapa de la obtención del modelo estructural con ambas.

El siguiente paso en la determinación estructural fue calcular el número de fórmulas unitarias por celda ( $Z$ ) con la ecuación (2.6); como ambas celdas presentan el mismo volumen, el

valor de Z calculado fue el mismo. Con la densidad real  $\rho = 2.2792 (41) \text{ g/cm}^3$  (ver Anexo II) y la masa molecular de 359.236 (5) amu se encontró que  $Z = 1.02 (2)$ .

Para resolver la estructura se trabajó con ENDEAVOUR utilizando la técnica de *simulated annealing*, introduciendo fragmentos de la estructura hidratada para ayudar al programa a aproximarse a un modelo adecuado. Las mejores soluciones se obtuvieron con la Celda 2, donde la posición relativa de los átomos de cobre era consistente con la estructura hidratada reportada; el modelo seleccionado se muestra en la Figura 13. En este modelo todos los átomos de la cadena fueron calculados, sin embargo fue necesario ajustar sus posiciones atómicas de acuerdo a la geometría conocida para el ligante succinato (Figura 14).

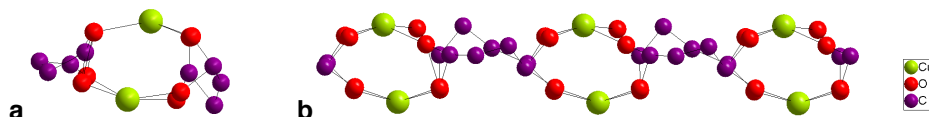


Figura 13. Modelo estructural inicial de SucCu: vistas a) frontal y b) lateral de las cadenas unidimensionales

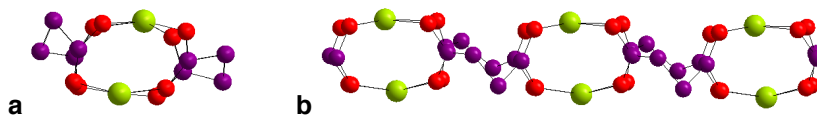


Figura 14. Modelo corregido de SucCu: vistas a) frontal y b) lateral de las cadenas unidimensionales

El modelo corregido se refinó para completar el proceso de determinación estructural. El refinamiento final se muestra en la Figura 15 y los detalles se describen en la Tabla 13.

Tabla 13. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural por DRXP de SucCu

<i>Fórmula molecular</i>	$\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$
<i>Masa molecular (amu)</i>	359.236 (5)
<i>Sistema cristalino</i>	Triclinico
<i>Grupo espacial</i>	P-1
<i>a (Å)</i>	5.1441 (1)
<i>b (Å)</i>	6.6064 (2)
<i>c (Å)</i>	8.3716 (2)
<i><math>\alpha</math> (°)</i>	73.269 (2)
<i><math>\beta</math> (°)</i>	90.637 (3)
<i><math>\gamma</math> (°)</i>	80.517 (3)
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	268.19 (3)
<i>Z</i>	1
<i>Z exp</i>	1.02 (2)
<i><math>\rho</math> exp (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.2792 (41)
<i><math>\rho</math> calc (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.22 (1)
<i>Rp</i>	10.9
<i>Rwp</i>	14.7
<i>Rexp</i>	4.62
<i>S</i>	3.18

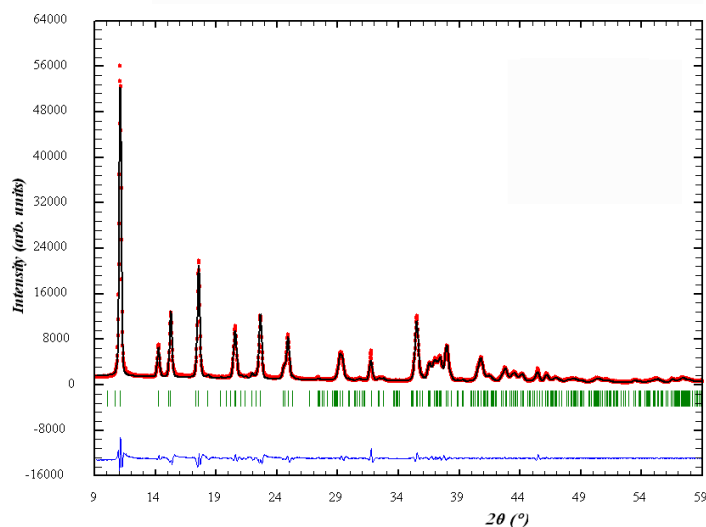


Figura 15. Refinamiento por el Método de Rietveld de SucCu

### 3.1.4. Descripción de la Estructura Cristalina

La unidad asimétrica de SucCu está formada por media fórmula molecular: un catión Cu(II) y un ligante succinato, como se muestra en la Figura 16.

Los átomos de cobre presentan una coordinación cuadrada plana distorsionada a cuatro átomos de oxígeno perteneciente a cuatro carboxilatos de cadenas de succinato distintas. La distorsión se debe tanto a la disparidad en las distancias y ángulos de enlace, presentadas en la Tabla 14, como a un desplazamiento del Cu de 0.17(2) Å del plano formado por los átomos de O que completan su esfera de coordinación.

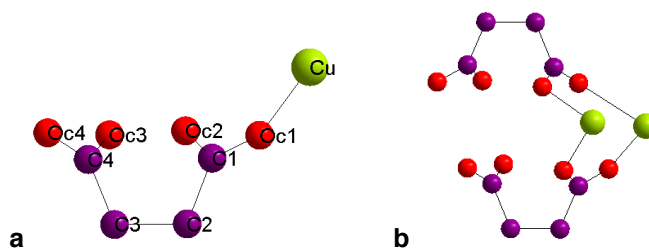


Figura 16. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de SucCu

Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace alrededor del átomo de Cu en el compuesto SucCu

Cu-Oc1 = 1.988 (2) Å
Cu-Oc2 = 2.155 (2) Å
Cu-Oc3 = 2.062 (3) Å
Cu-Oc4 = 2.544 (3) Å
Oc1-Cu-Oc3 = 105.56 (4)°
Oc3-Cu-Oc2 = 79.41 (2)°
Oc2-Cu-Oc4 = 97.93 (3)°
Oc4-Cu-Oc1 = 75.64 (2)°
Oc1-Cu-Oc2 = 168.57 (3)
Oc3-Cu-Oc4 = 171.54 (3)

En la estructura, los carboxilatos presentan una coordinación puente bidentado, donde cada átomo de oxígeno (Oc) está conectado a un átomo de Cu distinto; resultando en la formación de unidades binucleares de cobre conectadas por los ligantes succinato. En las unidades binucleares los átomos de cobre tienen una separación de  $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 2.648 (4) \text{ \AA}$  (Figura 17). Este arreglo se extiende para formar cadenas unidimensionales donde las unidades binucleares se encuentran separadas una distancia de  $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 6.606 (1) \text{ \AA}$  (Figura 18).

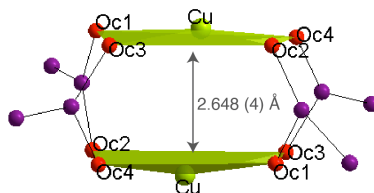


Figura 17. Unidad binuclear de cobre conectada por cuatro ligandos distintos en SucCu

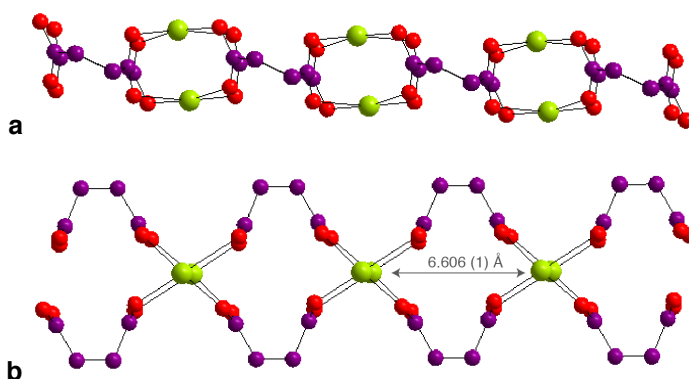


Figura 18. Vistas a) lateral y b) superior de las cadenas unidimensionales de SucCu

En el arreglo cristalino, las cadenas unidimensionales se acomodan en columnas paralelas al eje a, con una separación  $\text{Cu}\cdots\text{Cu} = 3.373 (5) \text{ \AA}$ . Estas columnas de cadenas a su vez se repiten a lo largo del eje c, donde la separación menor es de  $\text{C}\cdots\text{C} = 3.236 (3) \text{ \AA}$ . Este arreglo se muestra en la Figura 19.

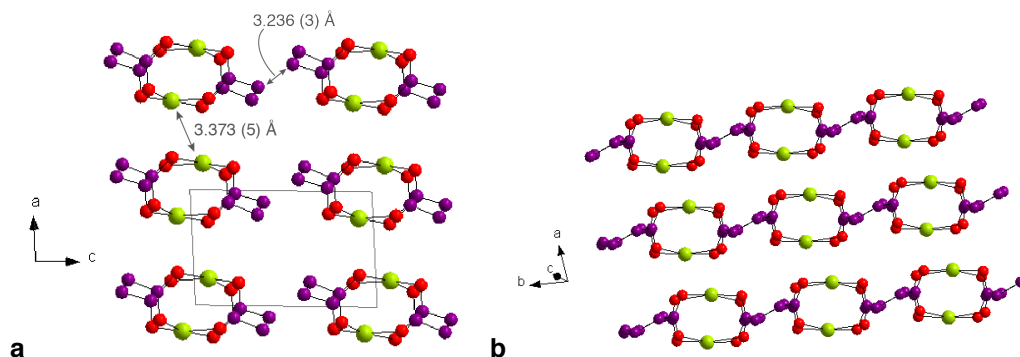


Figura 19. Vistas a) frontal y b) lateral del arreglo de las cadenas en la estructura de SucCu

### Comparación con la estructura hidratada

En la Figura 20 se muestra el acomodo de las cadenas en el compuesto en su estado hidratado  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Al deshidratarse ocurre un reacondo de las cadenas resultando en una disminución en la separación entre dos cadenas adyacentes de una misma columna, de  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5.327(5) \text{ \AA}$  a  $\text{Cu} \cdots \text{Cu} = 3.373(5) \text{ \AA}$ , debido a la ausencia de las moléculas de agua.

El reacondo de las cadenas conlleva una disminución en el volumen de la celda del compuesto deshidratado, de  $364.81(7) \text{ \AA}^3$  a  $268.19(3) \text{ \AA}^3$ ; ocasionando un aumento en la densidad del compuesto, de  $1.96 \text{ g/cm}^3$  a  $2.2792(41) \text{ g/cm}^3$ .

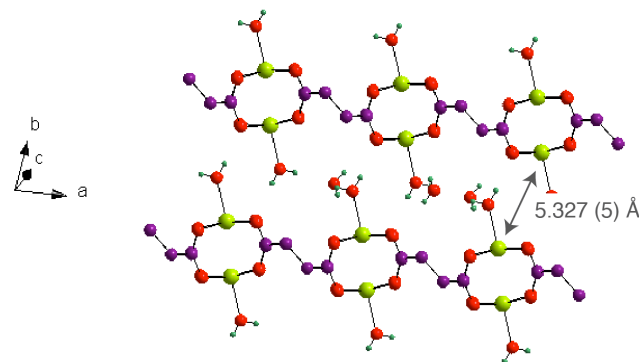


Figura 20. Arreglo de las cadenas en la estructura hidratada  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

La reversibilidad del proceso de hidratación-deshidratación de este compuesto y los cambios resultantes en la estructura abren la posibilidad de utilizarlo en diversas aplicaciones, algunas de ellas se discuten en la sección 3.8.

## 3.2. Succinato de Zinc, SucZn: $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$

### 3.2.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma se presenta en el Anexo II, muestra dos eventos térmicos: el primero representa una pérdida gradual de 6.5% desde los  $220^\circ\text{C}$  hasta los  $382^\circ\text{C}$ , donde comienza una pérdida abrupta de 29.98% que concluye a los  $394^\circ\text{C}$ ; generando un residuo de 63.52%; los detalles se muestran en la Tabla 15. La temperatura en que inicia el primer evento térmico sugiere que el compuesto no contiene moléculas de agua ocluidas o coordinadas a su estructura.

Los estudios de DRXP revelaron que el compuesto SucZn no se encuentra puro, presentando algunas impurezas que no pudieron ser identificadas. Por esta razón, los porcentajes de las pérdidas experimentales no coinciden con las pérdidas calculadas a partir de la fórmula molecular del compuesto objeto de estudio.

Para asignar las pérdidas y determinar la cantidad de impurezas presentes se compararon los porcentajes calculados para el SucZn y los encontrados experimentalmente, donde el residuo obtenido experimentalmente es mayor al calculado y la pérdida en peso durante la descomposición es menor al calculado. Por lo tanto, podemos suponer que los eventos térmicos correspondan a la descomposición del SucZn y que el residuo resultante esté

compuesto por el ZnO generado por el succinato de zinc y por las impurezas no identificadas. A partir de esta hipótesis fue posible asignar un 13.24% de peso a las impurezas.

Así, se encontró que el SucZn es estable hasta los 220°C, donde comienza una descomposición escalonada del compuesto. Empezando por una deshidroxilación parcial hasta los 382°C, donde inicia la ruptura de las cadenas en una pérdida abrupta hasta los 394°C, resultando en la formación de ZnO.

Tabla 15. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de  $Zn_2(OH)_2(C_4H_4O_4)$

<i>Evento térmico</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>	
temp. inicial, °C	220	-	-
temp. final, °C	394	-	-
pérdida en peso exp, %	36.48	50.28	13.24
pérdida en peso calc, %	42.04	57.96	-
Asignación	$(OH)_2C_4H_4O_2$	2 ZnO	impurezas

### 3.2.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

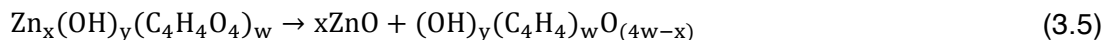
El espectro de infrarrojo de SucZn se muestra en el Anexo II; la banda de tensión  $\nu(O-H)$  se presenta como una señal ancha en la región  $3430-3146\text{ cm}^{-1}$ . El ensanchamiento es evidencia de la existencia de enlaces de hidrógeno en la estructura cristalina. Esta señal no es muy intensa, sugiriendo la ausencia de moléculas de agua.

La ausencia de una banda de absorción alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirma que los grupos carboxilo de los ligantes succinato están completamente desprotonados; sus modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(CO_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(CO_2^-)$  se encuentran en  $1537$  y  $1387\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. De acuerdo a las reglas establecidas en la literatura y comparando con el  $\Delta\nu_{ionico} = 140\text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre las bandas, con  $\Delta\nu = 150\text{ cm}^{-1}$ , es consistente con una coordinación puente bidentado asimétrico de los grupos carboxilato.

### 3.2.3. Determinación de la fórmula molecular

Como se describe en la sección 3.2.1, la muestra presenta impurezas cuya composición no pudo ser identificada al comparar el patrón de DRXP con las bases de datos. Por lo tanto, para determinar la fórmula molecular del compuesto fue necesario replantear la metodología descrita en la sección 2.2.3.

Los estudios de TGA e IR sugieren que el compuesto no contiene moléculas de agua pero si presenta grupos hidroxilo; por lo tanto se plantea la siguiente ecuación de descomposición (2.1):



En el termograma se determinó la pérdida en peso correspondiente a la descomposición (36.48%) y el residuo resultante (63.52%); sin embargo, debido a la presencia de impurezas, no se pudieron asignar estos porcentajes a los elementos del lado derecho de la ecuación (3.5).

Por otro lado, a partir de un balance de cargas se determinó que la fórmula molecular del compuesto debía satisfacer la siguiente ecuación:



La solución se encontró a prueba y error, planteando una ecuación que satisficiera a (3.6) y corroborando que al descomponerse conforme a la ecuación (3.5) los porcentajes correspondientes a cada uno de los elementos se acercaran a los valores encontrados en el termograma.

Con la fórmula molecular:  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$  la asignación sería: 42.04% para  $(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$  y 50.28% para 2 ZnO; siendo esta la solución que mejor describe al termograma (Tabla 15).

Una vez determinada la fórmula molecular, fue posible calcular el porcentaje de impurezas presentes en la muestra como se describe en la sección 3.2.1. La fórmula molecular propuesta se corroboró al resolver la estructura por difracción de rayos X en monocristal.

### 3.2.4. Resolución y Refinamiento Estructural

El primer análisis de la estructura del compuesto SucZn se hizo por DRXP, a partir del cual se determinó una celda unitaria y se obtuvo un modelo parcial de la estructura cristalina; estos avances se describen a continuación. Posteriormente se obtuvieron monocristales y fue posible completar la determinación por esta técnica, descrita en la Sección 2.3.3; los resultados del refinamiento estructural se presentan en la Tabla 17 al final de la sección.

#### ***Determinación estructural parcial por DRXP***

El patrón de polvos indexó en un sistema cristalino monoclinico con parámetros de red  $a = 21.24339(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.80168(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.70564(1) \text{ \AA}$  y  $\beta = 90.6264(1)^\circ$ , con el programa DICVOL06 y las figuras de mérito  $M(25) = 11.8$  y  $F(25) = 16.5$ . Para determinar el grupo espacial se analizaron las extinciones sistemáticas con EXPO2009, el cual arrojó una lista de grupos posibles con sus figuras de mérito correspondientes, los grupos con mayor figura de mérito se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Lista de grupos espaciales posibles de SucZn

Grupo espacial	Figura de mérito
Cc	0.44
C2/c	
C2	0.42
Cm	
C2/m	
i a	0.34
i 2/a	
i 2	0.28
i m	
i 2/m	

Se llevó a cabo un ajuste por el método de le Bail para cada uno de los grupos de la Tabla 16. Estos ajustes se analizaron detenidamente y se seleccionaron los grupos que mejor ajustaron a los datos experimentales, siendo estos C2/c (con  $S = 2.05$ ) y C2 ( $S = 1.99$ ).

Una vez determinada la celda se inició el proceso de resolución de la estructura con EXPO2009, utilizando la técnica de métodos directos. Se trabajó en paralelo con los dos grupos espaciales seleccionados y se llegó a modelos parciales muy similares entre ellos y al modelo final obtenido por monocristal, los tres modelos se muestran en la Figura 21. En las soluciones de DRXP (Figura 21a y b) se encontraron las posiciones correctas de los átomos de zinc y de los átomos de oxígeno que completan sus esferas de coordinación, en ambas soluciones también se puede ver la ubicación posible de las cadenas de succinato, particularmente en la solución del grupo C2, donde se identificaron algunos átomos de carbono en la región donde deberían estar las cadenas. En estas dos soluciones los átomos de zinc se encuentran separados una distancia de 7.148 Å para el grupo C2/c y 7.131 Å para el grupo C2, la cual es consistente con la longitud de una cadena de succinato; en la solución de monocristal esta distancia es de 7.116(2) Å.

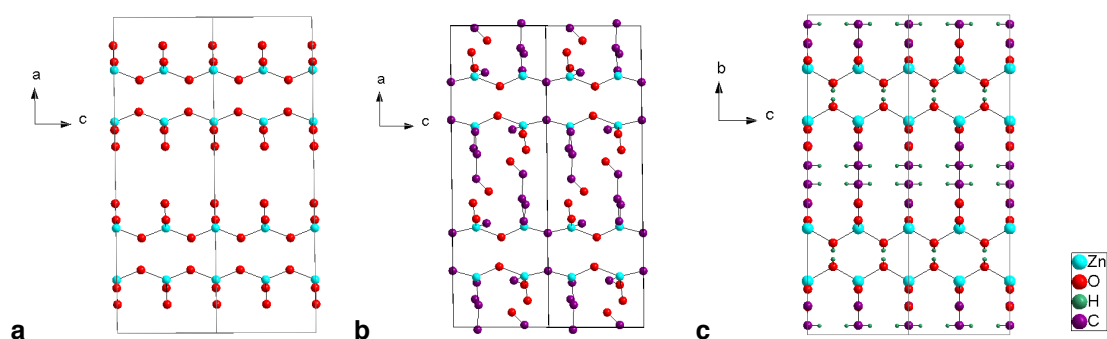


Figura 21. Soluciones parciales de SucZn obtenidas por DRXP para los grupos espaciales a) C2/c y b) C2, c) solución final obtenida por monocristal

### ***Determinación estructural en Monocristal***

En la solución final obtenida a partir de un monocristal se encontró que la celda pertenece al sistema cristalino ortorrómbico con parámetros de red  $a = 21.2383(7)$  Å,  $b = 4.8004(2)$  Å y  $c = 6.7043(2)$  Å en el grupo espacial Cccm. En la Tabla 17 se presenta un resumen de la estructura cristalina, la colección de datos y el refinamiento estructural del procedimiento en monocristal. Como se discutió en la sección 3.2.1, la muestra policristalina presenta impurezas que obstaculizaron la determinación de la celda correcta y en consecuencia la resolución total de la estructura. Sin embargo, la cercanía del modelo parcial determinado por DRXP con el real determinado por monocristal validan la metodología utilizada por DRXP. La Figura 22 muestra una sección del refinamiento del patrón de difracción de polvos conforme al modelo estructural determinado a partir de datos de monocristal, permitiendo identificar reflexiones que no son calculadas por el modelo y por lo tanto pueden atribuirse a la presencia de impurezas.



Tabla 17. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural en monocristal de SucZn

Fórmula molecular	$Zn_2(OH)_2(C_4H_4O_4)$
T (K)	298 (2) K
Longitud de onda (Å)	0.71073
Forma del cristal	lámina
Tamaño del cristal (mm)	0.208 x 0.148 x 0.022
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Cccm
a (Å)	4.792 (1)
b (Å)	21.204 (6)
c (Å)	6.691 (2)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	679.8 (3)
Z	8
$\rho$ calc (g/cm <sup>3</sup> )	2.724
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	7.040
Reflexiones recolectadas	3224
Reflexiones independientes	334
Rp	0.0246
Rwp	0.0578
S	1.155

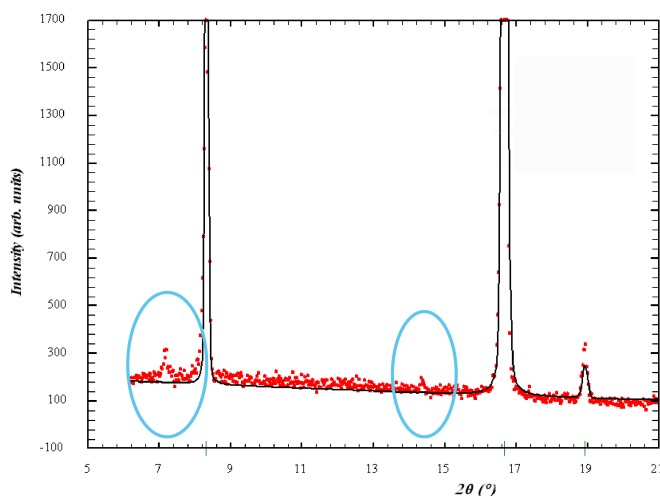


Figura 22. Sección del refinamiento del patrón de difracción de polvos con el modelo estructural determinado en un monocristal de SucZn, se identifican algunas reflexiones atribuibles a impurezas

### 3.2.5. Descripción de la Estructura Cristalina

La unidad asimétrica de SucZn está formada por media fórmula molecular: un catión Zn(II), media cadena de succinato y un grupo hidroxilo; como se muestra gráficamente en la Figura 23.

Los átomos de zinc presentan una coordinación tetraédrica, ligeramente distorsionada, a dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos cadenas de succinato distintas (Zn1-Oc = 1.962(3) y 1.992(3) Å) y dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos grupos hidroxilo distintos (Zn1-

Oh = 1.937(2) Å). A su vez, el ángulo entre dos átomos de oxígeno en el poliedro difiere del valor esperado de 109.5° en un rango O-Zn1-O = 103.21(5)-119.41(16)°; las distancias y ángulos de enlace alrededor de Zn se presentan en la Tabla 18.

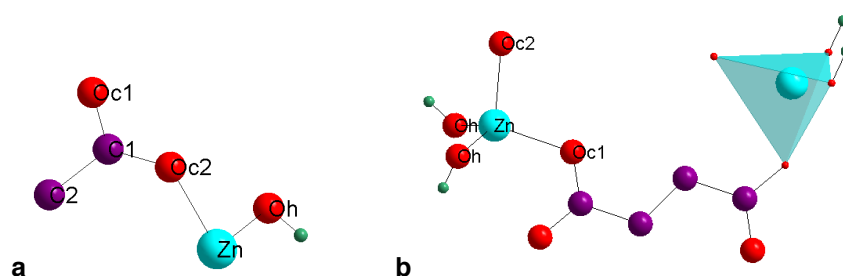


Figura 23. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de SucZn. Los átomos de hidrógeno del ligante se omiten por claridad

Tabla 18. Distancias de enlace alrededor del átomo de Zn en el compuesto SucZn

Zn-Oh = 1.937 (2) Å
Zn-Oc1 = 1.962 (3) Å
Zn-Oc2 = 1.992 (3) Å
Oh-Zn-Oc2 = 103.21 (5)°
Oh-Zn-Oc1 = 112.05 (8)°
Oc1-Zn-Oc2 = 104.97 (1)°
Oh'-Zn-Oh = 119.41 (1)°

Los tetraedros  $ZnO_4$  están conectados por los vértices a través de los grupos hidroxilo, para formar cadenas unidimensionales inorgánicas paralelas al eje  $c$  (Figura 24a), separadas una distancia de  $Zn \cdots Zn = 4.792 (2) \text{ \AA}$ . Los carboxilatos de los aniones succinato presentan una coordinación puente bidentado, permitiendo a los átomos de carbono del ligante actuar como pilar entre las cadenas de  $ZnO_4$  (Figura 24b), con una distancia de  $Zn \cdots Zn = 7.117 (2) \text{ \AA}$ . La estructura resultante consiste en láminas poliméricas ligadas por enlaces de hidrógeno a través de los grupos hidroxilo, con una separación  $Oh \cdots Oh = 2.869 (3) \text{ \AA}$  (Figura 25).

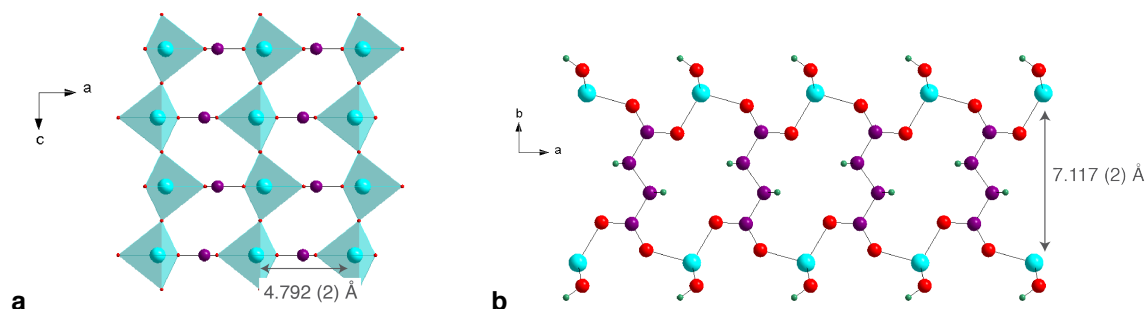


Figura 24. a) Cadenas de tetraedros  $ZnO_4$  en el plano  $ca$ ; b) rol del anión succinato como pilar entre las cadenas de  $ZnO_4$  en la estructura de SucZn

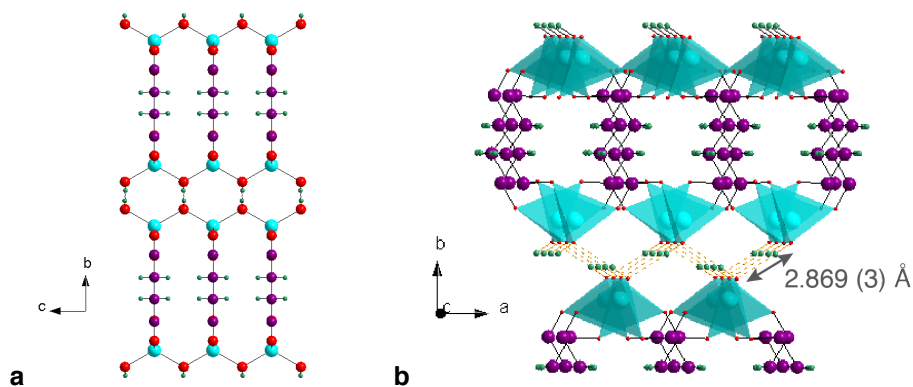


Figura 25. a) Estructura tridimensional de SucZn vista a lo largo del eje a; b) enlaces de hidrógeno que conectan dos láminas poliméricas consecutivas

### 3.3. Adipato de cobre, AdipCu: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$

#### 3.3.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma presenta un único evento térmico (Anexo II) que corresponde a la descomposición de la estructura, los detalles se muestran en la Tabla 19. El compuesto es estable hasta los  $230^\circ\text{C}$ , donde comienza un proceso de descomposición abrupto hasta los  $235^\circ\text{C}$ ; el cual está asociado a una pérdida en peso de 47.21%, durante el cual la deshidroxilación y la evolución del ligante ocurren de manera simultánea.

La temperatura a la que ocurre el evento térmico sugiere que el compuesto no contiene moléculas de agua ocluidas o coordinadas a su estructura.

Tabla 19. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de AdipCu

<i>Evento térmico</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, $^\circ\text{C}$	230	-
temp. final, $^\circ\text{C}$	235	-
pérdida en peso exp, %	47.21	52.75
pérdida en peso calc, %	47.88	52.12
Asignación	$(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2)$	$2\text{CuO}$

#### 3.3.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo de AdipCu se muestra en el Anexo II. La banda de tensión  $\nu(\text{O-H})$  se presenta como una señal estrecha en  $3572\text{ cm}^{-1}$ . Lo estrecho de la señal indica que no hay interacción entre los grupos hidroxilo por enlaces de hidrógeno, al mismo tiempo que sugiere la ausencia de moléculas de agua en la estructura.

La ausencia de una banda de absorción alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirma que los grupos carboxilo de los ligantes adipato están completamente desprotonados; sus modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  se encuentran en  $1568$  y  $1422\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. De acuerdo a las reglas establecidas en la literatura y comparando con el  $\Delta\nu_{\text{ionico}} = 160\text{ cm}^{-1}$ ,

la diferencia entre las bandas, con  $\Delta\nu = 147 \text{ cm}^{-1}$ , es consistente con una coordinación puente bidentado asimétrico de los grupos carboxilato.

### 3.3.3. Resolución y Refinamiento Estructural

La estructura cristalina se determinó por DRXP. AdipCu indexó en un sistema cristalino monoclinico con parámetros de red  $a = 10.6412(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.8786(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9411(3) \text{ \AA}$  y  $\beta = 98.296(3)^\circ$ , con el programa DICVOL06 y las figuras de mérito  $M(20) = 97.6$ ,  $F(20) = 164.4$ . Con el programa EXPO2009 se analizaron las extinciones sistemáticas y se obtuvo el grupo espacial  $P2_1/c$  con la figura de mérito 0.468. Para corroborar la celda encontrada se hizo un ajuste de Le Bail, el cual presentó un valor de  $S = 1.7$

El siguiente paso en la determinación estructural fue determinar la fórmula molecular con la metodología descrita en la sección 2.2.3 y posteriormente estimar el número de fórmulas unitarias por celda ( $Z$ ) con la ecuación (2.6). A partir de la densidad real del compuesto  $\rho = 2.3875(24) \text{ g/cm}^3$  y la masa molecular de  $305.232(7) \text{ amu}$  se encontró que  $Z = 2.024(1)$ . Los resultados de la densidad real se detallan en el Anexo II.

Para resolver la estructura se trabajó en paralelo con ENDEAVOUR utilizando la técnica de *simulated annealing* y EXPO2009 con métodos directos. Durante este proceso se observó que todas las soluciones parciales encontradas mostraban similitudes en el acomodo de los átomos, analizando estas similitudes fue posible identificar ciertas características de la estructura real del compuesto y utilizarlas para seleccionar las mejores soluciones. En esta etapa fue esencial el conocimiento estructural obtenido a partir de las otras técnicas de caracterización: la ausencia de moléculas de agua en la fórmula molecular, la presencia de grupos hidroxilo que no interactúan por enlaces de hidrógeno y por lo tanto deben estar ubicados lejos de si mismos y la probable coordinación puente bidentado de los carboxilatos. Con EXPO2009 se trabajó con estas soluciones, refinando parcialmente las posiciones atómicas correctas y aplicando la función *Resolution Bias Modification*; si los modelos resultantes aún no eran aceptables se utilizaban como modelo de partida durante la extracción de los factores de estructura. Siguiendo este procedimiento fue posible aproximarse a un modelo inicial (Figura 26) que se arregló para llegar al modelo final a refinar.

Para corregir el modelo inicial (Figura 27): se eliminaron los átomos de carbono que le sobaban a la cadena del adipato, se eliminó uno de los dos átomos de carbono ubicados cerca de los átomos de cobre y el otro se cambió a oxígeno que pertenecería a los grupos hidroxilo.

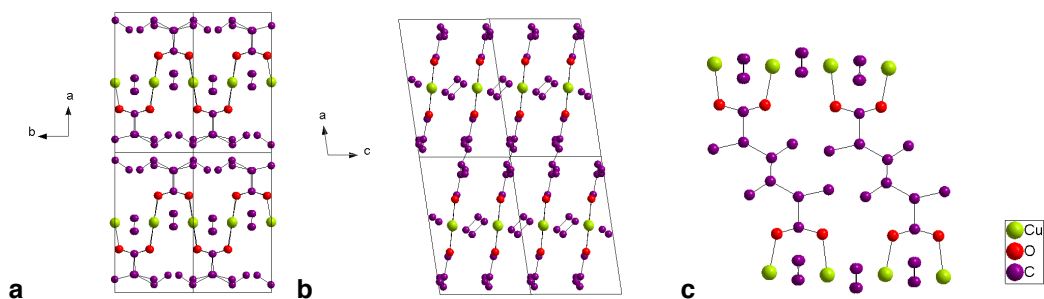


Figura 26. Modelo estructural inicial de AdipCu: vistas a lo largo del a) eje c y b) eje b, c) arreglo atómico

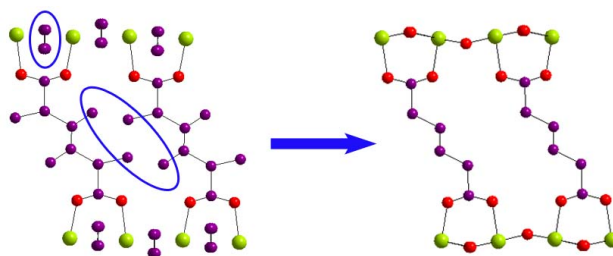


Figura 27. Corrección del modelo estructural a refinar para AdipCu

El modelo corregido se refinó para completar el proceso de determinación estructural, el refinamiento final se muestra en la Figura 28 y los detalles se presentan en la Tabla 20.

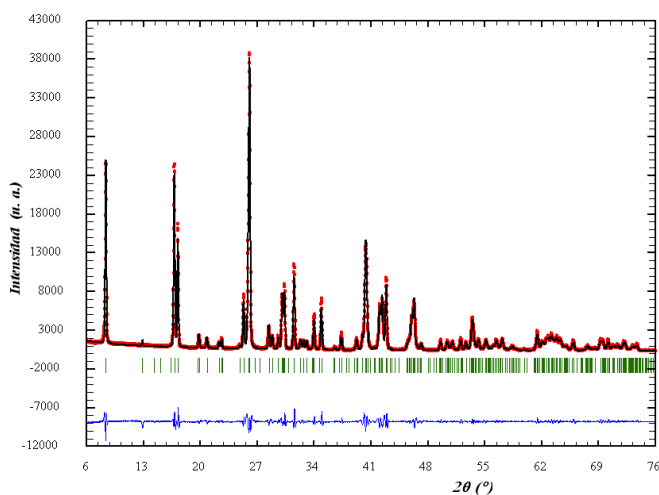


Figura 28. Refinamiento por el Método de Rietveld de AdipCu

Tabla 20. Detalles del refinamiento estructural de AdipCu por DRXP

<i>Fórmula molecular</i>	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$
<i>Masa molecular (amu)</i>	305.232 (7)
<i>Longitud de onda (Å)</i>	1.550170
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	$\text{P2}_1/\text{c}$
<i>a (Å)</i>	10.6474 (2)
<i>b (Å)</i>	5.8794 (1)
<i>c (Å)</i>	6.9383 (2)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	98.38 (2)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	429.71 (2)
<i>Z</i>	2
<i>Z exp</i>	2.024 (1)
<i>ρ exp (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.3875 (24)
<i>ρ calc (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.17 (2)
<i>R<sub>p</sub></i>	18.4
<i>R<sub>wp</sub></i>	23.5
<i>R<sub>exp</sub></i>	5.62
<i>S</i>	4.18

### 3.3.4. Descripción de la Estructura Cristalina

La celda asimétrica de AdipCu se muestra en la Figura 29a, está formada por un catión Cu(II), media cadena de adipato y un grupo hidroxilo. El arreglo atómico molecular se muestra en la Figura 29b.

En la estructura cristalina, los átomos de cobre presentan una coordinación octaédrica elongada axialmente debido al efecto Jahn-Teller; donde las posiciones axiales están ocupadas por átomos Oh con distancias de enlace Cu-Oh = 2.663 (1) y 2.789 (1) Å. El plano ecuatorial contiene dos Oh y dos Oc pertenecientes a dos cadenas de adipato distintas, con Cu-O = 1.882 (3)-2.059 (2) Å. Debido a la disparidad en las distancias de enlace alrededor de Cu, los átomos axiales se encuentran desviados de la vertical con un ángulo entre ellos de Oh-Cu-Oh = 171.23 (4)° y los ángulos entre los átomos del plano ecuatorial se desvían de 90° en un rango de O-Cu-O' = 85.89 (3)-94.13 (3)° (Tabla 21).

