



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA

**“RESOLUCIÓN Y REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS
A PARTIR DE DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS – X EN POLVOS”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

PRESENTA
ING. OSIRY HERNÁNDEZ SILVA

DIRECTORES DE TESIS:
DR. EDILSO REGUERA RUÍZ
DR. HEBERTO BALMORI RAMÍREZ



MÉXICO D. F.

ENERO DEL 2011



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13:00 horas del día 9 del mes de Diciembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de Tecnología Avanzada para examinar la tesis titulada:
Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos – X en polvos

Presentada por el alumno:

<u>Hernández</u>	<u>Silva</u>	<u>Osiry</u>
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)
Con registro:		
<u>A</u>	<u>1</u>	<u>0 0 2 8 9</u>

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Edilso Francisco Reguera Ruíz

Dr. Heberto Balmori Ramírez

Dr. José Antonio Irán Díaz Gongora

Dr. José Antonio Calderón Arenas

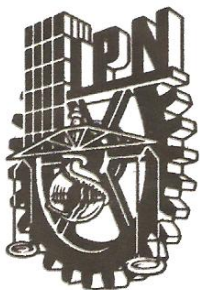
Dr. José Guzmán Mendoza

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora.



SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS
Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DEL IPN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de **México D.F.**, el día **12** del mes de **diciembre** del año **2011**, el que suscribe la **Ing. Osiry Hernández Silva**, alumna del programa de **Maestría en Tecnología Avanzada** con número de registro **A100289**, adscrita al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN (unidad Legaria)**. Manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de tesis bajo la dirección del **Dr. Edilso Reguera Ruíz** y **Dr. Heberto Balmori Ramírez** y cede los derechos del trabajo titulado **Resolución y Refinamiento de Estructuras Cristalinas a Partir de Datos de Difracción de Rayos – X en Polvos**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben de reproducir el contenido textual, gráficas datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección: **ozzy_tirano@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Osiry Hernández Silva

AGRADECIMIENTOS

Al **INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL** por abrirme las puertas hacia el conocimiento y propiciar el espíritu de responsabilidad social, ante ello ratifico mi compromiso por devolverle un poco de lo mucho que esta gran institución me ha brindado.

En particular, agradecer al **Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada** y a todos los profesores que integran el cuerpo académico.

Al **Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron, Campinas – Brasil**, por las facilidades al acceso de radiación sincrotrón. También aprecio el apoyo brindado por la **Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación, de la Facultad de Química, UNAM**, por la adquisición de los datos de análisis elemental y el espectro de resonancia magnética nuclear de C^{13} .

Agradezco al **Dr. Edilso Reguera** por haberme brindado la confianza, comprensión, paciencia y apoyo incondicional como asesor de este trabajo, por su excelente calidad humana, por creer en mi e impulsarme a seguir siempre adelante.

Quiero brindar un especial agradecimiento al **Dr. Manuel Ávila**, quien de manera desinteresada y pacientemente me transmitió sus conocimientos y consejos; gran parte de este trabajo se lo debo a él.

A quienes sin ser su obligación, su generosidad los hizo contribuir con su ayuda y consejos valiosos en el presente trabajo, al **Dr. Julio Duque, Dr. Joelis Rodríguez, Dr. Pérez Cappe, la M. en C. Alma García y al Ing. Eduardo Montes**, a todos ustedes muchas gracias.

A todos mis compañeros y amigos dentro y fuera del grupo de trabajo gracias por contribuir a mi formación y ofrecer la ayuda necesaria para este trabajo.

Agradezco al **Dr. Heberto Balmori, Dr. José Guzmán, Dr. José Antonio Calderón y el Dr. José Antoni Díaz Góngora**, por las facilidades brindadas a este trabajo de tesis.

ÍNDICE

	PÁGINA
RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
INTRODUCCIÓN	iii
CAPÍTULO I. GENERALIDADES.	1
1. Fundamentos de cristalografía y difracción de rayos – X.	1
1.1. Naturaleza de los rayos – X.	1
1.1.1. Generación de rayos – X.	1
1.2. Óptica del difractómetro.	7
1.3. Estado Cristalino.	9
1.4. Interacción de los rayos – X con la materia: Difracción.	10
1.5. Método de polvos.	11
1.6. Intensidades de los máximos de difracción.	12
1.7. Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas de materiales policristalinos.	13
1.7.1. Indexado.	13
1.7.2. Refinamiento Le Bail.	15
1.7.3. Determinación de estructuras cristalinas.	16
1.7.4. Refinamiento por el método Rietveld.	19
CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL.	21
2.1. Preparación de las muestras bajo estudio.	21
2.1.1. Tetracianoniquelatos	21
2.1.2. Derivados del 2 – etilimidazolato de zinc.	22
2.2. Caracterización preliminar y adquisición de datos experimentales.	23
2.2.1. Análisis elemental (AE).	23
2.2.2. Análisis termogravimétrico (TG).	23
2.2.3. Espectroscopía infrarroja (IR).	24
2.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de C ¹³ (RMN C ¹³)	24

	PÁGINA
2.2.5. Difracción de rayos – X (DRX).	24
2.3. Procedimiento para la determinación estructural	25
CAPÍTULO III. TETRACIANONIQUELATOS DE METALES DE TRANSICIÓN.	30
3.1. Refinamiento estructural.	32
3.2. Caracterización espectroscópica.	41
3.3. Caracterización térmica.	44
3.4. Conclusiones parciales.	46
CAPÍTULO IV. COORDINACIÓN DEL ÁTOMO DE ZINC EN IMIDAZOLATOS	48
4.1. 2 – etilimidazolato acetato de zinc.	50
4.1.1. Resolución y refinamiento de estructural	50
4.1.2. Topología y propiedades de la estructura.	54
4.1.3. Caracterización térmica.	57
4.1.4. Caracterización espectroscópica	58
4.2. 2 – etilimidazolato carbonato de zinc.	60
4.2.1. Resolución y refinamiento estructural.	61
4.2.2. Topología y propiedades de la estructura.	65
4.2.3. Análisis elemental.	69
4.2.4. Caracterización térmica.	70
4.2.5. Caracterización espectroscópica.	71
4.3. Conclusiones parciales.	73
CONCLUSIONES GENERALES.	74
RECOMENDACIONES	75
REFERENCIAS	76
ANEXO 1. MÉTODO DE RIETVELD.	79
ANEXO 2. GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS.	86
ENLISTADO DE FIGURAS Y TABLAS	92

RESUMEN

La presente tesis está enmarcada dentro del campo del estudio estructural de materiales moleculares. En este contexto, los materiales basados en moléculas están suscitando una enorme atención ya que exhiben propiedades de interés tecnológico con aplicaciones de diversa índole, como la catálisis heterogénea con amplio protagonismo en la industria química en general y petroquímica en particular, procesos de separación de mezclas de gases, almacenamiento de hidrógeno, remediación ambiental orientada a la adsorción de especies tóxicas, purificación de aire, adsorción y secuestro de metales pesados, entre otros. El estudio a nivel atómico de las propiedades estructurales, permitirá prever el comportamiento del material para la aplicación dada.

En este trabajo se enfatizan las capacidades de la técnica de difracción de rayos – X para la resolución de estructuras de materiales policristalinos a partir de datos registrados usando fuente de radiación sincrotron y radiación convencional. Se analiza el alcance y las estrategias de resolución sobre una serie de compuestos. A lo largo del trabajo se ha intentado destacar aquellos pasos más relevantes en todo el proceso de determinación estructural.

Como aplicación de la estrategia desarrollada, se han determinado las estructuras de tres compuestos de la familia de laminares mixtos de estequiometría $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ($T = Co, Mn, Cu$ y Ni), a partir de información de compuestos isoestructurales ya reportados. Por otra parte se reporta la estructura de dos compuestos de derivados del 2 - etilimidazolato de zinc cuyos resultados complementarios de técnicas espectroscópicas, termogravimetría y análisis elemental son una opción de introducir información en el estudio estructural.

Finalmente, la determinación estructural y el análisis cristalográfico permiten ahondar en las interacciones que gobiernan el empaquetamiento cristalino, o distorsiones en las estructuras moleculares, en donde estas y otras propiedades más están determinadas por el bloque molecular de partida y por el elemento ensamblador.

ABSTRACT

This thesis is framed within the field of the structural study of molecular materials. In this context, the materials based on molecules have been of interest due to their technologic properties applied to heterogeneous catalysis as a broad role in the chemical industry in general and in particular petrochemical, separation processes of mixture of gases, hydrogen storage, and environmental remediation oriented to adsorption of toxic species, among others. The atomic level study of the structural properties will let envisage the material behavior for a given application.

In this work are emphasized the abilities of the X - ray diffraction technique for the structural determination of the polycrystalline materials through data registered using sincrotron radiation font and conventional radiation font. It is analyzed the scope and resolution strategies of a series of compounds, where along the work it has tried to highlight the most important steps in all the structural determination process.

Applying the development strategies, it has determined the structures of three compounds belonging to the family of the mixed layered of stoichiometry $T^A_x T^B_{1-x} \cdot (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ($T = Co, Mn, Cu$ y Ni), through isostructural information of already compounds reported. On the other hand, it is reported the structure of two imidazolates compounds, which complementary data from techniques spectroscopies, thermogravimetry and elemental analysis technique are an option to introduce a priori information in the structural study.

Finally, the structural determination and crystallographic analysis, allow boarding the interactions that govern the crystalline packaging, and distortions in the molecular structures, where these and more other properties are determined by the molecular block and self assembly elements

INTRODUCCIÓN

México se encuentra en vías de desarrollo implementando políticas y estrategias dirigidas a fomentar la investigación, desarrollo e innovación de la nanotecnología como una alternativa de crecimiento económico que le permita incrementar su competitividad a nivel mundial. De esta forma, diversas investigaciones e inversiones van dirigidas hacia la comprensión de los fenómenos de la nano-escala, los procesos y la creación de nuevos materiales o nanoestructuras con aplicaciones en el campo energético, protección del medio ambiente, tecnologías químicas limpias y más eficientes.

La multifuncionalidad es una tendencia general en la ciencia de materiales. En este contexto los materiales basados en moléculas están suscitando una enorme atención ya que además de exhibir la mayoría de las propiedades de interés tecnológico tradicionalmente asociadas a los materiales inorgánicos basados en átomos, la química molecular ofrece una gran versatilidad en cuanto al diseño de los materiales se refiere. Mediante una elección adecuada de los bloques moleculares de partida es posible construir arquitecturas supramoleculares que combinen dos propiedades difíciles o imposibles de mezclar en un sólido inorgánico convencional. Esto abre nuevas expectativas de aplicación en electrónica molecular [1].

