

**SÍNTESIS HIDROTHERMAL Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL,
TÉRMICA Y ESPECTROSCÓPICA (XRD-IR-UVVIS) DE UN
POLÍMERO DE COORDINACIÓN A PARTIR DE ITERBIO (III) Y EL
LIGANDO ÁCIDO 4-HIDROXI-FTÁLICO**

Tatiana Trujillo Marín

**Directores:
PhD. Richard D'Vries
PhD. Edwin Flores**

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Cali, Colombia
2019**

**SÍNTESIS HIDROTERMAL Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL,
TÉRMICA Y ESPECTROSCÓPICA (XRD-IR-UVVIS) DE UN
POLÍMERO DE COORDINACIÓN A PARTIR DE ITERBIO (III) Y EL
LIGANDO ÁCIDO 4-HIDROXI-FTÁLICO**

Tatiana Trujillo Marín

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al
título de:
Química**

**Directores:
PhD. Richard D'Vries
PhD. Edwin Flores**

**Línea de Investigación:
Química Molecular y Supramolecular
Grupo de Investigación:
QUIBIO**

**Universidad Santiago de Cali
Facultad de Ciencias Básicas,
Programa de Química
Ciudad, Colombia
2019**

IMPACTOS

Relacione el (los) impacto(s) que presentó el Trabajo de Grado

IMPACTO	PRODUCTO	BENEFICIARIO(S)
CIENTÍFICO	Síntesis y análisis espectroscópico, térmico y estructural de complejo Lantánido (III); Trabajo de grado; Programa de química; Ponencia en eventos científicos	Comunidad Científica

Este trabajo fue presentado bajo la modalidad de póster y “flash presentation” en la XVI semana de la química de la Facultad de Ciencias Básicas en la Universidad Santiago de Cali, con el título “Síntesis Hidrotermal y caracterización estructural, térmica y espectroscópica (XRD-IR-UVvis) del polímero de coordinación de lantánido (III) con Ácido 4-hidroxi-ftálico”.

SÍNTESIS HIDROTHERMAL Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, TÉRMICA Y ESPECTROSCÓPICA (XRD-IR-UVVIS) DE UN POLÍMERO DE COORDINACIÓN A PARTIR DE ITERBIO (III) Y EL LIGANDO ÁCIDO 4-HIDROXI-FTÁLICO

Tatiana Trujillo Marín¹, Richard D'Vries¹, Edwin Florez¹.

¹Grupo de Investigación en Química Molecular y Supramolecular.

Facultad de Ciencias Básicas. Universidad Santiago de Cali.

Campus Pampalinda Calle 5 # 62-00. Santiago de Cali. Colombia

RESUMEN

El compuesto de coordinación con fórmula $[Yb_3(AF)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$ donde AF= Ácido 4-hidroxi-ftálico, se obtuvo mediante síntesis hidrotermal por la reacción de una sal de Yb^{3+} con el ligando AF. El producto policristalino se caracterizó mediante espectroscopia infrarroja, UV-vis y análisis termogravimétrico con el fin de identificar y determinar la fórmula molecular del compuesto obtenido. Inicialmente se partió del ligando IFPH= 4,4'-(4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (anhídrido ftálico), el cual se sometió a un tratamiento de hidrólisis ácida para obtener IFPA= 4,4'-(4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (ácido ftálico) y posteriormente, a condiciones hidrotermales, obtener el compuesto AF, corroborado mediante análisis termogravimétrico. En este trabajo también se presenta el estudio preliminar para la determinación de los parámetros de celda y grupo espacial del compuesto, a partir de los datos de difracción de rayos X de polvo, por medio del programa EXPO2014.

Palabras clave: Complejo de Lantánido (III); Ligando dianhídrido de bisfenol A; Síntesis hidrotermal; Análisis Térmico; Degradación del ligando; Difracción de rayos X para polvo.

SYNTHESIS, THERMAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION (XRD-IR-UVVIS) OF YTTERBIUM (III) COORDINATION POLYMER WITH 4-HYDROXI-PHTHALIC ACID

ABSTRACT

$[Yb_3(AF)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$ (AF = 4-hydroxy phthalic acid) coordination compound have been synthesized under hydrothermal condition by reacting a salt of Yb^{3+} with the ligand AF. The polycrystalline product was characterized by infrared spectroscopy, UV-vis and thermogravimetric analysis to identify and determine the molecular formula of the compound obtained. It was initially start from the ligand IFPH = 4.4' - (4,4'-Isopropylidene diphenoxy) bis (phthalic anhydride) under acid hydrolysis treatment to give rise to IFPA = 4.4' - (4.4' -Isopropylidene diphenoxy) bis (phthalic acid) and subsequently to hydrothermal conditions to obtain the coordination compound. This molecular formula was corroborated by thermogravimetric analysis. This paper also presents the preliminary determination of the cell parameters and spatial group, based on X-ray powder diffraction data, using EXPO2014 software.

Keywords: Lanthanide(III) complex; bisphenol dianhydride A ligand; Hydrothermal synthesis; Thermal Analysis; Ligand degradation X-ray powder diffraction.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos cincuenta años, la ciencia de los materiales ha investigado con creciente interés la síntesis y propiedades físicas de los materiales porosos, desde el diseño e ingeniería de cristales hasta la química de materiales funcionales.¹ Uno de los principales ejemplos son las zeolitas, son aluminosilicatos porosos que permiten a moléculas huésped difundirse en las cavidades de su estructura, de este modo conducen a la selectividad de forma y tamaño sobre las partículas que puedan ser incorporadas.² Otro tipo de estructuras cristalinas potencialmente porosas son los polímeros de coordinación (CP's) conocidos en algunos casos como redes metal orgánicas (MOF's). Estos están formados por bloques de construcción molecular orgánico e inorgánico unidos a través de enlaces de coordinación con ligandos orgánicos multidentados para generar estructuras que se extienden en el espacio en una, dos o tres dimensiones. Precisamente la geometría y conectividad del ligando es la que determina la topología del MOF resultante.³ El grado y forma de conectividad de los nodos y los conectores determinan las características de una u otra red.² (Figura 1). Debido a que los MOF's presentan una porosidad permanente, tienen gran área de superficie, tamaño de poros y topología ajustable, lo que conduce a arquitecturas versátiles idóneas para aplicaciones prometedoras como intercambio iónico, adsorción, luminiscencia, magnetismo y catálisis.⁴

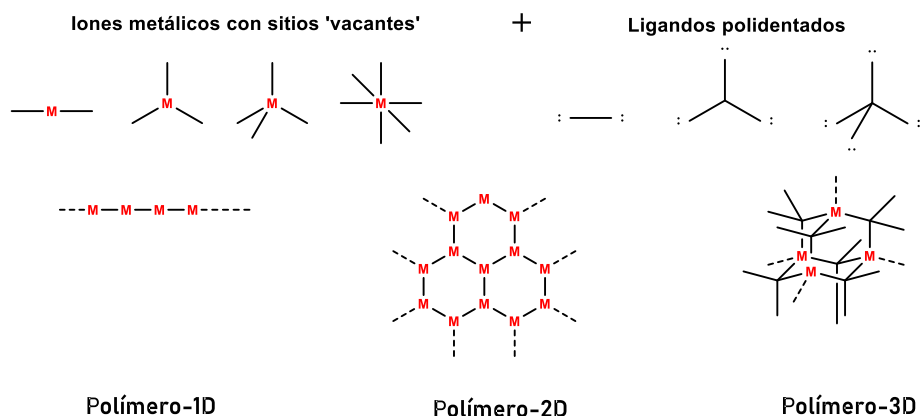


Figura 1. Componentes básicos para la formación de polímeros de coordinación.⁵

Las unidades inorgánicas empleadas para la formación de CP's designadas como unidad de construcción secundaria (SBU), son los metales lantánidos, los cuales son excelentes candidatos, ya que muestran una variedad amplia de números de coordinación a diferencia de los metales de transición. En todo caso, se predicen altos números de coordinación entre 3 y 12, siendo los números de coordinación 8 y 9 los más frecuentes, según la aglomeración entre los átomos donantes unidos directamente al ion.⁶ Dichas características de los metales lantánidos avalan el hecho de que a partir de ellos se hayan obtenido diversos tipos de redes tridimensionales.

Una propiedad de estos metales es la generación de transiciones f-f cuando interactúa con la radiación apropiada.⁷ Las transiciones dentro de la capa $4f^n$, son protegidas de su entorno por las capas $5s^2$ y $5p^6$, las que proporcionan a los lantánidos propiedades luminiscentes.⁸ Estos iones presentan absorción débil de luz debido a que las transiciones f-f son prohibidas por la regla de selección de Laporte. Sin embargo, este problema puede superarse mediante el acoplamiento de especies participantes en procesos de transferencia de energía, conocido como efecto antena. Este proceso consiste en tres pasos: el ligando orgánico absorbe energía, se la transfiere al metal generando la transición electrónica y luego produce luminiscencia por el relajamiento electrónico que se genera en el ion lantánido, exhibiendo emisiones fluorescentes.

Los ácidos policarboxílicos se han usado ampliamente como ligandos multifuncionales en el diseño de nuevos MOF's. La presencia de varios grupos carboxílicos con un grado variable de desprotonación, pueden proporcionar coordinación múltiple, lo que conduce a diferentes modos de coordinación y distintos ensamblajes en la estructura de polímeros de coordinación.⁹ El ligando que se empleó para la síntesis de polímeros de coordinación en este trabajo fue el 4,4'-(4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (ácido ftálico) (nombrado IFPA). Este compuesto no ha sido explorado en el diseño de CP's o MOF's, ni reportado en la literatura en ningún campo de la ciencia. Los grupos ácidos carboxílicos que presenta este ligando son producto del tratamiento de hidrólisis ácida del compuesto 4,4'-(4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (anhídrido ftálico), también conocido como dianhídrido de bisfenol A (nombrado IFPH) (**Figura. 2**). Este compuesto ha sido ampliamente utilizado en la síntesis de Poliimidas aromáticas¹⁰. Se ha reportado en muchos campos, como microelectrónica¹¹, luminiscencia, aeroespacial, así como para separación de gases¹¹, membranas de nanofiltración resistentes a solventes y capas antirreflectantes orgánicas.¹²

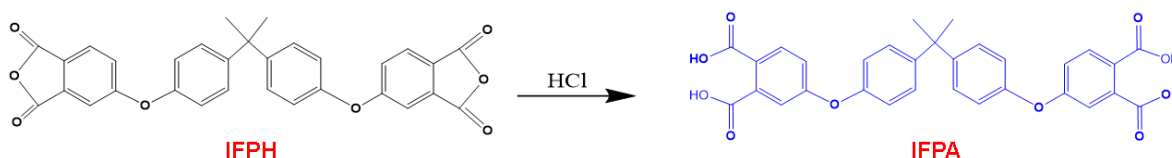


Figura 2. Tratamiento de hidrólisis del ligando IFPH y producto IFPA

Uno de los métodos convencionales utilizados para la síntesis de redes de coordinación es la técnica hidro y/o solvotermal. La síntesis es heterogénea, se mezclan reactivos sólidos y líquidos, en un reactor de acero inoxidable que en su interior contiene una cámara de teflón. El crecimiento cristalino se lleva a temperatura superior a 100°C durante uno o varios días. Para el estudio de la síntesis hidrotérmica se debe tener en cuenta la influencia de varios parámetros como el pH, el tipo de solvente, la relación molar metal-ligando, la temperatura y el tiempo de reacción;¹³ ya que de estos parámetros depende la cristalinidad, diversidad estructural del producto obtenido y asimismo las propiedades funcionales.