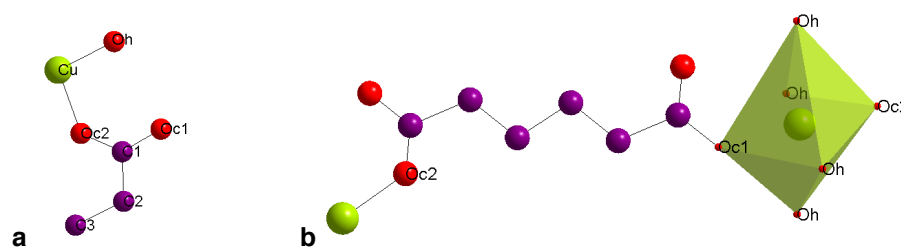


Figura 29. a) Unidad asimétrica y b) arreglo atómico de AdipCu

Tabla 21. Distancias de enlace alrededor del átomo de Cu en AdipCu

Cu-Oc1 = 2.035 (9) Å
Cu-Oc2 = 1.917(8) Å
Cu-Oh <sub>eq</sub> = 2.059 (2) Å
Cu-Oh <sub>eq</sub> ' = 1.882 (3) Å
Cu-Oh <sub>ax</sub> = 2.789 (1) Å
Cu-Oh <sub>ax</sub> ' = 2.663 (1) Å
Oc1-Cu-Oh <sub>eq</sub> = 89.42 (3)°
Oc1-Cu-Oh <sub>eq</sub> ' = 94.13 (3)°
Oc2-Cu-Oh <sub>eq</sub> = 90.10 (2)°
Oc2-Cu-Oh <sub>eq</sub> ' = 85.89 (3)°
Oc1-Cu-Oc2 = 177.19 (4)°
Oh <sub>eq</sub> '-Cu-Oh <sub>eq</sub> = 169.79 (2)°
Oh <sub>ax</sub> '-Cu-Oh <sub>ax</sub> = 171.23 (4)°

Los octaedros CuO<sub>6</sub> están conectados por los grupos hidroxilo formando láminas inorgánicas paralelas al plano bc, las cuales se encuentran pilareadas por los aniones adipato (Cu...Cu = 11.109 (2) Å) para formar un enrejado tridimensional; donde los carboxilatos de los aniones adipato presentan una coordinación puente bidentado. Las cadenas de adipato adyacentes a lo largo del eje b están orientadas en la misma dirección, pero a lo largo de los ejes a y c la orientación de las cadenas se alterna de derecha a izquierda y viceversa, como se ilustra en la Figura 30.

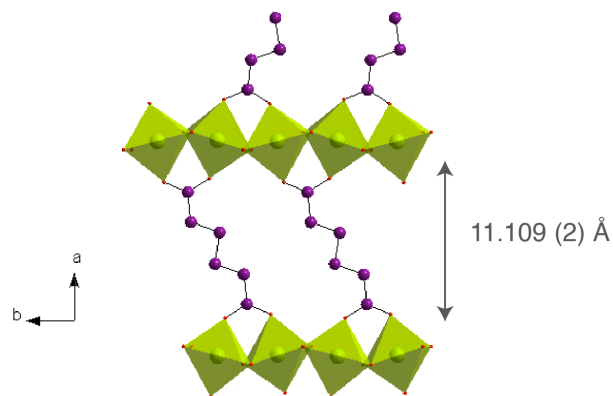


Figura 30. Rol del anión adipato como estructura pilar entre las láminas inorgánicas de  $\text{CuO}_6$  en el enrejado de AdipCu

El enrejado resultante (Figura 31b) presenta una estructura abierta con canales a lo largo del eje c de dimensiones aproximadas: 5.769 (1) Å en la sección más ancha, 2.705 (1) Å en la sección más estrecha y 6.121 (1) Å de altura. A lo largo del eje b se observan canales rectangulares de 3.469 (9) Å a lo ancho, los cuales podrían mostrar cierta flexibilidad debido a las cadenas adipato que los forman (Figura 31c).

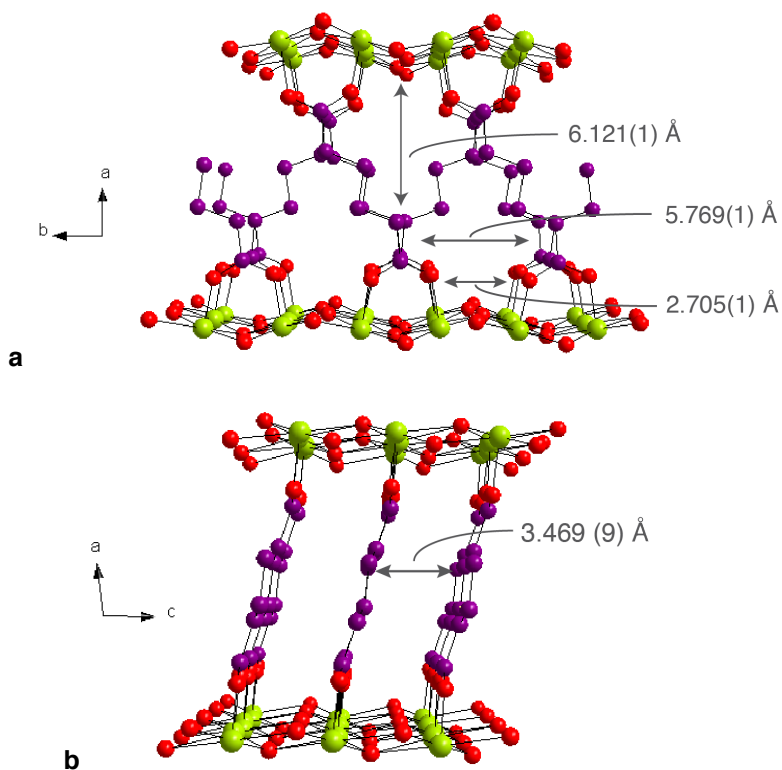


Figura 31. Estructura cristalina de AdipCu, vista de los canales a lo largo del a) eje c y b) eje b.

### 3.4. Adipato de zinc, AdipZn: $Zn(C_6H_8O_4)$

#### 3.4.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma presenta un evento térmico que corresponde a una pérdida abrupta de 60.69% de los 369°C a los 371°C, durante la cual la estructura cristalina se descompone. El residuo final corresponde a un 39.31%. Los detalles se muestran en la Tabla 22 y el termograma se encuentra en el Anexo II.

La temperatura en que inicia el primer evento térmico sugiere que el compuesto no contiene moléculas de agua ocluidas o coordinadas a su estructura.

Tabla 22. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de AdipZn

<i>Evento térmico</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, °C	369	-
temp. final, °C	371	-
pérdida en peso exp, %	60.69	39.31
pérdida en peso calc, %	61.15	38.85
Asignación	$C_6H_8O_3$	ZnO

#### 3.4.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo de AdipZn se encuentra en el Anexo II. La ausencia de la banda de tensión  $\nu(O-H)$  en la región  $3500-3000\text{ cm}^{-1}$  sugieren la ausencia de moléculas de agua o grupos hidroxilo en la estructura.

La ausencia de una banda de absorción alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirma que los grupos carboxilo de los ligantes adipato están completamente desprotonados; su modo de tensión asimétrico  $\nu_{as}(CO_2^-)$  se encuentra en  $1530\text{ cm}^{-1}$  y el simétrico  $\nu_s(CO_2^-)$  está dividido en dos componentes:  $1445$  y  $1400\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo a las reglas establecidas en la literatura (sección 1.7.1) y comparando con el  $\Delta\nu_{ionico} = 160\text{ cm}^{-1}$ , la diferencia entre las bandas, con  $\Delta\nu = 85$  y  $130\text{ cm}^{-1}$ , son consistentes con coordinaciones puente quelato tridentado de los carboxilatos; la diferencia en los deltas sugiere que algunos carboxilatos son más simétricos que otros, siendo estos los que generan la mayor separación entre las bandas.

#### 3.4.3. Resolución y Refinamiento Estructural

La estructura cristalina de AdipZn se determinó por DRXP. El patrón de difracción indexó con parámetros de red  $a = 16.2399(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 4.7865(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 9.2813(3)\text{ \AA}$  y  $\beta = 90.359(3)^\circ$ . Debido a que el ángulo  $\beta$  es muy cercano a los  $90^\circ$ , se consideró la posibilidad de que el sistema cristalino fuera ortorrómbico y no monoclinico. Así, para determinar el sistema cristalino correcto se hizo el ajuste por el método de le Bail con los grupos espaciales generales de ambos sistemas. Analizando los ajustes obtenidos se encontró que en el sistema ortorrómbico había dos reflexiones del patrón experimental que no eran calculadas (ver Figura 32), de manera que se descartó este sistema y se trabajó con el sistema monoclinico.

Para encontrar el grupo espacial se analizaron las extinciones sistemáticas, lo cual arrojó dos posibles grupos con la misma figura de mérito:  $Pc$  y  $P2/c$ ; posteriormente se llevó a cabo un ajuste por el método de le Bail para ambos grupos. Cada uno de estos ajustes se analizó



detenidamente para identificar el grupo que mejor ajustó a los datos experimentales, siendo este Pc.

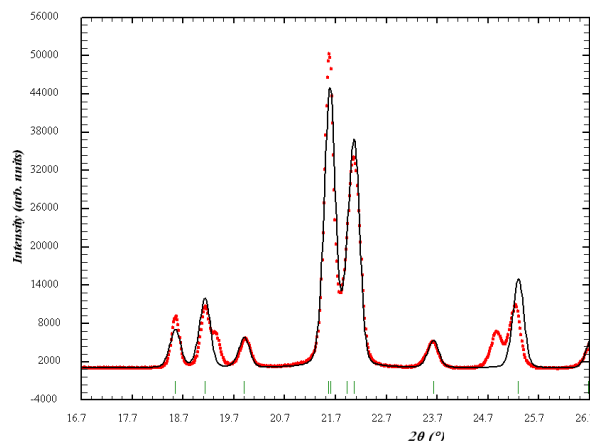


Figura 32. Sección del ajuste de le Bail del patrón de AdipZn para el sistema cristalino ortorrómbico, se muestran las dos reflexiones que no fueron calculadas en este sistema y si en el monoclinico

El siguiente paso en la determinación estructural fue determinar la fórmula molecular con la metodología descrita en la sección 2.2.3 y posteriormente estimar el número de fórmulas unitarias por celda ( $Z$ ) con la ecuación (2.6). A partir de la densidad real del compuesto  $\rho = 2.0101$  (31)  $\text{g}/\text{cm}^3$  (ver Anexo II) y la masa molecular de 209.51 (2) amu se calculó que  $Z = 4.16$  (2). Para resolver la estructura se redondeó  $Z$  al entero más cercano,  $Z = 4$ .

Para resolver la estructura se trabajó con EXPO2009, utilizando la técnica de *simulated annealing*. Este método permite introducir fragmentos de las moléculas que conforman la estructura, buscando su posible ubicación dentro de la celda propuesta. Las primeras corridas se hicieron introduciendo una cadena de adipato y un átomo de Zn, una de las soluciones parciales obtenidas se muestra en la Figura 33. En ella se identifica una separación de 8.87 Å entre dos átomos de Zn, donde se podría alojar una cadena de adipato; al mismo tiempo que solamente uno de los dos carboxilatos del ligante se encuentra coordinado. A su vez, esta solución contiene menos átomos de los calculados conforme al valor de  $Z$  propuesto. Para corregir estos errores al modelo, las siguientes corridas se hicieron con dos cadena de adipato y dos átomos de Zn; obteniendo un modelo consistente con los valores de  $Z$  y  $\rho$  esperados.

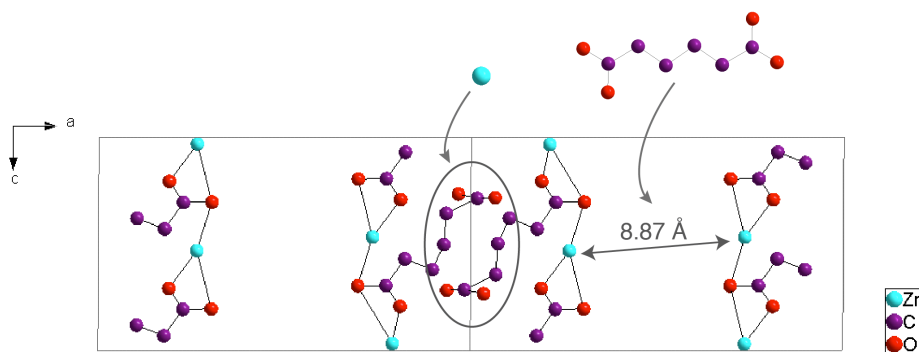


Figura 33. Solución parcial obtenida considerando únicamente un ligante y un metal cristalográficamente independientes. Se identifican las regiones donde se podrían incorporar otro ligante y otro metal.

El siguiente paso en la solución de la estructura cristalina fue llevar a cabo un refinamiento por el Método de Rietveld, el cual se muestra en la Figura 34; los detalles se describen en la Tabla 23.

Tabla 23. Detalles del refinamiento estructural de AdipZn por DRXP

<i>Fórmula molecular</i>	Zn(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> )
<i>Masa molecular (amu)</i>	209.51 (2)
<i>Sistema cristalino</i>	Monoclínico
<i>Grupo espacial</i>	P c
<i>a (Å)</i>	16.2399 (1)
<i>b (Å)</i>	4.7865 (2)
<i>c (Å)</i>	9.2813 (3)
<i>α (°)</i>	90
<i>β (°)</i>	90.359 (3)
<i>γ (°)</i>	90
<i>V (Å<sup>3</sup>)</i>	721.44 (2)
<i>Z</i>	4
<i>Z exp</i>	4.16 (2)
<i>ρ exp (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.0101 (31)
<i>ρ calc (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1.93 (3)
<i>R<sub>p</sub></i>	9.93
<i>R<sub>wp</sub></i>	13.0
<i>R<sub>exp</sub></i>	2.14
<i>S</i>	6.07

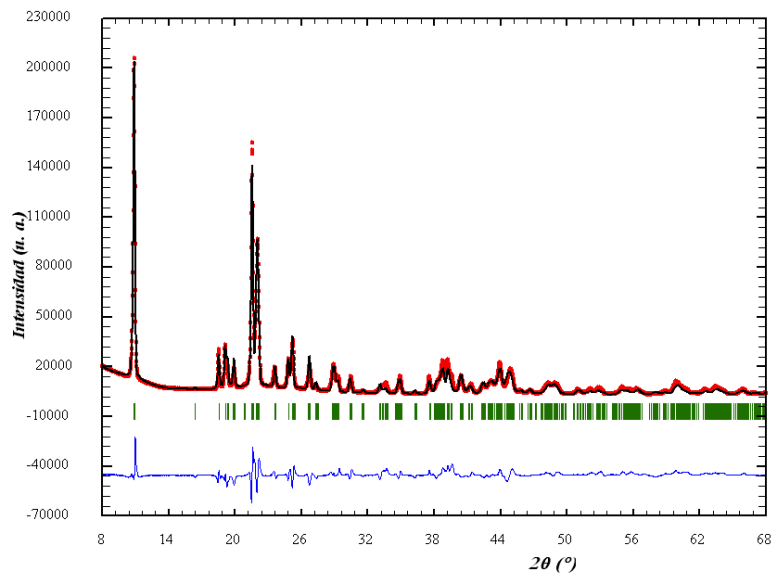


Figura 34. Refinamiento por el Método de Rietveld de AdipZn

### 3.4.4. Descripción de la Estructura Cristalina

A continuación se describe la estructura cristalina de AdipZn en base al modelo estructural propuesto. La unidad asimétrica está formada por dos cationes Zn(II) y dos cadenas de adipato (L1: C1→C6, Oc1→Oc4; L2: C7→C12, Oc5→Oc8), como se muestra en la Figura 35.

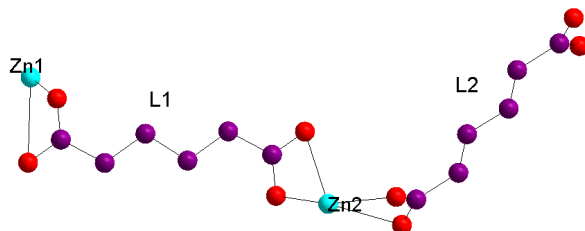


Figura 35. Unidad asimétrica de AdipZn

Ambos ligandos coordinan a cuatro átomos de Zn a través de carboxilatos puente quelato tridentado (ver Figura 36). Como lo evidencian los estudios de infrarrojo, es posible identificar algunos carboxilatos con ambientes electrónicos más simétricos que otros. En los carboxilatos simétricos, con  $\Delta\nu = 130 \text{ cm}^{-1}$ , las distancias de enlace Zn-Oc varían en un rango de 2.393 (2)-2.634 (3) Å para el carboxilato Oc1-C1-Oc2 y 2.108 (1)-2.739 (5) Å para el carboxilato Oc7-C12-Oc8. Los carboxilatos asimétricos generan un  $\Delta\nu = 85 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo, con Zn-Oc = 1.849 (1)-2.775 (3) Å para Oc3-C6-Oc4 y Zn-Oc = 1.993 (4)-2.878 (6) Å para Oc5-C7-Oc6. Ambos ligandos están formados por un carboxilato simétrico y uno asimétrico, cada uno coordinado a un átomo de Zn distinto; de forma que tanto Zn1 como Zn2 están enlazados a un carboxilato simétrico y uno asimétrico.

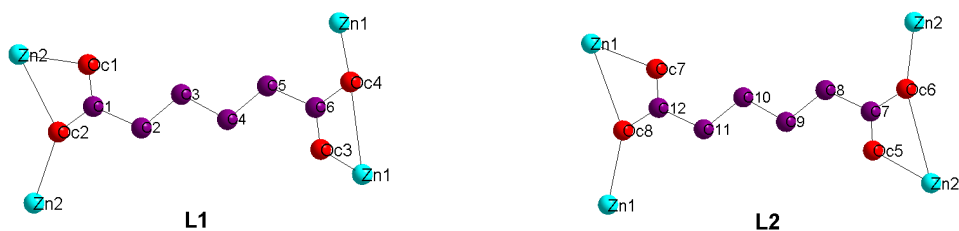


Figura 36. Modo de enlace de los aniones adipato en AdipZn

Los átomos de Zn presentan coordinaciones octaédricas distorsionadas (Figura 37). En ambos el carboxilato quelatante simétrico conecta a un átomo axial con uno ecuatorial y el asimétrico conecta dos átomos ecuatoriales; sus esferas de coordinación se completan por dos Oc puente (Oc8' y Oc4' en Zn1, Oc6' y Oc2' en Zn2). En el ambiente de Zn1, las posiciones axiales están ocupadas por dos Oc8: uno en rol quelatante con Zn1-Oc8 = 2.739 (5) Å y el otro en rol puente con Zn1-Oc8' = 2.739 (5) Å; debido al quelato, los átomos axiales están desviados de su posición ideal creando un ángulo entre ellos de Oc8'-Zn1-Oc8 = 147.66 (8)°. En el plano ecuatorial, las distancias de enlace varían en el rango Zn1-Oc = 1.849 (1)-2.775 (3) Å, siendo las más cortas para el carboxilato quelatante Oc3-C6-Oc4; los ángulos de enlace varían desde Oc4-Zn1-Oc3 = 51.14 (2)° entre los Oc quelatantes, hasta 133.77 (3)°. De la misma forma, Oc7 se desvía del plano ecuatorial debido a su rol quelatante con el átomo axial Oc8, con un ángulo Oc7-Zn1-Oc8 = 51.05 (4)°.

de Zn2 se observa una distorsión similar; los ángulos y distancias de enlace alrededor de ambos átomos de Zn se presentan en la Tabla 24.

Tabla 24. Distancias y ángulos de enlace alrededor de los átomos de Zn en AdipZn

Zn1	Zn2
Zn1-Oc8' = 2.242 (4) Å	Zn2-Oc2' = 2.393 (2) Å
Zn1-Oc8 = 2.739 (5) Å	Zn2-Oc2 = 2.634 (3) Å
Zn1-Oc3 = 1.849 (1) Å	Zn2-Oc6 = 2.878 (6) Å
Zn1-Oc4 = 1.879 (2) Å	Zn2-Oc5 = 2.069 (2) Å
Zn1-Oc7 = 2.108 (1) Å	Zn2-Oc6' = 1.993 (4) Å
Zn1-Oc4' = 2.775 (3) Å	Zn2-Oc1 = 2.401 (1) Å
Oc8'-Zn1-Oc8 = 147.66 (8)°	Oc2'-Zn2-Oc2 = 143.01 (2)°
Oc3-Zn1-Oc4 = 51.14 (2)°	Oc6-Zn2-Oc5 = 48.59 (5)°
Oc4-Zn1-Oc7 = 78.31 (2)°	Oc5-Zn2-Oc6' = 110.56 (8)°
Oc7-Zn1-Oc4' = 93.93 (3)°	Oc6'-Zn2-Oc1 = 101.66 (5)°
Oc4'-Zn1-Oc3 = 133.77 (3)°	Oc1-Zn2-Oc6 = 94.09 (5)°
Oc8-Zn1-Oc7 = 51.05 (4)°	Oc1-Zn2-Oc2 = 50.67 (2)°

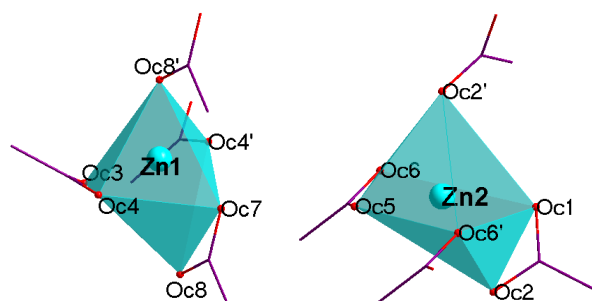


Figura 37. Poliedros de coordinación de los átomos de Zn en AdipZn

En el enrejado tridimensional, se identifican láminas inorgánicas de poliedros de Zn conectados por los vértices gracias al rol puente de los átomos Oc2', Oc4', Oc6' y Oc8'. Las láminas de Zn1 y Zn2 se acomodan de manera alternada, conectadas por los ligantes adipato que a su vez se encuentran alternados; este arreglo se puede observar en la Figura 38a. La distancia entre las láminas difiere muy poco debido a la coordinación similar de ambos ligantes: Zn1-L1-Zn2 = 10.514 (6) Å y Zn1-L2-Zn2 = 10.929 (7) Å. Analizando la estructura a lo largo del eje c (Figura 38b), se puede ver que la orientación de las cadenas L1 se alterna a lo largo de este eje, proporcionando rigidez a la estructura. Sin embargo, el acomodo lineal de los pilares L2 podría permitirles cierta flexibilidad, generando movimiento entre las láminas inorgánicas que sería atractivo para aplicaciones de almacenamiento de moléculas pequeñas.

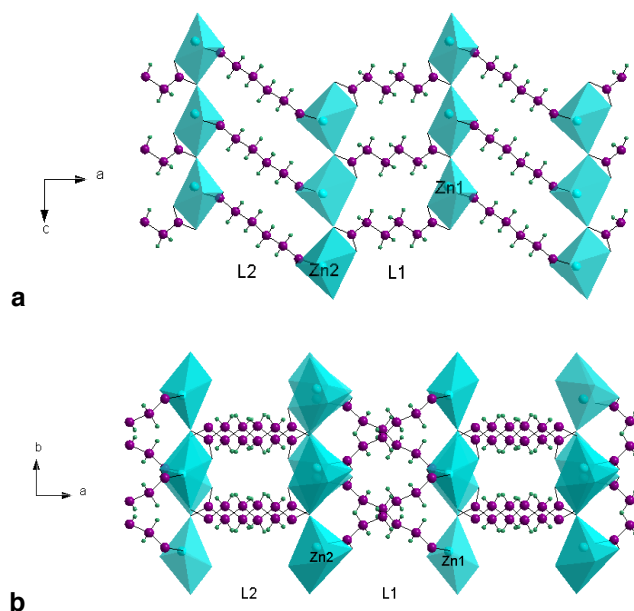


Figura 38. Estructura tridimensional de AdipZn vista a lo largo del a) eje b y b) del eje c.

### 3.5. Tartrato de cadmio, TartCd-I: $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

#### 3.5.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma (Anexo II) presenta tres eventos térmicos, los detalles se muestran en la Tabla 25. El primer paso corresponde a la liberación de 1.8 moléculas de agua por fórmula unitaria, la cual ocurre desde el comienzo del calentamiento hasta los 165°C; el rango de temperatura requerido para este proceso sugiere que la movilidad de las moléculas de agua en el enrejado sufre ciertas obstrucciones que no permiten una difusión rápida.

La cantidad de moléculas de agua fisisorbidas depende de la humedad relativa ambiental. Por lo tanto, se observa una diferencia en el número de moléculas de agua determinadas a partir del termograma y aquellas determinadas por difracción de rayos X, ya que no fue posible hacer estos estudios en igualdad de condiciones.

El compuesto permanece estable hasta los 275°C, donde comienza la descomposición de la estructura cristalina. La estructura se descompone en dos etapas consecutivas que concluyen a los 310°C; la pérdida total corresponde a la evolución de tres ligantes tartrato y una molécula de agua coordinada.

Tabla 25. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-I

<i>Evento térmico</i>	<i>Desolvatación</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, °C	temp. ambiente	275	-
temp. final, °C	165	310	-
pérdida en peso exp, %	3.40	49.76	46.84
pérdida en peso calc, %	-	49.83	47.12
Asignación	1.8 H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O)(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	3 CdO

La reversibilidad del proceso de deshidratación se corroboró con tres ciclos de hidratación-deshidratación, los perfiles de masa como función del tiempo se presentan en el Anexo II. Posteriormente se midió un patrón de difracción de rayos X de polvos para confirmar la estabilidad de la estructura cristalina. Este resultado es esencial para considerar su potencial aplicación en el almacenamiento y detección de moléculas pequeñas.

### 3.5.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo se encuentra en el Anexo II; muestra una señal ancha en la región 3507-2560  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde a los modos de tensión  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua (tanto coordinadas como libres) y los grupos hidroxilo de las cadenas tartrato. El ensanchamiento es evidencia de la existencia de enlaces de hidrógeno entre estas moléculas.

Los modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  se encuentran en la región de 1600–1300  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. La banda en 1554  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración asimétrica. La banda de vibración simétrica presenta varios máximos debido a la existencia de tres tipos distintos de interacciones entre los carboxilatos de los aniones tartrato y los átomos de Cd, los cuales se encuentran en 1335, 1389 y 1411  $\text{cm}^{-1}$ . Como se describió en la sección 1.7.1, comparando con el  $\Delta\nu_{\text{ionico}} = 191 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir el valor mayor de  $\Delta\nu = 219 \text{ cm}^{-1}$  a un carboxilato monodentado,  $\Delta\nu = 165 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a una coordinación puente quelato tridentado y el valor más pequeño de  $\Delta\nu = 143 \text{ cm}^{-1}$  se relaciona con puente bidentado.

### 3.5.3. Resolución y Refinamiento Estructural

La solución de la estructura cristalina se llevó a cabo por el método de difracción de rayos X en monocristal de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.3.3. En la Tabla 26 se presenta un resumen de los datos cristalinos, la colección de datos y el refinamiento estructural.

Tabla 26. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural por monocristal de TartCd-I

Fórmula molecular	$Cd_3(H_2O)(C_4H_4O_6)_3 \cdot H_2O$
T (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Forma del cristal	aguja
Tamaño del cristal (mm)	0.074 x 0.116 x 0.492
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
a (Å)	6.3793 (3)
b (Å)	17.1406 (8)
c (Å)	18.5836 (9)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2032.0 (2)
Z	4
$\rho$ calc (g/cm <sup>3</sup> )	2.672
Coeficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	3.216
Parámetro de Flack	-0.01 (3)
Reflexiones recolectadas	21926
Reflexiones independientes	3678
Rp	0.0308
Rwp	0.0588
S	1.050

### 3.5.4. Descripción de la Estructura Cristalina

La unidad asimétrica del compuesto TartCd-I (Figura 39) está formada por tres cationes Cd(II) cristalográficamente independientes, tres ligantes tartrato de carga -2 (L1: C1→C4, Oc1→Oc6; L2: C5→C8, Oc7→Oc12 y L3: C9→C12, Oc13→Oc18), una molécula de agua coordinada (Ow19) y una libre (Ow20).

En la estructura, todos los tartratos coordinan a cuatro átomos de Cd (Figura 40). Para L1 y L2, ambos átomos Oh forman un anillo quelato de cinco miembros con el Oc más cercano; los carboxilatos presentan coordinaciones puente bidentado y puente quelato tridentado. En L3 solamente se forma un anillo quelato de cinco miembros con el carboxilato que participa en coordinación puente bidentado; el otro carboxilato está en coordinación monodentado, donde el Oc más cercano al Oh permanece no coordinado impidiendo la formación de un anillo quelato.

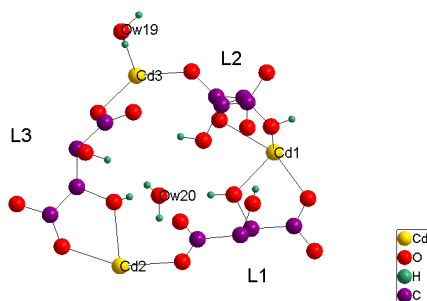


Figura 39. Unidad asimétrica de TartCd-I. Los átomos de hidrógeno de las cadenas se omiten por claridad

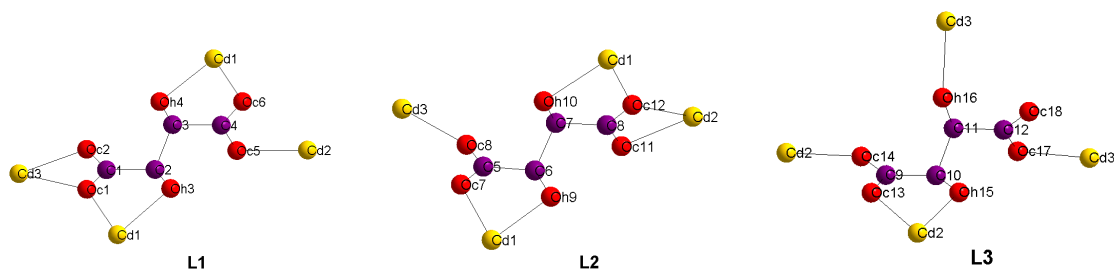


Figura 40. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-I

Los poliedros de coordinación de los iones Cd se muestran en la Figura 41, las distancias y ángulos de enlace correspondientes se presentan en la Tabla 27. El ion Cd1 se encuentra octacoordinado a cuatro anillos quelato de cinco miembros organizados en los lados opuestos de las caras superior e inferior de un antiprisma cuadrado ligeramente distorsionado, con las distancias de enlace más cortas con Cd1-Oc = 2.276(3)-2.371(3) Å y las más largas para Cd1-Oh = 2.446(3)-2.599(3) Å. Un anillo de cada cara tiene un Oc en coordinación puente quelato tridentado con un Cd2 en la cara inferior y un Cd3 en la cara superior; estos anillos presentan las distancias de enlace Cd1-Oc y Cd1-Oh más largas.

El ion Cd2 exhibe una coordinación octaédrica distorsionada formada por cinco Oc y un Oh pertenecientes a cuatro cadenas distintas. Las posiciones axiales corresponden a las distancias de enlace más grandes, siendo estas Cd2-Oh15 = 2.334(3) Å y Cd2-Oc12 = 2.662(3) Å; las posiciones ecuatoriales están todas ocupadas por Oc con distancias de enlace en el rango 2.248(3)-2.302(3) Å. Ambos átomos axiales están conectados al plano ecuatorial por carboxilatos quelatantes, como resultado estos átomos están desviados de su posición ideal creando un ángulo entre ellos de Oc12-Cd2-Oh15 = 178.43(9)°. Oc12 pertenece a un carboxilato quelato asimétrico con Oc11 y a su vez, actúa como puente quelato tridentado con Cd1; como resultado de las restricciones estéricas Oc11 está desviado significativamente del plano ecuatorial con un ángulo Oc11-Cd2-Oc12 = 52.83(9)°. Al mismo tiempo, Oh15 y Oc13 forman un anillo quelato de cinco miembros, resultando en un ángulo Oc13-Cd2-Oh15 = 70.15(9)°. En consecuencia, los ángulos del plano ecuatorial (O-Cd2-O) se desvían de 90° en un rango de 90.20(11)° a 105.0(1)°.

Cd3 también presenta una coordinación octaédrica distorsionada, formada por una molécula de agua, cuatro Oc y un Oh; estos últimos, pertenecientes a cuatro cadenas distintas. Las posiciones axiales están ocupadas por Oh16 y Ow19, mientras que todas las posiciones ecuatoriales están ocupadas por átomos tipo Oc. La distorsión del poliedro está generada por el carboxilato Oc2-C1-Oc1 que presenta una coordinación puente quelato tridentado con Oc1 conectando a un Cd1, el quelato resulta en un ángulo de Oc2-Cd3-Oc1 = 53.89(9)° con las distancias mayores del poliedro: Cd3-Oc1 = 2.404(3) Å y Cd3-Oc2 = 2.446(3) Å. Todos los ángulos del plano ecuatorial están desviados de 90° con la mayor desviación de O2-Cd3-O8 = 111.54(10)°. A pesar de que en el poliedro de Cd3 los átomos axiales no están conectados a los átomos ecuatoriales, sus posiciones presentan una desviación de la posición ideal con un ángulo entre ellos de Oh16-Cd3-Ow19 = 172.31(12) Å.



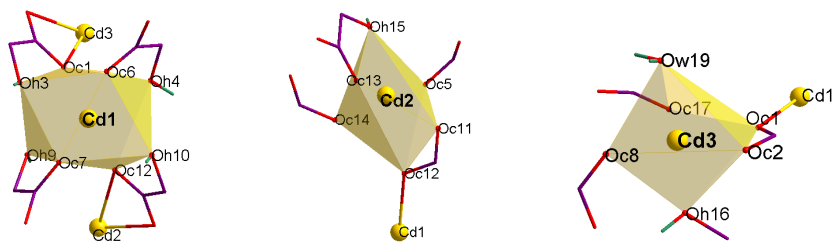


Figura 41. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-I

Tabla 27. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-I

Cd1	Cd2	Cd3
Cd1-Oc6 = 2.276 (3) Å	Cd2-Oc5 = 2.248 (3) Å	Cd3-Oc8 = 2.203 (3) Å
Cd1-Oc7 = 2.298 (3) Å	Cd2-Oc14 = 2.285 (3) Å	Cd3-Oc17 = 2.235 (3) Å
Cd1-Oc12 = 2.323 (3) Å	Cd2-Oc13 = 2.286 (3) Å	Cd3-Oh16 = 2.357 (3) Å
Cd1-Oc1 = 2.371 (3) Å	Cd2-Oc11 = 2.302 (3) Å	Cd3-Ow19 = 2.371 (3) Å
Cd1-Oh4 = 2.446 (3) Å	Cd2-Oh15 = 2.334 (3) Å	Cd3-Oc1 = 2.404 (3) Å
Cd1-Oh9 = 2.476 (3) Å	Cd2-Oc12 = 2.662 (3) Å	Cd3-Oc2 = 2.446 (3) Å
Cd1-Oh10 = 2.562 (3) Å	Oc5-Cd2-Oc14 = 92.07 (10)°	Oc8-Cd3-Oc17 = 111.14 (11)°
Cd1-Oh3 = 2.599 (3) Å	Oc14-Cd2-Oc13 = 105.0 (1)°	Oc17-Cd3-Oc1 = 82.75 (10)°
Oc6-Cd1-Oh4 = 69.09 (9)°	Oc5-Cd2-Oc11 = 90.20 (11)°	Oc8-Cd3-Oc2 = 111.54 (10)°
Oc7-Cd1-Oh9 = 69.07 (8)°	Oc13-Cd2-Oc11 = 91.31 (10)°	Oc1-Cd3-Oc2 = 53.89 (9)°
Oc12-Cd1-Oh10 = 67.02 (8)°	Oc13-Cd2-Oh15 = 70.15 (9)°	Oh16-Cd3-Ow19 = 172.31 (12)°
Oc1-Cd1-Oh3 = 65.18 (8)°	Oc12-Cd2-Oh15 = 178.43 (9)°	
	Oc11-Cd2-Oc12 = 52.83 (9)°	

En la conectividad entre los centros metálicos es posible identificar la formación de aglomerados inorgánicos Cd-O-Cd como se muestra en la Figura 42. Los poliedros de Cd1 y Cd2 están conectados por el vértice Oc12, con  $\text{Cd1}\cdots\text{Cd2} = 4.7722(4)$  Å y  $\text{Cd1-Oc12-Cd2} = 146.31(12)^\circ$ ; y los poliedros de Cd1 y Cd3 comparten el vértice Oc1 con  $\text{Cd1}\cdots\text{Cd3} = 4.4791(4)$  Å y  $\text{Cd1-Oc1-Cd3} = 139.41(11)^\circ$ . Estas unidades inorgánicas están conectadas por los ligantes tarttrato para formar un polímero tridimensional poroso.

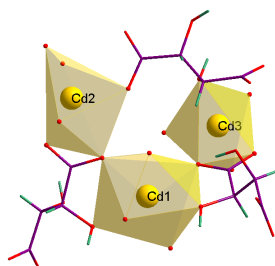


Figura 42. Aglomerado inorgánico en la estructura de TartCd-I

El enrejado presenta canales elípticos estrechos a lo largo del eje *a* –de 3.72 (5) Å por 10.87 (4) Å en la estructura hidratada–, las moléculas de agua coordinada se encuentran ubicadas sobre las paredes de estos canales. Dichos canales actúan como ventanas de acceso a las cavidades que contienen a las moléculas de agua libre (Figura 43); los estudios de análisis térmico sugieren que la movilidad de las moléculas de agua a través de estas ventanas es lenta pero posible.

En las cavidades, las moléculas de agua libre forman enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo y Oc coordinados de los ligantes que las rodean ( $dO\cdots O = 2.664(4)-3.258(5) \text{ \AA}$ ). Las cavidades también contienen a los Oc18 no coordinados, quienes forman enlaces de hidrógeno con un grupo hidroxilo de una cadena distinta ( $dO\cdots O = 2.733(5) \text{ \AA}$ ) y la molécula de agua coordinada ( $dO\cdots O = 3.184(5) \text{ \AA}$ ).

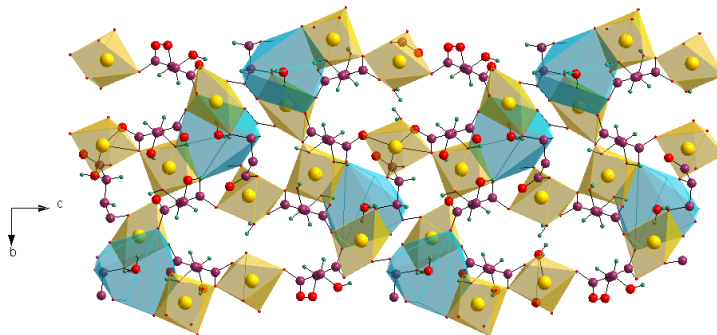


Figura 43. Estructura extendida de TartCd-I, se muestran los canales elípticos a lo largo del eje a. Los poliedros azules representan las cavidades que contienen a las moléculas de agua libre.

### 3.6. Tartrato de cadmio, TartCd-II: $Cd_3(H_2O)_2(C_4H_3O_6)_2 \cdot 5.5H_2O$

#### 3.6.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma presenta tres eventos térmicos (Anexo II), los detalles se muestran en la Tabla 28. Desde la temperatura ambiente hasta los 90°C se observa una pérdida en peso de 11.84%, que corresponde a la evolución de 5 moléculas de agua por fórmula unitaria. La temperatura relativamente baja sugiere que las moléculas de agua no están coordinadas y la porosidad del enrejado no impone grandes barreras difusivas.

Como se explicó en la sección 3.5.1, la cantidad de moléculas de agua fisisorbidas depende de la humedad relativa ambiental, lo cual explica la diferencia en el número de moléculas de agua determinadas a partir del termograma y aquellas determinadas por difracción de rayos X.