La creciente importancia de la Ciencia de Materiales en el desarrollo científico y tecnológico actual hace imprescindible tener dominio sobre técnicas de caracterización. Normalmente la caracterización de cualquier material cristalino comienza por su identificación y la determinación de su estructura usando técnicas de difracción por rayos - X. Dicha técnica, además de brindar información estructural, tiene entre sus ventajas la facilidad de operación y accesibilidad lo que la hace una técnica relativamente barata. Entre las técnicas de difracción de rayos X, la de difracción de polvos es particularmente importante por su rapidez y porque ahora es posible (con la ayuda de métodos computacionales) hacer refinamiento de estructuras cristalinas y tener información que antes sólo era posible con monocristales. Además que muchos compuestos de interés industrial y científico son muy difíciles de obtener como monocristales de tamaño y

calidad adecuada como para ser caracterizados por las técnicas convencionales de un monocristal, por lo que se puede obtener información estructural sólo a partir de difractogramas de materiales policristalinos, aunque el éxito de ésta técnica suele ser limitada por la calidad de los datos experimentales.

Disponer de métodos propios de análisis estructural que permitan modelar la estructura del sólido para conocer sus propiedades físicas y químicas, favorecerá las condiciones de desarrollo en la ciencia de materiales.

El presente trabajo se sustenta en la resolución y refinamiento de estructuras cristalinas en materiales moleculares policristalinos a partir de patrones de difracción de rayos – X provenientes de una fuente de radiación sincrotron y una fuente de radiación convencional.

En particular se enfocara la atención primeramente al refinamiento estructural de un conjunto de compuestos cuya composición esta dada por $T^A_x T^B_{1-x} (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ ($T = Co, Mn, Cu$ y Ni) para lo cual se usa información de compuestos isoestructurales ya reportados en literatura. Por otra parte, se determinará y refinará las estructuras cristalinas que presenten la coordinación pseudo - tetraédrica para el átomo de zinc en compuestos derivados del 2 – etilimidazolato de zinc determinando el papel que juegan los ligandos en la estructura cristalina y para ello es fundamental contar con múltiples técnicas de caracterización complementarias.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES

1.1. Fundamentos de cristalografía y difracción de rayos – X.

Los rayos - X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán German Röntgen [2]. Fue hasta 1912 cuando se descubrió la difracción de rayos – X en cristales, ya que la periodicidad de la red cristalina, permite que los átomos en el cristal puedan ser observados con alta resolución y precisión por medio de difracción de rayos - X [3]. Éste descubrimiento probó y estableció la naturaleza exacta de dicha radiación, proporcionando un nuevo método para investigar indirectamente detalles de la estructura interna de la materia y de esta forma comprender la relación estructura – propiedad.

1.1.1. Naturaleza de los rayos – X.

Los rayos – X son radiación electromagnética con longitudes de onda que van de 0.1 a 5 Å (equivalente a un rango energético entre 125 – 2.5 keV) [4] y se localizan en el espectro electromagnético entre los rayos – γ y los rayos ultravioleta. Los rayos – X se pueden difractar en los cristales porque estos actúan como redes de difracción, ya que las distancias interatómicas observadas en los materiales orgánicos e inorgánicos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos – X [2, 3].

1.1.2. Generación de rayos – X.

Los rayos – X utilizados en los experimentos de difracción pueden ser generados a través de dos tipos de fuente:

- 1) Tubo de rayos – X.
- 2) Laboratorio de luz sincrotrón.

1) Tubo de rayos – X.

El tubo de rayos – X es considerado como una fuente convencional de radiación. En este dispositivo, los electrones emitidos por el cátodo generalmente un filamento incandescente de Tungsteno, son acelerados hacia el ánodo o blanco metálico (Cu o Mo son los más empleados) por un campo eléctrico intenso que puede ir de 30 a 50 kV. El proceso de producción de rayos – X resulta del impacto del blanco metálico por el haz de electrones que viajan con energías elevadas [3]. Debido a que durante el proceso de bombardeo parte de la energía cinética de los electrones es convertida en calor en el ánodo, éste lleva un sistema de agua de enfriamiento para evitar el calentamiento y la corrosión del mismo [2]. El bombardeo de electrones va a generar dos tipos de emisión de rayos – X:

1. **Radiación Bremsstrahlung o radiación de frenado.** Los rayos – X son emitidos a consecuencia de la rápida desaceleración de los electrones golpeando el blanco metálico. Debido a ésta desaceleración, el electrón pierde energía cinética (eV) en forma de un fotón – X ($h\nu$) cuya energía puede tomar cualquier valor, incluso la energía que llevaba el electrón incidente, dando como resultado un espectro continuo ya que abarca cierto intervalo de longitudes de onda dentro del espectro de de emisión de rayos – X (**Fig. 1.2.**).

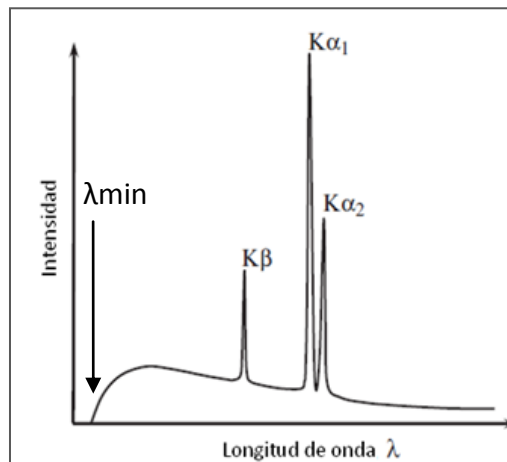


Fig. 1.2. Espectro de emisión de rayos - X de Cu. Espectro continuo y espectro característico.

2. Radiación característica. Los electrones son capaces de transmitir la energía a los átomos del blanco metálico provocando que éstos alcancen un estado excitado, debido a la ionización de un electrón de la capa K (1s) por el electrón incidente. Los átomos regresan a un estado de energía más estable a través de una serie de transiciones electrónicas que se efectúan cuando la vacante producida en el orbital se llena nuevamente con electrones provenientes de capas con mayor energía L (2p) o M (3p) (Fig. 1.3.).

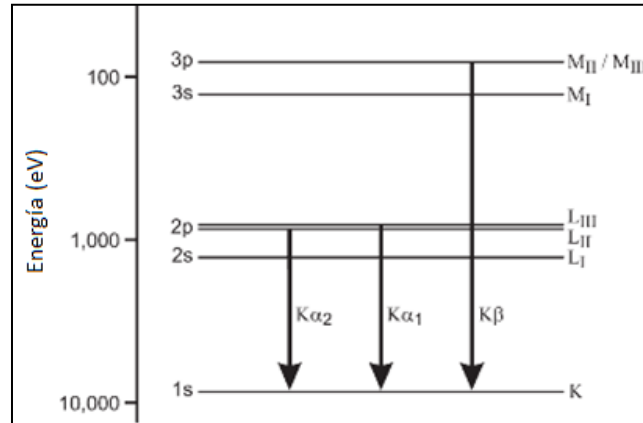


Fig. 1.3. Diagrama de niveles de energía para un átomo de Cu [3].

De esta forma la emisión de rayos – X con una energía dada ($E = h\nu$) equivale a la diferencia energética de las capas involucradas en la transición electrónica: $L \rightarrow K_{\alpha}$ y $M \rightarrow K_{\beta}$, obteniéndose de esta manera las líneas de emisión características K_{α} y K_{β} , respectivamente. Ésta segunda componente que contribuye al espectro de emisión de rayos – X es mejor conocida como espectro característico (Fig. 1.2.), ya que la longitud de onda de los rayos – X emitidos es característica del material y disminuye al aumentar el número atómico, siendo 1.542 Å la K_{α} del Cu y 0.711 Å la K_{α} del Mo [4], las cuales son las longitudes de onda comúnmente utilizadas en los experimentos de difracción de rayos – X.

Para caracterizar el material a ser estudiado es importante tener un haz monocromático, el cual haga posible asociar un solo máximo de difracción a cada familia

de planos cristalográficos. Por lo tanto, es necesario reducir o eliminar la intensidad de la radiación blanca y las longitudes de onda características no deseadas emitidas por el tubo de rayos – X, siendo la radiación más intensa la de mayor interés para dichos propósitos. Los métodos utilizados para resolver este problema son:

- El uso de filtros, cuyo principio es la presencia del borde de absorción que absorbe selectivamente la radiación K_{β} y transmite las líneas K_{α} [2, 6].
- El uso de un cristal monocromador en el que un monocristal es colocado en un ángulo específico con respecto al haz primario difractado y de acuerdo a la Ley de Bragg, únicamente ciertas longitudes de onda podrán ser transmitidas [2].

2) Radiación sincrotrón.

La radiación sincrotrón es la más poderosa fuente de radiación – X hoy en día disponible para los experimentos de difracción de rayos – X. Ésta es generada cuando partículas cargadas (electrones) son inyectadas a un anillo de almacenamiento en donde mantienen una órbita circular por medio de campos magnéticos muy fuertes (**Fig. 1.4.**). Éste está compuesto por sectores rectos y curvos alternados. Los curvos son utilizados para desviar el haz y obtener la radiación, ya que toda carga acelerada y desacelerada emite energía. En los sectores rectos, se colocan diferentes dispositivos como campos eléctricos provenientes de una fuente de radio frecuencias para devolverle la energía perdida como emisión de luz a los electrones.

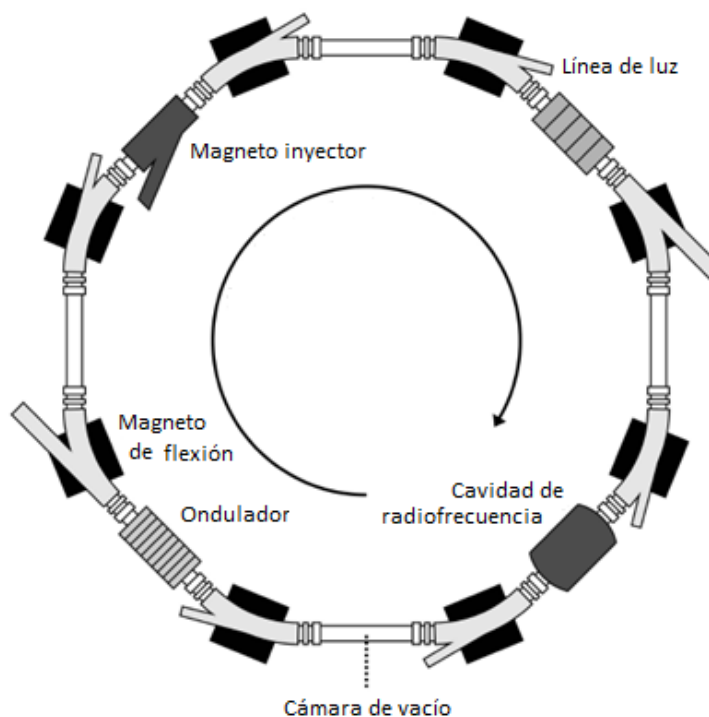


Fig. 1.4. Ilustración esquemática de un anillo de almacenamiento sincrotrón [7].