El solvente implicado en la obtención del producto cristalino fue el agua. En condiciones subcríticas las propiedades del agua cambian bruscamente e influyen favorablemente en las reacciones de cristalización. Muchos compuestos pueden disolverse en estas condiciones debido a la disminución de la constante dieléctrica y de la densidad. También hay un incremento en el producto iónico, lo cual es adecuado para reacciones ácido-base. (**Figura. 3**). En este trabajo se comprueba, a partir de un análisis termogravimétrico del compuesto obtenido, que, a causa del incremento del producto iónico del agua, el ligando IFPA se degrada mediante hidrólisis ácida del enlace difenil éter de la molécula para obtener el compuesto Ácido 4-hidroxi-ftálico (nombrado AF), el cual reacciona con el metal Yb(III) y da lugar a la formación del polímero de coordinación de fórmula $[Yb_3(AF)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$.

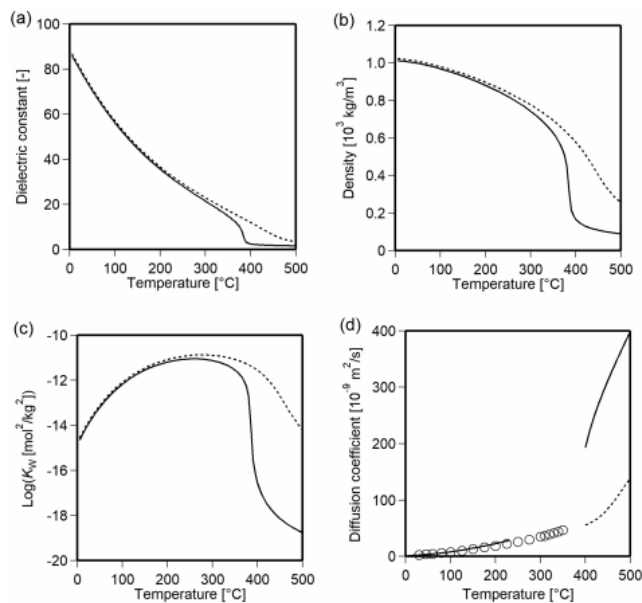


Figura 3. Propiedades del agua en función de la temperatura. **(a)** Constante dieléctrica, **(b)** Densidad, **(c)** Producto iónico, **(d)** Coeficiente de difusión.¹⁴

Partiendo de que los grupos carboxilato del AF se encuentren desprotonados, y todos los átomos de oxígeno de los aniones carboxilato tienen la posibilidad de coordinar con los iones metálicos, se pueden observar diversos modos de coordinación resumidos en la **Figura 4 (a-l)**.

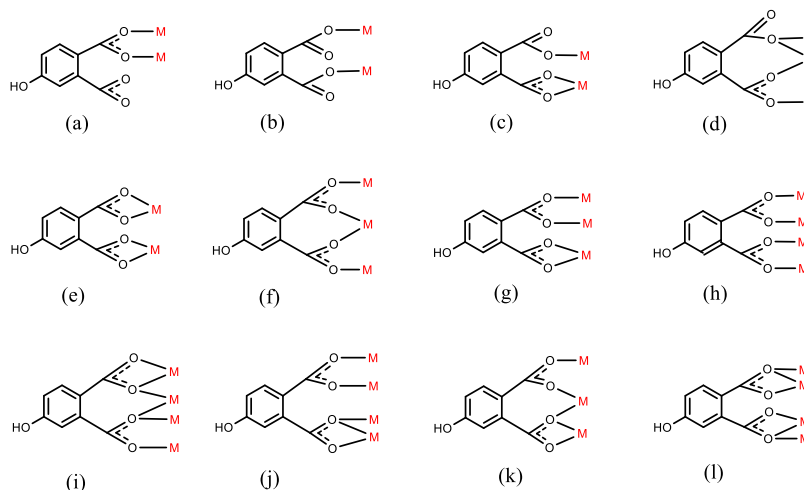


Figura 4. Posibles modos de coordinación del ligando AF.¹⁵

Este trabajo describe la síntesis hidrotérmica y caracterización espectroscópica, térmica y estructural del complejo de Iterbio (III) con el ligando AF, teniendo en cuenta el número de coordinación del ion Yb(III) y la diversidad del modo de coordinación del grupo carboxilato-Yb(III). El objetivo de este trabajo también fue discutir la influencia de las condiciones hidrotérmicas en la degradación estructural del ligando IFPA y asimismo en la formación de la red cristalina del complejo. Con el fin de caracterizar la fase cristalina e identificar los parámetros de celda unidad, se utilizó la técnica de difracción de rayos X para polvo y el programa EXPO2014.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales y metodología de síntesis.

Información general.

El reactivo 4,4'-(4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (anhídrido ftálico) (97%) fue adquirido de Sigma Aldrich. El Nitrato de Iterbio (III) pentahidratado grado analítico se adquirió en Panreac y los solventes en Merck Millipore. Los espectros FTIR se registraron en un espectrofotómetro FTIR Nicolet® 6700, utilizando pastillas de KBr en el rango de 250 y 4000 cm^{-1} . El análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DSC) se realizaron en un equipo Discovery SDT 650 de TA Instruments a un rango de temperatura de 25-900 °C, bajo atmósfera de nitrógeno (flujo de 100 mL / min) y velocidad de calentamiento de 20 °C min^{-1} . El patrón de difracción de rayos X de polvo (XRPD) se midió con un difractómetro Rigaku Ultima IV en el rango de 5°-60° con un tamaño de paso de 0,0200°/segundo y un tiempo de exposición de 3 segundos/paso.

Tratamiento del ligando 4,4 '- (4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (anhídrido ftálico).

El ligando orgánico IFPH se sometió a hidrólisis en medio ácido mediante reflujo. El ligando previamente pulverizado (0,500 g, 0,90 mmol) reaccionó con 15,0 mL de una solución acuosa 1,5 M de Ácido Clorhídrico. La mezcla fue agitada magnéticamente durante 90 minutos bajo condiciones de reflujo. El producto de reacción fue filtrado y lavado con agua. Se obtuvo un rendimiento de 82,3%.

Preparación del compuesto de coordinación $[\text{Yb}_3(\text{AF})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El compuesto de coordinación se sintetizó bajo condiciones hidrotermales. El ligando 4,4 '- (4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (ácido ftálico) (0,20 g, 3,6 mmol) se mezcló con $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,09 g, 2,0 mmol) en 18,0 mL de agua. La solución fue agitada magnéticamente a temperatura ambiente durante quince minutos; luego se introdujo en un recipiente de teflón y luego en una autoclave de acero inoxidable. La mezcla se calentó en un horno a 150°C durante 3 días. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto se filtró y se lavó con agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis para la obtención del polímero de coordinación se basó en obtener un material cristalino potencialmente poroso susceptible a ser estudiado por difracción de rayos X, a partir del ligando orgánico IFPA = 4,4 '- (4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (ácido ftálico) y diferentes metales lantánidos (Nd^{3+} , Dy^{3+} , Pd^{3+} , La^{3+} , Yb^{3+}), mediante la metodología de síntesis hidro y/o solvotermal. La cristalización y estructura dependieron de parámetros de composición como el tipo de solvente, concentración, relación molar de material de partida, y parámetros de proceso, como tiempo, temperatura y presión. En el **Anexo 1** se presentan las condiciones de reacción (solvente, relación molar, temperatura y tiempo). Se realizaron treinta y seis reacciones de las cuales se obtuvieron doce productos en polvo de fase amorfa y dos productos policristalinos (**Anexo 2**).

Debido a que el ligando IFPH presenta grupos anhídrido en su estructura, se sometió a un tratamiento de hidrólisis ácida mediante reflujo para romper el anillo y generar los respectivos ácidos carboxílicos. En agua se hidrolizan lentamente debido a que poseen grupos salientes muy básicos, y el agua por naturaleza es un nucleófilo débil. Para que la velocidad aumente se puede adicionar un ácido como catalizador. En la **Figura 5**, se describen las etapas a través de las cuales se llevó a cabo la hidrólisis ácida. Esta reacción ocurre mediante sustitución nucleofílica sobre el carbono carbonílico. En el paso **[1]**, el oxígeno del carbonilo se protona, siendo el carbono carbonílico más susceptible a ser atacado por un nucleófilo. En el paso **[2]**, el carbonilo protonado es atacado por el agua como nucleófilo para generar un alcohol y la formación del intermediario tetraédrico, etapa determinante de la velocidad de reacción.¹⁶ En el paso **[3]**, el agua actúa como base y desprotona el hidroxilo. En el paso **[4]** el oxígeno del anhídrido se protona, convirtiéndose en un mejor grupo

saliente. Por último, en el paso [5] el intermediario tetraédrico colapsa a un nuevo compuesto carbonilo y expulsa al grupo saliente R-OH, provocando la ruptura del anillo.

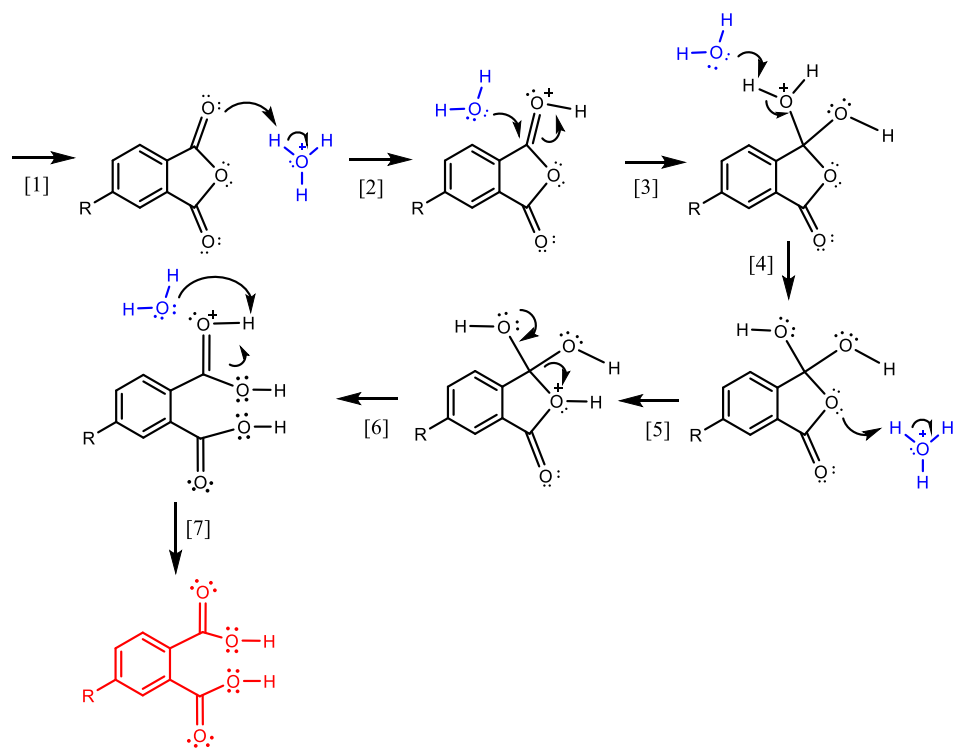


Figura 5. Hidrólisis de grupo anhídrido del ligando 4,4'- (4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis (anhídrido ftálico).