El compuesto permanece estable hasta los 217°C, donde comienza la descomposición de la estructura cristalina. Este proceso ocurre en dos etapas consecutivas que terminan a los 304°C; la pérdida total corresponde a la evolución de dos ligandos tartrato y dos moléculas de agua coordinada.

Tabla 28. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-II

<i>Evento térmico</i>	<i>Desolvatación</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, °C	temp. ambiente	217	-
temp. final, °C	90	304	-
pérdida en peso exp, %	11.84	36.19	51.97
pérdida en peso calc, %	-	37.25	49.11
Asignación	5.0 H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O <sub>4.5</sub> ) <sub>2</sub>	3CdO

La reversibilidad del proceso de deshidratación se corroboró con tres ciclos de hidratación-deshidratación, los perfiles de masa como función del tiempo se presentan en el Anexo II.

Posteriormente se midió un patrón de difracción de rayos X de polvos para confirmar la estabilidad de la estructura cristalina. Este resultado es esencial para considerar su potencial aplicación en el almacenamiento y detección de moléculas pequeñas.

### 3.6.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo se encuentra en el Anexo II. Muestra una señal ancha e intensa en la región  $3601\text{-}2505\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a los modos de tensión  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua (tanto coordinadas como libres) y los grupos hiroxilo de las cadenas tartrato; el ensanchamiento evidencia la existencia de enlaces de hidrógeno entre ellos.

La ausencia de una banda de absorción alrededor de los  $1700\text{ cm}^{-1}$  confirma que los grupos carboxilo de los ligantes tartrato están completamente desprotonados; sus modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  se encuentran en la región de  $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . La banda en  $1556\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\nu_{as}(\text{O-C-O})$ , la banda correspondiente a  $\nu_s(\text{O-C-O})$  está dividida en dos componentes:  $1405$  y  $1308\text{ cm}^{-1}$ . Comparando con el  $\Delta\nu_{\text{ionico}} = 191\text{ cm}^{-1}$ , el delta mayor  $\Delta\nu$  ( $248\text{ cm}^{-1}$ ) se atribuye a una coordinación puente quelato tridentado y el menor  $\Delta\nu$  ( $151\text{ cm}^{-1}$ ) corresponde al modo puente bidentado.

### 3.6.3. Resolución y Refinamiento Estructural

La solución del cristal se llevó a cabo por difracción en monocristales de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.3.3. En la Tabla 29 se presenta un resumen de los datos cristalinos, la colección de datos y el refinamiento estructural.

Tabla 29. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural de TartCd-II

Fórmula molecular	$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
T (K)	100 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Forma del cristal	prisma
Tamaño del cristal (mm)	0.122 x 0.142 x 0.198
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
a (Å)	13.7005 (14)
b (Å)	15.6523 (16)
c (Å)	9.4417 (10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2024.7 (4)
Z	2
$\rho$ calc (g/cm <sup>3</sup> )	2.514
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	3.216
Parámetro de Flack	0.02 (5)
Reflexiones recolectadas	19354
Reflexiones independientes	5903
Rp	0.0417
Rwp	0.0894
S	1.087

### 3.6.4. Descripción de la Estructura Cristalina

La unidad asimétrica de TartCd-II (Figura 44) está compuesta por tres iones Cd(II), dos ligantes tartrato de carga -3 (L1: C1→C4, Oc1→Oc6; L2: C5→C8, Oc7→Oc12), dos moléculas de agua coordinada (Ow13→Ow14) y 5.5 moléculas de agua libre (Ow15→Ow20).

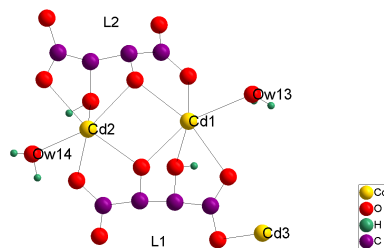


Figura 44. Unidad asimétrica de TartCd-II. Las moléculas de agua libre y los átomos de hidrógeno de las cadenas tartrato se omiten por claridad

En la estructura, ambos ligantes tartrato tienen una carga de -3, derivada de la desprotonación de un grupo hidroxilo. Este hecho tiene un profundo efecto sobre la estructura, con los oxígenos alcoxi coordinando a tres átomos de Cd, mientras que los grupos hidroxilo solamente están enlazados a uno. La coordinación de los grupos hidroxilo y alcoxi de ambos tartratos es similar, donde los Oh coordinan a un átomo de Cd que a su vez está en modo de coordinación quelatante a su Oc vecino y al Oa. El Oa está coordinado a tres átomos de Cd, donde uno está en modo quelante al Oc vecino. En ambos tartratos un grupo carboxilato presenta una coordinación puente bidentado y el otro puente quelato tridentado (Figura 45).

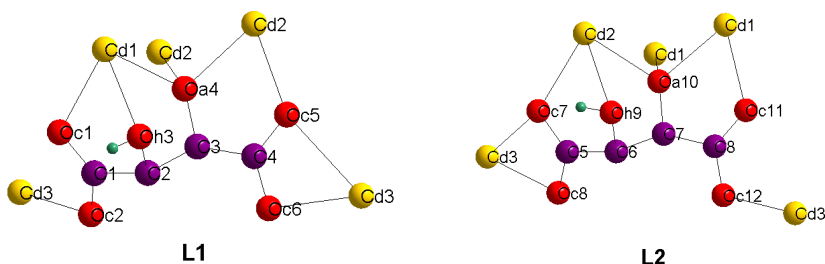


Figura 45. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-II

Los iones Cd1 y Cd2 presentan entornos heptacoordinados similares (Figura 46), con una geometría octaédrica monoapicada formada por un Oh, dos Oc y tres Oa provenientes de tres ligantes distintos y una molécula de agua. En ambos poliedros las posiciones axiales están ocupadas por una molécula de agua y un alcoxi, con distancias de enlace Cd1-Ow13 = 2.410(6) Å, Cd1-Oa4 = 2.386(5) Å, Cd2-Ow14 = 2.295(7) Å y Cd2-Oa10 = 2.371(5) Å, respectivamente. En los planos ecuatoriales se ubican dos átomos Oa, un Oh y un Oc con distancias de enlace en el rango de 2.296(6)-2.395(6) Å para Cd1 y 2.275(6)-2.572(6) Å para Cd2. Los átomos en las posiciones apicadas son tipo Oc con distancias de enlace Cd1-O11 = 2.286(6) Å y Cd2-O5 = 2.327(6) Å; la principal diferencia entre ambos poliedros radica en que en el ambiente de Cd2 los dos átomos Oc actúan como puentes con dos Cd3. En ambos poliedros se observa la presencia de tres anillos quelato de cinco miembros : uno

conectando un átomo Oa del plano ecuatorial con el átomo apical y dos anillos que involucran al mismo ligante –uno entre el átomo Oa axial y el Oh ecuatorial, y otro entre éste último y el Oc ecuatorial–. En el ambiente de Cd1 los átomos ecuatoriales Oa10 y Oa10' están conectados por otro Cd1 y a su vez están conectados al átomo axial Oa4 por un Cd2 cada uno; el ambiente de Cd2 presenta un comportamiento análogo. Ello permite la formación de un núcleo heterocubano (Cd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) creado por dos Cd1 y dos Cd2, ilustrado en la Figura 47; los poliedros de cada pareja de átomos de Cd en el heterocubano comparten una arista, resultando en una separación Cd...Cd = 3.526 (8)-3.624 (9) Å.

Los átomos Cd3 presentan una coordinación octaédrica a seis átomos Oc provenientes de cuatro ligantes distintos, con distancias de enlace en el rango: 2.203(6)-2.604(6) Å. Dos carboxilatos (Oc7-C5-Oc8 y Oc5-C4-Oc6) se encuentran en modo puente quelato tridentado ligando a Cd3 con dos átomos Cd2 distintos; los átomos que actúan como puente presentan las distancias de enlace más largas del poliedro: Cd3-Oc7 = 2.489(5) Å y Cd3-Oc5 = 2.604(6) Å. Uno de estos carboxilatos conecta al átomo axial Oc7 con un átomo ecuatorial Oc8, el otro carboxilato corresponde a los átomos ecuatoriales Oc5 y Oc6. Debido a los quelatos, los ángulos entre los átomos del plano ecuatorial se desvían de los 90° en un rango de O-Cd3-O = 53.4(2)-124.8(2)°, donde Oc8 está desviado del plano ecuatorial con O8-Cd3-O7 = 54.71(19)°; a su vez, el ángulo resultante entre los átomos axiales diverge significativamente de 180° con un valor de O12-Cd3-O7 = 146.3(2)°. La variación en las distancias y ángulos de enlace explican la distorsión del poliedro.

Tabla 30. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-II

Cd1	Cd2	Cd3
Cd1-O11 = 2.286 (6) Å	Cd2-O4' = 2.275 (6) Å	Cd3-O2 = 2.203 (6) Å
Cd1-O10' = 2.296 (6) Å	Cd2-O14 = 2.295 (7) Å	Cd3-O12 = 2.208 (6) Å
Cd1-O10 = 2.365 (6) Å	Cd2-O7 = 2.321 (6) Å	Cd3-O6 = 2.245 (6) Å
Cd1-O1 = 2.379 (6) Å	Cd2-O4 = 2.324 (6) Å	Cd3-O8 = 2.318 (6) Å
Cd1-O4 = 2.386 (5) Å	Cd2-O5 = 2.327 (6) Å	Cd3-O7 = 2.489 (5) Å
Cd1-O3 = 2.395 (6) Å	Cd2-O10 = 2.371 (5) Å	Cd3-O5 = 2.604 (6) Å
Cd1-O13 = 2.410 (6) Å	Cd2-O9 = 2.572 (6) Å	O8-Cd3-O7 = 54.71 (19)°
O11-Cd1-O10 = 72.02 (19)°	O4'-Cd2-O4 = 79.61 (19)°	O6-Cd3-O5 = 53.4 (2)°
O10-Cd1-O10 = 77.6 (2)°	O4'-Cd2-O5 = 73.4 (2)°	O2-Cd3-O8 = 124.8 (2)°
O10-Cd1-O4 = 81.41 (19)°	O4'-Cd2-O10 = 81.97 (19)°	O8-Cd3-O6 = 90.6 (2)°
O10-Cd1-O4 = 79.83 (18)°	O7-Cd2-O10 = 84.4 (2)°	O5-Cd3-O2 = 89.4 (2)°
O1-Cd1-O4 = 80.0(2)	O4-Cd2-O10 = 81.16(19)	O12-Cd3-O7 = 146.3(2)
O1-Cd1-O3 = 69.2(2)	O7-Cd2-O9 = 66.6(2)	
O4-Cd1-O3 = 68.72(19)	O10-Cd2-O9 = 66.51(19)	

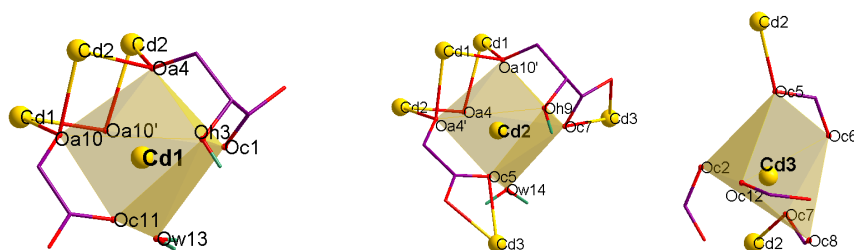


Figura 46. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-II

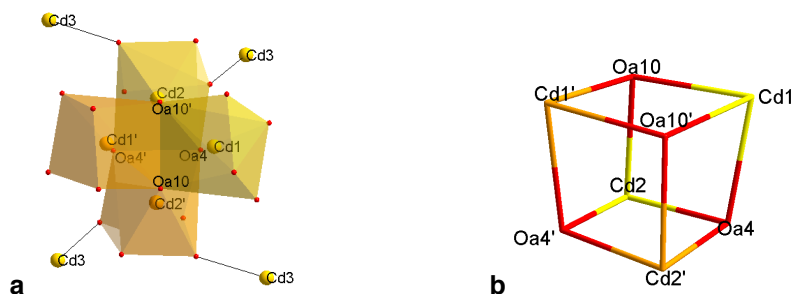


Figura 47. Núcleo heterocubano (Cd<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) en la estructura de TartCd-II: a) poliedros de coordinación de los Cd y su conectividad con los átomos Cd3; b) representación tipo alambre de los enlaces

En la estructura, los heterocubanos están conectados por centros Cd3 (Figura 47a) llevando a la formación de láminas inorgánicas corrugadas en el plano ab (Figura 48a), las cuales están conectadas por los ligantes tartrato para formar un enrejado tridimensional. La disposición de las unidades inorgánicas dentro de las capas crea canales elípticos a lo largo de [001] con dimensiones aproximadas de 6.21(1)Å por 7.96(1)Å, donde se alojan la mayor parte de las moléculas de agua libre (Figura 48b). Las moléculas de agua coordinada se ubican en el espacio entre las láminas, donde también es posible encontrar algunas moléculas de agua libre, de manera que la estructura se puede describir como una estructura abierta, con moléculas de agua dispersadas por todo el enrejado.

Una red de enlaces de hidrógeno se forma a través de la estructura, todas involucrando a las moléculas de agua libre con (i) otras moléculas de agua libre ( $dO \cdots O = 2.808(12) - 3.065(10) \text{Å}$ ), (ii) moléculas de agua coordinada ( $dO \cdots O = 2.78(1) - 2.904(7) \text{Å}$ ), (iii) grupos hidroxilo ( $dO \cdots O = 2.636(9) - 2.906(9) \text{Å}$ ) y (iv) Oc coordinados ( $dO \cdots O = 2.701(9) - 2.920(9) \text{Å}$ ).

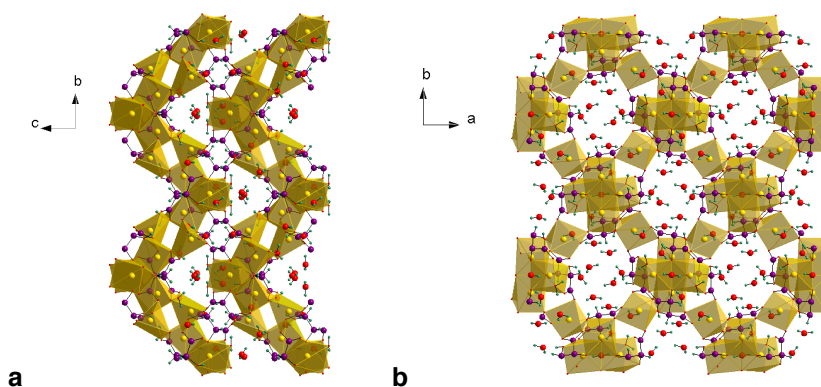


Figura 48. a) Vista de la estructura de TartCd-II a lo largo del eje a mostrando la naturaleza corrugada de las láminas inorgánicas. b) Vista de los canales elípticos a lo largo del eje c.

## 3.7. Tartrato de cadmio, TartCd-III: $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

### 3.7.1. Grado de Hidratación y Estabilidad Térmica

El termograma de TartCd-III presenta tres eventos térmicos, los detalles se muestran en la Tabla 31 y el termograma se encuentra en el Anexo II. Desde temperatura ambiente hasta los 85°C se observa la evolución de 1.9 moléculas de agua, la temperatura relativamente baja a la que ocurre este evento sugiere que las moléculas de agua son no coordinadas y la porosidad del enrejado les permite difundir libremente fuera del cristal.

Como se explicó en la sección 3.5.1, la cantidad de moléculas de agua fisisorbidas depende de la humedad relativa ambiental, lo cual explica la diferencia en el número de moléculas de agua determinadas a partir del termograma y aquellas determinadas por difracción de rayos X.

El compuesto permanece estable hasta los 230°C, donde comienza la descomposición de la estructura cristalina. Este evento ocurre en dos etapas consecutivas que terminan a los 390°C; la pérdida total corresponde a la evolución de dos ligantes tartrato y una molécula de agua coordinada. La estabilidad de la estructura cristalina después de la deshidratación se corroboró por difracción de rayos X de polvos.

Tabla 31. Detalles de los eventos térmicos en el termograma de TartCd-III

<i>Evento térmico</i>	<i>Desolvatación</i>	<i>Descomposición</i>	<i>Residuo</i>
temp. inicial, °C	temp. ambiente	229	-
temp. final, °C	85	391	-
pérdida en peso exp, %	5.99	48.53	45.48
pérdida en peso calc, %	-	49.22	43.31
Asignación	1.9 H <sub>2</sub> O	(H <sub>2</sub> O)(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 CdO

### 3.7.2. Caracterización vibracional por espectroscopía infrarroja

El espectro de infrarrojo se encuentra en el Anexo II. Muestra una señal ancha e intensa en la región 3490-2577 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde a los modos de tensión  $\nu(\text{O-H})$  de las moléculas de agua (tanto coordinadas como libres) y los grupos hidroxilo de las cadenas tartrato. El ensanchamiento es evidencia de la existencia de enlaces de hidrógeno entre estas moléculas.

La ausencia de una banda de absorción alrededor de los 1700 cm<sup>-1</sup> confirma que los grupos carboxilo de los ligantes tartrato están completamente desprotonados; sus modos de tensión asimétrico  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  y simétrico  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  se encuentran en la región de 1600-1300 cm<sup>-1</sup>. La banda  $\nu_{as}(\text{CO}_2^-)$  se encuentra en 1570 cm<sup>-1</sup>, mientras que la banda  $\nu_s(\text{CO}_2^-)$  está dividida en dos componentes en 1405 y 1366 cm<sup>-1</sup>. Comparando con el  $\Delta\nu_{\text{ionico}} = 191 \text{ cm}^{-1}$ , el delta mayor  $\Delta\nu$  (204 cm<sup>-1</sup>) se atribuye a una coordinación monodentado y el menor  $\Delta\nu$  (165 cm<sup>-1</sup>) se relaciona con el modo puente bidentado.

### 3.7.3. Resolución y Refinamiento Estructural

La solución del cristal se llevó a cabo por el método de monocristal de acuerdo a la metodología descrita en la sección 2.3.3. En la Tabla 32 se presenta un resumen de los datos cristalinos, la colección de datos y el refinamiento estructural.

Tabla 32. Colección de datos y resultados del refinamiento estructural en monocristal de TartCd-III

Fórmula molecular	$Cd_2(H_2O)(C_4H_4O_6)_2 \cdot 3H_2O$
T (K)	298 (2)
Longitud de onda (Å)	0.71073
Forma del cristal	prisma
Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.14 x 0.11
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1$
a (Å)	7.6393 (8)
b (Å)	11.5121 (12)
c (Å)	9.0174 (10)
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	99.305 (1)
$\gamma$ (°)	90
V (Å <sup>3</sup> )	782.6 (1)
Z	2
$\rho$ calc (g/cm <sup>3</sup> )	2.5164
Coefficiente de absorción (mm <sup>-1</sup> )	2.807
Parámetro de Flack	0.02 (2)
Reflexiones recolectadas	6492
Reflexiones independientes	2854
Rp	0.0184
Rwp	0.0414
S	1.013

### 3.7.4. Descripción de la Estructura Cristalina

La unidad asimétrica de TartCd-III forma una entidad dimérica  $[Cd_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)]$  constituida por cationes Cd(II) unidos por dos ligantes tartrato de carga -2 (L1: C1→C4, Oc1→Oc6; L2: C5→C8, Oc7→Oc12) a través de la formación de anillos quelato de cinco miembros con los grupos carboxilato e hidroxilo, y una molécula de agua coordinada (Ow13), como se muestra en la Figura 49. Tres moléculas de agua adicionales se encuentran conectadas a los dímeros por enlaces de hidrógeno (Ow14→Ow16). Una revisión bibliográfica en la base de datos Cambridge Structural Database (CSD) y en las bases de datos bibliográficas: Scopus y Science Finder arrojó la existencia de un polimorfo [57] y un isomorfo con fórmula molecular  $[Mn_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)]$  [56].

En la formación de los dímeros, ambos tartratos enlazan a los centro metálicos por dos anillos quelato de cinco miembros entre un átomo carboxilato y un hidroxilo. En L1 ambos carboxilatos presentan una coordinación puente bidentado, mientras que en L2 un carboxilato presenta coordinación puente bidentado y el otro monodentado (Figura 50).

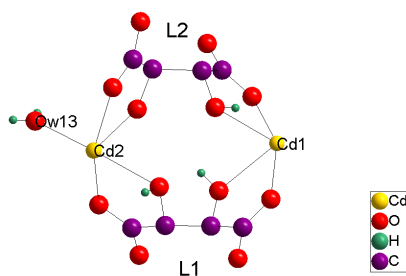


Figura 49. Unidad asimétrica de TartCd-III. Las moléculas de agua libre y los átomos de hidrógeno de las cadenas tartrato se omiten por claridad



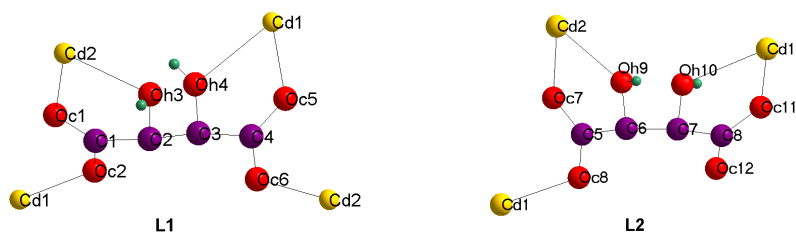


Figura 50. Modo de enlace de los aniones tartrato en TartCd-III

Los átomos de Cd1 y Cd2 presentan una coordinación octaédrica distorsionada con ambientes muy similares, como se muestra en la Figura 51; las distancias y ángulos de enlace alrededor de los cationes se presentan en la Tabla 33. Cd1 está coordinado cuatro Oc y dos Oh pertenecientes a cuatro tartratos distintos, mientras que el ambiente de Cd2 contiene tres Oc y dos Oh provenientes de tres ligantes y una molécula de agua. Las distancias de enlace alrededor de Cd1 varían en el rango 2.212(3)-2.249(3) Å para los átomos tipo Oc y 2.411(3)-2.442(3) Å para los Oh. Las posiciones axiales del octaedro corresponden a la distancia más larga de cada tipo (Oc8 y Oh4). De acuerdo a la entidad dimérica, el poliedro presenta dos anillos quelato de cinco miembros: uno conectando dos átomos del plano ecuatorial y uno entre un átomo axial y uno ecuatorial; como resultado, todos los ángulos internos del poliedro difieren significativamente de los 90°. En la esfera de coordinación de Cd2 las distancias de enlace varían en un rango de 2.179(2)-2.299(3) Å para Oc y 2.312(3)-2.360(3) Å para Oh. Los átomos axiales son Oh4, que corresponde a la distancia de enlace más larga, y la molécula de agua Ow13 (2.233(3) Å). Al igual que se observó en Cd1, este poliedro presenta un anillo quelato de cinco miembros en el plano ecuatorial y uno conectando un átomo axial con uno ecuatorial.

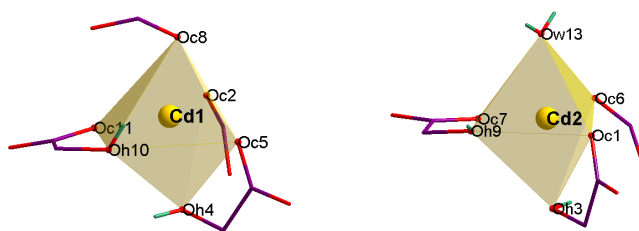


Figura 51. Poliedros de coordinación de los átomos de Cd en TartCd-III

Tabla 33. Distancias de enlace alrededor de los átomos de Cd en TartCd-III

Cd1	Cd2
Cd1-Oc11 = 2.212 (3) Å	Cd2-Oc6 = 2.179 (2) Å
Cd1-Oc2 = 2.233 (3) Å	Cd2-Oc1 = 2.229 (2) Å
Cd1-Oc5 = 2.241 (3) Å	Cd2-Ow13 = 2.233 (3) Å
Cd1-Oc8 = 2.249 (3) Å	Cd2-Oc7 = 2.299 (3) Å
Cd1-Oh10 = 2.411 (3) Å	Cd2-Oh9 = 2.312 (3) Å
Cd1-Oh4 = 2.442 (3) Å	Cd2-Oh3 = 2.360 (3) Å
O11-Cd1-O2 = 90.58 (11)°	O6-Cd2-O1 = 114.00 (11)°
O2-Cd1-O5 = 102.23 (12)°	O6-Cd2-O7 = 87.29 (10)°
O11-Cd1-O10 = 71.55 (9)°	O1-Cd2-O9 = 89.4 (1)°
O5-Cd1-O10 = 92.43 (10)°	O7-Cd2-O9 = 69.82 (9)°
O5-Cd1-O4 = 70.47 (9)°	O1-Cd2-O3 = 71.59 (10)°
O8-Cd1-O4 = 158.29 (10)°	O13-Cd2-O3 = 164.83 (11)°

En la estructura extendida de TartCd-III, los dímeros están conectados a través de los carboxilatos para formar láminas poliméricas que crecen paralelas al eje b (Figura 52a y b). Estas láminas están conectadas por los átomos carboxilato Oc6 y por una red de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo, los Oc y las moléculas de agua alojadas entre las láminas (Figura 52c). El resultado es una estructura tridimensional porosa, con canales de aproximadamente 3.96(4) Å por 8.51(5) Å entre las láminas y canales de aproximadamente 3.29(4) Å por 7.68(4) Å a lo largo del eje c (Figura 53).

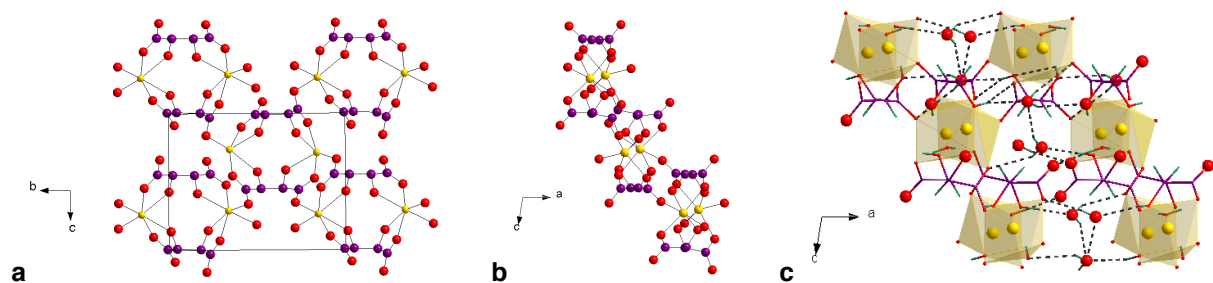


Figura 52. Láminas poliméricas formadas por los dímeros en TartCd-III: vistas a lo largo del a) eje a y b) eje b; c) enlaces de hidrógeno que conectan las láminas.

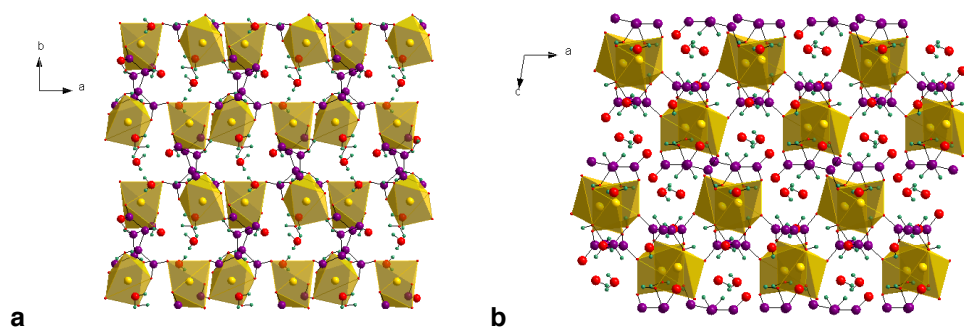


Figura 53. a) Vista de la estructura extendida de TartCd-III a lo largo del eje c y b) a lo largo del eje b, donde se identifican los canales formados entre las láminas.

### 3.8. Potenciales aplicaciones

En términos generales, las estructuras formadas a partir de la unión de cadenas orgánicas y cationes metálicos suelen presentar cierta flexibilidad que resulta interesante para su aplicación en el almacenamiento de moléculas pequeñas. En particular, la reversibilidad del proceso de hidratación-deshidratación de los tartratos de cadmio (TartCd) y el SucCu los hacen candidatos ideales para esta aplicación. En este sentido, el tamaño de los poros formados en las láminas inorgánicas de TartCd-II lo hacen un candidato particularmente atractivo.

En el SucCu la deshidratación ocurre sin la necesidad de aumentar la temperatura, simplemente exponiendo el compuesto hidratado a un ambiente seco. Una vez deshidratado, si se expone a un ambiente saturado de alguna molécula polar, esta será atraída fuertemente por los átomos de cobre, generando un efecto compuerta inducido por el adsorbato; este proceso se ilustra en la Figura 54. Como resultado se verán modificadas las propiedades del material, permitiendo su aplicación como sensor molecular.

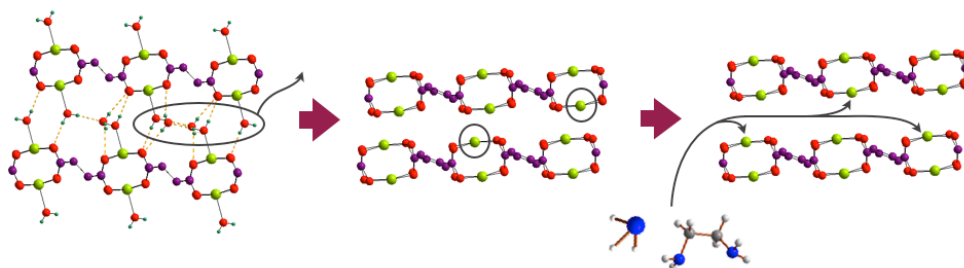


Figura 54. Esquema del proceso de deshidratación e incorporación de otros adsorbatos

Las estructuras de AdipCu y AdipZn presentan enrejados tridimensionales donde las cadenas actúan como pilares entre láminas inorgánicas; debido a este arreglo podrían ser aplicados como adsorbentes en condiciones supercríticas, donde las altas presiones contribuirían a aumentar la flexibilidad de las cadenas y permitir el acceso de las moléculas huésped. Como consecuencia de la incorporación de las moléculas huésped, las cadenas se deformarán significativamente, cambiando sus propiedades fisicoquímicas y permitiendo su aplicación también como sensores. De la misma manera, en la estructura de SucZn las altas presiones podrían inducir la adsorción de moléculas dentro de las láminas poliméricas flexibles.

Como se discutió en la sección 3.4, en el arreglo espacial del AdipZn las cadenas L1 proporcionan rigidez a la estructura al mismo tiempo que los pilares L2 permite cierta flexibilidad. Gracias a la rigidez generada por L1 se podría pensar en modificar la estructura post-síntesis, atacando químicamente o radiológicamente las cadenas para incrementar la accesibilidad de moléculas huésped a través de la creación de canales aleatorios.

En las estructuras tridimensionales de los tartratos de cadmio, particularmente TartCd-I y TartCd-III que contienen aglomerados metálicos 0D; se podría atacar químicamente el bloque inorgánico, desmetalizando parcialmente la estructura para generar poros de mayor tamaño.

En la estructura del SucZn, la interacción entre láminas poliméricas a través de enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo abre la posibilidad de implementar diversas aplicaciones. El termograma evidencia que su descomposición ocurre de manera escalonada, comenzando con una deshidroxilación parcial; el control de este proceso permitiría su aplicación como intercambiador iónico. La deshidroxilación parcial también podría permitir pilarear las láminas poliméricas con aglomerados metálicos rígidos generando un enrejado tridimensional.

Finalmente, los compuestos con bloques inorgánicos de dimensionalidad 0D y 1D podrían utilizarse como plantillas para la fabricación de nanopartículas y nanoalambres, respectivamente.

## Capítulo 4. Efecto de las condiciones de síntesis en la diversidad estructural de polímeros de coordinación

En este capítulo se estudia el efecto de algunas condiciones de síntesis en la composición de equilibrio de los sistemas:

B.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 / \text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$ ; Succinatos de Zinc

E.  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{O}$ ; Tartratos de Cadmio

Para ello se varían: la proporción ligante:metal de los reactivos, la temperatura y el tiempo de calentamiento. Los patrones de difracción de rayos X de polvos de los productos de reacción se estudian para determinar su composición de fases, permitiendo identificar tendencias hacia la formación de los distintos arreglos espaciales debido a la variación de los parámetros de reacción.

En base a los resultados reportados por Livage et al. [25] y Forster et al. [16, 29] en la familia de los succinatos de cobalto, sabemos que la proporción ligante:metal de los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción son las variables de reacción más importantes para determinar la composición de fases de los productos de reacción. En colaboración con el grupo de trabajo del Dr. Jorge Balmaseda Era se hicieron experimentos preliminares variando dichos parámetros de reacción en los sistemas objeto de estudio para identificar la posible existencia de fases desconocidas de estos compuestos. A raíz de los resultados obtenidos se diseñaron los experimentos factoriales de los sistemas B y E cuyos resultados se presentan a continuación.

### 4.1. La familia de los Succinatos de Zinc

El estudio del efecto de las condiciones de síntesis en la familia de los succinatos de zinc se divide en dos partes: síntesis hidrotermal y síntesis con calentamiento a reflujo. En ambos experimentos se mantiene constante la temperatura y se varían la proporción ligante:metal de los reactivos y el tiempo de calentamiento. En la síntesis hidrotermal el tiempo corresponde a los días dentro de la mufla y en la síntesis con calentamiento a reflujo representa las horas en condiciones de reflujo.

#### 4.1.1. Síntesis hidrotermal

A partir del experimento factorial  $3^2$  con los factores: proporción ligante:metal de los reactivos y tiempo (días) de calentamiento, se obtuvieron nueve productos policristalinos. En los patrones de difracción de rayos X de polvos se identificaron mezclas de dos fases reportadas:  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$  y  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$  [37]; la composición porcentual de fases se determinó a partir de un análisis cuantitativo de fases por el Método de Rietveld de los patrones de difracción. Los factores y niveles del experimento factorial y la composición porcentual de fases de los productos resultantes se describen en la Tabla 34.

Tabla 34. Niveles del diseño factorial 3<sup>2</sup> de síntesis hidrotermal de succinatos de zinc y composición de fases de los productos

No. reacción	Factores			Composición porcentual de fases (%)	
	proporción ligante:metal	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	Zn(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )-α	Zn(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )-β
1	5:3	150	9	55.7 (9)	44.3 (8)
2	3:5	150	9	3.0 (4)	97.0 (1)
3	5:5	150	9	< 3	> 97
4	5:5	150	6	< 3	> 97
5	3:5	150	6	87.6 (8)	12.4 (4)
6	5:3	150	6	100	0
7	5:5	150	3	< 3	> 97
8	5:3	150	3	100	0
9	3:5	150	3	< 3	> 97

#### 4.1.2. Síntesis con calentamiento a reflujo

Se llevaron a cabo nueve reacciones considerando los factores: proporción ligante:metal de los reactivos y tiempo (horas) de calentamiento a reflujo, obteniendo productos policristalinos formados por tres fases distintas de succinatos de zinc: Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)-α, Zn(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)-β y el compuesto nuevo SucZn, cuya estructura se describe en la sección 3.2. Los factores y niveles del experimento factorial y la composición porcentual de fases de los productos resultantes<sup>5</sup> se describen en la Tabla 35.

En la mayoría de las muestras se obtuvieron impurezas que no pudieron ser identificadas, por lo tanto se llevó a cabo un análisis semi-cuantitativo de fases, considerando solamente las fases de succinatos de zinc identificadas.

Tabla 35. Niveles del diseño factorial 3<sup>2</sup> de síntesis con calentamiento a reflujo de succinatos de zinc y composición de fases de los productos

No. reacción	Factores			Composición porcentual de fases (%)		
	proporción ligante:metal	Temperatura (°C)	Tiempo de reflujo (hr)	Zn(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )-α	Zn(C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )-β	SucZn
R01	5:5	94	8	21 (1)	71 (2)	8.0 (3)
R02	5:3	94	8	0	0	100
R03	3:5	94	8	0	> 97	< 3
R04	5:5	94	4	9.2 (6)	90.8 (20)	0
R05	5:3	94	4	100	0	0
R06	3:5	94	4	19 (1)	81 (3)	0
R07	5:5	94	12	71 (3)	23 (1)	6.0 (3)
R08	5:3	94	12	97 (3)	0	3.4 (1)
R09	3:5	94	12	0	0	100

<sup>5</sup> Debido a que todas las muestras presentaron impurezas que no pudieron ser identificadas, el análisis cuantitativo de fases se llevó a cabo considerando solamente las fases de succinatos de zinc identificadas.

En la Figura 55 se muestran de forma gráfica los resultados de las Tabla 34 y Tabla 35; presentando la composición porcentual de fases en cada producto en función de la variación de los factores para los experimentos de síntesis hidrotermal (Figura 55a) y síntesis con calentamiento a reflujo (Figura 55b).

Para síntesis hidrotermal (Figura 55a), la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$  se obtiene pura bajo condiciones de exceso de ácido (5:3) y con un tiempo de calentamiento no mayor a 6 días. En síntesis con calentamiento a reflujo (Figura 55b) se obtiene de forma aislada también con una proporción 5:3 y con un tiempo de calentamiento bajo reflujo de 4 horas. Estos resultados sugieren que la formación de esta fase está determinada por la proporción ligante:metal de los reactivos y que la temperatura de calentamiento juega un rol secundario en su formación.

Las condiciones de síntesis utilizadas no permiten la obtención de la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$  pura. Bajo condiciones de síntesis hidrotermal se manifiesta en 7 de 9 reacciones, mientras que bajo condiciones de síntesis con calentamiento a reflujo se obtiene únicamente en 5 de 9 reacciones; estos resultados sugieren que su formación es favorecida por temperaturas mayores. En contraste con la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$ , la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$  se forma principalmente en condiciones de proporción equimolar (5:5) o con un exceso de metal (3:5).

Las condiciones de síntesis con calentamiento a reflujo permitieron la formación de una nueva fase de succinato de zinc,  $\text{SucZn}$ , cuya estructura se determinó por primera vez en el marco de este proyecto de tesis doctoral (ver sección 3.2). Para la formación de este compuesto fue determinante la temperatura de calentamiento, mientras que los otros factores que se variaron no mostraron una tendencia clara hacia su formación.

La aparición de  $\text{SucZn}$  al disminuir la temperatura de reacción sugiere un fenómeno interesante. Los compuestos  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$  y  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$ , favorecidos por síntesis en condiciones hidrotermales a  $150^\circ\text{C}$  con presión autogenerada, presentan enrejados 3D formados por unidades inorgánicas mononucleares. En contraste, el compuesto  $\text{SucZn}$ , sintetizado bajo condiciones de reflujo a  $94^\circ\text{C}$  y presión atmosférica, exhibe una estructura laminar con cadenas inorgánicas donde los átomos de Zn se encuentran conectados por grupos hidroxilo. Esto sugiere que la reducción de la presión y la temperatura en la síntesis a reflujo favorecen la incorporación de grupos hidroxilo a la estructura, contribuyendo a la formación de una conectividad Zn-O-Zn. Sin embargo, la coordinación tetraédrica de los átomos de Zn y puente bidentado de los carboxilatos, misma en los tres compuestos, significó una disminución en la dimensionalidad total del material.