Los electrones que circulan a altas velocidades en el interior de los canales rectilíneos se quiebran para adaptarse a la curvatura del anillo. Se les hace cambiar de dirección para pasar de un canal a otro usando campos magnéticos de gran energía. Y es en ese momento, en el cambio de dirección, cuando los electrones emiten una radiación muy energética denominada radiación sincrotrón. Esa radiación está compuesta por un continuo de longitudes de onda que abarcan desde el infrarrojo hasta los rayos – X.

El espectro de radiación sincrotrón depende de la energía de los electrones en el anillo de almacenamiento y la curvatura de su paso. Entre más grande sea la energía del electrón en el anillo de almacenamiento más alta será la energía de rayos – X emitidos [4]. La importancia de su espectro radica en la distribución de la intensidad del haz como función de la longitud de onda (**Fig. 1.5.**). La alta intensidad observada en un amplio rango de energía de fotones, permite la factibilidad de seleccionar cualquier longitud de onda

deseada [3], por lo que convierte a la radiación sincrotrón en una fuente sintonizable de energía.

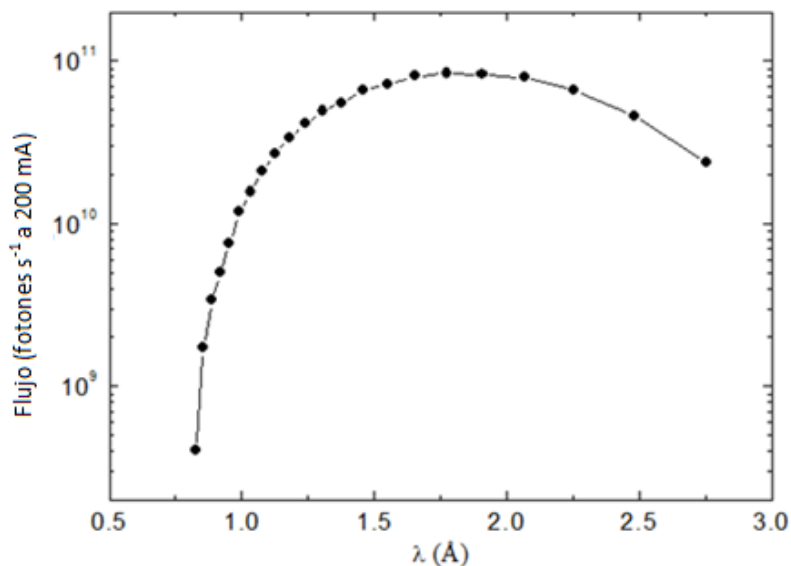


Fig. 1.4. Flujo de electrones obtenidos en la línea D10B - XPD en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) [8].

La luz sincrotrón tiene ciertas propiedades que la convierten en una herramienta básica en ciencia de materiales [4, 9, 10]:

- Es una fuente de luz muy brillante, es decir que tiene mayor intensidad que cualquier otra fuente de radiación convencional, así mismo las pérdidas de energía por calor son mínimas. Además está colimada: es un haz de luz finísimo de muy baja dispersión angular.
- Es una fuente de luz blanca, el haz incidente está compuesto de todas las energías desde el infrarrojo hasta los rayos X.
- Es una fuente de luz con energías adecuadas para excitar transiciones electrónicas en la materia, por lo que permite estudiar la estructura electrónica de los materiales (magnetismo, superconductividad, semiconductividad, etc.).

Por otra parte existen por lo menos tres características importantes de un experimento de difracción de polvos usando radiación sincrotrón que pueden llevar ventajas en relación con experimentos utilizando fuentes convencionales de rayos – X [8]:

- **Alta resolución.** Permite que se obtenga una alta resolución angular instrumental de los picos de Bragg, lo que minimiza una sobreposición de los máximos de difracción vecinos, disminuyendo la pérdida de información estructural.
- **Alta intensidad.** El alto flujo de fotones permite que se tomen medidas de los patrones de difracción en intervalos de tiempo mucho menores que en equipos que utilizan un tubo de rayos – X. Esa característica es útil en el estudio de transformaciones de fase *in-situ*, en el que un número de mediciones deben ser tomadas típicamente durante un intervalo de horas o minutos.
- **Energía sintonizable.** Permite el estudio de difracción resonante que puede ser útil para provocar un contraste entre elementos químicos próximos en la tabla periódica. Así mismo se pueden escoger energías apropiadas para evitar la emisión de fluorescencia que contribuye al fondo indeseado en los perfiles de difracción.

Sin embargo, dado el costo tanto de la construcción como del mantenimiento de una fuente de radiación sincrotrón, poseer uno sería caro e ineficiente para un laboratorio cristalográfico promedio, ya que para su funcionamiento estos reciben apoyo por parte del gobierno como los soportados por el Departamento de Energía y Ciencia Nacional de Estados Unidos y otros similares en Europa, Japón y otros países [3].

1.2. Óptica del difractómetro.

La instrumentación requerida para la toma de datos difractométricos para las muestras policristalinas consiste principalmente de una fuente de radiación, un detector, equipo de conteo y el goniómetro (**Fig. 1.5.**). Existen varios arreglos geométricos, comúnmente el más usado se basa en la llamada geometría de para – focalización de Bragg – Brentano. En dicho arreglo, el haz divergente proveniente de la fuente de rayos –

X pasa a través de una serie de rejillas y colimadores en forma de placas paralelas, esto con el fin de limitar el tamaño del flujo que incidirá sobre la muestra. Los haces difractados por la muestra del haz incidente pasan a un segundo colimador a través de una rejilla receptora hasta el detector. Un monocromador consistente de un cristal (Si o Ge) puede ser colocado entre la rejilla receptora y el detector. A fin de establecer la condición de para – focalización, la fuente de rayos – X y el detector se encuentran a la misma distancia del goniómetro [10].

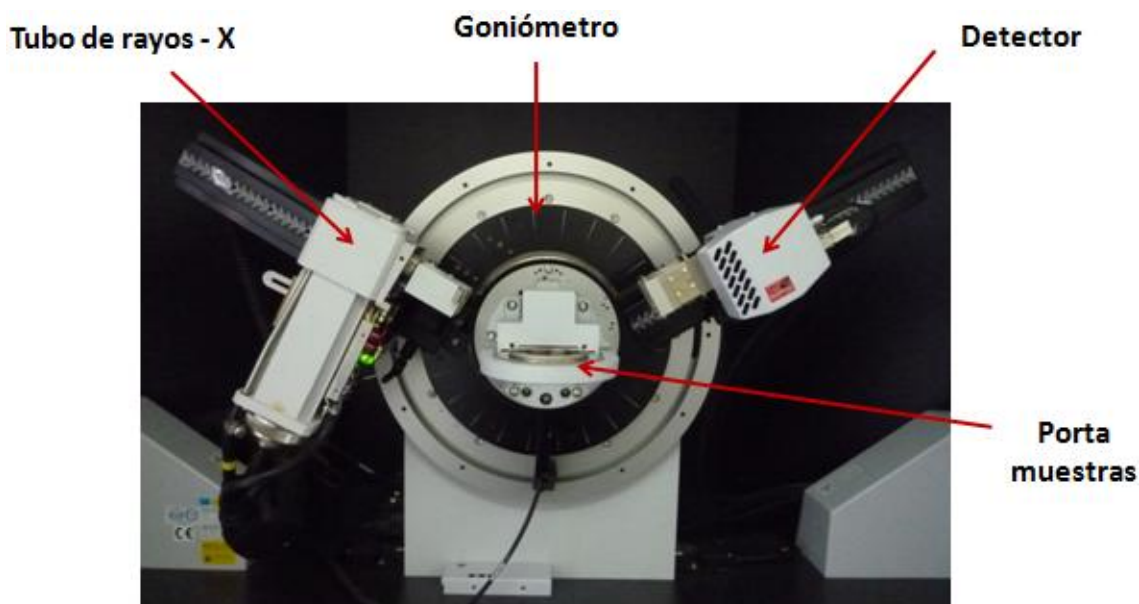


Fig. 1.5. Imagen de un difractor de polvo con geometría Bragg – Brentano.

La geometría Bragg – Brentano puede soportar las configuraciones $\theta: 2\theta$, donde la fuente de radiación se encuentra estacionaria y el detector se mueve sincronizadamente en una relación angular 1:2 mientras que para la combinación $\theta: \theta$, la fuente de rayos – X y el detector se mueven a un rango angular θ , respectivamente (**Fig. 1.6.**).

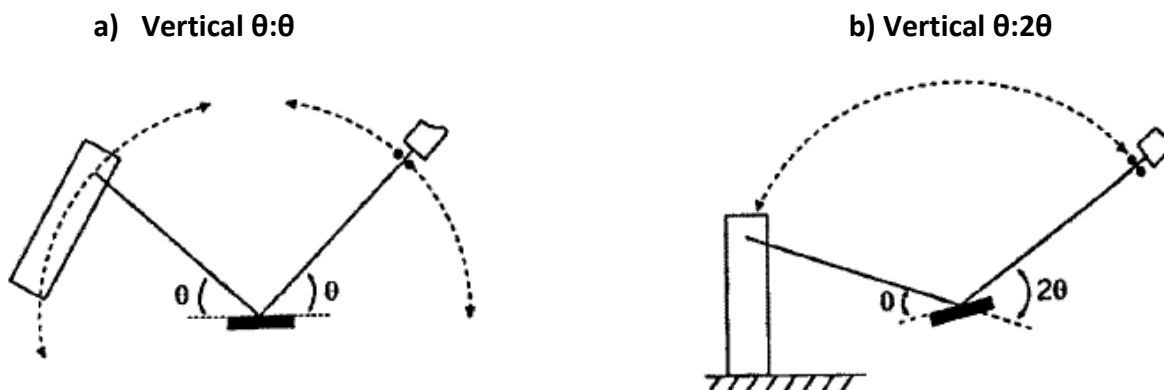


Fig. 1.5. Configuraciones de la geometría Bragg – Brentano.

1.3. Estado cristalino.

Los cristales están formados por un arreglo periódico de átomos o moléculas en tres dimensiones. Por lo tanto si la distribución de los átomos en una celda unitaria es conocida, la estructura en todo el cristal entero puede ser reconstruida por simple propagación de esta celda a lo largo de tres direcciones. De esta forma, la celda unitaria es la menor celda elemental para representar al sólido y las características de ésta, están determinadas por los ángulos α , β , γ y así como los módulos de los vectores a , b , c . En función de los parámetros de la celda unitaria se distinguen 7 sistemas cristalinos y 14 redes de Bravais que se derivan de la aplicación de las posibles operaciones (**Tabla 1.1.**).