Con el fin de comprobar la ruptura del grupo anhídrido y asimismo la formación de ácido carboxílico, se analizó el espectro infrarrojo y ultravioleta visible del ligando ftálico anhídrido (IFPH) y ácido (IFPA). En la **Figura 6** se observan los espectros infrarrojos y en la **Tabla 1** se resumen las respectivas asignaciones de las bandas. En la **Figura 7** se observan los espectros ultravioleta visible.

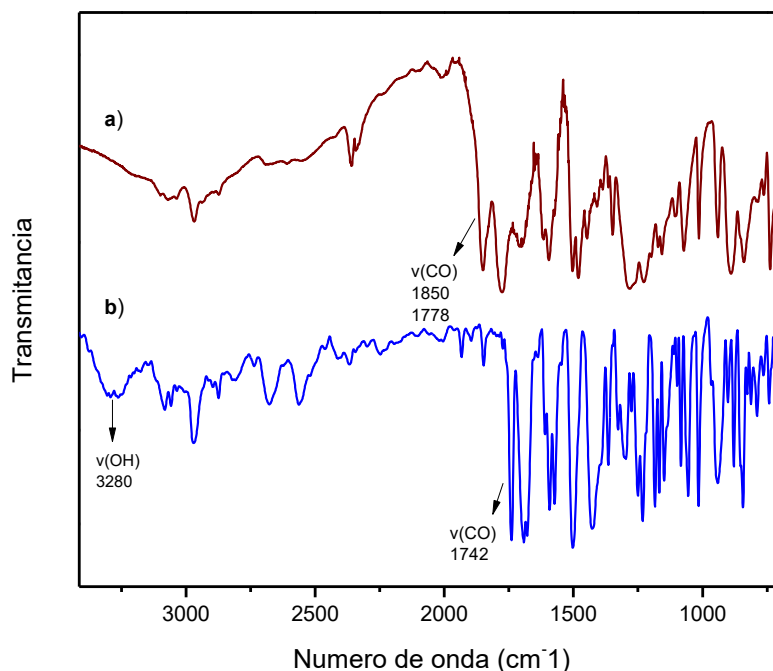


Figura 6. Espectro IR del ligando 4,4'- (4,4'-Isopropilideno difenoxi) bis **a)** IFPH (marrón) **b)** IFPA (azul).

En el espectro IFPH se observan dos bandas fuertes: en 1850 y 1778 cm^{-1} correspondiente al estiramiento característico de los grupos carbonilo del anhídrido. Por otro lado, en el espectro IFPA la absorción máxima correspondiente a la vibración del carbonilo se observa en 1742 cm^{-1} . Esta banda se desplazó a un menor número de onda ya que disminuye la frecuencia de tensión debido al rompimiento del anillo del anhídrido.¹⁷ Otra característica que confirma la ruptura es la aparición de una banda ancha de intensidad media entre 3300–3000 cm^{-1} , centrada en 3280 cm^{-1} en el espectro IFPA, asignable a la vibración de estiramiento O-H de un ácido carboxílico. El ligando contiene cuatro anillos de benceno di y trisustituidos, por lo tanto, exhiben modos de vibración de tensión C=C en 1592 y 1502 cm^{-1} . Los anillos también poseen estiramiento aromático C=C-H entre 3100-3000 cm^{-1} . El ligando también presenta grupo éter difenílico, los dos enlaces C-O-C son idénticos, hacen parte de carbonos insaturados aromáticos, la vibración de estiramiento asimétrico se encuentra entre 1300 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , centrada en 1232 cm^{-1} . El estiramiento simétrico de C-O-C para esta molécula se observa en 843 cm^{-1} .¹⁸ Por otra parte, el IFPA presenta vibración del enlace C-OH del ácido carboxílico, comprendida por la mezcla del estiramiento C-O y C-O-H, se encuentra entre 1200 y 1300 cm^{-1} , centrada en 1238 cm^{-1} . En efecto, la identificación es difícil debido a la superposición de los modos de flexión y estiramiento, por el alto grado de unión de átomos de hidrógeno con moléculas del medio acuoso y por el acoplamiento vibracional de C-O y C-O-H.¹⁹

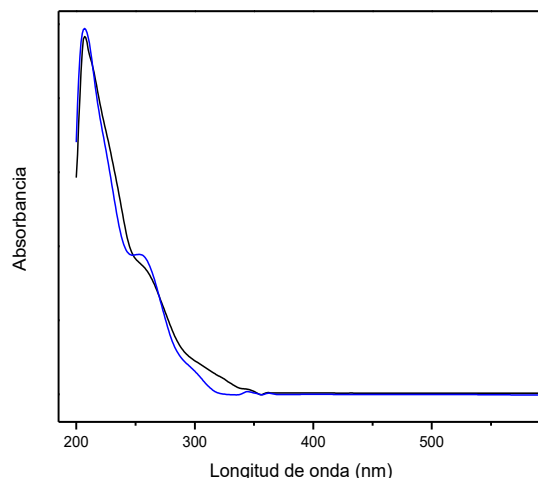


Figura 7. Espectro de absorción UV-vis del ligando ácido (IFPA) (azul) y anhídrido (IFPH) (negro).

En el espectro UV-vis (**Figura 9**) los ligandos libres IFPH e IFPA presentan bandas de absorción similares. Se observa una banda débil en 206 nm, y un hombro en 257 nm, atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del anillo aromático. La banda menos intensa observada en 344 nm, se atribuye a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ asociados a los pares electrónicos libres de los heteroátomos (O).²⁰

Rango de frecuencia y asignación de bandas de absorción para grupos funcionales en el espectro IR de IFPH, IFPA y del complejo $[\text{Yb}_3(\text{AF})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
IFPH (cm^{-1})	IFPA (cm^{-1})	AF (cm^{-1})	Complejo (cm^{-1})	Asignación
--	3280	3200	3434	$\nu(\text{O-H})$
3034	3034	--	3034	$\nu(\text{C-H})$ Aromáticos
1850 y 1778	1742	1700	1730	$\nu(\text{C=O})$
1592	1592	1604	1633	$\nu(\text{C=C})$
1502	1502	1482	1502	
--	--	--	1555	$\nu_{\text{as}}(\text{COO-})$
--	--	--	1384	$\nu_{\text{s}}(\text{COO-})$
--	--	--	118	$\Delta(\text{COO-})$
--	1232	1234	1238	$\nu(\text{C-O-H})$
1232	1232;	--	--	$\nu(\text{C-O-C})$
843	843	--	--	
--	--	--	404	$\nu(\text{O-Yb})$
--	--	--	1437	$\nu_1(\text{NO}_3)$
--	--	--	1267	$\nu_2(\text{NO}_3)$
--	--	--	1055	$\nu_3(\text{NO}_3)$

Tabla 1. Rango de frecuencia y asignación de bandas de absorción para grupos funcionales en el espectro IR del IFPH, IFPA, AF y del complejo.

Después de confirmar la formación del ligante IFPA se procedió a realizar la síntesis del compuesto de coordinación mediante metodología hidro y solvotermal. Las reacciones se llevaron a cabo en solventes puros y mezclas. Se empleó agua, acetona, metanol, etanol, etilenglicol y N, N-dimetilformamida por ser convencionalmente usados debido a la excelente afinidad con muchos reactivos. Los solventes en los que no se observaron productos de reacción fueron, N, N-dimetilformamida y el etilenglicol. Por el contrario, con base en los productos obtenidos, el agua fue el disolvente que favoreció la formación de microcristales y uno de los primeros en utilizarse por ser económico y amigable con el medio ambiente. Las reacciones en condiciones hidrotermales a alta presión y temperatura, cambian las propiedades del agua y producen los siguientes cambios: cuando la constante dieléctrica disminuye, genera la caída de la polaridad del solvente e influye en el aumento de solubilidad de moléculas no polares y disminuye la de moléculas iónicas y polares.²¹ En este sistema, la viscosidad del agua disminuye y la movilidad de iones y moléculas en solución aumenta. La zona de difusión se vuelve más estrecha cerca de la interfaz de crecimiento y los cristales crecen rápidamente.²²

Utilizando condiciones hidrotermales, a una temperatura de 150°C, durante noventa y seis horas y usando la sal de Yb(III) y el IFPA en relación molar 2:3, fue obtenido un producto policristalino con un rendimiento del 56%. En la **Figura 8** se observa una micrografía del producto policristalino obtenido. El crecimiento cristalino esperado para un monocristal pudo haberse afectado por factores como la concentración de soluto y solvente, la temperatura, la presión y condiciones hidrodinámicas, las cuales definen la velocidad de disolución y el transporte de masa en el medio de reacción.



Figura 8. Micrografía óptica del polvo cristalino obtenido.

En la **Figura 9 (a)** se presenta el espectro infrarrojo del complejo con la asignación de las bandas características y en la **Figura 9 (b)** el espectro del ligando AF y del complejo. El espectro del ligando se calculó usando la herramienta web *Cheminfo.org*¹ la cual implementa algoritmos que predicen y simulan espectros y datos espectrales. En la **Tabla 1** se muestran las respectivas asignaciones de banda. Los grupos carboxílicos son los principales grupos en la estructura del ligando que experimentan transformación durante la desprotonación y formación de complejos metálicos. Las bandas vibracionales de los grupos de ácido carboxílico contienen los modos de vibración C=O, C-O y O-H (**Figura 10**). La banda asignada a la vibración de estiramiento C=O del grupo carbonilo se encuentra entre 1690 y 1750 cm⁻¹, en la molécula AF aparece una banda intensa en 1700 cm⁻¹. Por el contrario, en el complejo aparece esta vibración en 1730 cm⁻¹, como una banda de menor intensidad debido a la desprotonación de cada hidroxilo y la formación de compuestos metálicos.

