



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE
POLÍMEROS DE COORDINACIÓN CON LIGANTES
DICARBOXÍLICOS Y DIPIRIDINAS Y ESTUDIO DE SU
ACTIVIDAD CATALÍTICA**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

PRESENTA:

M. en C. Q. ANTONIO TÉLLEZ LÓPEZ

DIRIGIDA POR:

Dr. VÍCTOR SÁNCHEZ MENDIETA

Dr. RAÚL ALBERTO MORALES LUCKIE

Dr. ALEJANDRO DORAZCO GONZÁLEZ

Toluca, México, Octubre del 2023

RESUMEN.

La creación de nuevos materiales es un tema de relevancia actual, en el que los investigadores se han enfocado en el diseño estructural y composición de los mismos, para poder direccionar las posibles aplicaciones que puedan presentar y los polímeros de coordinación son un claro ejemplo de esto.

Específicamente hablando de los polímeros de coordinación, los cuales son materiales metal-orgánicos los cuales se obtienen principalmente a partir de dos partes, una orgánica y otra inorgánica, debido a esto presentan una amplia diversidad estructural, lo que se traduce en diferentes propiedades y estas a su vez en posibles aplicaciones.

En esta tesis se presentan ocho nuevos polímeros de coordinación, los cuales se obtuvieron mediante reacciones de autoensamble bajo condiciones de presión y temperatura ambientales. Además, estos se caracterizaron estructuralmente a través de Análisis Elemental, Espectroscopia IR y Difracción de Rayos-X de monocristal. Los primeros dos con el ligante fumarato y la 4,4'-trimetilendipiridina, donde solamente difiere el ion metálico en el cual uno es con Co(II) y otro con Cd(II): $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) y $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) respectivamente, ambos tienen un arreglo polimérico bidimensional (2D). Dos más fueron sintetizados con el ion Mn(II), $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**) y $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpet})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**), ambos con el ligante 4,4'-ditiodiobutarato donde solo difiere el ligante dipiridina usando la 4,4'-dipiridina y 1,2-di(4-piridil)etileno respectivamente, obteniéndose un polímero tridimensional (3D) en ambos casos. Los siguientes dos polímeros se realizaron con el ligante 3,3'-tiodipropionato y la 4,4'-dipiridina donde solo variaron los iones Co(II) y Zn(II), $\{[\text{Co}(3\text{tio})(4\text{dpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) y $\{[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{dpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**) ambos con estructuras bidimensionales (2D). Por último dos polímeros con el ion Zn(II), $[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{dpe})]_n$ (**7**) y $\{[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{tmd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) con el ligante 3,3'-tiodipropionato donde cambia la dipiridina usando la 1,2-bis(4-piridil)etano y 4,4'-trimetilendipiridina respectivamente, formando polímeros bidimensionales (2D). Para el polímero **1** se determinaron sus propiedades magnéticas y en el polímero **2** se realizó la determinación de sus propiedades fotoluminiscentes, así como su uso en la remoción de colorantes en solución acuosa.

ABSTRACT.

The creation of new materials is a topic of current relevance, in which researchers have focused on their structural design and composition, in order to address the possible applications that they may present, and coordination polymers are a clear example of this.

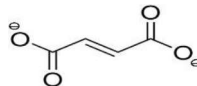
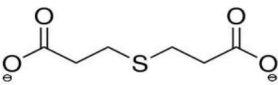
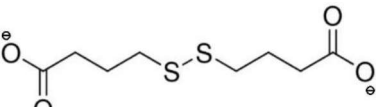
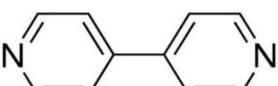
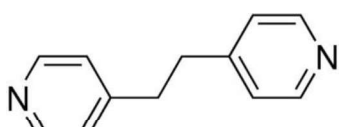
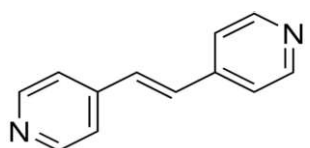
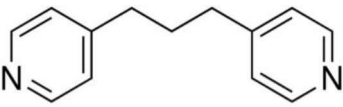
Specifically speaking about coordination polymers, they are metal-organic materials which are obtained mainly from two parts, one organic and one inorganic, due to this, they present a wide structural diversity, which translates into different properties and these in turn in possible applications.

In this thesis eight new coordination polymers are presented, which will be obtained by self-assembly reactions under ambient pressure and temperature conditions. In addition, these were characterized structurally through Elemental Analysis, IR Spectroscopy, and single crystal X-Ray Diffraction. The first two polymers with the ligand fumarate and 4,4'-trimethylenedipyridine, where only the metal ion differs in which one is with Co(II) and the other with Cd(II): $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) and $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**) respectively, both have a two-dimensional (2D) polymer arrangement. Two more were synthesized with the ion Mn(II), $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**) and $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpet})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**), both with the ligand 4,4'-Dithiodiobutarate where only the dipyridine ligand differs using 4,4'-dipyridine and 1,2-di(4-pyridyl)ethylene respectively, obtaining a three-dimensional (3D) polymer in both cases. The following two polymers were made with the ligand 3,3'-thiodipropionate and 4,4'-dipyridine where only the Co(II) and Zn(II) ions varied, $\{[\text{Co}(3\text{tio})(4\text{dpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) and $\{[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{dpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**) both with two-dimensional (2D) structures. Finally, two polymers with the ion Zn(II), $[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{dpe})]_n$ (**7**) and $\{[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{tmd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**) with the ligand 3,3' -thiodipropionate where the dipyridine changes using 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 4,4'-trimethylenedipyridine respectively, forming two-dimensional (2D) polymers. For polymer **1**, its magnetic properties were determined and in polymer **2**, the determination of its photoluminescent properties was carried out, as well as its use in the removal of dyes in aqueous solution.

ÍNDICE

RESUMEN.....	5
ABSTRACT.....	6
ÍNDICE.....	7
ABREVIATURAS.....	8
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	10
1.1 Materiales.....	10
1.2 Materiales metal-orgánicos.....	10
1.3 Polímeros de coordinación.....	11
1.4 Diseño y conformación de los polímeros de coordinación.....	17
1.5 Síntesis y métodos de obtención de los polímeros de coordinación.....	24
1.6 Propiedades de los polímeros de coordinación.....	27
1.7 Aplicaciones de los polímeros de coordinación.....	36
CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO.....	41
2.1 Justificación.....	41
2.2 Hipótesis.....	42
2.3 Objetivos.....	42
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	43
3.1 Materiales y reactivos.....	43
3.2 Análisis elemental.....	44
3.3 Espectroscopia IR.....	44
3.4 Cristalografía de rayos-X de monocristal.....	44
3.5 Propiedades magnéticas.....	44
3.6 Degradación de colorantes.....	45
3.7 Banda prohibida (band gap).....	45
3.8 Síntesis de los polímeros de coordinación.....	45
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	50
4.1 Polímeros 1 y 2	50
4.2 Polímeros 3 y 4	72
4.3 Polímeros 5 y 6	84
4.4 Polímeros 7 y 8	98
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....	111
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.....	113
CAPÍTULO 7. ANEXOS.....	120

ABREVIATURAS

Nombre	Abreviatura	Estructura
Fumarato	fum	
3,3'-tiodipropionato	3tio	
4,4'-ditiobutarato	4ditio	
4,4'-dipiridina	4dpy	
1,2-Bis(4-piridil)etano	4dpe	
1,2-Di(4-piridil)etileno	4dpet	
4,4'-trimetilendipiridina	4tmd	
Metal-organic frameworks	MOFs	
Polímeros de coordinación	PCs	
Unidimensional	1D	
Bidimensional	2D	
Tridimensional	3D	
Naranja de metilo	MO	
Longitud de onda de excitación	λ_{exc}	
Longitud de onda de emisión	λ_{em}	
Temperatura	T	
Oersted	Oe	
Zero field cooling	ZFC	

Field cooling	FC
Magnetones de Bohr	μB
Gramos	g
Litro	L
Kelvin	K
Miligramos	mg
Nanómetros	nm
Ultravioleta	UV
Visible	Vis
Electron volt	eV
Gauss	G
Campo magnético	H
Unidades electromagnéticas	emu
Energía de banda prohibida	E_g

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

1.1. Materiales.

Los materiales son arreglos de conglomerados atómicos definidos, los cuales dependiendo de su composición tendrán diferente comportamiento y se podrán clasificar en varios tipos; tales como: metálicos, poliméricos, cerámicos, semiconductores y compuestos, por mencionar algunos [1]. La naturaleza y el arreglo de los átomos que componen los materiales será determinante para poder identificar el tipo de enlaces que se presenten, esto es importante, porque debido a esto se pueden explicar las diferentes propiedades que van a poseer, entre las que destacan propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, magnéticas, ópticas y químicas, entre otras [2]. Dentro de las diferentes clasificaciones de los materiales que existen en el presente trabajo se va a abordar una en específico, la cual por los componentes que la conforman se denominan materiales metal-orgánicos.

1.2. Materiales metal-orgánicos.

Los materiales metal-orgánicos se forman a partir de bloques de construcción, los cuales están integrados por una parte inorgánica compuesta por iones metálicos y otra parte orgánica la cual está conformada por ligantes. Ambas partes se unen a través de enlaces covalentes y/o de coordinación, promovidos por la naturaleza de los iones metálicos y ligantes orgánicos, estos últimos, poseen átomos (O, N, S, etc.) capaces de donar densidad electrónica para llevar a cabo el enlace [3].

Este tipo de materiales pueden tener una gran diversidad de estructuras, las cuales dependerán del arreglo espacial que presenten ambas partes (orgánica e inorgánica) que los integran. Las cuales van desde formas simples con dimensionalidad cero, hasta estructuras un poco más elaboradas unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) y tridimensionales (3D) [4]. Algunos ejemplos de materiales metal-orgánicos son los poliedros organometálicos, los

arreglos mesoporosos metal-orgánicos (metal-organic frameworks ó MOFs) y los polímeros de coordinación (PCs) (figura 1), siendo estos últimos el principal tema de investigación del presente trabajo [5,6,7].

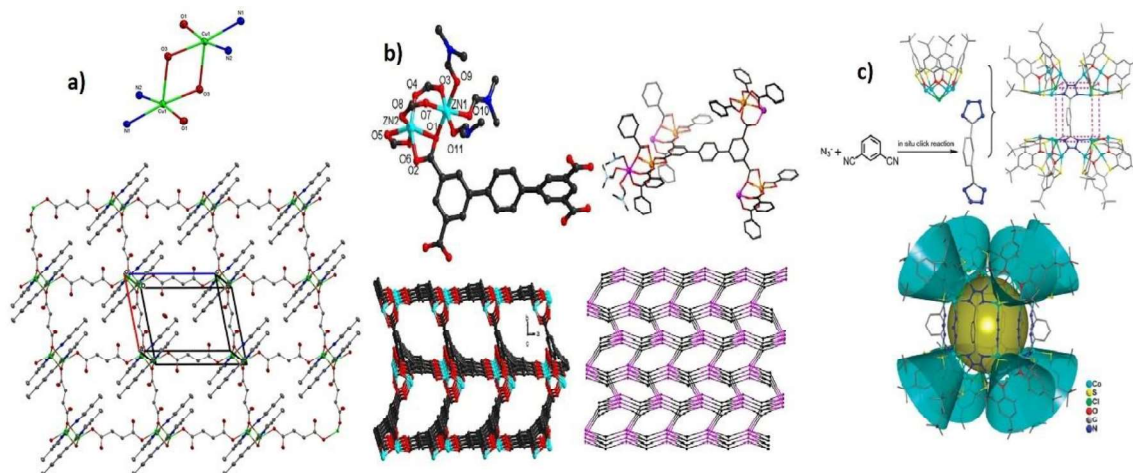


Figura 1. Estructuras de materiales metal- orgánicos, donde se tiene un a) polímero de coordinación de Cu (2D), b) una estructura mesoporosa (MOF) de Zn (3D) y un c) poliedro organometálico de Co (tetragonal prismático) [5,6,7].

1.3. Polímeros de coordinación.

Los polímeros de coordinación son arreglos estructurales supramoleculares que se componen de bloques moleculares, los bloques inorgánicos están formados por centros metálicos (iones metálicos) que se unen a partir de los bloques orgánicos que son ligantes orgánicos (moléculas orgánicas), esta unión se da mediante enlaces covalentes y/o coordinados generando una matriz infinita [8]. El enlace de coordinación se basa en la donación de un par de electrones provenientes de uno de los ligantes (base de Lewis) hacia un ion metálico (ácido de Lewis), además también se presentan atracciones electrostáticas entre la carga positiva del catión metálico y la carga negativa que se presenta en el átomo donador del ligante [9]. La manera en que se orienten estos ligantes orgánicos determinará su acomodo espacial en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D o 3D).

El aumento en el interés por los polímeros de coordinación radica en las diversas aplicaciones que pueden presentar como catalizadores en síntesis orgánica, sensores de diversos iones y moléculas, separación y sorción de gases, liberación de fármacos, entre otras.

1.3.1. Polímeros de coordinación unidimensionales (1D).

En la síntesis u obtención de polímeros de coordinación unidimensionales, un punto importante es la elección de los bloques que van a formar dicho compuesto, debido a que según sea su naturaleza, se pueden generar este tipo de arreglos. Para el uso de los bloques se debe considerar su tipo de donación, su flexibilidad, y su geometría [10]. Los polímeros de coordinación unidimensionales (1D) se forman cuando los ligantes tipo puente (bloques orgánicos) se unen a los centros metálicos de manera lineal. Esto se traduce en la generación de arquitecturas interesantes por dichos polímeros 1D (figura 2) [11].

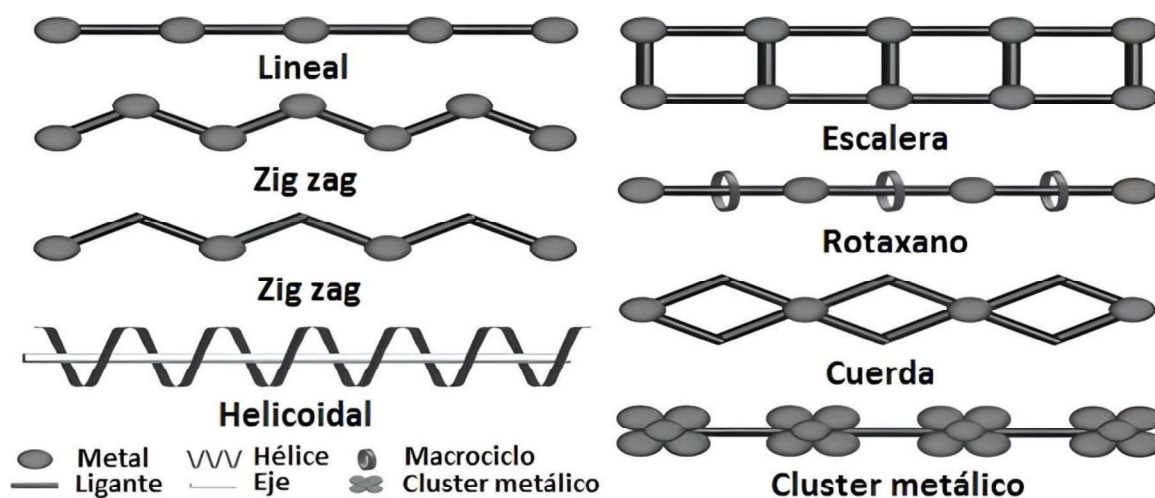


Figura 2. Tipos de arreglos de los polímeros de coordinación unidimensionales (1D) [11].

No obstante, los arreglos unidimensionales (1D) en los polímeros de coordinación se obtienen utilizando, además de los ligantes puente, unos ligantes denominados en ocasiones auxiliares, los cuales ocupan dos o más sitios de coordinación del ion metálico central forzando la unidimensionalidad del sistema y brindando mayor rigidez a la estructura debido al tamaño. A continuación se muestra un polímero de manganeso, el cual tiene una molécula de muconato la cual genera un puente, con dos distintos modos de coordinación, mono y bidentado, también presenta un ligante auxiliar (la 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina) coordinándose de forma bidentada, generando una cadena unidimensional (1D) en forma de zigzag (figura 3) [12].

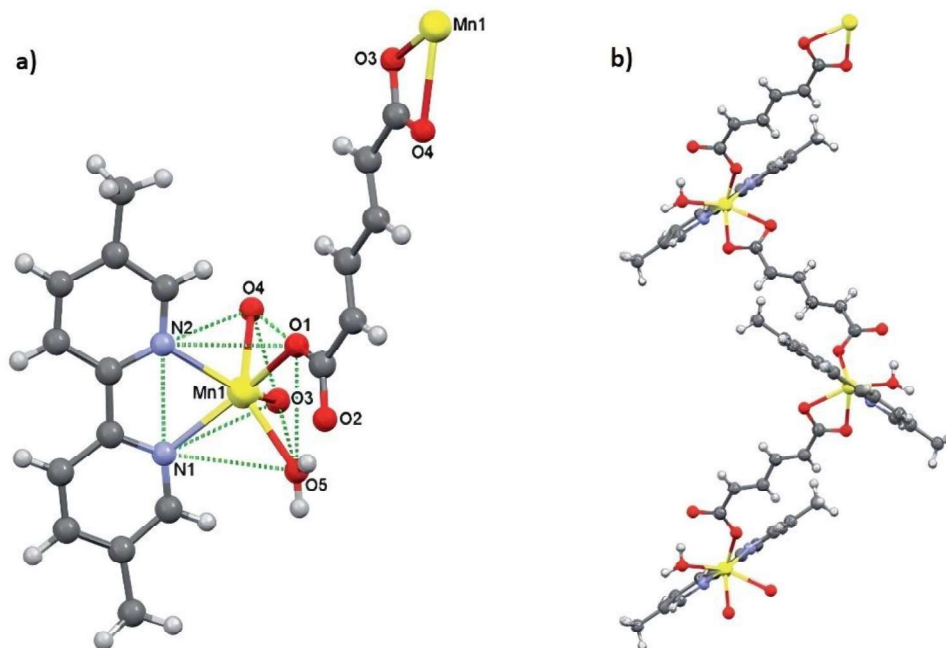


Figura 3. a) Esfera de coordinación para el ion central de Mn(II) y su b) estructura 1D en forma de zigzag del polímero de Mn [12].

1.3.2. Polímeros de coordinación bidimensionales (2D).

Estos polímeros bidimensionales surgen a partir del análisis de los componentes que lo van a conformar, la capacidad coordinativa del metal y el uso de ligantes bifuncionales como los policarboxilatos de tipo orgánicos (por ejemplo, el fumarato, el malonato, el succinato, el aspartato, el tereftalato, entre otros), también se pueden utilizar ligantes orgánicos neutros (como la pirazina, la 4,4'-dipiridina, la 4,4-trimetilendipiridina, etc). Cuando se presentan ambos ligantes se puede lograr una variación estructural y topológica, produciendo también la modificación de sus posibles propiedades [13].

Las principales ventajas de poder obtener polímeros de coordinación bidimensionales con este tipo de ligantes son: los sistemas pueden generar estructuras con tamaños de poro y área superficial variable controlando así el tamaño de los mismos, cuando se utilizan ligantes que le confieren cierta flexibilidad se pueden tener aplicaciones de adsorción, desorción escalonada, incluso adsorción selectiva lo cual se puede aplicar en la detección y separación de gases [14].

La síntesis y obtención de polímeros de coordinación bidimensionales (2D), usando ligantes puente diferentes (figura 4) dan la opción de obtener un entorno químico variado en cuanto a la generación de poros de distinta superficie.

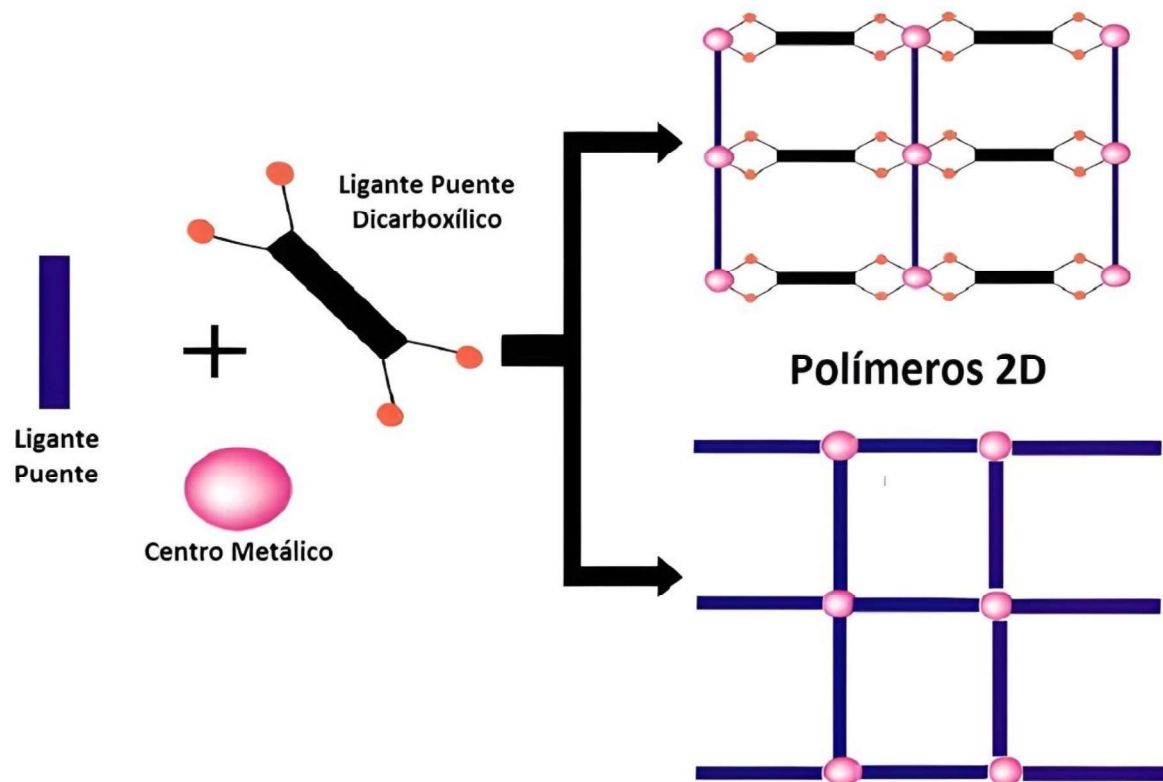


Figura 4. Representación de polímeros de coordinación 2D [14].

Incluso se puede variar el uso del ligante puente, con más de dos sitios (polifuncionales) activos lo que produce diferentes tipos de simetría bidimensional (figura 5a). También influye la capacidad coordinativa del centro metálico y la geometría de coordinación que adopte (figura 5b) [15].

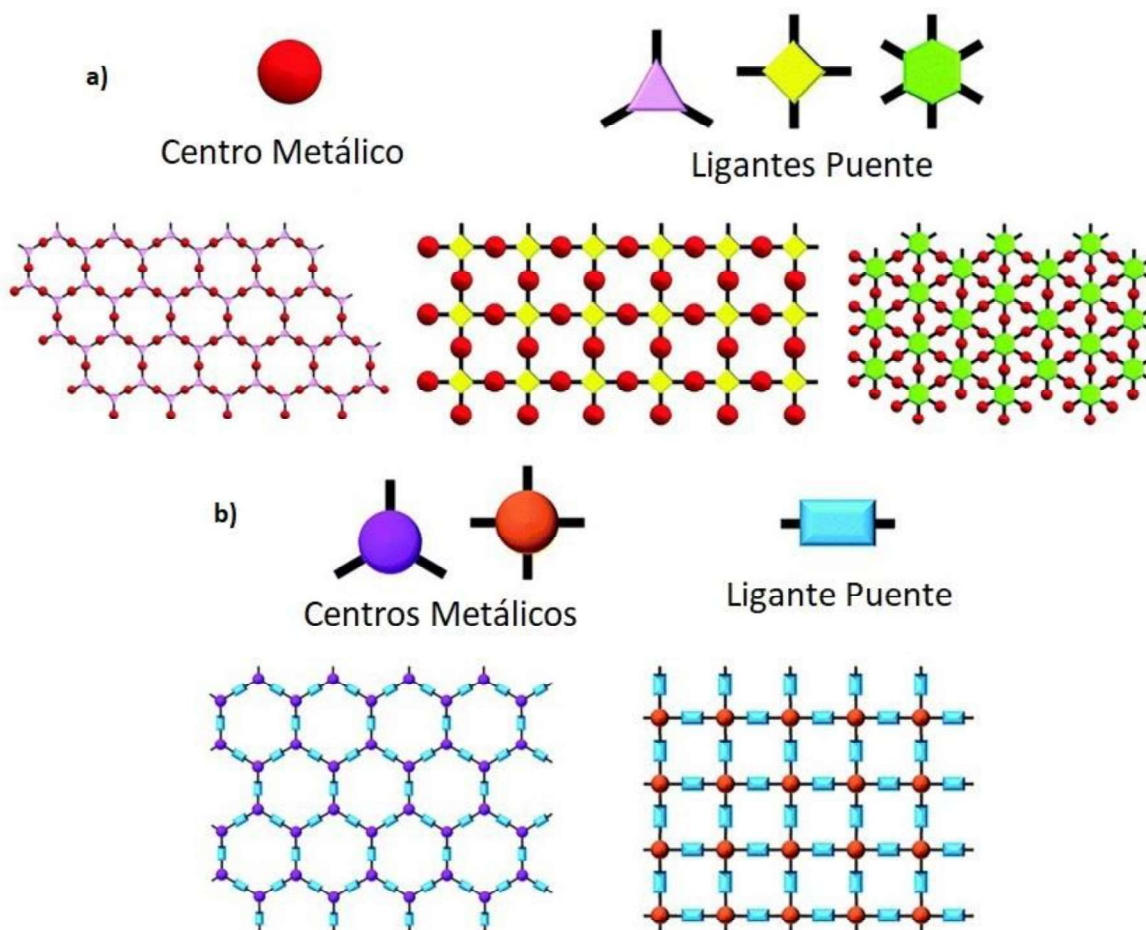


Figura 5. Representación de redes 2D: a) Variando la funcionalidad del ligante puente y b) con diferente geometría de coordinación del centro metálico [15].

A continuación, se presenta un polímero con esta dimensionalidad (2D) de cobre, dentro del sistema se presenta un átomo central de cobre, fumarato como ligante puente y la 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina como ligante auxiliar, generando una estructura bidimensional debido al modo de coordinación del fumarato (figura 6) [5].

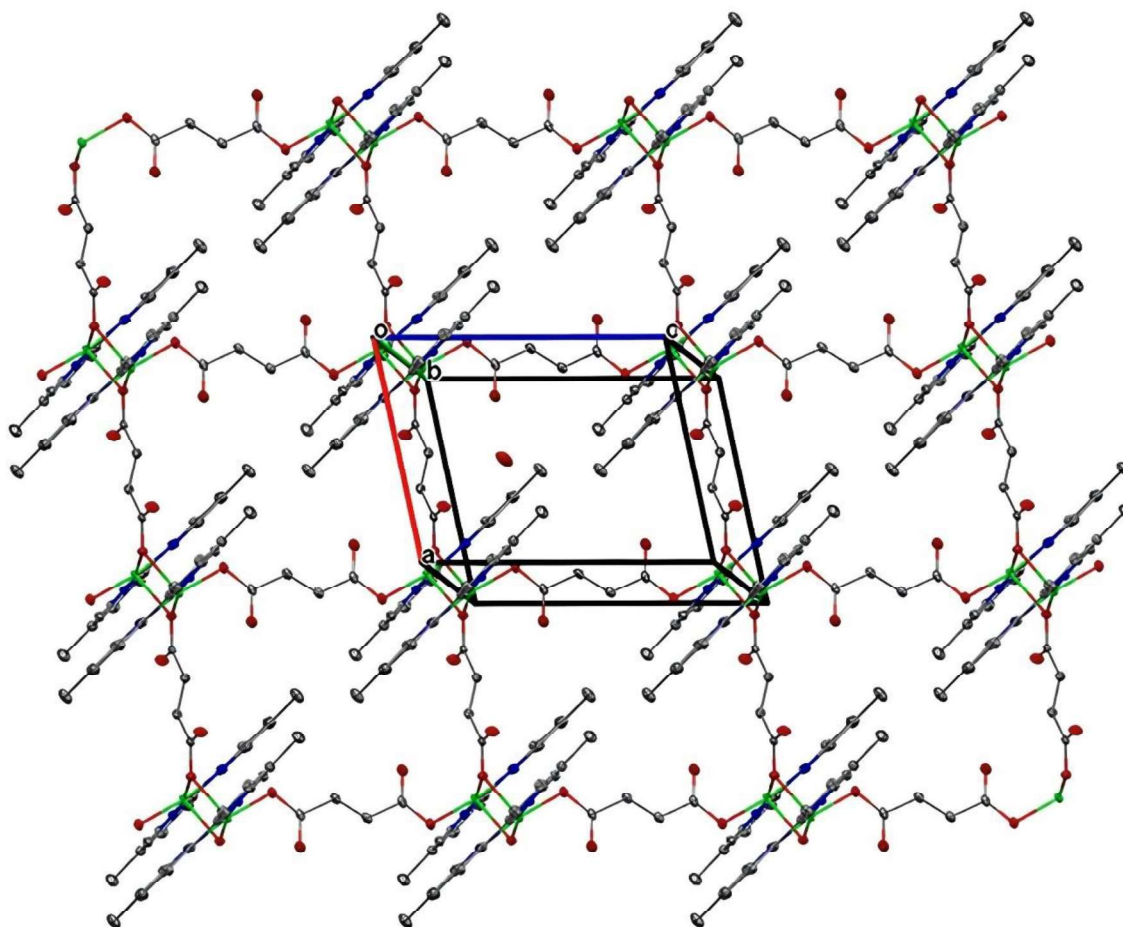


Figura 6. Estructura 2D de un polímero de Cu [5].

1.3.3. Polímeros de coordinación tridimensionales (3D).

Existen diferentes estructuras que se pueden generar en los polímeros de coordinación, la estructura tridimensional (3D) se logra por la presencia de los metales o iones metálicos que funcionan como nodos con geometrías tetraédricas u octaédricas, las cuales permiten que se logre un arreglo polimérico de este tipo. Estas arquitecturas se pueden obtener mediante el uso de un ligante puente polifuncional (más de 2 sitios activos de coordinación) o con el uso de 2 distintos ligantes puente. A continuación, se puede observar un polímero de coordinación 3D formado por un átomo central de cadmio y dos ligantes puente donde el primero corresponde al 1,3-bis(5,6-dimetilbencimidazol-1-il)-2-propanol y el segundo corresponde al 5-hidroxiisoftálato (figura 7a), los cuales generan una estructura tridimensional (figura 7b) [16].

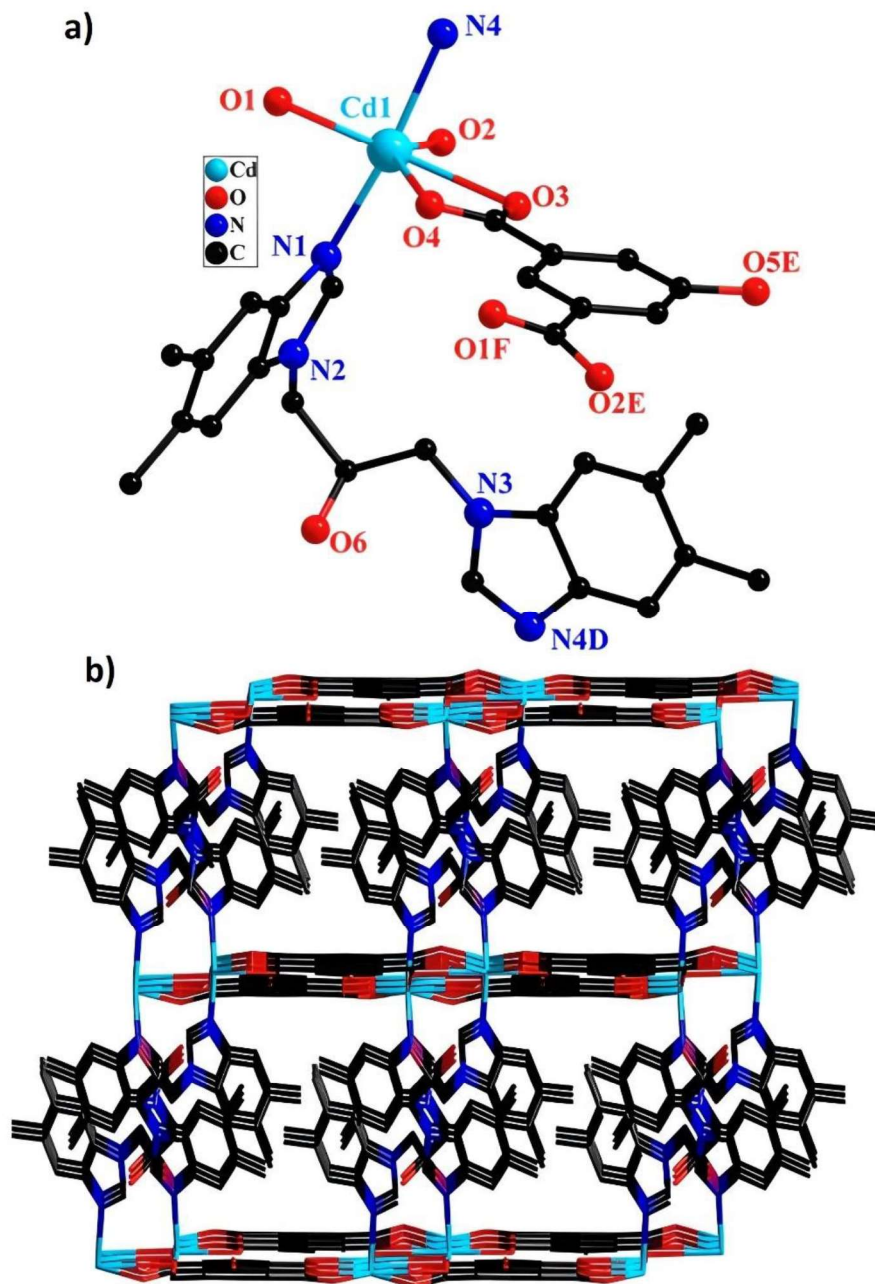


Figura 7. a) Unidad asimétrica del polímero de Cd y b) su estructura 3D. [16].

1.4. Diseño y conformación de los polímeros de coordinación.

En la generación de nuevas estructuras poliméricas, desde su planeación, diseño y construcción es de suma importancia considerar a la ingeniería cristalina o ingeniería de cristales, la cual estudia la síntesis de los materiales cristalinos, desde la racionalización de

las estructuras, hasta el estudio de sus propiedades. La construcción de los materiales cristalinos comienza con el uso de unidades moleculares pequeñas que se unen a través de reacciones de autoensamble por interacciones electrostáticas con la finalidad de obtener multifuncionalidad [17]. El objeto de estudio de la ingeniería de cristales es la formación y el crecimiento de las estructuras cristalinas a partir del control de la topología estructural de la red, debido al conocimiento previo de las interacciones moleculares que se pueden presentar debido a la naturaleza de los ligantes algunas de estas interacciones son: puentes de hidrogeno, enlaces de coordinación, entre otros [18].

La presencia de estas interacciones hace posible que en los polímeros de coordinación se pueda generar una estrategia para el diseño y construcción de las estructuras cristalinas, con una posible predicción de la arquitectura final y las propiedades que puedan presentar.

Los polímeros de coordinación se desarrollan a partir de la elección de los componentes o bloques que los van a formar, estos se clasifican en bloques inorgánicos (centros metálicos) y bloques orgánicos (moléculas orgánicas o ligantes). Los centros metálicos son los que funcionan como nodos conectores a lo largo de la red. Mientras que los ligantes orgánicos pueden unir dos centros metálicos o nodos generando un arreglo polimérico estos se denominan ligantes puente, existen también ligantes que se denominan auxiliares o de bloqueo los cuales limitan la coordinación, la conectividad de los nodos, reduciendo la dimensionalidad y ocupando algunos sitios de coordinación [19].

1.4.1. Bloque inorgánico (centro metálico).

El bloque inorgánico dentro de los polímeros de coordinación lo conforman principalmente los metales o iones metálicos, los cuales pueden ser desde alcalinos y alcalinotérreos, metales de transición y del bloque “p”, hasta lantánidos. Por lo general los centros metálicos se ocupan para generar nodos conectores versátiles, según el tipo de metal y su valencia, existen varias posibles geometrías que pueden adoptar como son: lineal, trigonal plana, tetraédrica, en forma de T, cuadrado plano, bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada, octaédrica, prisma trigonal, bipirámide pentagonal, y sus formas distorsionadas (figura 8) [20].













Poliedro de referencia	Simbología IUPAC	Ángulo ideal (L-M-L) (°)
 Lineal	L-2	180
 Doblado	A-2	120
 Trigonal plana	TP-3	120, 120, 120
 Tipo T	—	90, 90, 180
 Piramidal	TPY-3	109.5, 109.5, 109.5
 Cuadro planar	SP-4	90, 90, 90, 90, 180, 180
 Tetraédrica	T-4	109.5, 109.5, 109.5, 109.5, 109.5, 109.5
 Pirámide trigonal	—	90, 90, 90, 120, 120, 120
 Bipirámide trigonal	TBPY-5	90, 90, 90, 90, 90, 90, 120, 120, 120, 180
 Pirámide cuadrada	SPY-5	90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 180, 180
 Octaédrica	OC-6	90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 180, 180, 180, 180
 Trigonal prismática	TPR-6	70.5, 70.5, 70.5, 90, 90, 90, 90, 90, 90, 131.6, 131.6, 131.6, 131.6, 131.6

Figura 8. Geometrías de Coordinación [20].

Los lantánidos poseen un mayor número de coordinación (7-10), por lo que pueden producir nuevas e inusuales topologías en la red, así como geometrías atípicas [21]. A continuación, se muestra un polímero de coordinación donde se puede observar un centro metálico de europio octacoordinado, el cual presenta una geometría de dodecaedro distorsionado (figura 9) [22].

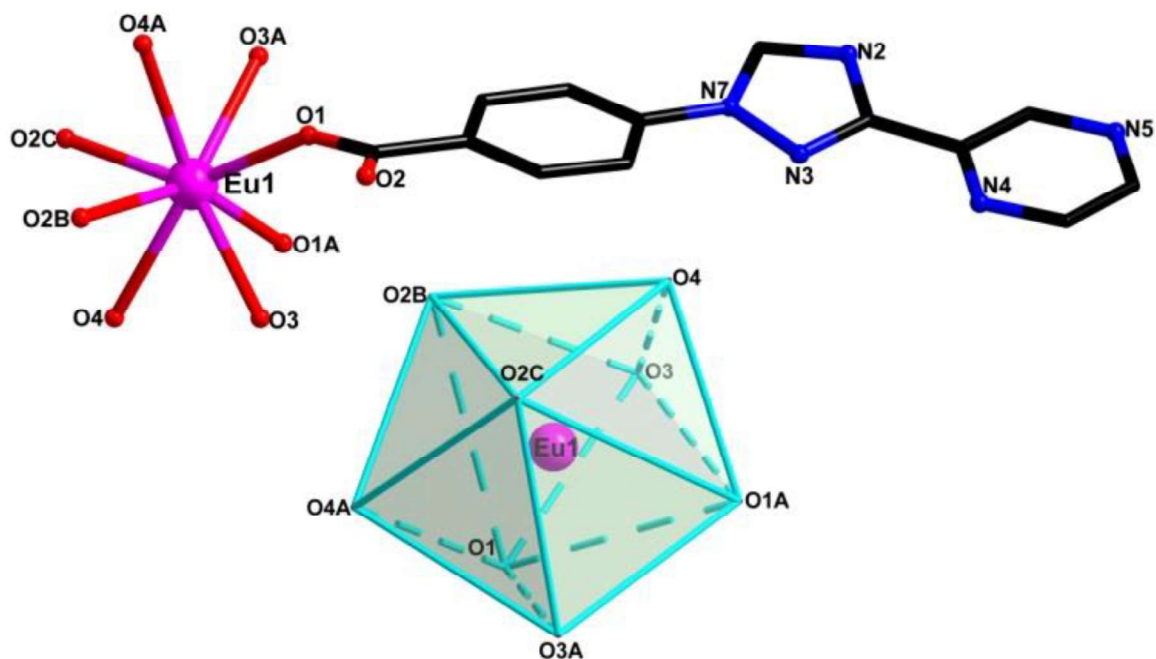


Figura 9. Esfera de coordinación del Eu (III) con geometría de coordinación dodecaedro distorsionado [22].

En la generación de polímeros de coordinación algunos metales de transición son excelentes nodos conectores debido a su gran versatilidad de geometrías y a sus números de coordinación, entre ellos destacan el Mn, Co, Zn y Cd. Además, estos metales pueden brindarle a los polímeros de coordinación generados, propiedades magnéticas y fotoluminiscentes interesantes [23, 24], incluso en algunas ocasiones se pueden utilizar como fotocatalizadores [25], brindándole un valor agregado por la multifuncionalidad que adquieren los compuestos formados.

1.4.2. Bloque orgánico (ligante).

Los bloques orgánicos que se utilizan en el diseño y construcción de los polímeros de coordinación condicionan la estructura y la dimensionalidad que estos puedan tener; los ligantes se pueden clasificar según el rol que tengan, como ligantes auxiliares y ligantes puente, los primeros son conocidos como ligantes de bloqueo, debido a que pueden condicionar la direccionalidad, ya que ocupan dos y hasta tres sitios en la esfera de coordinación del metal. Los ligantes tipo puente son utilizados para vincular mínimo dos sitios metálicos, estos a su vez se dividen en ligantes rígidos y flexibles. Los ligantes rígidos

son aquellos que dentro de la estructura final del material mantienen su propia conformación, es decir que no tienen la capacidad de rotar sobre sus enlaces internos o reorientarse dentro del material, lo que brinda mayor control sobre la estructura final deseada. Por su parte los ligantes flexibles poseen la capacidad de rotar alrededor de los enlaces lo que permite que los ligantes puedan reorientarse dentro de la estructura final del material, dando como resultado una mayor variedad de maneras en las que puede interactuar con los centros metálicos y esto se traduce en mayor incertidumbre en la estructura final [26].

Los ligantes pueden ser de un solo tipo, es decir, que un solo ligante se encuentre presente en todo el material, o también se presenta la combinación de dos o más ligantes diferentes presentes dentro del mismo material, con la finalidad de aportar otras propiedades al material (cuando esto ocurre se le conoce como ligantes mixtos) [27].