Una celda unitaria contiene más de una molécula o grupo de átomos que son convertidos en otros por simple transformaciones geométricas mejor conocidas como operaciones de simetría, las cuales pueden ser visualizadas por un conjunto de elementos de simetría que son representados por varios objetos gráficos tales como: reflexión de un espejo en un plano, rotación a través de un eje e inversión mediante un punto. Dichos elementos de simetría pueden coexistir en una estructura cristalina dando lugar a 32 grupos puntuales y cuando se combinan con los elementos de simetría traslacionales y las 14 redes de Bravais dan lugar a los 230 grupos espaciales, los cuales determinan los tipos y

posiciones de los elementos de simetría que son posibles para una estructura cristalina [11].

Tabla 1.1. Sistemas cristalinos y Redes de Bravais: **P** primitiva, **I** centrada en el interior, **C** centrada en una cara y **F** centrada en todas las caras.

Sistema	Parámetro de Celda	Red de Bravais
Cúbico	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I F
Tetragonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P I C F
Trigonal	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P C
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P

1.4. Interacción de los rayos – X con la materia: Difracción.

El orden periódico que tiene cualquier cristal es lo que hace que en el haya planos. Para que se difracten los rayos – X se debe cumplir la **Ley de Bragg**, expresión formulada

en 1913 [5], la cual establece que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción, y que la diferencia de camino óptico recorrido por el haz incidente y el haz difractado es igual a un número entero de longitud de onda:

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Como existen diferentes planos se debe lograr cumplir la ley de Bragg para toda la familia de planos y sólo aquellos haces dispersados en fase darán lugar a rayos difractados (Fig. 1.6.).

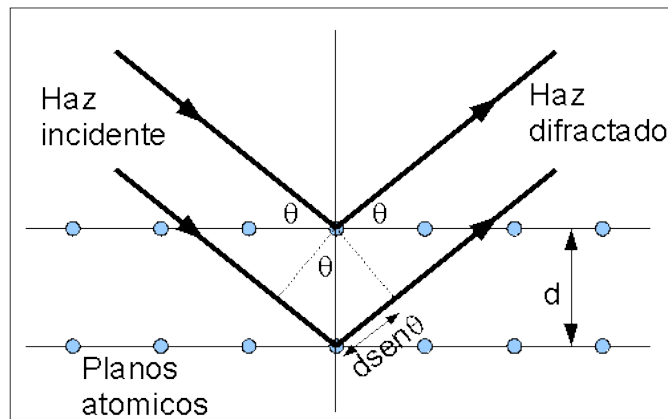


Fig. 1.6. Esquema de difracción de rayos – X en los cristales.

1.5. Método de polvos.

Según el estado en que se presenta el material bajo estudio, se puede generalmente diferenciar entre monocristales y policristales. Los estudios cristalográficos realizados con monocristales han permitido el conocimiento de la distribución atómica en un gran número de materiales sólidos cristalinos. Sin embargo, no siempre es posible obtener cristales que puedan ser estudiados con las técnicas cristalográficas convencionales de monocristal, ya que en ocasiones el compuesto se resiste a dar cristales aceptables, por lo que se puede obtener información estructural sólo a partir de difractogramas de materiales policristalinos [12]. En este método la muestra se pulveriza lo más finamente posible de forma que esté constituida idealmente con partículas cristalinas en cualquier

orientación. Aunque la mayoría de los cristales de la muestra no producen difracción, normalmente hay los suficientes cristales orientados correctamente para que la intensidad de la difracción sea lo bastante importante como para registrar la información de la reflexiones. De esta manera el patrón de difracción obtenido recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ), y es único para cada estructura cristalina.

Por otra parte, la técnica de difracción de rayos – X en polvos puede tener aplicaciones orientadas a la identificación de fases, determinación estructural, estudio de texturas y medidas de tensiones. Para fines estructurales, los datos más importantes a tomar en cuenta en el difractograma son la posición de los picos, expresada en valores angulares de 2θ , lo cual proporciona información acerca de la geometría de la celda elemental mientras que las posiciones atómicas se descifran a partir del análisis de las intensidades de los máximos de difracción.

1.6. Intensidades de los máximos de difracción.

Las intensidades constituyen la información completa de la cual el módulo de los factores de estructura puede ser extraído. Antes que esto pueda ser hecho, las intensidades obtenidas deben de ser corregidas por los efectos introducidos por el proceso de difracción del mismo, la manera de coleccionar los datos y las características propias de la muestra. Así la intensidad integral de un máximo de difracción en un patrón de polvos se define como [14]:

$$I_{\text{total}} = s p (LP) |F_{hkl}|^2 A \frac{T}{V^2} \quad (1.2.)$$

Donde:

s = Factor de escala que depende de la geometría del difractómetro, intensidad de la radiación, tamaño de la muestra a ser irradiada, eficiencia del detector.

p = Factor de multiplicidad. Expresa la cantidad de planos reticulares con índices distintos pero que son equivalentes por simetría.

LP = Factor de Lorentz – Polarización.

A = Factor de absorción. Representa la atenuación del haz difractado como producto de los diversos fenómenos contemplados como absorción.

T = Factor de temperatura. Atenuación de la intensidad por las vibraciones térmicas.

V = Volumen de la celda unitaria.

1.7. Resolución y refinamiento de estructuras cristalinas de materiales policristalinos.

El proceso de determinación estructural comienza con la toma de datos con suficiente precisión en un intervalo angular amplio de 2θ . La siguiente etapa es el indexado, los programas más habituales para llevar a cabo el indexado son, TREOR y DICVOL entre otros. Posteriormente se lleva a cabo un ajuste de perfil por mínimos cuadrados, a través del método de Le-Bail, el cual permite asignar intensidades, forma y anchura de picos, y el fondo. Una vez obtenidas las intensidades de las reflexiones es necesario obtener una aproximación inicial de la estructura, para ello se pueden emplear el método de Patterson ó métodos directos. Por último se realiza el refinamiento de la estructura utilizando el método Rietveld en el que se minimiza la diferencia entre la intensidad calculada y la medida experimentalmente.

1.7.1. Indexado.

El indexado consiste en la asignación de índices de Miller (h k l) a los máximos de difracción para la determinación de los parámetros de la celda unitaria. El éxito de éste primer paso para el análisis del patrón de difracción, se basa en lo siguiente [3]:

1. La disponibilidad de los picos de Bragg observados a bajos ángulos.

2. La alta precisión absoluta, incluyendo la ausencia de errores sistemáticos (mal montaje de la muestra y/o el desplazamiento del cero instrumental)
3. La ausencia de impurezas.

Para asegurar la confiabilidad del indexado y la veracidad de los parámetros de la celda unitaria obtenidos, estos son caracterizados a través de lo que se conoce como figuras de mérito, siendo expresadas de la siguiente manera [12,14]:

$$F_N = \frac{N_{obs}}{N_c(\delta_{2\theta})} \quad (1.3.)$$

Donde:

N_{obs} = Número de picos de Bragg observados.

N_c = Número de picos calculados.

$\delta_{2\theta}$ = Promedio de la diferencia absoluta entre el $2\theta_i$ calculado y observado.

Éste índice denota de manera cuantitativa la calidad de los datos experimentales siendo para $F > 20$ a considerar en la solución.

$$M_N = \frac{Q_{max}}{2N_c(\delta)} \quad (1.4.)$$

Donde:

$Q_{max} = 1/d^2$ = Representa el cuadrado de la longitud del vector recíproco.

N_c = Número de picos calculados.

δ = Promedio de la diferencia absoluta entre el Q_{hkl} calculado y observado.

Éste índice indica cuantitativamente la confiabilidad en la asignación de la celda unitaria siendo para $M > 20$ de cierto interés a tomar en cuenta para la obtención de los parámetros de celda.

Por otra parte y con el desarrollo de la técnica computacional y la mayor disponibilidad de programas matemáticos, se tiene acceso a los métodos semi - exhaustivos de prueba y error (trial – and – error) para llevar a cabo el indexado:

- **TREOR.** Asigna índices de Miller tentativos a las reflexiones encontradas, a partir de los cuales calcula una celda unitaria tentativa y las posiciones teóricas de los máximos para dicha celda. El proceso iterativo finaliza hasta que la diferencia entre las posiciones de los máximos medidos y calculados se encuentren dentro de un cierto límite asignado por el usuario [5].
- **DICVOL.** Éste programa de indexado está basado en la variación de los parámetros de la celda unitaria, los cuales son ajustados mediante un procedimiento de dicotomía volumétrica sucesiva (partición del volumen de la celda unitaria) hasta encontrar un celda cuyos máximos de difracción calculados se encuentren cercanos a los experimentales [3, 5, 8].

1.7.2. Refinamiento Le Bail.

El método Le Bail es un método utilizado para la descomposición de patrón de difracción en intensidades integradas, ya que en los métodos policristalinos existe una superposición de los picos de difracción que corresponden a diferentes familias de planos cuyas distancias interplanares son iguales o aproximadamente iguales [14].

De esta manera, los métodos de descomposición del patrón son generalmente usados cuando no se tiene el conocimiento de la estructura del material, por lo que esta técnica es ampliamente usada para obtener la intensidad de las reflexiones estimadas como un precursor de la solución estructural [15].

El problema es abordado determinando el área de los máximos de difracción considerando que este es proporcional al cuadrado de la magnitud del factor de estructura ($|F_{hkl}|^2$). Para datos experimentales provenientes de materiales cuya estructura es desconocida, la proposición inicial corresponderá entonces a un conjunto de

reflexiones que determine los parámetros de celda y el grupo espacial, considerando inicialmente que todas las intensidades integradas son iguales [8]. De esta forma y a través de un proceso iterativo mediante el método de mínimos cuadrados se hace un ajuste de perfil que consiste en refinar los parámetros de celda, de perfil y obtener los factores de estructura. Éste método se encuentra implementado en el programa FULLPROF [16].

Los parámetros a ser refinados por este método son citados en el anexo 1.

1.7.3. Determinación de estructuras cristalinas.

Conocer la estructura interna de un cristal, supone poder resolver una función matemática que define la denominada densidad electrónica, la cual es una función que está definida en cada punto de la celda elemental. Tiene un valor determinado en cada punto (x, y, z) de la celda y en donde toma valores máximos $(\bar{e}/\text{Å}^3)$ es en donde están localizados los átomos, quedando expresada de la siguiente manera [3]:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| \cos \{2\pi [hx + ky + lz - \phi(hkl)]\} \quad (1.5.)$$

Donde:

$\rho(r)$ = Densidad electrónica en la posición $r = (x, y, z)$ a partir del cual las posiciones atómicas pueden ser calculadas suponiendo $\rho(r)$ como una sumatoria de átomos esféricos centrados en posiciones $r_j = (x_j, y_j, z_j)$.

$F(hkl)$ = Factor de estructura. Representa a las ondas resultantes de la dispersión de todos los átomos en cada una de las direcciones. Sus módulos están directamente relacionados con las intensidades de las reflexiones del patrón de difracción.

hkl = Índices de Miller de las reflexiones.