¹**Cheminfo.org** es un proyecto dedicado al desarrollo y publicación de herramientas informáticas gratuitas y de código abierto para la química. http://www.cheminfo.org/Spectra/IR/Exercises/Browse_Spectra/index.html.

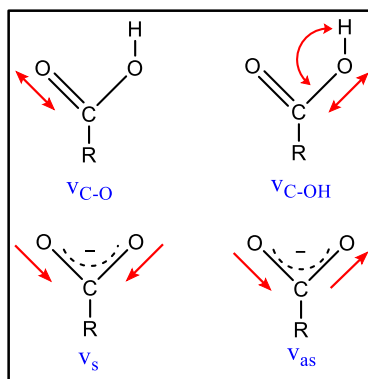


Figura 10. Modos de vibración del ácido carboxílico y el anión carboxilato.

De este modo, cuando el ácido carboxílico se desprotona, la densidad electrónica se comparte por igual entre los dos enlaces C-O del carboxilato generando dos modos de vibración: simétrico (entre 1540-1650 cm^{-1}) y asimétrico (entre 1300-1420 cm^{-1})¹⁹. La $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ del complejo se localizó en 1555 cm^{-1} , y $\nu_s(\text{COO}^-)$ en 1384 cm^{-1} . En 404 cm^{-1} se observa la banda característica del enlace Yb-O, lo cual confirma la coordinación al metal.²³ La banda de vibración de estiramiento O-H de los grupos carboxílicos aparece como una banda ancha entre 3500-2500 cm^{-1} , centrada en 3200 cm^{-1} . En el complejo aparece la banda O-H en 3434 cm^{-1} correspondiente al fenol del ligando AF. La vibración de la banda C-O-H comprende el estiramiento C-OH y C-O, se encuentran entre 1200 y 1300 cm^{-1} , en el espectro del complejo se observa en 1238 cm^{-1} correspondiente al fenol y en AF en 1234 cm^{-1} correspondiente al ácido carboxílico. La vibración que implica el estiramiento y la contracción de los enlaces carbono-carbono en el anillo aromático, aparecen en el espectro de AF en 1604 y 1482 cm^{-1} y en el complejo en 1633 y 1502 cm^{-1} . El espectro infrarrojo exhibe cuatro bandas en $\nu_1=1437$, $\nu_2=1267$ y $\nu_3=1055$ cm^{-1} , asignables a los modos de vibración de los grupos nitrato coordinados.²⁴

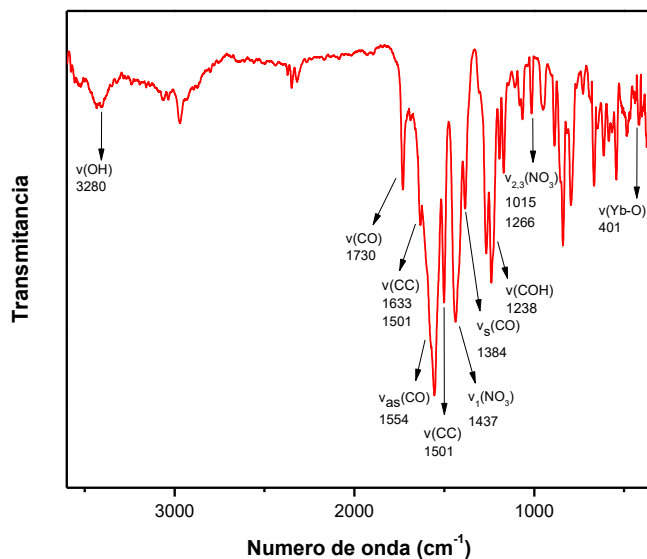


Figura 9 (a). Espectro IR del complejo.

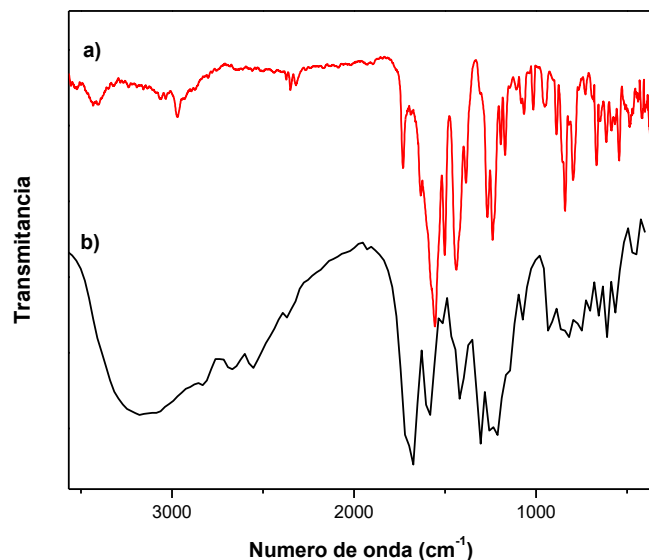


Figura 9 (b). Espectro IR del **a)** complejo y del **b)** ligando AF simulado.

En la **Figura 11** se observa el espectro del complejo basado en Yb(III). Se observan bandas de absorción en 263, 293 y 391 nm atribuidas a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ de los anillos aromáticos y los pares electrónicos libres asociados a heteroátomos (O, N). Según la literatura El Yb(III) absorbe con gran intensidad en la región ~ 975 nm.²⁵ Esta banda no fue posible visualizarla ya que el instrumento solo realiza medición hasta 800 nm. (**Anexo 3**).

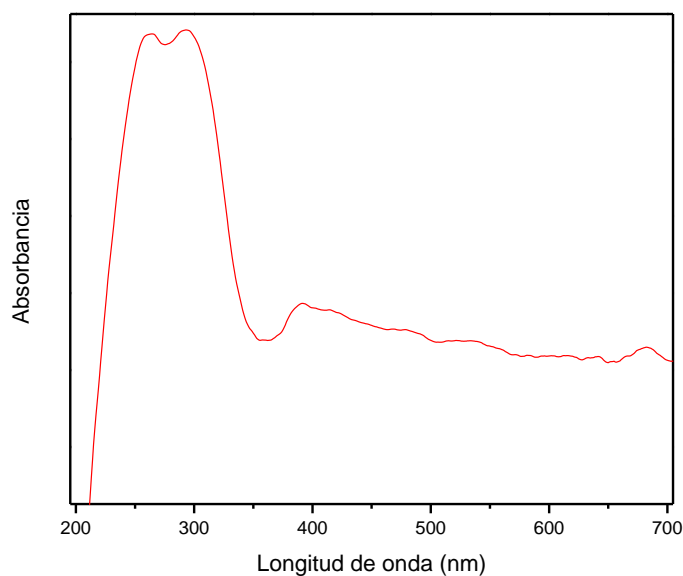


Figura 11. Espectro de absorción UV-vis del **a)** ligando ácido (azul) y anhídrido (negro), y **b)** del complejo.

Para determinar la estabilidad térmica y la relación estequiométrica metal-ligando involucrada en la formación del complejo, se realizó un análisis termogravimétrico a la muestra de polvo cristalino entre 20°C y 900°C. Inicialmente se plantearon las relaciones teóricas más probables partiendo del número de oxidación de los componentes, que definen la capacidad coordinante: $\text{Yb}_4(\text{IFPA})_3$, $\text{Yb}(\text{IFPA})_3$, $\text{Yb}_2(\text{IFPA})_3$, $\text{Yb}(\text{IFPA})$. El Yb(III) presenta estado de oxidación +3 y el ligando podría presentarse con diferentes valores de carga negativa, dependiendo del grado de desprotonación con valores de -1, -2, -3 o -4. En la **Figura 12** se muestra la curva TG y DSC. En la curva TG se presentan dos pérdidas principales: la primera corresponde a una deshidratación, que inicia entre 25°C - 100°C (pérdida de masa obsd = 3,247%). La segunda pérdida se divide en cuatro pasos correspondientes a la degradación completa del ligando (pérdida de masa obsd = 43,448%) entre 173°C y 886°C.

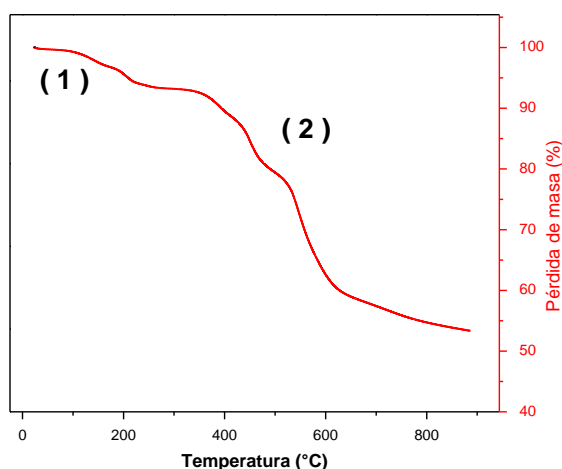


Figura 12. Curvas TG de descomposición térmica del compuesto $[\text{Yb}_3(\text{AF})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

El porcentaje de masa calculado del ligando IFPA según la variación de número de coordinación, representa un porcentaje de masa entre 60-70% calcd vs 43,448% obsd. Debido a que el valor calculado se aleja del valor real, se puede afirmar que el ligando IFPA usado durante la síntesis en condiciones hidrotermales se degradó y formó el compuesto AF= Ácido-4-hidroxi-ftálico, el cuál sí se aproxima a la relación metal ligando observada partiendo de la fórmula molecular propuesta $[\text{Yb}_3(\text{AF})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A la primera pérdida le corresponden dos moléculas de agua libre: obsd 3,247%, calcd 2,81% y a la segunda pérdida: obsd 43,552%, calcd 42,163%. La cantidad restante se atribuye a la descomposición de compuestos inorgánicos (obs 53,343%) correspondiente a óxido de Iterbio (Yb_2O_3) (calcd 30,75%) y tres moléculas de ion nitrato (calcd 14,51%). De esta forma es posible confirmar que el producto final obtenido, contiene un ligando producto de la descomposición de uno de mayor tamaño.

Este comportamiento se puede explicar, ya que, considerando las propiedades del agua en condiciones hidrotermales, el ligando IFPA, el cual presenta en su estructura enlaces difenil éter, se podría degradar mediante hidrólisis en solución acuosa bajo condiciones subcríticas (150°C, 4,64 atm). En condiciones hidrotermales comprendidas entre el punto de ebullición (100°C, 1 atm) y el punto crítico (374°C, 217,12 atm), producen cambios en las propiedades del agua como el aumento del producto iónico. El producto iónico del agua aumenta en dos órdenes de magnitud $K_w=10^{-14} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$ a 25°C a $10^{-12} \text{ mol}^2\text{L}^{-2}$ a 150°C (**Figura 3**). Quiere decir que en estas condiciones las

moléculas de agua se potencian como agentes de reacciones iónicas, generan alta concentración de iones OH^- y H^+ disponibles para reacciones de catálisis ácida y básica, así como la hidrólisis del compuesto IFPA.²⁶ En la **Figura 13** se observan dos posibles vías de mecanismo iónico, ácida y básica, para la hidrólisis del enlace difenil éter de IFPA y formación de AF.