La composición química es importante ya que para ser considerado un ligante debe tener al menos un átomo capaz de donar densidad electrónica, estos átomos pueden ser oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo. Dependiendo del número de átomos donadores de densidad electrónica y su ubicación, los ligantes pueden unirse en más de una forma a uno o varios centros metálicos, según esto se pueden clasificar en monodentados, bidentados, tridentados y polidentados [28].

a) Ligantes auxiliares.

Estos ligantes se encargan de reducir el número de sitios de coordinación del átomo central, produciendo así que la dimensionalidad de los polímeros de coordinación se vea reducida, generalmente se generan polímeros unidimensionales (1D) [29], aunque en algunas ocasiones se logran obtener polímeros tridimensionales (3D) [30]. El uso de ligantes donadores de nitrógeno para la síntesis de polímeros de coordinación es interesante debido a la amplia diversidad de estructuras que pueden generar al coordinarse con los centros metálicos [31]. Dicha estabilidad en los polímeros de coordinación se puede observar debido a que son moléculas simétricas y además pueden generarse interacciones de tipo π - π cuando se emplean dipiridinas [32]. Estas dipiridinas pueden ser incluso derivadas de la 2,2'-dipiridina y en consecuencia disminuyen la capacidad de aumentar la dimensionalidad de la estructura final dando como resultado una estructura rígida promoviendo la formación de compuestos unidimensionales, a estos ligantes se les conoce como ligantes tipo ancla o

ligantes auxiliares. Como se presentan en el polímero de Cd donde el ligante puente es el 4,4'-((p-tolilazadenil) bis(metileno)) benzoato y como ligante auxiliar se utilizó la 1,10-fenantrolina, debido a esto se promueve un polímero 1D (figura 10) [33].

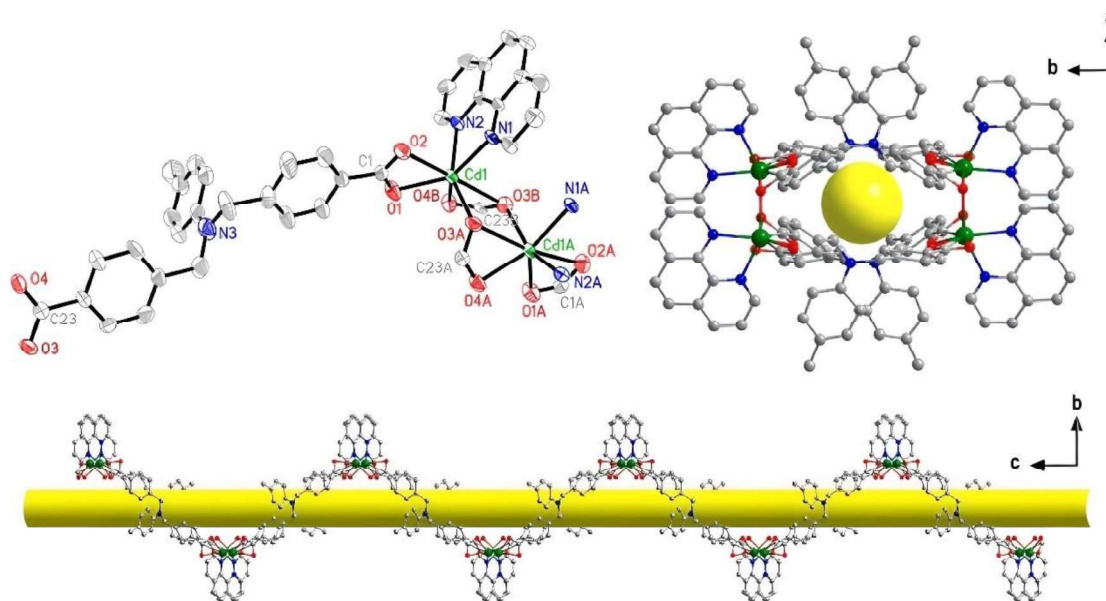


Figura 10. Polímero de Cd con un arreglo unidimensional de doble cadena [33].

b) Ligantes puente.

Un punto clave en el diseño de los polímeros de coordinación es la correcta elección de los bloques de construcción, de estos depende la unión de dos o más centros metálicos (nodos), estos son conocidos como ligantes tipo puente y se encargan de vincular a través de enlaces de coordinación a los nodos. Para este fin se pueden procurar distintas moléculas orgánicas, una amplia variedad que van desde ácidos policarboxílicos hasta algunos compuestos heterocíclicos derivados de la 4,4'-dipiridina. Los ligantes policarboxilatos se pueden coordinar con los centros metálicos de distintas formas, como son: monodentada, bidentada, bidentada a dos centros metálicos, monodentada tipo puente y bidentada tipo puente (figura 11), generando polímeros de coordinación novedosos con una amplia diversidad de topologías, incluso se puede permitir la generación de interacciones intermoleculares como puentes de hidrógeno para generar estructuras supramoleculares [34].

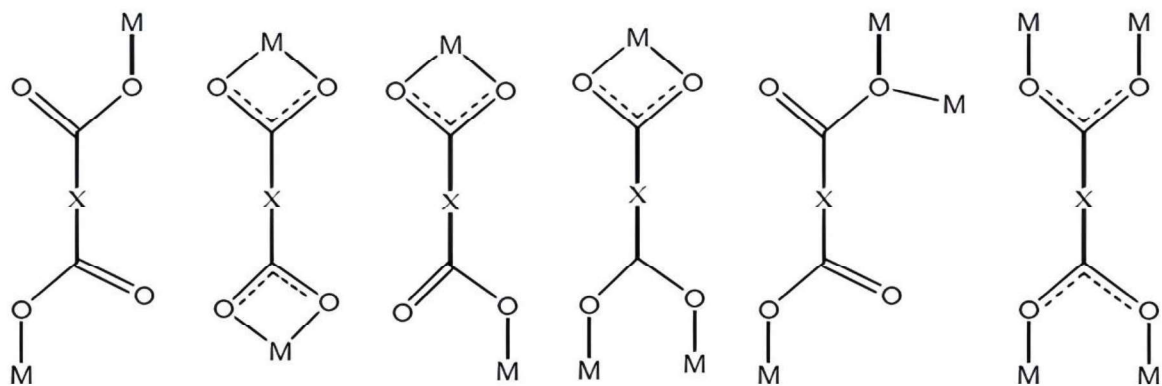


Figura 11. Diversas modalidades de coordinación del ácido dicarboxílico [34].

El tamaño de los ligantes en los polímeros de coordinación juega un papel importante ya que dependiendo la posición y separación de la o las partes donadoras de densidad electrónica, se pueden formar uniones entre dos o más centros metálicos, influyendo también en el espacio o cavidades formadas en el material polimérico. Esta diferencia se observa en las figuras 12 y 13, en la primera se tiene un polímero de Zn donde el ligante puente es el ciclobutano-1,1'-dicarboxilato generando una estructura bidimensional, sin embargo el espacio que se da entre los centros metálicos es reducido y no se logra la formación de poros, en la segunda se puede apreciar un polímero de Mn en el cual ahora el ligante puente corresponde al 1,4-bis(4-carboxilato-1-piridil)butano donde a pesar de que también cuenta con una conformación polimérica 2D en este caso, debido al aumento en el tamaño del ligante puente, se observa la presencia de cavidades [35, 36].

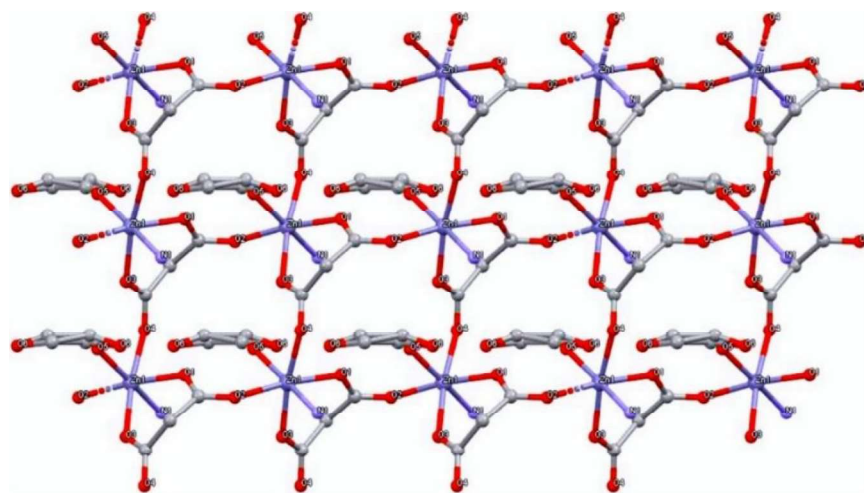


Figura 12. Estructura 2D del polímero de Zn generada por la conexión del ciclobutano-1,1'-dicarboxilato [35].

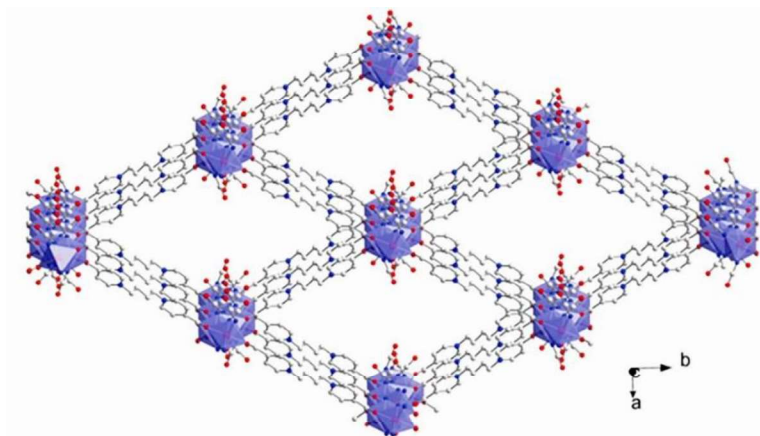
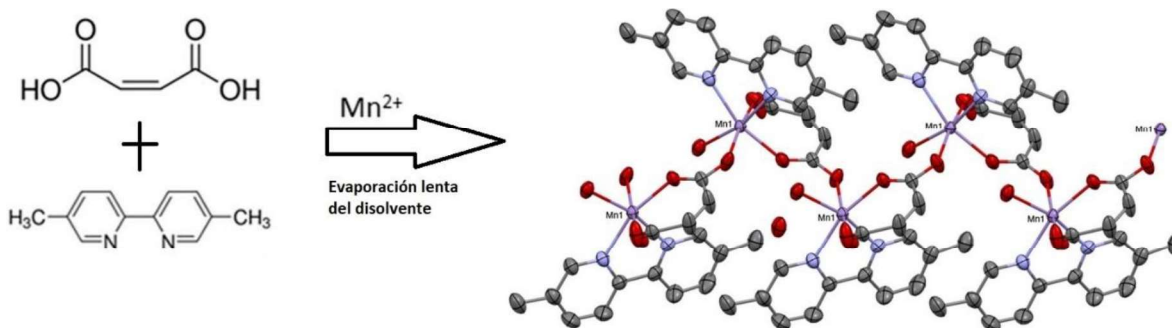


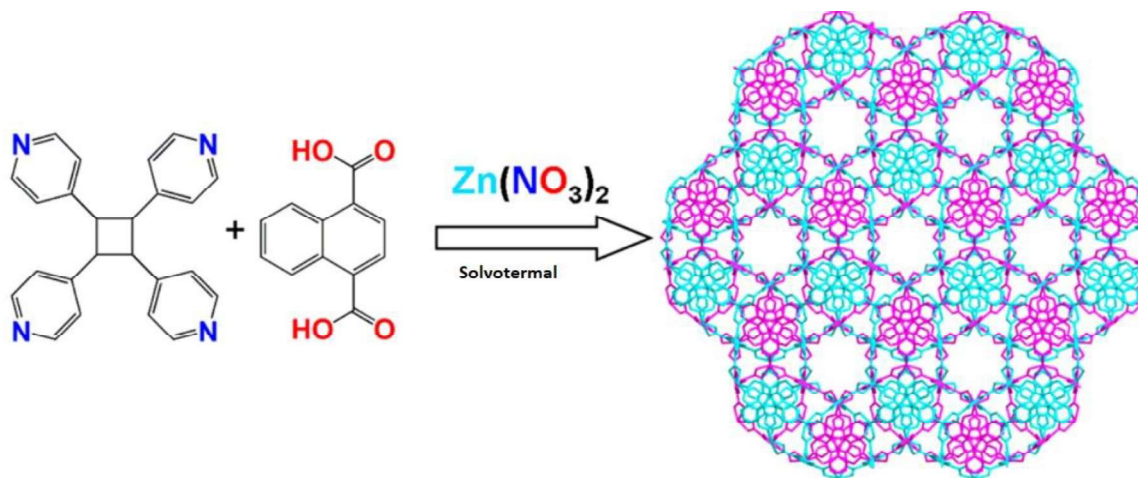
Figura 13. Estructura 2D del polímero de Mn con el 1,4-bis(4-carboxilato-1-piridil)butano [36].

1.5. Síntesis y métodos de obtención de los polímeros de coordinación.

Distintas metodologías sintéticas se pueden seguir para la formación de polímeros de coordinación, algunas rutas son simples llevadas a cabo a temperatura ambiente como la evaporación lenta del disolvente o la difusión (esquema 1), otros métodos bastante utilizados implican un gasto energético para elevar la temperatura como la síntesis hidro(solvo)termal (esquema 2), existen algunas rutas sintéticas menos utilizadas como lo son la síntesis ultrasónica, mecanoquímica, electroquímica y solvothermal asistida por microondas [37].



Esquema 1. Formación de un polímero de Mn a través de la evaporación lenta del disolvente [29].



Esquema 2. Formación de un polímero de Zn a través de una reacción solvotermal [38].

Lograr la obtención de monocristales adecuados se ha vuelto un reto dentro de este campo de investigación, debido a que a partir de estos se puede realizar un análisis cristalográfico logrando un estudio detallado de la estructura del compuesto formado. A continuación, se abunda en la evaporación lenta del disolvente que es el método utilizado en la síntesis de los polímeros reportados en este trabajo.

1.5.1. Evaporación lenta del disolvente (síntesis directa).

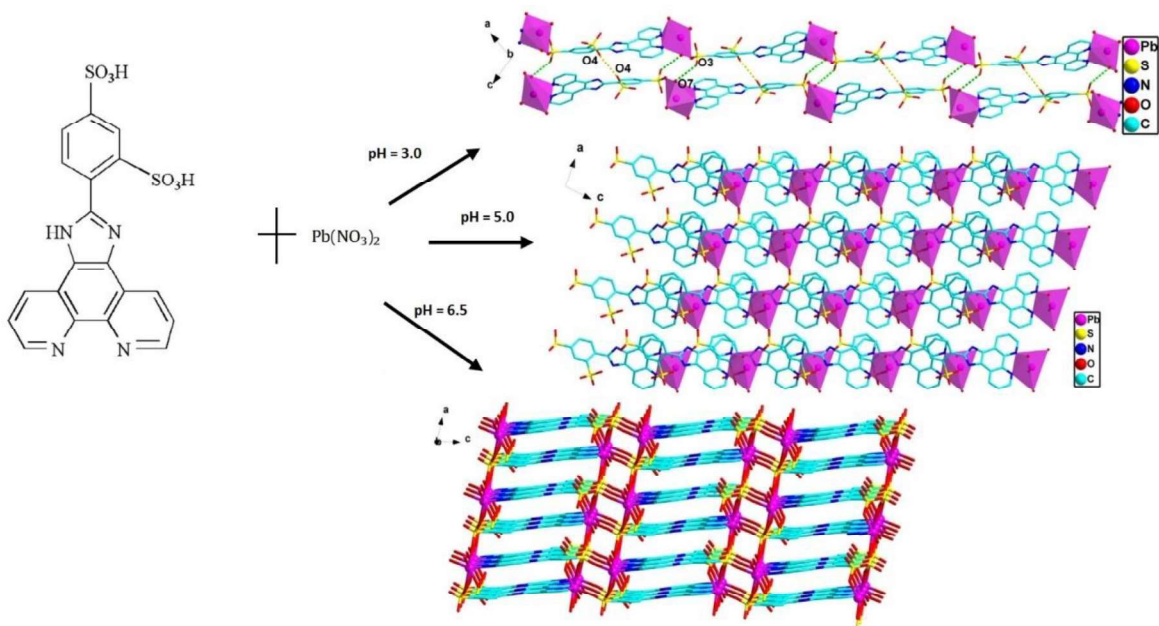
La síntesis directa o por evaporación lenta del disolvente se lleva a cabo a temperatura ambiente para la obtención de monocristales adecuados para su caracterización estructural a partir de difracción de rayos-X de monocristal. Para lograr el crecimiento cristalino se tienen que considerar diversos factores, debido a que el autoensamblaje es un proceso bastante complejo. Por consiguiente, la predicción de la estructura final todavía es una labor difícil. Las condiciones de reacción como temperatura, pH, disolventes y estequiometría también juegan un papel crucial en el proceso de cristalización. Es posible sintetizar estructuras versátiles con diferentes topologías y dimensionalidades basadas en la variación de ligantes y modificación o regulación en las condiciones de reacción [39].

La evaporación lenta del disolvente tiene su principio en el autoensamble el cual consiste en el reconocimiento molecular e interacciones electrostáticas entre los componentes de los polímeros de coordinación. Para lograr la formación de monocristales se parte de reacciones en solución en donde los reactivos son disueltos para generar soluciones saturadas o

ligeramente saturadas, que posteriormente en consecuencia de la evaporación lenta de las mismas favorece la formación de cristales. Estas también pueden ser modificadas o moduladas con variaciones de temperatura o aplicando un enfriamiento lento de la mezcla de reacción. Estos monocristales formados a partir de este método son utilizados para la elucidación estructural y sorprendentemente presentan buenas estabilidades térmicas y químicas [40].

Como se puede observar, el disolvente es fundamental para la metodología descrita debido a que se usan uno o diversos disolventes en una matriz conjunta con los reactivos para producir una sola fase soluble. Cuando se logra la generación del producto deseado, este es insoluble por la naturaleza del material. Luego entonces, se vuelve importante para obtener una fase pura donde se encuentren los materiales cristalinos y generar las estructuras poliméricas, considerar factores tales como la energía de activación, la termodinámica de la reacción, así como un efecto de “respiración inducida” la cual proporciona el solvente a la estructura cristalina de los polímeros de coordinación, en otras palabras, se contraen y expanden los poros generados en las redes debido a un proceso de hidratación-deshidratación con lo que se modifica la red cristalina [41].

Algunas veces el pH influye en la formación de los cristales, ya que puede ser responsable de la manera en cómo se acomoden los ligantes tipo puente (incluso generando puentes de hidrógeno) y por lo tanto de la arquitectura final. Los efectos del pH son más relevantes en sistemas que involucran ácidos policarboxílicos como ligantes tipo puente, ya que de esto depende si se encuentran o no en un estado desprotonado, lo cual alteraría completamente el modo de conectividad y a su vez la topología. Un ejemplo de esto se puede observar en el polímero de coordinación de Pb en donde al modificar el pH la estructura polimérica cambia, debido a la desprotonación del ligante puente en donde pasa de un polímero 1D, a uno 2D y por último a un 3D a diversos valores de pH (esquema 3) [42].



Esquema 3. Influencia del pH en la dimensionalidad de un polímero de Pb [42].

1.6. Propiedades de los polímeros de coordinación.

Actualmente los polímeros de coordinación tienen un elevado interés dentro de la comunidad científica debido a que poseen distintas propiedades, como ópticas [43], magnéticas [44], eléctricas [45], dentro de las más generales. En estos compuestos se pueden presentar dos o más propiedades al mismo tiempo generando un material multifuncional. Aunado a esto su diseño estructural y sus variadas aplicaciones en distintos campos resultan muy interesantes y prometedoras [46].

1.6.1. Propiedades magnéticas.

Para la medición de las propiedades magnéticas se hace uso de una rama de la química llamada magnetoquímica, en la cual se lleva a cabo el estudio del magnetismo a nivel molecular de manera experimental realizando una relación directa con respecto a sus estructuras electrónicas para iones o moléculas, en el caso de materiales o arreglos poliméricos se relaciona con sus bandas, a través de la determinación de la susceptibilidad magnética (χ) [47]. La cual se puede definir como la medida de la respuesta que presenta un material cuando es sometido a un campo magnético aplicado de forma externa, a su vez se puede representar a través de la ecuación $\chi = M/H$; en donde M es la magnetización del

material y H es el campo magnético aplicado de manera externa, y tiene unidades de emu/mol, donde emu son unidades electromagnéticas.

Existe un efecto denominado magnetización, el cual no es más que la cantidad de momentos individuales y como se alinean con respecto a un campo magnético aplicado dentro de un material. Según su comportamiento se pueden clasificar en diamagnéticos si son repelidos o paramagnéticos si son atraídos (figura 14) [48].

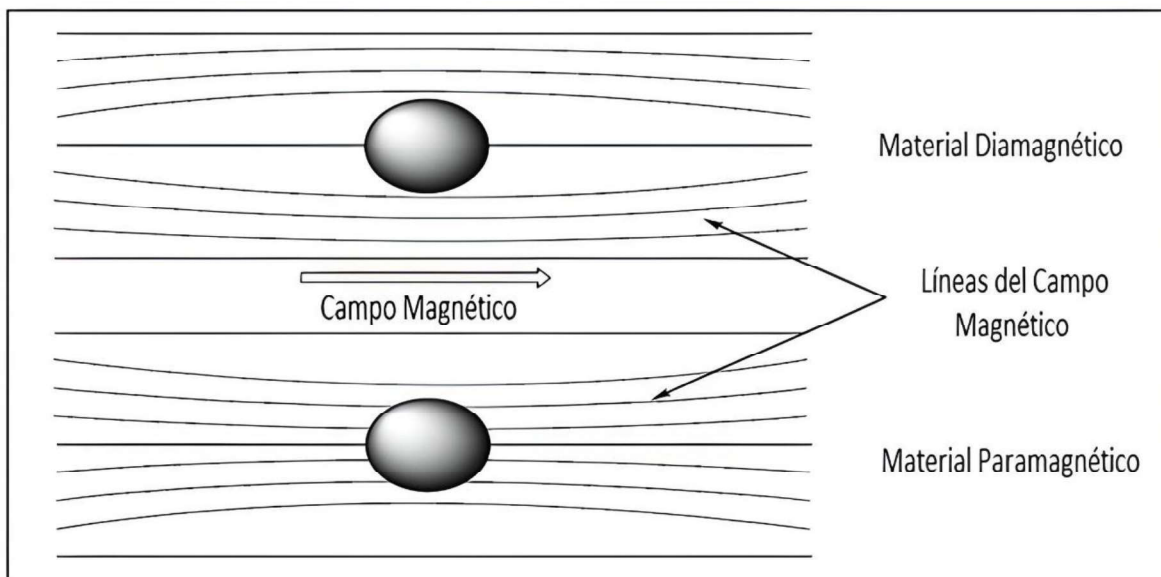


Figura 14. Efecto de los materiales sometidos a un campo magnético aplicado [48].

Cuando se presenta el diamagnetismo en un material se atribuye a las interacciones que tienen los electrones apareados cuando se somete a un campo magnético aplicado, los compuestos son débilmente repelidos por el campo aplicado ya que los electrones tienen un movimiento orbital magnético opuesto al campo. En consecuencia de esto, presentan valores negativos que rondan los -1 a -100×10^{-4} emu/mol [49].

Por otro lado, el paramagnetismo se presenta en materiales que poseen electrones desapareados y que cuando son sometidos a un campo magnético aplicado se repelen. De modo contrario al diamagnetismo los valores de la susceptibilidad magnética en materiales paramagnéticos son positivos y además dependen de la temperatura, los espines se encuentran orientados al azar y cuando se aplica un campo magnético externo, estos se alinean con él para después volver a su estado inicial una vez cesado el campo (figura 15).

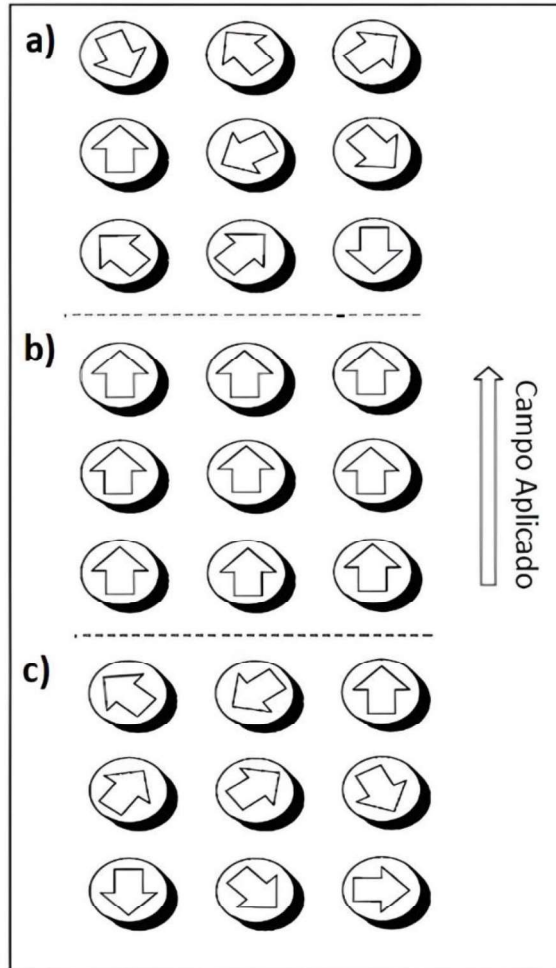


Figura 15. a) Espines orientados de manera aleatoria en ausencia de un campo magnético externo. b) Cuando se aplica un campo magnético externo los espines se ordenan con él y c) [48].

Curie en 1895 demostró que las susceptibilidades paramagnéticas y la temperatura estaban relacionados, esto a través de la ecuación $\chi = C/T$ en donde C es la constante de Curie y T es la temperatura absoluta.

La Ley de Curie ayuda a entender mejor el comportamiento magnético en materiales paramagnéticos ideales, pero no puede describir los sistemas que tienen interacciones intermoleculares en su estructura. Cuando esto ocurre es necesario realizar una adecuación a la ley, con base en la teoría del campo molecular, para describir materiales en los que sus espines magnéticos experimentan un intercambio paralelo o antiparalelo, cuando interactúan con sus espines vecinos. Luego entonces es necesario la adición de un factor

para corregir la ley de Curie denominado constante de Weiss (θ), a través de la ecuación $\theta =$

$$\gamma C \text{ en donde } \gamma = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} .$$

En la ecuación anterior z corresponde al número de espines vecinos cercanos que rodean al espín magnético y la variable J es el parámetro de interacción entre dos espines vecinos cercanos y puede tener valores positivos (+) donde los espines se alinean en paralelo o negativos (-) si lo hacen antiparalelo. El factor N se refiere al número de Avogadro ($6.0220 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), μ_B el magnetón de Bohr ($9.274 \times 10^{-24} \text{ J/T}$) y g el factor Landé el cual corresponde a la relación giromagnética del momento magnético orbital y su proporción entre los momentos angulares y magnéticos; cuando el valor del momento angular total es igual a cero entonces el valor del factor Landé (g) es 2.0023, pero la contribución orbital puede modificar este valor [50].

Cuando los valores para la constante de Weiss son valores positivos, el acoplamiento es ferromagnético (paralelo) y cuando tiene valores negativos, es antiferromagnético (antiparalelo), la magnitud del valor de esta constante (θ) representa la fuerza de las interacciones intermoleculares que se dan entre los espines.

Dentro de los materiales ferromagnéticos, la alineación de los espines por debajo de la temperatura crítica ocurre en la misma dirección cuando se deja de aplicar el campo magnético externo, los espines individuales se encuentran acoplados ferromagnéticamente con sus espines consecuentes, esto significa que la dirección del espín provoca que su espín vecino de alinee de forma paralela (figura 16), por encima de la temperatura crítica T_C (temperatura de Curie) los materiales ferromagnéticos se comportan como paramagnetos [48].

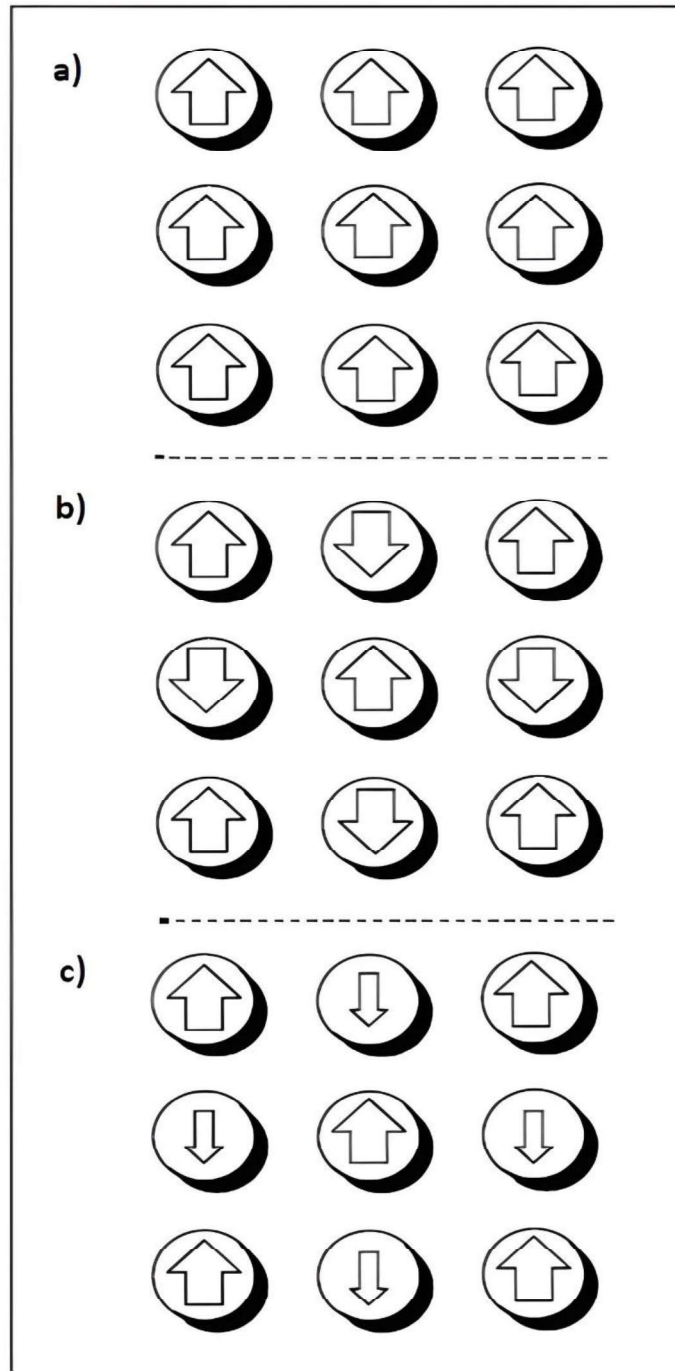


Figura 16. (a) Espines acoplados ferromagnéticamente. (b) Espines acoplados antiferromagnéticamente (antiparalelos). (c) Espines acoplados ferrimagnéticamente (el momento magnético neto es diferente de cero) [48].

En contraparte en los materiales antiferromagnéticos, cuando hay ausencia del campo magnético externo y por debajo de la temperatura crítica denominada temperatura de Néel (T_N) los espines se alinean con su espín vecino de forma antiparalela (figura 17), esto también

se conoce como acoplamiento antiferromagnético; por encima de esta temperatura los materiales antiferromagnéticos normalmente se comportan como paramagnetos [51].

Además, también se puede presentar algo llamado ferrimagnetismo, el cual ocurre cuando los espines tienen distinta magnitud, es decir los momentos magnéticos son distintos entre los espines vecinos y además tienen una conformación antiparalela (figura 16). Con lo cual la magnetización neta de los momentos magnéticos opuestos no se anulan entre sí y estos se comportan como paramagnetos por arriba de la temperatura de Néel [51].

Para determinar la magnetización de una muestra se utiliza un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), mediante distintos campos aplicados (hasta 7 T) y a diferentes temperaturas (hasta 1.8 K). Los datos obtenidos se pueden ajustar a la Ley Curie o Ley Curie-Weiss para poder obtener las propiedades magnéticas de forma molar o de un sólido extendido [50]. La representación de los datos obtenidos experimentalmente se puede interpretar mejor a partir de la gráfica de la susceptibilidad magnética contra la temperatura, con valores de la constante de Weiss corresponden $\theta = 0\text{K}$, $\theta = -1\text{K}$ y $\theta = 1\text{K}$, para un acoplamiento paramagnético simple, ferromagnético y antiferromagnético respectivamente (figura 17 y 18). También se puede comprobar cuando se grafica el inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} vs T (figura 19), obteniendo así a través de la pendiente, el valor para la constante de Curie (C^{-1}).

Incluso las gráficas de la magnetización (M) contra el valor del campo magnético aplicado (H) nos podrán indicar las propiedades magnéticas que se van a encontrar en nuestra muestra de material estudiado (figura 20) [48].

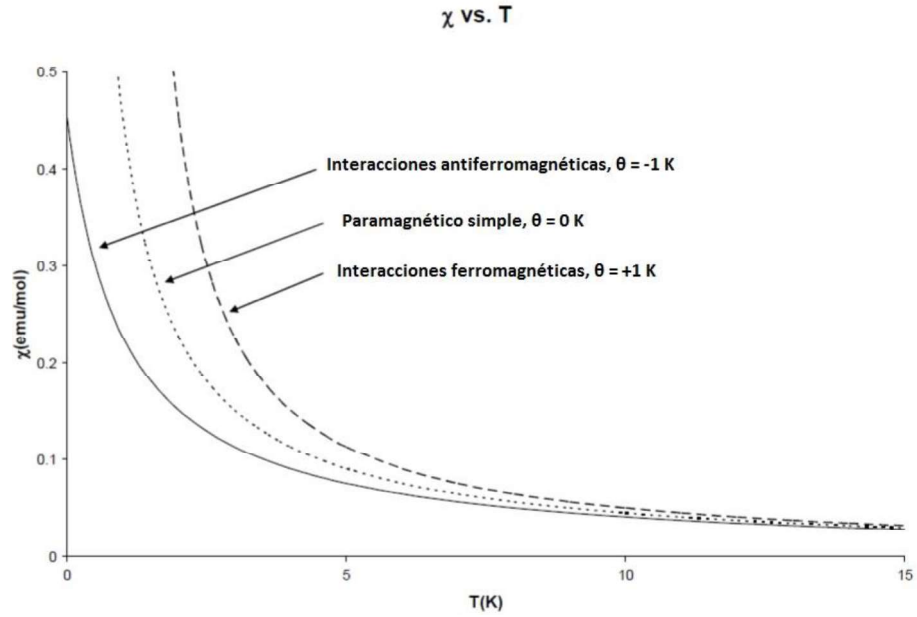


Figura 17. Gráfico de χ vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [48].

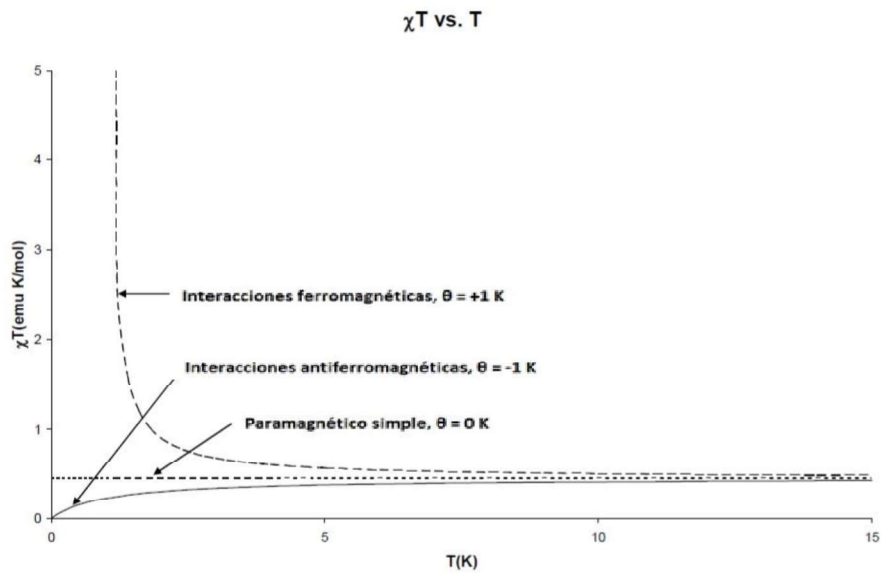


Figura 18. Gráfico de χT vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [48].

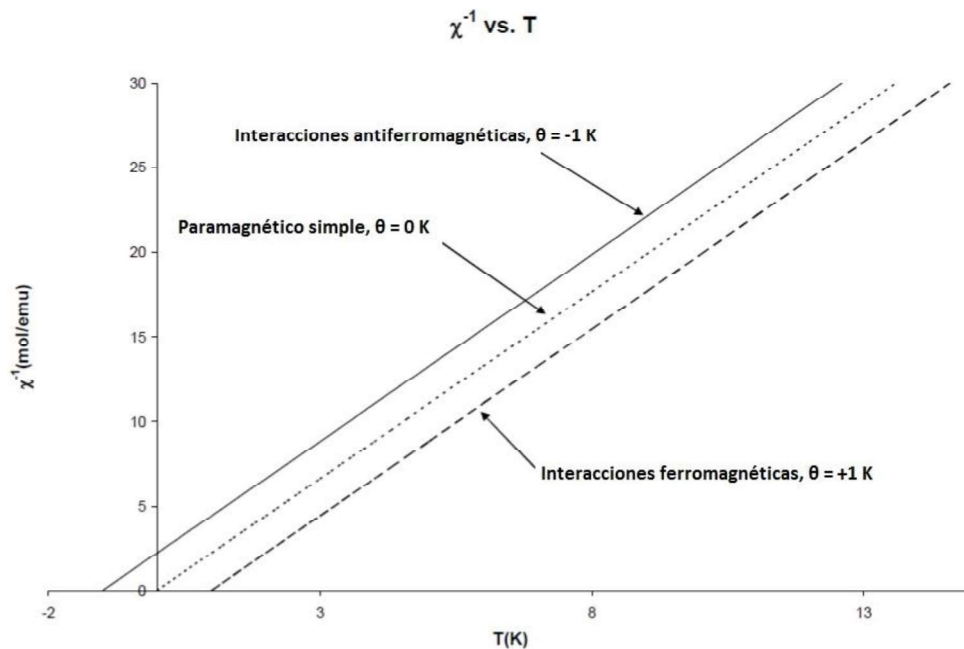


Figura 19. Gráfico de χ^{-1} vs T para un material ferromagnético, paramagnético y antiferromagnético [48].

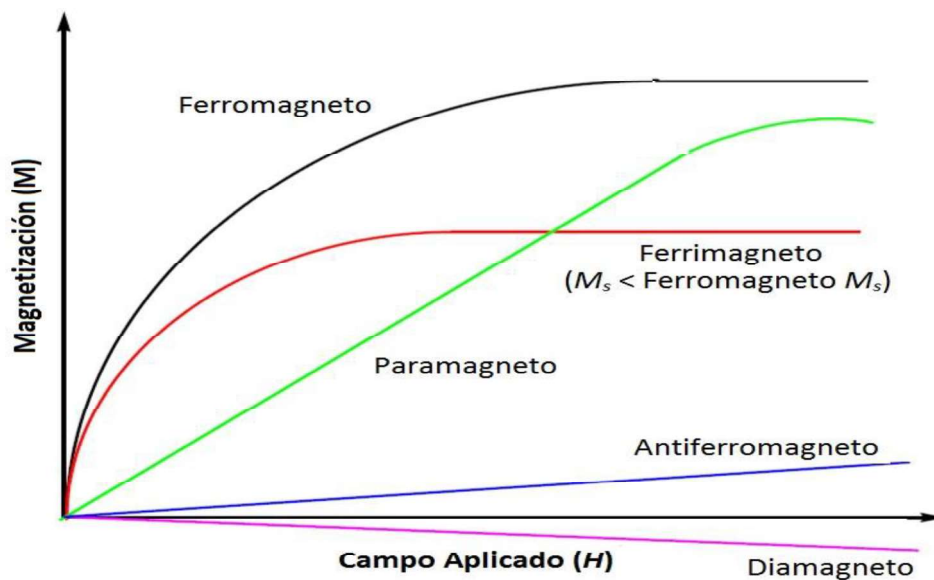


Figura 20. Ejemplos de gráficos M vs H para diferentes tipos de materiales magnéticos [48].

A continuación, se muestra un ejemplo de un material formado por iones de cobre (II) y ligantes metilmalonato y 5,5'-dimetil-2,2'-dipiridina, en el cual los espines del material supramolecular presentan un acomplamiento ferromagnético débil (figura 21) [52].

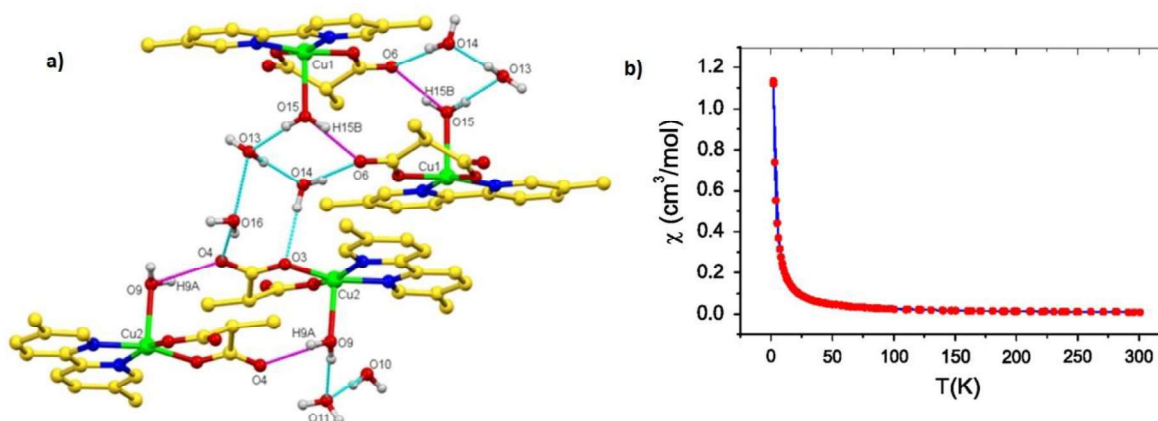


Figura 21. a) Estructura supramolecular del complejo de Cu, en donde se observan los puentes de hidrógeno. b) Gráfico de χ vs T [52].