Φ (**hkl**) = Ángulo de fase. Representa las fases de las reflexiones (fases de una onda respecto de otras).

Dicha función periódica, tridimensional y positiva, representa la transformada de Fourier entre el espacio real en donde están localizados los átomos representada por la función $\rho(r)$ y el espacio recíproco representado por los factores de estructura y sus fases.

Sin embargo, los datos experimentales de difracción no proveen información acerca de las fases de las reflexiones, sólo es posible obtener el módulo del factor de estructura $|F(\text{hkl})|$, lo que comúnmente se conoce en cristalografía como el problema de las fases.

Una variedad de métodos han sido desarrollados con el objetivo de resolver la estructura cristalina a partir de datos de difracción, estos pueden ser divididos en dos grupos:

- 1) Método de Patterson.
- 2) Métodos Directos.

1) Métodos de Patterson.

Éste método utiliza la función de Patterson, la cual se define como la transformada de Fourier inversa del cuadrado del módulo del factor de estructura:

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} = \sum_{\text{hkl}} |F(\text{hkl})|^2 \cos[2\pi (hu + kv + lw)] \quad (1.6.)$$

El método de Patterson ignora el problema de las fases ($\phi = 0$) usando el cuadrado de las amplitudes $|F(\text{hkl})|^2$. Cabe aclarar que dicha función no revela la distribución de los átomos en la celda unitaria directamente pero representa la distribución de vectores interatómicos, los cuales parten del mismo punto de origen (origen de la celda) y alcanza valores máximos en los puntos (u, v, w) que corresponde a las coordenadas de los vectores entre pares de átomos. De esta forma, la correspondiente distribución de densidad vectorial en la celda es mejor conocida como el mapa de Patterson (**Fig. 1.7.**).

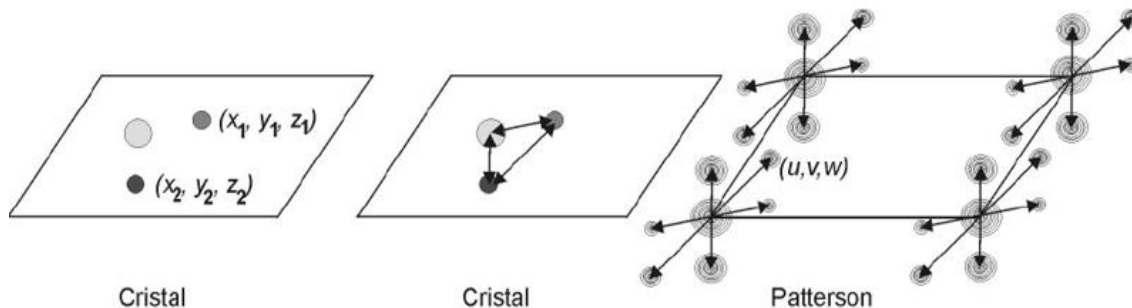


Fig. 1.7. Relación entre la distribución atómica (izquierda) y la función de Patterson (derecha) en dos dimensiones de la celda unitaria.

La función de Patterson se basa en las siguientes determinaciones:

- La distribución electrónica en la celda es discreta más que continua y cero en cualquier lugar excepto en las posiciones atómicas.
- Por cada par de átomos habrá 2 máximos de la misma intensidad.
- Cada átomo forma un vector con todos los demás átomos y en consecuencia habrá $N^2 - N$ vectores. Una celda contiene N átomos y por lo tanto hay N^2 vectores, de éstos, N son los vectores del origen. La mitad de éstos están relacionados por un centro de simetría quedando $(N^2 - N)/2$ máximos independientes.

Éste método es muy efectivo en el caso de estructuras que contienen átomos pesados. Para el caso de estructuras con átomos similares, tales como los compuestos orgánicos, resulta más útil la aplicación de los métodos directos.

2) Métodos directos.

Estos métodos se basan en el empleo de las intensidades experimentales para obtener directamente de ellas las fases de las reflexiones a través de relaciones matemáticas y en términos de probabilidad considerando que la densidad electrónica no puede ser negativa y que la estructura atómica está compuesta por átomos casi esféricos

en todo el volumen de la celda unitaria, lo que significa que el número de parámetros a encontrar serán menores que el número de mediciones experimentales por lo que el problema quedará determinado. Finalmente se observa si el mapa de densidad electrónica final adquiere algún sentido físico. Así mismo se considera que los factores de estructura con amplitudes grandes (reflexiones fuertes) corresponden a regiones con una densidad electrónica elevada, por lo tanto serán los más importantes a considerar en la determinación de la información de las fases.

La interpretación física en la que se basa estos métodos es que las reflexiones fuertes probablemente corresponderán a altas concentraciones de densidad electrónica indicando que esta densidad electrónica esta asociada a átomos grandes, mientras que las reflexiones más débiles estará asociada con los átomos más pequeños.

1.7.4. Refinamiento por el método Rietveld.

En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

Un refinamiento Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción de polvos. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, llevando a cabo un proceso iterativo por mínimos cuadrados, hasta que se satisface un criterio de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y el modelo teórico, sin perder de vista el sentido físico de la estructura observado en los valores de las distancias y ángulos de enlace, factores térmicos, ocupación, etc. [17].

Los programas disponibles de forma libre para realizar en la práctica el método Rietveld son Fullprof, del Dr. J. Rodríguez – Carvajal, del Instituto Laue-Langevin, Saclay

(Francia) [16], DBWS del grupo del profesor R. A. Young, del Instituto Tecnológico de Georgia, Atlanta (USA) [18], RIETAN de F. Izumi, Instituto Nacional de Investigaciones en Materiales Inorgánicos (Japón) [19], entre otros.

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras en estudio.

En este trabajo de tesis se prepararon y estudiaron dos familias de compuestos de coordinación. La obtención de cada uno de ellos en su fase pura depende considerablemente de las condiciones de preparación. A continuación se describe brevemente el proceso de síntesis de cada uno de ellos.

2.1.1. Tetracianoniquelatos.

El método de precipitación es el más simple para la obtención de los tetracianoniquelatos de metales de transición mixtos. Éste método consiste en mezclar soluciones acuosas de sales que contengan los aniones complejos y el catión de interés. Procediendo de esta forma se obtiene un precipitado policristalino que se separa de la solución por filtración o centrifugado.

Las estructuras laminadas $T_x^A T_{x-1}^B [Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ fueron obtenidas mezclando una solución acuosa de 0.1 M de $K_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$ y TCl_2 ($T = Mn, Co, Cu$ y Ni) bajo agitación continua. El sólido precipitado es separado de la solución madre por centrifugación, seguido de lavados sucesivos con agua destilada y metanol para remover los iones que no reaccionaron.

Para obtener los laminas mixtos, el proceso de precipitación fue llevado a cabo considerando la afinidad relativa de cada metal de transición por el grupo CN del bloque aniónico $[Ni(CN)_4]^-$ siguiendo el orden $Cu > Ni > Co > Mn$. De esta forma se indica en la siguiente tabla (**Tabla 2.1.**) la relación atómica propuesta para la obtención de los compuestos.

Tabla 2.1. Relación estequiométrica propuesta de los metales externos.

Metales externos T^A T^B		Relación estequiométrica
Co	Cu	19 : 1
Co	Mn	1 : 1
Cu	Ni	1 : 3

Es por esta razón que la síntesis se llevó a cabo con un exceso de metal débil sobre el metal de mayor poder polarizante a causa de evitar la formación del laminar con un simple metal externo.

2.1.2. Derivados del 2- Etil Imidazolato de zinc.

Esta clase de compuestos fueron sintetizados aplicando el método solvotermal, el cual puede ser descrito como una reacción o una transformación de los precursores en presencia de un solvente en un sistema cerrado y a una temperatura por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada).

Se emplearon como precursores una solución de $Zn(C_2H_3O_2) \cdot H_2O$ (acetato de zinc monohidratado) y $Zn(NO_3)_2$ (nitrato de zinc) en 10 mL de DMF (N, N, Dimetilformamida) para la formación de los compuestos $Zn(C_5H_7N_2)(C_2H_3O_2)$ (2 – etilimidazolato acetato de zinc) y $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$ (2 – etilimidazolato carbonato de zinc), respectivamente. El proceso de síntesis fue similar para ambos compuestos en el que la solución de la sal de partida correspondiente fue adicionada a la una solución de 2 – EtImH (2 – etilimidazol) en 10 mL de DMF. La solución resultante fue colocada en un recipiente de teflón para introducirlo en una autoclave y calentarlo a 120 °C por 72 horas. Los polvos cristalinos fueron lavados con 20 mL de DMF y secados a temperatura ambiente.

2.2. Caracterización preliminar. Adquisición de datos experimentales.

La naturaleza, pureza y composición de las muestras bajo estudio se estableció haciendo uso de las siguientes técnicas experimentales:

- Análisis elemental (AE).
- Análisis termogravimétrico (TG).
- Espectroscopía infrarroja (IR).
- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de C^{13} (RMN C^{13}).
- Difracción de rayos – X (DRX).

A continuación se describe brevemente las características de los equipos empleados y las condiciones de medición en la adquisición de los datos experimentales correspondientes a dichas técnicas complementarias.

2.2.1. Análisis elemental (AE).

El análisis elemental es una técnica que permite determinar el contenido total de carbono, nitrógeno y azufre presentes en la muestra y se basa en la combustión en ambiente de oxígeno puro de la muestra a analizar, a una temperatura aproximada de 1000 °C. Con esta combustión se consigue convertir las moléculas orgánicas de la muestra en gases simples (CO_2 , H_2O , N_2 , etc.). Para ello fue empleado un microanalizador Fison EA 1108, utilizando acetanilida como patrón de referencia.

2.2.2. Análisis Termogravimétrico (TG).

Para determinar el grado de hidratación de los compuestos, las curvas TG fueron registradas en un Analizador Termogravimétrico de Alta Resolución, TA. Instrument Q5000 IR, bajo un flujo de Nitrógeno a razón de 100 mL / min. La termobalanza se usó en modo

dinámico. Para todos los compuestos, la rampa de calentamiento empleada fue de 5°C/min.

2.2.3. Espectroscopía Infrarroja (IR).

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Perkin Elmer, Spectrum One. Típicamente el rango de números de onda estudiado fue desde 4000 a 300 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} . Los espectros fueron obtenidos a temperatura ambiente formando pastillas con KBr y se analizaron en el programa Spectrum.

2.2.4. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear C^{13} (RMN C^{13}).

Esta técnica fue empleada para llevar a cabo un análisis cualitativo y determinar la composición química y la presencia de ciertos grupos funcionales para lo cual fue empleado un espectrómetro Bruker, Advance 300 MHz, configurado para experimentos avanzados de materiales en estado sólido.