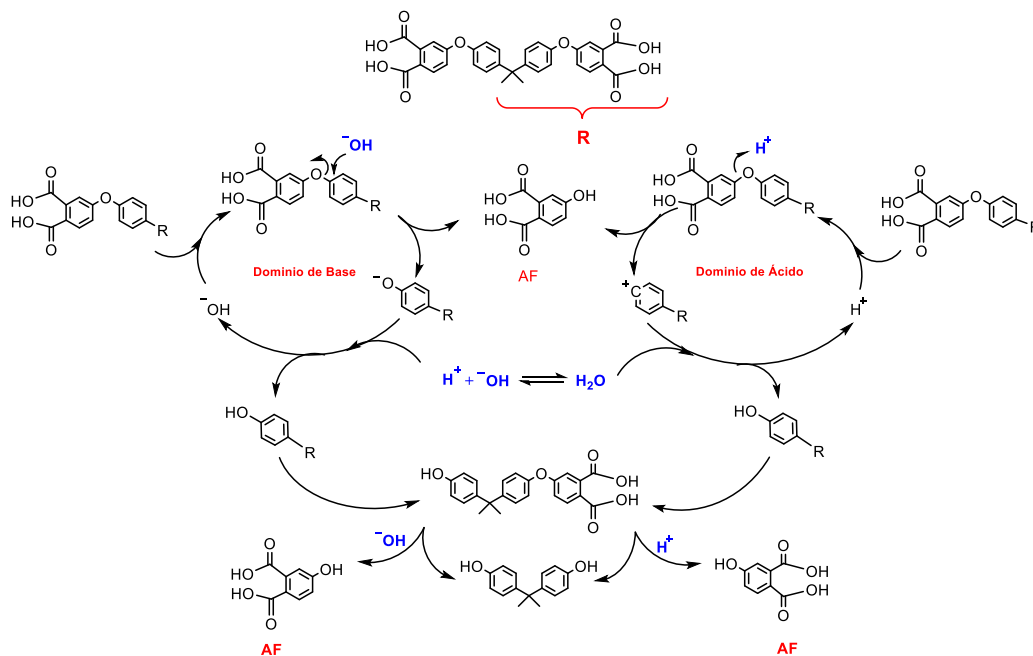


Figura 13. Vías de mecanismo iónico de degradación del ligando IFPA y producto AF.²⁷

Una vez planteada la fórmula molecular del compuesto, se determinaron los posibles modos de coordinación a partir de la información reportada en la base de datos cristalográfica CCDC. Con respecto al modo de coordinación del anión carboxilato, se tomó como modelo el complejo Samario-bencenodicarboxilato de fórmula molecular $[\text{Sm}(\text{nphth})(\text{Hnphth})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$, donde H_2nphth = Ácido 3-nitro-ftálico.²⁸ Se seleccionó este complejo porque presenta similitud en su composición, el tipo de metal, naturaleza del ligando H_2nphth y los parámetros de síntesis.

En la **Figura 14** se observa el complejo Samario-bencenodicarboxilato, este compuesto presenta dos centros metálicos de lantánido Samario(III) coordinado con nueve átomos de oxígeno, seis con el ligando H_2nphth y los tres restantes con moléculas de agua. En el complejo existen dos modos de coordinación, el anión actúa como ligando (1) puente-quelante con tres átomos de oxígeno (O1A, O2, O1, O2A) hacia los centros de Samario (Sm1A, Sm1), y como (2) quelante (O7, O3, O7A, O3A).²⁸ Estos modos de coordinación son los más recurrentes en las estructuras reportadas en la base de datos CCDC, para compuestos derivados del ácido ftálico.

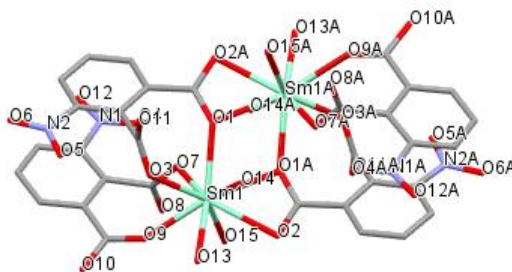


Figura 14. Estructura molecular del complejo Samario-bencenodicarboxilato.

Por otro lado, con respecto a los aniones nitrato se tomaron como modelo tres estructuras (**Figura 15**). En la **Figura a** se observan dos modos de coordinación: quelante y puente quelante, en la **Figura b** se observa como puente y en la **Figura c** actúa como ion libre.

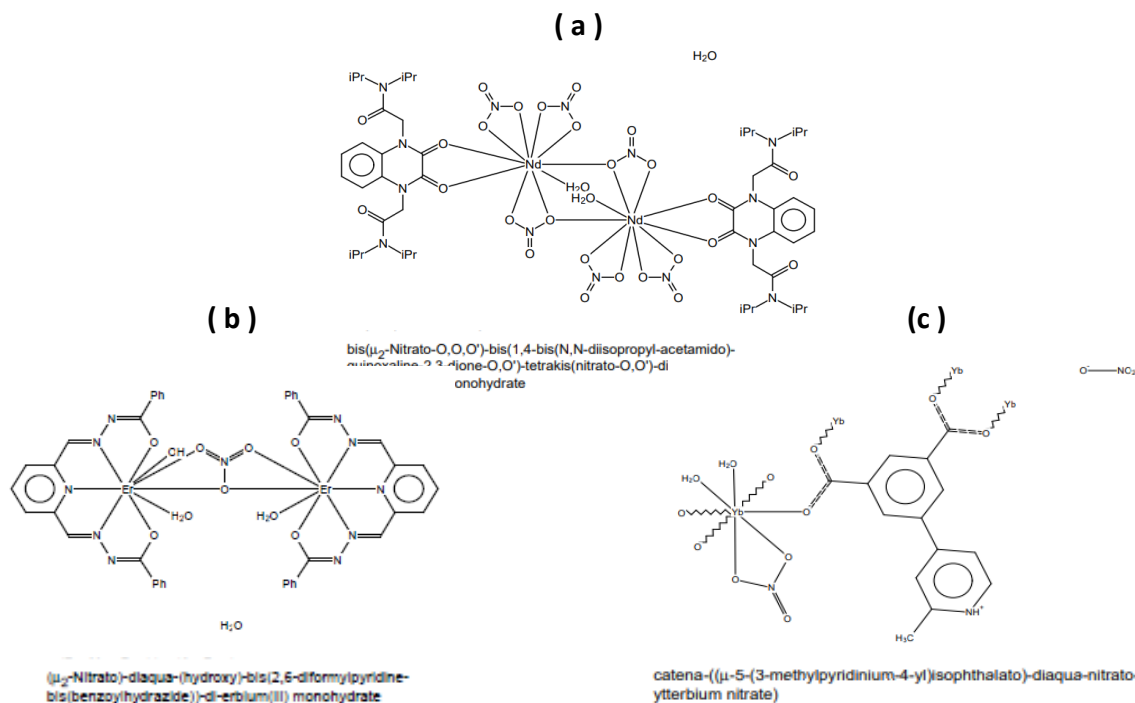


Figura 15. a) Estructura molecular de complejos lantánidos con ligandos nitrato que se enlazan de modo **a)** quelante y puente quelante, **b)** puente bidentado e **c)** iónico.

A partir de esta información se planteó que en la estructura molecular del compuesto de fórmula propuesta $[\text{Yb}_3(\text{AF})_3(\text{NO}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el anión carboxilato del ligando AF puede actuar como quelante o puente quelante y el anión nitrato puede actuar como quelante, puente quelante o ión libre (**Figura 16**). Cabe resaltar que los pares de electrones libres de los oxígenos no coordinados, permiten que se enlacen a otros centros metálicos, y de este modo la red se puede extender según la dirección de enlace, a través de entidades de coordinación repetitivas, en una red uni, bi o tridimensional.²⁹

Modos de coordinación

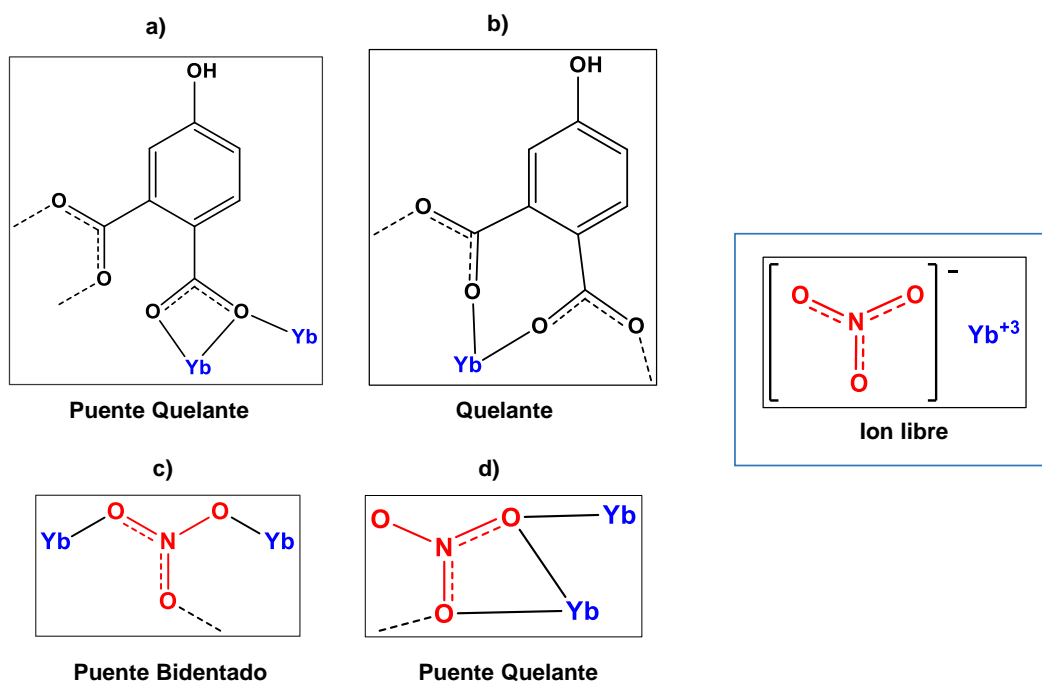


Figura 16. Modos de coordinación propuestos del ligando AF y del ion nitrato.

Con el fin de identificar cristalográficamente el material obtenido y proporcionar información sobre las características estructurales del producto sintetizado se utilizó la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRPD) (**Anexo 2**). Es posible distinguir si un material es cristalino o amorfo mediante el patrón de difracción de polvo obtenido, el cual es característico de su estructura cristalina y es la huella digital de la fase. En la **Figura 17** se observan patrones de difracción de dos materiales en diferentes condiciones de síntesis. En la figura (**a**) se observa un material muy poco cristalino, ya que presenta una curva con una amplia banda amorfa y no hay picos de difracción agudos. Por el contrario, en la figura (**b**) el patrón de difracción presenta picos agudos y bien definidos, lo cual es un indicativo de un material cristalino.