1.6.2. Propiedades ópticas.

La luminiscencia se basa en la generación de luz a través de la absorción de energía; a partir de este fenómeno se generan dos procesos importantes: la fluorescencia y la fosforescencia, la diferencia entre estas radica en la multiplicidad de los diferentes estados energéticos del espín cuando sucede el proceso de relajación. Ahora bien, la fluorescencia se presenta cuando la emisión de luz se da de manera instantánea ya que el proceso no dura más de 10 nanosegundos, se da entre estados energéticos de igual multiplicidad. En contra parte, la fosforescencia es un proceso que dura un poco más, cuestión de microsegundos hasta segundos, y se presenta por estados de distinta multiplicidad [53].

Para poder evaluar las propiedades luminiscentes de un material o muestra, se utilizan como herramienta los siguientes parámetros:

- Espectros de luminiscencia, donde se grafica la intensidad de la fluorescencia contra la longitud de onda.
- Rendimiento cuántico, se puede definir como la relación entre el número de los fotones emitidos y los absorbidos a través del cual podemos medir la eficiencia del proceso de fluorescencia.
- Tiempo de vida media, representa el tiempo promedio en el que una molécula permanece excitada antes de la emisión de un fotón [54].

En la figura 22 se muestra un polímero del ion Cd (II), al cual se le realizaron análisis de fotoluminiscencia, además de que se presentan las distintas intensidades de emisión en agua,

cloruro de potasio, yodato de potasio, fosfato dipotásico, cianato de potasio, sulfato de potasio, bromato de potasio, carbonato de potasio, bromuro de potasio, fosfato monopotásico, clorato de potasio, tiocianato de potasio, yoduro de potasio, nitrato de potasio, pirofosfato de potasio, cromato de potasio y dicromato de potasio [55].

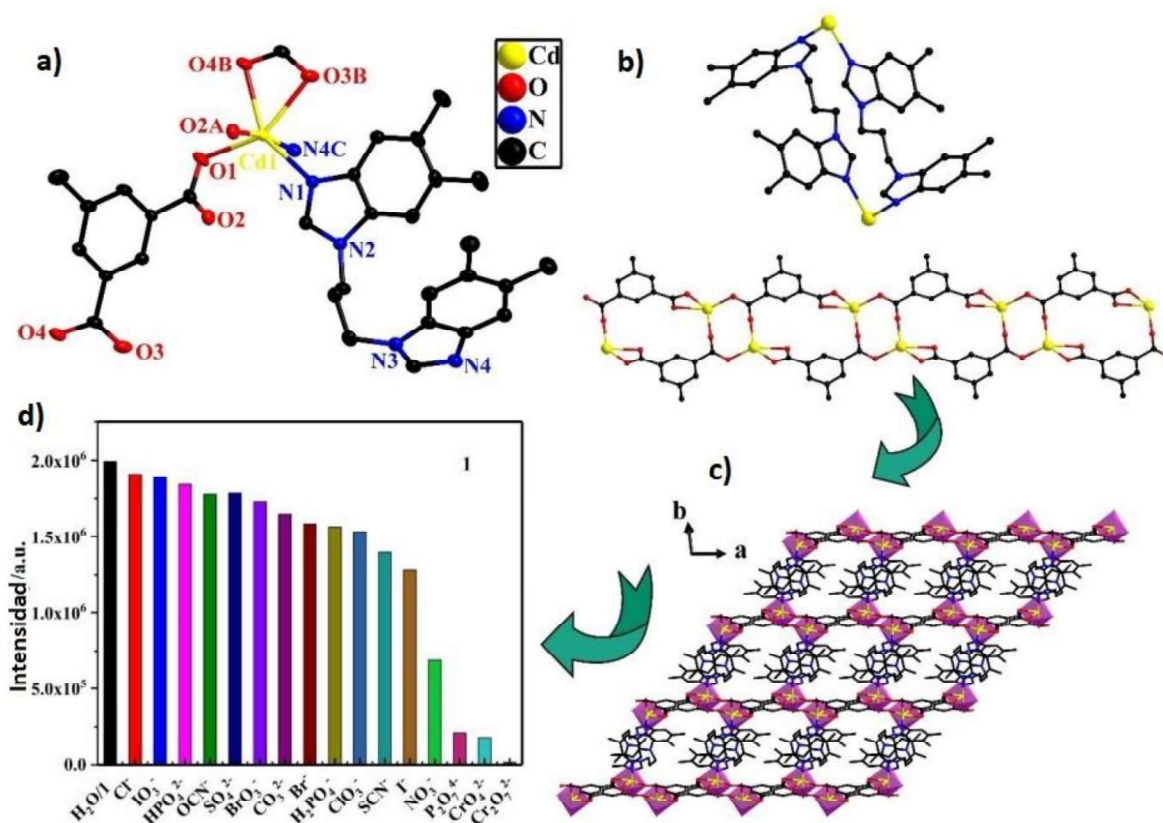


Figura 22. a) Esfera de coordinación del Cd (II), b) vista del polímero dinuclear, c) estructura polimérica bidimensional 2D y d) intensidades de fluorescencia del polímero de Cd en distintas sales de potasio [55].

1.7. Aplicaciones de los polímeros de coordinación.

La finalidad de la Ciencia de Materiales es realizar un estudio exhaustivo de la composición, arreglo estructural y propiedades de los materiales para así poder encontrar usos y aplicaciones específicas con las cuales podemos dar utilidad a estos. Las propiedades de un material se encuentran determinadas por su estructura, luego entonces, al modificar dicha estructura también se modifican sus propiedades y es así como se puede orientar a los materiales a cumplir una aplicación específica. Los polímeros de coordinación no se

encuentran exentos de este principio, así que modificando las partes que los integran (orgánica e inorgánica) se puede obtener un uso o aplicación deseada.

Algunas de aplicaciones que se pueden obtener de estos materiales son: la separación y sorción de gases [56], catalizadores y fotocatalizadores [57, 58], sensores de iones [59], incluso en el almacenamiento de energía e hidrógeno [60] y liberación de fármacos [61].

1.7.1. Catalizadores y fotocatalizadores.

La catálisis es una de las primeras aplicaciones propuestas para los polímeros de coordinación ya que pueden tener sitios activos, además de grandes estructuras porosas proporcionadas por los ligantes utilizados, dependiendo de la composición también podrían emplearse en la fotocatalisis. Estos compuestos comúnmente son utilizados como catalizadores heterogéneos los cuales presentan una fase distinta a la de los reactivos y se pueden utilizar para sustratos en forma líquida o gaseosa. Una característica importante en los catalizadores es el área superficial, ya que ésta va a influir directamente en la velocidad de reacción. Los catalizadores heterogéneos se encuentran “soportados” sobre materiales para mejorar la eficiencia y en consecuencia disminuir su costo [62].

La fotocatalisis es un fenómeno en el cual un material denominado fotocatalizador promueve una reacción fotoquímica mediante el uso de (energía) luz solar o artificial, produciendo reacciones de tipo redox en sustancias nocivas orgánicas e inorgánicas principalmente. Este proceso se puede dar de manera homogénea y heterogénea, en la fotocatalisis heterogénea se inducen fotones a un material semiconductor (fotocatalizador), en donde el fotón tiene una energía ($h\nu$) igual o mayor que la de su banda prohibida (bandgap), esta energía (E_g) es la mínima necesaria para que dicho material se pueda comportar como un conductor. La energía correspondiente a la banda prohibida no es más que la diferencia entre la banda de valencia (HOMO) y la banda de conducción del fotocatalizador (LUMO) [63]. Los materiales se clasifican en tres categorías básicas debido a el valor de la banda prohibida: metal o material conductor $E_g < 1.0$ eV, material semiconductor (fotocatalizador) $E_g < 1.5-3.0$ eV y los materiales aislantes $E_g > 5.0$ eV (figura 23) [64].

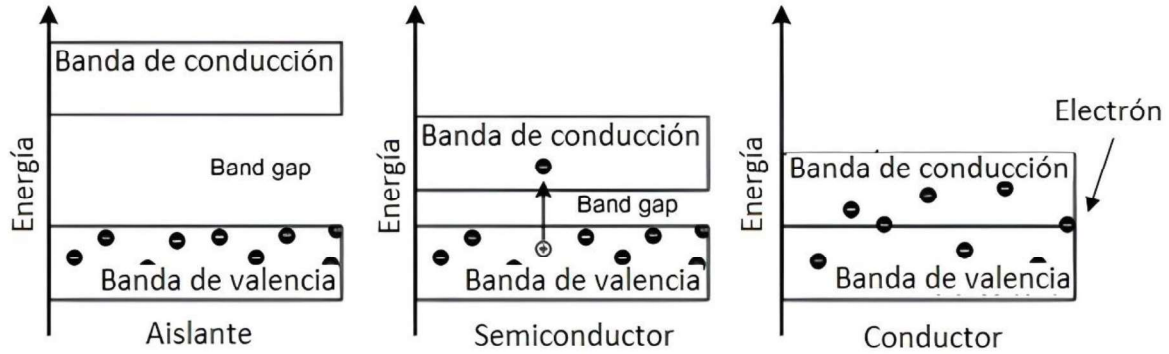


Figura 23. Materiales aislantes, semiconductores y conductores (de izquierda a derecha) [64].

Las aplicaciones que se les puede dar a los materiales fotocatalizadores son variadas, entre las que destacan la eliminación ecológica de compuestos orgánicos o de contaminantes dañinos [65], pero también está atrayendo mucho interés como un proceso potencialmente limpio y renovable para producir combustible hidrógeno por medio de la división del agua (H_2O) en hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) a través de la conversión de energía solar a química [66]. Los fotocatalizadores sólidos tradicionalmente utilizados son óxidos metálicos semiconductores y partículas de sulfuro, tales como: TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS , Fe_2O_3 ; y películas de niobatos y titanatos; y polioximetalatos, principalmente de W [67]. Por otro lado, es de gran interés la búsqueda de nuevos materiales fotocatalizadores con propiedades mejoradas. En este contexto, las actividades fotocatalíticas de los polímeros de coordinación empezaron a surgir hacia mediados de la primera década de este siglo. Es así como, una de las aplicaciones emergentes, y relativamente nuevas, de estos materiales es la fotocatalisis en la degradación de colorantes orgánicos, en la división del agua (H_2O) y en la fotoreducción del dióxido de carbono (CO_2) [68].

En la figura 24 se puede observar un polímero de Co y su actividad fotocatalítica probándolo en la degradación de algunos colorantes (rodamina B y azul de metileno) [69].

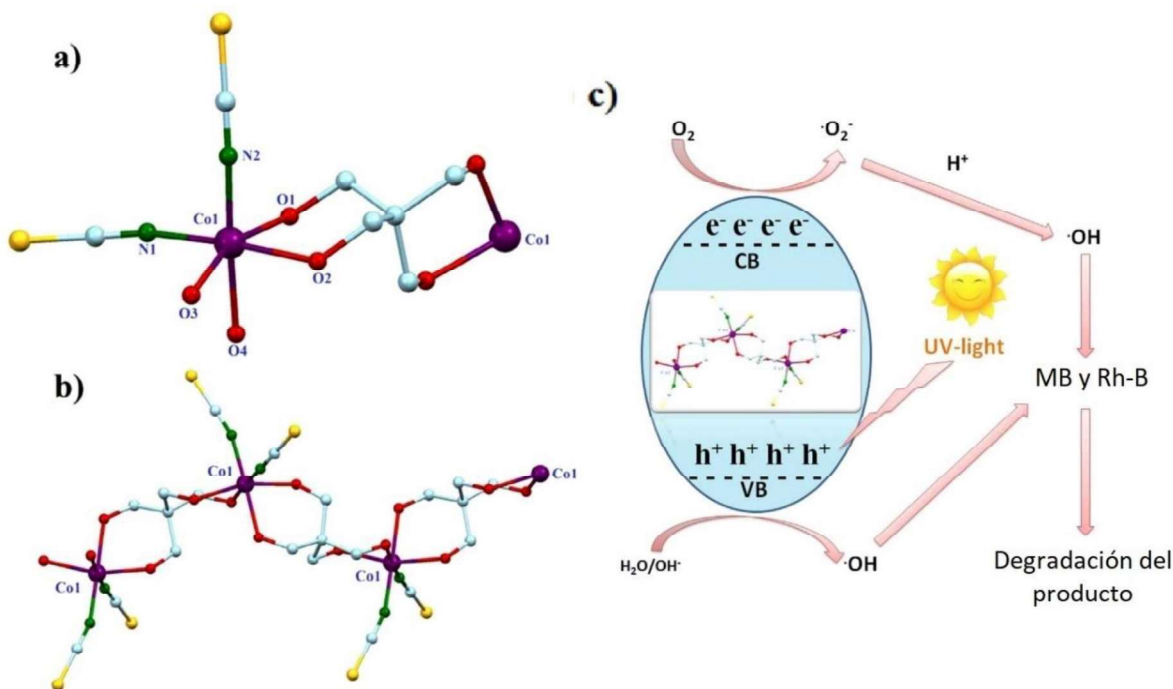


Figura 24. a) Unidad monomérica, b) polímero unidimensional de Co (II), c) esquema de la fotodegradación del polímero de Co [69].

1.7.2. Sensores.

En los polímeros de coordinación se pueden presentar transformaciones estructurales dinámicas con lo que puede presentarse fenómenos de eliminación y readsorción selectiva de moléculas, la razón por la cual se puede llevar a cabo esto es en algunas ocasiones por la presencia de disolvente seguidas por cambios en la red cristalina. Estas transformaciones se dan de dos formas, en la primera la eliminación de las moléculas del disolvente se da de manera reversible teniendo una fase cristalina y pasando a una fase amorfa, generando un colapso en el polímero. En la segunda, los sistemas poliméricos se mantienen en su forma cristalina al llevarse a cabo los procesos de adsorción-desorción del disolvente, solamente se da una transición entre fases cristalinas. Debido a esto algunos polímeros pueden ser aplicados como sensores [70]. Estas transformaciones reversibles que se dan debido a la adsorción-desorción de las moléculas huésped, algunas ocasiones traen consigo cambios en la funcionalidad del material, en consecuencia, el uso de polímeros de coordinación ha ganado importancia debido a la conmutación de propiedades de adsorción denominándose así como materiales quimiosensores [71].

Un ejemplo es un polímero de coordinación de Cd, al cual se le determinaron sus propiedades fotoluminiscentes mostrando una emisión de luz azul en estado sólido (figura 25). Para explorar las posibilidades de detección y sensado, se midieron los espectros de fotoluminiscencia en diferentes suspensiones líquidas, donde se encontró una alta intensidad en acetonitrilo. Luego de ser estudiado a partir de una titulación con diversas cantidades de acetonitrilo, se pudo observar un intercambio entre las moléculas de agua al interior de la estructura, por moléculas de acetonitrilo, esto apunta a que puede ser utilizado como sensor para disolventes orgánicos polares provenientes de moléculas pequeñas [46].

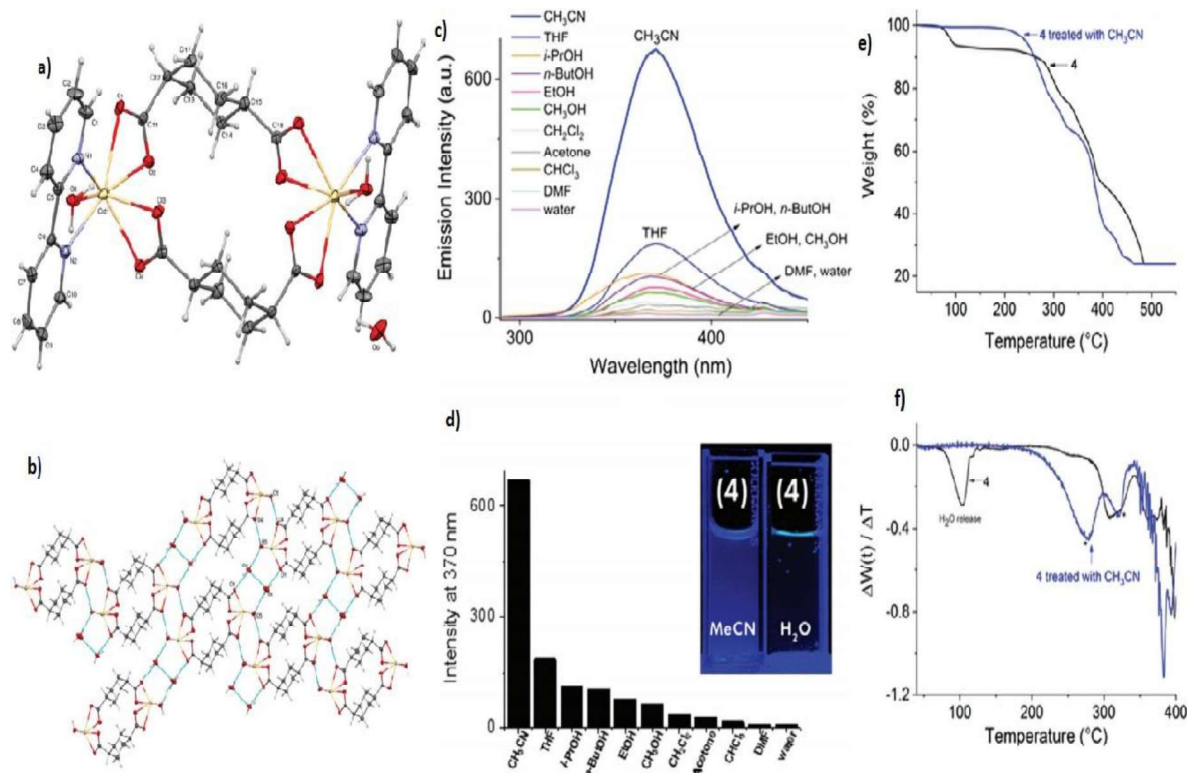


Figura 25. a) Estructura molecular del polímero de Cd. b) Arreglo supramolecular 2D. c) Espectro de emisión del polímero en diferentes disolventes. d) Histogramas de relación de intensidad de fluorescencia del polímero en diferentes disolventes. e) TGA del polímero y del polímero-acetonitrilo. f) Gráficos de la primera derivada de los TGA [46].

CAPÍTULO 2. PLANTEAMIENTO

1.1. Justificación.

Por lo general los polímeros de coordinación presentan propiedades interesantes, como pueden ser magnéticas y fotoluminiscentes, la caracterización de estas conlleva a encontrar posibles aplicaciones en diferentes áreas tales como la adsorción de gases, separación molecular o iónica, ensado, óptica, electricidad, magnetismo, quiralidad, catálisis y fotocatalisis.

Actualmente es de gran importancia desarrollar fotocatalizadores eficientes compuestos de metales de transición y que estén centrados en la eliminación de contaminantes orgánicos presentes en medio acuoso, una alternativa viable son los polímeros de coordinación ya que este tipo de materiales generan mejores ventajas en comparación de los semiconductores, ya que su capacidad de absorción de luz puede ajustarse mediante modificaciones en los iones metálicos y en los ligantes orgánicos para lograr una utilización eficiente de la energía solar.

La captura y el uso eficiente del dióxido de carbono (CO_2) es un tema importante porque el CO_2 liberado al quemar combustibles fósiles es la causa principal del calentamiento global. Una de las mejores soluciones es convertir el CO_2 en productos orgánicos valiosos por medio de la energía solar. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para desarrollar fotocatalizadores heterogéneos eficientes para la reducción de CO_2 . Sin embargo, la mayoría de los fotocatalizadores ya investigados solo están activos en la región UV y su eficiencia para la reducción de CO_2 es todavía bastante baja. Es de gran importancia desarrollar fotocatalizadores altamente eficientes que puedan reducir el CO_2 bajo luz visible. El uso efectivo de la luz solar mediante polímeros de coordinación puede lograrse fácilmente modificando los iones metálicos o los ligantes orgánicos debido a la versátil química de coordinación de los cationes metálicos, la disponibilidad de diferentes ligantes orgánicos y

la posibilidad de modular la composición, estructura, y propiedades de los polímeros de coordinación.

1.2. Hipótesis.

Los átomos centrales (iones metálicos de Co, Mn, Zn y Cd) que conforman a los nuevos polímeros de coordinación con estructuras bidimensionales y tridimensionales, sintetizados por reacciones de autoensamble con ligantes mixtos de tipo dicarboxilato y dipiridina, funcionarán como sitios activos en la fotocatalisis para la potencial degradación de colorantes orgánicos y en la reducción de CO₂.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar estructuralmente nuevos polímeros de coordinación basados en iones metálicos de Co (II), Mn (II), Zn (II) y Cd (II), ligantes orgánicos dicarboxilato y dipiridinas; determinar sus propiedades fotoluminiscentes y fotocatalíticas.

1.3.2. Objetivos específicos.

- a) Obtener nuevos polímeros de coordinación cristalinos de Co, Mn, Zn y Cd utilizando ligantes orgánicos mixtos de tipo dicarboxilato y dipiridina.
- b) Encontrar las condiciones de reacción para la obtención de monocristales de los polímeros de coordinación.
- c) Elucidar las estructuras obtenidas por medio de las técnicas de Análisis Elemental, Espectroscopia IR, Análisis Termogravimétrico y Difracción de Rayos-X.
- d) Determinar las propiedades fotoluminiscentes de los polímeros de coordinación obtenidos.
- e) Estudiar las propiedades fotocatalíticas de los polímeros de coordinación obtenidos en la degradación de azul de metileno (MB) y anaranjado de metilo (MO) en soluciones acuosas.
- f) Estudiar fotocatalisis de los polímeros de coordinación en la reducción de CO₂.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se lleva a cabo una descripción de los sistemas poliméricos sintetizados a partir de reacciones de autoensamble y las diferentes técnicas que se utilizaron para la caracterización.

3.1. Materiales y reactivos.

Todos los reactivos y disolventes fueron adquiridos comercialmente y se utilizaron sin purificación adicional.

- Cloruro de Manganeso (II) tetrahidratado ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Cadmio (II) tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Nitrato de Cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Sigma Aldrich.
- Fumarato de Sodio dibásico ($\text{NaOOCCH}=\text{CHOONa}$), Sigma Aldrich.
- Ácido 3,3'-tiodiopropiónico ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), Sigma Aldrich.
- Ácido 4,4'-ditiobutírico ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), Sigma Aldrich.
- 1,2-Bis(4-piridil)etano ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 4,4'-dipiridina ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 1,2-Di(4-piridil)etileno ($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- 4,4'-trimetilenbipiridina ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$), Sigma Aldrich.
- Hidróxido de sodio (NaOH), Sigma Aldrich.
- Metanol grado reactivo 99.6% (CH_3OH), Sigma Aldrich.

- Agua desionizada.

3.2. Análisis elemental.

La metodología utilizada para el análisis elemental en la determinación de S, C, H, N se realizó a través de un analizador Vario Micro-Cube.

3.3. Espectroscopia IR.

Para la determinación de los espectros IR, las muestras se hicieron pastillas con bromuro de potasio (KBr) utilizando un espectrofotómetro Avatar 360 FT-IR Nicolet en un rango entre los 4000-400 cm^{-1} .

3.4. Cristalografía de Rayos-X de monocristal.

Para la determinación de las estructuras de los polímeros de coordinación a partir de esta técnica los datos cristalográficos para todos los polímeros se recogieron en un difractor Bruker Smart Apex-Duo de tres círculos equipado con un detector Apex II CCD utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) de microfuelle Incoatec I μ S a 100 K; y monocromador con óptica Helios [72]. Los cristales adecuados se separaron y se recubrieron con aceite de hidrocarburo de alto peso molecular (PARATONE), se recogieron con un bucle de nylon y se montaron inmediatamente en la corriente de nitrógeno frío (100 K) del difractor.

Las estructuras fueron resueltas por métodos directos (SHELXS-97) [73] y refinadas por mínimos cuadrados de matriz completa en F² utilizando the shelXle GUI [74]. Los átomos de hidrógeno de los enlaces C-H se colocaron en posiciones idealizadas, mientras que los átomos de hidrógeno de los enlaces O-H, N-H fueron localizados del mapa de densidad electrónica y sus posiciones fueron refinadas isotrópicamente U_{iso} con dependencia al átomo directamente unido usando adicionalmente restricciones de distancia.

3.5. Propiedades magnéticas.

Las se determinaron a través de la medición de la susceptibilidad magnética utilizando un magnetómetro tipo SQUID. La dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética, χ , de los compuestos fue determinada por mediciones realizadas a zero field cooling (ZFC) y field cooling (FC) de 2-300 K y decreciendo. El campo magnético aplicado fue 1000 y 100 Oe.

3.6. Remoción de colorantes.

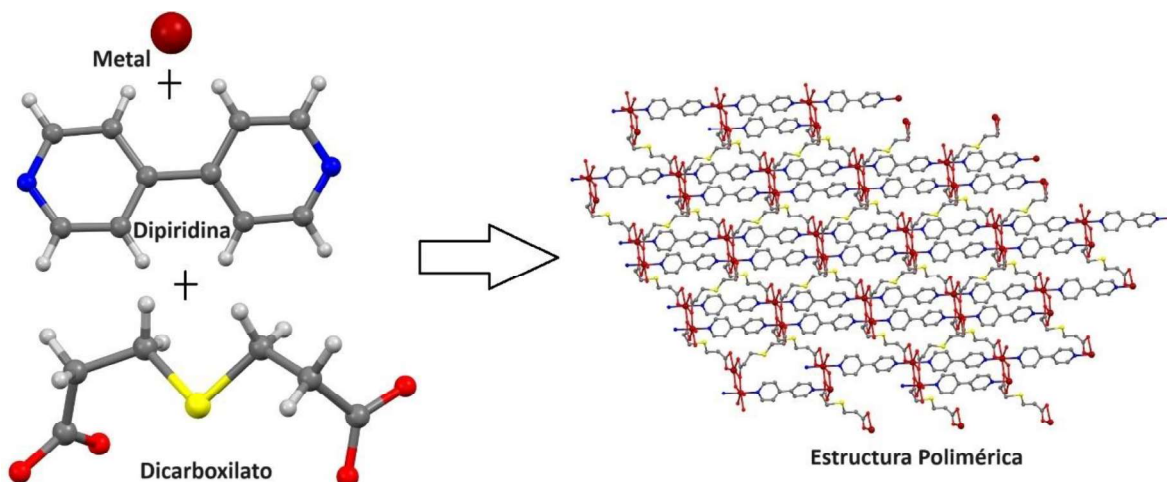
La remoción de colorantes se realizó para el naranja de metilo (NM) en disolución acuosa, de la cual se tomaron 10 mL (5×10^{-5} g/L) y se añadió 10 mg del polímero de coordinación (polímero 2), manteniéndose en agitación constante durante media hora para asegurar un equilibrio adsorción/desorción. Se tomaron alícuotas de la mezcla en intervalos de tiempo a 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 y 120 minutos e inmediatamente centrifugadas se filtraron para separar el polímero. La concentración del colorante se monitoreó midiendo la intensidad de absorción a su correspondiente longitud de onda de máxima absorbancia (464 nm) empleando un espectrofotómetro UV/Vis Lambda 35 Perkin Elmer equipado con una esfera integradora, los espectros se obtuvieron en modo %Reflectancia en un intervalo de longitudes de onda entre 190 y 1100 nm en una celda de cuarzo de 1 cm de ancho.

3.7. Banda prohibida (band gap).

El espectro de reflectancia difusa UV-vis se obtuvo con un espectrofotómetro lambda 35 Perkin Elmer, donde se utilizó una esfera integradora en el análisis de absorción de reflectancia difusa. Los espectros se obtuvieron en modo %absorbancia en un intervalo de longitudes de onda entre 190 y 1100 nm. Para investigar las propiedades ópticas de algunos compuestos, se tomó el espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente, para posteriormente utilizar GapExtractor © [75, 76], que es un software diseñado para determinar la energía de banda prohibida de materiales (semiconductores y aislantes) mediante el análisis de sus espectros de reflectancia difusa (DR). Este análisis se basa en el método Tauc [77] y la teoría DR desarrollada por Kubelka y Munk [78-80].

3.8. Síntesis de los polímeros de coordinación.

Los nombres de los polímeros se estructuraron usando las siguientes abreviaturas: 4ditio = 4,4'-ditiodibutarato, 3tio = 3,3'-tiodiopropionato, fum = fumarato, 4dpy = 4,4'-dipiridina, 4tmd = 4,4'-trimetilendipiridina, 4dpe = 1,2-Bis(4-piridil)etano y 4dpet = 1,2-Di(4-piridil)etileno. El polímero 1 fue descrito con anterioridad en la tesis de maestría [97], sin embargo, los estudios en cuanto a la determinación de propiedades se complementaron en este trabajo. En el esquema 4 se observa la reacción general de los polímeros sintetizados, a partir de las sales metálicas de los compuestos, el dicarboxilato y la dipiridina.



Esquema 4. Esquema de la reacción para la síntesis de los polímeros de coordinación, a partir de la sal metálica, dipiridina y el dicarboxilato.

3.8.1. Síntesis del polímero 1, $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

En una solución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0800 g; 0.5 mmol), se le añadió una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-trimetilendipiridina (0.0991 g; 0.5 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1455 g; 0.5 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución color rosa transparente. Al paso de nueve días, se obtuvieron cristales color rojo oscuro, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 45 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Co} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (FW = 396.26): C, 51.53; H, 4.32; N, 7.07 %. Encontrado: C, 51.53; H, 4.63; N, 7.27 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3132 (d), 2939 (d), 2916 (d), 2958 (d), 1612 (m), 1550 (f), 1535 (f), 1504 (m), 1435 (m), 1404 (f), 1377 (mf), 1226 (m), 1192 (m), 1068 (d), 1018 (m), 975 (f), 925 (m), 837 (f), 798 (f), 756 (m), 713 (d), 698 (f), 609 (m), 578 (m).

3.8.2. Síntesis del polímero 2, $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

El polímero 2 se llevó a cabo a partir de una disolución acuosa (5 ml) de fumarato de sodio (0.0040 g; 0.025 mmol), la cual se agregó a una solución de metanol (10 ml) de 4,4'-trimetilendipiridina (0.0049 g; 0.025 mmol), en agitación. Esta mezcla se juntó con $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.0072 g; 0.025 mmol) el cual estaba disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de seis días, se obtuvieron cristales incoloros, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron

al aire. Rendimiento: 57 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{17}H_{20}N_2O_6Cd$ (FW = 460.75): C, 44.31; H, 4.38; N, 6.08 %. Encontrado: C, 37.78; H, 4.40; N, 3.68 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3405 (d), 2931 (d), 1596 (mf), 1507 (d), 1461 (d), 1429 (f), 1358 (f), 1223 (m), 1188 (m), 1068 (m), 1029 (m), 979 (m), 867 (m), 847 (m), 804 (f), 692 (mf), 625 (m), 592 (m), 516 (f).

3.8.3. Síntesis del polímero 3, $[Mn(4ditio)(4dpy)(H_2O)]_n$.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 4,4'-ditiiodibutírico (0.0238 g; 0.1 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0080 g; 0.2 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 4,4'-dipiridina (0.0156 g; 0.1 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.0197 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de siete días, se obtuvieron cristales color amarillo, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 42 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{18}H_{22}N_2O_5S_2Mn$ (FW = 465.43): C, 46.44; H, 4.76; N, 6.01; S, 13.77 %. Encontrado: C, 46.30.78; H, 4.54; N, 6.13; S, 13.82 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3367 (d), 2918 (d), 1598 (m), 1531 (f), 1486 (m), 1407 (mf), 1343 (m), 1317 (m), 1217 (m), 1157 (d), 1132 (d), 1062 (m), 1041 (d), 1004 (d), 978 (d), 879 (d), 809 (mf), 774 (m), 731(m), 665 (m), 623 (mf), 505 (m), 479 (m).

3.8.4. Síntesis del polímero 4, $[Mn(4ditio)(4dpet)(H_2O)]_n$.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 4,4'-ditiiodibutírico (0.02378 g; 0.1 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0080 g; 0.2 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 1,2-Di(4-piridil)etileno (0.0182 g; 0.1 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (0.0197 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de siete días, se obtuvieron cristales color naranja, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 41 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $C_{20}H_{24}N_2O_5S_2Mn$ (FW = 493.69): C, 48.87; H, 4.92; N, 5.70; S, 13.05 %. Encontrado: C, 48.56; H, 4.82; N, 5.76; S, 13.21 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3311 (d), 2968 (d), 2919 (d), 1605 (m), 1542 (mf), 1456 (m),

1407 (f), 1319 (m), 1249 (m), 1219 (m), 1176 (m), 1123 (m), 1064 (d), 1013 (m), 973 (m), 913 (d), 872 (d), 832 (f), 796(m), 703 (m), 660 (m), 637 (m), 609 (m), 555 (mf), 503 (d).

3.8.5. Síntesis del polímero 5, {[Co(3tio)(4dpy)]·H₂O}_n.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 3,3'-tiodiopropiónico (0.0178 g; 0.1 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0080 g; 0.2 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 4,4'-dipiridina (0.0156 g; 0.1 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió Co(NO₃)₂·6H₂O (0.0291 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución rosa transparente. Al paso de cinco días, se obtuvieron cristales rojo oscuro, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 60 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para C₁₆H₁₈N₂O₅SCo (FW = 409.31): C, 46.94; H, 4.43; N, 6.84; S, 7.83 %. Encontrado: C, 46.95; H, 4.35; N, 7.06; S, 7.62 %. IR (KBr; cm⁻¹): $\bar{\nu}$ 3314 (d), 3045 (d), 2927 (d), 1601 (mf), 1556 (f), 1487 (m), 1437 (f), 1407 (mf), 1309 (f), 1264 (m), 1217 (m), 1135 (d), 1067 (m), 1045 (d), 1007 (d), 935 (d), 849 (d), 813 (mf), 730(m), 665 (m), 630 (f), 483 (m), 409 (d).

3.8.6. Síntesis del polímero 6, {[Zn(3tio)(4dpy)]·H₂O}_n.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 3,3'-tiodiopropiónico (0.0178 g; 0.1 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0080 g; 0.2 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 4,4'-dipiridina (0.0156 g; 0.1 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.0297 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de cinco días, se obtuvieron cristales transparentes, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 63 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para C₁₆H₁₈N₂O₅SZn (FW = 415.75): C, 46.22; H, 4.36; N, S 7.71 %. Encontrado: C, 46.36; H, 4.07; N, 6.88; S, 7.37 %. IR (KBr; cm⁻¹): $\bar{\nu}$ 3421 (d), 3049 (d), 2925 (d), 1604 (f), 1583 (mf), 1490 (m), 1411 (f), 1388 (f), 1305 (m), 1263 (m), 1219 (m), 1184 (d), 1137 (d), 1070 (m), 1046 (d), 1009 (d), 970 (d), 934 (d), 859 (d), 814 (f), 729 (m), 691 (d), 630 (f), 489 (f).

3.8.7. Síntesis del polímero 7, [Zn(3tio)(4dpe)]_n.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 3,3'-tiodiopropiónico (0.0178 g; 0.1 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0080 g; 0.2 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 1,2-Bis(4-piridil)etano (0.0182 g; 0.1 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0297 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de cuatro días, se obtuvieron cristales transparentes, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 54 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{SZn}$ (FW = 425.81): C, 50.77; H, 4.73; N, 6.58; S, 6.68 %. Encontrado: C, 45.55; H, 5.34; N, 5.98; S, 6.68 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3398 (d), 1742 (m), 1616 (f), 1579 (mf), 1506 (d), 1426 (f), 1394 (f), 1303 (m), 1270 (m), 1222 (m), 1140 (d), 1070 (m), 1028 (m), 972 (d), 938 (d), 840 (m), 656 (m), 623 (m), 547 (f), 490 (m), 410 (d).

3.8.8. Síntesis del polímero 8, $\{[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4tmd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

Se llevó a cabo la desprotonación de una solución acuosa (5 ml) de ácido 3,3'-tiodiopropiónico (0.0089 g; 0.05 mmol) con una solución acuosa (5 ml) de hidróxido de sodio (0.0040 g; 0.1 mmol), posteriormente se le añadió una solución de metanol (5 ml) de 4,4'-trimetilendipiridina (0.0091 g; 0.05 mmol), mientras se agitaba. A esta solución, se le añadió $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.0148 g; 0.1 mmol) disuelto en 5 ml de agua desionizada. Se obtuvo una solución incolora. Al paso de nueve días, se obtuvieron cristales transparentes, a continuación, se filtraron y se lavaron con una solución de agua-metanol 50:50 y se secaron al aire. Rendimiento: 39 % basado en el metal como precursor. Análisis elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{SZn}$ (FW = 425.81): C, 47.95; H, 5.51; N, 5.89; S, 6.74 %. Encontrado: C, 50.95; H, 4.96; N, 6.41; S, 7.17 %. IR (KBr; cm^{-1}): $\bar{\nu}$ 3021 (d), 2920 (d), 1741 (m), 1615 (mf), 1507 (d), 1427 (m), 1378 (mf), 1288 (m), 1226 (m), 1072 (m), 1029 (m), 929 (d), 894 (d), 849 (d), 825 (m), 798 (m), 757 (d), 682 (m), 620 (d), 580 (m), 525 (m), 489 (m).

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Polímeros $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (1) y $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (2).

En el análisis elemental del polímero 1, $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$, coinciden los valores experimentales con los valores calculados a partir de los datos obtenidos en el análisis de DR-X, mientras que para el polímero 2, $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, no coinciden con los valores calculados a partir de los datos obtenidos con el análisis de DR-X, esto se le atribuye a que cuando se llevó a cabo el análisis elemental las muestras fueron secadas a temperatura ambiente y posiblemente hubo pérdida de H_2O ocluida en los sistemas cristalinos (reportados en las secciones 3.8.1 y 3.8.2).

Para la interpretación de los espectros de IR de todos los polímeros de coordinación, se hace énfasis principalmente en el estudio del grupo carboxilato, debido a su comportamiento de coordinación versátil, ya que este puede ser iónico, monodentado, bidentado o tipo puente. Un método para determinar el modo de unión del carboxilato es la espectroscopia infrarroja (IR), evaluando la magnitud de la separación existente entre las bandas de vibración asimétrica y simétrica del grupo carboxilato $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, donde; $\Delta(\text{quelato}) < \Delta(\text{puente}) < \Delta(\text{iónico}) < \Delta(\text{monodentado})$. Donde $\Delta(\text{iónico})$ es de aproximadamente 160-170 cm^{-1} para acetatos [81, 82]. En la coordinación monodentada la redistribución de la densidad electrónica implica el desplazamiento de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ a frecuencias superiores que las que exhiben los acetatos incrementando el valor de Δ . Cuando se trata de quelatos, la posición de la banda asimétrica se ubica a frecuencias menores. En las uniones tipo puente donde cada uno de los oxígenos del COO^- se une al ion metálico, la banda de vibración asimétrica se encuentra en la misma posición que exhibe en las uniones iónicas. Sin embargo, el rango de $\bar{\nu}$ 160-170 cm^{-1} derivado de los acetatos es un criterio muy general por lo que

puede no ser muy preciso, es por ello que en un estudio sistematizado se sugiere que la caracterización de un complejo se compare con la sal de acetato de sodio, bajo las siguientes bases (tabla 1) [83]:

Tabla 1. Correspondencia de la magnitud (Δ) con el tipo de unión del carboxilato [83].

Tipo de Unión	Magnitud de Δ
Coordinación Bidentada	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \ll \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$
Puente Bidentado	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \leq \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$
Coordinación Monodentada	$\Delta(\text{COO}^-)_{\text{complejo}} \gg \Delta(\text{COO}^-)_{\text{sal sódica}}$

Por lo establecido con anterioridad se toma como referencia los valores de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ de $\bar{\nu}$ 1558 cm^{-1} y $\bar{\nu}$ 1445 cm^{-1} para $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ del $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de acuerdo a Ishioka [84] con base en el estudio comparativo entre los polímeros de coordinación sintetizados. Los tipos de unión del carboxilato que abarca este tipo de estudio están descritos en la figura 26.

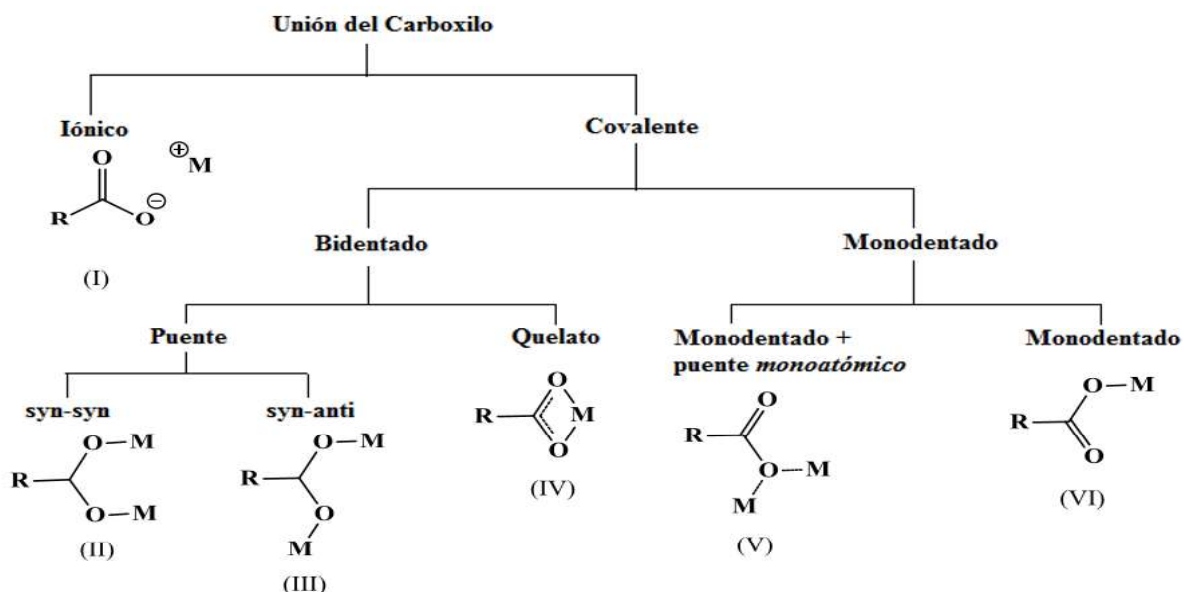


Figura 26. Tipo de unión del carboxilato al metal [83].