Comparando ambos métodos de síntesis, se puede concluir que las condiciones hidrotermales son más favorables que las de calentamiento a reflujo en la obtención de los succinatos de zinc; dado que con este último se obtuvieron una gran cantidad de impurezas.

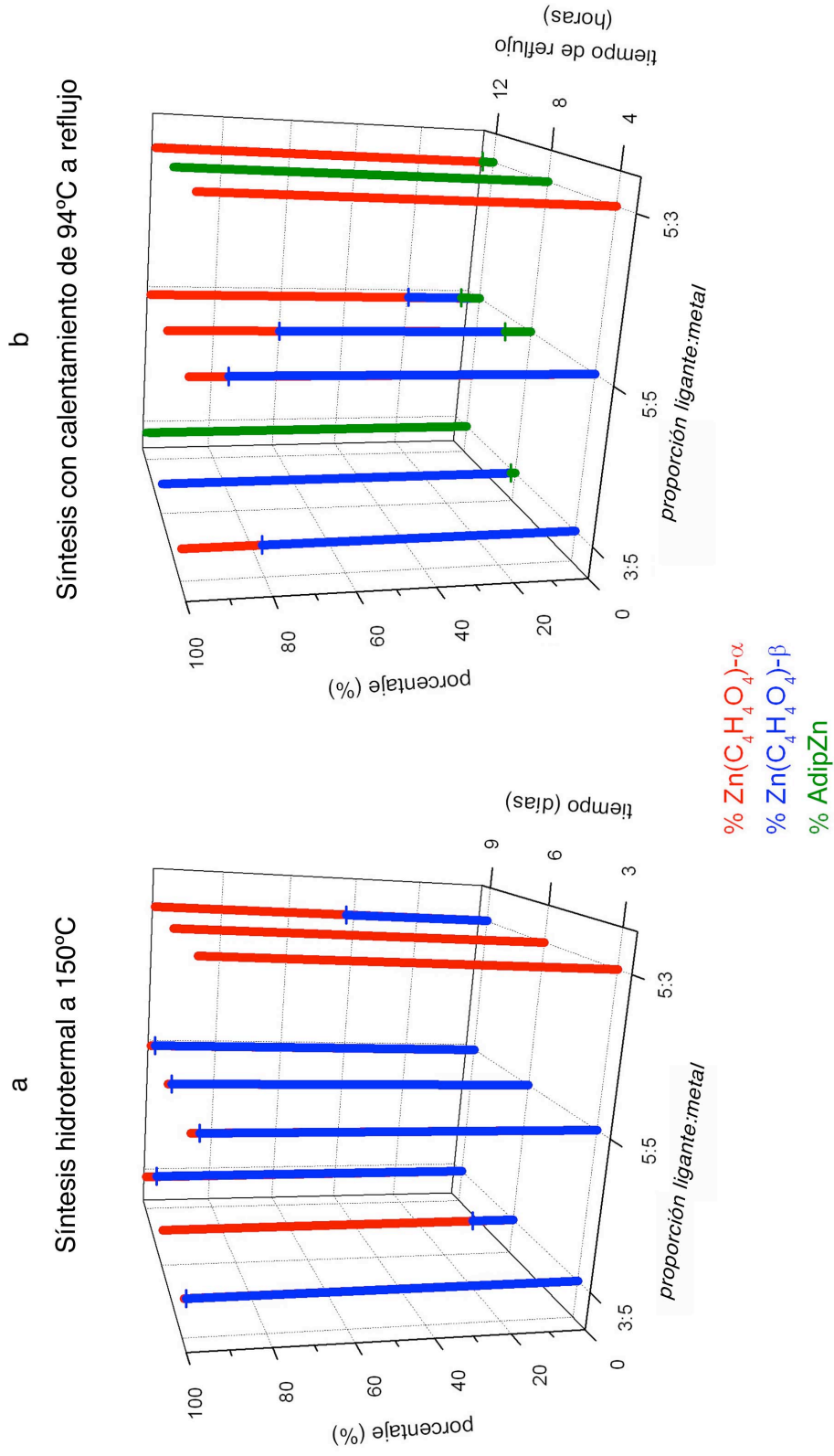


Figura 55. Efecto de las condiciones de síntesis en los succinatos de zinc. Composición porcentual de fases en función de la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento para a) síntesis hidrotermal a 150°C; b) síntesis con calentamiento de 94°C a reflujo

## 4.2. La familia de los Tartratos de Cadmio

Un experimento factorial  $3^3$  con los factores: proporción ligante:metal de los reactivos, temperatura y tiempo de calentamiento resultó en veintisiete productos, todos formados por mezclas de monocristales y policristales de cuatro fases distintas de tartratos de cadmio<sup>6</sup>, tres de ellas desconocidas y su estructura determinada por primera vez dentro del marco de este proyecto de tesis doctoral, y una fase reportada previamente en la literatura:

- I. TartCd-I (ver sección 3.5)
- II. TartCd-II (ver sección 3.6)
- III. TartCd-III (ver sección 3.7)
- IV.  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$  [55]

Para determinar la composición de fases en cada reacción se midieron patrones de difracción de los policristales obtenidos a partir de la síntesis y del polvo generado al moler algunos de los monocristales. Se encontró que en una misma reacción las fases obtenidas en forma policristalina y en forma de monocristales no eran siempre las mismas. Por esta razón no fue posible hacer un análisis cuantitativo de fases, ya que hubiera sido necesario moler todos los monocristales y mezclarlos con los policristales para obtener un patrón que representara la composición porcentual real de los productos de reacción. Por lo tanto, se hizo un análisis cualitativo de los patrones, identificando las fases presentes en cada producto pero sin determinar la proporción entre ellas.

Los factores y niveles del experimento factorial y la composición de fases de los productos resultantes se describen en la Tabla 36. En la Figura 54 se muestra la composición de fases de la Tabla 36 para cada uno de los niveles de la temperatura. De los 21 productos que resultaron en mezcla de fases solamente una está formada por tres fases, siendo el resto mezclas de dos fases. Ello sugiere que, en general, se puede esperar que las condiciones de equilibrio se alcancen con la formación de la segunda fase, desfavoreciendo la formación de una tercera. No obstante, no hay evidencia que sugiera que ciertas fases se forman por pares, donde la formación de una fase pudiera influenciar la formación de una segunda fase específica.

Tabla 36. Niveles del diseño factorial  $3^3$  y composición de fases de los productos

No. reacción	Factores			Composición de fases
	proporción ligante:metal	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	
1	3:5	75	1	II + III
2	3:5	75	3	I
3	3:5	75	5	I + III
4	5:5	75	1	I + II + III
5	5:5	75	3	I
6	5:5	75	5	I + III
7	5:3	75	1	I
8	5:3	75	3	I + III
9	5:3	75	5	I + III
10	3:5	90	1	I + II

<sup>6</sup> Para simplificar la lectura, se identificará a cada fase con el número romano asignado al enlistarlos.



No. reacción	Factores			Composición de fases
	proporción ligante:metal	Temperatura (°C)	Tiempo (días)	
11	3:5	90	3	I + II
12	3:5	90	5	I + II
13	5:5	90	1	I
14	5:5	90	3	I + II
15	5:5	90	5	I
16	5:3	90	1	I + III
17	5:3	90	3	I + III
18	5:3	90	5	I + IV
19	3:5	100	1	I
20	3:5	100	3	III + IV
21	3:5	100	5	II + IV
22	5:5	100	1	I + IV
23	5:5	100	3	III + IV
24	5:5	100	5	II + III
25	5:3	100	1	I + III
26	5:3	100	3	III + IV
27	5:3	100	5	III + IV

En las condiciones de reacción empleadas, TartCd-I es la que se forma más comúnmente, y es la única que se obtiene pura. Se obtiene pura para todas las temperaturas y con condiciones de proporción ligante:metal y tiempo de calentamiento distintos, sugiriendo que para cada temperatura se necesitan condiciones de reacción distintas para obtenerla pura. Para las temperaturas de reacción 75°C y 90°C aparece en al menos 8 de los 9 productos; sin embargo, a 100°C solamente se forma en 3 productos. Estos resultados sugieren que su formación es favorecida por una temperatura menor o igual a 90°C. Esta conclusión se refuerza por el hecho de que a 100°C la obtención de esta fase se limite a un día de calentamiento.

La formación de TartCd-II se ve favorecida para una temperatura de 90°C con una proporción ligante:metal de 3:5. En estas condiciones de exceso del metal, los ligantes están en un medio muy cargado electrostáticamente; lo cual favorece la desprotonación de los grupos hidroxilo de las cadenas permitiendo la coordinación de un mayor número de cationes.

En las condiciones estudiadas, TartCd-III se obtiene siempre en mezcla. Su formación se ve favorecida para los 75°C y 100°C; sin embargo, no es posible identificar tendencias claras de proporción ligante:metal y tiempo de calentamiento que ayuden a su formación.

$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$  se forma a temperaturas de reacción mayores, obteniéndose solamente en una reacción para 90°C con el mayor tiempo de calentamiento posible (5 días), pero en 6 de 9 productos a 100°C. En ningún caso se obtiene pura, es probable que sea necesario trabajar con temperaturas más altas para lograrlo.

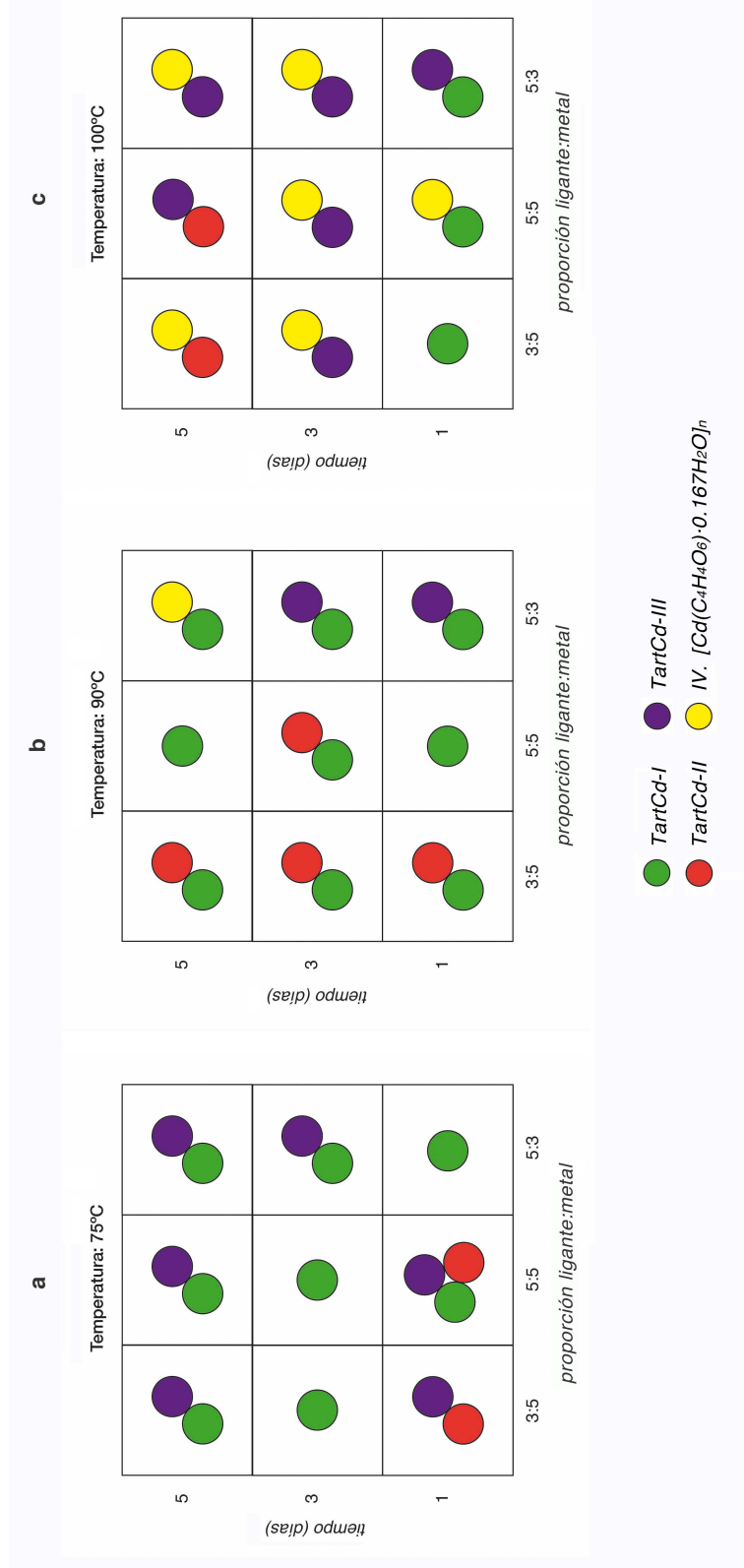


Figura 56. Efecto de las condiciones de síntesis en los tartratos de cadmio. Composición de fases en función de la proporción ligante:metal y el tiempo de calentamiento a: a) 75°C; b) 90°C y c) 100°C

## Capítulo 5. Efectos del ligante y del metal conector en ciertas características de las estructuras cristalinas

En este capítulo se analizan tendencias sobre el rol de la coordinación de los carboxilatos y la geometría de coordinación de los metales conectores para la formación de las estructuras cristalinas de los compuestos estudiados. Para ello se consideran los resultados presentados en las Tablas 4, 5 y 6 de la sección 1.5 de estructuras reportadas en la literatura y la Tabla 35, a continuación, correspondiente a las estructuras determinadas dentro del marco de este proyecto, descritas en el capítulo 3. Para apoyar la comprensión de este capítulo, en el Anexo III se organiza la información de las tablas mencionadas anteriormente en función del metal conector.

En la sección 5.1 se discuten algunas características particulares observadas en la familia de los tartratos, que resultan a partir de los grupos hidroxilo pertenecientes a la cadena del anión tartrato, siendo estos: (i) la formación de entidades diméricas que suelen funcionar como unidades constructoras de las estructuras de tartratos metálicos, y (ii) la desprotonación de los grupos hidroxilo pertenecientes a la cadena para aumentar la carga negativa del anión tartrato a -3 y -4.

Con el objetivo de identificar los efectos del ligante orgánico y del ión metálico utilizado como nodo conector, se analizan las siguientes características estructurales de los compuestos estudiados: 5.2 Modo de coordinación de los ligantes y sus carboxilatos; 5.3 Geometría de coordinación de los iones metálicos; 5.4 Dimensionalidad de la Unidad Inorgánica (determinada a través de la conectividad M-O-M); 5.5 Dimensionalidad Total (establecida por los enlaces covalentes y de coordinación entre metales y ligantes); 5.6 Sistema cristalino; 5.7 Grado de hidratación; 5.8 Isoestructuralidad.

### 5.1. Características particulares de los tartratos metálicos debido a los grupos hidroxilo de la cadena del ligante

#### 5.1.1. Entidades diméricas como unidades constructivas de las estructuras

En todas excepto una de las estructuras de tartratos estudiadas se identifica la presencia de dímeros formados por dos iones metálicos conectados por dos ligantes tartrato a través de anillos quelato de cinco miembros (Figura 57). En estas unidades los iones metálicos y los carboxilatos de los ligantes presentan una gran variedad de modos de coordinación, en consecuencia la conectividad entre los dímeros difiere ampliamente resultando en una diversidad de arreglos cristalinos.

Tabla 37. Características estructurales de los succinatos, adipatos y tartratos de cobre, zinc y cadmio determinados dentro del marco de este proyecto y descritos en el Capítulo 3

Ligante	ion metálico	Fórmula molecular	Clave	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal
Succinato	Cu	$\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$	SucCu	Triclínico P-1	Unidades mononucleares	Cadenas	2	punteo bidentado	2	cuadrada plana
	Zn	$\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$	SucZn	Ortorrómico Cccm	Cadenas	Láminas	1	punteo bidentado	1	tetraédrica
Adipato	Cu	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	AdipCu	Monoclínico $\text{P}2_1/\text{c}$	Láminas	3D	1	punteo bidentado	1	octaédrica
	Zn	$\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	AdipZn	Monoclínico $\text{Pc}$	láminas	3D	2	punteo quelato tridentado	2	octaédrica
Tartrato	Cd	$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	TartCd-I	Ortorrómico $\text{P}2_12_12_1$	Aglomerados	3D	3	L1 y L2: punteo bidentado y punteo quelato tridentado L3: punteo bidentado y monodentado	3	Cd1: antiprismática cuadrada Cd2 y Cd3: octaédrica
		$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$	TartCd-II	Ortorrómico $\text{P}2_12_12$	Láminas	3D	2	punteo bidentado y punteo quelato tridentado	3	Cd1 y Cd2: octaédrica monoapicada Cd3: octaédrica
		$\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	TartCd-III	Monoclínico $\text{P}2_1$	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: punteo bidentado L2: punteo bidentado y monodentado	2	octaédrica

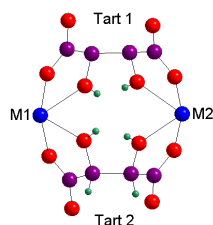


Figura 57. Entidades diméricas comúnmente presentes en la familia de los tartratos

Además de los compuestos estudiados en este proyecto de tesis, estructuras formadas por entidades diméricas han sido ampliamente documentadas en la literatura para tartratos metálicos [107-116].

La unidad asimétrica de los tartratos está comúnmente formada por un dímero, como es el caso del compuesto TartCd-III (Figura 58a), aunque en ocasiones está constituida por parte del dímero, como en  $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [53] (Figura 58b), o inclusive por más de uno, visto en  $[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [54] (Figura 58c). En la mayoría de los casos la unidad básica, mostrada en la Figura 57, suele también presentar moléculas de agua coordinadas a los iones metálicos. De los objeto de estudio, TartCd-I (Figura 59a y b) y  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$  (Figura 59c y d) presentan unidades asimétricas con una conectividad muy distinta entre aniones y cationes, no obstante en sus estructuras extendidas es posible identificar la presencia de dichas entidades diméricas.

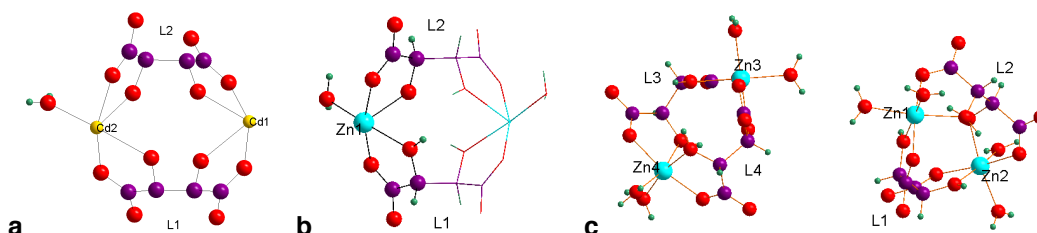


Figura 58. Unidades asimétricas de a) TartCd-III, b)  $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y c)  $[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

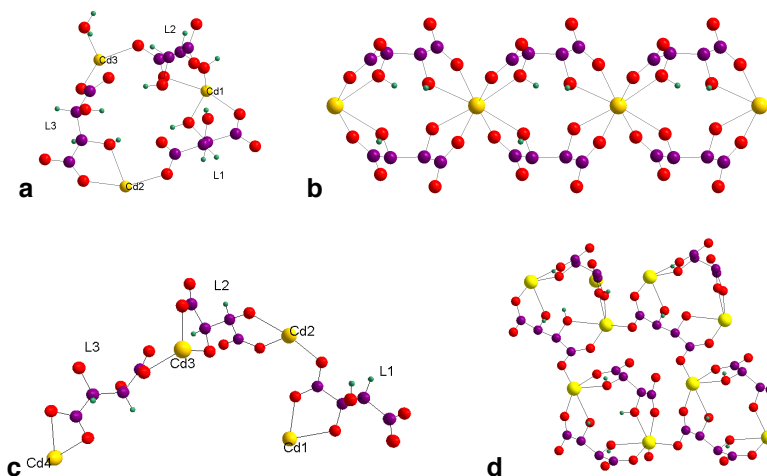


Figura 59. a) unidad asimétrica y b) conectividad de unidades diméricas en el enrejado de TartCd-I; c) unidad asimétrica y d) conectividad de unidades diméricas en el enrejado de  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$

El único compuesto que no contiene unidades diméricas en su estructura es  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [51], debido a que uno de los carboxilatos del ligante permanece protonado.

### 5.1.2. Desprotonación de los grupos hidroxilo para aumentar la carga negativa del anión tartrato a -3 y -4

En el compuesto TartCd-II los ligantes tartrato presentan una carga -3, donde uno de los grupos hidroxilo pertenecientes a la cadena está desprotonado. El grupo alcoxi resultante tiene la capacidad de unirse a 3 átomos metálicos además del carbono, en contraste con los grupos hidroxilo que solamente coordinan a un átomo metálico además del carbono.. Como consecuencia, se forman tres anillos quelato de cinco miembros en cada ligante, donde el tercero se forma entre el alcoxi y el grupo hidroxilo remanente (Figura 60).

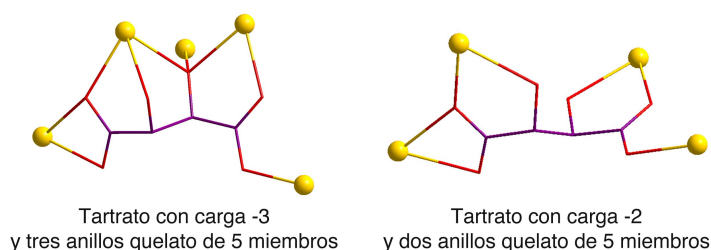


Figura 60. Tartratos con carboxilatos equivalentes pero carga -3 en TartCd-II y carga -2 en TartCd-I

La unidad asimétrica de este compuesto es similar a las unidades diméricas formadas por los tartratos de carga -2, con la diferencia de que incrementa el número de anillos quelato de cinco miembros debido a los grupos alcoxi (Figura 61).

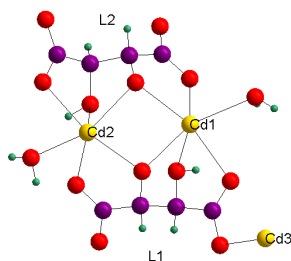


Figura 61. Unidad asimétrica de TartCd-II

En la literatura se han reportado compuestos con ligantes de carga -3 y -4 para metales conectores distintos a los estudiados en este documento, algunos de ellos son:  $[\text{In}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  [117] con carga -3,  $\text{KMn}_2[(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2\text{B}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [118],  $\text{K}_2\{\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)\}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [119] y  $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [120] con carga -4.

## 5.2. Modo de coordinación de los ligantes y sus carboxilatos

Los modos de coordinación más frecuentes en las familias estudiadas son monodentado, que corresponde al 27% de los carboxilatos, y puente bidentado con el 40% (Figura 62). Este resultado está fuertemente influenciado por la tendencia hacia la formación de entidades diméricas de los tartratos discutida en la sección 5.1.1, donde el 50% de los carboxilatos son puente bidentado y el 39% monodentados. (Figura 63).

La familia de los succinatos presenta todos los modos de coordinación encontrados; esta es la única familia que manifiesta las coordinaciones más altas: puente tridentado y puente quelato tetradentado, coordinando a tres centros metálicos cada uno. En contraste, los ligantes adipato y tartrato presentan carboxilatos cuya máxima coordinación es a dos centros metálicos (Figura 63).

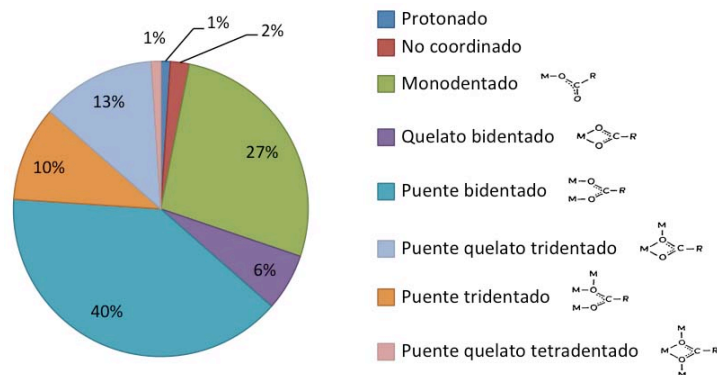


Figura 62. Frecuencia de aparición de los distintos modos de coordinación de los carboxilatos en los succinatos, adipatos y tartratos objeto de estudio.

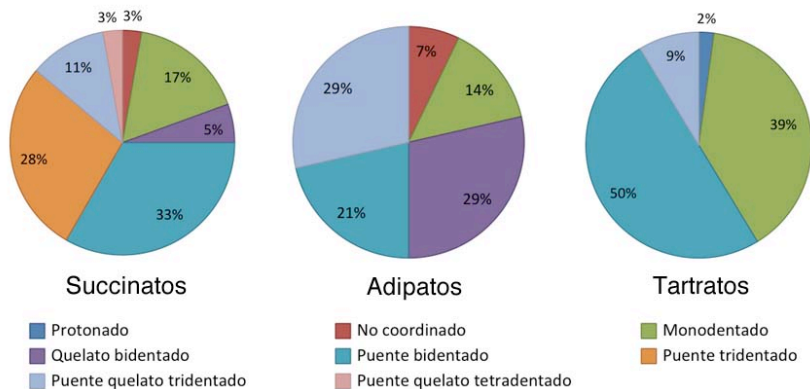


Figura 63. Modo de coordinación de los carboxilatos presentes en los compuestos de las tres familias estudiadas

En la familia de los adipatos la coordinación total de los ligantes, determinada por el número de iones metálicos que coordina, es bidentada en el 57% de los ligantes y tetradentada en el 43%, como se muestra en la Figura 64. Estos ligantes resultan principalmente de la combinación de carboxilatos quelato bidentado o monodentados en el primer caso y carboxilatos puente bidentado o puente quelato tridentado en el segundo (Figura 65a y b). En contraste, en las familias de los succinatos y tartratos la mayoría de los ligantes son

tetradentados (39% y 48%, respectivamente), pero también presentan ligantes de mayor dimensionalidad: 9% pentadentados en los tartratos debido a la desprotonación de uno de los grupos hidroxilo (Figura 65c) y 28% hexadentados en los succinatos gracias a la combinación de carboxilatos puente tridentado (Figura 65d).

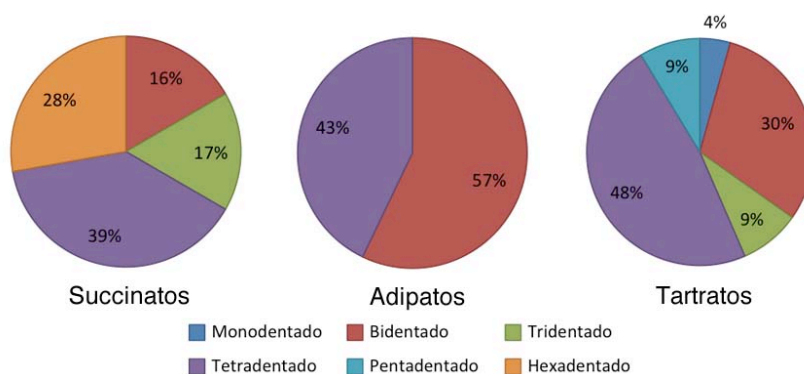


Figura 64. Coordinación total de los ligantes presentes en los compuestos de las tres familias estudiadas

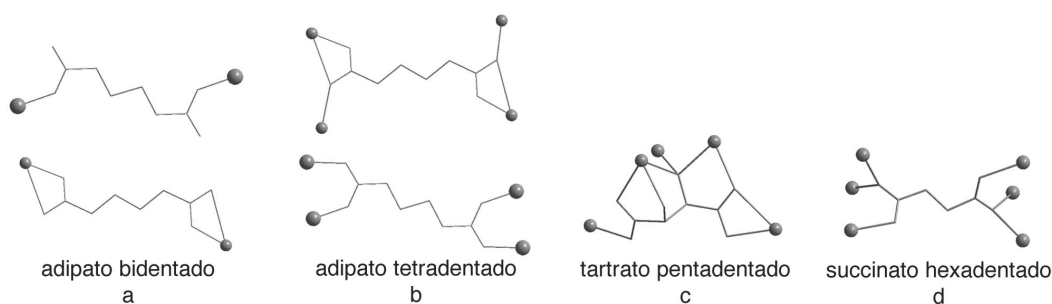


Figura 65. Ejemplos de coordinaciones de los ligantes a) y b) adipato, c) tartrato y d) succinato

A pesar de que la familia de los succinatos presenta la mayor diversidad de coordinaciones de los carboxilatos, con siete distintas (Figura 63), los ligantes resultantes solamente presentan cuatro coordinaciones diferentes. En cambio, en la familia de los tartratos, cuatro carboxilatos distintos se combinan para formar ligantes con cinco coordinaciones diferentes. Este resultado se debe a que solamente el 17% de los aniones succinato presentan coordinaciones distintas en ambos carboxilatos, mientras que el 35% de los aniones tartrato muestran este comportamiento.

En la Figura 66 se puede observar que en los compuestos con cobre o zinc como metal conector predominan las coordinaciones monodentado y puente bidentado de los carboxilatos; en contraste, para los compuestos con cadmio predomina significativamente la coordinación puente bidentado pero la coordinación monodentado es la menos frecuente. El mayor radio atómico del cadmio (Tabla 3) le permite una amplia diversidad de geometrías de coordinación ya que permite disminuir el impedimento estérico al coordinar a los ligantes, fomentando la coordinación de todos los Oc presentes en la estructura.



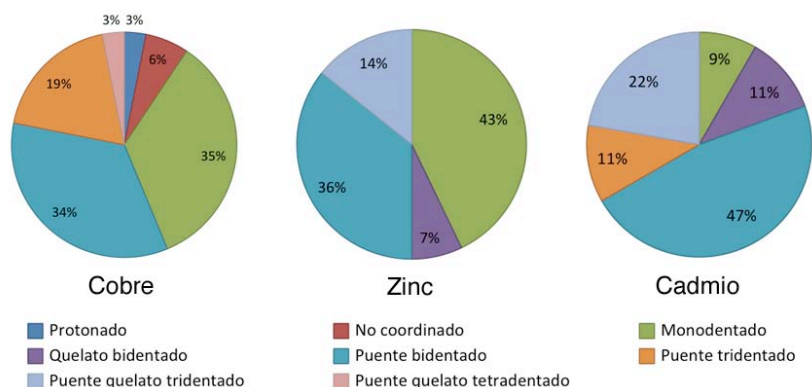


Figura 66. Modo de coordinación de los carboxilatos presentes en los compuesto de acuerdo al metal conector

### 5.3. Geometría de coordinación de los iones metálicos

La Figura 67 revela que la coordinación octaédrica predomina para los compuestos estudiados, presentándose en más del 60% de los compuestos formados con cada uno de los metales objeto de estudio.

El cadmio presenta números de coordinación relativamente grandes (NC = 6, 7 y 8) con cuatro geometrías de coordinación distintas, el cobre presenta tres geometrías de coordinación distintas con NC = 4, 5 y 6; y el zinc únicamente dos geometrías con NC = 4 y 6. Este resultado está directamente relacionado a la diferencia entre los radios atómicos de los metales, siendo 142 pm para Zn, 145 pm para Cuy 161 pm para Cd; al aumentar el radio atómico, los cationes pueden adoptar un mayor número de geometrías de coordinación para acomodar más átomos donadores en su esfera de coordinación.

Para cada ion metálico estudiado, aquellos enlazados únicamente a átomos tipo Oc presentan los números de coordinación más bajos. Asimismo, sus números de coordinación aumentan con la incorporación de grupos hidroxilo y moléculas de agua coordinada. La orientación de los ligantes alrededor de los iones metálicos debe estar fuertemente influenciada por restricciones estéricas; así, los ligantes pequeños como las moléculas de agua y grupos hidroxilo se pueden acomodar entre las cadenas orgánicas aumentando el número de coordinación del metal.

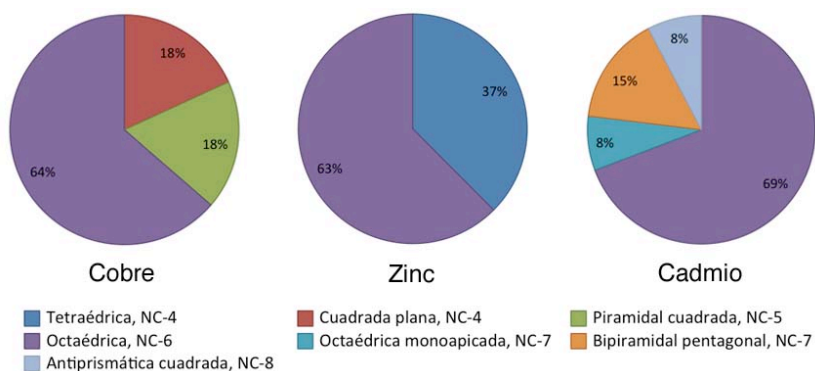


Figura 67. Geometría de coordinación de los metales presentes en los compuestos

La familia de los succinatos presenta la mayor diversidad de geometrías de coordinación adoptadas por los metales conectores (Figura 68), cuyos números de coordinación varían desde tetraédrica con NC = 4 hasta bipiramidal pentagonal con NC = 7. Las geometrías con número de coordinación 4 y 5 se presentan en las estructuras donde las únicas coordinaciones de los carboxilatos son puente bidentado, monodentado y no coordinado. El resto de los compuestos contienen al menos un carboxilato de mayor coordinación que contribuye a incrementar la geometría de coordinación de los cationes.

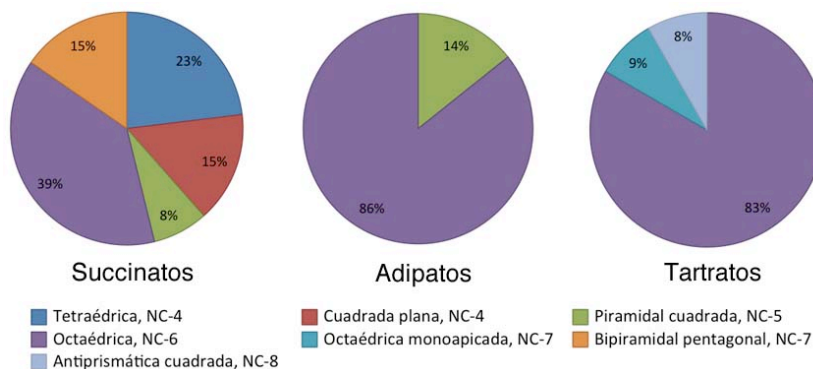


Figura 68. Geometría de coordinación de los metales presentes en los compuesto de las familias estudiadas

Se estudiaron seis compuestos de la familia de los adipatos, todos ellos formados por cationes con coordinación octaédrica a excepción de  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  [46] que contiene un catión octaédrico y uno piramidal cuadrado. En este compuesto es posible que la coordinación bidentada de los carboxilatos no haya permitido aumentar la coordinación del metal piramidal cuadrado a octaédrico, lo cual hubiera sido posible con una coordinación puente quelatante tridentado del carboxilato (Figura 69).

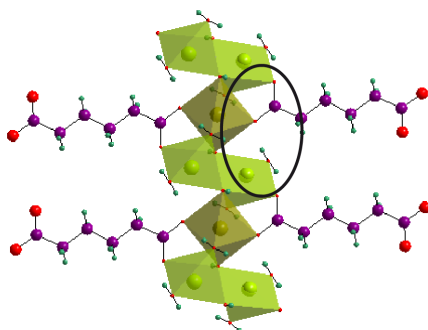


Figura 69. Fragmento de la estructura cristalina de  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Se resalta el carboxilato cuya coordinación pudo haber influido en la geometría piramidal cuadrado de algunos Cu

Los tartratos contienen metales con números de coordinación de 6 a 8, siendo el 83% octaédricos; de hecho todos los átomos de Cu y Zn presentan su máxima coordinación en estos compuestos. La coordinación octaédrica es favorecida por las entidades diméricas comúnmente formadas en estas estructuras cristalinas (sección 5.1.1); donde cuatro enlaces pertenecen a dos anillos quelato de cinco miembros de los tartratos que forman el dímero y

los otros dos corresponderán a moléculas de agua coordinada y/o a carboxilatos de otros dímeros permitiendo aumentar la dimensionalidad de la estructura resultante (Figura 70).

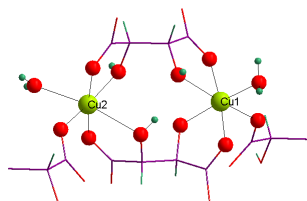


Figura 70. Ambiente de coordinación de los átomos de cobre octaédricos en  $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [50]

Los tartratos con los metales de mayor geometría de coordinación: octaédrica monoapicada y antiprismática cuadrada contienen a los carboxilatos de mayor coordinación: puente quelato tridentado. La geometría antiprismática cuadrada en el compuesto TartCd-I se atribuye a que el átomo de Cd pertenece a dos dímeros simultáneamente, siendo coordinado por cuatro anillos quelato de cinco miembros (Figura 71a) en lugar de los dos que suelen coordinar a los metales octaédricos (Figura 70); de estos cuatro anillos quelato, dos están formados por carboxilatos puente quelato tridentado. Los octaedros monoapicados pertenecen al compuesto TartCd-II, donde el aumento en el número de coordinación se puede atribuir a la múltiple coordinación de los grupos alcoxi en las cadenas de tartrato de carga -3 (Figura 71b), sumado a un carboxilato puente quelato tridentado en su esfera de coordinación.

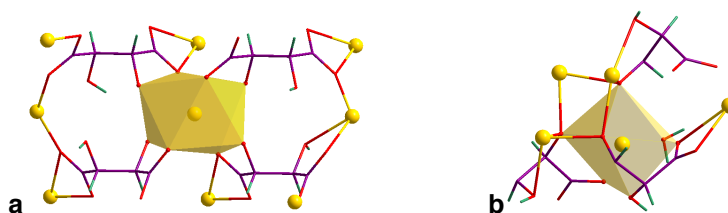


Figura 71. a) Ambiente de coordinación del átomo de cadmio antiprismático cuadrado en TartCd-I; b) ambiente de coordinación de uno de los átomos de cadmio octaédrico monoapicado en TartCd-II

La cadena corta del succinato le brinda una versatilidad que se refleja en una mayor diversidad tanto en los modos de coordinación que pueden adoptar los carboxilatos, como las geometrías de coordinación de los metales conectores. El ligante tartrato, a pesar de presentar una cadena de la misma longitud que el succinato, busca formar anillos quelato de cinco miembros a través de los grupos hidroxilo pertenecientes a las cadenas, obstaculizando las coordinaciones altas de los carboxilatos. Al mismo tiempo, el tartrato permite números de coordinación altos en los metales conectores debido a la cercanía de los átomos de oxígeno de la cadena, fomentando que varios átomos de oxígeno de una cadena se coordinen al mismo catión. En contraste, la familia de los adipatos muestra una tendencia a coordinaciones bajas de los carboxilatos y coordinación principalmente octaédrica de los iones metálicos; es probable que la longitud de la cadena influya en esta tendencia. Estos resultados sugieren que la longitud de la cadena y la presencia de otros grupos funcionales serán determinantes tanto en la geometría de coordinación del metal como en la coordinación de los carboxilatos.