2.2.5. Difracción de Rayos – X (DRX).

Los patrones de DRX empleados para el refinamiento estructural fueron obtenidos a partir de dos tipos de fuentes de radiación.

Para la serie de los compuestos laminares mixtos $T_x^A T_{x-1}^B [\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, los patrones fueron obtenidos en la línea de luz D10B – XPD en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Campinas, Brasil. Dichas muestras en su mayoría presentan Co y Cu en su composición por lo que fue necesario acudir a una fuente sintonizable de energía como lo es el LNLS para evitar los efectos de la fluorescencia.

Las mediciones fueron llevadas a cabo con una $\lambda = 1.70028 \text{ \AA}$ ($E = 7.499 \text{ eV}$) y bajo condiciones normales de presión y temperatura, con una geometría Bragg – Brentano y usando un cristal analizador de Si (111) para la optimización de la resolución angular y equipado con un monocromador de Si (111). Para la serie de los derivados del 2 – etil Imidazolato de zinc, los patrones DRX fueron medidos a temperatura ambiente en un difractor convencional D8 ADVANCE, Bruker con radiación característica $K\alpha$ Cu ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$), haciendo uso de un filtro de Ni para monocromatizar el haz. A sí mismo se empleó una geometría Bragg – Brentano y un equipo de detección ojo de lince. Las condiciones de medición para cada compuesto bajo estudio se indican a continuación:

Tabla 2.2. Condiciones experimentales de DRX aplicadas a los materiales bajo estudio.

Muestra	Tipo de Radiación	Longitud de onda (\AA)	Intervalo Angular (2θ °)	Paso Angular (°)	Tiempo (s)
$\text{Co}_x\text{Cu}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sincrotrón	1.70028	10 – 80	0.016	1
$\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sincrotrón	1.70028	10 – 80	0.02	1
$\text{Cu}_x\text{Ni}_y(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	Sincrotrón	1.70028	10 – 82	0.06	1
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$	Convencional	$K\alpha$ Cu	5 – 60	0.013	0.5
$\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$	Convencional	$K\alpha$ Cu	5 – 70	0.01	0.5

2.3. Procedimiento para la determinación estructural.

Hoy en día existen una serie de herramientas informáticas disponibles para el estudio estructural de materiales policristalinos. En este trabajo de tesis el software empleado para la determinación estructural fue el sistema de programas SHELX complementado con el software Fullprof Suite, el cual está conformado por una serie de programas cristalográficos tales como Fullprof, WinPLOTR, DICVOL, entre otros, que en

conjunto permitirán abordar el análisis Rietveld. Por otra parte se requirió el empleo del programa DIAMOND para la visualización de la estructura después de cada ciclo de refinamiento.

A continuación se describe a detalle el procedimiento a seguir para la resolución y refinamiento estructural de las muestras bajo estudio, así como los programas de análisis estructural empleado en el procesamiento de los datos.

Para la visualización de los patrones de difracción ya sea de datos provenientes de una fuente de radiación convencional o radiación sincrotrón se utilizó el software WinPLOTR. Mediante este software gráfico fue posible comenzar con la interpretación de los datos asignando los índices de Miller a los primeros 21 máximos de difracción con el fin de determinar los parámetros de la celda unitaria (a , b , c , α , β , γ) a través del programa DICVOL [20], siendo la obtención de la celda unitaria y el grupo espacial el primer paso fundamental en el planteamiento estructural.

Para la resolución estructural *ab – inicio*, la información del grupo espacial fue sujeto principalmente al criterio de ausencias sistemáticas (**Fig. 2.1.**), es decir, la extinción de algunas reflexiones debido a la presencia de ciertos elementos de simetría en la red cristalina.

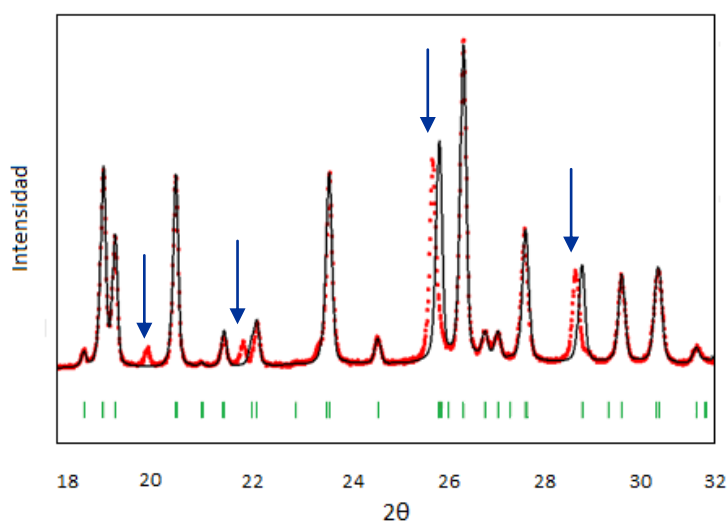


Figura 2.1. Ausencias sistemáticas.

Para ello se acudieron a las Tablas Internacionales de Cristalografía [21], obteniéndose un primer conjunto de posibles grupos espaciales los cuales son trabajados durante las siguientes etapas de la determinación estructural hasta obtener la solución en el grupo espacial correcto, el cual fue determinado en base a información *a priori*, número de motivos estructurales por celda unitaria, sentido físico de la estructura y grupo espacial que arroje la solución con mayor simetría.

Una vez obtenida la geometría de la celda elemental y para cada posible grupo espacial, fue necesario llevar a cabo la descomposición del patrón de difracción mediante el método Le Bail. Haciendo uso del editor gráfico del fichero de entrada Fullprof [16], se introdujo el grupo espacial y se ajustó el perfil de los máximos de difracción siendo la función de perfil pseudo – Voigt Thompson ($p - V$ Thompson) para las fases a refinar en cada patrón de difracción, la que mejor modelara la forma de los máximos de difracción. Así mismo se llevó a cabo un ajuste de los parámetros de la celda unitaria, asimetría y de fondo. Éste último fue interpolado gráficamente siendo tratado como un fichero de datos para el programa Fullprof, aunque se pudo haber tratado por una función polinomial ya que todos los patrones poseen un fondo regular.

Una vez extraídos los factores de estructura de las reflexiones del ajuste de perfil, fueron utilizados como datos de entrada para la aplicación de los métodos directos o el método de Patterson en la determinación estructural. Estos métodos son implementados en el programa SHELX (Sheldrick, Göttingen) [22], el cual es considerado como uno de los más sofisticados códigos informáticos creados para dicho fin, al mismo tiempo que es compatible con el programa de ajuste Fullprof. De esta forma, el conjunto inicial de fases fue empleado para determinar las distribuciones de densidad electrónica en la celda unitaria. Los primeros átomos en ser identificados por el programa fueron los metales. Los átomos restantes fueron enlistados de mayor a menor densidad electrónica siendo el nombrado Q1, para el átomo con mayor densidad electrónica, Q2 el segundo, etc. Para el punto de partida en la resolución de la estructura, fue necesario acudir a las técnicas complementarias, sin perder de vista la intuición química o restricciones en la densidad que conllevaron a la información sobre las posiciones atómicas dentro de la celda unidad.

Por lo tanto, teniendo noción de los elementos que constituían la estructura molecular propuesta, se pudo relacionar esa densidad electrónica con los átomos apropiados.

Después de haber asignado el primer conjunto de coordenadas atómicas, estas fueron introducidas al fichero de entrada Fullprof para llevar a cabo un refinamiento estructural por el método Rietveld y con ello poder visualizar el sentido físico que va adquiriendo la estructura por medio del programa DIAMOND [23] y de esta forma aceptar o rechazar las posibles posiciones atómicas propuestas por el programa SHELX. Cabe destacar que durante el proceso de refinamiento fue necesario introducir ciertas restricciones de distancias interatómicas que permitieran fijar la posición de los átomos, ya que al no implementarse dichas restricciones se obtenían distancias y ángulos sin sentido físico propiciando un mal ajuste. De esta manera, se dio a la tarea de buscar en la Base de Datos de Cambridge (Cambridge Structural Database, CSD) [24] compuestos de estructura ya conocida que presentaran una estequiometría parecida o tuvieran algún bloque iónico en común con las estructuras bajo estudio. Esto como apoyo en la determinación de los valores promedio para las distancias y ángulos de enlaces requeridos, así como para la visualización y análisis de las estructuras.

Por otra parte, el refinamiento estructural arroja un modelo mejorado (ya que los parámetros x , y , z han sido modificados), que es introducido nuevamente al archivo de entrada SHELX proporcionando la posible localización de densidad electrónica no modelada.

Una vez obtenida una solución de la estructura y dado que la síntesis de Fourier ya no arrojó ninguna concentración de carga razonable, se procede a refinar los parámetros del factor de escala, las posiciones atómicas, los parámetros térmicos y ocupacionales mediante un procedimiento iterativo por mínimos cuadrados hasta llegar a un criterio de convergencia, analizando la confiabilidad del modelo dada por las figuras de mérito (R_{WP} , R_{exp} , R_B) y el índice de bondad (χ^2), los cuales constituyeron una guía al momento de decidir si el ajuste era o no satisfactorio.

El procedimiento final es generar las tablas para la presentación final de los resultados. Para ello se solicitó del programa Bond_Str [25], del software Fullprof Suite. Este programa necesita un archivo de entrada que puede ser un archivo de tipo .CIF (Crystallographic Information) que contiene sólo la información estructural necesaria tales como parámetros de la celda unitaria y posiciones atómicas con sus respectivas desviaciones estándar y las especies iónicas. Al correr el programa este arroja un archivo de salida con el listado de las distancias, ángulos de enlace y desviaciones estándar.

Finalmente se efectúa el diseño de las estructuras cristalinas que muestren los resultados de forma adecuada y efectiva.

CAPÍTULO III. TETRACIANONIQUELATOS DE METALES MIXTOS DE TRANSICIÓN

De acuerdo a lo reportado en la literatura [26, 27], los tetracianoniquelatos $T [Ni(CN)_4]$ ($T = Mn, Fe, o, Ni, Cu, Zn$ y Cd) son caracterizados estructuralmente por formar una lámina bidimensional a partir de la unión del átomo de níquel proveniente del anión tetracianoniquelato $[Ni(CN)_4]^{-2}$ a un centro metálico octaédrico a través de un grupo CN (**Fig. 3.1.a.**). En el bloque aniónico $[Ni(CN)_4]^{-2}$, el átomo de níquel se encuentra enlazado por cuatro átomos de carbono del grupo CN adquiriendo una configuración cuadrado plana, mientras que el nitrógeno enlaza al metal octaédrico. En estos sólidos laminados los sitios de coordinación disponibles en el centro metálico son ocupados por moléculas de agua, las cuales sirven para estabilizar moléculas de agua localizadas en la región interlaminar a través de interacciones por puentes de hidrógeno (**Fig. 3.1.b.**). De esta forma, la estabilidad de la estructura de estos compuestos está determinada por la interacción entre moléculas de agua coordinadas y moléculas de agua débilmente enlazadas.