Para el polímero **1**, se observan las bandas de vibración asimétrica de los grupos carboxilato a $\bar{\nu}$ 1600 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1531 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1487 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1408 cm^{-1} (ν_{s2}) (figura 27). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 113 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 123 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma monodentada. Mientras que para el polímero **2**, la vibración asimétrica del carboxilato se muestra en $\bar{\nu}$ 1596 cm^{-1} (ν_{as1}) y las vibraciones simétricas se

ubican en $\bar{\nu}$ 1507 cm^{-1} (ν_{s1}), entonces la diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 89 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada (figura 28). En el análisis de DR-X de monocristal, se observa que efectivamente el ligante fumarato se coordina de dos formas distintas: una monodentada y otra bidentada, para el polímero **1** y sólo bidentada en el polímero **2**.

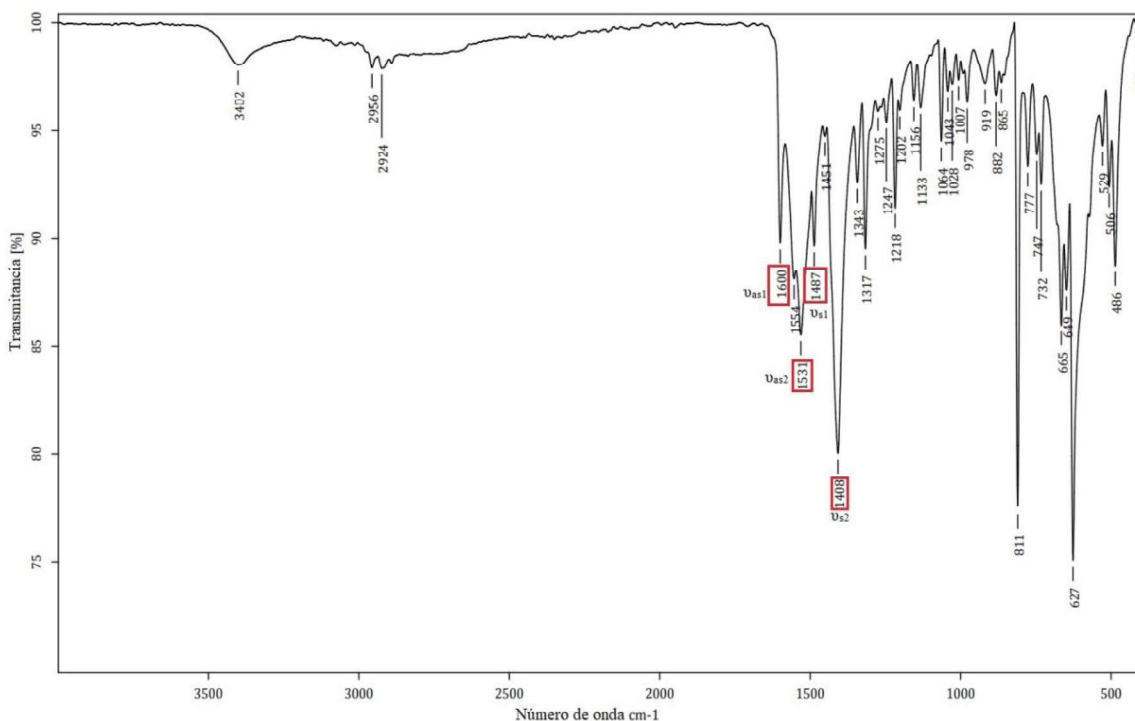


Figura 27. Espectro de IR para el polímero 1.

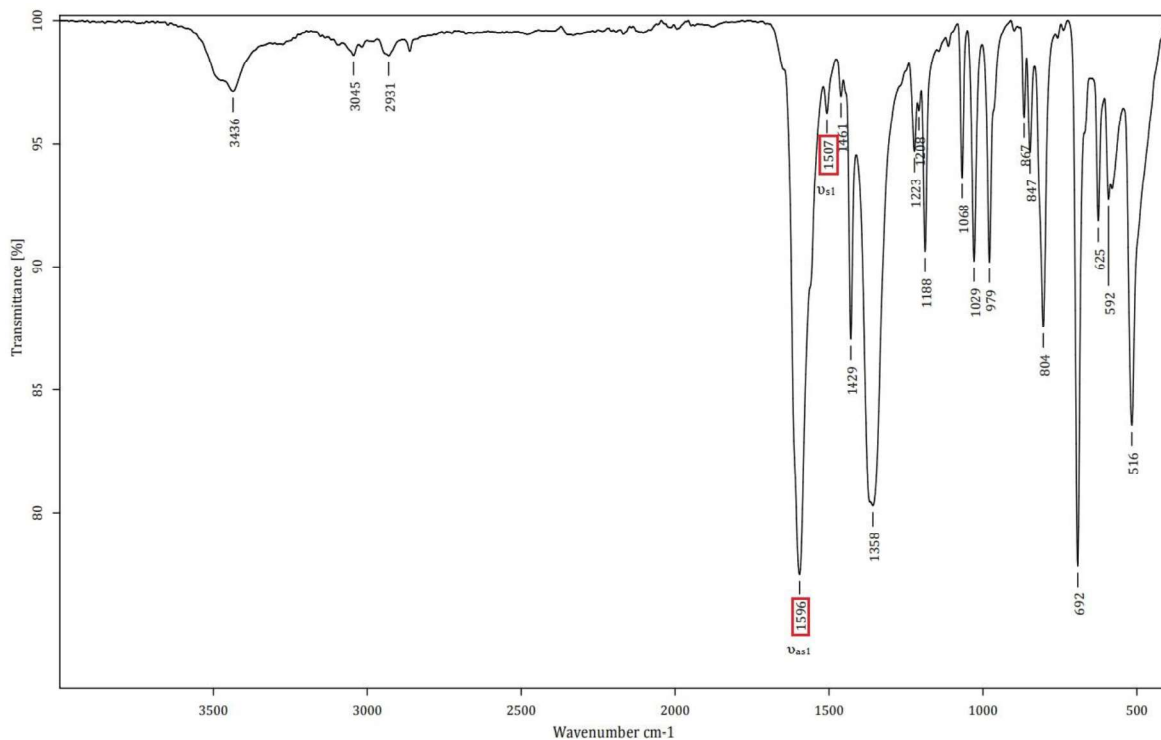


Figura 28. Espectro de IR para el polímero 2.

Los cristales obtenidos de los polímeros de coordinación **(1)** $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ y **(2)** $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ presentaron las dimensiones adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. En la tabla 2 se muestran los datos cristalográficos más importantes.

Tabla 2. Análisis de las estructuras cristalinas poliméricas de 1 y 2.

Polímero	1	2
Fórmula	$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{Co}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cd}$
P.M	425.29	460.75

Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de Onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P-1	P2 ₁ /c
a	9.2936(14) Å	8.1071(6) Å
b	9.5531(15) Å	17.9897(12) Å
c	11.7719(19) Å	12.9490(9) Å
α	91.812(3)°	90°
β	106.628(3)°	104.5904(13)°
γ	104.391(3)°	90°
Volumen	964.0(3) Å ³	1827.6(2) Å ³

Z	2	4
Densidad Calculada	1.465 Mg/m ³	1.674 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	0.931 mm ⁻¹	1.230 mm ⁻¹
F (000)	442	928
Tamaño de Cristal	0.283 x 0.249 x 0.226 mm ³	0.228 x 0.180 x 0.170 mm ³
Rangos de los índices	-12<=h<=12 -12<=k<=12 -15<=l<=15	-10<=h<=10 -23<=k<=23 -16<=l<=16
Reflexiones colectadas	17607	19734
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Índices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255 wR2 = 0.0639	R1 = 0.0221 wR2 = 0.0537
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0270 wR2 = 0.0647	R1 = 0.0249 wR2 = 0.0555
Diferencia más grande pico-hueco	0.369 y -0.221 e.Å ⁻³	0.537 y -0.456 e.Å ⁻³

El polímero **1**, cristaliza en un sistema triclinico con un grupo espacial $P\bar{1}$, mientras que el polímero **2** lo hace en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/c$, ambos forman un polímero de coordinación bidimensional (2D) infinito. En **1**, la unidad asimétrica contiene un centro metálico de Co, dos mitades del ligante fumarato, un ligante aquo y un ligante 4,4'-trimetilendipiridina, así como dos moléculas de agua ocluidas dentro de la red cristalina (figura 29a). Para **2**, contiene un centro metálico de Cd, un ligante fumarato, un ligante aquo, un ligante 4,4'-trimetilendipiridina y una molécula de agua ocluida (figura 29b).

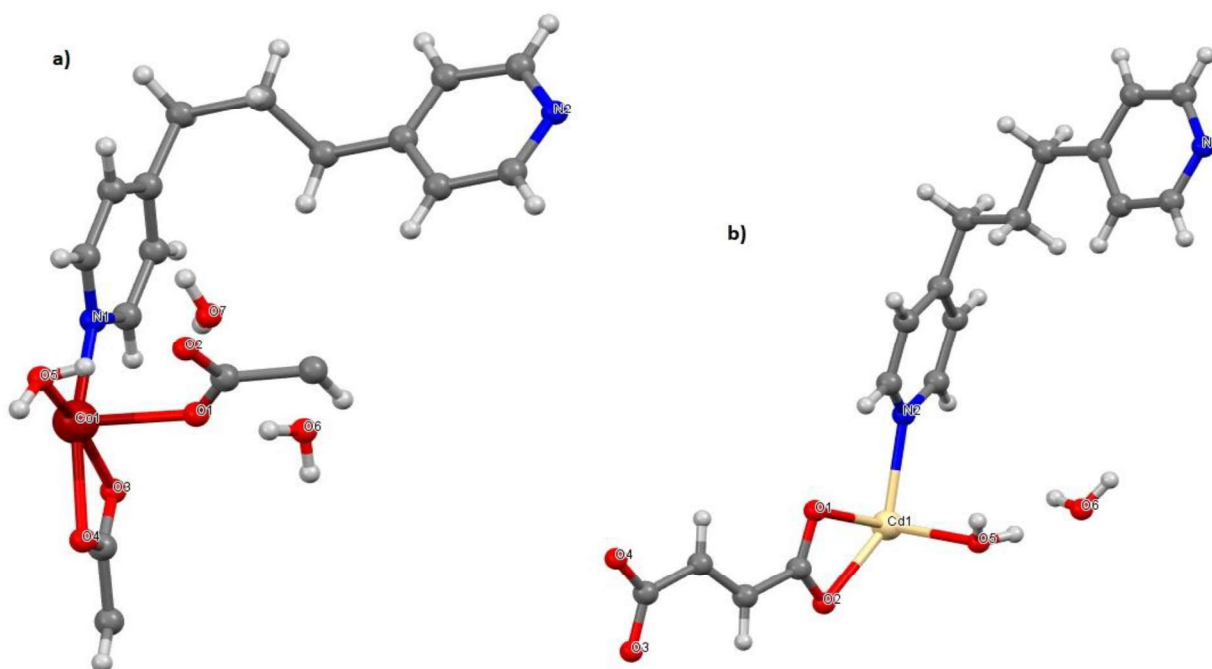


Figura 29. Unidad asimétrica de los polímeros a) **1** y b) **2**.

La esfera de coordinación de **1** se muestra en la figura 30a, el centro metálico es hexacoordinado y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(3), O(4) y O(5) el primero viene del ligante fumarato monodentado, los dos siguientes provienen del fumarato bidentado y el cuarto una la molécula de agua coordinada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-trimetilendipiridina. El Co tiene una geometría octaédrica distorsionada (figura 30a), donde las posiciones axiales están ocupadas por O(1) y N(2) con un ángulo O(1)-Co-N(2) de 176.26° , que para una geometría octaédrica ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por N(1), O(3), O(4) y O(5), donde los ángulos O(3)-Co-N(1), N(1)-Co-O(5), O(5)-Co-O(4) y O(3)-Co-O(4) tienen

valores de 98.82° , 94.97° , 104.84° y 61.17° , respectivamente; ahora bien en un octaedro ideal el valor de estos ángulos debería ser de 90° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia del ligante fumarato y al modo de coordinación del mismo, ya que se coordinó de modo bidentado generando un ángulo de mordida O(3)-Co-O(4) de 61.17° . La distorsión de la geometría octaédrica se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(3)-O(4)-Co y N(1)-O(5)-Co, que tiene un valor de 5.38° . En la tabla 3 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Co-O(1), Co-O(3), Co-O(4) y Co-O(5) los valores son 2.128, 2.140, 2.182 y 2.063 Å, respectivamente. Para el caso de Co-N(1) y Co-N(2) las distancias son 2.098 y 2.147 Å; los cuales son similares a compuestos con iones de Co(II) [85].

En el caso de la esfera de coordinación de **2**, el centro metálico es heptacoordinado y está rodeado por cinco átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3), O(4) y O(5), los primeros 4 corresponden al ligante fumarato bidentado, y el último a una molécula de agua coordinada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-trimetilendipiridina. El Cd tiene una geometría bipirámide pentagonal distorsionada (figura 30b), donde las posiciones axiales están ocupadas por O(5) y N(1) con un ángulo O(5)-Cd-N(1) de 175.40° , que para una geometría bipirámide pentagonal ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por N(2), O(1), O(2), O(3) y O(4), donde los ángulos O(1)-Cd-O(2), O(2)-Cd-O(4), O(4)-Cd-O(3), O(3)-Cd-N(2) y N(2)-Cd-O(1) tienen valores de 53.61° , 85.19° , 52.59° , 83.61° y 85.34° , respectivamente; ahora bien en una bipirámide pentagonal ideal el valor de estos ángulos debería ser de 72° , y la distorsión de la geometría se debe al ligante fumarato, ya que se coordinó de modo bidentado generando ángulos de mordida O(1)-Cd-O(2) de 53.61° y O(4)-Cd-O(3) de 52.59° . La distorsión de la geometría bipirámide pentagonal se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(1)-O(2)-Cd-N(2) y N(2)-O(4)-Cd-O(3), que tiene un valor de 6.16° . En la tabla 4 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Cd-O(1), Cd-O(2), Cd-O(3), Cd-O(4) y Cd-O(5) los valores son 2.5498, 2.3362, 2.5885, 2.3629 y 2.3165 Å, respectivamente; para Cd-N(1) y Cd-N(2) las distancias son 2.309 y 2.344 Å; como algunos iones de Cd(II) [86].

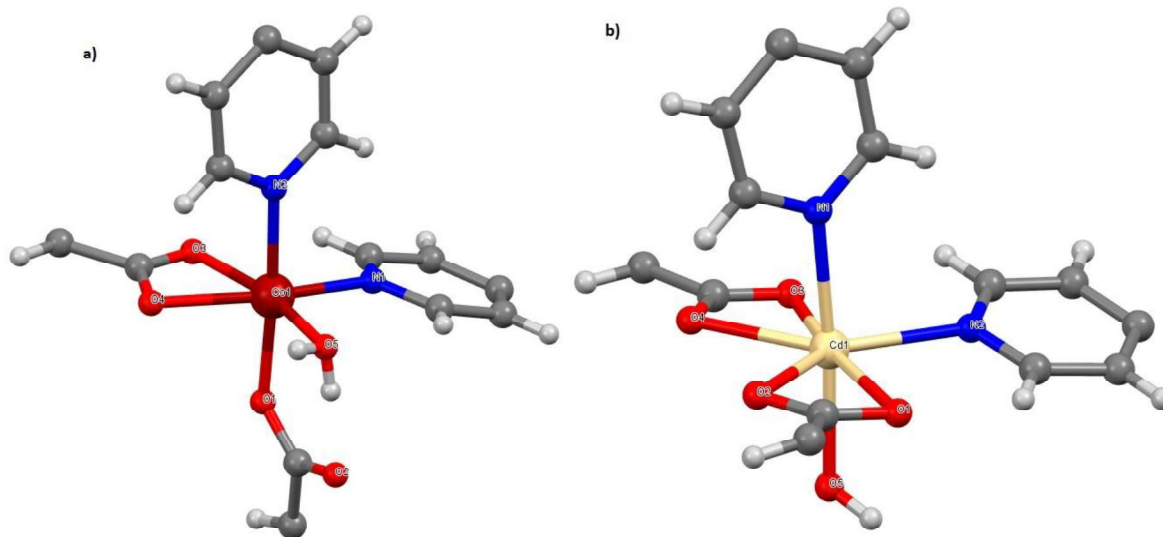


Figura 30. Esfera de coordinación para los polímeros a) 1 y b) 2.

Tabla 3. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 1.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Co-O(1)	2.128	O(1)-Co-N(2)	176.26
Co-O(3)	2.140	N(1)-Co-N(2)	97.01
Co-O(4)	2.182	O(3)-Co-O(4)	61.17
Co-O(5)	2.063	O(4)-Co-O(5)	104.84
Co-N(1)	2.098	O(5)-Co-N(1)	94.97
Co-N(2)	2.147		

Tabla 4. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 2.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Cd-O(1)	2.5498	O(1)-Cd-O(2)	53.61
Cd-O(2)	2.3362	O(2)-Cd-O(4)	85.19
Cd-O(3)	2.5885	O(4)-Cd-O(3)	52.59
Cd-O(4)	2.3629	O(3)-Cd-N(2)	83.61
Cd-O(5)	2.3165	N(2)-Cd-O(1)	85.34
Cd-N(1)	2.309	N(1)-Cd-O(5)	175.40
Cd-N(2)	2.344		

Los polímeros **1** y **2**, se extienden en una red bidimensional (2D), debido a que ambos ligantes (el fumarato y la 4,4'-trimetilendipiridina) se comportan como tipo puente entre los centros metálicos. En **1** el fumarato tiene dos modos de coordinación diferentes: en un caso actúa como ligante bidentado ($\eta^1:\eta^1$) a dos centros metálicos de Co, y a su vez también se coordina de manera monodentada ($\eta^1:\eta^0$) a dos centros metálicos más de Co (figura 31a). En el polímero **2** el fumarato solamente se coordina bidentado ($\eta^1:\eta^1$) a dos centros metálicos de

Cd (figura 31b). Por otro lado, en ambos, la 4,4'-trimetilendipiridina se coordina de manera monodentada formando un puente entre dos iones metálicos.

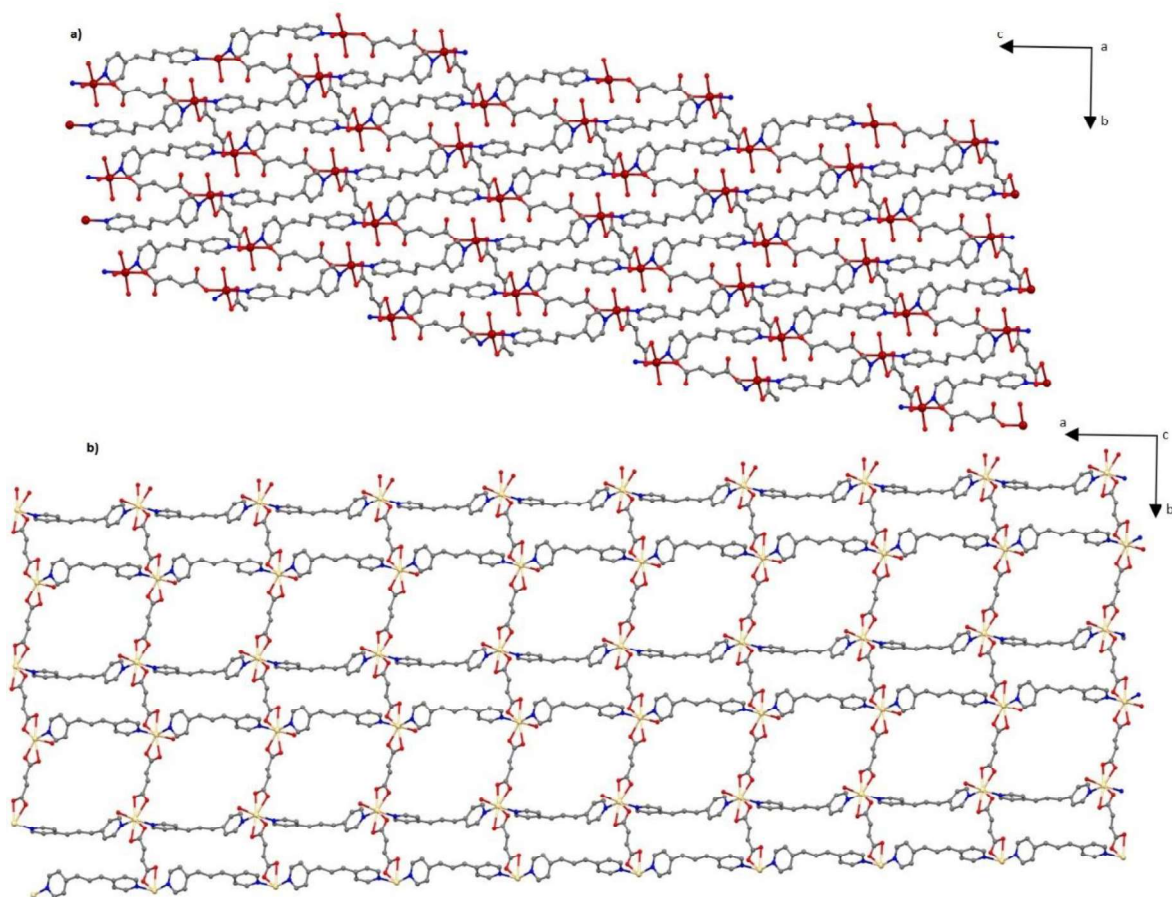


Figura 31. Estructura bidimensional (2D) para a) 1 (vista desde el eje a) y b) 2 (vista desde el eje c).

Ambos polímeros muestran cavidades, para el caso del polímero 1 genera cavidades de 12.405 Å (figura 32a), mientras que el polímero 2 son de 17.814 y 13.983 Å (figura 32b).

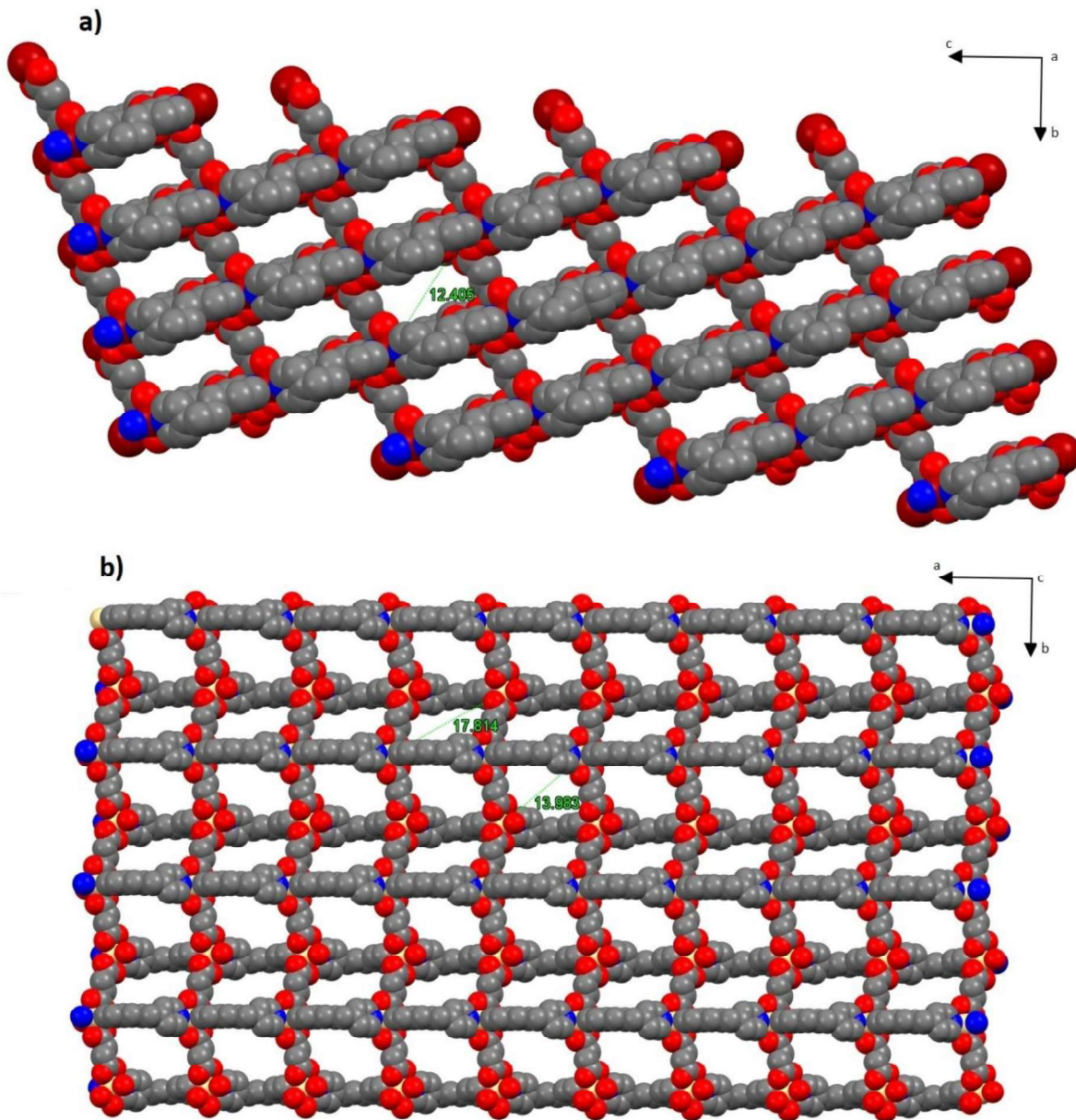


Figura 32. Estructura bidimensional (2D) de las cavidades para a) 1 (vista desde el eje a) y b) 2 (vista desde el eje c).

La topología exhibida en el polímero 2 es $2c1$ donde ZA = H₂O, ZB = C₄H₂O₄, ZC = C₆H₆N, ZD = H, ZE = C₅H₆N y ZF = Cd (figura 33b), mientras que para el polímero 1 se trata de una nueva topología donde ZF = C₁₄H₁₉N₂, ZG = C₄H₂O₄, ZH = Co y ZI = ZB (figura 33a). El análisis se realizó con topcryst.com [87]. Para designar las topologías de red se utiliza el código de tres letras RCSR (por sus siglas en inglés para Reticular Chemistry Structure Resource) [88]. Aquellas redes, que están ausentes en el RCSR, se designan con la

nomenclatura TOPOS NDn, donde N es una secuencia de números de coordinación de todos los nodos no equivalentes de la red, D es la periodicidad de la red (D = M, C, L, T para redes periódicas 0, 1, 2 y 3), y n es el número ordinal de la red en el conjunto de todas las redes no isomorfas con la secuencia ND dada [89]. Para calcular las redes subyacentes, se utilizan algoritmos, cuya aplicación es para estructuras específicas [90]. La colección TTD (por sus siglas en inglés pasa Topological Types Database) se utilizó para determinar el tipo de topología de la estructura cristalina [91].

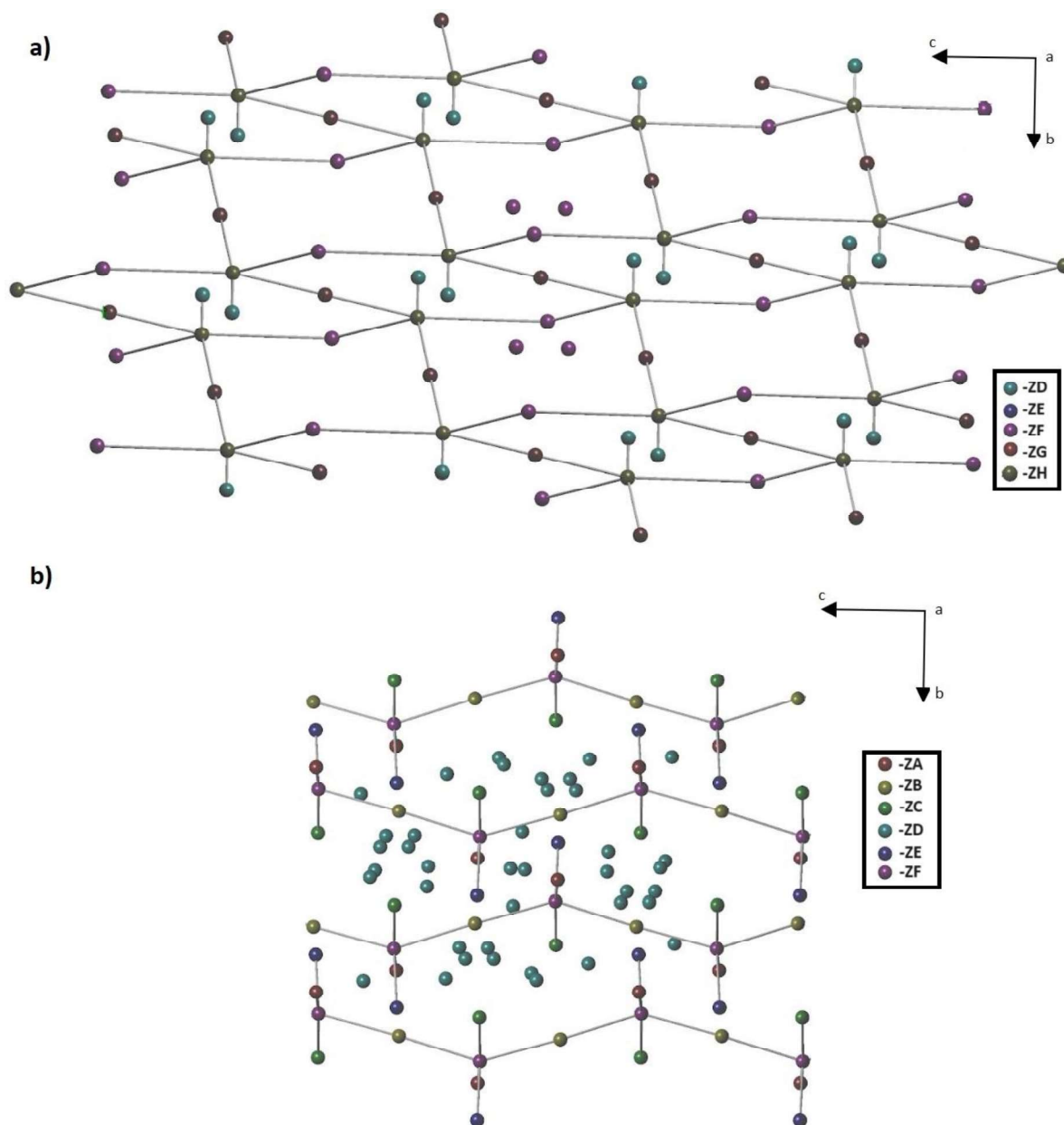


Figura 33. Topología de la estructura cristalina para los polímeros a) 1 y b) 2 (vista desde el eje a).

Para los polímeros **1** y **2** se realizaron los espectros de reflectancia difusa UV-Vis a temperatura ambiente (figura 34a y 35a), con la finalidad de poder investigar las propiedades ópticas. La banda prohibida (E_g) de los compuestos **1** y **2** es de 1.44 y 3.36 eV respectivamente; se obtuvieron en un gráfico del método Tauc (figura 34b y 35b). Los valores de banda prohibida en ambos polímeros se encuentran dentro del rango del espectro visible (1.176 - 4.173 eV [92]).

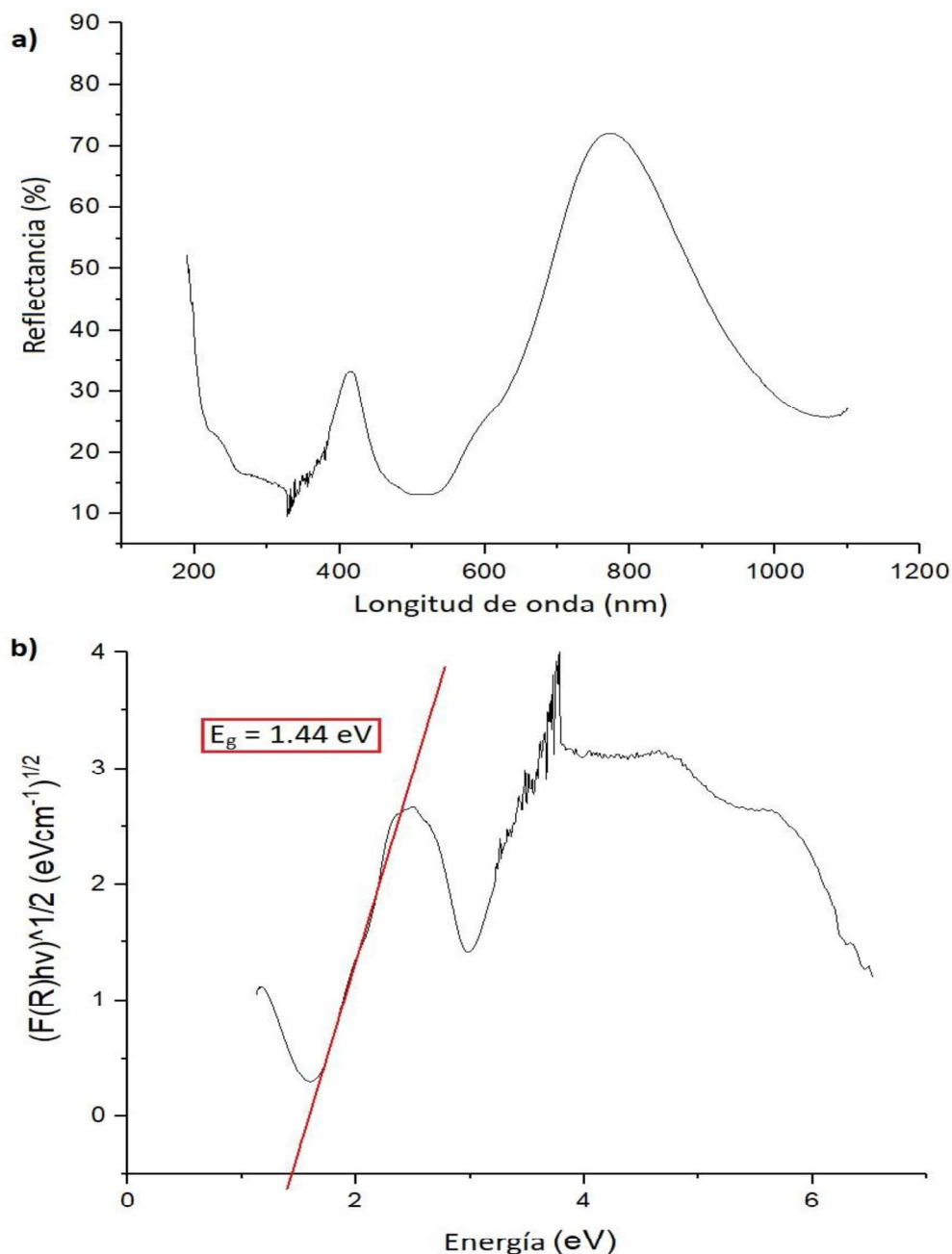


Figura 34. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 1.

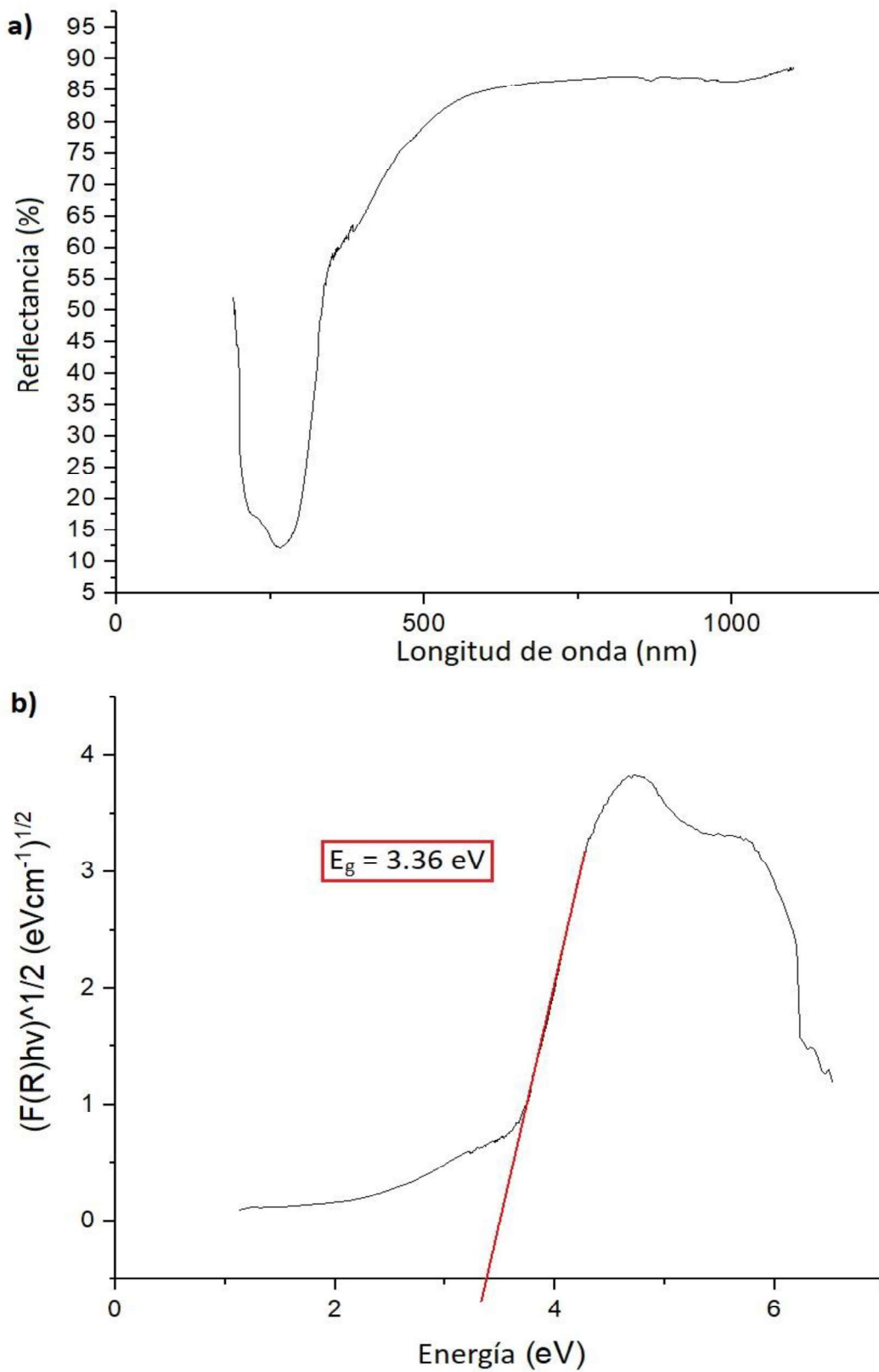


Figura 35. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 2.

Para el polímero **1** se determinaron sus propiedades magnéticas, en la figura 36a se grafica la susceptibilidad magnética (χ) contra temperatura; la susceptibilidad magnética fue determinada de 300 a 2 K. El campo magnético aplicado fue de 1000 Oe. El valor de χ a temperatura ambiente es de 0.011 emu/mol. La gráfica de χ^{-1} vs T se muestra en la figura 36b. Sobre el rango de temperatura estudiado, los datos de la susceptibilidad magnética pueden ajustarse bien con Curie-Weiss, después de considerar las constantes de Pascal, los resultados son: $C = 3.39$ K, $\Theta = -15.2$ K, $\mu_{\text{eff}} = 5.21$ μB , $g = 1.76$. Así el comportamiento magnético de **1** corresponde a un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones Co(II). Este tipo de comportamiento magnético (antiferromagnético) entre los iones metálicos puede atribuirse a la estructura polimérica (2D), las distancias entre los iones Co \cdots Co más cercana es de 5.217 Å y la mayor distancia entre los iones corresponde a 11.772 Å, luego entonces este comportamiento se puede atribuir a esta cercanía con una interacción débil (figura 37).

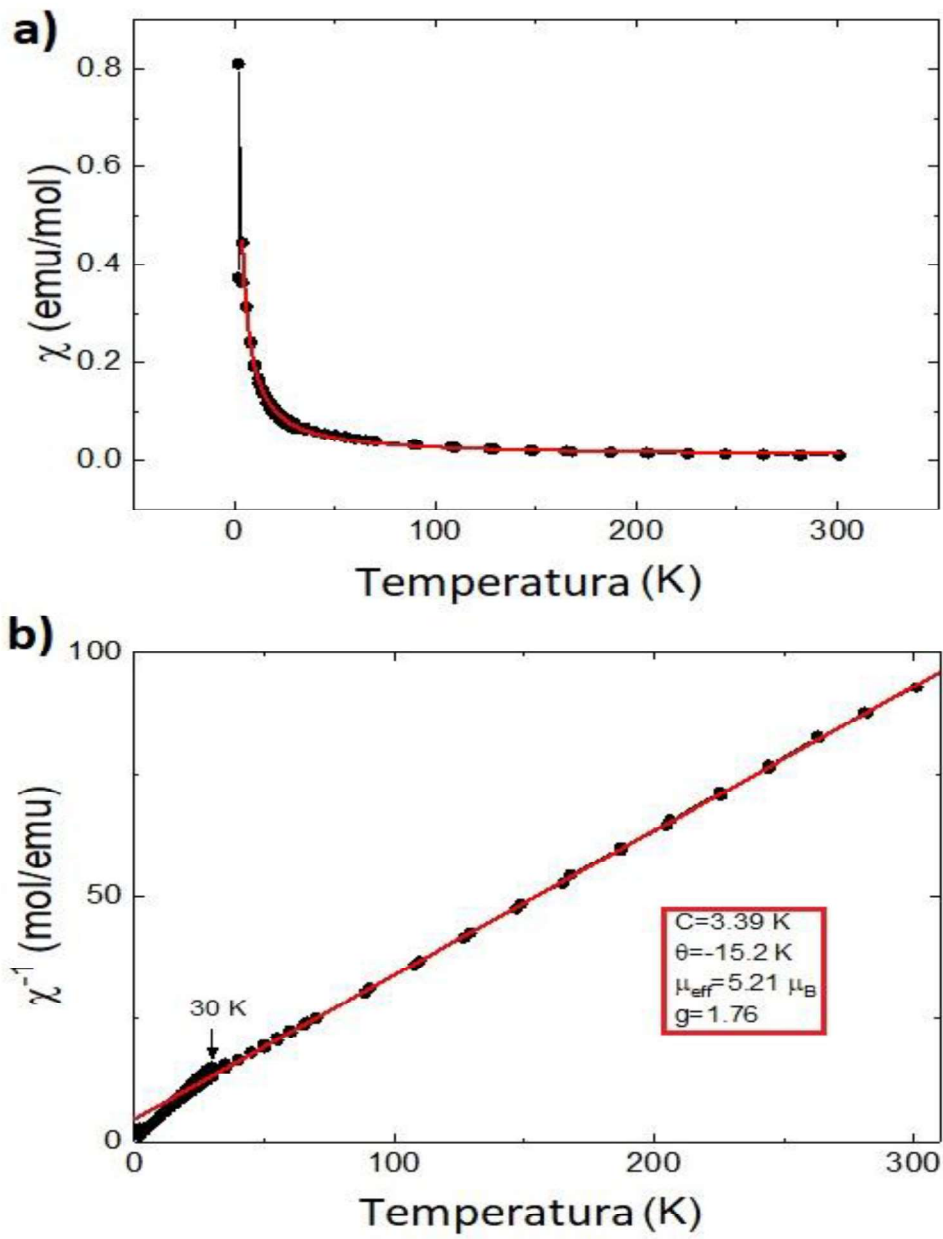


Figura 36. Gráficos para el polímero 1, propiedades magnéticas a) χ vs T y b) χ^{-1} vs T.