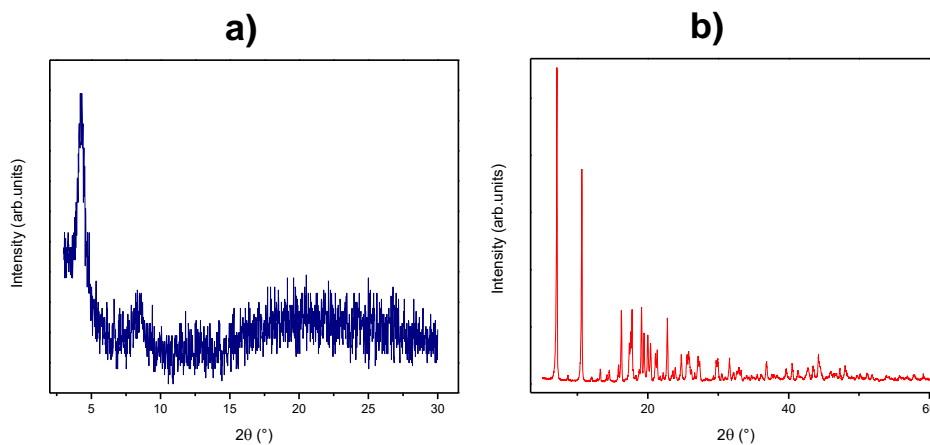


Figura 17. Difractograma de compuesto de **a)** fase amorfa y **b)** fase cristalina.

De los productos analizados, dos presentaron fase cristalina (03 y 31, **Anexo 2**). Debido a que poseen la misma composición de partida, se escogió el producto 31 por presentar el mejor patrón de difracción. El patrón XRD se indexó con EXPO2014, un programa capaz de llevar a cabo procesos de solución estructural.³⁰

El primer paso fue la detección de los picos, este paso es fundamental para el éxito de la indexación del patrón de polvo. Las posiciones de los picos se calcularon usando un algoritmo de búsqueda de picos según su intensidad. (**Figura 18**).

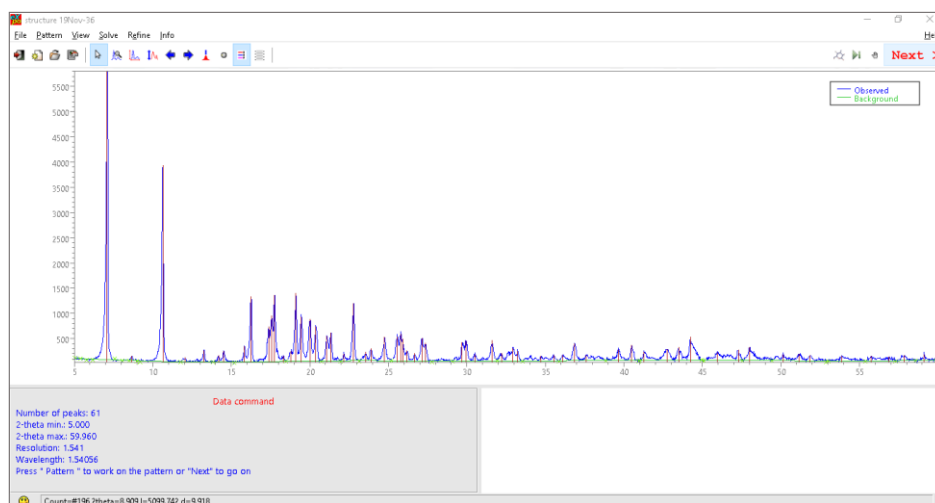


Figura 18. Búsqueda de picos en el difractograma de polvo usando el programa EXPO2014.

Una vez localizados los picos, se realizó el proceso de indexación con el programa N-TREOR09 y DICVOL06. El objetivo fue encontrar los parámetros recíprocos (a^* , b^* , c^* , α^* , β^* , γ^*) y a partir de ellos, los parámetros de la celda directa (a , b , c , α , β , γ), asignando el triplete apropiado de índices de Miller (h , k , l) a cada espacio interplanar (d_h) (**Figura 19**).

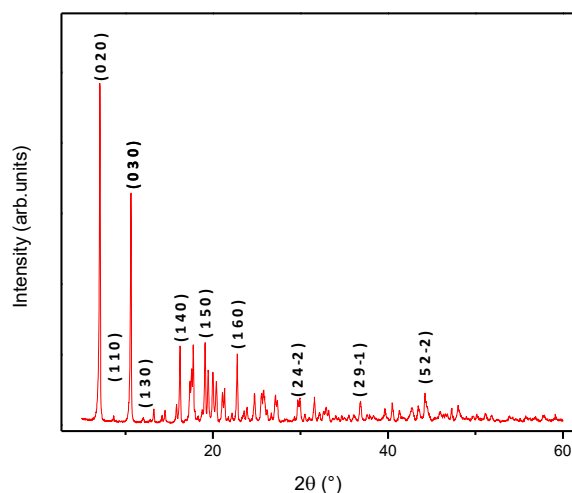


Figura 19. Patrón de difracción del complejo, con algunas asignaciones de índices de Miller.

En la **Figura 20** se muestran los resultados. La fiabilidad de los datos las evalúa dos parámetros estadísticos, FOM_{new} para N-TREOR09 y M20 para DICVOL06. Los parámetros de celda son: $a = 11.22088$, $b = 24.90464$, $c = 9.63813$; $\alpha = \gamma = 90,00^\circ$, $\beta = 95,42^\circ$.

a	b	c	alpha	beta	gamma	Vol.	M20	FOMnew
11.22088	24.90464	9.63813	90.000	95.420	90.000	2681.4	12.00	0.644
11.26097	25.02214	9.67271	90.000	95.336	90.000	2713.7	9.00	0.570
11.24467	24.97277	9.65390	90.000	95.322	90.000	2699.2	9.00	0.564
11.15943	24.85190	9.62754	90.000	95.309	90.000	2658.6	8.00	0.528

Figura 20. Dimensiones de celda unidad más probables enumeradas de acuerdo a los parámetros estadísticos FOM_{new} y M20.

En la materia ordenada nos encontramos con 14 tipos de redes de traslación que son compatibles con las clases cristalinas, llamadas redes de Bravais. Cada red se clasifica según sus parámetros de celda (**Anexo 4**). Los parámetros de celda obtenidos presentan tres aristas de tamaño diferente, dos ángulos iguales y uno diferente, que corresponden a un sistema cristalino monoclinico (**Figura 21**).

$$(a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ)$$

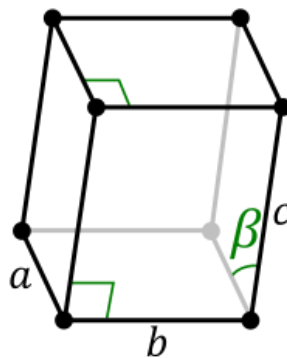


Figura 21. Simetría espacial del sistema monoclinico

La simetría de esta distribución es la clase cristalina $2/m$. Los grupos compatibles con este sistema son 2 , m y $2/m$. Si combino $2/m$ con los grupos puntuales compatibles, y considero la posibilidad de que cada uno de los elementos incorpore traslación ($2 \rightarrow 2_1$, y $m \rightarrow c$), se obtienen las posibles combinaciones de grupos espaciales, los cuales son: $P2$, Pm , $P2/m$, $P2_1$, Pc , $P2_1/m$, $P2/c$ y $P2_1/c$.³¹

Seguido del paso de indexación, se determinó el grupo espacial. EXPO2014 implementa un procedimiento probabilístico para detectar extinciones sistemáticas presentes en el patrón de difracción (**Figura 22**). La presencia de simetría espacial, siempre va acompañada de supresión sistemática de intensidad difractada en un grupo de reflexiones. El programa emplea el método de Le Bail para extraer las intensidades de las reflexiones permitidas y de este modo calcular la probabilidad de las diferentes extinciones sistemáticas, compatibles con el sistema cristalino sugerido por N-TREOR09.³² El resultado presenta tres grupos espaciales con las mismas extinciones sistemáticas que corresponden a la probabilidad más alta (FoM). El segundo parámetro para definir la selección entre los tres grupos es Rank, que indica la clasificación del grupo espacial con la frecuencia más alta en la Base de datos estructural de Cambridge.³⁰ De los tres grupos espaciales clasificados se seleccionó el grupo P/m. Cabe resaltar que este parámetro no garantiza que sea el correcto. La P significa que la estructura se describe con una red primitiva (sólo hay un punto de red dentro de la celdilla, uno por vértice repartido en ocho vértices, 8/8=1) y la m significa que un plano de reflexión pasa por el interior del objeto.³³

Space Group	Extinction symbol	FoM	Nabs	Nasym	No. in CSD	% of CSD	Rank	Chiral
P 2	P 1 - 1	0.862	0	28	142	0.02	96	yes
P 2/m	P 1 - 1	0.862	0	14	110	0.01	111	no
P m	P 1 - 1	0.862	0	28	21	0.00	202	no
P 2/c	P 1 c 1	0.087	4	14	5232	0.65	14	no
P c	P 1 c 1	0.087	4	28	3447	0.43	18	no
P 21	P 1 21 1	0.045	1	28	41791	5.18	5	yes
P 21/m	P 1 21 1	0.045	1	14	4023	0.50	17	no
P 2/a	P 1 a 1	0.024	4	14	5232	0.65	14	no
P a	P 1 a 1	0.024	4	28	3447	0.43	18	no

Figura 22. Determinación de grupo espacial de acuerdo al parámetro estadístico FoM y Rank.

A pesar de los avances teóricos, experimentales, y los programas informáticos, la elucidación estructural por datos de difracción de polvo no pudo ser culminada usando el programa EXPO2014, principalmente porque la resolución de este tipo de estructuras es compleja debido a la gran cantidad de átomos presentes en la unidad asimétrica, a las limitaciones experimentales de la medida de difracción realizada, por la superposición de picos, la dificultad en estimación de fondo, asimismo por el proceso de indexación, la elección correcta de los parámetros de celda y del grupo espacial. El alto porcentaje de error que representa la combinación de todos estos factores, reduce la posibilidad de éxito para la elucidación estructural.³⁰ Es por esto que, para la resolución estructural mediante difracción de polvo en este tipo de compuestos, es necesario el uso de una fuente de mayor intensidad como la radiación sincrotrón.