## 5.4. Dimensionalidad de la Unidad Inorgánica

La dimensionalidad de la unidad inorgánica se discute en términos de la conectividad M-O-M, siendo el oxígeno proveniente de los carboxilatos de los ligantes, grupos hidroxilo o moléculas de agua coordinadas a los centros metálicos. A su vez, esta conectividad puede consistir de unidades mononucleares o aglomerados (0D), cadenas (1D) o láminas (2D) (Figura 1); en la Figura 72 se ilustra la relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y el ligante o metal conector en los compuestos estudiados..

La familia de los succinatos es la única donde se observa la formación de todos los tipos de conectividades M-O-M, incluyendo la presencia de dos bloques inorgánicos distintos en un mismo compuesto (cadenas 1D y láminas 2D). En contraste, en la familia de los tartratos solamente uno de los diez compuestos estudiados presenta una conectividad M-O-M con dimensionalidad mayor a 0D, siendo este TartCd-II; donde los ligantes tartrato de carga -3 presentan un alcoxi que coordina a tres centros metálicos favoreciendo una conectividad M-O-M que resulta en láminas.

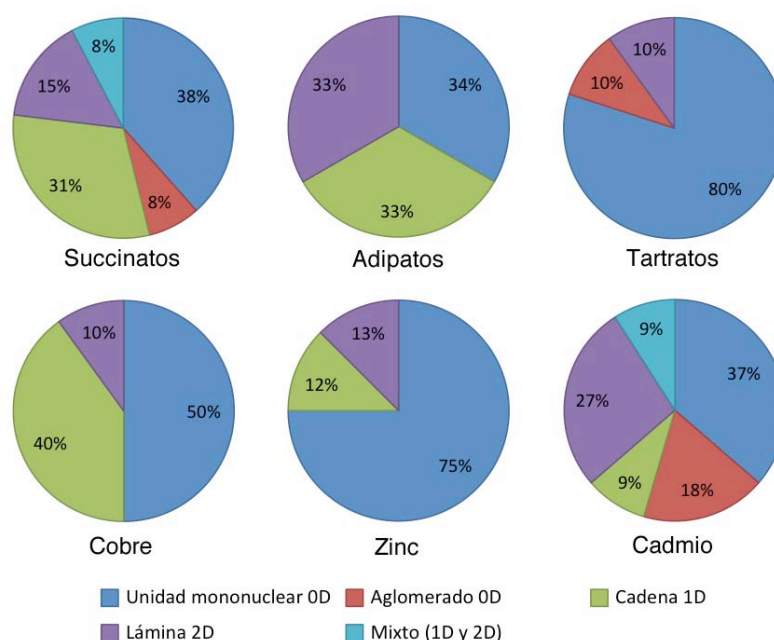


Figura 72. Dimensionalidad de la unidad inorgánica de los compuestos estudiados

En la familia de los tartratos predomina la formación de unidades inorgánicas 0D por dos razones fundamentales: (i) la tendencia a formar unidades diméricas descrita en la sección 5.1.1; (ii) la geometría del ligante tartrato al formar anillos de cinco miembros fomenta coordinaciones mayores de los átomos metálicos, pero al mismo tiempo los aleja, restringiendo su interacción y en consecuencia limitando la formación de una conectividad M-O-M extendida.

Como se discutió en las secciones 5.2 y 5.3, el succinato muestra una gran versatilidad al coordinar a los centros metálicos, a través de una amplia variedad de coordinaciones de los carboxilatos, permitiendo la formación de distintos tipos de conectividades M-O-M.

En los adipatos, la formación de cadenas y láminas inorgánicas se debe principalmente a la incorporación de grupos hidroxilo o moléculas de agua que actúan como puente entre dos átomos metálicos, generando una conectividad M-O-M extendida (Figura 69, Figura 73a y b). En el único compuesto donde esta conectividad se puede atribuir únicamente a los carboxilatos es AdipZn, gracias a su coordinación puente quelato tridentado (Figura 73c).

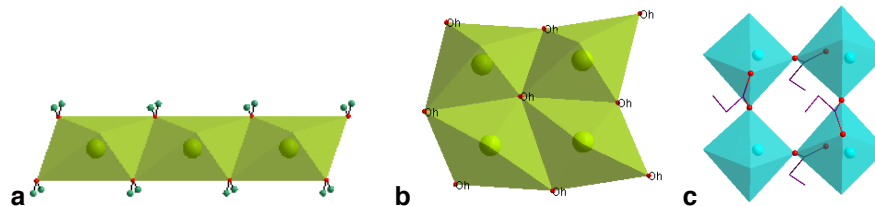


Figura 73. Conectividad M-O-M a través de a) moléculas de agua en  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ; b) grupos hidroxilo en AdipCu y c) carboxilatos puente quelato tridentado en AdipZn

En general, en los compuestos con cadmio se observa la formación de unidades de mayor dimensionalidad que con los otros metales estudiados; el 27% de los compuestos con cadmio presentan láminas inorgánicas, mientras que menos del 15% de los compuestos con cobre y zinc las forman. A su vez, el cadmio es el único metal que forma dos tipos de unidades inorgánicas distintas dentro de una misma estructura. Como se discutió en la sección 5.3, el cadmio presenta la mayor diversidad de geometrías de coordinación, con los números de coordinación más altos encontrados en los compuestos estudiados. En consecuencia, el cadmio puede acomodar un número mayor de ligantes en su esfera de coordinación, fomentando la formación de una conectividad M-O-M. La tendencia a formar unidades inorgánicas de mayor dimensionalidad está directamente relacionada a los radios atómicos de los metales estudiados:  $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn}$  (Tabla 3) y en consecuencia a los números de coordinación que pueden adoptar. Ello sugiere que el número de coordinación máximo posible del metal influirá fuertemente en la dimensionalidad de la unidad inorgánica que se podrá generar; donde metales con número de coordinación bajo aumentarán la probabilidad de obtener unidades inorgánicas de baja dimensionalidad y viceversa.

No obstante, en todos los metales estudiados se observa una clara tendencia a formar estructuras a partir de unidades inorgánicas mononucleares, siendo esta la dimensionalidad más común para los tres.

#### 5.4.1. Relación con la coordinación de los carboxilatos y la geometría de coordinación de los iones metálicos

En la Figura 74 se observa una tendencia hacia un aumento en la dimensionalidad de la unidad inorgánica conforme aumenta la coordinación de los carboxilatos, lo cual sugiere que los carboxilatos juegan un rol crucial en la conectividad M-O-M. Al aumentar la coordinación de los carboxilatos de puente bidentado a puente quelato tridentado, un mismo Oc puede actuar como puente entre dos centros metálicos, resultando inevitablemente en la formación de dímeros inorgánicos (Figura 75). Dependiendo del ambiente de coordinación de los cationes metálicos, estos dímeros podrán crecer incluso hasta la formación de cadenas o láminas inorgánicas.

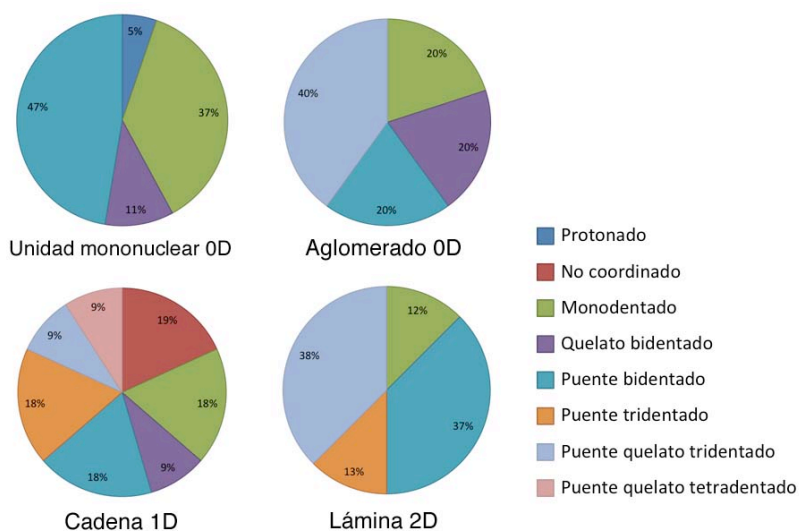


Figura 74. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y la coordinación de los carboxilatos presentes en la estructura.

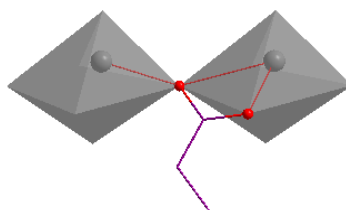


Figura 75. Dímeros inorgánicos resultantes del rol puente de la coordinación puente quelato tridentado

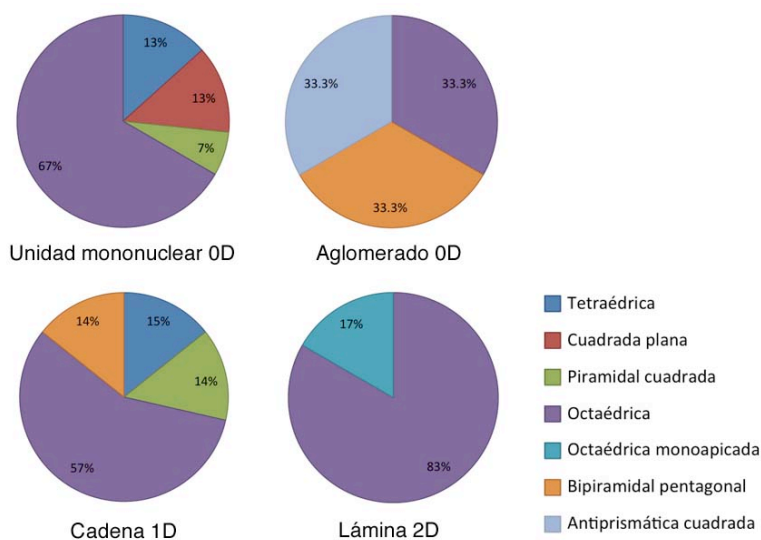


Figura 76. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y la geometría de coordinación de los metales presentes en la estructura.

En la Figura 76 se puede observar que la coordinación octaédrica, que es la más frecuente, puede llevar a la formación de todas las dimensionalidades de la unidad inorgánica. Siendo

esta la única geometría de coordinación de los cationes del compuesto que presenta dos bloques inorgánicos distintos: cadenas 1D y láminas 2D. Como se discutió anteriormente, es posible observar cierta correlación entre el número de coordinación y la conectividad M-O-M, donde números de coordinación bajos resultan principalmente en unidades mononucleares y cadenas, mientras que los aglomerados y las láminas inorgánicas resultan de coordinaciones altas.

### **Unidades monoatómicas y aglomerados 0D**

En estas familias se observa una clara tendencia hacia la formación de bloques inorgánicos 0D. En los compuestos que presentan unidades inorgánicas monoatómicas, todos los carboxilatos de los ligantes presentan coordinación baja: monodentado, quelato bidentado, puente bidentado y no coordinado o protonado; como consecuencia los Oc no pueden actuar como puente entre dos centros metálicos para contribuir a la formación de una conectividad M-O-M.

En los compuestos  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  [42] y TartCd-I, la presencia de carboxilatos con coordinación puente quelato tridentado permite la formación de aglomerados inorgánicos debido a la capacidad de este carboxilato de actuar como puente entre dos centros metálicos. En  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  dos carboxilatos puente quelato tridentado coordinan a dos centros metálicos para formar dímeros inorgánicos, donde los poliedros comparten una arista formada por un Oc de cada carboxilato (Figura 77a). En TartCd-I los grupos hidroxilo de las cadenas de los tarttratos permiten que dos ligantes coordinen a un mismo centro metálico formando anillos quelato de cinco miembros, ambos carboxilatos a su vez se coordinan a otro Cd formando un trímero donde los poliedros comparten un vértice (Figura 77b). Ambos compuestos contienen al Cd como metal ensamblador, cuya versatilidad le permite adoptar coordinaciones: bipirámide pentagonal en  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  y antiprismática cuadrada y octaédrica muy distorsionada en TartCd-I, que permiten a los ligantes acomodarse en sus esferas de coordinación de forma que se favorezca la formación de los aglomerados.

En los 18 compuestos con unidades inorgánicas de dimensionalidad 0D, ya sea unidades mononucleares o aglomerados, se observa la ausencia de grupos hidroxilo en la fórmula molecular, independientemente del metal conector. La capacidad de los grupos hidroxilo de actuar como puente entre varios centros metálicos lo hace indispensable para incrementar la dimensionalidad de la unidad M-O-M.

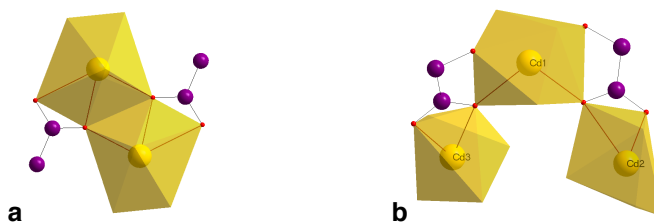


Figura 77. a) dímeros que conforman la unidad inorgánica de  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ; b) trímeros que conforman la unidad inorgánica de TartCd-I. Se resaltan los enlaces Cd-Oc.

### **Cadenas inorgánicas 1D**

La familia de los succinatos presenta cuatro compuestos con unidades inorgánicas unidimensionales. En los compuestos con Cu y Cd como nodos conectores, al menos uno de los carboxilatos presenta coordinación: puente quelato tridentado, puente tridentado o puente

quelato tetradentado, los cuales actúan como puentes entre dos o más centros metálicos contribuyendo a una conectividad M-O-M extendida. En  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  [45] la formación de cadenas inorgánicas se logra gracias al rol puente de los carboxilatos y a la coordinación bipiramidal pentagonal de los iones metálicos (Figura 78a). Los compuestos  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [34] incorporan grupos hidroxilo que junto con los carboxilatos conectan a los átomos de cobre octaédricos (Figura 78b). En el succinato de Zn  $\text{SucZn}$ , la coordinación tetraédrica impide alguna coordinación quelatante de los carboxilatos, siendo ambos puente bidentado; como resultado este es el único compuesto donde los Oc no participan en la conectividad M-O-M que forma las cadenas, la cual se atribuye a la presencia de grupos hidroxilo en la estructura (Figura 78c).

Además del aumento en la coordinación de los carboxilatos, la incorporación de grupos hidroxilo que actúan como puentes entre dos o tres centros metálicos es esencial para la formación de una conectividad M-O-M.

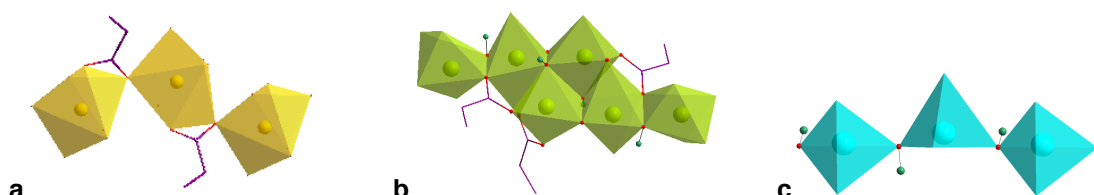


Figura 78. Conectividad de las cadenas inorgánicas de a)  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ ; b)  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y c)  $\text{SucZn}$

En la familia de los adipatos dos compuestos presentan cadenas inorgánicas:  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  y  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  [46]. En estos compuestos los carboxilatos tienen coordinaciones monodentado y puente bidentado respectivamente, de manera que la conectividad M-O-M no puede atribuirse a la coordinación de los carboxilatos. Las cadenas inorgánicas se forman gracias a la presencia de moléculas de agua coordinada que actúan como puente entre dos centros metálicos, sumado a la incorporación de grupos hidroxilo en el segundo compuesto.

### **Láminas inorgánicas 2D**

En la familia de los succinatos dos compuestos presentan láminas inorgánicas, ambos con Cd octaédrico como nodo conector; la conectividad M-O-M se logra a través de los grupos hidroxilo y los carboxilatos puente quelato tridentado y puente tridentado.

En los adipatos dos compuestos forman láminas inorgánicas:  $\text{AdipCu}$ , donde la formación de láminas se logra únicamente a través de la coordinación de cuatro grupos hidroxilo a cada Cu octaédrico ya que los carboxilatos presentan una coordinación puente bidentado; y  $\text{AdipZn}$  que logra esta conectividad gracias a la presencia de carboxilatos puente quelato tridentado.

Como ya se discutió, el compuesto  $\text{TartCd-II}$  es el único que presenta láminas inorgánicas gracias a la formación de tres anillos quelato de cinco miembros por ligante. Este es el único de los compuestos estudiados donde se observa que un ligante forma parte de las láminas inorgánicas y otro las conecta para crear un enrejado 3D.

### **Mixto: cadenas 1D y láminas 2D**



De los 29 compuestos estudiados, solamente un succinato presentan dos bloques inorgánicos distintos:  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$  [41], formado por un único ligante con carboxilatos puente tridentado y dos átomos de cadmio octaédricos cristalográficamente independientes. En la estructura extendida cada carboxilato conecta a dos cadenas inorgánicas a través de la coordinación puente, donde el Oc que coordina a dos metales contribuye a la formación de una de estas cadenas con poliedros que comparten vértices; en el otro extremo del ligante, el arreglo de los metales permite la formación de láminas a partir de poliedros que comparten aristas. Este es el único compuesto donde se logra la formación de láminas sin la incorporación de grupos hidroxilo o moléculas de agua coordinada.

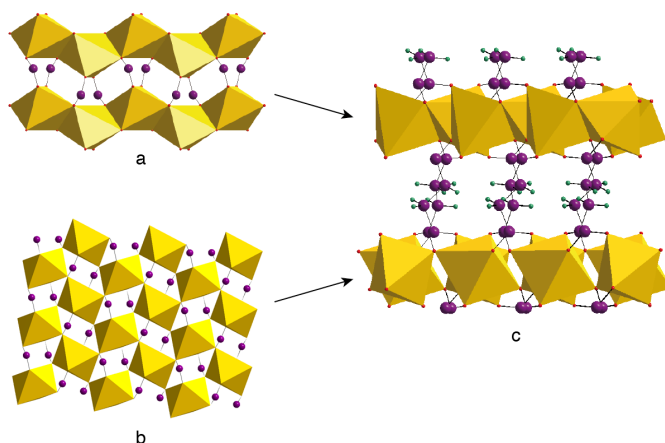


Figura 79. a) cadenas inorgánicas; b) láminas inorgánicas; c) enrejado resultante de  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$

#### 5.4.2. Relación con la fórmula molecular

La conectividad M-O-M en un compuesto está fuertemente ligado a la fórmula molecular, ya que se requiere de átomos de oxígeno pertenecientes a grupos hidroxilos, moléculas de agua o a los ligandos. En los compuestos estudiados los grupos hidroxilo siempre actúan como puentes entre dos o más centros metálicos, aumentando la dimensionalidad de la unidad inorgánica. Sin embargo, la incorporación de moléculas de agua a la estructura no garantiza un incremento en la conectividad M-O-M, ya que en la mayoría de los casos las moléculas de agua solamente coordinan a un metal completando su esfera de coordinación.

Debido a que la cadena de los tartratos presenta dos grupos hidroxilo, estos compuestos solamente incorporan moléculas de agua a sus estructuras. Sin embargo, la conectividad M-O-M está principalmente determinada por la interacción entre los centros metálicos y los ligandos a través de los carboxilatos.

### 5.5. Dimensionalidad Total

En las familias estudiadas se obtienen una diversidad de estructuras con distintos tipos de dimensionalidades (Figura 80), desde unidades neutras independientes 0D hasta enrejados 3D. Los tartratos son los únicos compuestos que presentan estructuras 0D, mientras que los arreglos de menor dimensionalidad que presentan los succinatos y adipatos son cadenas unidimensionales. Los compuestos  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [51] y

$[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [54] están constituidos por unidades neutras independientes 0D, en ambos la esfera de coordinación de los cationes está integrada por dos anillos quelato de cinco miembros a dos ligandos tartrato distintos y dos moléculas de agua, los carboxilatos son monodentado y no protonado en el primer compuesto y todos monodentados en el segundo (Figura 81). En ambos la formación de una estructura de mayor dimensionalidad dependería de aumentar la coordinación de alguno de los carboxilatos de manera que se pudiera reemplazar algún Ow por un Oc en la esfera de coordinación del catión.

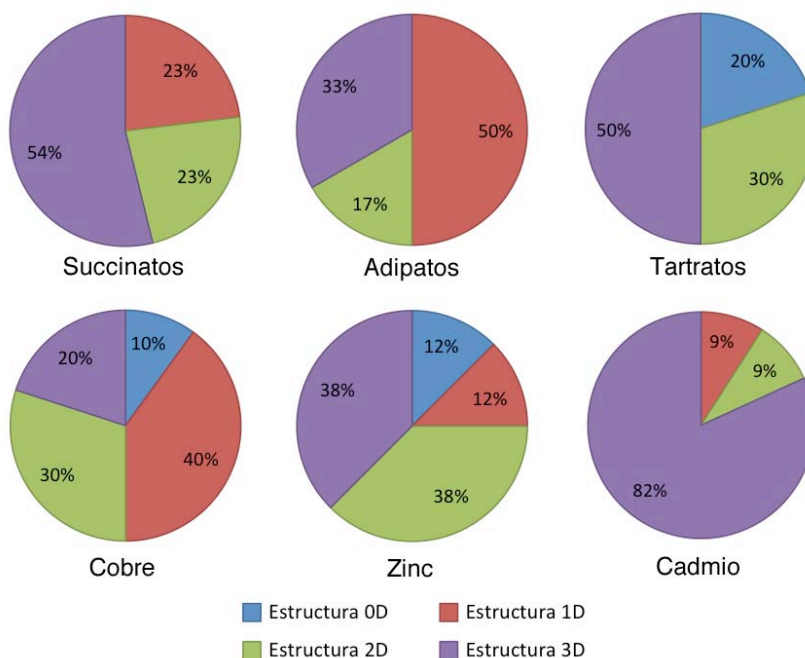


Figura 80. Dimensionalidad total de los compuestos estudiados

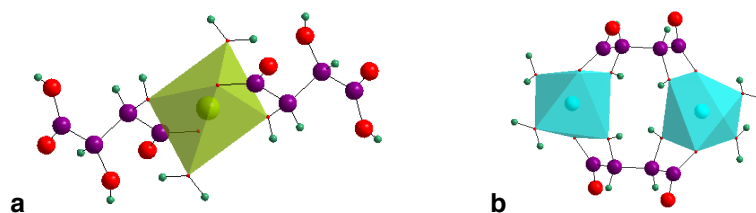


Figura 81. Ambiente de coordinación de los metales en a)  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y b)  $[\text{Zn}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

En las familias de los succinatos y tartratos, aproximadamente la mitad de los compuestos estudiados presentan un enrejado tridimensional; en contraste, en la familia de los adipatos el 50% son unidimensionales. En las secciones anteriores se encontró que los ligandos succinato y tartrato adoptan distintas conformaciones, modificando el modo y cantidad de metales coordinados al ligante y así generando arreglos espaciales diversos. En los adipatos, la longitud de la cadena y la baja coordinación de sus carboxilatos disminuye la coordinación de los ligandos y aumenta la separación entre los cationes coordinados, influyendo en la formación de estructuras de baja dimensionalidad.

Respecto al metal conector, el 82% de los compuestos con cadmio presentan enrejados tridimensionales; mientras que en los compuestos con cobre y zinc se observa la formación de una amplia diversidad de estructuras. A su vez, el cadmio es el único metal con el cual no se forman estructuras 0D. Como se discutió en párrafos anteriores, en los compuestos con cadmio tanto los modos de coordinación de los carboxilatos como los números de coordinación de los iones metálicos son mayores que en los compuestos con cobre y zinc; además de que tiende a formar unidades inorgánicas de mayor dimensionalidad que los otros metales. Estos factores contribuyen a aumentar la dimensionalidad total del compuesto.

### 5.5.1. Relación con la dimensionalidad de la unidad inorgánica

En los adipatos y succinatos la dimensionalidad total de los compuestos muestra cierta correlación con la dimensionalidad de la unidad inorgánica. En la mayoría de las estructuras se observa que la estructura presenta una dimensión mayor que la unidad inorgánica, las cadenas inorgánicas resultan principalmente en estructuras laminares y las láminas inorgánicas en enrejados tridimensionales (Figura 82). Esta regla se invalida cuando la coordinación de los carboxilatos no les permite actuar como puente entre las unidades inorgánicas. En los tartratos el comportamiento es muy distinto ya que el bloque inorgánico en su mayoría consiste en unidades mononucleares que conllevan a la formación de estructuras de diversas dimensionalidades, dependiendo principalmente de la coordinación de los carboxilatos. Este fenómeno se puede atribuir a la presencia de un mayor número de grupos funcionales en el ligante tartrato.

Los bloques inorgánicos laminares son los únicos que en ningún compuesto forman estructuras de la misma dimensionalidad, siendo todas 3D. En la formación de las láminas inorgánicas los poliedros comparten aristas o vértices, de manera que siempre tendrán orbitales libres perpendiculares a las láminas donde puedan coordinar a otros ligantes y generar una conectividad extendida en todas las direcciones.

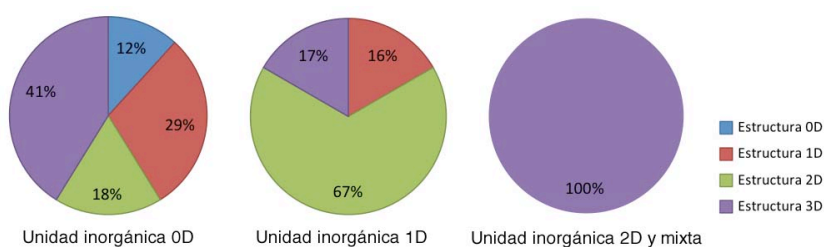


Figura 82. Relación entre la dimensionalidad de la unidad inorgánica y de la estructura resultante

### 5.5.2. Relación con la coordinación de los carboxilatos y la geometría de coordinación de los iones metálicos

En los tres compuestos que presentan carboxilatos no coordinados o protonados, la dimensionalidad máxima de la estructura es 2D. En  $[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$  (Figura 69) y  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Figura 81a) la dimensionalidad de la unidad inorgánica y de la estructura es la misma, ya que los ligantes no pueden actuar como pilares entre los bloques inorgánicos para aumentar la dimensionalidad total; en  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  la presencia de un segundo ligante con carboxilatos puente tridentado permite conectar las cadenas inorgánicas para formar una estructura laminar.

En general, al aumentar la dimensionalidad total incrementa la diversidad de carboxilatos que los forman; acompañado de una clara tendencia hacia la presencia de carboxilatos con coordinaciones mayores (Figura 83). Los carboxilatos de coordinaciones altas están relacionados con la formación de una conectividad M-O-M, influyendo en la formación de estructuras con una conectividad extendida en varias direcciones.

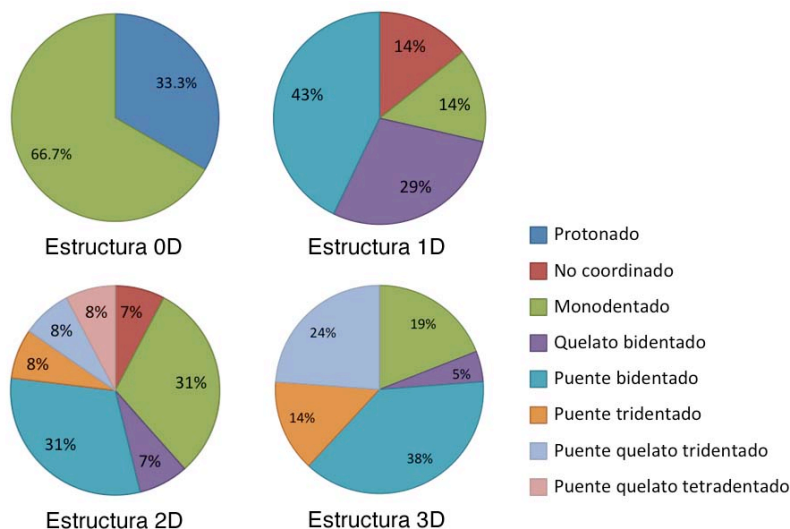


Figura 83. Relación entre la dimensionalidad total y la coordinación de los carboxilatos

Los compuestos bidimensionales presentan la mayor diversidad de carboxilatos. Este resultado está fuertemente influenciado por la flexibilidad de coordinación del anión succinato, dado que los carboxilatos puente quelato tridentado, puente tridentado y puente quelato tetradentado pertenecen a estructuras 2D de esta familia.

La contribución de un ligante hacia la formación de enrejados de mayor o menor dimensionalidad tiene que ver con su coordinación total, la cual está determinada por el número de iones metálicos al que está ligado y está directamente relacionada con la coordinación de sus carboxilatos, y la formación de anillos quelato de cinco miembros en el caso de los tartratos. En la Figura 84 se puede ver que los enrejados de mayor dimensionalidad están formados principalmente por ligantes de mayor coordinación.

Respecto a la geometría de coordinación de los metales, Figura 85, las coordinaciones cuadrada plana y piramidal cuadrada únicamente se obtienen en estructuras unidimensionales. Estos compuestos pertenecen a las familias de los succinatos y adipatos, y presentan ligantes con carboxilatos de coordinaciones bajas (no coordinado, monodentado y puente bidentado). Por su parte, la geometría de coordinación tetraédrica, que solamente se obtuvo coordinada a carboxilatos puente bidentado, permite una orientación muy distinta de los ligantes, favoreciendo la formación de estructuras de mayor dimensionalidad. Con el objetivo de ilustrar este punto, en la Figura 86 se comparan las unidades inorgánicas mononucleares de tres compuestos:  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$  [36] con coordinación cuadrada plana y una estructura 1D;  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [35] con coordinación piramidal cuadrada y una estructura 1D; y  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$  [37] con coordinación tetraédrica en una estructura 3D.

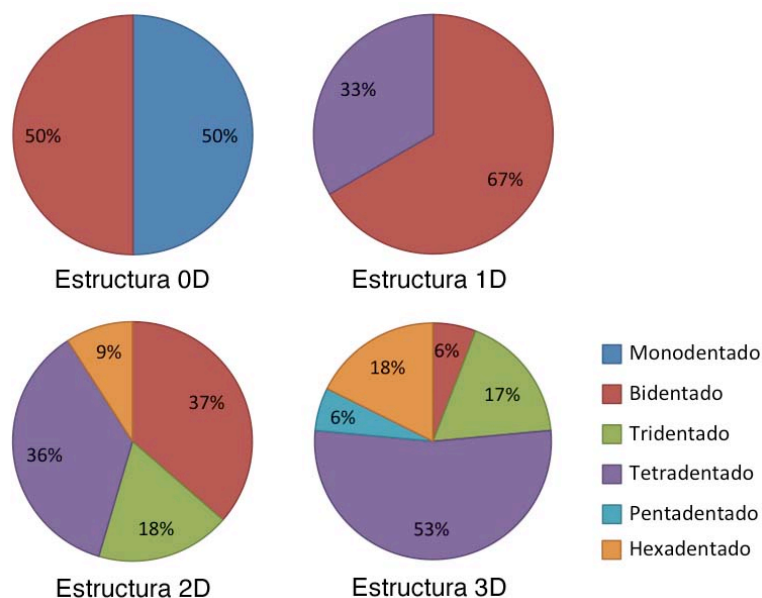


Figura 84. Relación entre la dimensionalidad total y la coordinación total de los ligantes

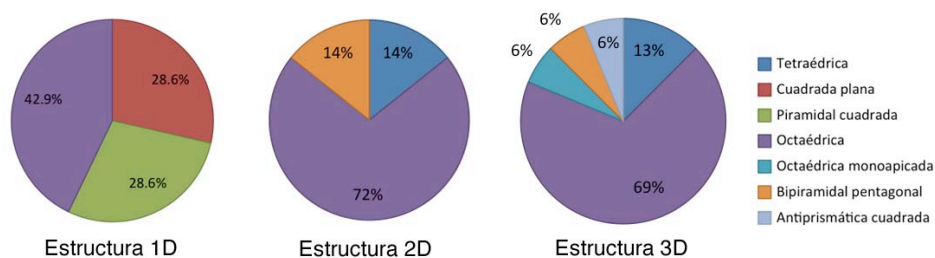


Figura 85. Relación entre la dimensionalidad total y la geometría de coordinación de los metales

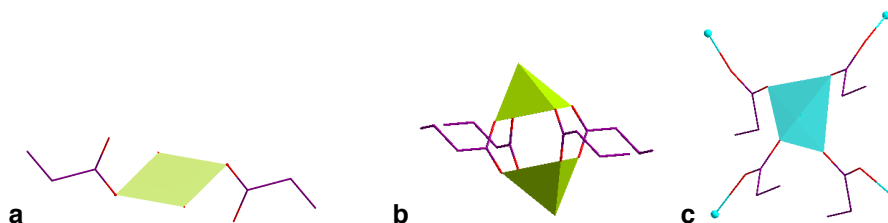


Figura 86. a) coordinación cuadrada plana en  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$ ; b) coordinación piramidal cuadrada en  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; c) coordinación tetraédrica en  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$

Independientemente de la coordinación tetraédrica, las estructuras 2D y 3D se obtienen a partir de coordinaciones iguales o mayores a la octaédrica. Este resultado se debe a que al aumentar el número de coordinación de los cationes estos podrán coordinar a un mayor número de ligantes, que podrán actuar como puentes entre ellos para formar la estructura.

## 5.6. Sistema cristalino

El sistema cristalino más frecuente en los compuestos estudiados es el monoclinico, seguido del ortorrómbico por último el triclínico.

En la Figura 87 se puede observar que los adipatos son la familia con compuestos de menor simetría, 67% monoclinicos y 33% triclinicos; mientras que los tartratos suelen presentar mayor simetría, con 50% ortorrómbicos y 50% monoclinicos. La familia de los succinatos, al ser la más versátil en términos de la coordinación de los carboxilatos y los iones metálicos, es la única con estructuras que pertenecen a los tres sistemas cristalinos.

Desde el punto de vista del metal conector, se encuentra que los compuestos formados con el ion de cobre son los únicos que presentan estructuras triclinicas; tres de ellas contienen cationes octaédricos distorsionados debido al efecto Jahn Teller, lo cual podría explicar la baja simetría de sus estructuras.

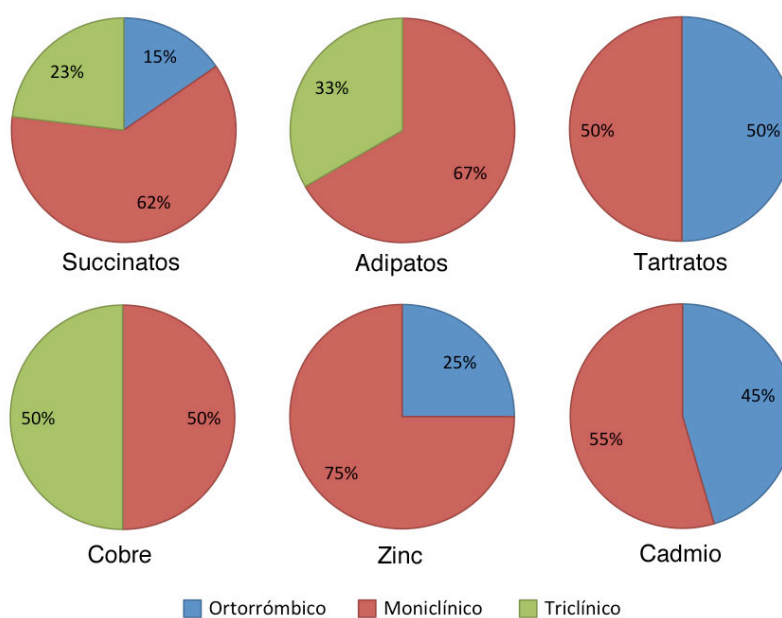


Figura 87. Sistema cristalino al que pertenecen los compuestos estudiados

## 5.7. Grado de hidratación

En la Figura 88 se puede observar que todas las estructuras de la familia de los tartratos presentan moléculas de agua libre en sus estructuras, desde 0.167 hasta 12 moléculas de agua por fórmula molecular. En contraste, ningún compuesto de la familia de los adipatos contiene moléculas de agua libre y solamente el 31% de los succinatos. Este resultado se debe a que la presencia de grupos hidroxilo en la cadena de los tartratos introduce sitios con una alta polaridad que interactúan con las moléculas de agua libres a través de enlaces de hidrógeno.

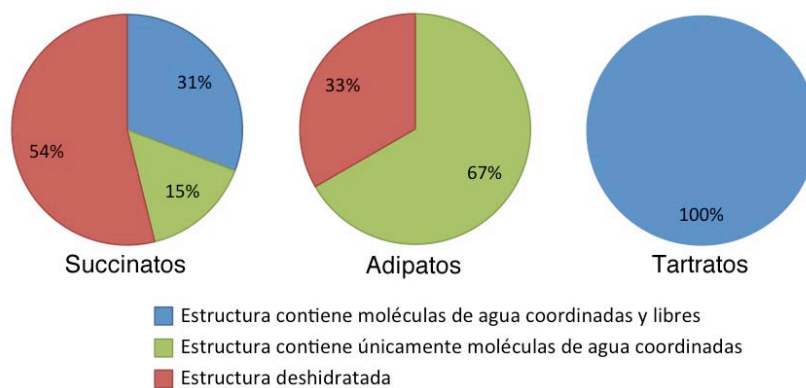


Figura 88. Tipo de moléculas de agua presentes en las estructuras de los compuestos estudiados

## 5.8. Isoestructuralidad

Solamente 2 de las 21 estructuras estudiadas son isoestructurales, perteneciendo ambas a la familia de los adipatos:  $Zn(C_6H_8O_4)(H_2O)_2$  [48] y  $Cd(H_2O)_2(C_6H_8O_4)$  [46]. Claramente los cationes estudiados, cobre, zinc y cadmio, tienen características de coordinación muy distintas que los llevan a la formación de estructuras diversas. Que los compuestos isoestructurales pertenezcan a la familia de los adipatos es consistente con el hecho de que este ligante presenta la menor versatilidad en sus modos de coordinación.

# Conclusiones

Se identificaron y determinaron las estructuras cristalinas de 7 fases desconocidas: el succinato de cobre  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$  [SucCu]; el succinato de zinc  $\text{Zn}_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$  [SucZn]; el adipato de cobre  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$  [AdipCu]; el adipato de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$  [AdipZn]; los tartratos de cadmio  $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [TartCd-I],  $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  [TartCd-II] y  $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [TartCd-III].