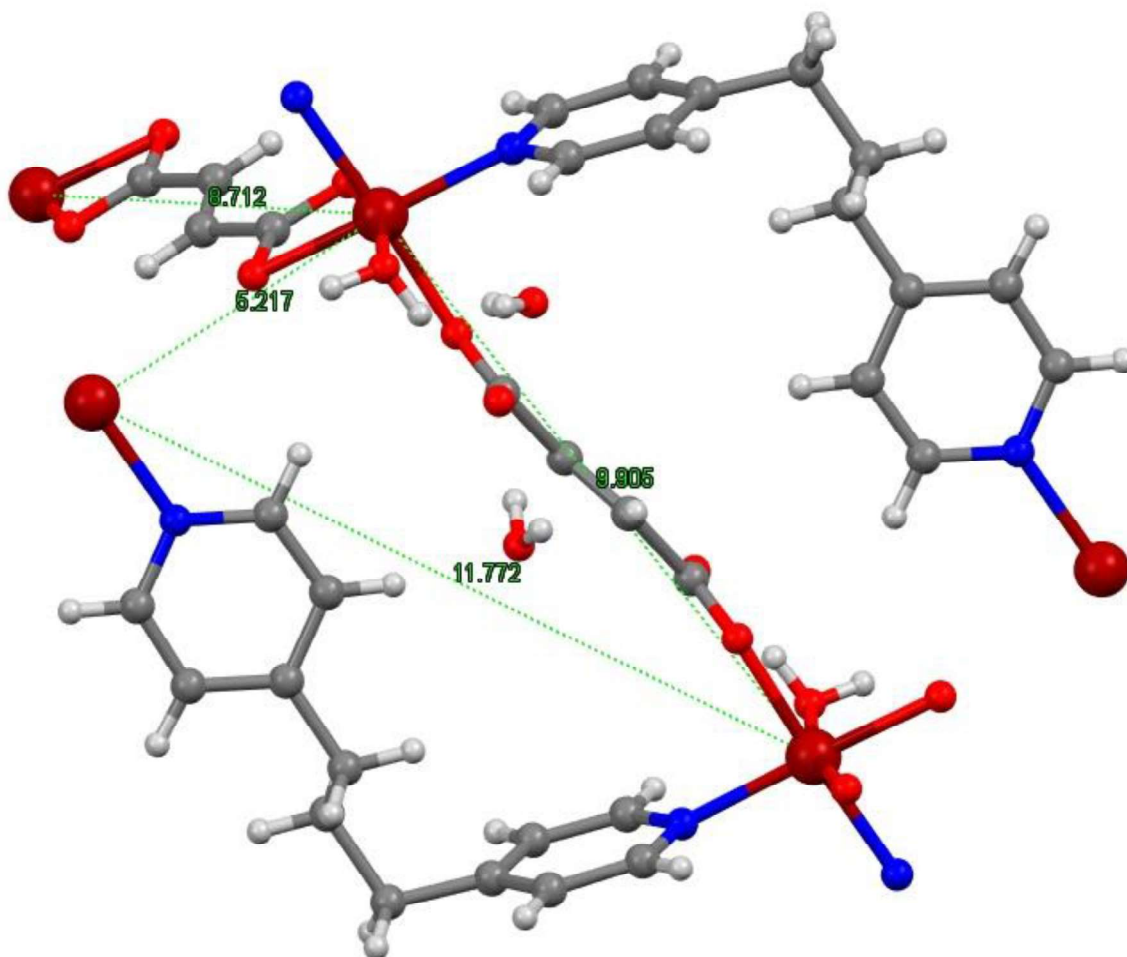


Figura 37. Distancias entre los iones de Co(II) para **1**.

En estado sólido el polímero **2** exhibe dos bandas de emisión fotoluminiscente en 316 y 364 nm tras una excitación a 265 nm (figura 38a), dichas bandas de emisión se pueden atribuir a la interacción efectiva del ligante 4,4'-trimetilendipiridina a Cd(II) con cambio batocrómico en comparación con la débil emisión de fluorescencia de los ligantes dipiridina libres a temperatura ambiente [93]. Es bien sabido que la mejora de la fluorescencia se debe a la intensidad de los ligantes basados en dipiridina cuando se coordinan con metales de transición d^{10} , debido al aumento de la rigidez del ligante aromático en el arreglo polimérico final que reduce la pérdida de energía a través de procesos no radiativos; además de la combinación con transiciones $\pi - \pi^*$ en el ligante.

Con el fin de explorar el uso de los polímeros como sensores, en el polímero **2**, se analizaron los espectros de fotoluminiscencia en suspensiones líquidas de varios disolventes orgánicos

puros y agua, con agitación constante. En la figura 38b se muestra la familia de espectros ($\lambda_{exc} = 265 \text{ nm}$) del polímero **2** (1.0 mg mL^{-1}), en donde se puede observar que para butanol (BuOH) mostró la mayor intensidad ($\lambda_{em} = 314 \text{ nm}$), seguido del acetonitrilo (MeCN, $\lambda_{em} = 325 \text{ nm}$), etanol (EtOH, $\lambda_{em} = 312 \text{ nm}$), los disolventes que exhibieron emisiones modestas fueron el cloruro de carbono, diclorometano, dimetilformamida, metano y tetrahidrofurano (CCl_4 , DCM, DMF, MeOH, THF, $\lambda_{em} = 312\text{-}324 \text{ nm}$); y por ultimo las suspensiones en acetona y agua no presentan emisión.

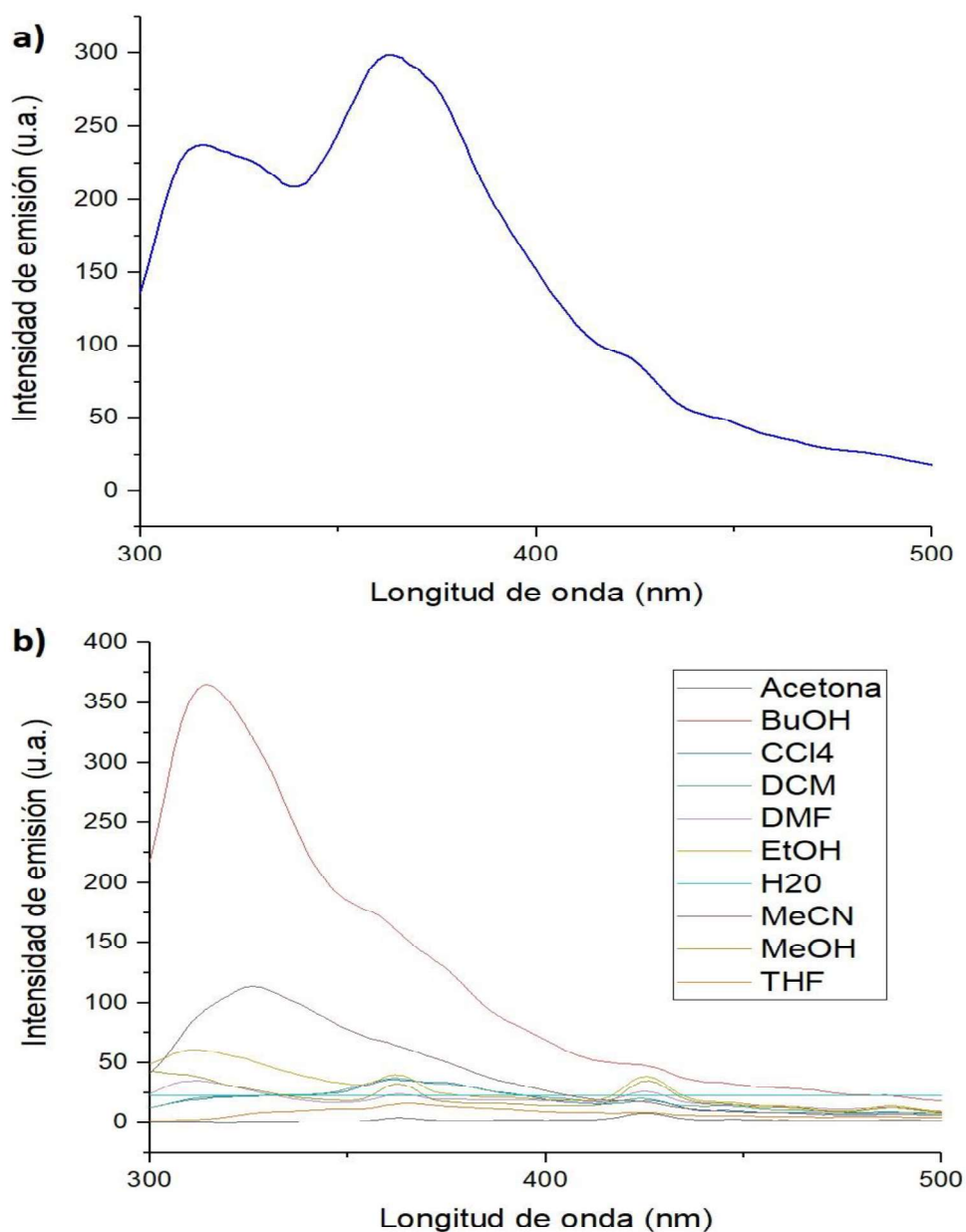


Figura 38. Espectro de emisión en a) estado sólido y b) emisión en diferentes disolventes, para **2**.

Uno de los principales problemas encontrados en el agua residual es la presencia de colorantes derivados de distintas actividades industriales, principalmente la producción de tintes, debido a su cromaticidad, resistencia a la degradación y alta toxicidad. Luego entonces resulta conveniente encontrar materiales que permitan la degradación de los mismos. En el polímero **2** se realizó la cinética de adsorción a partir de colocar 10 mg de la muestra cristalina en 10 mL de solución acuosa de naranja de metilo (MO) con una concentración de 5×10^{-5} g/L. Los vasos de precipitados se agitaron a temperatura ambiente, extrayendo 100 μ L a diferentes intervalos de tiempo. A continuación, se midieron las concentraciones de MO en las soluciones mediante espectrofotometría UV. La cantidad de adsorción de MO en el tiempo t, qt se calculó utilizando la siguiente ecuación [94]:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t)V}{W}$$

Donde qt es la absorción de MO (mg/g), C_0 y C_t (mg/L) son las concentraciones de MO en la solución en el momento inicial y en cualquier momento t, respectivamente, V es el volumen de la solución (L) y W es la masa total de sorbente (g) utilizada en la sorción de MO.

Las curvas de concentración de contaminantes a diferentes tiempos se muestran en la figura 39. La figura 40 muestra la cinética de adsorción de MO en el polímero **2** obtenido por estudios de tiempo de contacto con una concentración inicial de 5×10^{-5} g/L a 298 K. Se puede ver que una rápida adsorción de MO ocurre dentro de los primeros 20 min. A medida que avanza la adsorción, la banda de absorción característica de MO a 464 nm se reduce significativamente, lo que sugiere que el polímero **2** posee una capacidad de adsorción.

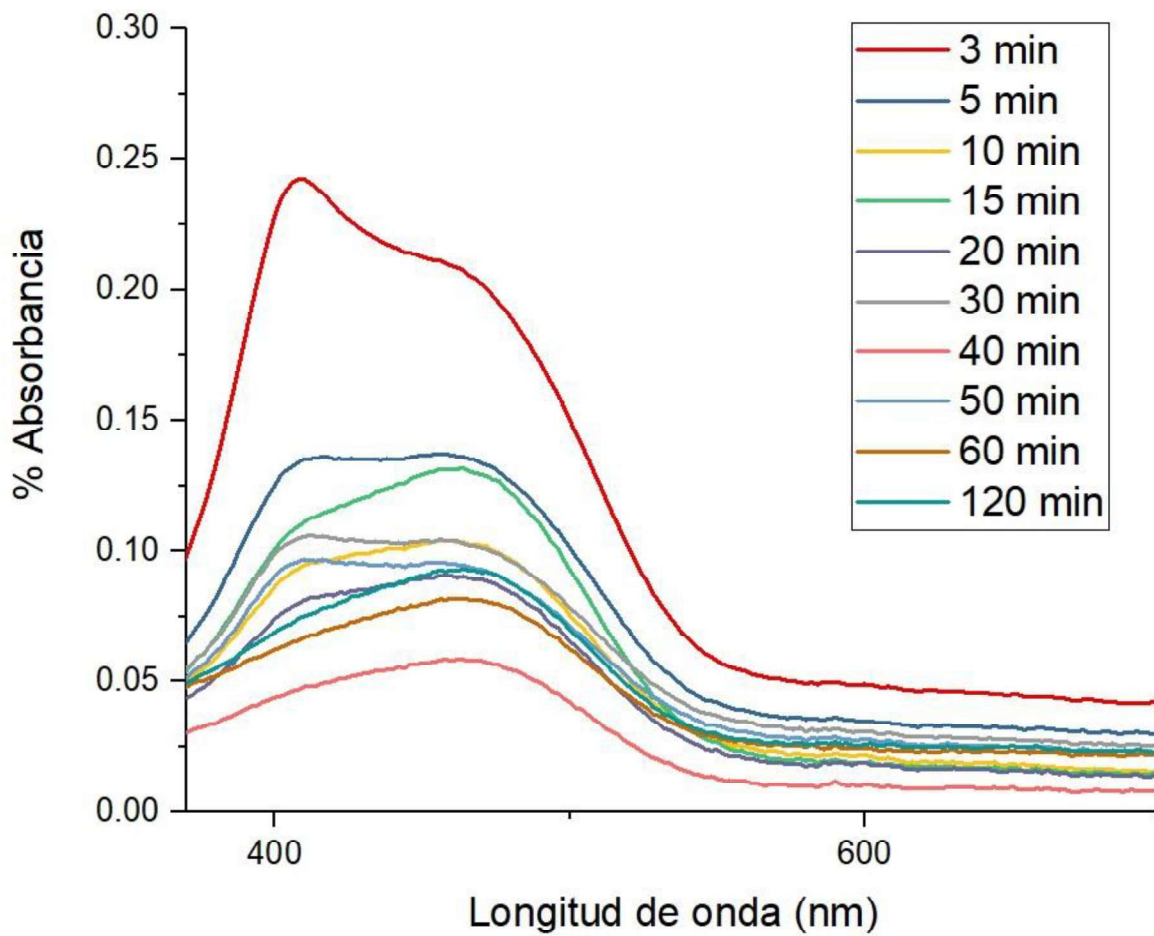


Figura 39. Espectros UV-Vis de la remoción de MO usando el polímero 2 (en función del tiempo).

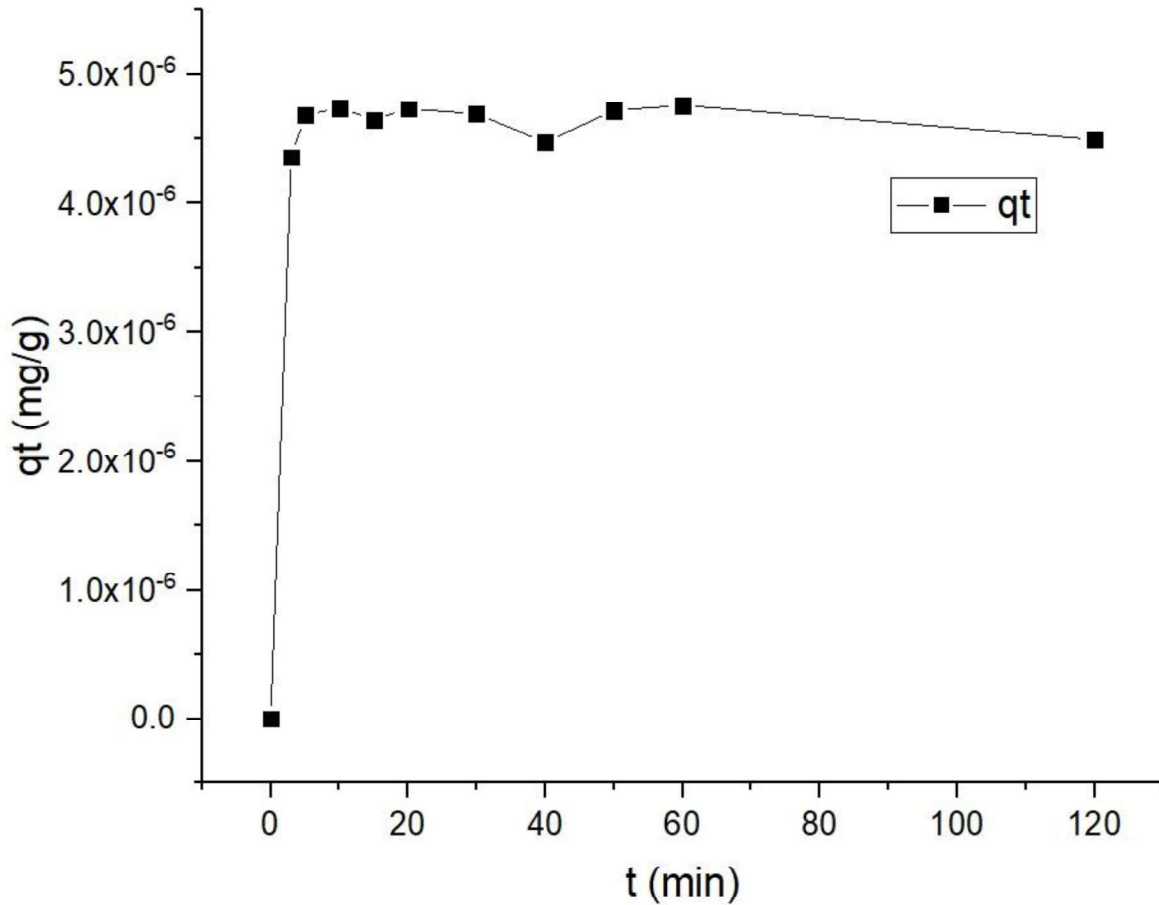


Figura 40. Datos experimentales de la cinética para el polímero 2 en la remoción del MO.

El equilibrio de adsorción se logró en 120 minutos y la eliminación de MO fue de hasta el 99%. Para comprender las características detalladas de la adsorción, se utilizaron dos modelos cinéticos conocidos, la ecuación de pseudo primer orden [95] y la ecuación de pseudo segundo orden [94], de forma no lineal mediante:

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt})$$

$$q_t = \frac{Ktq_e^2}{1 + Ktq_e}$$

Donde q_t y q_e son la cantidad de colorante adsorbido en un tiempo t y en el equilibrio (mg/g), respectivamente, K es la constante de adsorción (g/mg h). Los diferentes modelos se muestran en la figura 41.

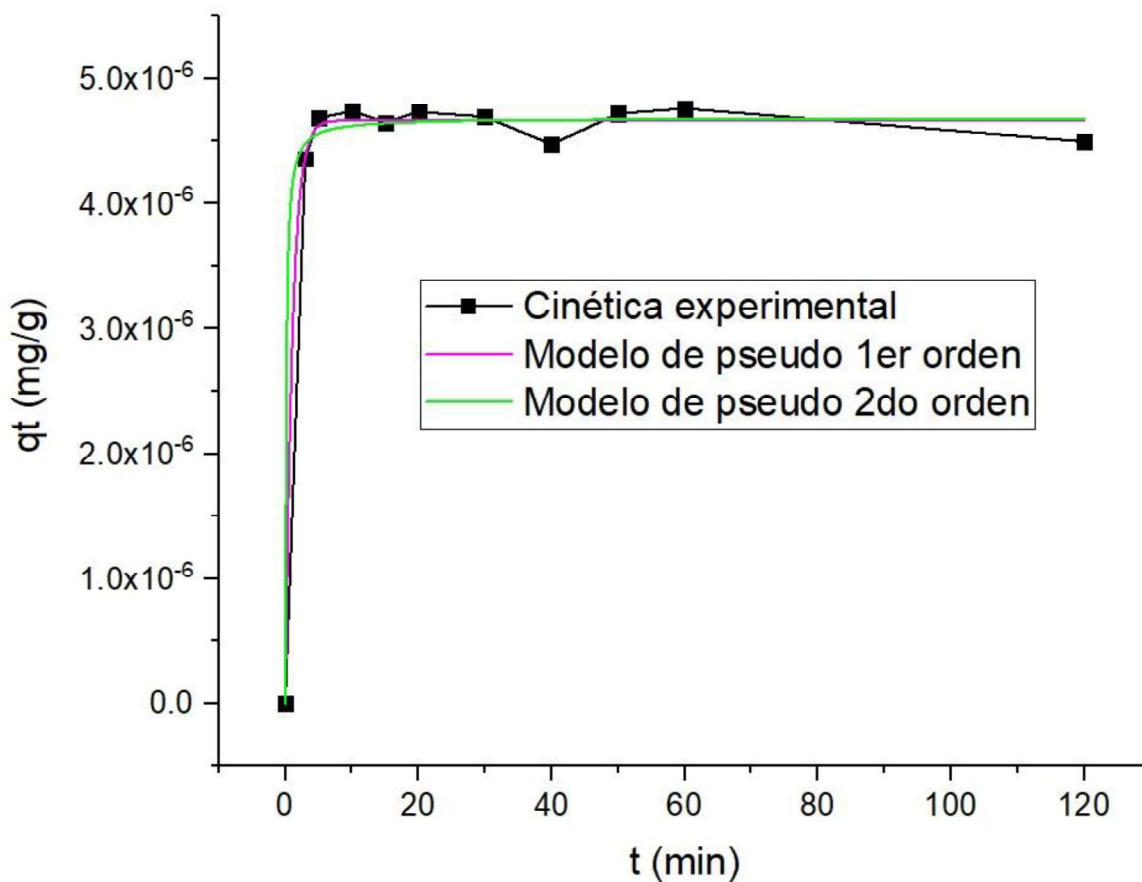


Figura 41. Modelos cinéticos de adsorción del MO por el polímero 2.

A partir de los datos experimentales para el cálculo de la cinética se obtiene un mejor ajuste con el modelo de pseudo primer orden, en la tabla 5 se muestran los resultados para los parámetros cinéticos y el coeficiente de determinación (R^2).

Tabla 5. Parámetros cinéticos para MO por el polímero 2.

	q_e		K		Valores estadísticos	
	Valor	Error estándar	Valor	Error estándar	Chi cuadrada reducida	R^2
Pseudo primer orden q_t	4.66439E-6	3.43462E-8	0.93134	0.12287	1.00443E-14	0.99489
Pseudo segundo orden q_t	1.56768E6	1.03188E6	4.68436E-6	5.07798E-8	1.4349E-14	0.9927

4.2. Polímeros $[\text{Mn}(\text{4ditio})(\text{4dpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (3) y $[\text{Mn}(\text{4ditio})(\text{4dpet})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (4).

El polímero **3** tiene bandas de vibración asimétrica de los grupos carboxilato a $\bar{\nu}$ 1598 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1531 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1486 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1407 cm^{-1} (ν_{s2}) (figura 42). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 112 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada puente. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 124 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma monodentada. En el polímero **4** ocurre algo similar sin embargo aquí las vibraciones asimétricas son $\bar{\nu}$ 1605 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1542 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1456 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1407 cm^{-1} (ν_{s2}) (figura 43). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 149 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada puente. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 135 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma monodentada.

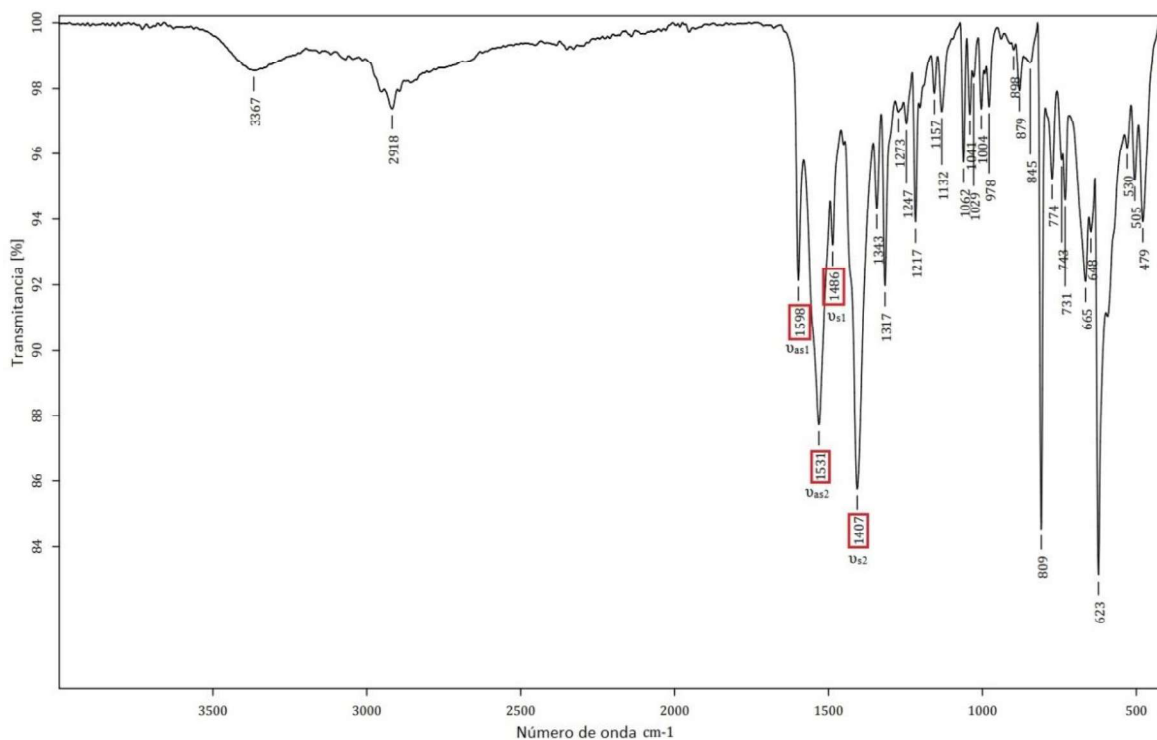


Figura 42. Espectro de IR para el polímero 3.

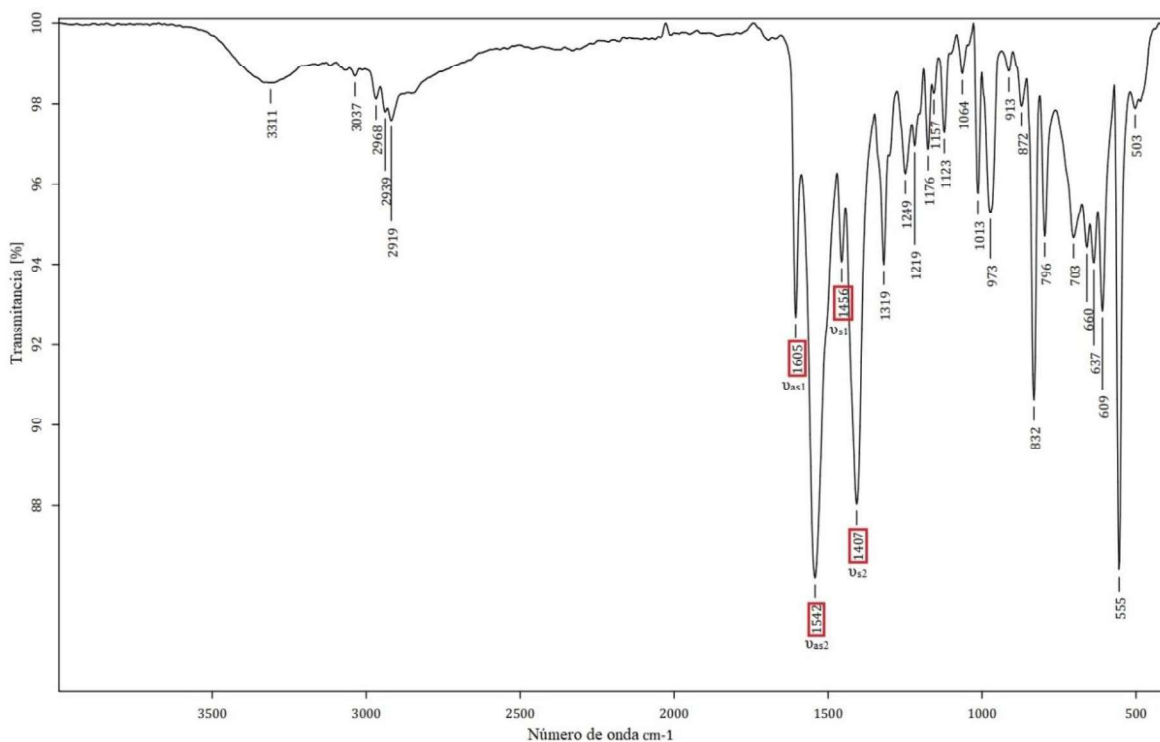


Figura 43. Espectro de IR para el polímero 4.

Los cristales obtenidos de los polímeros de coordinación $[\text{Mn}(\text{4ditio})(\text{4dpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**) y $[\text{Mn}(\text{4ditio})(\text{4dpetileno})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) presentaron las dimensiones adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. En la tabla 6 se muestran los datos cristalográficos más importantes.

Tabla 6. Análisis de las estructuras cristalinas poliméricas de 3 y 4.

Polímero	3	4
Fórmula	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2\text{Mn}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_{2.07}\text{Mn}$
P.M	465.43	493.69

Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de Onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a	11.6906(4) Å	13.9072(7) Å
b	8.6017(3) Å	18.8256(9) Å
c	20.0609(7) Å	8.8256(4) Å
α	90°	90°
β	102.6735(8)°	105.9044(9)°
γ	90°	90°
Volumen	1968.16(12) Å ³	2222.52(18) Å ³

Z	4	4
Densidad Calculada	1.571 Mg/m ³	1.475 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	0.916 mm ⁻¹	0.822 mm ⁻¹
F (000)	964	1024
Tamaño de Cristal	0.336 x 0.188 x 0.108 mm ³	0.211 x 0.126 x 0.083 mm ³
Rangos de los índices	-15<=h<=14 -11<=k<=11 -26<=l<=26	-18<=h<=18 -24<=k<=24 -11<=l<=11
Reflexiones colectadas	20984	44160
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Índices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0296 wR2 = 0.0778	R1 = 0.0332 wR2 = 0.0863
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0362 wR2 = 0.0813	R1 = 0.0372 wR2 = 0.0892
Diferencia más grande pico-hueco	0.683 y -0.328 e.Å ⁻³	0.713 y -0.795 e.Å ⁻³

Los polímeros **3** y **4** cristalizan en un sistema monoclinico, con un grupo espacial $P2_1/n$ y $P2_1/c$, respectivamente, ambos forman un polímero de coordinación tridimensional (3D) infinito. La unidad asimétrica en ambos polímeros contiene un centro metálico de Mn, un ligante de 4,4'-ditiodiobutarato y un ligante aquo, lo único que cambia es que en **3** el ligante es 4,4'-dipiridina (figura 44a) y 1,2-Di(4-piridil)etileno para el polímero **4** (figura 44b).

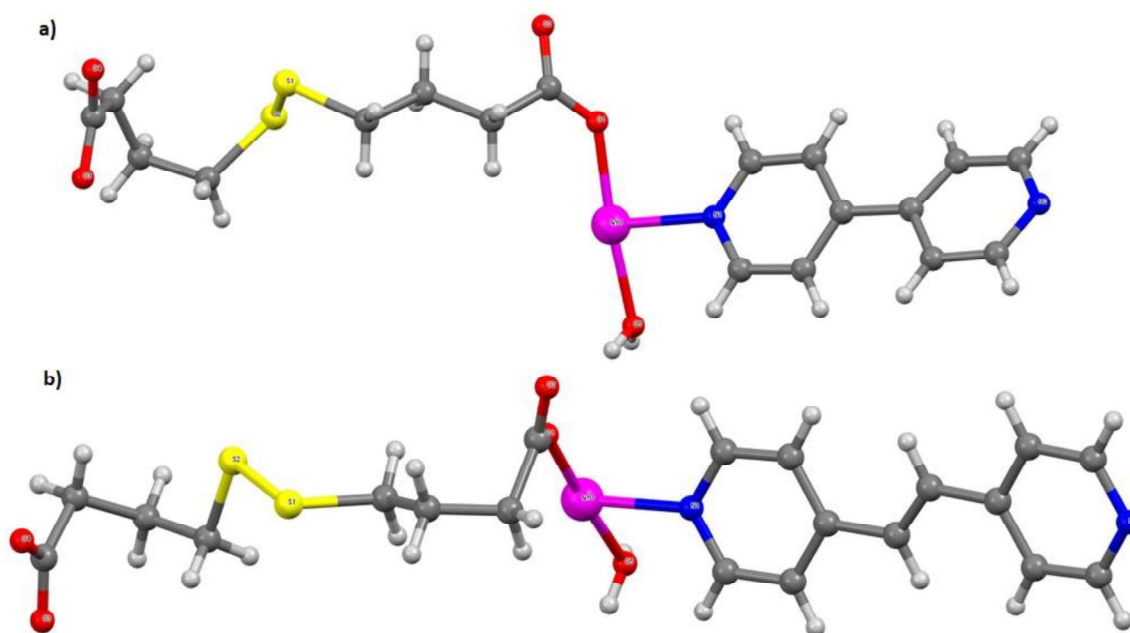


Figura 44. Unidad asimétrica de los polímeros a) 3 y b) 4.

La esfera de coordinación de **3** se muestra en la figura 45a, el centro metálico es hexacoordinado y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(5) donde los dos primeros provienen del ligante 4,4'-ditiodiobutarato que se coordina de forma bidentada tipo puente, el siguiente del 4,4'-ditiodiobutarato monodentado y el último de una molécula de agua coordinada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-dipiridina. El Mn tiene una geometría octaédrica distorsionada (figura 45a), donde las posiciones axiales están ocupadas por N(1) y N(2) con un ángulo N(1)-Mn-N(2) de 175.82° , que para una geometría octaédrica ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por O(1), O(2), O(3) y O(5), donde los ángulos O(1)-Mn-O(2), O(2)-Mn-O(5), O(5)-Mn-O(3) y O(3)-Mn-O(1) tienen valores de 81.9° , 93.8° , 82.6° y 101.8° , respectivamente; ahora bien en un octaedro ideal el valor de estos ángulos debería

ser de 90° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia del ligante 4,4'-ditiiodiobutarato y al modo de coordinación del mismo, ya que se coordinó de modo bidentado tipo puente. La distorsión de la geometría octaédrica se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(1)-O(2)-Mn y O(3)-O(5)-Mn, que tiene un valor de 3.39° . En la tabla 7 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Mn-O(1), Mn-O(2), Mn-O(3) y Mn-O(5) los valores son 2.157, 2.034, 2.112 y 2.1807 Å, respectivamente. Para el caso de Mn-N(1) y Mn-N(2) las distancias son 2.2817 y 2.306 Å; los cuales son similares a compuestos con iones de Mn(II) [98].

La esfera de coordinación en el caso del polímero **4** (figura 45b), el centro metálico también es hexacoordinado y al igual que **3**, está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(5) donde los dos primeros provienen del ligante 4,4'-ditiiodiobutarato que se coordina de forma bidentada tipo puente, el siguiente del 4,4'-ditiiodiobutarato monodentado y el último de una molécula de agua coordinada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 1,2-Di(4-piridil)etileno. El Mn tiene una geometría octaédrica distorsionada (figura 45b), donde las posiciones axiales están ocupadas por N(1) y N(2) con un ángulo N(1)-Mn-N(2) de 176.27° , que para una geometría octaédrica ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por O(1), O(2), O(3) y O(5), donde los ángulos O(1)-Mn-O(2), O(2)-Mn-O(5), O(5)-Mn-O(3) y O(3)-Mn-O(1) tienen valores de 81.96° , 97.41° , 83.89° y 97.03° , respectivamente; ahora bien en un octaedro ideal el valor de estos ángulos debería ser de 90° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia del ligante 4,4'-ditiiodiobutarato y al modo de coordinación del mismo, ya que se coordinó de modo bidentado tipo puente. La distorsión de la geometría octaédrica se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(1)-O(2)-Mn y O(3)-O(5)-Mn, que tiene un valor de 6.33° . En la tabla 8 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Mn-O(1), Mn-O(2), Mn-O(3) y Mn-O(5) los valores son 2.1645, 2.1861, 2.1878 y 2.1831 Å, respectivamente. Para el caso de Mn-N(1) y Mn-N(2) las distancias son 2.2626 y 2.2578 Å, estos valores son similares a los reportados para compuestos de Mn(II) [44].

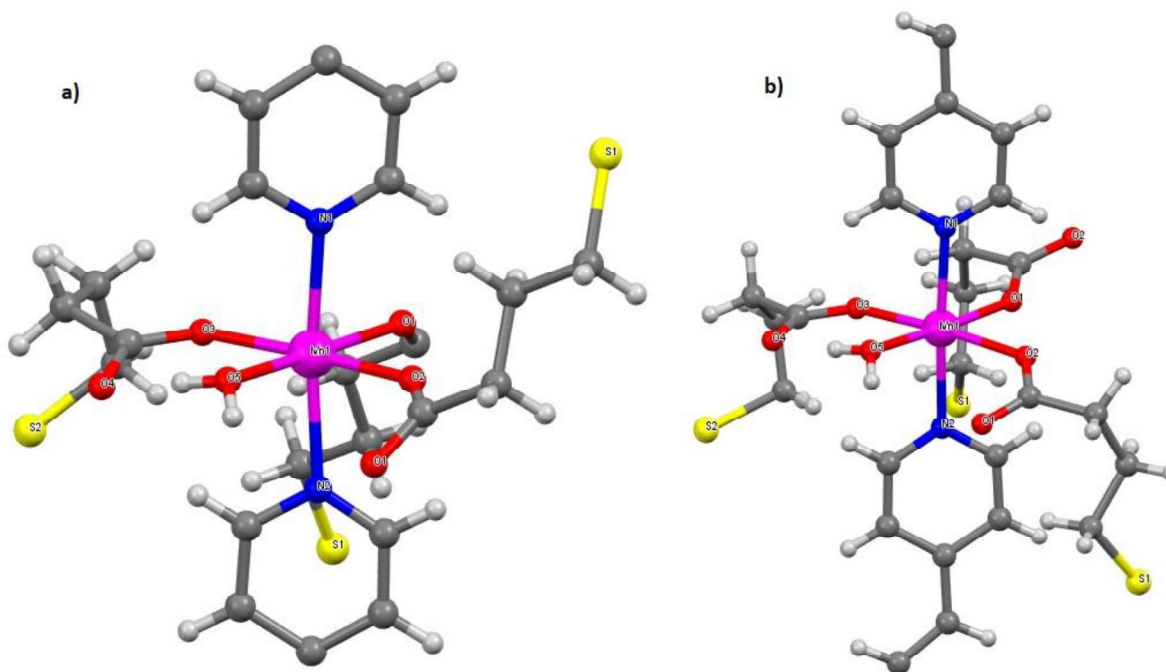


Figura 45. Esfera de coordinación de Mn y su geometría octaédrica distorsionada en los polímeros a) 3 y b) 4.

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 3.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Mn-O(1)	2.157	N(1)-Mn-N(2)	175.82
Mn-O(2)	2.034	O(1)-Mn-O(2)	81.9
Mn-O(3)	2.112	O(2)-Mn-O(5)	93.8
Mn-O(5)	2.1807	O(5)-Mn-O(3)	82.6
Mn-N(1)	2.2817	O(3)-Mn-O(1)	101.8
Mn-N(2)	2.306		

Tabla 8. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 4.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Mn-O(1)	2.1645	N(1)-Mn-N(2)	176.27
Mn-O(2)	2.1861	O(1)-Mn-O(2)	81.96
Mn-O(3)	2.1878	O(2)-Mn-O(5)	97.41
Mn-O(5)	2.1831	O(5)-Mn-O(3)	83.89
Mn-N(1)	2.2626	O(3)-Mn-O(1)	97.03
Mn-N(2)	2.2578		

Los polímeros **3** y **4**, se extienden en una red tridimensional (3D), ya que en ambos los ligandos actúan formando un puente entre los centros metálicos donde el 4,4'-ditiodiobutarato se coordina de forma monodentada ($\eta^1:\eta^0$) en uno de los extremos del dicarboxilato y en el otro lo hace de manera bidentada pero formando un puente entre dos centros metálicos distintos ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$), de esta manera es que se logra la expansión del polímero hasta tres

dimensiones (3D). Además en ambos polímeros la dipiridina se coordina de forma monodentada formando un puente entre dos centros metálicos, la 4,4'-dipiridina para **3** y la 1,2-Di(4-piridil)etileno en **4** (figura 46).