CONCLUSIONES

Con el fin de tener un ligando que pudiera proporcionar coordinación múltiple, fue obtenido el ligando IFPA mediante el tratamiento de hidrólisis ácida del ligando anhídrido IFPH, donde la apertura del anillo de los grupos anhídrido produjo la formación de grupos carboxílicos. En la búsqueda de condiciones de síntesis para la obtención de polímeros de coordinación a partir del ligando IFPA, se observó que en condiciones subcríticas (150°C, 4,64 atm) el ligando se degrada y forma el compuesto AF= Ácido 4-hidroxi-ftálico, debido a que el producto iónico del agua aumenta y se potencia como un agente de reacción iónica, induciendo la hidrólisis del enlace difenil éter de IFPA. Esto se corroboró en el análisis termogravimétrico, el cual permitió identificar el producto de degradación y también proponer la fórmula molecular del complejo $[Yb_3(AF)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$. Fue obtenido mediante metodología hidrotermal un producto policristalino de Yb(III) con fórmula $[Yb_3(AF)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$ que cristaliza en el sistema cristalino monoclinico, con grupo espacial Pm. A partir de los espectros IR, es posible observar la coordinación de los iones Yb(III) a través de átomos de oxígeno del grupo carboxilato y del anión nitrato. Con respecto al modo de coordinación, según la base de datos cristalográfica CCDC, el ligando AF puede presentar modo de coordinación quelante y puente-quelante. Por otro lado, el anion nitrato puede presentarse como ion libre o coordinarse de modo puente quelante, quelante o puente bidentado. Debido a estos particulares modos de coordinación, se propone que el compuesto obtenido forma un polímero de coordinación en una red uni, bi o tridimensional a través de entidades de coordinación repetitivas.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a mis directores de trabajo de grado Richard D'Vries y Edwin Flores por el direccionamiento, apoyo y paciencia, no sólo en la elaboración de este trabajo sino a lo largo de mi carrera universitaria. Agradezco a la Universidad Santiago de Cali y a la Dirección General de Investigación por el financiamiento del proyecto de investigación 939-621118-37 y por la colaboración en la pasantía internacional realizada, ya que fueron herramientas importantes para la culminación de este proyecto. También agradezco la colaboración de la Universidad del Valle y la Universidad Tecnológica de Pereira en los análisis de espectroscopia (IR y UV-vis) y a la Universidad de São Paulo en los análisis de XRPD. Por último, agradezco a mis compañeras y a mi familia, por su apoyo incondicional para la culminación de este proyecto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gu, J.-Z.; Wen, M.; Liang, X.; Shi, Z.; Kirillova, M.; Kirillov, A., Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Hydrothermal Design of Coordination Polymers. *Crystals* **2018**, *8*, 83.
2. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149).
3. Zhou, H. C.; Kitagawa, S., Metal-organic frameworks (MOFs). *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (16), 5415-8.
4. Janiak, C.; Vieth, J. K., MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry* **2010**, *34* (11), 2366-2388.
5. James, S. L., Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32* (5), 276-288.
6. Cotton, S. A., Establishing coordination numbers for the lanthanides in simple complexes. *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8* (2), 129-145.
7. D’Vries, R. F.; Camps, I.; Ellena, J., Exploring the System Lanthanide/Succinate in the Formation of Porous Metal–Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Study. *Crystal Growth & Design* **2015**, *15* (6), 3015-3023.
8. Crespo, A. G. R. Síntesis de Sistemas Poliazaheterocíclicos y sus Complejos Luminiscentes de Lantanidos en Marcaje de Oligonucleótidos, como Sondas Luminiscentes y para la Preparación de Materiales Metal Orgánicos (MOFs). Doctoral, Madrid, 2015.
9. (a) Gu, J.; Wen, M.; Liang, X.; Shi, Z.; Kirillova, M. V.; Kirillov, A. M., Multifunctional Aromatic Carboxylic Acids as Versatile Building Blocks for Hydrothermal Design of Coordination Polymers. *Crystals* **2018**, *8* (2), 83; (b) Zhao, J.; Qu, X.; Yan, B., Lanthanide coordination polymers of viologen carboxylic acid: Crystal structures and luminescence response tuning. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2020**, *390*, 112296.
10. (a) Ghosh, A.; Sen, S. K.; Dasgupta, B.; Banerjee, S.; Voit, B., Synthesis, characterization and gas transport properties of new poly(imide siloxane) copolymers from 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bis(phthalic anhydride). *Journal of Membrane Science* **2010**, *364* (1), 211-218; (b) Weng, C.-J.; Jhuo, Y.-S.; Chen, Y.-L.; Feng, C.-F.; Chang, C.-H.; Chen, S.-W.; Yeh, J.-M.; Wei, Y., Intrinsically electroactive polyimide microspheres fabricated by electrospraying technology for ascorbic acid detection. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (39), 15666-15672; (c) Yuan, Y.; Lin, B.-P.; Sun, Y.-m., Novel low-dielectric-constant copolyimide thin films composed with SiO₂ hollow spheres. *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *120* (2), 1133-1137; (d) Weng, C.-J.; Jhuo, Y.-S.; Chang, C.-H.; Feng, C.-F.; Peng, C.-W.; Dai, C.-F.; Yeh, J.-M.; Wei, Y., A smart surface prepared using the switchable superhydrophobicity of neat electrospun intrinsically electroactive polyimide fiber mats. *Soft Matter* **2011**, *7* (21), 10313-10318; (e) Sanaeepur, H.; Ebadi Amooghin, A.; Bandehali, S.; Moghadassi, A.; Matsuura, T.; Van der Bruggen, B., Polyimides in

membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering. *Progress in Polymer Science* **2019**, *91*, 80-125.

11. Hsu, S.-C.; Whang, W.-T.; Chao, C.-S., Electroluminescence and electron transport characteristics of aromatic polyimides containing 1,3,4-oxadiazole moiety. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (17), 6943-6948.

12. Cho, J.-D. L.-H. L.-H. B.-H. H.-D., Organic anti-reflective layer composition containing ring-opened phthalic anhydride and method for preparation thereof. **2009**.

13. Hu, Z.; Tan, K.; Lustig, W. P.; Wang, H.; Zhao, Y.; Zheng, C.; Banerjee, D.; Emge, T. J.; Chabal, Y. J.; Li, J., Effective sensing of RDX via instant and selective detection of ketone vapors. *Chemical Science* **2014**, *5* (12), 4873-4877.

14. Akizuki, M.; Oshima, Y., Solid Acid/Base Catalysis in Sub- and Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (16), 5495-5506.

15. Wan, Y.; Jin, L.; Wang, K.; Zhang, L.; Zheng, X.; Lu, S., Hydrothermal synthesis and structural studies of novel 2-D lanthanide coordination polymers with phthalic acid. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26* (11), 1590-1596.

16. Caglieri, S. C.; Macaño, H. R., Estudio Teórico de la Hidrólisis de Ésteres Alifáticos y Aromáticos. *Información tecnológica* **2010**, *21*, 67-73.

17. Chapter 11 - Anhydrides. In *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Nyquist, R. A., Ed. Academic Press: San Diego, 2001; pp 205-212.

18. (a) Brown, W.; Foote, C.; Iverson, B.; Anslyn, E., *Organic Chemistry*. Cengage Learning: 2008; (b) Smith, B. C. The C-O Bond III: Ethers By a Knockout. Spectroscopy, 2017.

19. Hay, M. B.; Myneni, S. C. B., Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems. Part 1: Infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71* (14), 3518-3532.

20. Baum, J. C., The ultraviolet transitions of benzoic acid. 3. Effects of hydrogen bonding on the emission properties. *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102* (2), 716-719.

21. Byrappa, K.; Yoshimura, M., *Handbook of Hydrothermal Technology*. 2013.

22. Yang, G.; Park, S.-J., Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials (Basel)* **2019**, *12* (7), 1177.

23. Sienkiewicz-Gromiuk, J.; Rusinek, I.; Kurach, Ł.; Rzączyńska, Z., Thermal and spectroscopic (IR, XPS) properties of lanthanide(III) benzene-1,3,5-triacetate complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, *126* (1), 327-342.

24. (a) Kunchandy, S.; Indrasenan, P., Synthesis and IR spectral studies of some lanthanide nitrate complexes with 4-benzoyl-3-methyl-1-phenylpyrazol-5-one. *Polyhedron* **1990**, *9* (6), 795-799; (b) Keshavan, B.; Chandrashekar, P. G.; Made Gowda, N. M., Synthesis, characterization, and spectral studies of lanthanide(III) nitrate complexes of promethazine. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *553* (1), 193-197.

25. Qin, W.-P.; Liu, Z.-Y.; Sin, C.-N.; Wu, C.-F.; Qin, G.-S.; Chen, Z.; Zheng, K.-Z., Multi-ion cooperative processes in Yb³⁺ clusters. *Light: Science & Applications* **2014**, *3* (8), e193-e193.

26. Pandey, A.; Bhaskar, T.; Stöcker, M.; Sukumaran, R., *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Elsevier Science: 2015.

27. Roberts, V. M.; Knapp, R. T.; Li, X.; Lercher, J. A., Selective Hydrolysis of Diphenyl Ether in Supercritical Water Catalyzed by Alkaline Carbonates. *ChemCatChem* **2010**, 2 (11), 1407-1410.
28. Song, Y.-S.; Yan, B.; Chen, Z.-X., Two novel benzenedicarboxylate-metal complexes: synthesis, crystal structures and fluorescent properties. *Applied Organometallic Chemistry* **2007**, 21 (3), 150-155.
29. Chen, X.-M., Chapter 10 - Assembly Chemistry of Coordination Polymers. In *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Xu, R.; Pang, W.; Huo, Q., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2011; pp 207-225.
30. Altomare, A.; Cuocci, C.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A.; Rizzi, R.; Corriero, N.; Falcicchio, A., EXPO2013: A kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *Journal of Applied Crystallography* **2013**, 46.
31. Patrimoni Grupos espaciales en tres dimensiones. (accessed http://www.fempatrimoni.cat/www-crista/CASTELLA/PDF-crista/6grups3D_es.pdf).
32. Altomare, A.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Cuocci, C.; Da Silva, I.; Giacovazzo, C.; Moliterni, A. G. G.; Spagna, R., Space-group determination from powder diffraction data: a probabilistic approach. *Journal of Applied Crystallography* **2004**, 37 (6), 957-966.
33. Martínez-Ripoll, M. Simetría de los cristales. (accessed http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_03_4.html).
34. Smola, S.; Snurnikova, O.; Fadieiev, Y.; Sinelshchikova, A.; Gorbunova, Y.; Lapkina, L.; Yu, T.; Rusakova, N., The First Example of Near-Infrared 4f-Luminescence in Sandwich-Type Lanthanide Phthalocyaninates. *Macroheterocycles* **2012**, 5, 343-349.