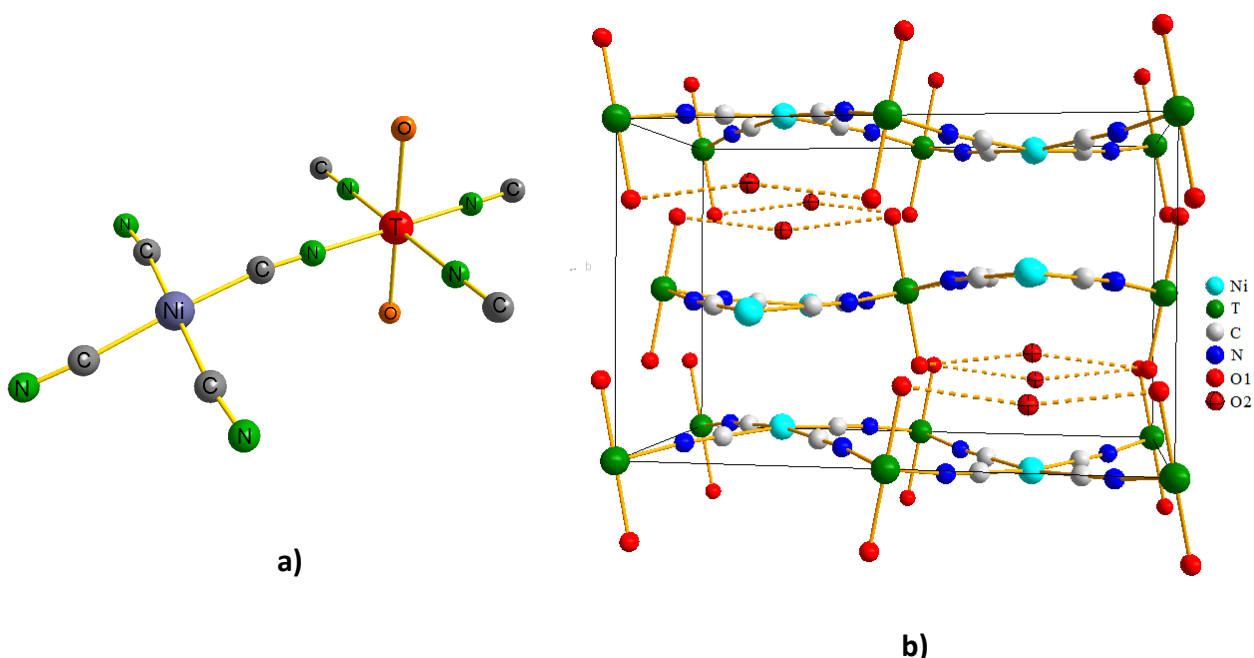


Fig. 3.1. a) Configuración cuadrado plana del átomo de níquel y coordinación octaédrica del metal externo. b) Arreglo bidimensional de las láminas en la celda unitaria [28].

En este epígrafe se enfoca la atención al estudio estructural de una serie de tres compuestos pertenecientes a la familia de laminares mixtos cuyo objetivo es llevar a cabo el refinamiento estructural de la fase cristalina que presente una composición variable de dos metales de transición divalentes de estequiometría $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, cuyo compuesto se obtiene introduciendo un átomo o ión que sustituya a otro átomo o ión de la misma carga en la estructura huésped formándose una solución sólida. Cabe destacar que la condición necesaria para que dos fases presenten una solución sólida en el intervalo completo de composiciones es que sean isoestructurales.

Se obtuvieron un total de tres patrones de difracción de alta resolución de los compuestos tetracianoniquelatos cuya composición mixta de metales externos es la siguiente:

- $Co_x Cu_{1-x} [Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$.
- $Co_x Mn_{1-x} [Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$.
- $Ni_x Cu_{1-x} [Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$.

De acuerdo a los parámetros de red obtenidos para cada compuesto, se obtuvo que los laminares coinciden con la fase L1 propuesta por Mathey y Mazieres [27]. La fase L1 cristaliza con tres moléculas de agua por fórmula unitaria y se caracteriza por presentar un arreglo intercalado de los ligandos axiales de los átomos metálicos octaédricos y direccionados hacia los espacios dentro de las láminas adyacentes (**Fig. 3.1.b.**). Tomando en consideración las estructuras de los compuestos $T[Ni(CN)_4] \cdot 3H_2O$ ($T = Mn, Co$ y Ni) ya reportados [27, 28], se eligieron de modelo para explicar las características de los otros miembros de la familia de los laminares mixtos y para el posterior refinamiento de las estructuras. De acuerdo al análisis de los patrones de DRX se demuestra la isoestructuralidad de los tres sólidos bajo estudio. El refinamiento de los parámetros de celda tomando como modelo la celda asignada al sistema ortorrómbico y grupo espacial $I m m a$, establece las semejanzas estructurales de estos materiales. (**Tabla 3.1.**)

Tabla 3.1. Parámetros de la celda unida (Å) para $T_x T_{1-x}^{B} (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$.

$T^A \downarrow : T^B \rightarrow$	Mn	Co	Ni	Cu
Mn	a = 7.303(2) b = 14.539(2) c = 9.044(2) l m m a	7.1782(2) 14.3407(5) 8.9595(1) l m m a	-----	-----
Co	7.1782(2) 14.3407(5) 8.9595(1) l m m a	a = 7.115(2) b = 14.264 (3) c = 8.898(1) l m m a	-----	a = 7.1266(8) b = 14.2550(2) c = 8.9301(7) l m m a
Ni	-----	-----	a = 7.091(4) b = 14.135(3) c = 8. 876(5) l m m a	a = 7.041(5) b = 14.104(1) c = 8.966(5) l m m a
Cu	-----	a = 7.1266(8) b = 14.2550(2) c = 8.9301(7) l m m a	a = 7.041(5) b = 14.104(1) c = 8.966(5) l m m a	-----

3.1. Refinamiento estructural.

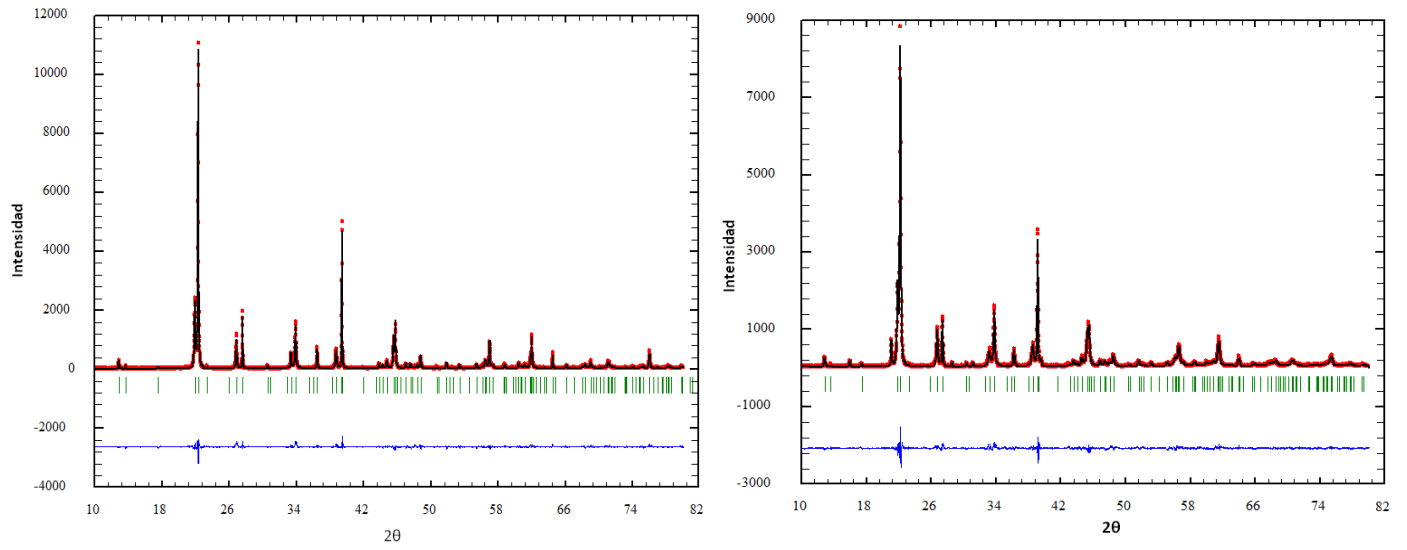
Los datos estructurales tales como parámetros de celda, grupo espacial, coordenadas atómicas, factores térmicos y de ocupación tomados del modelo de partida [27, 28] fueron introducidos al fichero de entrada Fullprof para proceder al refinamiento estructural por el método Rietveld.

En los refinamientos fueron ajustados 11 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros de celda, forma y asimetría de los máximos de difracción) y 19 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación) (**Tabla 3.2.**). En todos los casos se refinó un mismo valor del parámetro térmico para los átomos de carbono y nitrógeno de los grupos CN y otro para los átomos de oxígeno de las moléculas de agua. La variación de las distancias dentro del anión ($T - C$ y $C \equiv N$) se restringió a los rangos esperados según los datos reportados en la literatura para compuestos análogos. Al no tener en cuenta dichas restricciones, el refinamiento convergía hacia distancias y

ángulos sin sentido físico, sin observarse ninguna mejora en el ajuste, lo que demuestra la necesidad de mantener las mismas. Los detalles más significativos del refinamiento Rietveld son mostrados a continuación, así como el ajuste Rietveld de cada uno de los compuestos (**Fig. 3.2.**) De igual manera se presentan las posiciones atómicas, los factores térmicos y de ocupación obtenidos a partir del refinamiento de estructura para cada compuesto (**Tabla 3.3.**).

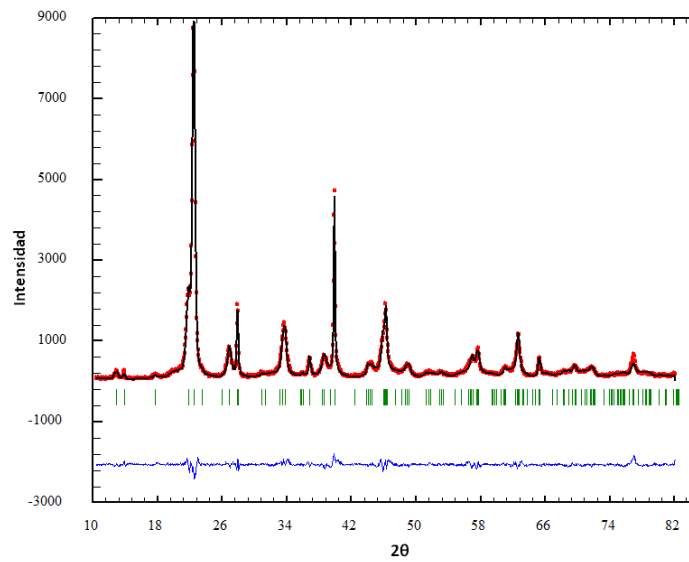
Tabla 3.2. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld para las composiciones estudiadas.