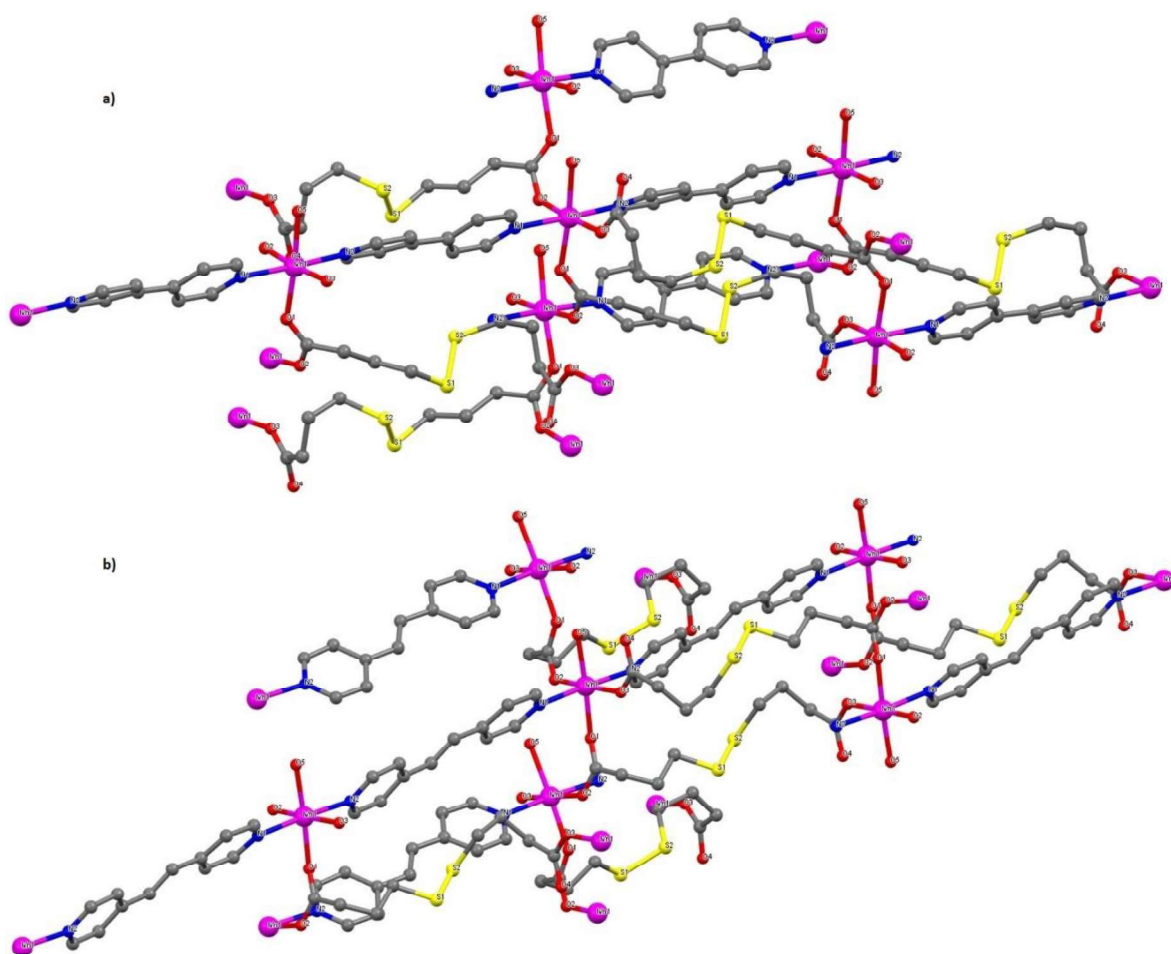


Figura 46. Arreglo polimérico tridimensional (3D) para a) **3** y b) **4**.

En la figura 47a, puede observarse que efectivamente en el polímero **3** exhibe una estructura tridimensional donde la separación más corta entre los iones Mn-Mn es de 5.296 Å. En el polímero **4** la separación más corta entre los iones Mn-Mn es de 5.250 Å, en la figura 47b se observa su estructura tridimensional al igual que **3**, la principal diferencia del uso del ligante dipiridina es que cuando se usa la 4,4'-dipiridina (en **3**) la distancia entre los centros metálicos es de 11.691 Å, mientras que cuando se tiene la 1,2-Di(4-piridil)etileno (en **4**) esta distancia es de 13.907 Å, obviamente se debe al aumento de tamaño de la dipiridina. Sin embargo, la

distancia producida por el ligante 4,4'-ditiodiobutarato entre los iones Mn-Mn es de 11.933 y 11.499 Å, para **3** y **4** respectivamente; esto se explica debido a que el ligante dicarboxilato se considera un ligante flexible por la presencia del disulfuro (S-S), lo que a pesar de que en **3** la 4,4'-dipiridina es mas corta el ligante 4,4'-ditiodiobutarato se flexiona acoplándose a la estructura polimérica.

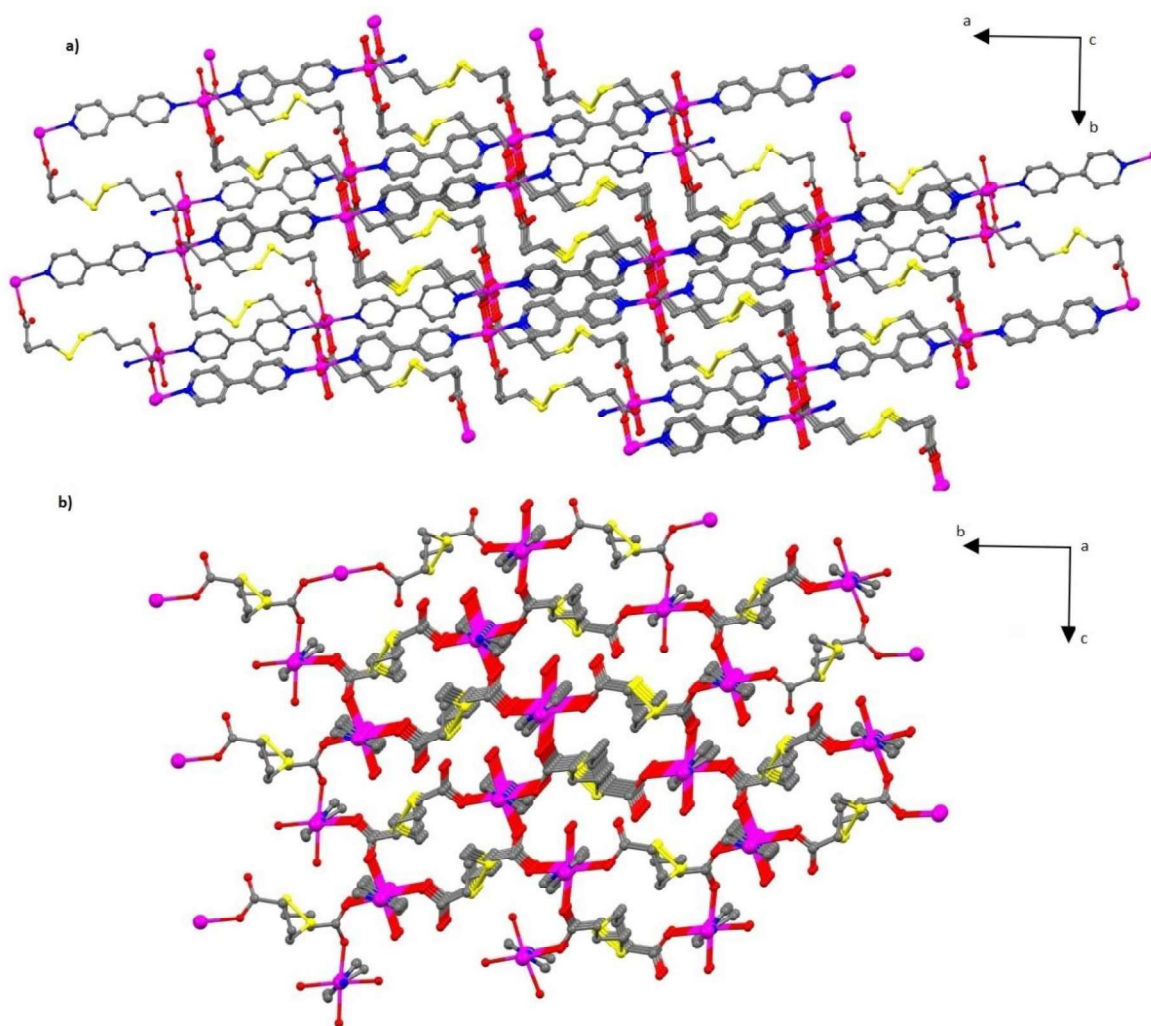


Figura 47. Vista de la estructura 3D, para los polímeros a) **3** (vista desde el eje c) y b) **4** (vista desde el eje a).

Los polímeros **3** y **4** presentan una nueva topología según el análisis realizado con topocryst, donde ZF = H, ZG = C₁₀H₈N₂, ZH = Mn y ZF = ZC para **3** y ZF = H, ZG = C₁₂H₁₀N₂, ZH = Mn, ZF = ZC, ZA = H₂O, ZB = C₈H₁₈O₄S₂, ZC = H, ZD = C₁₂H₁₀N₂ y ZE = M para **4** (figura 48).

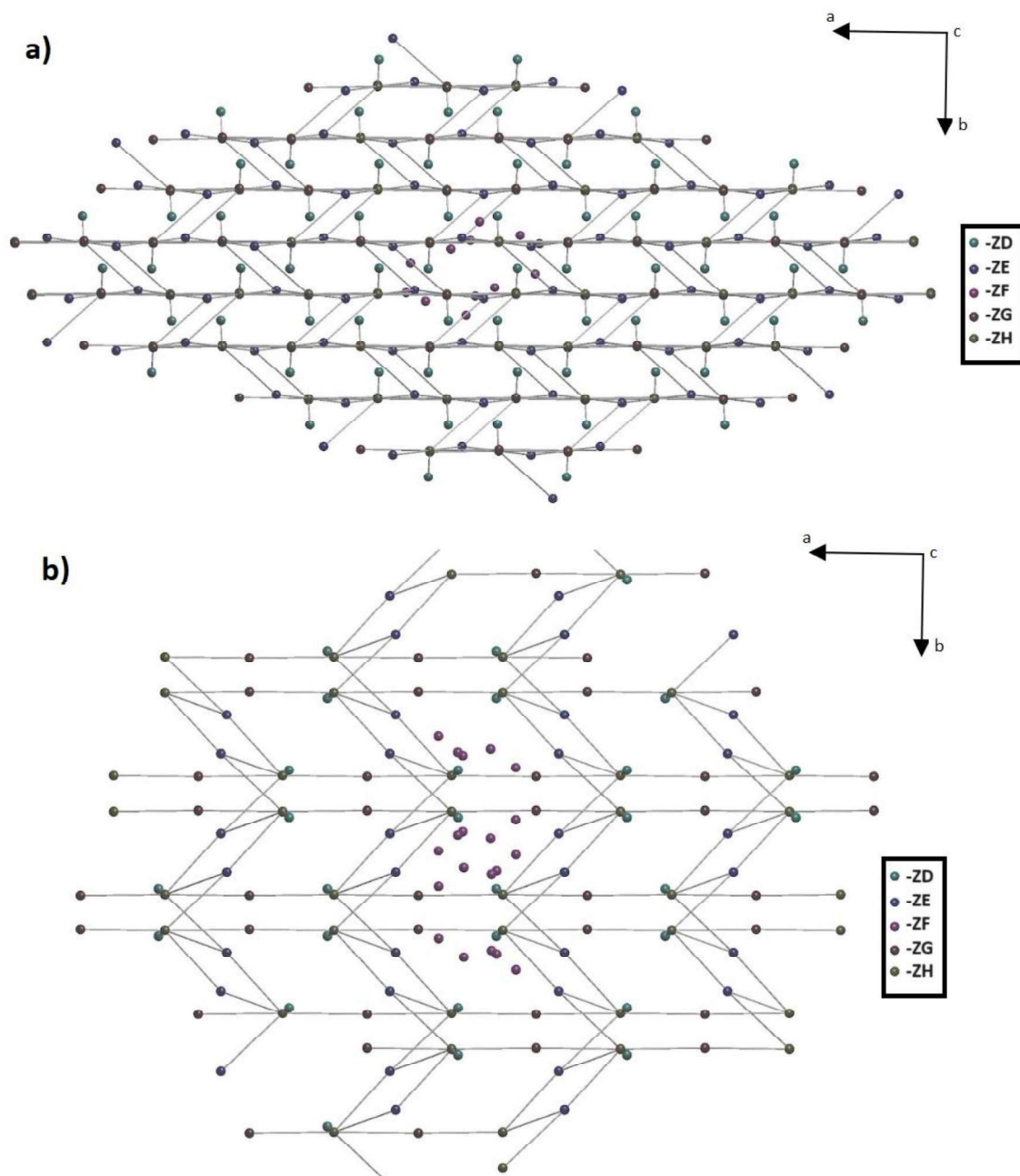


Figura 48. Topología de la estructura cristalina para los polímeros a) 3 y b) 4 (vista desde el eje c).

Para indagar en las propiedades ópticas de los polímeros **3** y **4**, se tomó el espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente (figura 49a y 50a). La banda prohibida (E_g) de los compuestos **3** y **4** es de 2.01 y 1.79 eV respectivamente; se obtuvieron en un gráfico del método Tauc (figura 49b y 50b). La presencia de la banda prohibida óptica sugiere

que ambos polímeros pueden poseer la capacidad potencial para utilizarse como fotocatalizadores, ya que su E_g corresponde al espectro visible [92].

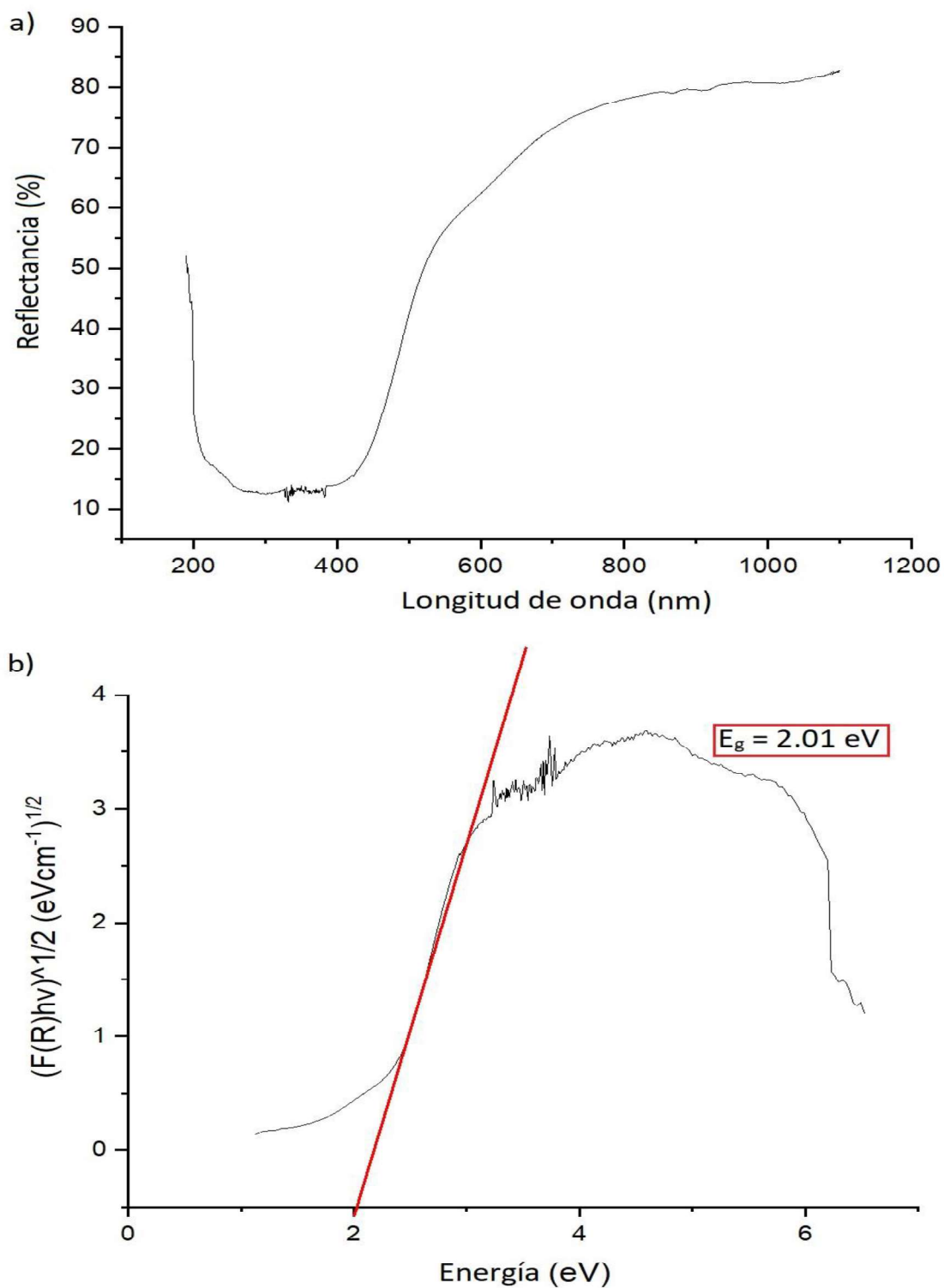


Figura 49. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 3.

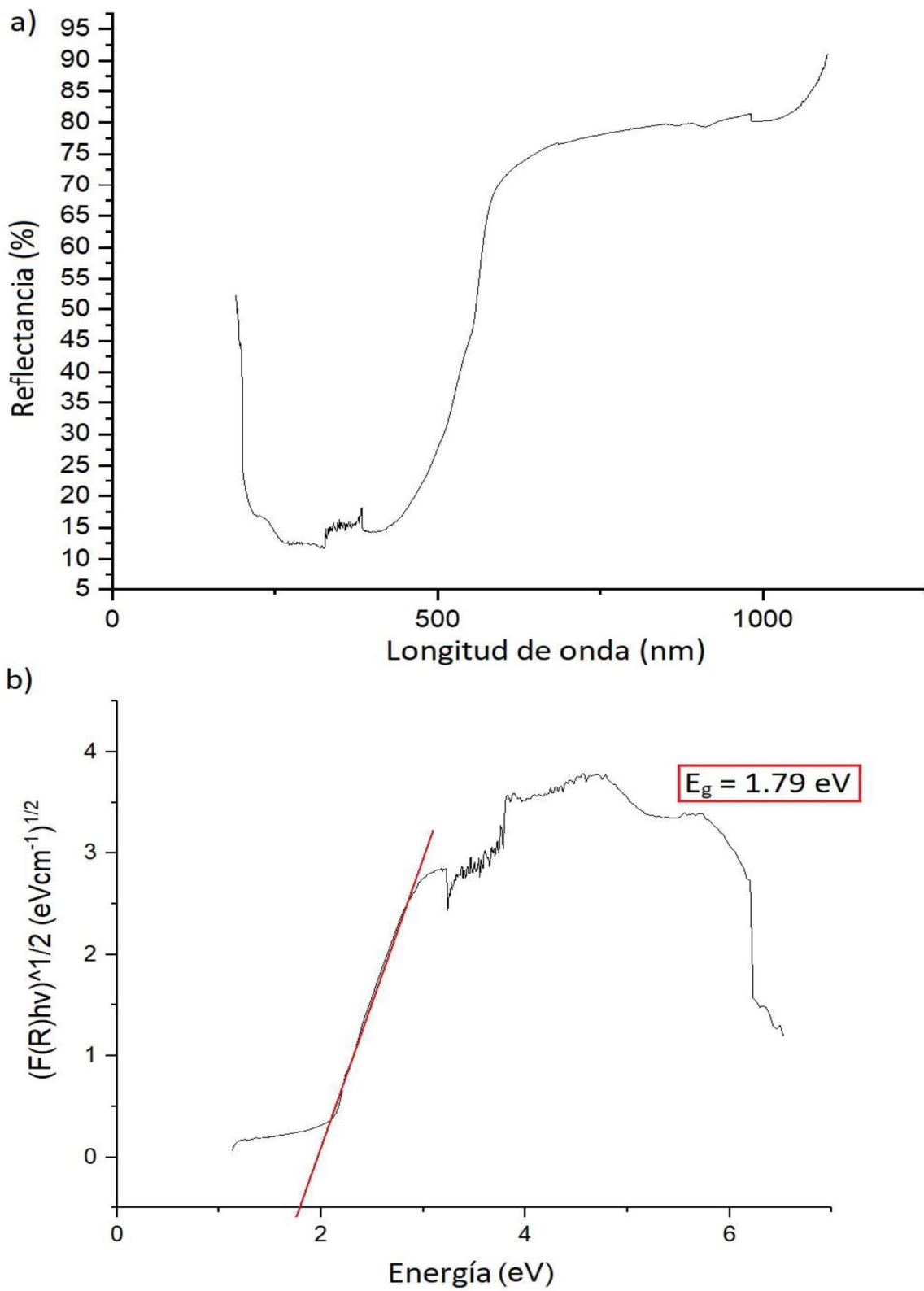


Figura 50. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 4.

4.3. Polímeros $\{[\text{Co}(\text{3tio})(\text{4dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) y $\{[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**).

El polímero **5** las bandas de vibración asimétrica de los grupos carboxilato a $\bar{\nu}$ 1601 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1556 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1437 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1407 cm^{-1} (ν_{s2}) (figura 51). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 164 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada puente. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 149 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma bidentada. En el polímero **6** ocurre algo similar sin embargo aquí las vibraciones asimétricas son $\bar{\nu}$ 1604 cm^{-1} (ν_{as1}) y $\bar{\nu}$ 1583 cm^{-1} (ν_{as2}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1411 cm^{-1} (ν_{s1}) y $\bar{\nu}$ 1388 cm^{-1} (ν_{s2}) (figura 52). La diferencia entre ν_{as1} y ν_{s1} es de $\bar{\nu}$ 193 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada puente. Para la diferencia de ν_{as2} y ν_{s2} se tiene un valor de $\bar{\nu}$ 195 cm^{-1} , lo cual sugiere que el carboxilato se coordina de forma bidentada.

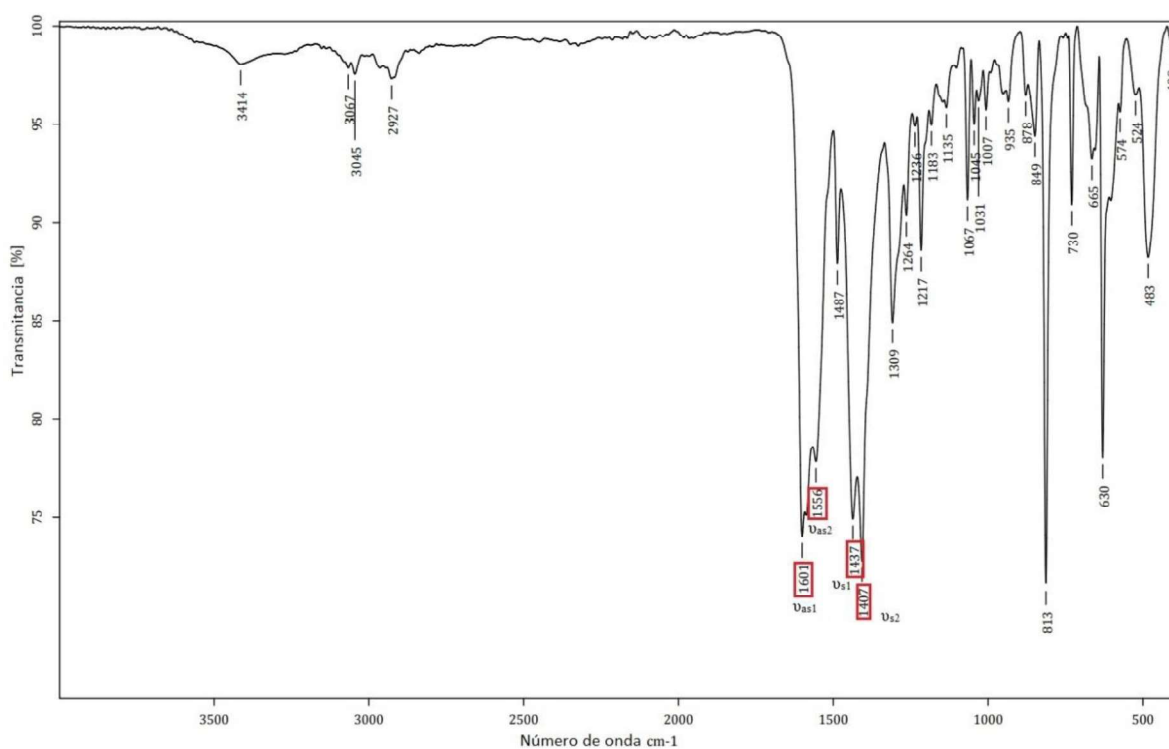


Figura 51. Espectro de IR para el polímero **5**.

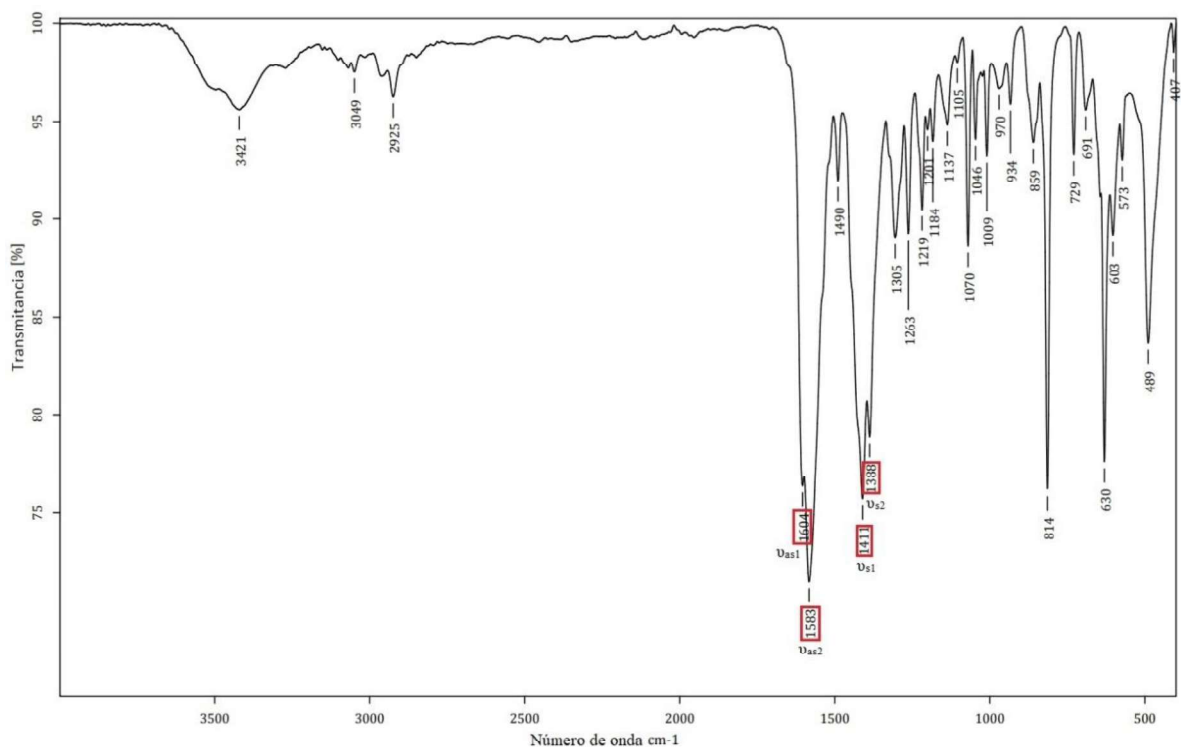


Figura 52. Espectro de IR para el polímero 6.

Los cristales obtenidos de los polímeros de coordinación $\{[\text{Co}(3\text{tio})(4\text{dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) y $\{[\text{Zn}(3\text{tio})(4\text{dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**) presentaron las dimensiones adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. En la tabla 9 se muestran los datos cristalográficos más importantes.

Tabla 9. Análisis de las estructuras cristalinas poliméricas de 5 y 6.

Polímero	5	6
Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{SCo}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{SZn}$
P.M	409.31	415.75

Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de Onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	C2/c	C2/c
a	16.0821(5) Å	16.0813(6) Å
b	11.3981(4) Å	11.3995(4) Å
c	18.4117(6) Å	18.4304(7) Å
α	90°	90°
β	100.5567(6)°	100.3187(7)°
γ	90°	90°
Volumen	3317.84(19) Å ³	3324.0(2) Å ³

Z	8	8
Densidad Calculada	1.639 Mg/m ³	1.662 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	1.191 mm ⁻¹	1.634 mm ⁻¹
F (000)	1688	1712
Tamaño de Cristal	0.249 x 0.241 x 0.142 mm ³	0.364 x 0.348 x 0.284 mm ³
Rangos de los índices	-20<=h<=20 -14<=k<=14 -23<=l<=23	-20<=h<=20 -14<=k<=14 -23<=l<=23
Reflexiones colectadas	20116	24200
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Índices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0421 wR2 = 0.0890	R1 = 0.0293 wR2 = 0.0743
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0440 wR2 = 0.0899	R1 = 0.0309 wR2 = 0.0757
Diferencia más grande pico-hueco	0.731 y -0.501 e.Å ⁻³	0.715 y -0.588 e.Å ⁻³

Ambos polímeros (**5** y **6**) cristalizan en un sistema monoclinico, con un grupo espacial $C2/c$ generando una estructura polimérica bidimensional (2D). La unidad asimétrica en ambos polímeros contiene un ligante de 3,3'-tiodiopropionato y uno de 4,4'-dipiridina, además de una molécula de agua ocluida en la red cristalina; lo único que cambia es el centro metálico ya que en **5** es un ion de Co(II) y en el polímero **6** es Zn(II) (figura 53).

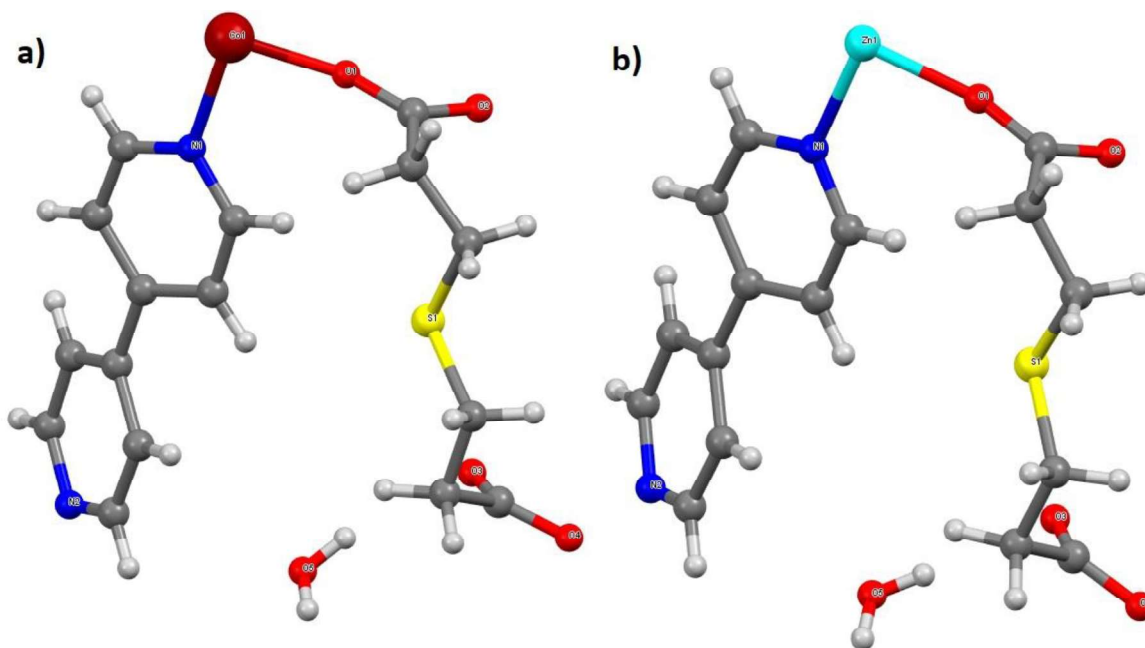


Figura 53. Unidad asimétrica de los polímeros a) **5** y b) **6**.

La esfera de coordinación de ambos polímeros (**5** y **6**) se muestra en la figura 54, en los dos casos el centro metálico es heptacoordinado y está rodeado por cinco átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3), O(4) y O(1) donde los dos primeros provienen del ligante 3,3'-tiodiopropionato que se coordina de forma bidentada tipo puente, los dos siguientes del mismo ligante que se coordina de forma bidentada; además de dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-dipiridina. El centro metálico tiene una geometría bipirámide pentagonal distorsionada (Co para **5** y Zn para **6**), donde las posiciones axiales están ocupadas por N(1) y N(2) con un ángulo N(1)-M-N(2) (M = Co en **5** y M = Zn en **6**) de 178.63° y 177.07° para **5** y **6** respectivamente, que para una geometría bipirámide pentagonal ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por O(1), O(2), O(3), O(4) y O(1), donde los ángulos O(1)-M-O(2), O(2)-M-O(3), O(3)-M-O(4), O(4)-M-O(1) y O(1)-M-O(1) tienen valores de 59.17° , 76.27° , 58.90° , 104.65° y 61.19° , respectivamente para **5**; y

57.18°, 77.98°, 57.43°, 103.26° y 64.27° para **6**; ahora bien en una bipirámide pentagonal ideal el valor de estos ángulos debería ser de 72°, y la distorsión de la geometría se debe al ligante 3,3'-tiodiopropionato, ya que se coordinó de modo bidentado generando ángulos de mordida O(1)-M-O(2) y O(3)-M-O(4) con valores de 59.17° y 58.91° para **5**; y 57.18° y 57.43° para **6**. La distorsión de la geometría bipirámide pentagonal se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(1)-O(2)-O(3)-M y O(2)-O(3)-O(1)-M, que tiene un valor de 6.68° y 6.05° para **5** y **6** respectivamente. En las tabla 10 (**5**) y 11 (**6**) se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para M-O(1), M-O(2), M-O(3), M-O(4) y M-O(1) los valores son 1.953, 2.146, 2.297, 2.198 y 2.320 Å para **5** y los valores para **6** son 1.965, 2.182, 2.362, 2.235 y 2.420 Å respectivamente. Para M-N(1) y M-N(2) las distancias son 2.140 y 2.157 Å para **5**, en **6** son 2.1405 y 2.1654 Å; los cuales son similares a compuestos con iones de Co(II) [99] y Zn(II) [100].

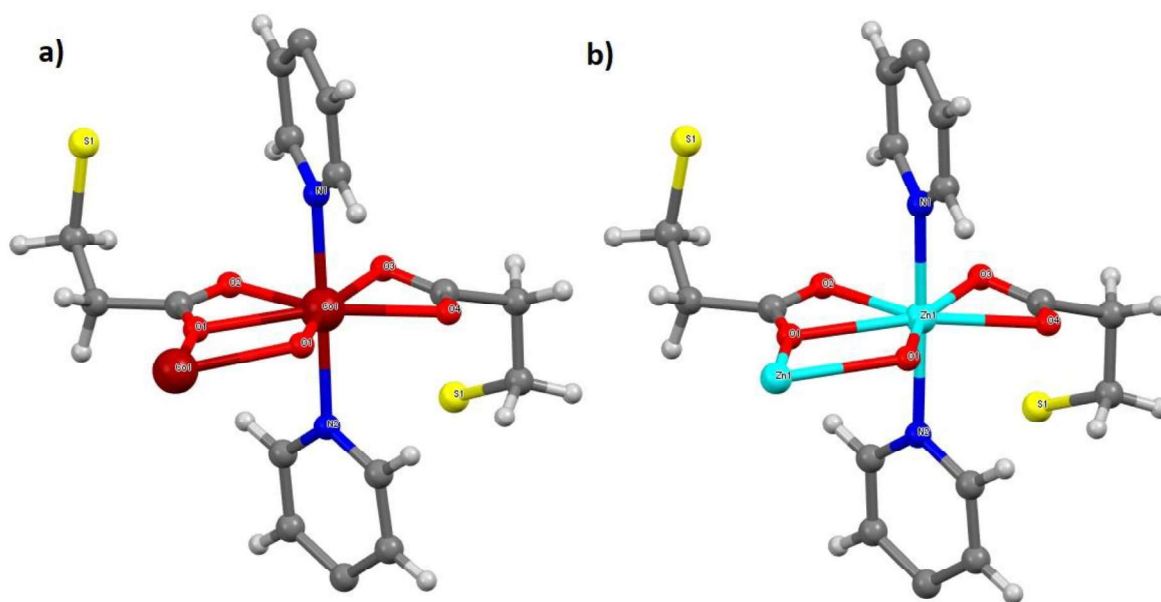


Figura 54. Esfera de coordinación de a) Co y b) Zn, y su geometría bipirámide pentagonal distorsionada.

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 5.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Co-O(1)	1.953	N(1)-Co-N(2)	178.63
Co-O(2)	2.146	O(1)-Co-O(2)	59.17
Co-O(3)	2.297	O(2)-Co-O(3)	76.27
Co-O(4)	2.198	O(3)-Co-O(4)	58.90
Co-O(1)	2.320	O(4)-Co-O(1)	104.65
Co-N(1)	2.140	O(1)-Co-O(1)	61.19
Co-N(2)	2.157		

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 6.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Zn-O(1)	1.965	N(1)- Zn-N(2)	177.07
Zn-O(2)	2.182	O(1)- Zn-O(2)	57.18
Zn-O(3)	2.362	O(2)- Zn-O(3)	77.98
Zn-O(4)	2.235	O(3)- Zn-O(4)	57.43
Zn-O(1)	2.420	O(4)- Zn-O(1)	103.26
Zn-N(1)	2.1405	O(1)- Zn-O(1)	64.27
Zn-N(2)	2.1654		

Los polímeros **5** y **6**, se extienden en una red bidimensional (2D), ya que en ambos los ligantes actúan formando un puente entre los centros metálicos donde el 3,3'-tiodiopropionato se coordina de forma bidentada ($\eta^1:\eta^1$) en uno de los extremos del dicarboxilato y en el otro lo hace de manera bidentada pero formando un átomo de oxígeno forma un puente entre dos centros metálicos distintos ($\mu_2-\eta^2:\eta^1$), generando así un polímero bidimensional. Además, en ambos polímeros la 4,4'-dipiridina se coordina de forma monodentada formando un puente entre dos centros metálicos (figuras 55 y 56).

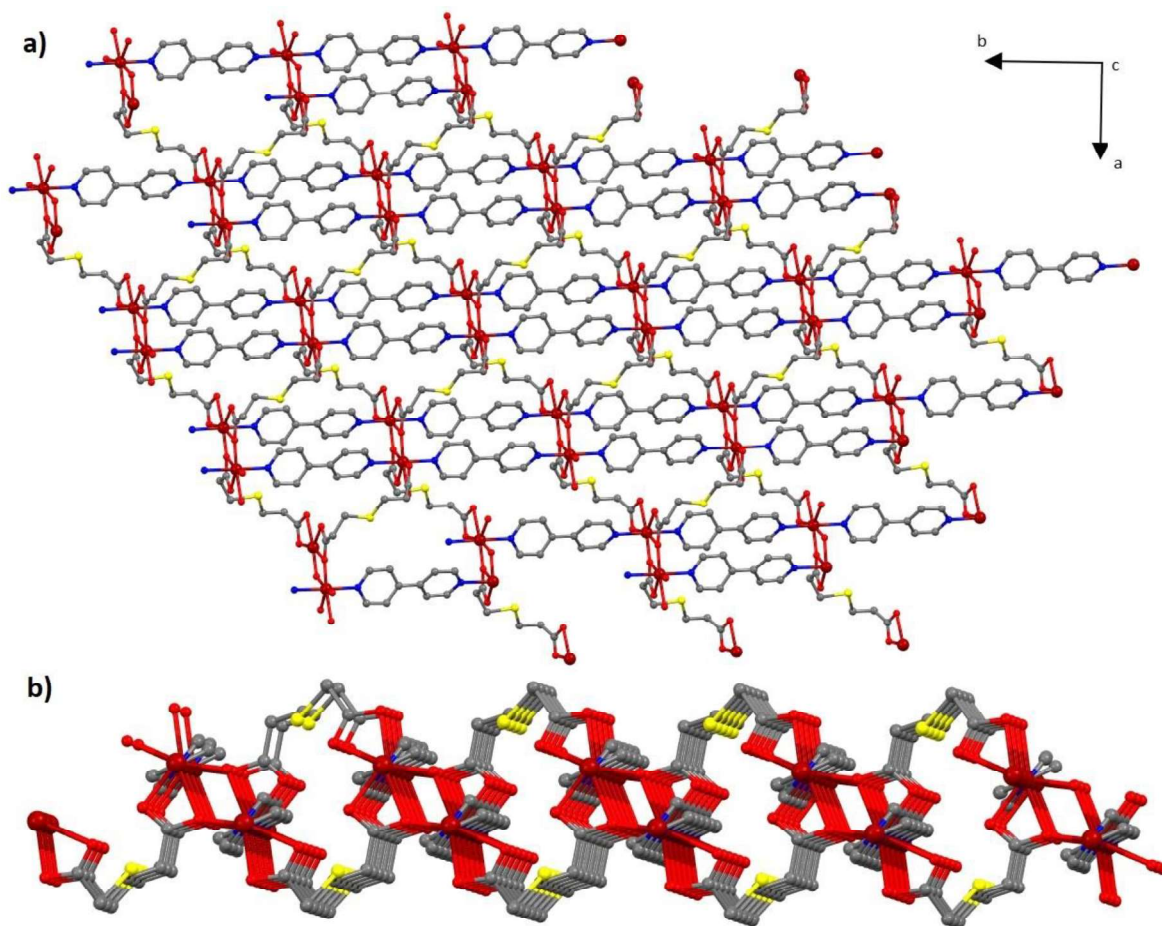


Figura 55. a) Vista del arreglo polimérico bidimensional para 5 (vista desde el eje c) y b) modo de coordinación del 3,3'-tiodiopropionato.