Se encontró que la formación de la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\alpha$  está determinada por condiciones de exceso de ácido (5:3) de los reactivos. En contraste, la fase  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)\text{-}\beta$  se forma principalmente en condiciones de proporción equimolar (5:5) o con un exceso de metal (3:5), siendo favorecida por temperaturas mayores a los  $150^\circ\text{C}$ . Finalmente, para la formación del compuesto SucZn fue determinante trabajar con una temperatura de calentamiento de  $94^\circ\text{C}$ .

La formación del compuesto TartCd-I se favorece para una temperatura menor o igual a  $90^\circ\text{C}$ ; el compuesto TartCd-II se forma principalmente para una temperatura de  $90^\circ\text{C}$  con condiciones de exceso de metal (3:5); la obtención de TartCd-III es favorecida para los  $75^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ ; y  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$  se forma para temperaturas de reacción igual o mayores a  $100^\circ\text{C}$ .

Analizando ambos sistemas, se observó que las variables temperatura y proporción ligante:metal juegan un rol determinante en la formación de las distintas fases, mientras que la variación en el tiempo de calentamiento suele influir en la proporción de las fases formadas.

El análisis crítico del papel del ligante y metal conector en características estructurales de los compuestos objeto de estudio nos permitió identificar ciertas tendencias entre el ligante y/o metal conector y la estructura resultante:

- El átomo de cadmio como nodo conector favorece la formación de enrejados tridimensionales; en contraste los compuestos con cobre y zinc presentan estructuras de diversas dimensionalidades.
- La cadena corta del succinato le brinda una gran versatilidad que se refleja en una mayor diversidad tanto en los modos de coordinación que pueden adoptar los carboxilatos, como las geometrías de coordinación de los metales conectores.
- El número de coordinación máximo posible del metal influirá fuertemente en la dimensionalidad de la unidad inorgánica que se podrá generar; donde metales con bajo número de coordinación aumentarán la probabilidad de obtener unidades inorgánicas de baja dimensionalidad y viceversa.
- Los grupos hidroxilo de la cadena del anión tartrato favorecen la presencia de moléculas de agua libres; en consecuencia todos los compuestos de la familia de los tartratos estudiados se encuentran hidratados.



## Recomendaciones

- Publicar los resultados encontrados en este trabajo, correspondientes a la caracterización y determinación estructural de los compuestos: SucCu, SucZn, AdipCu y AdipZn.
- Estudiar la capacidad del compuesto TartCd-II como adsorbente de moléculas pequeñas.
- Evaluar la capacidad de adsorción de moléculas pequeñas a altas presiones de los compuestos AdipCu, AdipZn y SucZn.
- Experimentar la modificación post-síntesis de las estructuras de AdipZn, TartCd-I y TartCd-III para incrementar la accesibilidad de moléculas huésped.
- En base a los estudios preliminares realizados sobre el efecto de las condiciones de síntesis en la composición de fases de los sistemas B y E; definir los grados de libertad de los sistemas y determinar las constantes de equilibrio.
- Ampliar el estudio del rol del ligante y del metal conector en las características estructurales de compuestos de las mismas familias formados a partir de otros cationes metálicos.

# Referencias

1. James, S.L. *Chemical Society Reviews*, 2003. **32**(5): p. 276–288.
2. Robson, R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2000(21): p. 3735–3744.
3. Moulton, B. and M.J. Zaworotko. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002. **6**: p. 117–123.
4. Weitkamp, J., M. Hunger, and U. Rymsa. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. **48**(1-3): p. 255-270.
5. Morris, R. and P. Wheatley. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**: p. 4966-4981.
6. Belmabkhout, Y. and A. Sayari. *Chemical Engineering Science*, 2009. **64**(17): p. 3729-3735.
7. Zhao, X., et al. *Science*, 2004. **306**(5698): p. 1012.
8. Favre, D., et al. *Physical Review Letters*, 1998. **81**(26): p. 5852-5855.
9. Barton, T., et al. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**: p. 2633-2656.
10. Katz, A. and M.E. Davis. *Nature*, 2000. **403**: p. 286-289.
11. Halder, G.J., et al. *Science*, 2002. **298**(5599): p. 1762-1765.
12. Braga, D. and F. Grepioni. *Coordination Chemistry Reviews*, 1999. **183**(1): p. 19-41.
13. Hu, M.-L., A. Morsali, and L. Aboutorabi. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011. **255**(23-24): p. 2821-2859.
14. Janiak, C. *Dalton Transactions*, 2003. **2003**(14): p. 2781-2804.
15. Zheng, Y.-Q. and J.-L. Lin. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, 2000. **215**: p. 159-160.
16. Forster, P., et al. *Chemical Communications*, 2004. **2004**(4): p. 368–369.
17. Livage, C., C. Egger, and G. Férey. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(6): p. 1546-1550.
18. Long, L., et al. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001. **2001**(19): p. 2888-2890.
19. Livage, C., et al. *Journal of Materials Chemistry*, 1998. **8**(12): p. 2743-2747.
20. Forster, P., et al. *Solid State Sciences*, 2005. **7**(12): p. 1549-1555.
21. Zheng, Y.-Q. and J. Lin. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, 2001. **216**: p. 139-140.
22. Rao, C.N.R., S. Natarajan, and R. Vaidhyanathan. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004. **43**(12): p. 1466-1496.
23. Guillou, N., C. Livage, and G. Férey. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006. **2006**(24): p. 4963-4978.
24. Schüth, F., K.S.W. Sing, and J. Weitkamp, eds. *Handbook of Porous Solids*. Vol. 1. 2002, Wiley-VCH: Weinheim.
25. Livage, C., C. Egger, and G. Férey. *Chemistry of Materials*, 2001. **13**(2): p. 410-414.
26. Deacon, G. and R. Phillips. *Coordination Chemistry Reviews*, 1980. **33**(3): p. 227-250.
27. Rosseinsky, M.J. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004. **73**(1-2): p. 15-30.
28. Cahill, C. and L. Borkowski. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004. **7**(6): p. 725-728.
29. Forster, P., N. Stock, and A. Cheetham. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005. **44**(46): p. 7608-7611.
30. Constable, E.C., *Metals and Ligand Reactivity* 1996, Weinheim: VCH.
31. Batten, S.R., S.M. Neville, and D.R. Turner, *Coordination Polymers. Design, Analysis and Application*. 2009, Cambridge: The Royal Society of Chemistry.

32. Muetterties, E.L. and L. Guggenberger. *Journal of the American Chemical Society*, 1974. **96**(6): p. 1748-1756.
33. Crabtree, R.H., *The organometallic chemistry of the transition metals*. 2005, New Jersey: John Wiley & Sons.
34. Zheng, Y.-Q. and J. Lin. *Journal of coordination chemistry*, 2008. **61**(21): p. 3420-3437.
35. Ang, S., B. Sun, and S. Gao. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004. **7**(6): p. 795-798.
36. Ghoshal, D., A.K. Ghosh, and G. Mostafa. *Inorganica Chimica Acta*, 2007. **360**: p. 1771-1775.
37. Bowden, T., et al. *Dalton Transactions*, 2003. **2003**(5): p. 936-939.
38. Zheng, Y.-Q. and J. Sun. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003. **172**: p. 288–295.
39. Seguatni, A., M. Fakhfakh, and N. Jouini. *Solid State Sciences*, 2005. **7**: p. 1272–1279.
40. Vaidhyanathan, R., S. Natarajan, and C.N.R. Rao. *Inorganic Chemistry*, 2002. **41**(20): p. 5226-5234.
41. Seguatni, A., et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008. **69**(5-6): p. 1419-1421.
42. Liu, X. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2009. **65**(5): p. m574.
43. Griffith, E., N. Charles, and E. Amma. *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 1982. **38**: p. 256-258.
44. Brusau, E. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000. **153**(1): p. 1-8.
45. Fleck, M., E. Tillmanns, and L. Bohaty. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, 2000. **215**: p. 619-620.
46. Bakalbassis, E., et al. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2001. **2001**(6): p. 850-857.
47. Zheng, Y.-Q., A. Pan, and J. Lin. *Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures*, 2001. **216**(2): p. 263-264.
48. Cai, J., L. Long, and L.-S. Zheng. *Main Group Metal Chemistry*, 2002. **25**(8): p. 517-518.
49. Sun, J. and Y.-Q. Zheng. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2003. **629**: p. 1001-1006.
50. Jian, F., P. Zhao, and Q. Wang. *Journal of coordination chemistry*, 2005. **58**(13): p. 1133-1138.
51. Al-Dajani, M., H. Abdallah, and N. Mohamed. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2010. **66**: p. m774–m775.
52. Templeton, L., et al. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1985. **41**(3): p. 363-365.
53. Liu, H., J. Lu, and D.-Q. Wang. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2010. **66**(4): p. m374.
54. Li, B.-G., J. Mi, and F.-M. Nie. *Journal of Chemical Crystallography*, 2010. **40**(1): p. 29-33.
55. Zhao, L.-Z., et al. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2009. **65**: p. m629.
56. Lu, J., et al. *Journal of Chemical Crystallography*, 2011. **41**(5): p. 641-648.
57. Gonzalez-Silgo, C., et al. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1999. **55**(5): p. 710-712.
58. Pavia, D.L., G.M. Lampman, and G.S. Kriz, *Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry*. 1996, EU: Saunders Golden Sunburst Series.

59. Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyers, Editor 2000, John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England.
60. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B*. 6th ed 2009, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
61. Stuart, B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* 2004, Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.
62. Hay, M. and S. Myneni. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007. **71**: p. 3518–3532.
63. Dobson, K. and A. McQuillan. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 1999. **55**(7-8): p. 1395-1405.
64. Haines, P.J., ed. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002, Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
65. Wunderlich, B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials* 2005, The Netherlands: Springer.
66. Rodrigues, E., et al. *Thermochimica acta*, 2009. **496**(1-2): p. 156-160.
67. Nikumbh, A., S. Pardeshi, and M. Raste. *Thermochimica acta*, 2001. **374**(2): p. 115-128.
68. Caires, F.J., et al. *Thermochimica acta*, 2010. **500**(1-2): p. 6-12.
69. de Lill, D.T., D. Bozzuto, and C. Cahill. *Dalton Transactions*, 2005. **2005**(12): p. 2111-2115.
70. Kim, Y. and D. Jung. *Inorganic Chemistry*, 2000. **39**: p. 1470-1475.
71. Randhawa, B.S. and K. Gandotra. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. **85**(2): p. 417-424.
72. Yokobayashi, H., K. Nagase, and K. Muraishi. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975. **48**(10): p. 2789-2792.
73. Pecharsky, V.K. and P.Y. Zavaliij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* 2009, US: Springer.
74. Rietveld, H.M. *Journal of Applied Crystallography*, 1969. **2**(2): p. 65-71.
75. Malmros, G. and J.O. Thomas. *Journal of Applied Crystallography*, 1977. **10**(1): p. 7-11.
76. Young, R.A., P.E. Mackie, and R.B. von Dreele. *Journal of Applied Crystallography*, 1977. **10**(4): p. 262-269.
77. Pawley, G. *Journal of Applied Crystallography*, 1981. **14**(6): p. 357-361.
78. Le Bail, A., H. Duroy, and J.L. Fourquet. *Materials Research Bulletin*, 1988. **23**(3): p. 447-452.
79. Harris, K.D.M., et al. *Journal of the American Chemical Society*, 1994. **116**(8): p. 3543-3547.
80. Deem, M.W. and J.M. Newsam. *Nature*, 1989. **342**: p. 260-262.
81. Deem, M.W. and J.M. Newsam. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**: p. 7189-7198.
82. Kariuki, B., et al. *Chemical Physics Letters*, 1997. **280**(189–195).
83. Shankland, K., W.I.F. David, and T. Csoka. *Zeitschrift für Kristallographie*, 1997. **212**(550-552).
84. Cascarano, G., L. Favia, and C. Giacobozzo. *Journal of Applied Crystallography*, 1992. **25**(310-317).
85. Rius, J. *Powder Diffraction*, 1999. **14**(267–27).
86. Altomare, A., et al. *Journal of Applied Crystallography*, 2006. **39**: p. 558-562.
87. Dinnebier, R. and S. Billinge, eds. *Powder Diffraction. Theory and Practice*. 2008, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.

88. David, W.I.F., et al., *Structure determination from powder diffraction data* 2002, UK Oxford University Press.
89. Altomare, A., et al. *Journal of Applied Crystallography*, 2009. **42**(5): p. 768-775.
90. Louër, D. and A. Boulouf. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, 2007. **26**: p. 191-196.
91. de Wolff, P. *Journal of Applied Crystallography*, 1968. **1**: p. 108-113.
92. Smith, G. and R. Snyder. *Journal of Applied Crystallography*, 1979. **12**: p. 60-65.
93. Hahn, T., ed. *International Tables for Crystallography, Vol. A*. 2005, Springer: Dordrecht.
94. Le Bail, A. *Powder Diffraction*, 2005. **20**: p. 316-326.
95. Harris, K., M. Tremayne, and B. Kariuki. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001. **40**(9).
96. Thompson, P., D. Cox, and J. Hastings. *Journal of Applied Crystallography*, 1987. **20**: p. 79-83.
97. Clegg, W., ed. *Crystal Structure Analysis. Principles and Practice*. 2009, Oxford University Press: New York.
98. Rodríguez-Carvajal, J. *Physica B: Condensed Matter*, 1993. **192**(1-2): p. 55-69.
99. Altomare, A., et al. *Journal of Applied Crystallography*, 2009. **42**(6): p. 1197-1202.
100. Endeavour - Structure Solution from Powder Diffraction. Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany. <http://www.crystalimpact.com/endeavour>
101. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact - Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany. <http://www.crystalimpact.com/diamond>
102. SMART V5.625, Software for the CCD Detector System. Bruker AXS, Inc. 1999. Madison, WI.
103. SADABS-2008/1, Area detector scaling and absorption correction. Bruker AXS, Inc. 2008. Madison, WI.
104. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure
105. Sheldrick, G.M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008. **64**: p. 112-122.
106. Vera-Cruz, P., et al. *CrystEngComm*, 2012. **14**(24): p. 8606-8614.
107. Bostelaar, L., et al. *Inorganic Chemistry*, 1984. **23**: p. 2294-2297.
108. Coronado, E., et al. *Chemistry - A European Journal*, 2006. **12**(13): p. 3484-3492.
109. Kam, K., K. Young, and A. Cheetham. *Crystal Growth and Design*, 2007. **7**(8): p. 1522-1532.
110. Scherb, S., C. Nather, and W. Bensch. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 2002. **58**(2): p. m135-m136.
111. Wang, Y., et al. *Inorganica Chimica Acta*, 2010. **363**(11): p. 2668-2672.
112. Bayot, D. and M. Degand. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005. **44**: p. 1554-1562.
113. Nakahanada, M., T. Fujihara, and N. Koine. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1992: p. 3423-3426.
114. prout, C.K., J.R. Carruthers, and F.J. Rossotti. *Journal of the Chemical Society A*, 1971: p. 3336-3342.
115. Rood, J., B. Noll, and K. Henderson. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010. **183**(1): p. 270-276.
116. Ruiz-Perez, C., et al. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1996. **52**(10): p. 2473-2475.
117. Au-Yeung, A., et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2006. **9**(5): p. 507-511.
118. Yao, H., et al. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007. **10**(4): p. 440-442.

119. Schwendt, P. *Polyhedron*, 1998. **17**(13-14): p. 2161-2166.
120. Kaizaki, S., et al. *Inorganica Chimica Acta*, 2006. **359**(1): p. 374-378.

# Anexo I. Distancias y ángulos de enlace en los compuestos objeto de estudio reportados

Se utiliza la siguiente notación: Oc para los átomos de oxígeno que pertenecen a un grupo carboxilo, Oh a un grupo hidroxilo y Ow a las moléculas de agua coordinada; M para el ión metálico correspondiente.

Tabla 38. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los succinatos

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace	Succinatos de zinc		Succinatos de cobre		Succinatos de cadmio	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
d C-C	1.500(8)	1.530(15)	1.405(12)	1.527(8)	1.474(5)	1.520(3)
∠ C-C-C	113.3(6)	114.4(4)	110.5(5)	116.7(7)	112.4(3)	116.0(3)
d C1...C4	3.205(8)	3.870(1)	3.082(3)	3.921(8)	3.136(3)	3.902(2)
d M-Oh			1.918(3)	2.946(3)	2.235(5)	2.299(3)
d M-Ow			1.960(4)	2.449(5)	2.298(2)	2.329(3)
<i>Carboxilato Monodentado</i>						
d C-Oc (coordinado)			1.262(6)	1.270(5)		
d C-Oc (no coordinado)			1.232(5)	1.247(7)		
∠ Oc-C-Oc			123.9(4)	125.6(4)		
d M-Oc			1.951(3)	1.959(3)		
<i>Carboxilato Quelato Bidentado</i>						
d C-Oc					1.257(2)	1.258(2)
∠ Oc-C-Oc					120.69(2)	
d M-Oc					2.308(1)	2.518(2)
<i>Carboxilato Puente Bidentado</i>						
d C-Oc	1.259(7)	1.269(6)	1.2549(1)	1.2678(1)	1.250(4)	1.260(4)
∠ Oc-C-Oc	120.8(5)	122.1(5)	124.392(6)	124.622(6)	120.4(3)	
d M-Oc	1.942(4)	1.958(3)	1.958(1)	1.969(1)	2.284(2)	2.389(2)
<i>Carboxilato Puente Tridentado</i>						
d C-Oc (coordinado a un M)			1.249(6)	1.259(5)	1.233(4)	1.255(18)
d C-Oc (coordinado a dos M)			1.255(5)	1.275(6)	1.257(17)	1.292(17)
∠ Oc-C-Oc			124.2(4)	125.9(4)	123.7(3)	124.7(13)
d M-Oc (coordinado a un M)			1.937(3)	1.960(3)	2.186(10)	2.305(2)
d M-Oc (coordinado a dos M)			1.974(3)	2.512(4)	2.310(2)	2.450(11)
<i>Carboxilato Puente Quelato Tridentado</i>						
d C-Oc (coordinado a un M)					1.233(4)	1.249(4)
d C-Oc (coordinado a dos M)					1.268(2)	1.285(4)
∠ Oc-C-Oc					119.92(2)	122.6(3)
d M-Oc (coordinado a un M)					2.253(2)	2.690(2)
d M-Oc (coordinado a dos M)					2.255(2)	2.867(2)
<i>Carboxilato Puente Quelato Tetrudentado</i>						
d C-Oc (enlazado a un M)			1.266(6)			
d C-Oc (enlazado a tres M)			1.235(6)			
∠ Oc-C-Oc			122.7(5)			
d M-Oc (enlazado a un M)			1.974(4)			
d M-Oc (enlazado a tres M)			2.401(4)	2.890(4)		
<i>Carboxilato no Coordinado</i>						
d C-Oc			1.238(8)	1.244(7)		
∠ Oc-C-Oc			123.8(6)			

Tabla 39. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los adipatos

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace	Adipatos de zinc		Adipatos de cobre		Adipatos de cadmio	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
d C-C	1.502(3)	1.517(4)	1.502(6)	1.523(6)	1.485(4)	1.530(4)
∠ C-C-C	111.88(1)	116.24(1)	112.0(2)	116.3(4)	112.72(1)	116.24(1)
d C1...C6	6.42(1)		6.39(1)	6.44(5)	6.38(1)	
d M-Oh			1.969(3)	2.013(3)		
d M-Ow	2.007(3)		1.948(4)	2.808(2)	2.228(4)	
<i>Carboxilato Monodentado</i>						
d C-Oc (coordinado)			1.294(2)			
d C-Oc (no coordinado)			1.235(3)			
∠ Oc-C-Oc			123.3(2)			
d M-Oc			1.931(1)			
<i>Carboxilato Quelato Bidentado</i>						
d C-Oc	1.244(2)	1.256(2)			1.258(5)	1.259(3)
∠ Oc-C-Oc	119.86(3)				120.14(1)	
d M-Oc	2.119(6)	2.245(3)			2.323(1)	2.350(6)
<i>Carboxilato Puente Bidentado</i>						
d C-Oc	1.244(5)	1.262(6)				
∠ Oc-C-Oc	125.6(4)					
d M-Oc	1.933(3)	1.947(3)				
<i>Carboxilato no Coordinado</i>						
d C-Oc	1.255(6)	1.282(5)				
∠ Oc-C-Oc	122.4(4)					

Tabla 40. Distancias y ángulos de enlace en la familia de los tartratos

Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace	Tartratos de zinc		Tartratos de cobre		Tartratos de cadmio	
	min.	max.	min.	max.	min.	max.
d C-C	1.514(5)	1.549(5)	1.506(2)	1.557(1)	1.514(5)	1.554(5)
∠ C-C-C	108.65(3)	111.62(3)	109.36(7)	113.04(7)	108.3(3)	111.4(3)
d C1...C4	3.815(3)	3.881(5)	3.859(1)	3.895(1)	3.839(5)	3.882(5)
d C-Oh cadena	1.408(3)	1.437(6)	1.420(2)	1.458(1)	1.408(5)	1.434(4)
d M-Oh cadena	2.111(2)	2.285(3)	2.015(7)	2.453(6)	2.314(2)	2.512(3)
d M-Ow	2.054(3)	2.062(2)	1.984(8)	2.465(8)	2.257(3)	
<i>Carboxilato Monodentado</i>						
d C-Oc (coordinado)	1.255(3)	1.274(3)	1.275(1)	1.287(2)	1.268(5)	
d C-Oc (no coordinado)	1.237(3)	1.250(3)	1.227(1)	1.266(1)	1.234(5)	
∠ Oc-C-Oc	117.54(2)	125.59(3)	122.71(9)	125.09(9)	125.1(4)	
d M-Oc	2.019(3)	2.041(2)	1.927(7)	1.939(7)	2.207(3)	
<i>Carboxilato Puente Bidentado</i>						
d C-Oc	1.243(4)	1.268(4)	1.226(1)	1.287(1)	1.233(6)	1.272(5)
∠ Oc-C-Oc	124.9(4)	125.28(3)	123.63(8)	125.30(9)	121.7(4)	126.6(4)
d M-Oc	2.028(2)	2.060(2)	1.918(7)	2.364(7)	2.188(3)	2.681(3)
<i>Carboxilato no Coordinado</i>						
d C-Oc			1.224(1)	1.303(1)		
∠ Oc-C-Oc			125.12(9)			



## Anexo II. Posiciones atómicas, termogramas, espectros de infrarrojo, densidad real y ciclos de hidratación-deshidratación

### I. SucCu: $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$

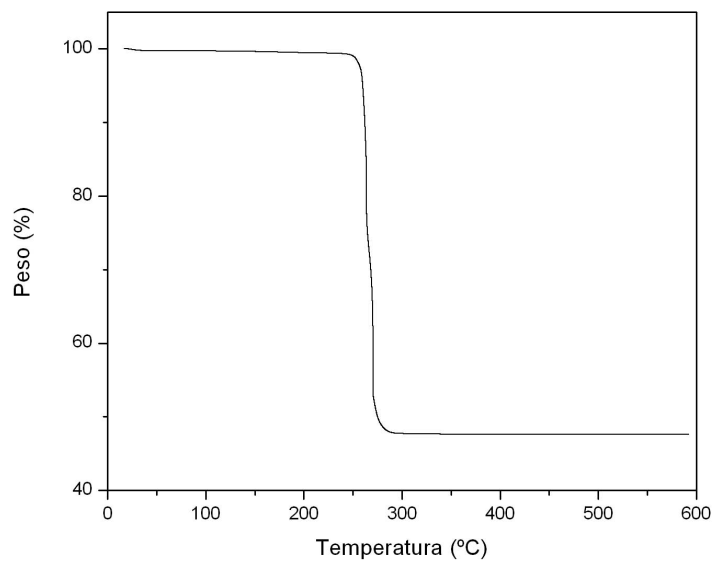


Figura 89. Termograma de SucCu

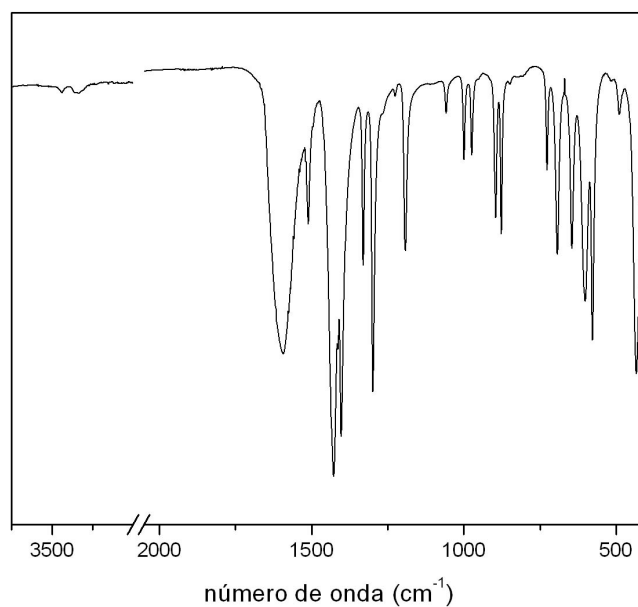


Figura 90. Espectro de infrarrojo de SucCu

Tabla 41. Posiciones atómicas de SucCu

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	Biso	Ocupación
Cu	2i	-0.231 (2)	1.099 (2)	0.921 (3)	1.25 (2)	1
C1	2i	0.030 (2)	0.824 (3)	0.754 (4)	2.05 (3)	1
C2	2i	0.101 (4)	0.762 (3)	0.599 (3)	2.05 (3)	1
C3	2i	0.210 (4)	0.523 (3)	0.636 (3)	2.05 (3)	1
C4	2i	0.109 (3)	0.387 (2)	0.793 (2)	2.05 (3)	1
Oc1	2i	-0.196 (3)	0.934 (3)	0.756 (2)	3.2 (3)	1
Oc2	2i	0.204 (3)	0.769 (3)	0.872 (3)	3.2 (3)	1
Oc3	2i	-0.137 (3)	0.394 (3)	0.799 (3)	3.2 (3)	1
Oc4	2i	0.276 (4)	0.279 (4)	0.910 (3)	3.2 (3)	1

Tabla 42. Determinación de la densidad real de SucCu

DETALLES EXPERIMENTALES		RESULTADOS		
Masa (g)	0.0146	Ciclo	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	desviación (g/cm <sup>3</sup> )
Temperatura (°C)	22.4	1	2.2844	0.0051
Volumen (cm <sup>3</sup> )	0.0064	2	2.2789	-0.0004
		3	2.2830	0.0038
		4	2.2784	-0.0008
		5	2.2767	-0.0025
		6	2.2760	-0.0032
		7	2.2876	0.0084
		8	2.2760	-0.0032
		9	2.2775	-0.0017
		10	2.2738	-0.0054
		<b>promedio</b>	<b>2.2792</b>	<b>0.0041</b>

## II. SucZn: Zn<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)

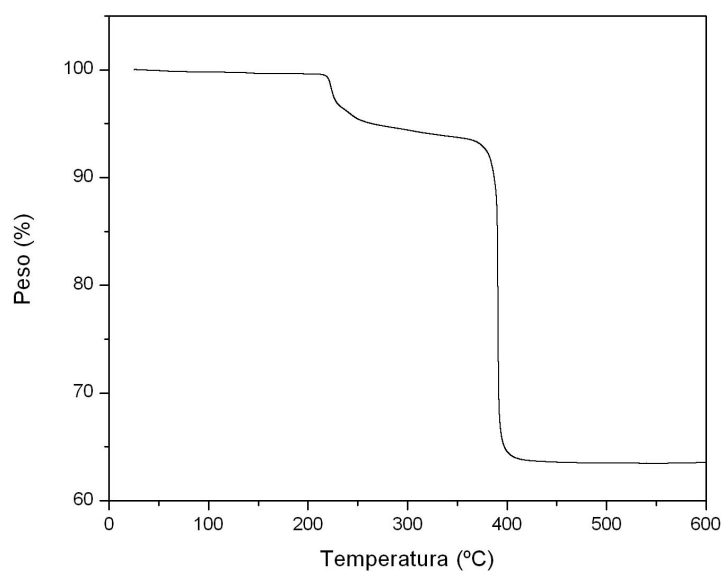


Figura 91. Termograma de SucZn

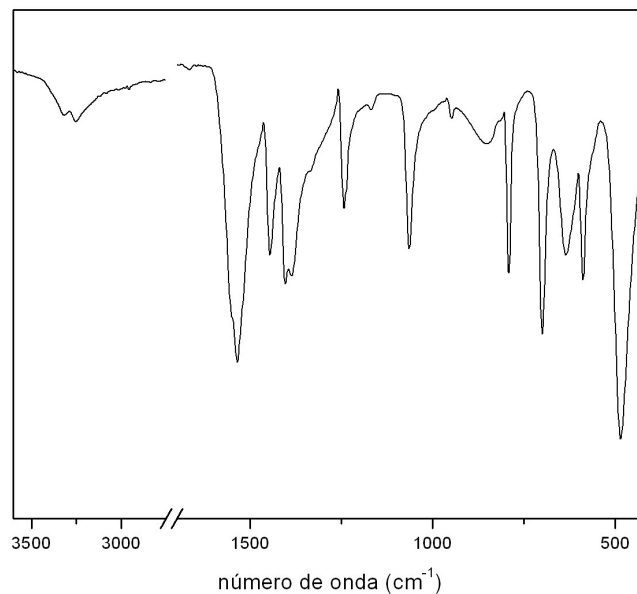


Figura 92. Espectro de infrarrojo de SucZn

Tabla 43. Posiciones atómicas de SucZn

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)	Ocupación
Zn	2d	0.95996 (10)	0.66757 (2)	0.00000	0.0159 (2)	1
Oc1	2d	0.1683 (7)	0.58792 (15)	0.00000	0.0266 (8)	1
Oc2	2d	0.5597 (6)	0.64229 (16)	0.00000	0.0238 (8)	1
Oh	2d	1.00000	0.71276 (15)	-0.25000	0.0190 (7)	1
H3	1d	0.857 (10)	0.736 (3)	-0.253 (10)	0.0290	0.5
H3A	1d	0.70910	0.52820	0.11590	0.0220	0.5
C1	2d	0.4328 (8)	0.5906 (2)	0.00000	0.0165 (10)	1
C2	2d	0.5913 (9)	0.5295 (2)	0.00000	0.018 (1)	1

### III. AdipCu: $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$

Tabla 44. Determinación de la densidad real de AdipCu

DETALLES EXPERIMENTALES	
Masa (g)	0.3374
Temperatura (°C)	21.6
Volumen (cm <sup>3</sup> )	0.1413 (1)

RESULTADOS		
Ciclo	densidad (g/cm <sup>3</sup> )	desviación (g/cm <sup>3</sup> )
1	2.3856	-0.0019
2	2.3860	-0.0015
3	2.3861	-0.0015
4	2.3862	-0.0013
5	2.3852	-0.0023
6	2.3849	-0.0026
7	2.3892	0.0017
8	2.3898	0.0023
9	2.3904	0.0029
10	2.3917	0.0042
<b>promedio</b>	<b>2.3875</b>	<b>0.0024</b>

Tabla 45 Posiciones atómicas de AdipCu

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	Biso	Ocupación
Cu	4e	0.49678 (7)	0.00194 (7)	0.25851 (7)	1.2 (1)	1
C1	4e	0.7391 (7)	0.2482 (13)	0.330 (2)	0.5 (2)	1
C2	4e	0.8782 (8)	0.2218 (16)	0.429 (2)	0.5 (2)	1
C3	4e	0.9267 (5)	0.0198 (17)	0.4735 (19)	0.5 (2)	1
Oc1	4e	0.6930 (9)	0.4454 (15)	0.3109 (15)	0.5 (2)	1
Oc2	4e	0.6749 (8)	0.0663 (13)	0.3141 (14)	0.5 (2)	1
Oh	4e	0.45836 (14)	0.28298 (17)	0.41724 (17)	2.2 (3)	1

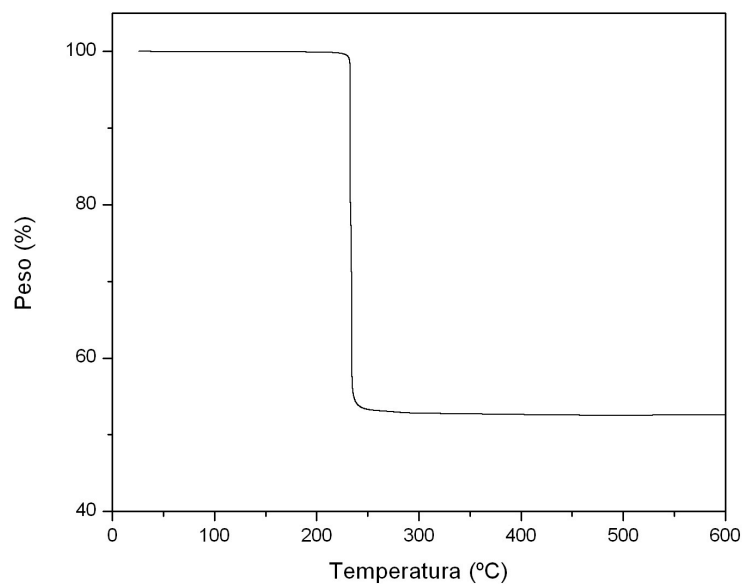


Figura 93. Termograma de AdipCu

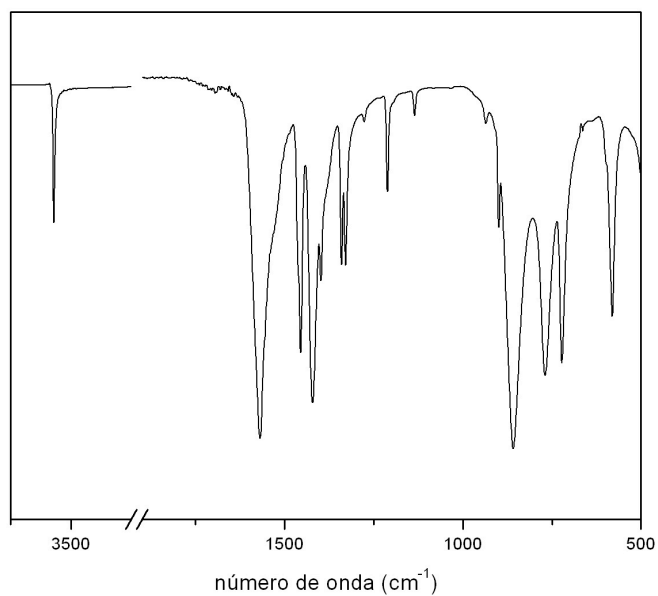


Figura 94. Espectro de infrarrojo de AdipCu

#### IV. AdipZn: Zn(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)

Tabla 46 Posiciones atómicas de AdipZn

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
Zn1	2a	0.20700	-0.98510	-0.31520	1
Zn2	2a	-0.28780	-0.06360	0.23430	1
Oc1	2a	-0.15280	-0.04290	0.13080	1
Oc2	2a	-0.24360	-0.11400	-0.03700	1
Oc3	2a	0.12400	-1.05230	-0.18420	1
Oc4	2a	0.21470	-0.98120	-0.01640	1
Oc5	2a	-0.39460	0.17150	0.22470	1
Oc6	2a	-0.31360	-0.46950	0.21810	1
Oc7	2a	-0.67860	0.81980	-0.27620	1
Oc8	2a	-0.75960	0.46080	-0.26950	1
C1	2a	-0.17300	-0.15580	0.01510	1
C2	2a	-0.11370	-0.34270	-0.06620	1
C3	2a	-0.04090	-0.45020	0.01790	1
C4	2a	0.01200	-0.64490	-0.07130	1
C5	2a	0.08490	-0.75240	0.01280	1
C6	2a	0.14420	-0.93930	-0.06860	1
C7	2a	-0.38030	0.41400	0.18360	1
C8	2a	-0.44230	0.57540	0.09300	1
C9	2a	-0.50860	0.40590	0.02080	1
C10	2a	-0.56460	0.58540	-0.07220	1
C11	2a	-0.63090	0.41590	-0.14450	1
C12	2a	-0.69290	0.57730	-0.23500	1

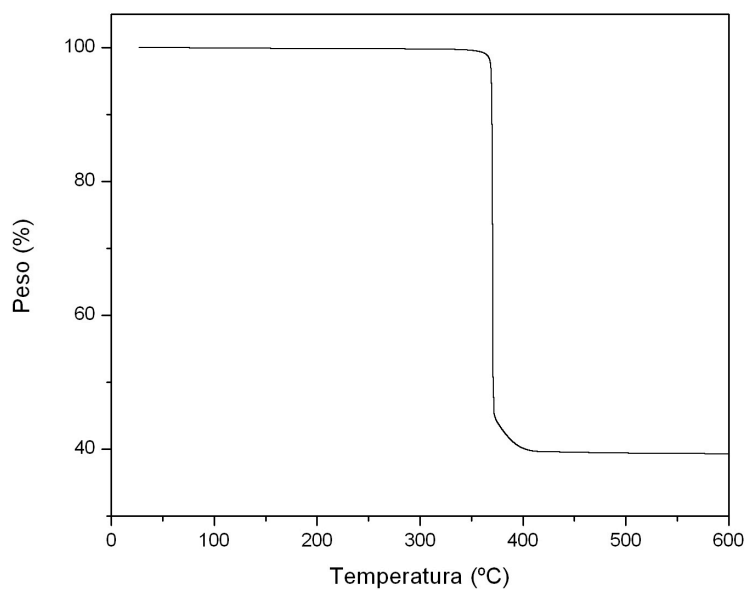


Figura 95. Termograma de AdipZn

Tabla 47. Determinación de la densidad real de AdipZn

DETALLES EXPERIMENTALES		RESULTADOS		
Masa (g)	0.1330	<b>Ciclo</b>	<b>densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>desviación (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Temperatura (°C)	21	1	2.0042	-0.0060
Volumen (cm <sup>3</sup> )	0.0662 (1)	2	2.0105	0.0004
		3	2.0124	0.0022
		4	2.0124	0.0022
		5	2.0083	-0.0018
		6	2.0157	0.0056
		7	2.0095	-0.0006
		8	2.0126	0.0024
		9	2.0079	-0.0023
		10	2.0079	-0.0022
		<b>promedio</b>	<b>2.0101</b>	<b>0.0031</b>