ANEXOS

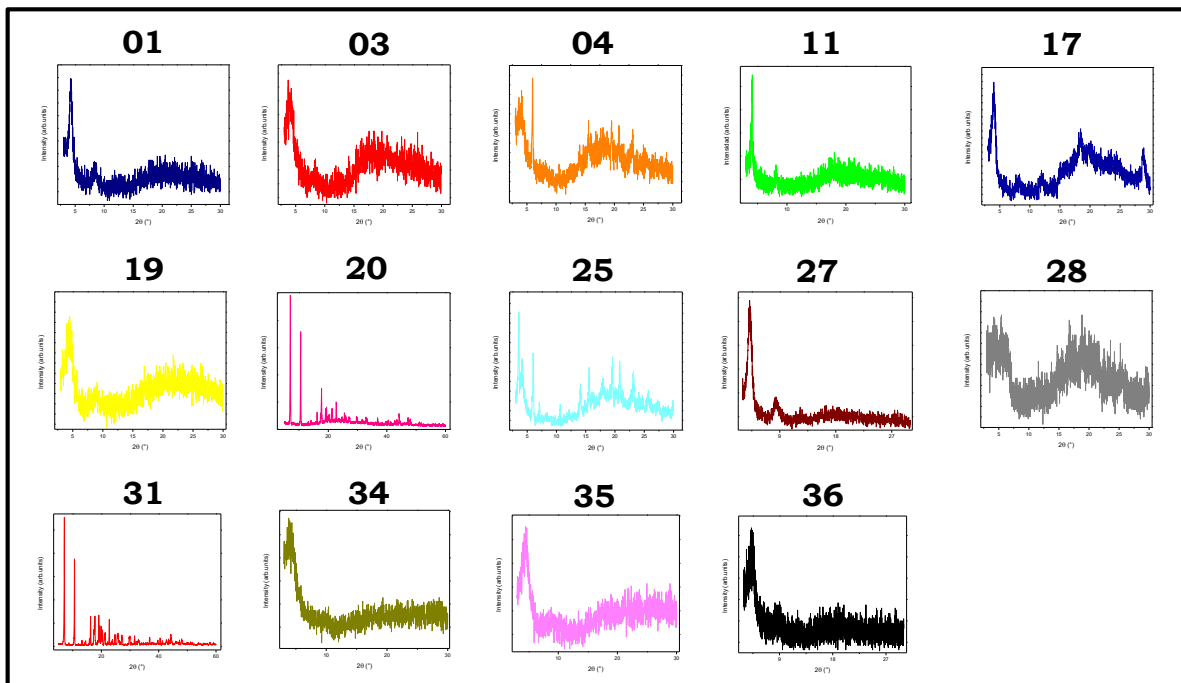
ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1	Página
Tabla de condiciones de síntesis hidro y solvotermal.	27
Anexo 2	Página
Difractogramas de productos de síntesis hidro y solvotermal.	29
Anexo 3	Página
Transición electrónica del metal Iterbio	29
Anexo 4	Página
Redes de Bravais	30

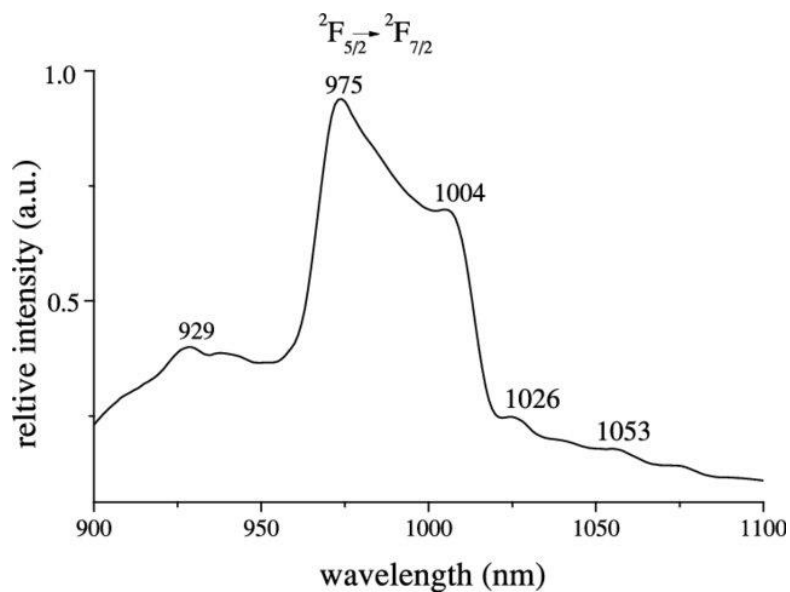
REACCIÓN	Metal (g)	Ligando (g)	T (°C)	Solvente	Tiempo (h)	Compuesto obtenido
				(mL)		(g)
1	Nd(NO ₃) ₃	0,1136	170	4 Etanol	96	0,4106
	0,0383					
2	Nd(NO ₃) ₃	0,0631	150	4 Acetona	48	0,0677
	0,025					
3	Nd(NO ₃) ₃	0,0987	150	4 Agua	96	0,0766
	0,0317					
4	Nd(NO ₃) ₃	0,1081	150	2 Etanol-2 Agua	96	0,0275
	0,0304					
5	Nd(NO ₃) ₃	0,1083	150	4 DMF	24	Nulo
	0,0295					
6	Nd(NO ₃) ₃	0,1013	150	3 DMF-3 Agua- 1 Etanol	24	Nulo
	0,0771					
7	Nd(NO ₃) ₃	0,1099	150	3 DMF-3 Agua- 1 Etanol	30 min Reflujo/ Evaporación lenta	Nulo
	0,0297					
8	Nd(NO ₃) ₃	0,112	175	2 DMF- 2 Agua	96	Nulo
	0,0258					
9	Nd(NO ₃) ₃	0,1008	175	2 Etilenglicol-2 Agua	96	Nulo
	0,0309					
10	Nd(NO ₃) ₃	0,1017	180	3 Etanol- 1 Agua	24	Nulo
	0,0308					
11	Nd(NO ₃) ₃	0,0976	155	3 Etanol- 1 Agua	120	0,0352
	0,0346					
12	Nd(NO ₃) ₃	0,1004	155	2 Etilenglicol- 2 Agua	72	Nulo
	0,0342					
13	Nd(NO ₃) ₃	0,1062	155	4 Etanol	72	0,008
	0,0346					
14	Nd(NO ₃) ₃	0,02591	155	3 Agua/ 1 Etanol + NaOH	96	Nula
	0,0159					
15	Nd(NO ₃) ₃	0,0956	155	3 Etanol	96	0,0042
	0,0384					
16	Yb(NO ₃) ₃	0,1062	155	2 Agua- 1 Etanol + NaOH	72	Nula
	0,0381					
17	Yb(NO ₃) ₃	0,1044	155	2 Agua - 1 Etanol	72	0,0725
	0,0377					
18	Yb(NO ₃) ₃	0,0973	155	3 Agua	96	Nula
	0,0255					

19	Yb(NO ₃) ₃ 0,0247	0,0973	155	3 DMF	96	0,0674
20	Yb(NO ₃) ₃ 0,0272	0,1011	150	2 Agua / 1 Etanol	96	0,0472
21	Yb(NO ₃) ₃ 0,0279	0,1074	150	2 Agua	96	0,0858
22	Yb(NO ₃) ₃ 0,0249	0,01057	150	3 Agua	96	0,0472
23	Pr(NO ₃) ₃ 0,1016	0,1016	150	2 Etanol/ 4 Agua	96	0,0467
24	Pr(NO ₃) ₃ 0,0217	0,0596	150	3 Etanol	96	0,107
25	Pr(NO ₃) ₃ 0,0214	0,1106	150	4 Etanol/ 1 DMF	72	0,057
26	Pr(NO ₃) ₃ 0,0228	0,1121	150	1 Etanol/ 4 Agua	72	0,1027
27	La(NO ₃) ₃ 0,035	0,1026	150	6 Agua	72	0,1986
28	Dy(NO ₃) ₃ 0,0269	0,103	150	1 DMF- 2 Etanol- 2 Agua	72	Nulo
29	Dy(NO ₃) ₃ 0,0268	0,1029	150	4 Etanol- 1 Agua	72	0,1117
30	Dy(NO ₃) ₃ 0,0788	0,0976	150	2 DMF- 2 Agua - 2 Etanol	72	Nulo
31	Yb(NO ₃) ₃ 0,0865	0,2002	150	18 Agua	96	0,1938
32	Yb(NO ₃) ₃ 0,0423	0,063	150	3 DMF-3 Etanol	72	Nulo
33	Yb(NO ₃) ₃ 0,0341	0,0971	150	2 Etanol-3 Metanol	72	Nulo
34	Yb(NO ₃) ₃ 0,0319	0,1055	150	4 Metanol	72	0,1681
35	Yb(NO ₃) ₃ 0,036	0,1064	151	5 Metanol	72	0,0829
36	Yb(NO ₃) ₃ 0,039	0,1017	152	5 Metanol- 1 Agua	72	0,0886

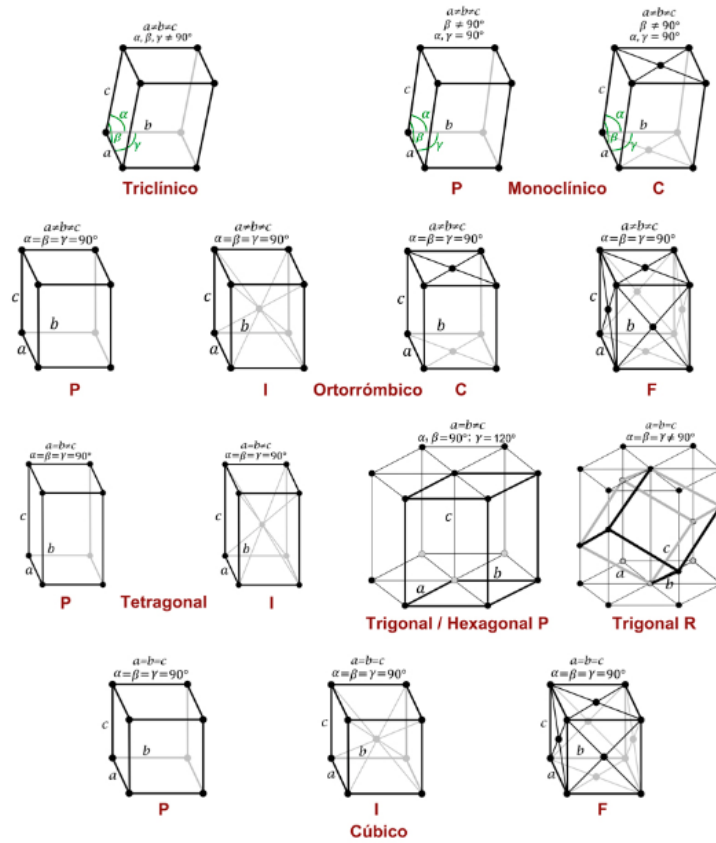
ANEXO 1. Tabla de condiciones de síntesis hidro y solvotermal.



ANEXO 2. Difractogramas de productos de síntesis hidro y solvotermal. (Numeración según el número de reacción, según el **Anexo 1**)



ANEXO 3. Transición electrónica del metal Irbio³⁴



ANEXO 4. Redes de Bravais.³³