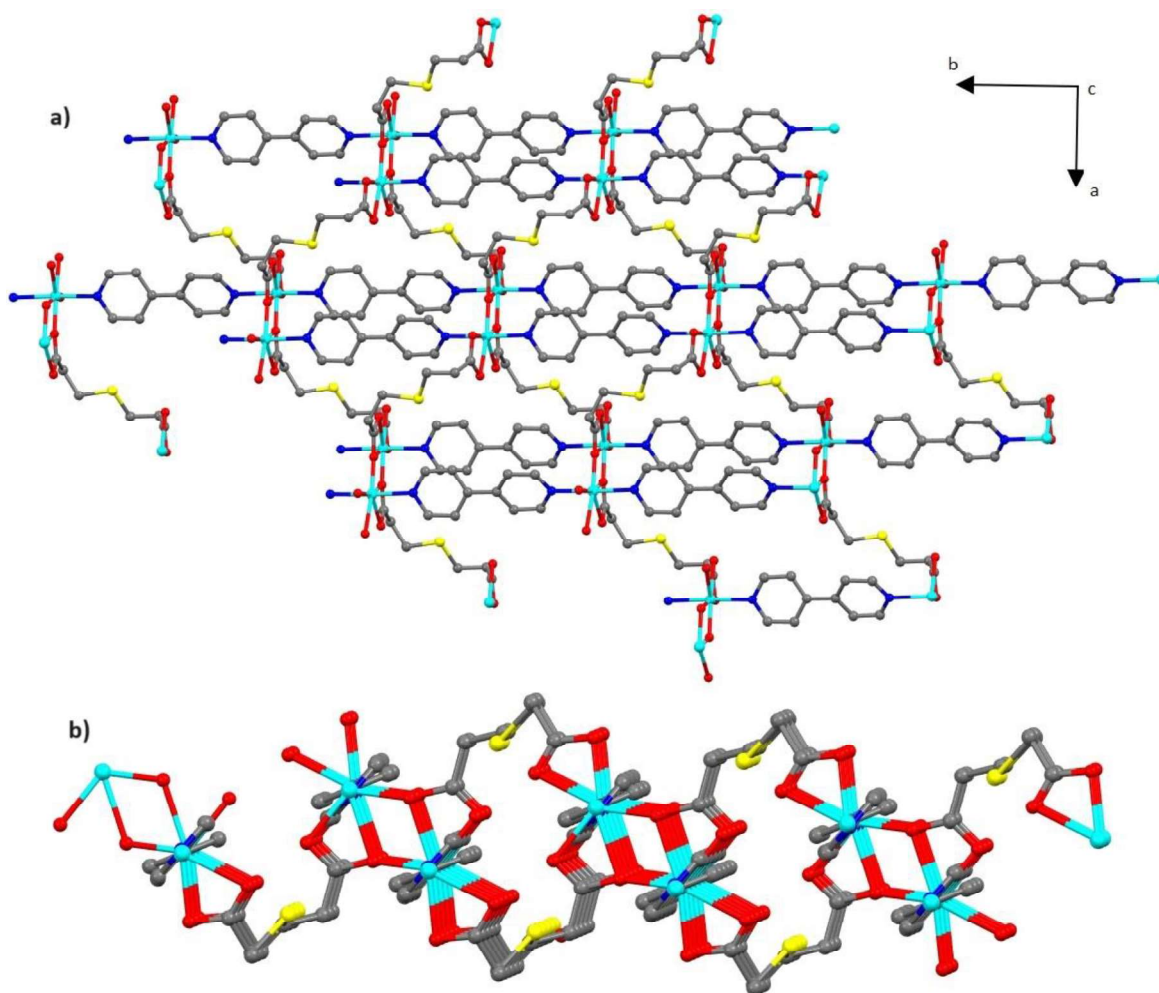


Figura 56. a) Vista del arreglo polimérico bidimensional para 6 (vista desde el eje c) y b) modo de coordinación del 3,3'-tiodiopropionato.

En la figura 57, puede observarse que efectivamente los polímeros **5** y **6** son isoestructurales, donde el acomodo de los ligantes 3,3'-tiodiopropionato es lo que provoca que el polímero se quede en dos dimensiones (figura 55b y 56b). Además, los ligantes 3,3'-tiodiopropionato se unen a los centros metálicos en forma de puente bidentado, generando una unidad de repetición dinuclear de M(II) (M = Co en **5** y M = Zn en **6**), con un átomo de O(1) cada uno, a dos iones de M diferentes, formando un grupo rómbico con dos iones de M y dos de O(1) (figura 54). Los ángulos O(1)-M-O(1) son de 61.19° y 64.27° para **5** y **6** respectivamente, M-O(1)-M tiene valores de 118.73° para **5** y en **6** de 115.73°, corroborando la geometría rómbica, con un ángulo diédrico de 3.36° y 0.88° (del polímero **5** y **6** respectivamente) del dímero. La distancia entre los iones M-M es de 3.681 y 3.722 Å para **5** y **6** (figura 57).

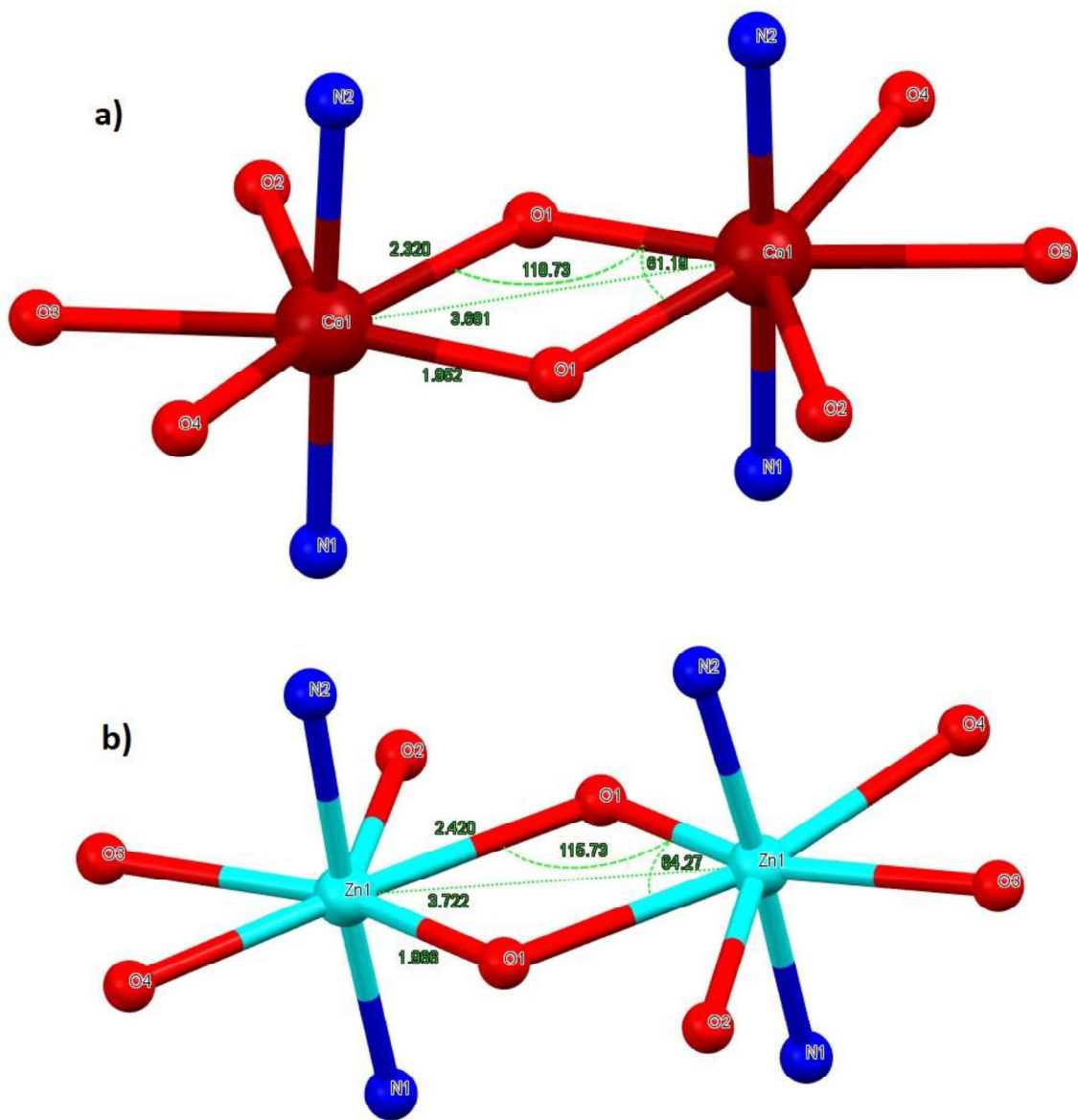


Figura 57. Estructura romboédrica para los polímeros a) 5 y b) 6.

El polímero 5 presenta una nueva topología donde ZA = H, ZB = H₃O, ZC = C₁₀H₈N₂, ZD = C₆H₁₂O₆S, ZE = Co, ZF = C₁₀H₈N₂, ZG = C₆H₁₂O₆S, ZH = Co, ZF = ZA y ZG = ZB (figura 58a). Mientras que el polímero 6 presenta una topología desconocida donde ZA = H, ZB = H₂O, ZC = C₁₀H₈N₂, ZD = C₇H₁₄O₅S, ZE = H₂ y ZF=Zn (figura 58b), según los estudios realizados con topcryst.

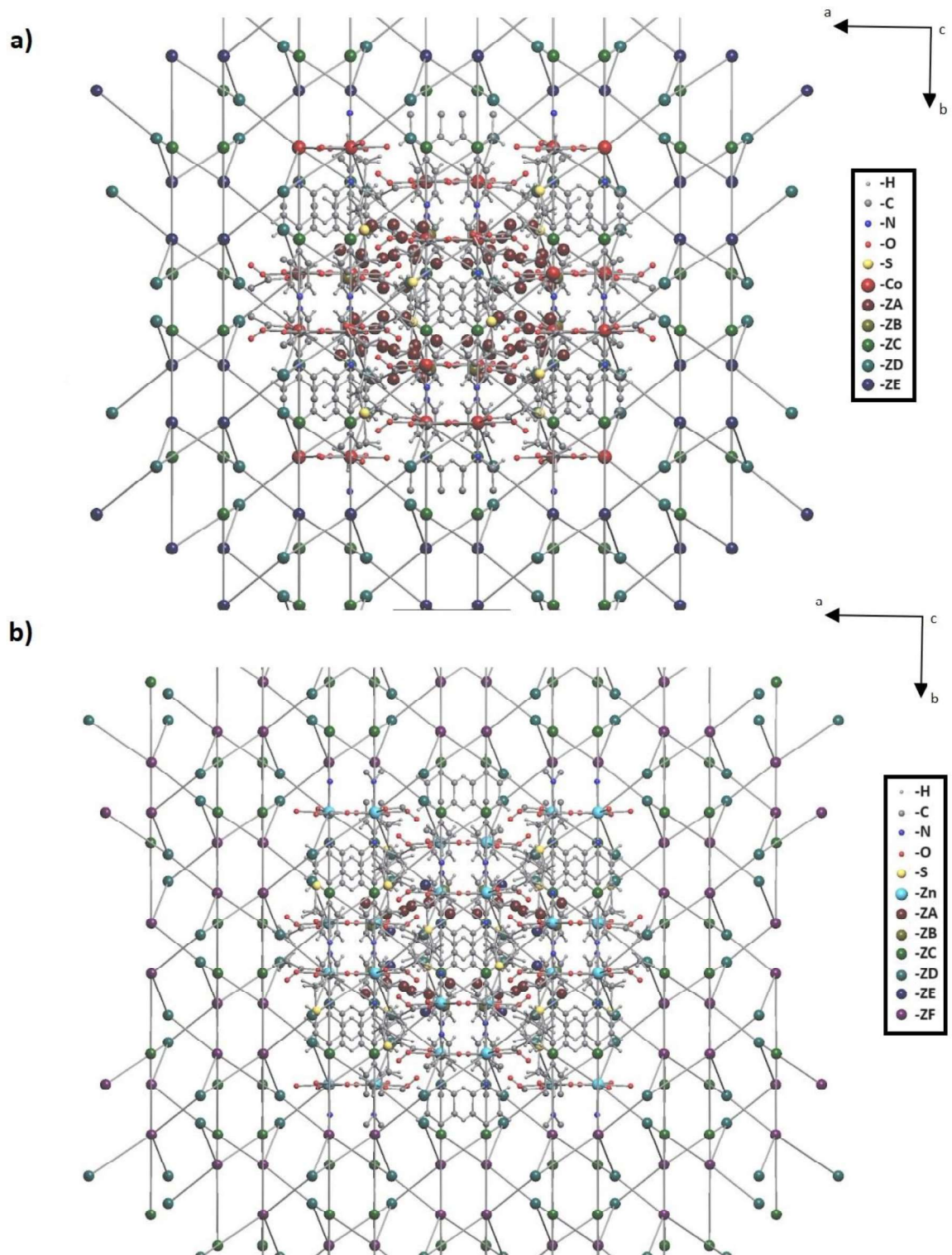


Figura 58. Topología de la estructura cristalina para los polímeros a) 5 y b) 6.

Para indagar en las propiedades ópticas de los polímeros **5** y **6**, se tomó el espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente (figuras 59a y 60a). La banda prohibida (E_g) de los compuestos **5** y **6** es de 2.89 y 2.93 eV respectivamente; se obtuvieron en un gráfico del método Tauc (figuras 59b y 60b). La presencia de la banda prohibida óptica sugiere que ambos polímeros pueden poseer la capacidad potencial para utilizarse como fotocatalizadores, ya que su E_g corresponde al espectro visible [92].

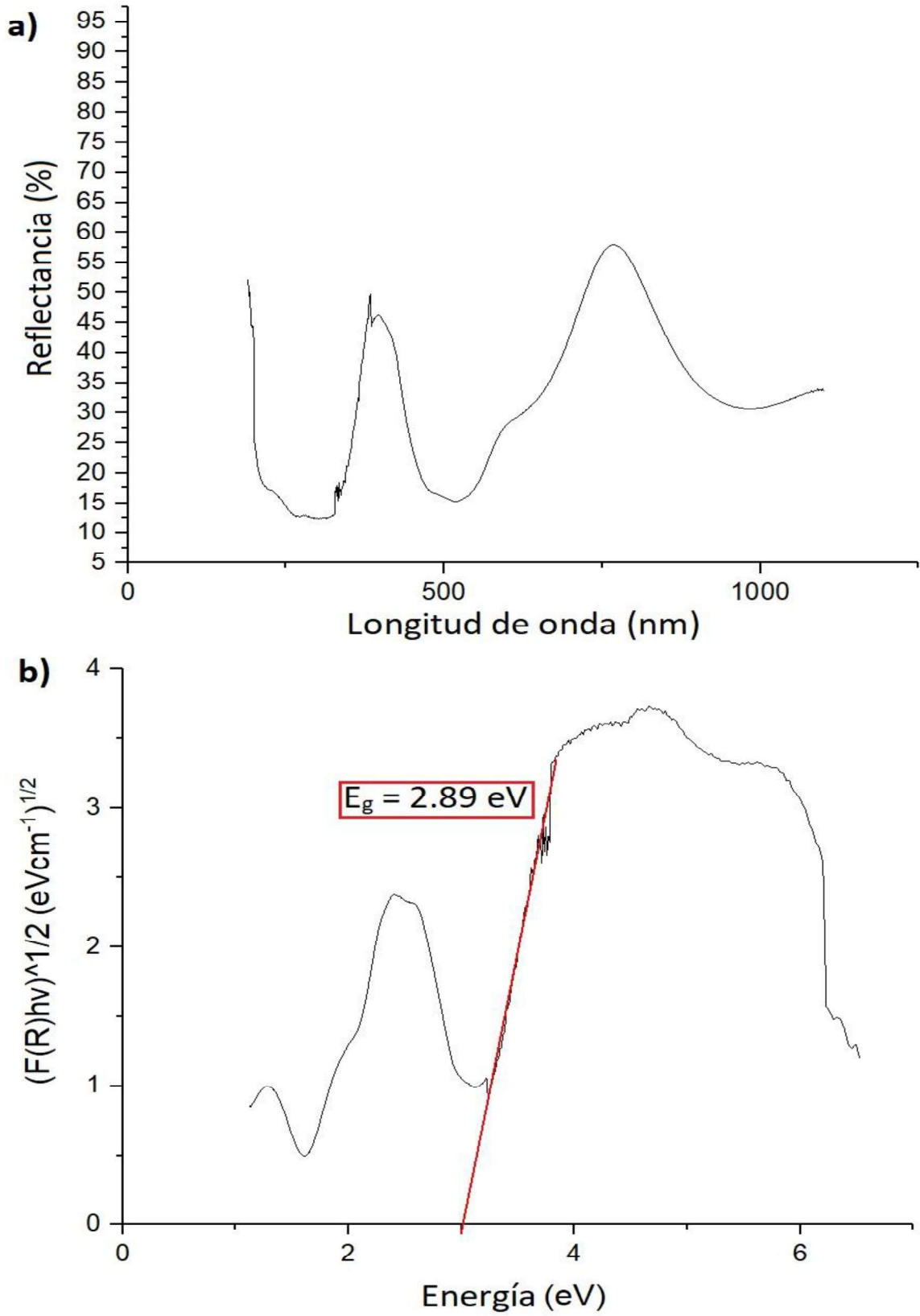


Figura 59. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 5.

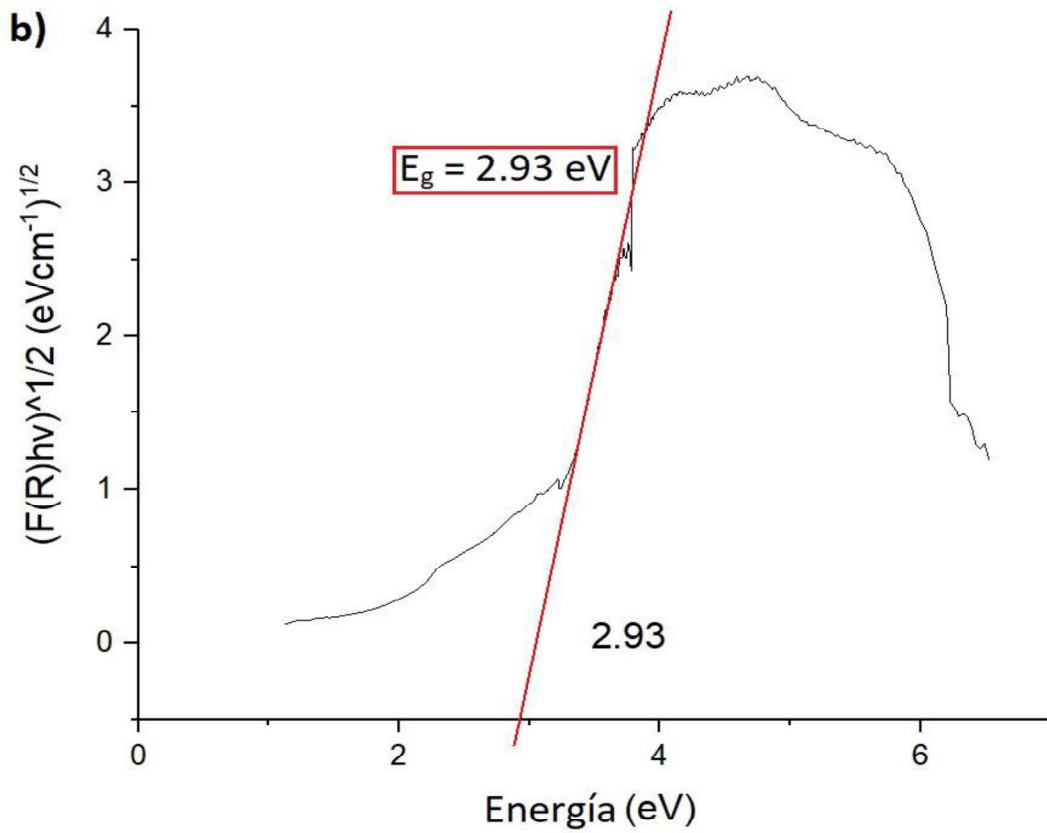
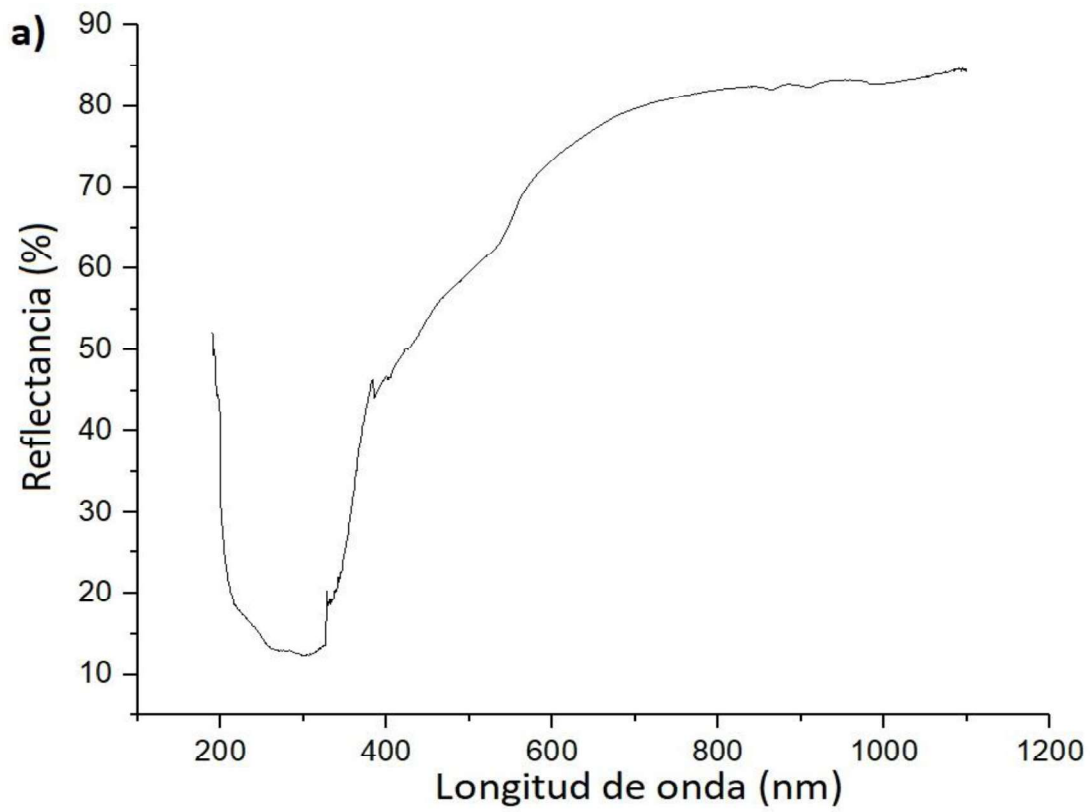


Figura 60. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 6.

4.4. Polímeros $[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4dpe})]_n$ (7) y $\{[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4tmd})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (8).

El polímero 7 presenta una banda a $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1742 cm^{-1} característica del grupo carboxilato debido a la deprotonación de los ligantes, además se observa la vibración asimétrica del grupo carboxilato a $\bar{\nu}$ 1616 cm^{-1} (ν_{as}), mientras que las vibraciones simétricas se ubican en $\bar{\nu}$ 1506 cm^{-1} (ν_{s}) (figura 61). La diferencia entre ν_{as} y ν_{s} es de $\bar{\nu}$ 110 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma bidentada. En el polímero 8, nuevamente se observa una banda a $\bar{\nu}(\text{C}=\text{O})$ 1741 cm^{-1} característica del grupo carboxilato debido a la deprotonación de los ligantes. Además, la vibración asimétrica es $\bar{\nu}$ 1615 cm^{-1} (ν_{as}) y la vibración simétrica se ubica en $\bar{\nu}$ 1507 cm^{-1} (ν_{s}) (figura 62). La diferencia entre ν_{as} y ν_{s} es de $\bar{\nu}$ 108 cm^{-1} , lo cual quiere decir que un carboxilato se encuentra coordinado de forma monodentada.

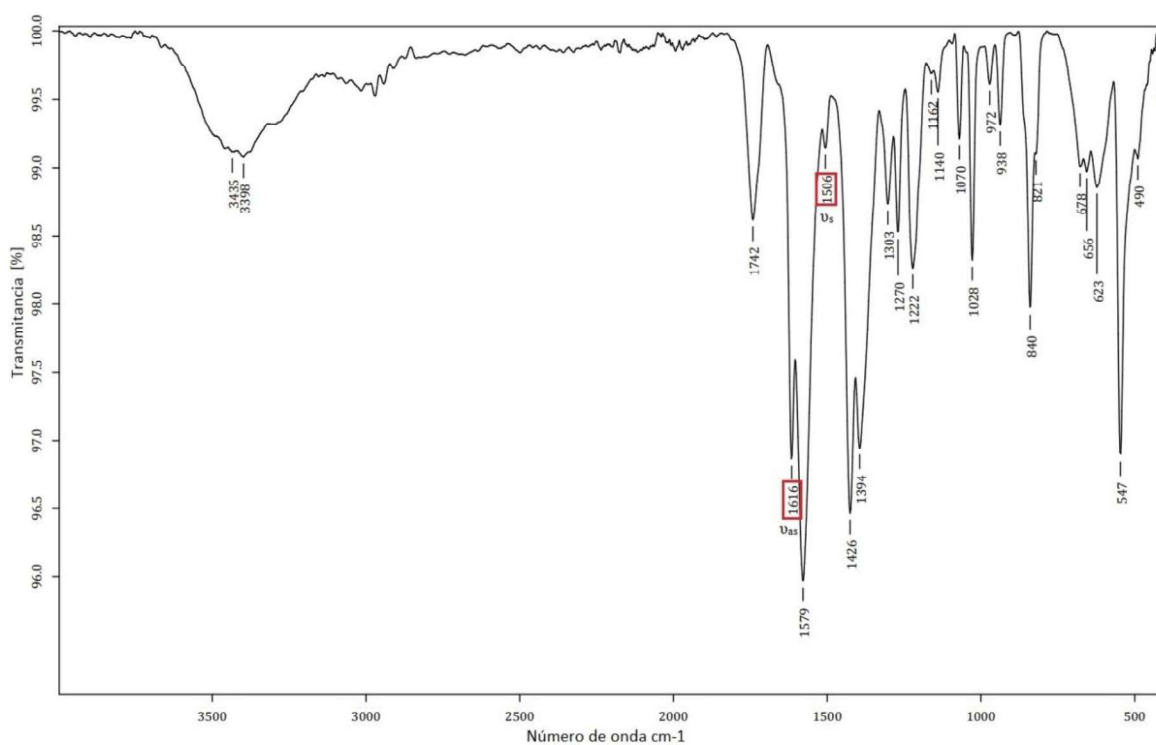


Figura 61. Espectro de IR para el polímero 7.

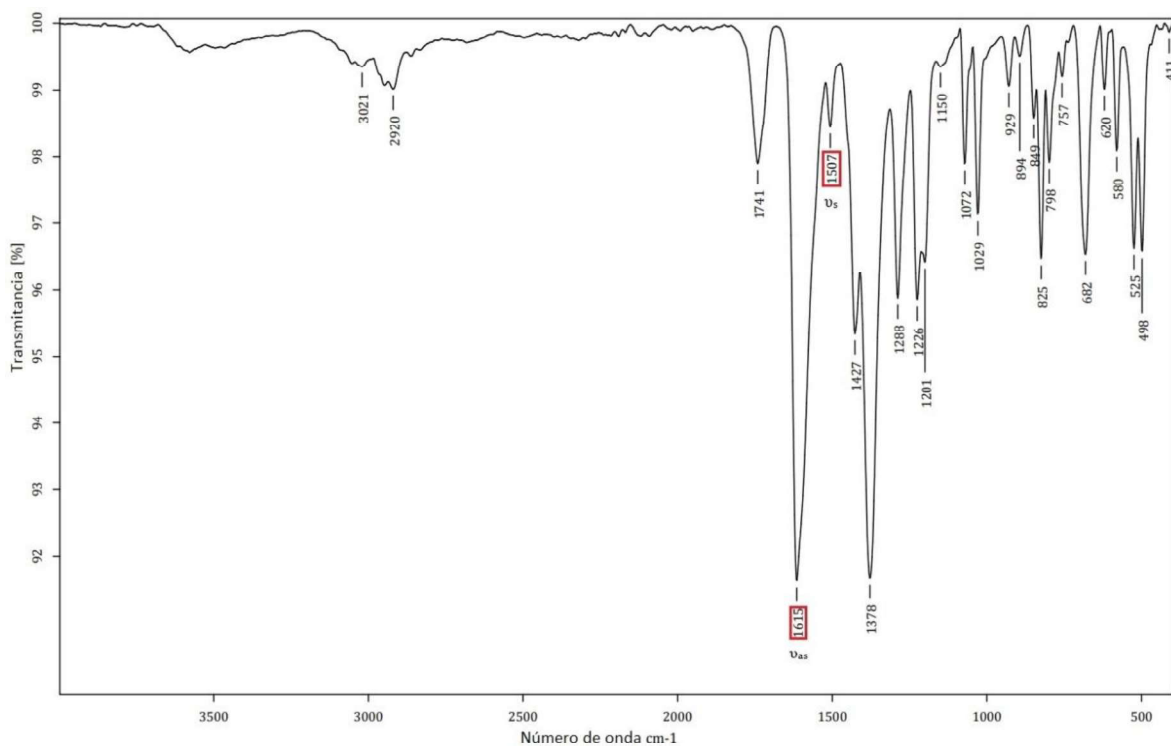


Figura 62. Espectro de IR para el polímero 8.

Los cristales obtenidos de los polímeros de coordinación $[Zn(3tio)(4dpe)]_n$ (**7**) y $\{[Zn(3tio)(4tmd)] \cdot 2H_2O\}_n$ (**8**) presentaron las dimensiones adecuadas para su análisis por difracción de rayos-X de monocristal. En la tabla 12 se muestran los datos cristalográficos más importantes.

Tabla 12. Análisis de las estructuras cristalinas poliméricas de 7 y 8.

Polímero	7	8
Formula	$C_{18}H_{20}N_2O_4SZn$	$C_{19}H_{26}N_2O_6SZn$
P.M	425.79	475.85

Temperatura	100(2) K	100(2) K
Longitud de Onda	0.71073 Å	0.71073 Å
Sistema Cristalino	Ortorrónico	Monoclínico
Grupo Espacial	Ccca	P2 ₁ /n
a	23.6056(8) Å	9.4672(3) Å
b	33.7894(12) Å	18.0043(5) Å
c	11.0501(4) Å	12.4130(4) Å
α	90°	90°
β	90°	90.4004(6)°
γ	90°	90°
Volumen	8813.8(5) Å ³	2115.75(11) Å ³

Z	16	4
Densidad Calculada	1.284 Mg/m ³	1.494 Mg/m ³
Coefficiente de Absorción	1.231 mm ⁻¹	1.297 mm ⁻¹
F (000)	3520	992
Tamaño de Cristal	0.498 x 0.321 x 0.288 mm ³	0.325 x 0.313 x 0.210 mm ³
Rangos de los índices	-23<=h<=30 -43<=k<=43 -14<=l<=14	-12<=h<=12 -23<=k<=23 -16<=l<=16
Reflexiones colectadas	27575	23005
Método de refinación	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Índices finales R [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0370 wR2 = 0.0874	R1 = 0.0205 wR2 = 0.0536
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0465 wR2 = 0.0925	R1 = 0.0218 wR2 = 0.0542
Diferencia más grande pico-hueco	1.160 y -0.551 e.Å ⁻³	0.448 y -0.239 e.Å ⁻³

El polímero **7** cristaliza en un sistema ortorrómbico con un grupo espacial $Ccca$, mientras que **8** cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial $P2_1/n$, ambos forman un polímero de coordinación bidimensional (2D) infinito. En la estructura molecular del polímero **7** se puede visualizar que al centro metálico de Zn, lo rodean dos ligantes de 3,3'-ditiopropionato y dos ligantes de 1,2-Bis(4-piridil)etano, para el polímero **8** se observa en la estructura molecular que al centro metálico de Zn se une un ligante de 3,3'-ditiopropionato y uno de 4,4'-trimetilendipiridina, además de dos moléculas de agua que se encuentran ocluidas dentro del sistema cristalino (figura 63).

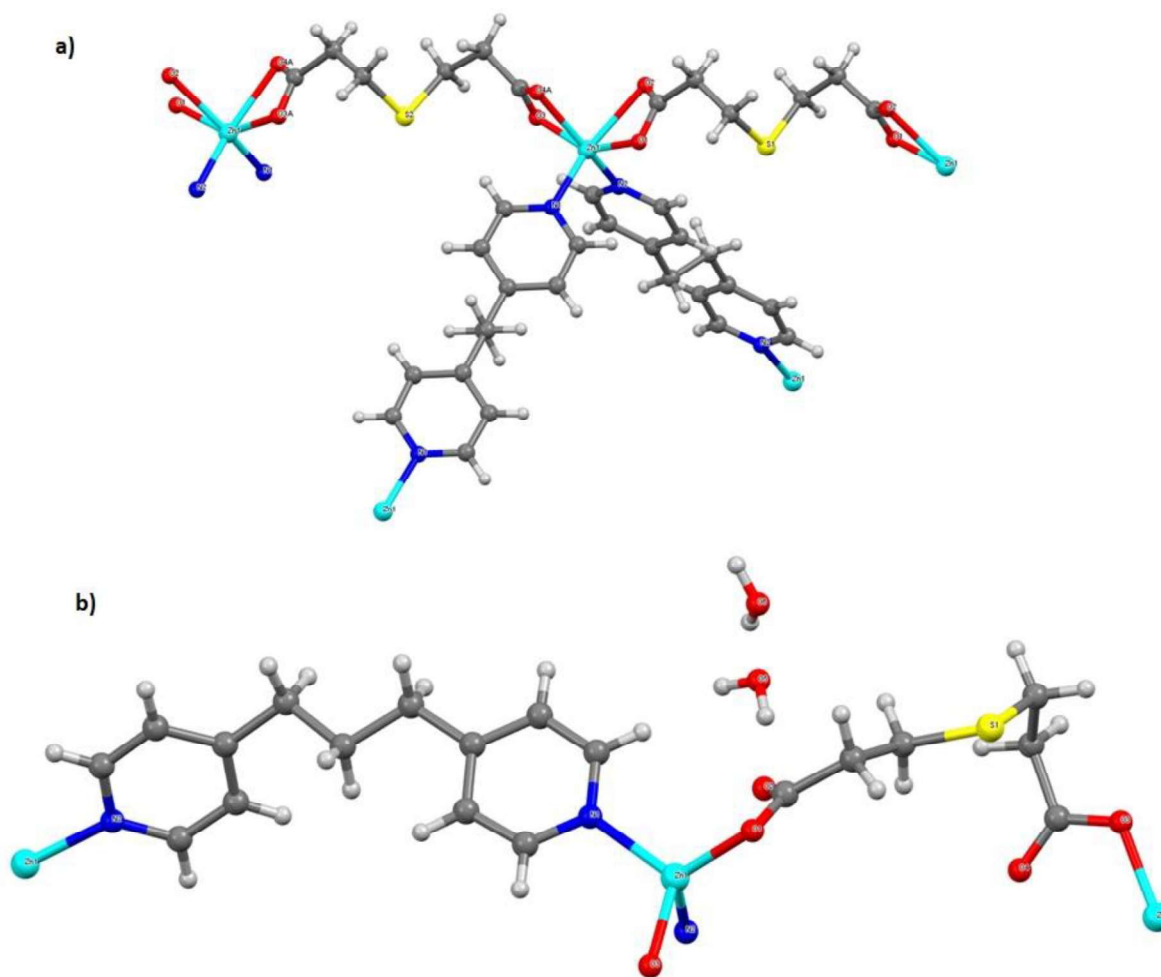


Figura 63. Estructura molecular de los polímeros a) **7** y b) **8**.

La esfera de coordinación de **7** se muestra en la figura 61a, el centro metálico es hexacoordinado y está rodeado por cuatro átomos de oxígeno O(1), O(2), O(3) y O(4) los cuales provienen del ligante 3,3'-ditiopropionato que se coordina de forma bidentada, y dos

átomos de nitrógeno N(1) y N(2) del 1,2-Bis(4-piridil)etano. El Zn tiene una configuración octaédrica distorsionada (figura 64a), donde las posiciones axiales están ocupadas por O(4) y N(2) con un ángulo O(4)-Zn-N(2) de 157.12° , que para una geometría octaédrica ideal este ángulo debería de ser 180° . Las posiciones ecuatoriales están ocupadas por O(1), O(2), O(3) y N(1), donde los ángulos O(1)-Zn-O(2), O(2)-Zn-O(3), O(3)-Zn-N(1) y N(1)-Zn-O(1) tienen valores de 58.06° , 97.3° , 101.7° y 98.3° , respectivamente; ahora bien en un octaedro ideal el valor de estos ángulos debería ser de 90° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia del ligante 3,3'-ditiopropionato y al modo de coordinación del mismo, ya que se coordinó de modo bidentado. La distorsión de la geometría octaédrica se observa además al calcular el ángulo diedro de los planos O(1)-O(2)-Zn y O(3)-N(1)-Zn, que tiene un valor de 29.9° . En la tabla 13 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Zn-O(1), Zn-O(2), Zn-O(3) y Zn-O(4) los valores son 2.0174, 2.4297, 1.903 y 2.574 Å, respectivamente (la distancia Zn-O(4) es generada, esto debido a que no se obtuvo en el reporte del análisis de difracción de rayos-X). Para el caso de Zn-N(1) y Zn-N(2) las distancias son 2.0642 y 2.0607 Å; los cuales son similares a compuestos con iones de Zn(II) [101].

En el caso del polímero **8** el centro metálico de Zn se encuentra tetracoordinado, está rodeado por dos átomos de oxígeno O(1) y O(3) los cuales son del ligante 3,3'-ditiopropionato que se coordina de manera monodentada, también tiene dos átomos de nitrógeno N(1) y N(2) de la 4,4'-trimetilendipiridina. El Zn posee una geometría tetraédrica distorsionada (figura 64b), los ángulos de O(1)-Zn-O(3), O(1)-Zn-N(1), O(1)-Zn-N(2), O(3)-Zn-N(1), O(3)-Zn-N(2) y N(1)-Zn-N(2) tienen los siguientes valores 110.10° , 115.19° , 124.45° , 112.48° , 90.03° y 101.99° , respectivamente; ahora bien en un tetraedro ideal el valor de estos ángulos debería ser de 109.5° , y la distorsión de la geometría se debe a la presencia moléculas de agua que se encuentran ocluidos dentro de la red cristalina, ya que estas tienen interacciones de tipo puente de hidrógeno con el ligante 3,3'-ditiopropionato. En la tabla 14 se resumen las longitudes de enlace de la esfera de coordinación del metal, en donde para Zn-O(1) y Zn-O(3) los valores son 1.9608 y 1.9748 Å. Para el caso de Zn-N(1) y Zn-N(2) las distancias son 2.0254 y 2.0629 Å, los cuales corresponden a valores encontrados para el ion Zn(II) [101].

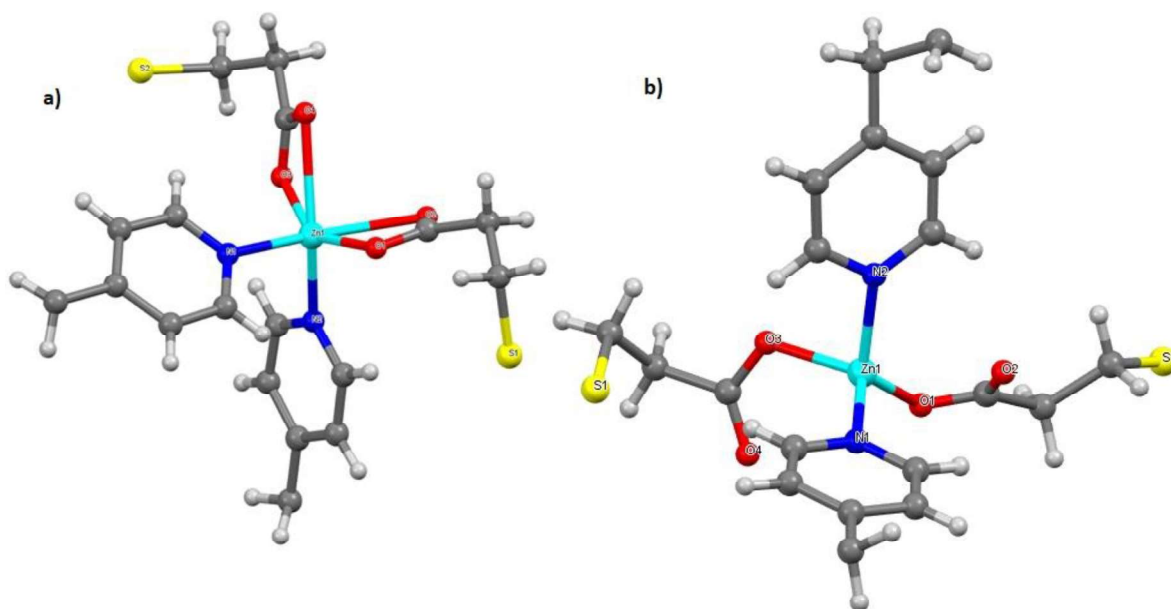


Figura 64. Esfera de coordinación de Zn, a) geometría octaédrica distorsionada en 7 y b) geometría tetraédrica distorsionada en 8.

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 3.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Zn-O(1)	2.0174	O(1)-Zn-O(2)	58.06
Zn-O(2)	2.4297	O(2)-Zn-O(3)	97.3
Zn-O(3)	1.903	O(3)-Zn-N(1)	101.7
Zn-N(1)	2.0642	N(1)-Zn-O(1)	98.3
Zn-N(2)	2.0607		

Tabla 14. Distancias y ángulos de enlace para el polímero 4.

Enlace	Distancia Å	Enlaces	Angulo °
Zn-O(1)	1.9608	O(1)-Zn-O(3)	110.10
Zn-O(3)	1.9748	O(1)-Zn-N(1)	115.19
Zn-N(1)	2.0254	O(1)-Zn-N(2)	124.45
Zn-N(2)	2.0629	O(3)-Zn-N(1)	112.48
		O(3)-Zn-N(2)	90.03
		N(1)-Zn-N(2)	101.99

Los polímeros 7 y 8 se extienden en una red polimérica bidimensional (2D), en el caso del polímero 7 se debe a que el ligante 3,3'-ditiopropionato se coordina de forma bidentada ($\eta^1:\eta^1$) y el 1,2-Bis(4-piridil)etano se coordina de manera monodentada formando un puente entre dos centros metálicos (figura 65). En el polímero 8 el 3,3'-ditiopropionato se coordina de forma monodentada ($\eta^1:\eta^0$) y la 4,4'-trimetilendipiridina se coordina de manera monodentada formando un puente entre dos centros metálicos (figura 66).

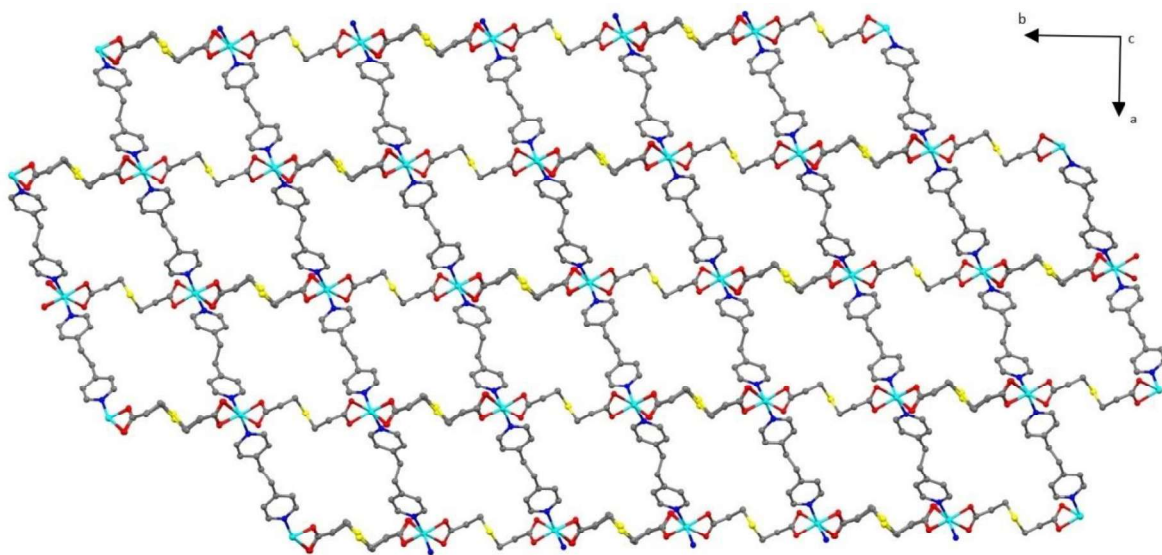


Figura 65. Estructura polimérica bidimensional (2D) para 7 (vista desde el eje c).