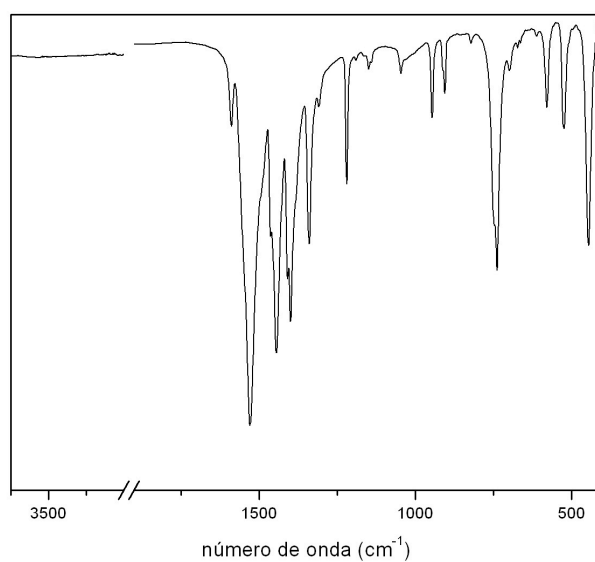


Figura 96. Espectro de infrarrojo de AdipZn

## V. TartCd-I: $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

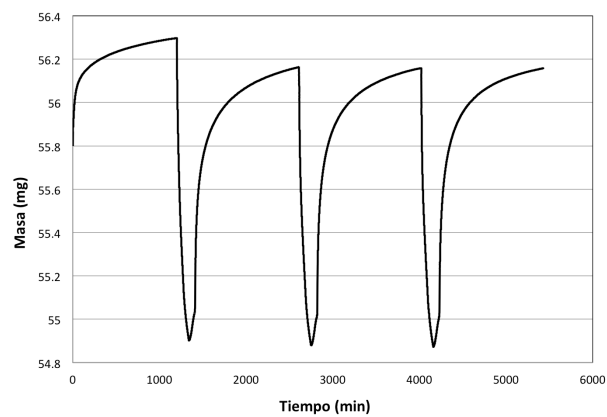


Figura 97. Ciclos hidratación-deshidratación de TartCd-I

Tabla 48. Posiciones atómicas de TartCd-I

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)	Ocupación
Cd1	4a	0.08671(4)	0.48978(1)	0.22098(1)	0.0229(1)	1
Cd2	4a	0.94016(4)	0.24455(1)	0.37952(1)	0.0232(1)	1
Cd3	4a	0.35892(5)	0.59198(2)	0.49364(1)	0.0314(1)	1
Oc1	4a	0.2261(4)	0.42787(15)	0.11793(14)	0.0275(6)	1
Oc2	4a	0.4166(6)	0.34155(19)	0.06071(16)	0.0508(9)	1
Oh3	4a	0.4267(5)	0.41090(16)	0.24339(13)	0.0305(6)	1
H3A	4a	0.445(8)	0.398(3)	0.2871(9)	0.0460	1
Oh4	4a	0.7806(5)	0.43720(16)	0.15923(15)	0.0307(6)	1
H4	4a	0.668(4)	0.458(3)	0.173(3)	0.0460	1
Oc5	4a	0.7695(4)	0.27427(15)	0.27775(15)	0.0312(6)	1
Oc6	4a	0.9824(4)	0.37605(15)	0.27192(14)	0.0286(6)	1
Oc7	4a	0.2194(4)	0.53658(15)	0.32708(14)	0.0285(6)	1
Oc8	4a	0.3805(4)	0.63523(15)	0.38263(14)	0.0304(6)	1
Oh9	4a	0.3999(4)	0.57091(14)	0.19944(13)	0.0249(6)	1
H9	4a	0.393(8)	0.598(2)	0.1619(14)	0.0370	1
Oh10	4a	0.7561(4)	0.53564(15)	0.28585(15)	0.0301(6)	1
H10A	4a	0.776(8)	0.532(3)	0.3305(7)	0.0450	1
Oc11	4a	0.7654(5)	0.71447(16)	0.18568(16)	0.0348(7)	1
Oc12	4a	0.9625(4)	0.60786(15)	0.17824(14)	0.0304(6)	1
Oc13	4a	1.1360(4)	0.26863(16)	0.47961(14)	0.0334(6)	1
Oc14	4a	1.1736(5)	0.33321(15)	0.58191(14)	0.0299(6)	1
Oh15	4a	0.8456(4)	0.36408(15)	0.42886(14)	0.0287(6)	1
H15	4a	0.721(3)	0.372(3)	0.415(2)	0.0430	1
Oh16	4a	1.1636(4)	0.47946(17)	0.46732(15)	0.0340(7)	1
H16	4a	1.137(8)	0.475(3)	0.4232(8)	0.0510	1
Oc17	4a	0.6352(4)	0.51856(18)	0.52161(18)	0.0456(8)	1
Oc18	4a	0.8186(7)	0.5584(2)	0.4294(2)	0.0735(13)	1
Ow19	4a	0.5938(6)	0.69646(18)	0.51285(17)	0.0483(8)	1
H19A	4a	0.544(7)	0.736(2)	0.491(2)	0.0730	1
H19B	4a	0.699(6)	0.682(3)	0.488(2)	0.0730	1
Ow20	4a	0.4453(5)	0.3662(2)	0.38971(17)	0.0524(9)	1
H20A	4a	0.42440	0.31780	0.38270	0.0790	1
H20B	4a	0.36980	0.37370	0.42680	0.0790	1
C1	4a	0.3662(6)	0.3761(2)	0.1181(2)	0.0254(8)	1
C2	4a	0.4832(6)	0.3560(2)	0.1883(2)	0.0250(8)	1
H2	4a	0.44340	0.30370	0.20370	0.0300	1
C3	4a	0.7214(6)	0.3593(2)	0.1781(2)	0.0237(8)	1
H3	4a	0.76230	0.32380	0.13950	0.0280	1
C4	4a	0.8353(6)	0.3359(2)	0.24839(19)	0.0215(7)	1
C5	4a	0.3418(6)	0.5942(2)	0.32795(19)	0.0218(7)	1
C6	4a	0.4569(6)	0.6195(2)	0.25910(18)	0.0216(8)	1
H6	4a	0.41950	0.67330	0.24800	0.0260	1
C7	4a	0.6958(5)	0.6144(2)	0.2712(2)	0.0218(8)	1
H7	4a	0.73090	0.64600	0.31320	0.0260	1
C8	4a	0.8151(5)	0.6468(2)	0.20667(19)	0.0223(8)	1
C9	4a	1.0856(6)	0.32234(19)	0.52190(18)	0.0219(7)	1
C10	4a	0.9074(5)	0.37881(18)	0.50129(18)	0.0207(7)	1
H10	4a	0.78790	0.37000	0.53310	0.0250	1
C11	4a	0.9782(6)	0.4645(2)	0.5078(2)	0.0240(8)	1
H11	4a	1.00860	0.47510	0.55850	0.0290	1
C12	4a	0.8004(7)	0.5185(2)	0.4842(2)	0.0303(9)	1

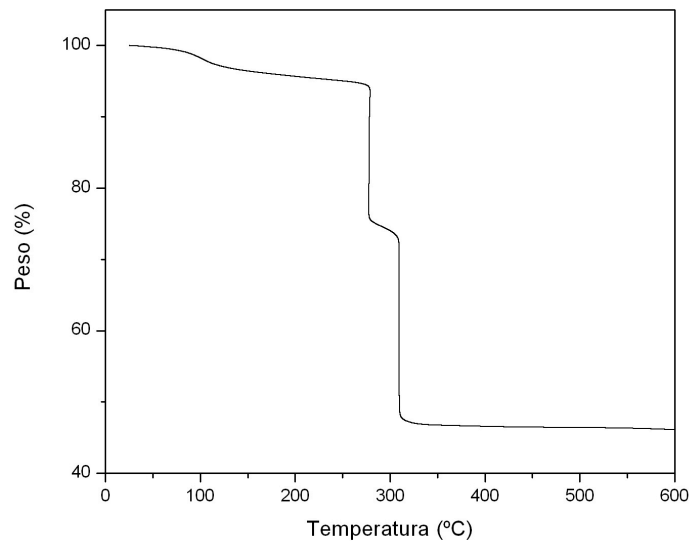


Figura 98. Termograma de TartCd-I

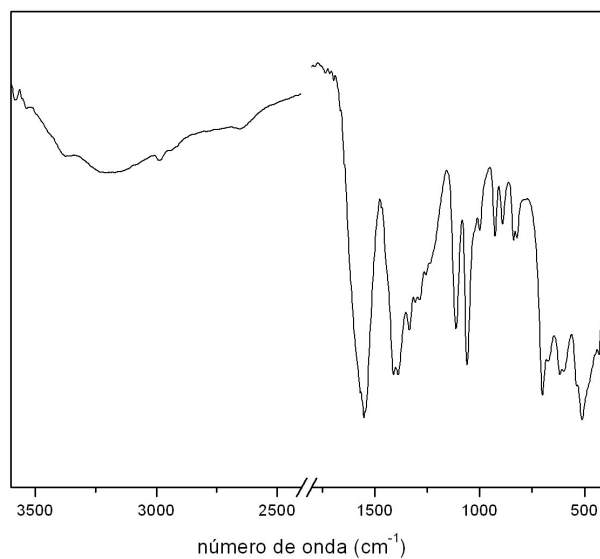


Figura 99. Espectro de infrarrojo de TartCd-I

## VI. TartCd-II: $\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$

Tabla 49. Posiciones atómicas de TartCd-II

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)	Ocupación
Cd1	4c	0.13221(4)	0.49733(4)	0.39626(5)	0.0096(1)	1
Cd2	4c	0.00129(5)	0.61262(3)	0.13413(5)	0.0094(1)	1
Cd3	4c	0.26833(4)	0.22264(4)	0.20859(6)	0.0108(1)	1
Oc1	4c	0.2397(5)	0.3859(4)	0.3251(6)	0.0157(13)	1
Oc2	4c	0.3104(5)	0.3485(4)	0.1239(7)	0.0172(13)	1
Oh3	4c	0.2719(4)	0.5543(4)	0.2764(6)	0.0123(11)	1
H3A	4c	0.319(5)	0.550(7)	0.334(8)	0.0180	1



Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)	Ocupación
Oa4	4c	0.1074(4)	0.5011(4)	0.1462(5)	0.0102(10)	1
Oc5	4c	0.1356(4)	0.6497(4)	-0.0036(6)	0.0135(12)	1
Oc6	4c	0.2750(5)	0.6036(4)	-0.0917(6)	0.0137(12)	1
Oc7	4c	-0.0956(4)	0.7308(4)	0.1819(6)	0.0122(12)	1
Oc8	4c	-0.1455(4)	0.8000(4)	0.3732(7)	0.0150(13)	1
Oh9	4c	0.0915(4)	0.7310(4)	0.2704(6)	0.0120(12)	1
H9	4c	0.089(7)	0.757(6)	0.191(5)	0.0180	1
Oa10	4c	-0.0008(5)	0.5934(3)	0.3832(5)	0.0116(10)	1
Oc11	4c	0.1579(4)	0.6035(4)	0.5583(7)	0.0125(12)	1
Oc12	4c	0.1007(4)	0.7225(4)	0.6551(7)	0.0155(12)	1
Ow13	4c	0.1737(4)	0.4319(4)	0.6194(7)	0.0146(12)	1
H13A	4c	0.189(5)	0.3793(12)	0.621(13)	0.0220	1
H13B	4c	0.227(3)	0.459(4)	0.623(12)	0.0220	1
Ow14	4c	-0.0727(5)	0.6362(4)	-0.0804(7)	0.0176(14)	1
H14A	4c	-0.065(8)	0.6874(18)	-0.108(10)	0.0260	1
H14B	4c	-0.040(6)	0.606(4)	-0.138(8)	0.0260	1
Ow15	4c	0.3544(5)	0.4856(5)	0.7290(7)	0.0253(16)	1
H15A	4c	0.390(7)	0.449(5)	0.772(9)	0.0380	1
H15B	4c	0.344(8)	0.525(5)	0.788(8)	0.0380	1
Ow16	4c	0.4137(6)	0.5496(5)	0.4648(10)	0.037(2)	1
H16A	4c	0.4737(6)	0.5630(5)	0.471(12)	0.0560	1
H16B	4c	0.401(7)	0.521(8)	0.539(8)	0.0560	1
Ow17	4c	0.4409(5)	0.3617(5)	0.9106(7)	0.0229(15)	1
H17A	4c	0.400(5)	0.347(3)	0.973(5)	0.0340	1
H17B	4c	0.497(3)	0.355(7)	0.948(8)	0.0340	1
Ow18	4c	0.7073(5)	0.2447(4)	0.3592(7)	0.0199(14)	1
H18A	4c	0.764(3)	0.258(6)	0.331(10)	0.0300	1
H18B	4c	0.696(6)	0.276(6)	0.431(8)	0.0300	1
Ow19	4c	0.5518(5)	0.3033(5)	0.1754(8)	0.0262(16)	1
H19A	4c	0.507(4)	0.299(8)	0.238(7)	0.0390	1
H19B	4c	0.606(3)	0.299(8)	0.220(8)	0.0390	1
Ow20	2b	0.00000	0.50000	0.7547(8)	0.0188(17)	0.5
H20A	4c	0.0542(9)	0.493(5)	0.7127(11)	0.0280	1
C1	4c	0.2793(6)	0.4045(5)	0.2118(9)	0.0119(15)	1
C2	4c	0.2822(5)	0.4973(6)	0.1619(7)	0.0128(13)	1
H2	4c	0.34370	0.50920	0.10850	0.0150	1
C3	4c	0.1917(5)	0.5092(5)	0.0652(8)	0.0107(14)	1
H3	4c	0.19200	0.46220	-0.00670	0.0130	1
C4	4c	0.2005(6)	0.5931(5)	-0.0125(8)	0.0104(15)	1
C5	4c	-0.0808(6)	0.7609(5)	0.3041(9)	0.0100(11)	1
C6	4c	0.0185(5)	0.7478(4)	0.3740(8)	0.0100(11)	1
H6	4c	0.03650	0.79820	0.43360	0.0120	1
C7	4c	0.0094(6)	0.6657(4)	0.4660(7)	0.0091(10)	1
H7	4c	-0.05070	0.67130	0.52530	0.0110	1
C8	4c	0.0965(6)	0.6625(5)	0.5652(8)	0.0091(10)	1

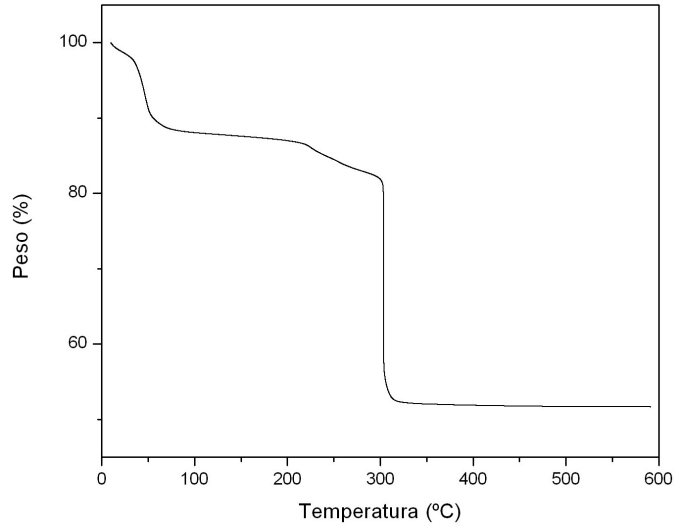


Figura 100. Termograma de TartCd-II

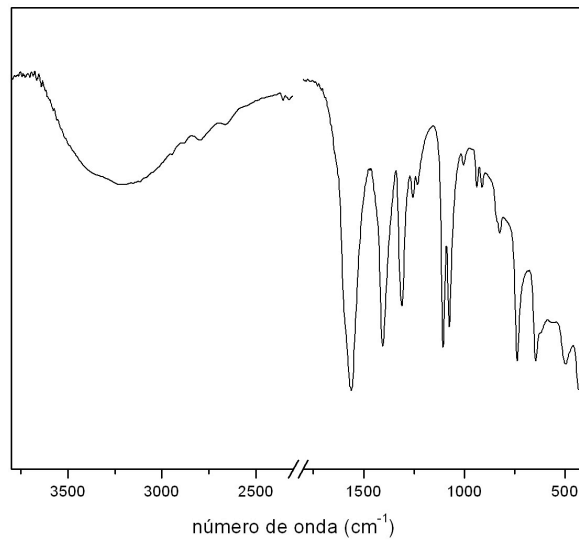


Figura 101. Espectro de infrarrojo de TartCd-II

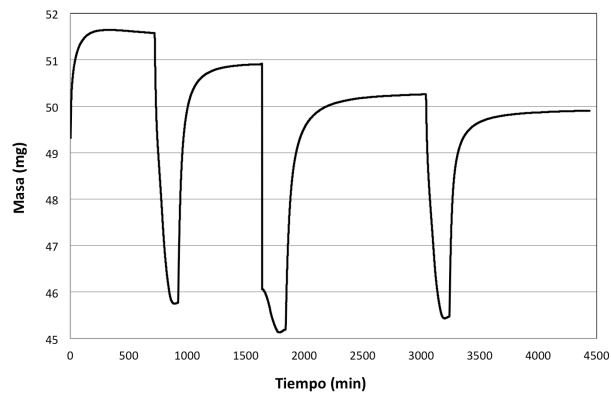


Figura 102. Ciclos hidratación-deshidratación de TartCd-II

## VII. TartCd-III: $\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Tabla 50 Posiciones atómicas de TartCd-III

Átomos	Posición de Wyckoff	x	y	z	U(eq)	Ocupación
Cd1	2a	0.26647(3)	0.65488(2)	0.26233(2)	0.0262(1)	1
Cd2	2a	0.13979(3)	0.16122(2)	0.28817(2)	0.0277(1)	1
Oc1	2a	0.3659(3)	0.1755(2)	0.4773(3)	0.0375(6)	1
Oc2	2a	0.5232(4)	0.2841(2)	0.6527(3)	0.0436(7)	1
Oh3	2a	0.1125(4)	0.3381(3)	0.4149(3)	0.0465(7)	1
H3A	2a	0.035(4)	0.300(4)	0.434(3)	0.0700	1
Oh4	2a	0.3956(4)	0.4985(3)	0.4277(3)	0.0437(7)	1
H4	2a	0.372(6)	0.451(3)	0.366(3)	0.0660	1
C1	2a	0.3888(5)	0.2643(3)	0.5580(4)	0.0297(8)	1
C2	2a	0.2405(5)	0.3542(3)	0.5492(4)	0.0300(9)	1
H2	2a	0.18010	0.34340	0.63620	0.0360	1
C3	2a	0.3070(5)	0.4774(3)	0.5511(4)	0.0296(8)	1
H3	2a	0.39300	0.48800	0.64320	0.0350	1
C4	2a	0.1561(5)	0.5632(3)	0.5551(4)	0.0295(8)	1
Oc5	2a	0.1189(4)	0.6387(3)	0.4568(3)	0.0426(8)	1
Oc6	2a	0.0751(4)	0.5502(3)	0.6637(3)	0.0437(7)	1
Oc7	2a	-0.0414(3)	0.2123(2)	0.0690(3)	0.0326(6)	1
Oc8	2a	-0.0652(4)	0.2869(2)	-0.1608(3)	0.0336(7)	1
Oh9	2a	0.2920(3)	0.2781(2)	0.1439(3)	0.0314(6)	1
H9	2a	0.394(2)	0.282(4)	0.154(5)	0.0470	1
Oh10	2a	0.1185(4)	0.4883(2)	0.1374(3)	0.0294(6)	1
H10	2a	0.062(6)	0.543(3)	0.139(6)	0.0440	1
Oc11	2a	0.4291(3)	0.5879(2)	0.0993(3)	0.0341(6)	1
Oc12	2a	0.4599(4)	0.4665(3)	-0.0852(3)	0.0533(8)	1
C5	2a	0.0190(5)	0.2669(3)	-0.0296(4)	0.0256(8)	1
C6	2a	0.2036(4)	0.3195(3)	0.0038(4)	0.0250(7)	1
H6	2a	0.27090	0.29660	-0.07520	0.0300	1
C7	2a	0.1935(5)	0.4530(3)	0.0094(4)	0.0237(7)	1
H7	2a	0.11400	0.47920	-0.08070	0.0280	1
C8	2a	0.3748(5)	0.5068(3)	0.0072(4)	0.0279(8)	1
Ow13	2a	0.2419(4)	0.0036(3)	0.1857(5)	0.0563(10)	1
H13A	2a	0.332(5)	0.009(6)	0.158(8)	0.0840	1
H13B	2a	0.195(7)	-0.056(3)	0.182(7)	0.0840	1
Ow14	2a	0.7754(7)	0.4099(6)	0.4414(9)	0.114(2)	1
H14A	2a	0.737(12)	0.365(7)	0.491(11)	0.1710	1
H14B	2a	0.70(1)	0.453(7)	0.412(12)	0.1710	1
Ow15	2a	0.6343(5)	0.2659(5)	0.1870(5)	0.0904(15)	1
H15A	2a	0.687(10)	0.231(6)	0.135(8)	0.1360	1
H15B	2a	0.695(10)	0.310(6)	0.236(8)	0.1360	1
Ow16	2a	0.7881(6)	0.5608(5)	0.1986(6)	0.0952(15)	1
H16A	2a	0.793(13)	0.4940(19)	0.207(11)	0.1430	1
H16B	2a	0.692(5)	0.577(8)	0.163(9)	0.1430	1

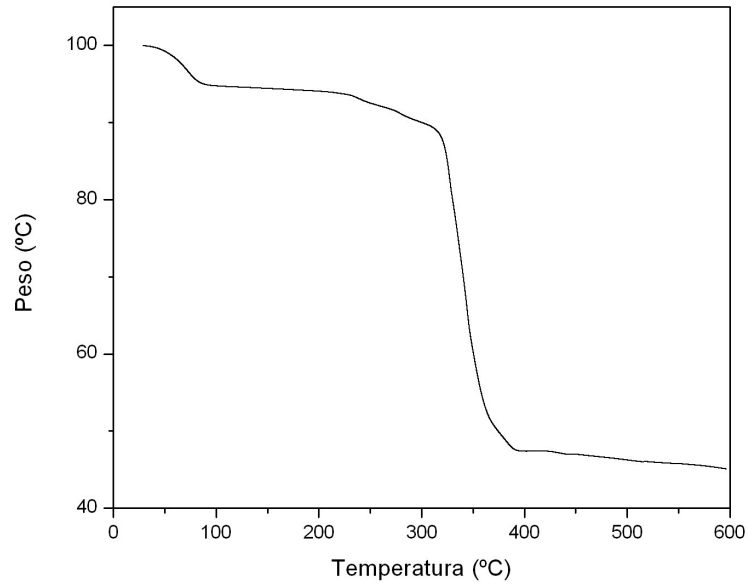


Figura 103. Termograma de TartCd-III

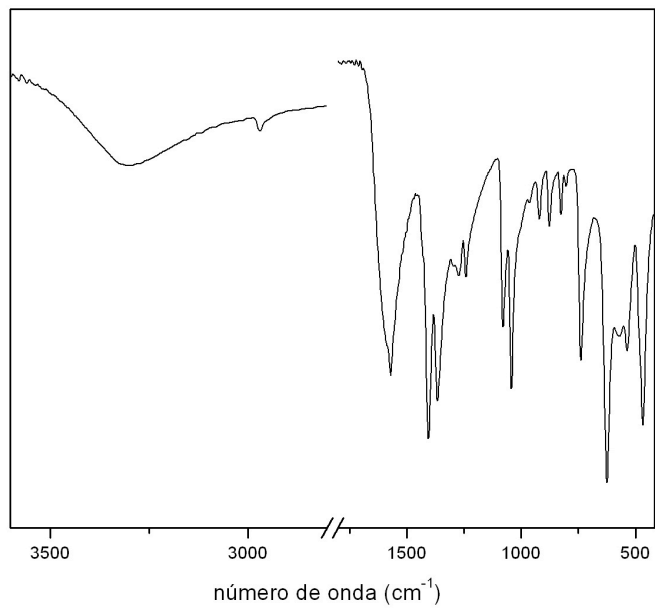


Figura 104. Espectro de infrarrojo de TartCd-III

## Anexo III. Tablas comparativas de características estructurales de los compuestos objeto de estudio

### I. Compuestos con cobre como nodo conector

ligante	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Succinato	$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Cadenas	Laminas	2	L1: puente tridentado L2: puente quelato tetradentado y no coordinado	3	octaédrica	[34]
	$[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Triclínico P-1	Cadenas	3D	4	L1 y L3: monodentado L2 y L4: puente tridentado	4	octaédrica	[34]
	$\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Triclínico P-1	Unidades mononucleares	Cadenas	1	puente bidentado	1	pirámidal cuadrada	[35]
	$\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_2$ <i>SucCu</i>	Triclínico P-1	Unidades mononucleares	cadena	2	puente bidentado	2	cuadrada plana	esta tesis
	$[\{\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\} \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]_n$	Monoclínico C2/m	Unidades mononucleares	cadena	1	monodentado	1	cuadrada plana	[36]
Adipato	$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Triclínico P-1	Cadenas	Láminas	1	monodentado	1	octaédrica	[46, 47]
	$[\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$	Triclínico P-1	Cadenas	Cadenas	1	puente tridentado y no coordinado	2	Cu1 octaédrica Cu2 pirámidal cuadrada	[46]
	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$ <i>AdipCu</i>	Monoclínico P 21/c	láminas	3D	1	puente bidentado	1	octaédrica	esta tesis
Tartrato	$[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: puente bidentado L2: monodentado	2	octaédrica	[50]
	$[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Unidades mononucleares	unidades neutrales independientes	1	monodentado y no coordinado	1	octaédrica	[51]

## II. Compuestos con zinc como nodo conector

ligante	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Succinato	$Zn(C_4H_4O_4)\text{-}\alpha$	Monoclínico C2	Unidades mononucleares	3D	1	punte bidentado	1	tetraédrica	[37]
	$Zn(C_4H_4O_4)\text{-}\beta$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	3D	1	punte bidentado	1	tetraédrica	[37]
	$Zn_2(OH)_2(C_4H_4O_4)$ <i>SucZn</i>	Ortorrómbico Cccm	Cadenas	Láminas	1	punte bidentado	1	tetraédrica	esta tesis
Adipato	$Zn(C_6H_8O_4)(H_2O)_2$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	Cadenas	1	quelato bidentado	1	octaédrica	[48]
	$Zn(C_6H_8O_4)$ <i>AdipZn</i>	Monoclínico Pc	Láminas	3D	2	punte quelato tridentado	2	octaédrica	esta tesis
Tartrato	$[Zn_2(C_4H_4O_6)_2(H_2O)_2]\cdot 3H_2O$	Ortorrómbico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: punte bidentado L2: monodentado	2	octaédrica	[52]
	$[Zn(C_4H_4O_6)(H_2O)]\cdot 2H_2O$	Monoclínico C2	Unidades mononucleares	Láminas	2	L1: monodentado L2: punte bidentado	1	octaédrica	[53]
	$[Zn_4(C_4H_4O_6)_4(H_2O)_8]\cdot 12H_2O$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Unidades mononucleares	unidades neutrales independientes	4	monodentado	4	octaédrica	[54]

### III. Compuestos con cadmio como nodo conector

Ligante	Fórmula molecular	Sistema cristalino y grupo espacial	Dim. Unidad inorgánica	Dim. Total	No. ligantes	Modo coordinación carboxilatos	No. iones metálicos	Geometría coordinación metal	Ref.
Succinato	$[\text{Cd}_3(\text{OH})_2][\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]_2$	Ortorrómico Pcca	Láminas	3D	1	puente tridentado	2	octaédrica	[38-40]
	$[\text{Cd}(\text{OH})]_2[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4]$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Láminas	3D	1	puente quelato tridentado	1	octaédrica	[39]
	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)$	Monoclínico I2/a	Cadenas y Láminas	3D	1	puente tridentado	2	octaédrica	[41]
	$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /c	Aglomerados	3D	1	quelato bidentado y puente quelato tridentado	1	bipiramidal pentagonal	[42, 43]
	$\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$	Monoclínico P2 <sub>1</sub> /n	Cadenas	Láminas	1	quelato bidentado y puente quelato tridentado	1	bipiramidal pentagonal	[40, 44, 45]
Adipato	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$	Monoclínico C2/c	Unidades mononucleares	Cadenas	1	quelato bidentado	1	octaédrica	[46, 49]
Tartrato	$[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.167\text{H}_2\text{O}]_n$	Ortorrómico C222 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	3D	3	puente bidentado	4	octaédrica	[55, 56]
	$[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$	Ortorrómico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	3D	2	L1: monodentado y puente bidentado L2: puente bidentado	2	octaédrica	[57]
	$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <i>TartCd-I</i>	Ortorrómico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	Aglomerados	3D	3	L1 y L2: puente bidentado y puente quelato tridentado L3: puente bidentado y monodentado	3	Cd1: antiprismática cuadrada Cd2 y Cd3: octaédrica	[106]
	$\text{Cd}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ <i>TartCd-II</i>	Ortorrómico P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	láminas	3D	2	puente bidentado y puente quelato tridentado	3	Cd1 y Cd2: octaédrica monoapicada Cd3: octaédrica	[106]
	$\text{Cd}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <i>TartCd-III</i>	Monoclínico P2 <sub>1</sub>	Unidades mononucleares	3D	2	L1: puente bidentado L2: puente bidentado y monodentado	2	octaédrica	[106]

Cite this: *CrystEngComm*, 2012, 14, 8606–8614

www.rsc.org/crystengcomm

PAPER

## Synthesis and crystal structure of three new cadmium tartrates with open frameworks†

Paula Vera-Cruz,<sup>a</sup> Rubén A. Toscano,<sup>b</sup> Jorge Balmaseda,<sup>\*a</sup> Mario Basterrechea,<sup>cd</sup> Netzahualcoyotl Niño<sup>a</sup> and Luis Felipe del Castillo<sup>\*a</sup>

Received 16th August 2012, Accepted 3rd October 2012

DOI: 10.1039/c2ce26312b

Four metal–organic coordination polymers:  $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  **I**,  $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  **II**,  $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  **III**, and  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$  **IV** were obtained under hydrothermal conditions and characterized by IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. The structural analysis reveals that compounds **I–III** exhibit new 3D open frameworks filled with water molecules, which according to thermogravimetric analysis evolve at temperatures significantly lower than onset temperatures for decomposition. Compound **I** exhibits an 8-c net; uninodal net (eci net) with Schläfli symbol  $\{3^6\cdot 4^{12}\cdot 5^{10}\}$ , where Cd atoms are connected by  $\mu_4, \kappa^6$ -mode and  $\mu_4, \kappa^5$ -mode tartrate ligands. Compound **II** is a rare example of a tartrate trianion complex formed by  $\mu_5, \kappa^6$ -mode ligands creating a (6,3)-connected net with Schläfli symbol  $(4\cdot 6^2)_2(4^2\cdot 6^{10}\cdot 8^3)$ . Compound **III** exhibits a 3,3,4,4-connected, 4-nodal net with Schläfli symbol  $\{4\cdot 8^2\}\{4\cdot 8^4\cdot 10\}$ , built up by dimers of two octahedral Cd atoms linked by  $\mu_4, \kappa^6$ -mode and  $\mu_3, \kappa^5$ -mode tartrate ligands. Compound **IV** was previously reported although being obtained under different synthetic conditions and can be described as a 5,5,11-connected, 3-nodal net with the Schläfli symbol of  $\{3^2\cdot 4^6\cdot 5^2\}2\{3^4\cdot 4^{14}\cdot 5^{16}\cdot 6^{18}\cdot 7^2\cdot 8\}\{3^4\cdot 4^3\cdot 5^2\cdot 6\}$ . None of the compounds reported here are topologically related, evidencing the versatility of the tartrate ligand for the framework formation of coordination polymers.

### Introduction

Compounds with tartrate anions have been studied since the tenth century, when the Arabic alchemist Geber isolated tartaric acid from tartar.<sup>1</sup> The interest in these compounds is motivated by the fact that the tartrate anion can exhibit a variety of coordination abilities, where both hydroxyl and carboxylic groups can make various bridges between metal atoms.<sup>2–4</sup> In addition, one or both hydroxyl groups can be deprotonated,<sup>5–8</sup> allowing them to coordinate to more than one metal atom and leading to a wider range of binding modes. The aforementioned properties make the tartrate ligand a good candidate for designing new flexible and open metal–organic frameworks.<sup>8–11</sup>

These frameworks may exhibit an exceptional flexibility and stimulus-responsive behavior, reacting to changes in temperature, pressure, and adsorption of guest molecules by undergoing structural transformations.<sup>12–15</sup> Such materials have promising applications as sensors and actuators, as well as in adsorptive retention and separation.<sup>16–21</sup> However, it is remarkable that a small number of studies about open frameworks based on the tartrate ligand can be found in the literature.

The Cd(II) atom, with  $d^{10}$  configuration, exhibits a wide variety of coordination geometries and modes that can induce versatile structural topologies.<sup>22</sup> So far, only four structures of Cd L-tartrate have been reported, all with different dimensionalities, levels of hydration and porosity.<sup>2,23–25</sup> Moreover, Torres *et al.*<sup>26</sup> reported the dependence of the crystal structure of  $[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>24</sup> with temperature, identifying phase transitions as the structure is heated or cooled. This finding points to the possibility of the existence of a larger number of crystalline structures of cadmium tartrate.

This work is an effort to expand the known universe of cadmium tartrates. We report three new phases:  $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$  **I**,  $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$  **II**, and a polymorph of  $\{[\text{Cd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  **III**; and reproduce a compound previously reported  $[\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)]_n$  **IV**<sup>2a,2b</sup> through different synthetic routes. The four compounds were obtained under hydrothermal conditions using the same reactants. They

<sup>a</sup>Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F. C.P. 04510, Mexico.

E-mail: lfelipe@unam.mx; balmaseda@iim.unam.mx;

Tel: +52 5556224723

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, México D.F. C.P. 04510, Mexico

<sup>c</sup>Facultad de Química, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, La Habana, Cuba

<sup>d</sup>Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana, Zapata y G, Vedado, La Habana, Cuba

† Electronic supplementary information (ESI) available: Selected bond distances and angles, and selected hydrogen bond lengths and angles. CCDC 872860–872862. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c2ce26312b



exhibit a diversity of structures with varying connectivity, chemical composition, porosity, and level of hydration.

## Experimental section

### Materials and general methods

Infrared spectra (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) were obtained using a Nicolet FT-IR 6700 spectrometer. The mode of acquisition of the spectra was by means of the ATR or transmission technique.

Thermogravimetric analyses were carried out using a TA Instruments high resolution (Hi-Res<sup>TM</sup>) thermogravimetric analyzer, TGA 2950. The mass loss profiles of the studied samples were analyzed using the instrument control software Universal Analysis 2000 v4.4A. The heating rate was dynamically controlled from 0.001  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  to 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  (instrumental resolution = 5) in air atmosphere with a purge rate of 62.5  $\text{mL min}^{-1}$ .

The dehydration–hydration cycles were carried out using the DVS-Advantage instrument (Surface Measurement Systems, London, UK). This instrument measures the uptake and loss of water vapor gravimetrically using a recording ultra-microbalance with a mass resolution of  $\pm 0.1 \mu\text{g}$ . The vapor partial pressure ( $\pm 1.0\%$ ) around the sample was controlled by mixing saturated and extra dry air streams using electronic mass flow controllers. The air used as carrier gas was supplied by INFRA, S.A. de C.V. The instrument temperature was maintained at  $20.0 \pm 0.1 ^{\circ}\text{C}$ . Approximately 55 mg of the sample was placed into the sample pan, which hung in the balance. It was then heated at 1  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  to 100  $^{\circ}\text{C}$ , kept at 100  $^{\circ}\text{C}$  for one hour, and cooled back to 20  $^{\circ}\text{C}$  at 1  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . All processes were carried out in a 100 sccm stream of extra dry air. The sample was then hydrated in a 100 sccm stream of air at 95% relative humidity for twenty hours. The dehydration–hydration cycle was carried out three times.

X-ray powder diffraction patterns were obtained with a Bruker-D8 Advance diffractometer equipped with a Cu-tube, a primary germanium monochromator and a Vantec-1 detector.

### Synthesis

All reactions were carried out under hydrothermal conditions in 85 ml Teflon-lined stainless steel autoclaves. An exploratory 3<sup>3</sup> factorial experiment was implemented where: temperature, heating time and molar ratio factor levels were: 75  $^{\circ}\text{C}$ , 90  $^{\circ}\text{C}$ , and 120  $^{\circ}\text{C}$ ; 24 h, 72 h, and 120 h; and 3 : 5, 5 : 5, and 5 : 3; respectively. In all cases, a 10 mL aqueous solution of cadmium acetate dihydrate ( $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich  $\geq 97\%$ ) was added to a stirred 10 mL aqueous solution of potassium L-tartrate dibasic hemihydrate ( $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , Riedel-deHaën  $\geq 98\%$ ). Once the heating time was completed, the

reactions were gradually cooled to room temperature, and the precipitates were washed with water and dried in air.

The X-ray powder diffraction patterns revealed that in all cases compounds I–IV were obtained either pure or as a mixture. Table 1 summarizes the conditions where compounds I and IV were obtained pure and compounds II and III were obtained as highly predominant phases (see PXRD in Fig. S1–S4, ESI<sup>†</sup>); phase purity and predominance of the products was confirmed by comparison of the experimental powder pattern *versus* that calculated on the basis of the structures reported here. In all cases, pure single crystals of the studied compounds were removed by manual separation for single crystal X-ray diffraction, IR, TG and dehydration–hydration studies.

### X-ray crystallography

Suitable crystals of compounds I–IV were mounted on a Bruker Smart APEX II CCD diffractometer equipped with graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data collection was carried out by using the  $\omega$  scan technique at room temperature, except for compound II which was collected at low temperature in an attempt to minimize the thermal motion of the water molecules. Absorption corrections were based on symmetry equivalent reflections using the SADABS program.<sup>27</sup> The structures of I, II and III were solved by direct methods with SHELXS-97 and followed by successive Fourier and difference Fourier syntheses and refined by full-matrix least-squares on  $F^2$ .<sup>28</sup> All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms attached to C atoms were placed in calculated positions and refined isotropically using a riding model with an  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  equivalent to 1.2 times of  $U_{\text{eq}}(\text{C})$ . For those bound to water molecules and hydroxyl groups, were initially located in a difference Fourier map and included in the final refinement by use of geometrical constraints or restraints with the O–H distances being fixed at 0.85  $\text{Å}$ , and  $U_{\text{iso}}(\text{H})$  equivalent to 1.5 times of  $U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Crystal data as well as details of data collection and refinements for the new complexes are summarized in Table 2. For selected bond distances and angles see Table S1, ESI<sup>†</sup>; for selected hydrogen bond lengths and angles see Table S2, ESI<sup>†</sup>.

Having found the unit cell parameter for IV<sup>‡</sup>, a survey on the Cambridge Structural Database<sup>§</sup> indicated that this compound had been previously reported twice, with CCDC refcodes: UPIXUN<sup>2a</sup> (dehydrated form) and XUBMEN<sup>2b</sup> (partially hydrated).

Estimation of solvent accessible voids in the crystal structures was calculated using the CALC VOID<sup>29</sup> function of PLATON<sup>30</sup> (update 03/Jul/2012) with a gridstep of 0.10  $\text{Å}$  and taking valid grid points at least 1.20  $\text{Å}$  from nearest van der Waals surface. The lattice water molecules were manually removed from the CIF file of each structure before carrying out the calculations.