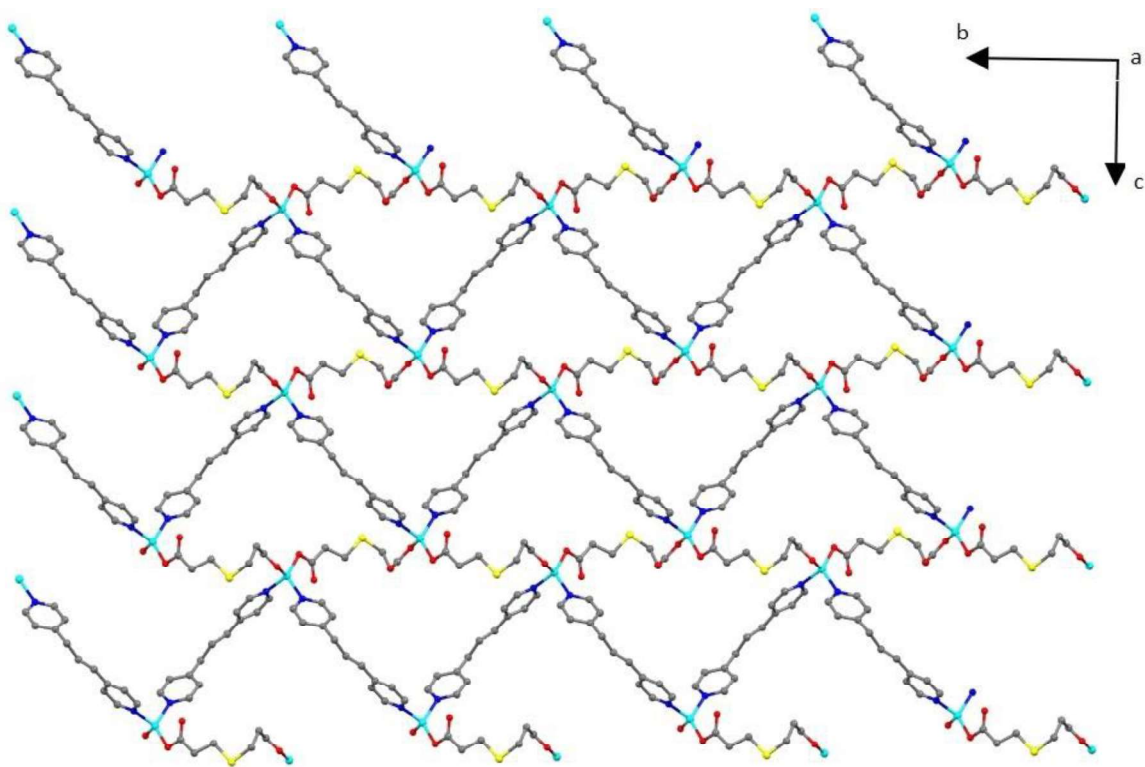


Figura 66. Estructura polimérica bidimensional (2D) para 8 (vista desde el eje a).

La estructura cristalina del polímero **8** se estabiliza también por la presencia de puentes de hidrógeno (tabla 15) formando una estructura supramolecular tridimensional (3D). Las interacciones de puente de hidrógeno, entre el oxígeno O(3) correspondiente al carboxilato coordinado del 3,3'-ditiopropionato y el O(6) proveniente de la molécula de agua ocluida en la red [O(3)···H(6A)-O(6)], además se forma otro puente de hidrógeno con esta misma molécula de agua y el O(5) de otra molécula de agua ocluida [O(5)···H(6B)-O(6)] y el puente de hidrógeno con el átomo del O(5) nuevamente de esta misma molécula de agua con el O(2) del carboxilato no coordinado del 3,3'-ditiopropionato [O(2)···H(5D)-O(5)], generando que las láminas del polímero bidimensional generen una estructura supramolecular en tres dimensiones (3D) (figura 67).

Tabla 15. Ángulos y distancias de los puentes de hidrógeno.

Átomos	Distancias (Å)	Átomos	Ángulo (°)
O(6)-H(6A)···O(3)	2.112	O(6)-H(6A)···O(3)	170.9
O(6)···O(3)	2.9429		
O(6)-H(6B)···O(5)	2.053	O(6)-H(6B)···O(5)	163.4
O(6)···O(5)	2.8697		
O(5)-H(5D)···O(2)	1.992	O(5)-H(5D)···O(2)	165.2
O(5)···O(2)	2.8124		

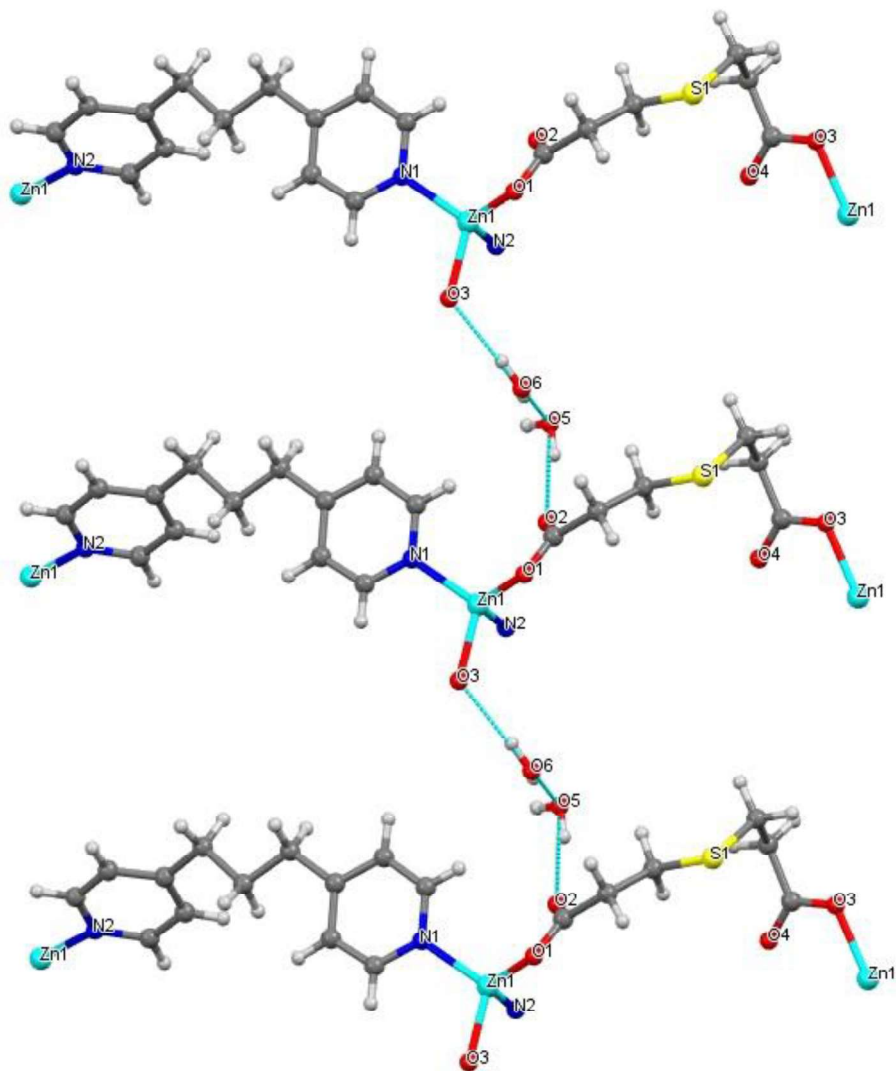


Figura 67. Puentes de hidrógeno, formando una estructura supramolecular tridimensional (3D) en el polímero 8.

La topología que se muestra en el polímero 7 es *hcb* donde $ZA = C_6H_8O_4S$, $ZB = H_2$, $ZC = H$, $ZD = C_2H_4S$, $ZE = C_{12}H_{12}N_2$, $ZF = CO_2$ y $ZG = Zn$ (figura 68a). Para el polímero 8 la topología corresponde a *sql* donde $ZA = C_6H_8O_4S$, $ZB = C_{13}H_{14}N_2$, $ZC = H_2O$ y $ZD = Zn$ (figura 68b).

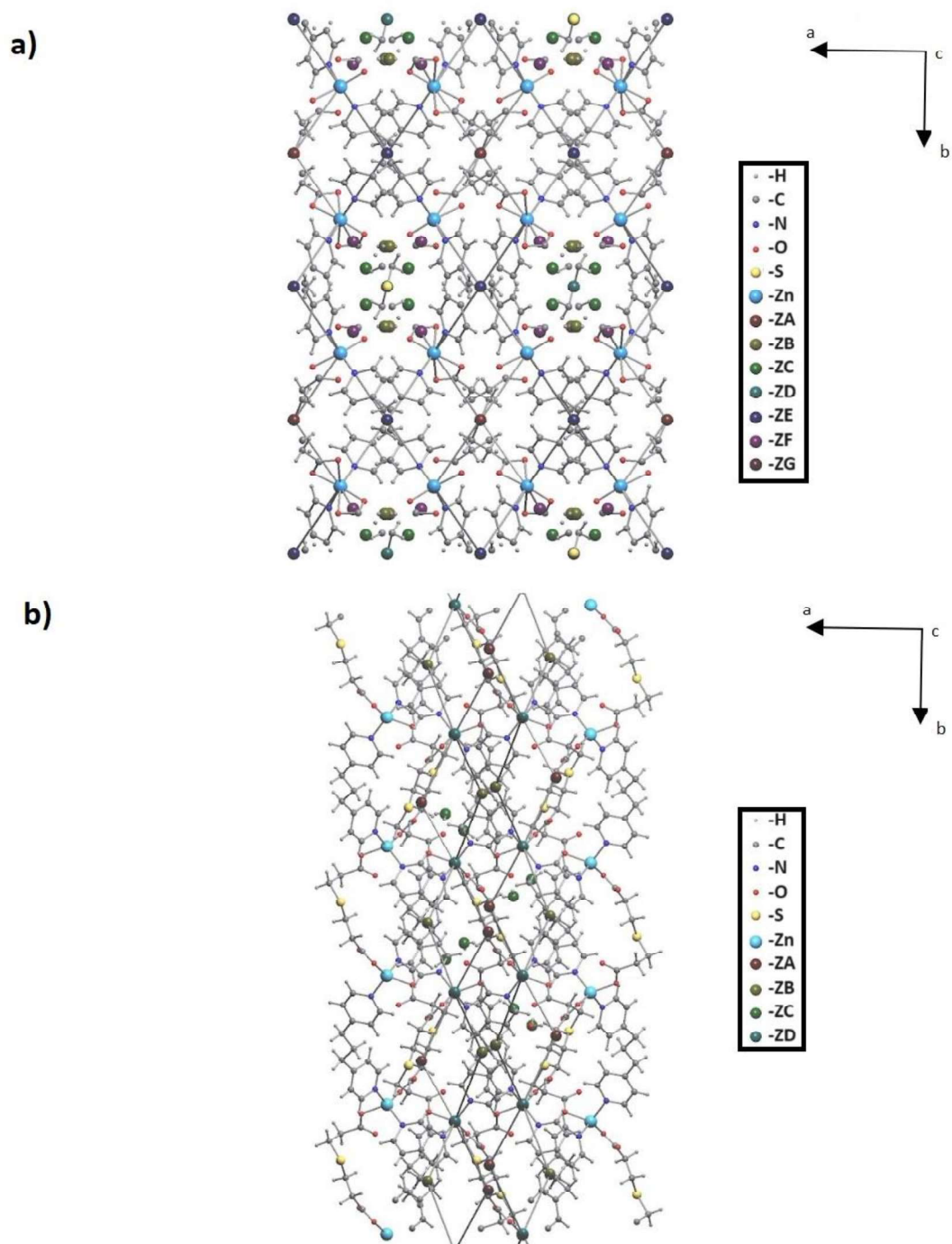


Figura 68. Topología de la estructura cristalina para los polímeros a) 7 y b) 8 (vista desde el eje c).

Las propiedades ópticas de los polímeros **7** y **8** se observan a través del espectro de reflectancia difusa UV-vis a temperatura ambiente (figuras 69a y 70a). La banda prohibida (E_g) de los compuestos **7** y **8** es de 3.51 y 3.90 eV respectivamente; se obtuvieron en un gráfico del método Tauc (figuras 69b y 70b); en ambos polímeros los valores de la banda

prohibida óptica sugiere que ambos polímeros pueden poseer la capacidad potencial para utilizarse como fotocatalizadores, ya que su E_g corresponde al espectro visible [92].

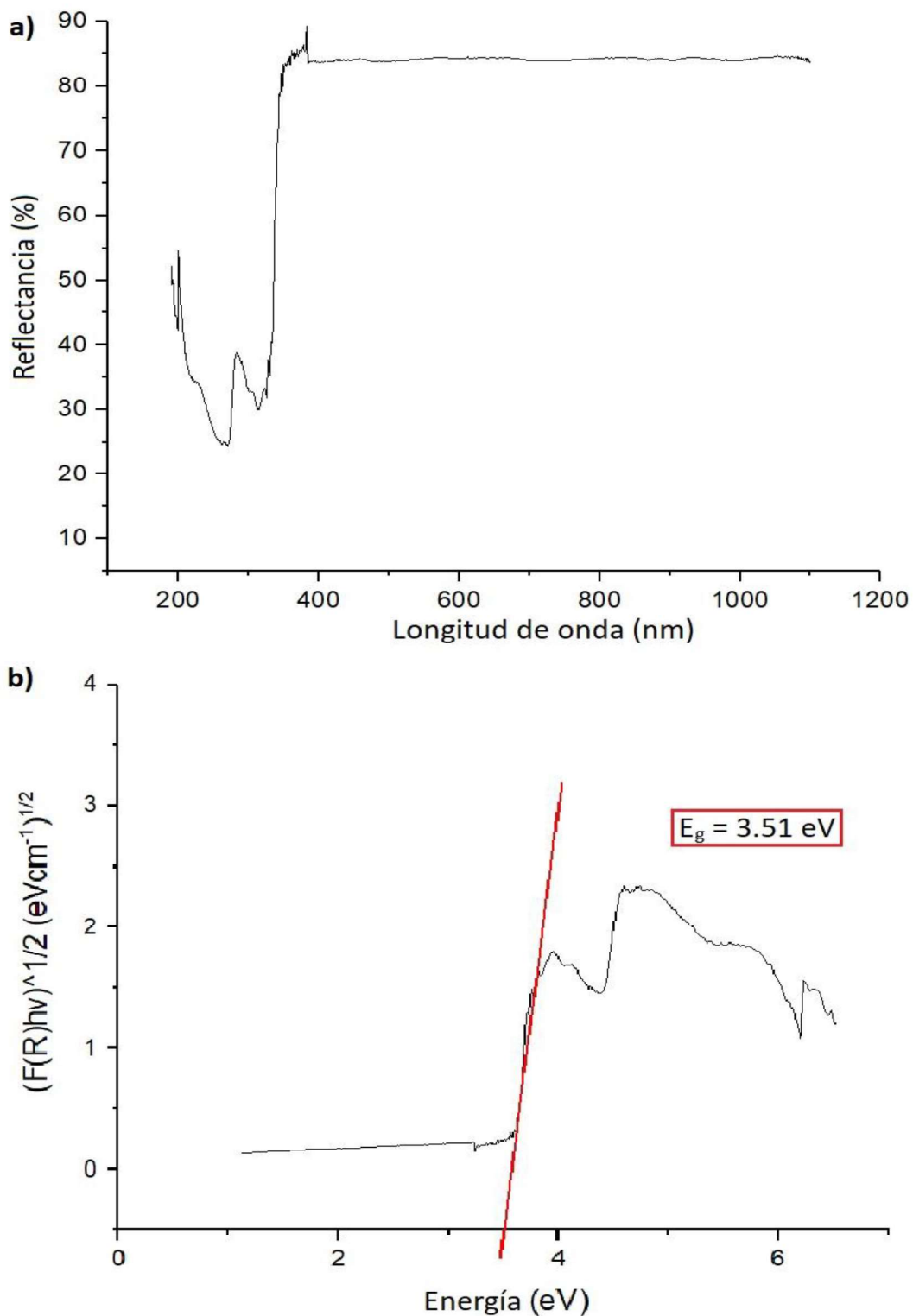


Figura 69. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 7.

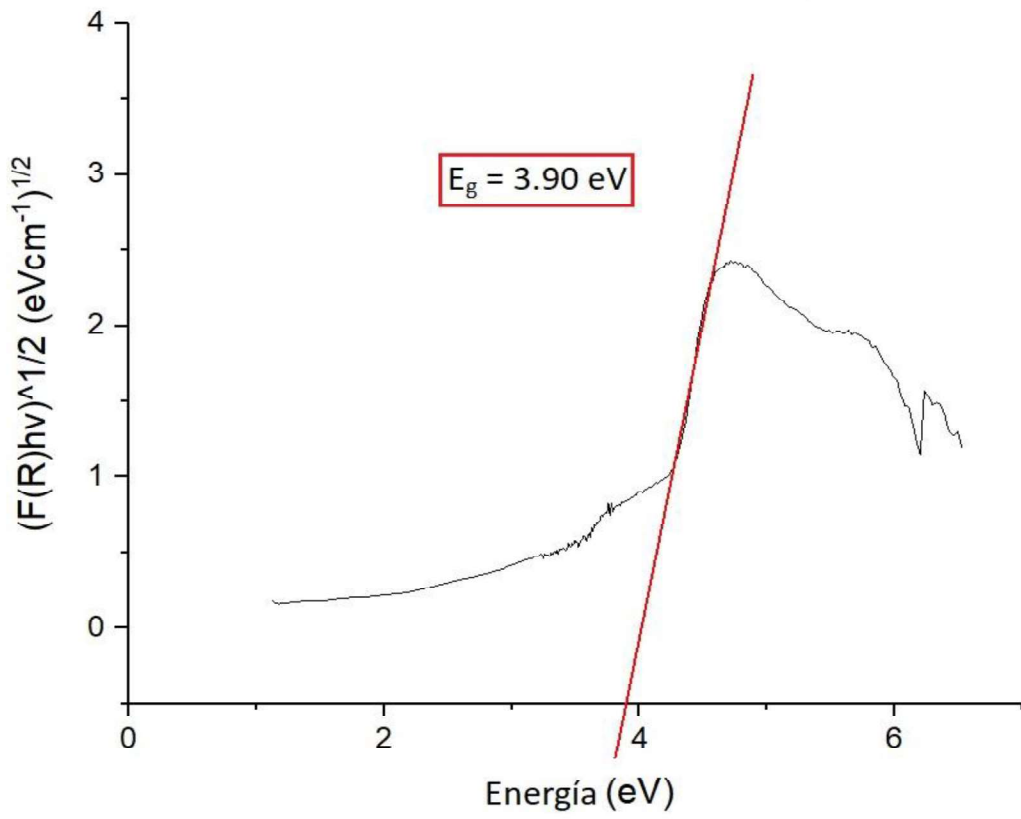
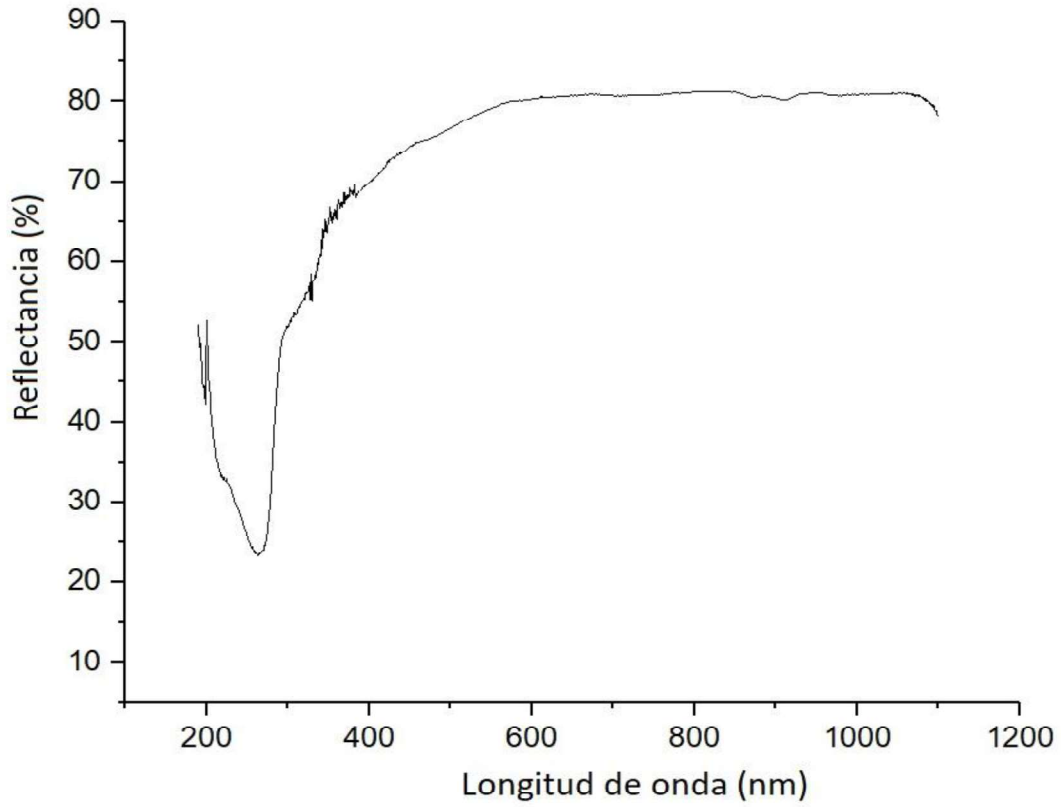


Figura 70. a) Espectro de reflectancia difusa y b) gráfica para la determinación del Band gap, para 8.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Los polímeros $\{[\text{Co}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**1**) y $\{[\text{Cd}(\text{fum})(4\text{tmd})(\text{OH}_2)] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**2**), fueron obtenidos a partir de los ligantes fumarato y la 4,4-trimetiledipiridina, donde la principal diferencia (además del ion metálico, Co(II) para **1** y Cd(II) para **2**) se presenta en la forma de coordinación del fumarato, ya que en el polímero **1** lo hace de manera monodentada ($\eta^1:\eta^0$) y bidentada ($\eta^1:\eta^1$), mientras que en el polímero **2** se coordina de manera bidentada ($\eta^1:\eta^1$); generando así una geometría octaédrica distorsionada (en **1**) y bipirámide pentagonal distorsionada (en **2**). Sin embargo, en ambos casos se genera una estructura polimérica bidimensional (2D). En **1** se presenta una nueva topología, mientras que en **2** corresponde a una 2C1.

El polímero **1** presenta un comportamiento antiferromagnético débil ya que tiene una constante de Weiss de $\Theta = -15.2$ K. El polímero **2** en estado sólido presenta dos bandas de emisión fotoluminiscente en 316 y 364 nm tras una excitación a 265 nm, además se probó en distintos disolventes, donde se observó mayor respuesta en la intensidad de fluorescencia para butanol (BuOH), acetonitrilo (MeCN) y etanol (EtOH), lo que los vuelve candidatos para ser probados como quimiosensores en algunos contaminantes. Además, se realizaron las pruebas para la remoción de naranja de metilo con el polímero **2**, en donde el modelo cinético de pseudo primer orden se ajustó mejor considerando los criterios coeficiente de correlación y error relativo promedio, lo que indica que estos procesos están controlados por la adsorción química o quimisorción.

En el caso de los polímeros $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpy})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**3**) y $[\text{Mn}(4\text{ditio})(4\text{dpet})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (**4**) se obtuvieron a partir de Mn (II), donde el 4,4'-ditiodiobutarato se coordina de forma monodentada ($\eta^1:\eta^0$) en uno de los extremos y bidentada puente ($\mu_2-\eta^1:\eta^1$) en el otro extremo, y la principal diferencia es la dipiridina utilizada 4,4'-dipiridina (en **3**) y ,2-Di(4-piridil)etileno (para **4**). Estos polímeros son isoestructurales, donde a pesar de los distintos

ligantes dipiridina utilizados, en ambos casos se observa una estructura polimérica tridimensional (3D), obteniendo además un nuevo arreglo topológico en ambos casos. Los valores de banda prohibida (E_g) para **3** y **4** son de 2.01 y 1.79 eV respectivamente, lo cual sugiere que pueden tener la capacidad para poder ser utilizados como fotocatalizadores.

Además se sintetizaron también dos polímeros más, $\{[\text{Co}(\text{3tio})(\text{4dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**5**) y $\{[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4dpy})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**6**), donde los centros metálicos (Co para **5** y Zn en **6**) son heptacoordinados con una geometría bipirámide pentagonal distorsionada. Los ligantes utilizados en estos polímeros isoestructurales son la 4,4'-dipiridina y el 3,3'-tiodiopropianato que se coordina de forma bidentada ($\eta^1:\eta^1$) y bidentada puente ($\mu_2-\eta^2:\eta^1$) generando una red bidimensional (2D). La topología que presenta el polímero **5** es nueva, mientras que **6** es una topología desconocida. La banda prohibida (E_g) para **5** y **6** es de 2.89 y 2.93 eV respectivamente, lo cual sugiere que pueden tener la capacidad para poder ser utilizados como fotocatalizadores.

Por último se logró la síntesis de los polímeros $[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4dpe})]_n$ (**7**) y $\{[\text{Zn}(\text{3tio})(\text{4tmd})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**8**), en los cuales el metal central es un átomo de Zn, donde la diferencia es la dipiridina ya que en el polímero **7** se utilizó la 1,2-Bis(4-piridil)etano y en el **8** la 4,4'-trimetilendipiridina, mientras que el 3,3'-ditiopropianato se usó en ambos. En **7** el ligante 3,3'-ditiopropianato se coordina de forma bidentada ($\eta^1:\eta^1$) y en **8** lo hace de forma monodentada ($\eta^1:\eta^0$), lo cual provoca que en el primer caso (polímero **7**) se presente una geometría octaédrica distorsionada generando un arreglo de red bidimensional (2D), mientras que en el segundo caso (polímero **8**) genera una geometría tetraédrica distorsionada formando un polímero bidimensional (2D), sin embargo debido a esto, se presentan puentes de hidrogeno con las moléculas de agua ocluidas en el sistema generando así una estructura supramolecular tridimensional (3D). Las topologías que presentan son *hcb* y *sql* para **7** y **8** respectivamente.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] D. R. Askeland, W. J. Wright; *The Science and Engineering of Materials* (2015); 7a Ed; 5-35.
- [2] W. D. Callister, D. G. Rethwisch; *Materials Science and Engineering: An Introduction* (2017); 8a Ed; 2-27.
- [3] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami; *Trends Analyt. Chem.* (2019); 118; 401-425.
- [4] Y. R. Lee, J. Kim, W. S. Ahn; *Korean J. Chem. Eng.* (2013); 30; 1667-1680.
- [5] A. Téllez, R. A. Morales, D. Martínez, V. Sánchez, R. Escudero, F. Morales; *J. Chem. Cryst.* (2022); 52; 73-80.
- [6] J. Jun, J. Wub, H. Yong, L. Bao, L. Jian, P. Rajendra, K. Abhinav, S. R. Batten; *Cryst. Eng. Comm.* (2017); 19; 6464-6472.
- [7] A. Bi, S. Wang, M. Liu, S. Duab, W. Liao; *Chem. Comm.* (2013); 49; 6785-6787.
- [8] G. K. Kolea, J. J. Vittal; *Chem. Soc. Rev.* (2013); 42; 1755-1775.
- [9] F. A. Cotton, G. Willkinson, P. L. Gauss; *Basic Inorganic Chemistry* (1991); 2nd Ed; 245.
- [10] S. Sanda, S. Biswas, S. Konar; *Inorg. Chem.* (2015); 54; 1218-1222.
- [11] W. L. Leong; J. J. Vittal; *Chem. Rev.* (2011); 111; 688-764.
- [12] J. Jaramillo, V. Sánchez, I. García, R. A. Morales, D. Martínez, A. Téllez, L. D. Rosales, R. Escudero, F. Morales; *Z. Anorg. Allg. Chem.* (2018); 17; 19-22.
- [13] M. Du, C. P. Li, C. S. Liu, S. M. Fan; *Coord. Chem. Rev.* (2013); 257; 1282-1305.
- [14] R. Haldara, T. K. Maji; *Cryst. Eng. Comm.* (2013); 1-43.

- [15] M. Tran, K. Kline, Y. Qin, Y. Shen, M. D. Green, S. Tongay; *Appl. Phys. Rev.* (2019); 6; 041311-18.
- [16] X. Wei, D. Liu, Y. Li, G. Cui; *J. Solid State Chem.* (2019); 272; 138-147.
- [17] C. B. Aakeroy, N. R. Champness, C. Janiak; *Cryst. Eng. Comm.* (2010); 12; 22-43.
- [18] I. Beletskaya, V. S. Tyurin, A. Y. Tsivadze, R. Guillard, C. Ster; *Chem. Rev.* (2009); 5; 1659-1713.
- [19] A. M. Kirillov; *Coord. Chem. Rev.* (2011); 255; 1603-1622.
- [20] D. Venkataraman, Y. Du, S. R. Wilson, K. A. Hirsch, P. Zhang, J. S. Moore; *J. Chem. Edu.* (1997); 74; 915-918.
- [21] J. C. Bünzli; *J. Coord. Chem.* (2014); 67; 3706-3733.
- [22] Li. N. Zheng, F. H. Wei, H. M. Hu, C. Bai, X. L. Yang, X. Wang, G. Xue; *Polyhedron* (2019); 161; 47-55.
- [23] J. K. Nath, A. Mondal, A. K. Powell, J. B. Baruah; *Cryst. Growth Des.* (2014); 9; 4735-4748.
- [24] B. Xu, J. Xie, H. M. Hu, X. L. Yang, F. X. Dong, M. L. Yang, G. L. Xue; *Cryst. Growth Des.* (2014); 4; 1629-1941.
- [25] Y. S. Xue, C. Zhang, J. Q. Lv, N. N. Chen, J. Wang, X. R. Chena, L. Fan; *Cryst. Eng. Comm.* (2021); 23; 1497-1506.
- [26] N. Li, R. Feng, J. Zhu, Z. Chang, X. Bu; *Coord. Chem. Rev.* (2018); 375; 558-586.
- [27] R. Sen, A. Halder, D. Ghoshal; *Polyhedron* (2020); 183; 1-8.
- [28] W. Wang, H. Mattoussi; *Acc. Chem. Res.* (2020); 53; 1124-1138.
- [29] N. Morales, M. Rodríguez, A. Téllez, D. Martínez, R. A. Morales, V. Sánchez; *J. Chem. Cryst.* (2019); 49; 8-20.
- [30] S. Baca, P. Kögerler; *Chemistry* (2021); 3; 314-326.

- [31] W. Yin, Y. Liu, Y. Ding, Q. Lin, X. Lin, C. Wu, X. Yaoc, Y. Ca; *Cryst. Eng. Comm.* (2015);17; 3619-3626.
- [32] W. P. Lustig, J. Li; *Coord. Chem. Rev.* (2018); 373; 116-147.
- [33] Z. Chen, S. Zhang, S. Zhang, Q. Sun, Y. Xiao, K. Wang; *Chem. Plus Chem.* (2019); 84; 190–20.
- [34] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi; *J. Am. Chem. Soc.* (1999); 121; 1651.
- [35] J. Jaramillo, “Materiales Metal-Orgánicos basados en metales del bloque-d y ligantes mixtos: síntesis, caracterización y fotocatalisis”, Tesis de Doctorado, UAEMex, ri.uaemex.
- [36] K. Wang, X. Yi, X. Wang, X. Li, E. Gao; *Dalton Trans.* (2013); 42; 8748-8760.
- [37] N. Stock, S. Biswas; *Chem. Rev.* (2012); 112; 933-969.
- [38] M. Dai, X. Su, X. Wang, B. Wu, Z. Ren, X. Zhou, J. Lang; *Cryst. Growth Des.* (2014); 14; 240–248.
- [39] M. Guardingo, P. Monje, F. Novio, E. Bellido, F. Busque, G. Molnar, A. Bousseksou, D. Molina; *ACS Nano* (2016); 10; 3206–3213.
- [40] J. Wanga, T. Fenga, Y. Li, Y. Suna, W. Donga, Y. Ding; *J. Mol. Struct.* (2021); 1231; 129950.
- [41] L. Li, S. Wang, T. Chen, Z. Sun, J. Luo, M. Hong; *Cryst. Growth Des.* (2012); 12; 4109–4115.
- [42] Q. Chen, X. Wang, H. Hu, J. Wang, R. An, F. Dong, M. Yang, G. Xue; *Polyhedron* (2014); 81; 517-524.
- [43] Y. Li, T. Gai, Y. Lin, W. Zhang, K. Li, Y. Liu, Y. Duan, B. Li, J. Ding, J. Li; *Inorg. Chem. Front.* (2020);7; 777-785.
- [44] A. Téllez, V. Sánchez, J. Jaramillo, L. D. Rosales, I. García, R. A. Morales, R. Escudero, F. Morales; *Transit. Met. Chem.* (2016); 41; 879–887.

- [45] H. Liu, Y. Wang, Z. Qin, D. Liu, H. Xu, H. Dong, W. Hu; *J. Phys. Chem. Lett.* (2021); 12; 1612–1630.
- [46] L. D. Rosales, D. Martínez, V. Sánchez, J. Jaramillo, A. Téllez, R. Escudero, F. Morales, J. Valdes, A. Dorazco; *New J. Chem.* (2020); 44; 10317.
- [47] D. Gatteschi; *Adv. Mat.* (1994); 6; 635-645.
- [48] W. S. Tyree; *Correlation of Structure and Magnetic Properties in Charge-transfer Salt Molecular Magnets Composed of Decamethylmetallocene Electron Donors and Organic Electron Acceptors* (2005); Tesis de Maestría; Virginia Polytechnic Institute; Blacksburg Virginia; 2-20.
- [49] L. Néel; *Annales de Physique (Paris)* (1948); 3; 137–198.
- [50] B. Moulton, M. J. Zaworotko; *Chem. Rev.* (2001); 101 (6); 1629.
- [51] N. C. Burtch, K. S. Walton; *Acc. Chem. Res.* (2015); 48 (11); 2850.
- [52] J. Jaramillo, A. Téllez, R. Martínez, R. Morales, D. Martínez, V. Sánchez, R. Escudero; *J. Coord. Chem.* (2016); 69; 1525-1540.
- [53] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk; *Optics and Spect.* (2011); 5; 814-824.
- [54] X. Wang, K. Zhang, L. Lv, R. Chen, W. Wang, B. Wu; *Cryst. Growth Des.* (2018); 3; 1799–1808.
- [55] S. Yong, X. Qing, F. Lianshe, C. Guang; *Cryst. Eng. Comm.* (2020); 22; 4875-4886.
- [56] M. Inukai, M. Tamura, S. Horike, M. Higuchi, S. Kitagawa, K. Nakamura; *Angew. Chem.* (2018); 130; 8823-8826.
- [57] J. Gu, M. Wen, Y. Cai, Z. Shi, D. S. Nesterov, M. V. Kirillova, A. M. Kirillov; *Inorg. Chem.* (2019); 58; 5875–5885.
- [58] J. Jun, W. Ke, A. Mohd, A. Abdullah, G. W. Suresh, C. Ratna, B. Lot, C. Wen; *J. Mol. Struct.* (2022); 1266; 133533.
- [59] X. Liang, Y. Jia, Z. Zhan, M. Hu; *Appl. Organomet. Chem.* (2019); 33; e4988.

- [60] T. D. Bennett, S. Horike; *Nat. Rev. Mater.* (2018); 3; 431-440.
- [61] Y. Yang, W. Zhu, L. Feng, Y. Chao, X. Yi, Z. Dong, K. Yang, W. Tan, Z. Liu, M. Chen; *Nano Lett.* (2018); 18; 6867–6875.
- [62] E. Y. Chen; *Chem. Rev.* (2009); 11; 5157–5214.
- [63] H. Zhang, G. Liu, L. Shi, H. Liu, T. Wang, J. Ye; *Nano Energy* (2016); 22; 149-168.
- [64] A. Rakshit, S. S. Meenakshi, B. Surbhi, A. C. Suresh; *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment* (2018); Editorial Elsevier; 135-175.
- [65] J. Wang, N. Chen, J. Qian, X. Chen, X. Zhang, L. Fan; *Cryst. Eng. Comm.* (2020);22; 6195-6206.
- [66] D. Zhao, J. Song, X. Zhang, F. Wang, B. Li, L. Yang, Y. Deng, Q. Li, L. Fan; *Cryst. Eng. Comm.* (2021); 23; 6245-6252.
- [67] A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro, N. Liu, S. Kment, R. Zboril, P. Schmuki; *ACS Catal.* (2019); 9; 345–364.
- [68] Y. Liu, J. Guo, X. Dao, X. Zhang, Y. Zhao, W. Sun; *Chem. Commun.* (2020); 56; 4110-4113.
- [69] M. S. Khan, M. Khalid, M. Shahid; *Polyhedron* (2021); 196; 11498.
- [70] J. Ma, N. Xu, Y. Liu, Y. Wang, H. Li, G. Liu, X. Wang, J. Li; *Inorg. Chem.* (2020); 59; 15495–15503.
- [71] S. J. Jia, W. Mab, X. S. Lia, J. D. Ana, H. M. Zhanga, Y. Lic, G. X. Dua, L. Feid, J. D. Lacosted, J. J. Liua, X. X. Wua, Y. Y. Liua, Z. Q. Yub, B. Ding; *Dyes Pigm.* (2019); 167; 51-59.
- [72] APEX 2 software suite. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [73] SHELX, G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112–122.
- [74] C. B. ShelXle, G. M. Hübschle, B. Sheldrick, J. Dittrich; *Appl. Cryst.* (2011); 44; 1281–1284.

- [75] A. Escobedo, I. I. Ruiz, M. de L. Ruiz, L. Tepech, M. Sánchez, J. E. Moreno; Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy; *Heliyon* (2019); 5; e01505.
- [76] A. Escobedo, I. I. Ruiz; *GapExtractor v1.0* (2018).
- [77] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu; *Phys. Status Solidi*. (1966); 627–637.
- [78] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka–Munk theory I. Theory and application; *J. Opt. Soc. Am. A*. (2004); 21; 1933.
- [79] L. Yang, B. Kruse, S.J. Miklavcic; *J. Opt. Soc. Am. A*. (2004); 21; 1942.
- [80] L. Yang, S.J. Miklavcic, Revised Kubelka–Munk theory III A general theory of light propagation in scattering and absorptive media; *J. Opt. Soc. Am. A*. (2005); 22; 1866.
- [81] G. B. Deacon, R. J. Phillip; *Coord. Chem. Rev.* (1980); 33; 227.
- [82] D. Martini, M. Pellei, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. H. White; *Inorg. Chim. Acta* (2002); 333; 72.
- [83] V. Zelenak, Z. Vargova, K. Gyoryova; *Spectrochim. Acta Part. A* (2007); 66; 262–272.
- [84] T. Ishioka, Y. Shibata, M. Takahashi, I. Kanesaka, Y. Kitagawa, K. T. Nakamura; *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Struct.* (1998); 54; 1827.
- [85] A. Téllez, J. Jaramillo, R. Martínez, R. A. Morales, M. A. Camacho, R. Escudero, V. Sánchez; *Polyhedron* (2015); 100; 373–381.
- [86] Y. He, Y. Zhou, Y. Zhao, Y. Zhang, L. Wang, S. Wu, F. Zhao; *Inorg. Chem. Commun.* (2022); 142; 109611.
- [87] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio; *Cryst. Growth Des.* (2014); 14; 3576–3586.
- [88] M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi; *Acc. Chem. Res.* (2008); 41; 1782-1789.
- [89] E. V. Alexandrov, V. A. Blatov, A. V. Kochetkov, D. M. Proserpio; *Cryst. Eng. Comm.* (2011); 13; 3947-3958.

- [90] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko; *Struct. Chem.* (2021); 32; 507–519.
- [91] E. V. Alexandrov, A. P. Shevchenko, V. A. Blatov; *Cryst. Growth Des.* (2019); 19; 2604-2614.
- [92] D. Sliney; *Eye* (2016); 30; 222–229.
- [93] Z. Chen, S. Zhang, S. Zhang, Q. Sun, Y. Xiao, K. Wang; *Chem. Plus Chem.* (2019); 84; 190–20.
- [94] S. Legergren, *About the Theory of so-Called Adsorption of Soluble Substances*,
K. Sven. Vetenskapsakad. Handl, 1898, Band 24, 1.
- [95] Y. S. Ho, G. McKay, *Pseudo-Second Order Model for the Sorption Processes*,
Process Biochem, 1999, 451.
- [96] V. A. Dubskikh, A. A. Lysova, D. G. Samsonenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin; *J. Struct. Chem.* (2022); 63; 227–234.
- [97] A. Téllez, “Estudio estructural de polímeros de coordinación de Cu, Mn, Co y Zn con ligante puente fumarato y ligantes auxiliares de tipo 2,2'-bipiridina”, Tesis de Maestría, UAEMex, ri.uaemex.
- [98] Y. He, L. Xiao, Z. Yuan, J. Zhang, Y. Wang, Na Xu; *Acta Cryst.* (2019); 75; 1562-1568.
- [99] S. Urcia, R. R. Arrieta, B. H. Toby, A. J. Hernández; *Cryst. Growth Des.* (2022); 22; 2382–2391.
- [100] P. A. Demakov, A. A. Ryadun, V. P. Fedin; *Polyhedron* (2022); 219; 115793.
- [101] A. M. Cheplakova, K. A. Kovalenko, D. G. Samsonenko, A. S. Vinogradov, V. M. Karpov, V. E. Platonov, V. P. Fedin; *Cryst. Eng. Comm.* (2019); 21; 2524-2533.