## Results and discussion

### Description of the crystal structures

The X-ray diffraction analysis reveals that compounds I–IV exhibit very different molecular structures; therefore, their

**Table 1** Synthetic conditions and crystal morphology for I–IV

	Concentration <sup>a</sup>		Temp, $^{\circ}\text{C}$	Heating time, h	Crystal color and shape
	KTa, M	CdAc, M			
I	0.5	0.3	75	24	White needle
II	0.3	0.5	90	120	Yellow prism
III	0.5	0.3	120	72	White prism
IV	0.5	0.5	120	72	White prism

<sup>a</sup> KTa:  $\text{K}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , CdAc:  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

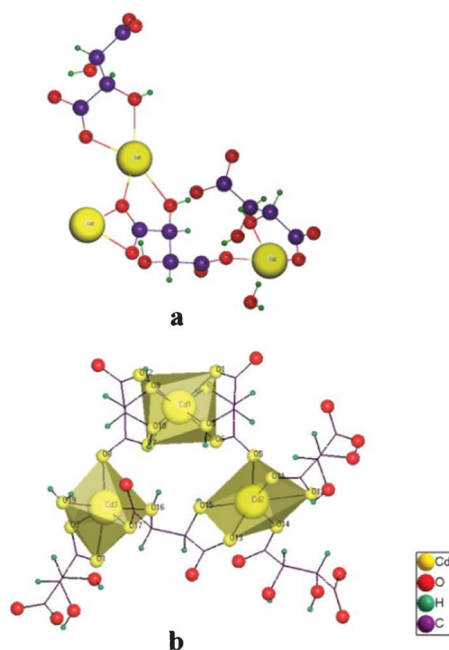
<sup>‡</sup> Crystal data for IV: orthorhombic, space group  $C22_1$ ,  $a = 10.7901$ ,  $b = 11.1995$ ,  $c = 30.5880 \text{ Å}$ ,  $V = 3696.3 \text{ Å}^3$ ,  $Z = 24$ .

<sup>§</sup> CSD version 5.33 (November 2011) & updates (Feb, May 2012).

**Table 2** Crystal data and structural refinement parameters for I–III

	I	II	III
Formula (Sum)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Cd <sub>3</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> Cd <sub>6</sub> O <sub>39</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> Cd <sub>2</sub> O <sub>16</sub>
Formula wt (Sum)	817.45	1532.90	593.01
T, K	298(2)	100(2)	298(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal shape	Needle	Prism	Prism
Crystal size, mm	0.07 × 0.12 × 0.49	0.12 × 0.14 × 0.19	0.20 × 0.14 × 0.11
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	P2 <sub>1</sub>
a, Å	6.4001(3)	13.7005(14)	7.6393(8)
b, Å	17.2148(9)	15.6523(16)	11.5121(12)
c, Å	18.6406(9)	9.4417(10)	9.0174(10)
α, °	90	90	90
β, °	90	90	99.3050(10)
γ, °	90	90	90
V, Å <sup>3</sup>	2053.76(18)	2024.7(4)	782.59(14)
Z	4	2	2
F(000)	1568	1476	576
D <sub>calc</sub> , g cm <sup>-3</sup>	2.644	2.514	2.517
Absorption coefficient, mm <sup>-1</sup>	3.182	3.216	2.807
R <sub>int</sub>	0.0212	0.0540	0.0182
Reflections (collected/unique)	16 295/3729	19 407/5914	6492/2854
Parameters/“observed” reflections	340/3679	315/5447	271/2725
Flack parameter	0.01(2)	0.03(5)	0.02(2)
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> [I > 2σ(I)]	0.0174	0.0431	0.0184
wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> [I > 2σ(I)]	0.0400	0.0935	0.0414
R <sub>1</sub> <sup>a</sup> [all]	0.0177	0.0472	0.0197
wR <sub>2</sub> <sup>b</sup> [all]	0.0402	0.0950	0.0420
Goodness-of-Fit (GOF) on F [I > 2σ(I)]	1.058	1.054	1.013

<sup>a</sup> R<sub>1</sub> =  $\sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ . <sup>b</sup> wR<sub>2</sub> =  $[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ .

**Fig. 1** (a) Asymmetric unit of I. (b) Coordination environment of the Cd atoms, represented with yellow polyhedra.

crystal structures are described in detail to represent their frameworks.

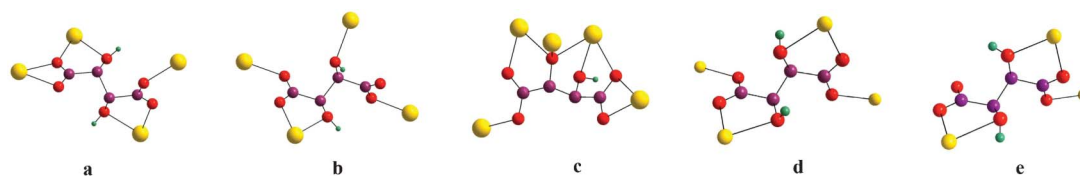
**{[Cd<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (I).** The asymmetric unit of I (Fig. 1a) contains three crystallographically independent Cd(II) cations, three tartrate ligands (L1: C1 → C4, O1 → O6; L2: C5

→ C8, O7 → O12 and L3: C9 → C12, O13 → O18), one coordinated water molecule (O19), and one lattice water molecule (O20). Tartrate ligands L1 and L2 have the same coordination modes: μ<sub>4</sub>,κ<sup>6</sup>-mode (bis ‘1,2-chelation’, bidentate carboxylate and monodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1a), while L3 displays the μ<sub>4</sub>,κ<sup>5</sup>-mode (‘1,2-chelation’ and bimonodentate carboxylates in *anti* conformation and monodentate hydroxyl) (Scheme 1b).

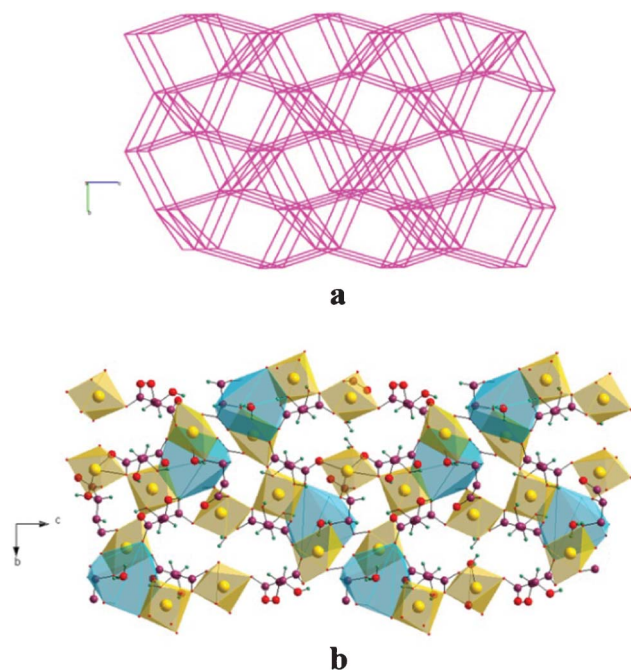
The Cd(1) ion is octa-coordinated, exhibiting a slightly distorted square-antiprismatic environment of oxygen atoms provided by L1 (top) and L2 (bottom) tartrate ligands. The two square faces of the coordination polyhedron are tilted 38.8° to each other and they are quasi-parallel (angle 6.2°). The Cd(2) and Cd(3) ions exhibit distorted octahedral geometries, for atom Cd(2) it is completed by six O atoms from tartrate anions, while for Cd(3) five O atoms come from tartrate anions and one from the coordinated water molecule (Fig. 1b). These trimers are grafted onto the 3D infinite polymer. From a topological<sup>31</sup> perspective, the [Cd<sub>3</sub>] fragments can be regarded as the network nodes (see Fig. S5, ESI,† for a detailed description); resulting in a final 8-c net; uninodal net (eci net) with the Schläfli symbol of {3<sup>6</sup>.4<sup>12</sup>.5<sup>10</sup>} (Fig. 2a).

The framework exhibits narrow elliptic channels along the *a* axis, where the coordinated water molecules are situated; these channels are connected to the cavities where the lattice water molecules are located (Fig. 2b). Within these cavities, the lattice water molecules are involved in linear and bifurcated hydrogen bonds with coordinated carboxylic O atoms. In the rest of the hydrogen bonding scheme, all possible hydrogen bonds are formed.

**{[Cd<sub>3</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·5.5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (II).** Crystal structure analysis reveals that compound II is unique in several ways: it is a

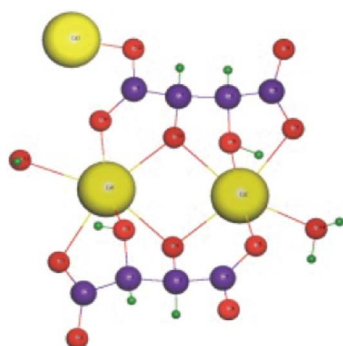


**Scheme 1** Binding modes of tartrate ligands: (a)  $\mu_4, \kappa^6$  and (b)  $\mu_4, \kappa^5$  in **I**; (c)  $\mu_5, \kappa^6$  in **II**; (d)  $\mu_4, \kappa^6$  in **III** and **IV**; and (e)  $\mu_3, \kappa^5$  in **III**.



**Fig. 2** (a) Schematic representation of the network topology. (b) View of the extended structure of **I** showing the elliptic channels that run along the crystallographic *a* axis, and the cavities containing the lattice water molecules (blue polyhedra).

rare example of a tartrate trianion complex,<sup>5,32</sup> it comprises the structure of an oxygen bridged heterocubane cadmium cluster, and, though molecular  $\text{Cd}_4\text{O}_4$  are known, it possesses an unprecedented 3D polymeric structure of this structural motif. The molecule of **II** lies on a two-fold axis and the asymmetric unit contains three Cd(II) ions, two tartrate tri-anions (L1: C1  $\rightarrow$  C4, O1  $\rightarrow$  O6; L2: C5  $\rightarrow$  C8, O7  $\rightarrow$  O12), two coordinated water molecules and 5.5 lattice water molecules (Fig. 3).



**Fig. 3** Asymmetric unit of **II** composed of a tartrate trianion complex (lattice water molecules are omitted for clarity).

Both tartrate ligands have a charge of  $-3$ , arising from the deprotonation of one hydroxyl group. This has a profound effect on the structure, with the alkoxy oxygens bridging three Cd atoms, while the OH groups are bound to a single metal ion. The resulting coordination mode of both ligands is a  $\mu_5, \kappa^6$ -mode (1,2,3-tris chelate, 1,2 chelate, bidentate carboxylate, monodentate carboxylate in *anti* conformation and monodentate hydroxide) (Scheme 1c).

The molecule has a heterocubane core with hepta-coordinated Cd(1), Cd(2) cations – displaying a capped octahedral coordination – and  $\mu_3\text{-O}_{\text{alkoxy}}$  atoms (O4 and O10) occupying alternative vertices (Fig. 4a) linked by octahedral Cd(3) centres (Fig. 4b). Inorganic corrugated layers are formed on the *ab* plane and connected by the tartrate ligands to build a three-dimensional polymer (Fig. 4c).

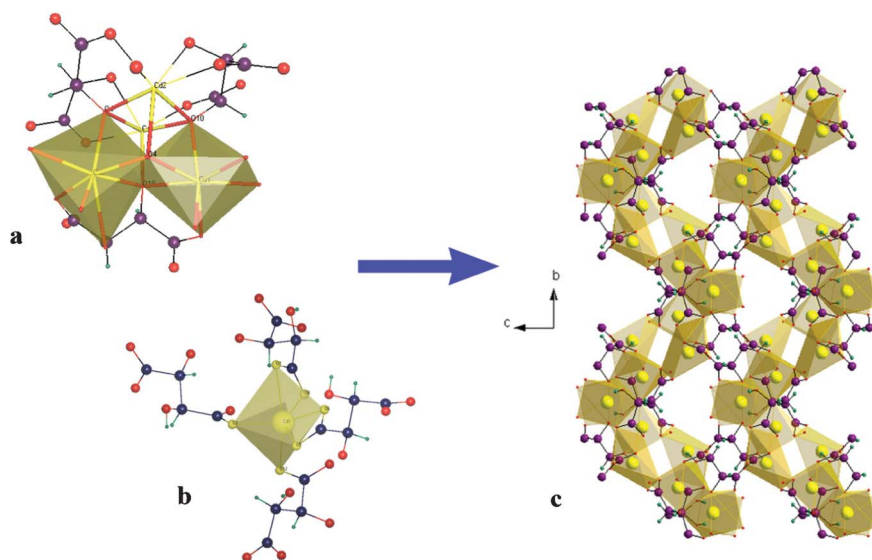
The network topology can be better represented by considering the  $\text{Cd}_4\text{O}_4$  heterocubane core (represented by a 6-connected node) and octahedral Cd(3) atom (represented by a 3-connected node). The resulting binodal net is shown in Fig. 5a. Such a (6,3)-connected net can be characterized by the well-known (3,6)-rtl rutile net with Schläfli symbol  $(4 \cdot 6^2)_2(4^2 \cdot 6^{10} \cdot 8^3)$ .

In this structure, elliptic channels are formed along the [001] direction with dimensions *ca.* 6.21(1) Å by 7.96(1) Å $\ddagger$ , and they are filled by a cooperative hydrogen bond finite chain (O15  $\rightarrow$  O19) (Fig. 5b). The remaining uncoordinated water molecule (O20) residing on the a two-fold axis, acts as a bridge – donating and accepting hydrogen atoms from and to the coordinated O13 and O14 water molecules – linking two  $\text{Cd}_4\text{O}_4$  heterocubane moieties and being encrypted by them. Consequently, compound **II** has an open and potentially porous net with water molecules dispersed throughout the framework.

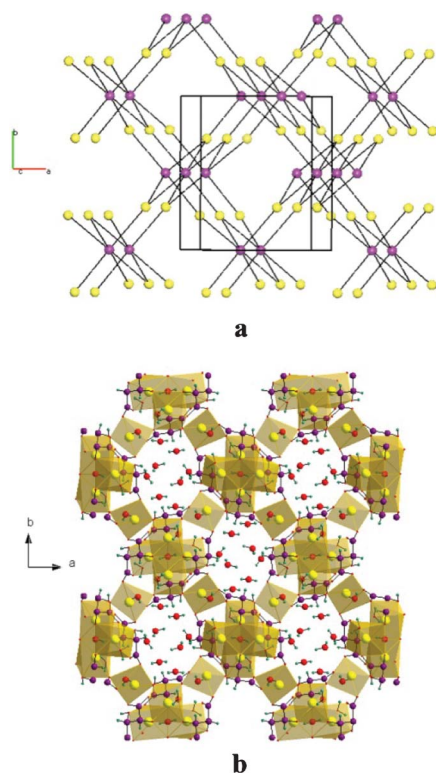
**{[Cd<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (III)**. The crystal structure of compound **III** is formed by the  $[\text{Cd}_2(\text{L-tart})_2(\text{H}_2\text{O})]$  dimer acting as a structural repeating unit (Fig. 6a). Structures built up from similar dimeric units are well documented for metal tartrate complexes,<sup>3,4,9,17,33–40</sup> including a polymorph of **III**.<sup>24</sup>

The tartrate ligand L1 has a  $\mu_4, \kappa^6$  coordination mode (bis ‘1,2-chelation’ and bimonodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1d), while L2 displays the  $\mu_3, \kappa^5$ -mode (bis ‘1,2-chelation’ and monodentate carboxylate in *anti* conformation) (Scheme 1e). The two metal centers in the dimer display an octahedral coordination showing rhombic distortion, with four short Cd–O distances and two longer Cd–O distances in *cis* orientation, which correspond to the OH groups (O3, O4, O9, and O10).

$\ddagger$  Pore diameter values were obtained by considering the van der Waals radii of the atoms making up the pores.



**Fig. 4** (a) Heterocubane core formed by Cd1 and Cd2 in compound **II**. (b) Coordination environment of Cd3. (c) View of the resulting inorganic corrugated layers along the *a* axis, lattice water molecules are omitted for clarity.



**Fig. 5** (a) Schematic representation of the network topology of **II**. (b) View of the elliptic channels formed along the [001] direction.

The extended structure forms polymeric sheets parallel to the *bc* plane (Fig. 6b), connected by the O6 carboxylate atoms and a network of hydrogen bonds involving the water molecules, hydroxyl and carboxylic O atoms (Fig. 6c); creating a porous three-dimensional structure with channels along the *b* and *c* directions (Fig. 7a and 7b). These framework channels intersect to create large cavities containing all the water molecules forming a cooperative hydrogen bond finite chain (O14 →

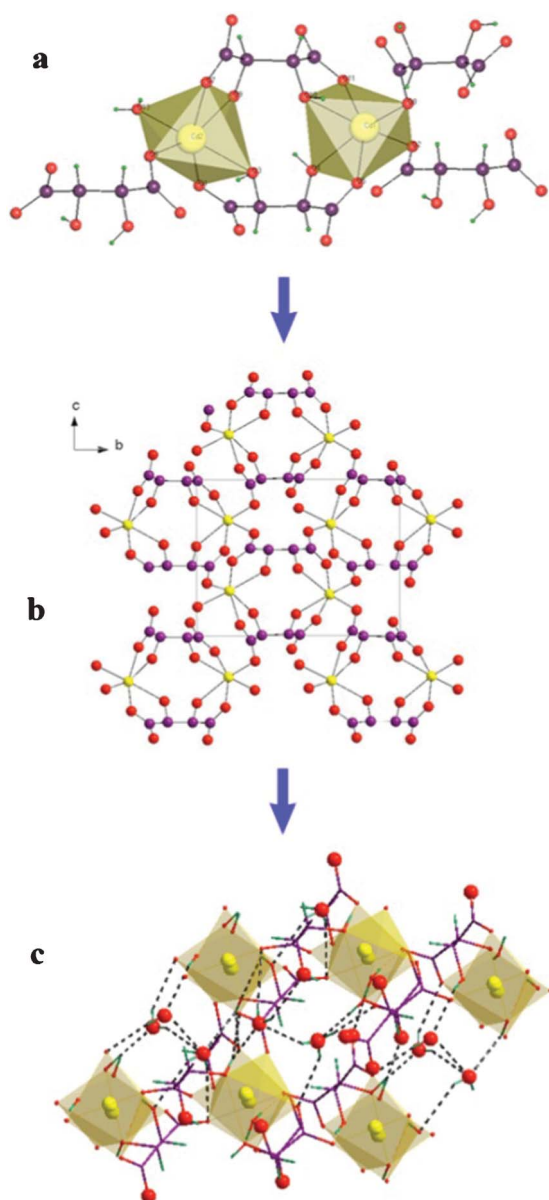
O16). In the hydrogen bonding scheme, all possible hydrogen bonds are formed.

Topologically, compound **III** can be described as a 3,3,4,4-connected, 4-nodal net with the Schläfli symbol of  $\{4 \cdot 8^2\} \{4 \cdot 8^4 \cdot 10\}$  (Fig. 7c); where Cd1 and tartrate O1–O6 act as four-connected nodes, Cd2 and tartrate O7–O12 act as three-connected nodes. Examining the TTD database it was found that the same net is observed for the compound *catena*- $[(\mu^4\text{-L-tartrato})-(\mu^3\text{-L-tartrato})\text{-aqua-di-manganese(ii)}]$  trihydrate that is actually the Mn isomorph of **III** and previously reported with CCDC refcodes: TEKDUI<sup>40</sup> (wrong absolute configuration), TEKDUI01<sup>23</sup> and UPIYAU.<sup>2a</sup>

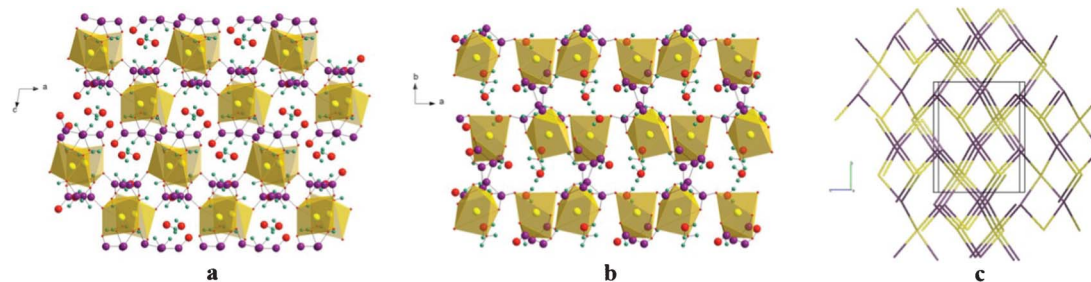
**[Cd(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)<sub>n</sub> (IV)**. Compound **IV** has been previously reported twice, in its dehydrated<sup>2a</sup> and partially hydrated<sup>24</sup> forms, although being obtained by different synthetic methods.

According to the description by Lu *et al.*,<sup>2a</sup> the asymmetric unit of **IV** contains four Cd atoms and three tartrate anions, where all tartrate ligands adopt a  $\mu_4, \kappa^6$  coordination mode (Fig. 2d) and all Cd ions adopt an octahedral geometry. Cd(1) and Cd(2) atoms are chelated simultaneously by two equal tartrate ligands through the hydroxyl and carboxylate groups to form a  $[\text{Cd}_2(\text{L-tart})_2]$  dimer; these dimers are further linked to form a 2D coordination layer. Similarly, Cd(3) and Cd(4) atoms are chelated by tartrate ligands to form dimers that are also linked into another layer. These layers are stacked along the *c* axis, resulting in a 3D anhydrous framework that may accommodate guest water molecules within small channels. Topologically, compound **IV** can be described as a 5,5,11-connected, 3-nodal net (see Fig. S6, ESI<sup>†</sup> for a detailed description), with the Schläfli symbol of  $\{3^2 \cdot 4^6 \cdot 5^2\} 2\{3^4 \cdot 4^{14} \cdot 5^{16} \cdot 6^{18} \cdot 7^2 \cdot 8\} \{3^4 \cdot 4^3 \cdot 5^2 \cdot 6\}$ .

In addition, the topologies for two other reported cadmium tartrates HIXWIU<sup>23,24</sup> and CCDC 791340<sup>25</sup> were calculated (Table S4, ESI<sup>†</sup>). The analysis of the distribution of the topological types revealed that, besides the similar composition (Cd(II) ions, tartrate ligands and water molecules), all the nets formed possess different topologies, except for the pair:



**Fig. 6** (a) Dimeric unit building up the asymmetric unit of **III**, lattice water molecules are omitted for clarity. (b) Assembly of the dimers within the sheets. (c) View of the crystal structure along the *b* axis showing the hydrogen-bonding scheme between two sheets. Connecting O6 carboxylate atoms are shown as a ball and stick model.



**Fig. 7** (a) View of the extended structure of **III** along the crystallographic *b* axis and (b) *c* axis showing the framework channels pores. (c) Schematic representation of the network topology.

compound **III** and HIXWIU, precluding any generalization or prediction.

### Structural features of the tartrate ligand

In compounds **I–IV** the tartrate ligand displays diversiform bridging fashions in the structural assembly (Scheme 1), thanks to its ability to interact through both O atoms in the carboxylate groups as well as both O atoms of the hydroxyl groups. The tartrate anions in compounds **I**, **III** and **IV** have similar  $\mu_3$  and  $\mu_4$  coordination modes, which vary significantly from the  $\mu_5$  coordination modes in compound **II**. It is found that the deprotonation of one hydroxyl group has a profound effect on the binding modes of the ligands, with the alkoxide oxygen bridging three Cd atoms instead of the single Cd bonded to the OH groups.

The bridging variety of the tartrate ligands is further enriched by the different coordination modes adopted by the carboxylate groups of the tartrate ligands. Three coordination modes are found in the four compounds: chelating–bridging tridentate, bridging bidentate and monodentate. The most common mode in all the structures, occurring 14 times, is bridging bidentate, with one Cd shared with other tartrate anions and the other shared with the nearest OH group through a 1,2-chelate ring. There are only 2 monodentate carboxylates in all four structures, meaning that of 40 carboxylate O atoms only 2 are left uncoordinated; belonging to **I-L3** and **III-L2**.

Despite the phase diversity, all tartrate binding to the Cd atoms is dominated by the ‘1,2-chelation’ involving a carboxylate oxygen and its neighboring hydroxyl group. In fact, in all the structures only one carboxylate (tartrate **I-L3**, Scheme 1b) does not participate in this chelation. Here, the carboxylate is monodentate with the carboxylate O atom closest to the hydroxyl group left uncoordinated, imposing a steric constraint that prevents the formation of the 1,2-chelate ring. All the other tartrate ligands in structures **I**, **III** and **IV** have two 1,2-chelate rings, while in compound **II** they have one 1,2-chelate ring and a 1,2,3-tris chelate ring formed as a result of the  $\mu_3$ -bridging alkoxide O atom. These 1,2-chelate rings are the essence of the dimeric units that build up many tartrate based compounds, including **III** and **IV**. By further inspection of the other structures presented in this work, a similar connectivity between pairs of Cd atoms was found. In the extended framework of compound **I**, a dimer is formed between Cd1 and its symmetrically equivalent Cd1'. In compound **II**, Cd1 and Cd2 are also connected by a similar dimer, which differs by the

1,2,3-tris chelate rings involving the alkoxide O atom; also seen in other structures.<sup>5,8</sup>

### Infrared spectroscopy

The IR spectra show a broad band in the region of 3507–2560  $\text{cm}^{-1}$  for **I**, 3601–2505  $\text{cm}^{-1}$  for **II**, 3490–2577  $\text{cm}^{-1}$  for **III** and 3513–2433  $\text{cm}^{-1}$  for **IV**. This band corresponds to the  $\nu(\text{OH})$  stretching modes of the water molecules (both coordinated and non-coordinated) and the OH groups in the tartrate chains; its broadening is caused by the hydrogen bonds between these molecules.

For all compounds, the absence of the absorption band around 1700  $\text{cm}^{-1}$  confirms that the carboxylate groups in the tartrate ligands are completely deprotonated; their asymmetric  $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$  and symmetric  $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$  stretching vibrations are found in the region of 1600–1300  $\text{cm}^{-1}$ . These bands are sensitive to the nature of the bonding with the metal ions; therefore, their separation is also indicative of the structure of a given carboxylate. Several rules have been established in the literature<sup>41</sup> to relate the coordination modes of the carboxylate groups with the separations between the bands ( $\Delta\nu$ ). In compounds **I–IV** there is overlapping of the carboxylate stretching bands due to the multiple carboxylate groups present in each structure. For this reason, in general it was only possible to identify one delta for each coordination mode, rather than assign one delta to each carboxylate present in the structure (Table 3). These assignments are based on the results found by single crystal X-ray diffraction.

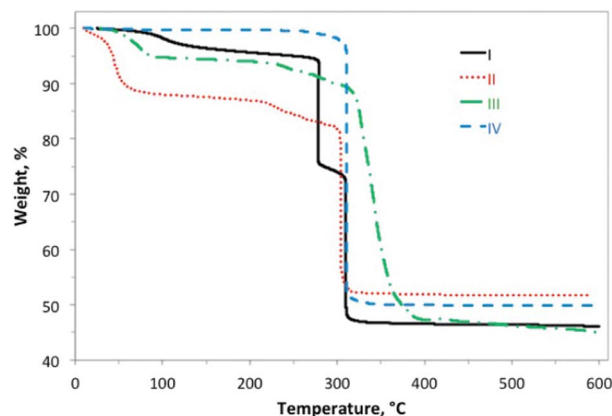
### Thermal analysis and dehydration–hydration cycles

According to thermogravimetric experiments, the dehydration and decomposition processes of all compounds are clearly separated. This behavior suggests that after dehydration, open framework spaces should be available for other adsorbate molecules. The thermograms of compounds **I–III** revealed three thermal events (Fig. 8). The temperature, weight loss and assignment during the stages of dehydration and decomposition are presented in Table 4.

For all three samples, the first weight loss starts at room temperature and can be associated to the desorption of the lattice water molecules; the final temperature of this process depends on the crystal structure. The difference between the number of lattice water molecules estimated by TGA and X-ray diffraction is due to the desorption of some water molecules during the

**Table 3** Assignment of coordination modes related to  $\Delta\nu$  in **I–IV**

	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	Coordination mode of carboxylate groups
<b>I</b>	252	Monodentate
	165	Chelating–bridging tridentate
	142	Bridging bidentate
<b>II</b>	260	Chelating–bridging tridentate
	151	Bridging bidentate
<b>III</b>	204	Monodentate
	165	Bridging bidentate
<b>IV</b>	252	Bridging bidentate (attributed to the more distorted groups in L1)
	165	Bridging bidentate (attributed to the more symmetrical groups of L2 and L3)



**Fig. 8** High resolution thermogravimetric curves of **I–IV**.

setup of the TG experiment; where the sample is exposed to an atmosphere of dry air for several minutes before the analysis starts. After the lattice water molecules evolve, a gradual weight loss occurs up to the onset temperatures for decomposition. The decomposition takes place in two stages, with a total weight loss corresponding to the evolution of the coordinated water molecules and tartrate ligands in the molecular formula obtained by single crystal X-ray diffraction.

The thermogram of compound **IV** only has one weight loss of 50.06% at 310 °C, which can be assigned to the evolution of one tartrate ligand (calculated weight loss: 50.70%). In this sample all lattice water molecules evolved during the setup of the experiment.

The reversibility of the dehydration process for compounds **I–III** was corroborated by three dehydration–rehydration cycles. Fig. 9 shows the profile of mass as a function of time for compound **I**; the profiles for **II** and **III** are similar. In all three cases, the mass loss and the corresponding weight loss in the thermogravimetric curves are comparable. The hydration profile of all three compounds revealed that 24 h were not enough to completely rehydrate the samples. For all three compounds, the X-ray powder diffraction patterns after the three cycles confirmed retention of crystallinity.

According to the pore sizes of the hydrated samples of compounds **II** and **III**, the channel dimensions are significantly

**Table 4** TGA data<sup>a</sup> for **I–III**

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
<b>Dehydration</b>			
$T_{\text{end}}, ^\circ\text{C}$	165	90	85
$w_{\text{exp}}, \%$	3.40	11.84	5.99
$n$	1.8	5.0	1.9
<b>Decomposition</b>			
$T_{\text{o}}, ^\circ\text{C}$	275	217	229
$T_{\text{f}}, ^\circ\text{C}$	310	304	391
$w_{\text{exp}}, \%$	49.76	36.19	48.53
$w_{\text{cal}}, \%$	49.83	37.25	49.22
Assignment	$(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3$	$(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_{4.5})_2$	$(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$

<sup>a</sup>  $T_{\text{end}}$ : final temperature,  $w_{\text{exp}}$ : experimental weight loss,  $n$ : corresponding number of water molecules per formula,  $T_{\text{o}}$ : extrapolated onset temperature,  $T_{\text{f}}$ : extrapolated final temperature, and  $w_{\text{cal}}$ : calculated weight loss.

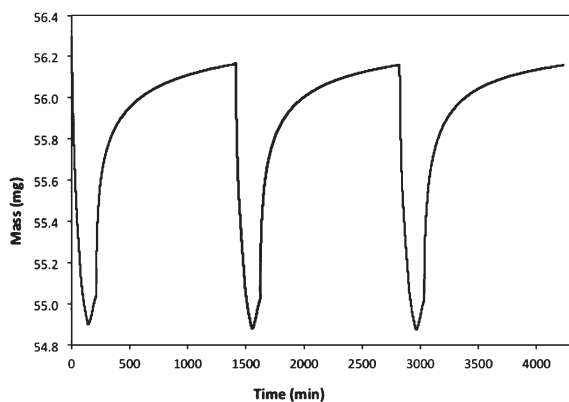


Fig. 9 Three dehydration–hydration cycles in compound I.

larger than the water molecule; additionally, the calculations with PLATON revealed 27.7% and 17.2% solvent-accessible void space respectively. Therefore, the possibility of flexible frameworks with pore dimensions dynamically modified by the adsorbed amount should not be discarded.

For compound I, no residual solvent-accessible void could be estimated by PLATON; however, since one lattice water molecule was removed from the CIF file to carry out the calculation, at least a low percentage of void space would be expected. In addition, this null estimation is inconsistent with the experimental results obtained by TGA and the dehydration–hydration cycles, both of which corroborate the reversibility of water diffusion in and out of the framework. Nonetheless, PLATON's result is likely an indication of small pores. According to the crystal structure description, the cavities containing the lattice water molecules are connected to narrow channels; this fact, added to the probable flexibility of the framework due to the tartrate ligands, could explain this apparent lack of void space.

## Conclusions

In this paper, we successfully combined the merits of the tartrate ligand and Cd(II) atom to synthesize four coordination polymers with different architectures. Compounds I–III are structurally determined and reported here for the first time. A fourth compound (IV) already reported<sup>2,24</sup> was also reproduced under different synthetic conditions.

In all four compounds, the tartrate anion displays diversiform bridging fashions in the structural assembly, where the hydroxyl groups (protonated and deprotonated) always participate in the bonding. The ligands of compounds I, III and IV have similar coordination modes, which vary significantly from compound II owing to the presence of a deprotonated hydroxyl group. The 1,2-chelate rings, formed between a hydroxyl group and its neighboring carboxylic group, represent a characteristic interaction mode of the tartrate ligand. They are the essence of the dimeric units that build up many tartrate-based compounds, including III and IV; and they are present in the extended framework of compounds I and II.

The assemblies of compounds I–IV all gave rise to open frameworks. Compound IV has an anhydrous framework, while compounds I–III have coordinated water molecules that could

be removed upon dehydration to leave unsaturated metal sites, making them potentially useful for gas adsorption and catalysis. The size of the framework pores in compound II makes it particularly interesting for applications in gas storage and separation. As opposed to the other compounds studied here, some of its pores are built up entirely by the inorganic unit; therefore they are more rigid than those affected by ligand flexibility.

## Acknowledgements

This research was partially supported by the Projects: SEP–CONACYT-154626, DGAPA-IN-102512, CONACYT–SENER-117373, CONACYT-CB2007-82964. The authors thank E. Fregoso, S. López, K. Díaz and G. Cedillo for their technical assistance. Thanks are given to the Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) of Spain for the award of a license for the use of the Cambridge Crystallographic Data Base (CSD).

## References

- Z. Derewenda, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2007, **64**, 246–258.
- (a) J. Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang, M.-J. Niu and S.-N. Wang, *J. Chem. Crystallogr.*, 2011, **41**, 641–648; (b) L.-Z. Zhao, P. Li, B.-L. Cao and S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m629.
- K. C. Kam, K. L. M. Young and A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1522–1532.
- Y. Wang, G.-X. Liu, Y.-C. Chen, K.-B. Wang and S.-G. Meng, *Inorg. Chim. Acta*, 2010, **363**, 2668–2672.
- A. S.-F. Au-Yeung, H. H.-Y. Sung, J. A. K. Cha, A. W.-H. Siu, S. S.-Y. Chui and I. D. Williams, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 507–511.
- P. Schwendt, P. Svancarek, L. Luchta and J. Marek, *Polyhedron*, 1998, **17**, 2161–2166.
- S. Kaizaki, M. Urade, A. Fuyuhiko and Y. Abe, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 374–378.
- H. Yao, M. Ji, S. Ji, Y. Jiang, L. Li and Y. An, *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, **10**, 440–442.
- J. A. Rood, B. C. Noll and K. W. Henderson, *J. Solid State Chem.*, 2010, **183**, 270–276.
- C. Ge, Z. Zhao, G. Han and X. Zhang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m360.
- D.-X. Li, D.-J. Xu and Y.-Z. Xu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2004, **60**, m1982.
- F. Salles, G. Maurin, C. Serre, P. L. Llewellyn, C. Knöfel, H. J. Choi, Y. Filinchuk, L. Oliviero, A. Vimont, J. R. Long and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13782–13788.
- H. J. Park and M. P. Suh, *Chem.–Eur. J.*, 2008, **14**, 8812–8821.
- S. Henke, F. D. C. Wieland, M. Meilikhov, M. Paulus, C. Sternemann, K. Yusenko and R. A. Fischer, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6399–6404.
- D. N. Dybtsev, H. Chun and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 5033–5036.
- S. P. Anthony, C. Delaney, S. Varughese, L. Wang and S. M. Draper, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 6706–6711.
- E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and A. Murcia-Martínez, *Chem.–Eur. J.*, 2006, **12**, 3484–3492.
- I. Imaz, M. Rubio-Martínez, J. An, I. Solé-Font, N. L. Rosi and D. Maspoch, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7287–7302.
- P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 13002–13008.
- S. Mondal, M. Mukherjee, S. Chakraborty and A. K. Mukherjee, *Cryst. Growth Des.*, 2006, **6**, 940–945.
- R. Zou, A. I. Abdel-Fattah, H. Xu, Y. Zhao and D. D. Hickmott, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 1337–1353.

- 22 E. V. Brusau, J. C. Pedregosa, G. E. Narda, G. Pozzi, G. Echeverria and G. Punte, *J. Coord. Chem.*, 2001, **54**, 469–480.
- 23 M. Tabatabaee, A. Gholamighavamabad, E. Khabiri and M. Parvez, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, 2011, **21**, 627–633.
- 24 L.-Z. Zhao, P. Li, B.-L. Cao and S. W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2009, **65**, m629.
- 25 C. González-Silgo, J. González-Platas, C. Ruiz-Pérez, T. López and M. E. Torres, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1999, **55**, 710–712.
- 26 M. E. Torres, T. López, J. Peraza, J. Stockel, A. C. Yanes, C. González-Silgo, C. Ruiz-Pérez and P. A. Lorenzo-Luis, *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**, 5729–5732.
- 27 G. M. Sheldrick, *A Program for the Siemens Area Detector Absorption Correction*, Göttingen, Germany, 2008.
- 28 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 2008, **64**, 112–122.
- 29 P. van der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1990, **46**, 194–201.
- 30 A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.*, 2009, **65**, 148–155.
- 31 V. A. Blatov in *IUCr CompComm Newsletter*, TOPOS is available at <http://www.topos.ssu.samara.ru>, 2006, **7**, pp. 4–38.
- 32 Y. Matsumoto, E. Miki, K. Mizumachi, T. Ishimori, T. Kimura and T. Sakurai, *Chem. Lett.*, 1981, 1401–1404.
- 33 L. J. Bostelaar, R. A. G. de Graaff, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk and W. M. H. Sachtler, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 2294–2297.
- 34 H.-T. Liu, J. Lu and D.-Q. Wang, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2010, **66**, m374.
- 35 S. Scherb, C. Näther and W. Bensch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 2002, **58**, m135–m136.
- 36 L. K. Templeton, D. H. Templeton, D. Zhang and A. Zalkin, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1985, **41**, 363–365.
- 37 D. Bayot, B. Tinant and M. Devillers, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1554–1562.
- 38 M. Nakahanada, T. Fujihara, N. Koine and S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 3423–3426.
- 39 C. K. Prout, J. R. Carruthers and F. J. Rossotti, *J. Chem. Soc. A*, 1971, 3336–3342.
- 40 C. Ruiz-Pérez, M. Hernández-Molina, C. González-Silgo, T. López, C. Yanes and X. Solans, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 2473–2475.
- 41 G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.*, 1980, **33**, 227–250.