	$\text{Co}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}(\text{TCN})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.27}(\text{TCN})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_{0.77}\text{Cu}_{0.23}(\text{TCN})3\text{H}_2\text{O}$
Celda Unitaria			
Grupo espacial	I m m a	I m m a	I m m a
Parámetros de celda (Å)	a = 7.1266(8) b = 14.2550(2) c = 8.9301(2)	a = 7.1782(2) b = 14.3407(5) c = 8.9595(12)	a = 7.041(5) b = 14.104(1) c = 8.966(5)
$V (\text{Å})^3$	907.220(2)	922.30(4)	890.51(1)
Z	2	2	2
Refinamiento			
reflexiones efectivas	96	91	77
Distancias restringidas	2	2	2
Parámetros refinados			
Estructurales	19	19	19
De perfil	11	11	11
Figuras de mérito			
R_{Exp}	11.94	11.39	7.86
R_{WP}	17.3	17.2	14.5
R_{B}	5.607	4.354	4.837
X	1.44	1.5	1.84



a)

b)



c)

Fig. 3.2. Ajuste por el método Rietveld para las estructuras a) CoCu (TCN), b) Co Mn (TCN) c) Ni Cu (TCN). En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Tabla 3.3. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para las estructuras CoCu (TCN), Co Mn (TCN) Ni Cu (TCN).

Estructura	Sitio de Wicoff	x	y	z	Biso	Occ
Co_{0.88} Cu_{0.12}·(H₂O)₂[Ni(CN)₄]·H₂O						
Co : Cu 7.5 : 1						
Co	4e	0	0	0	2.95(8)	0.220(4)
Cu	4e	0	0	0	2.95(8)	0.029(4)
Ni	4e	1/2	1/4	0.0622(3)	2.92(6)	0.25
C	16j	0.3239(1)	0.1524(7)	0.0519(9)	3.1(2)	1
N	16j	0.2018(1)	0.1013(6)	0.0438(7)	3.1(2)	1
O1	8h	0	-0.0494(6)	0.2337(8)	5.1(3)	0.5
O2	4e	0	1/4	-0.2162(1)	8.1(3)	0.25
Co_{0.73} Mn_{0.27}·2(H₂O)[Ni(CN)₄]·H₂O						
Co : Mn 2.8 : 1						
Co	4e	0	0	0	2.28(6)	0.18417(8)
Mn	4e	0	0	0	2.28(6)	0.06578(4)
Ni	4e	1/2	1/4	0.0640(3)	2.65(6)	0.25
C	16j	0.3206(2)	0.1534(6)	0.0557(7)	2.7(2)	1.000
N	16j	0.1955(8)	0.1048(5)	0.0425(6)	2.7(2)	1.000
O1	8h	0	-0.0508(5)	0.2337(8)	4.3(2)	0.5
O2	4e	0	1/4	-0.2187(1)	6.3(2)	0.25
Ni_{0.77} Cu_{0.23}·2(H₂O)[Ni(CN)₄]·H₂O						
Ni : Cu 3.5 : 1						
Cu	4e	0	0	0	2.89(9)	0.04(2)
Ni1	4e	0	0	0	2.89(9)	0.21(2)
Ni2	4e	1/2	1/4	0.0669(7)	3.11(8)	0.25000
C	16j	0.316(3)	0.1540(1)	0.0496(2)	3.38(8)	1.000
N	16j	0.201(2)	0.0983(1)	0.0410(1)	3.38(8)	1.000
O1	8h	0	-0.0480(9)	0.2315(1)	6.5(4)	0.5
O2	4e	0	1/4	-0.2049(2)	8.5(4)	0.25

Tabla 3.4. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Co_{0.88}Cu_{0.12}(H₂O)₂[Ni(CN)₄]·H₂O			
Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Ángulo de enlace (°)
Ni – C	1.876(9)	C – Ni – C'	174.4(3)
C – N	1.137(1)	Ni – C – N	172.0 (9)
Co/Cu – N	2.075(8)	N – Co/Cu – N'	180.0(7)
Co/Cu – O1	2.203(7)	N – Co/Cu – N'	180.0(7)
O2 – O1	2.863(9)	Co/Cu – N – C	171.1(1)
		O1 – O2 – O1	175.7(5)
		O1 – Co/Cu – N'	92.5(5)
Co_{0.73} Mn_{0.27}(H₂O)₂[Ni(CN)₄]·H₂O			
Ni – C	1.893(6)	C – Ni – C'	175.5(6)
C – N	1.143(8)	Ni – C – N	170.0 (7)
Co/Cu – N	2.091(7)	N – Co/Cu – N'	180.0(6)
Co/Cu – O1	2.217(8)	Co/Cu – N – C	169.9(7)
O2 – O1	2.862(7)	O1 – O2 – O1	172.3(5)
		O1 – Co/Cu – N'	94.2(4)
Ni_{0.77} Cu_{0.23}(H₂O)₂[Ni(CN)₄]·H₂O			
Ni – C	1.880(2)	C – Ni – C'	170.5(2)
C – N	1.13(2)	Ni – C – N	177.7(2)
Co/Cu – N	2.015(1)	N – Co/Cu – N'	180.0(1)
Co/Cu – O1	2.183(1)	Co/Cu – N – C	173(2)
O2 – O1	2.858(1)	O1 – O2 – O1	168.3(8)
		O1 – Co/Cu – N'	90.6 (9)

A través del análisis estructural se puede mostrar que los laminares mixtos son el resultado del arreglo bidimensional de los bloques aniónicos $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{-2}$ que conforman un cuadrado plano unidos al centro metálico presentando la coordinación octaédrica habitual a cuatro átomos de nitrógeno del grupo CN y dos átomos de oxígeno pertenecientes a las moléculas de agua (**Fig. 3.5.**).

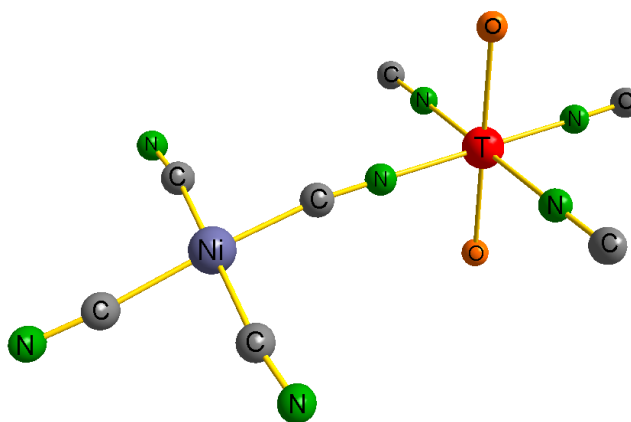


Figura 3.5. Entorno de coordinación para los centros metálicos.

Así mismo las moléculas de agua encontradas en las cavidades son enlazadas por puentes de hidrógeno con las aguas coordinadas, siendo la separación entre el oxígeno coordinado y el oxígeno en la cavidad (O1 – O2) de 2.863(9) Å, 2.862(7) Å y 2.858(13) Å para Co/Cu, Co/Mn y Ni/Cu respectivamente, cuyos valores son representativos de una interacción por puente de hidrógeno [4]. Dentro de la celda unitaria estos puentes aparecen alternados en ambos lados de la capa lo que da lugar a la configuración ondulada de la lámina, la cual desplaza a los átomos de níquel por encima y por debajo del plano definido por los átomos metálicos en la dirección de b originando un desfaseamiento de dichas láminas a lo largo del eje c (**Fig. 3.6.**). Las capas se van acomodando en la dirección de c encontrándose dos capas por celda unitaria separadas $0.5c$.

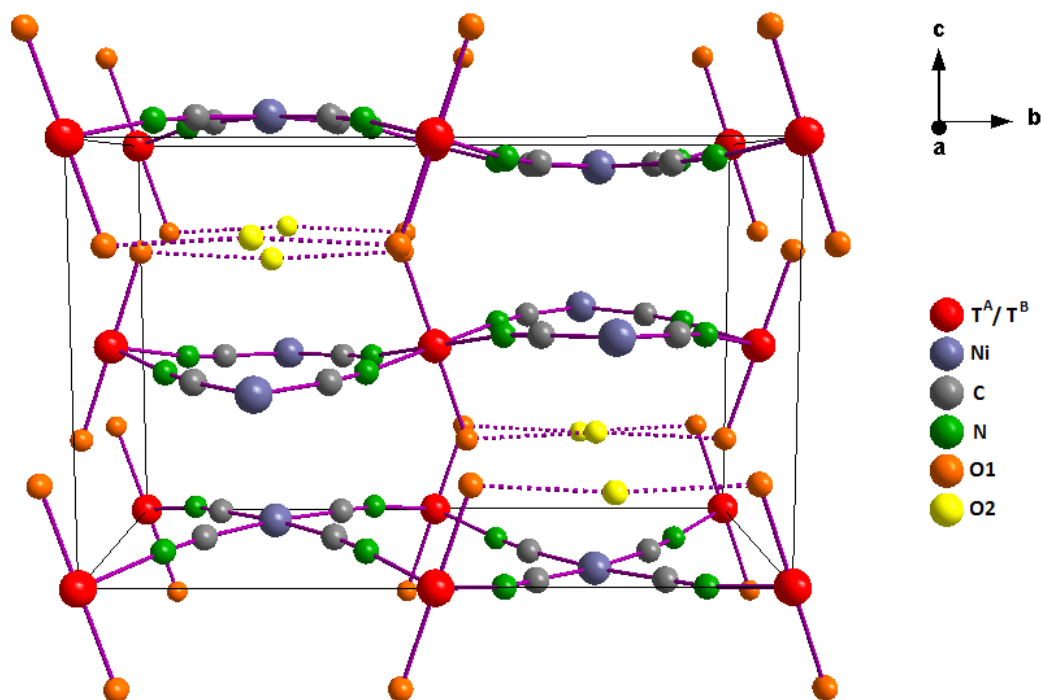


Fig. 3.6. Arreglo bidimensional de las láminas en la celda unitaria. Las moléculas de agua de diferentes capas permanecen estables a través de puentes de hidrógeno.

En la solución sólida los iones metálicos divalentes están distribuidos al azar en las posiciones octaédricas, una posición determinada puede contener en el caso del compuesto $\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un Co^{+2} o un Mn^{+2} estando la probabilidad de que sea uno u otro relacionado con la composición. Para estudiar este rango de composiciones, la proporción entre metales fue obtenida a través del refinamiento del factor de ocupación de los átomos metálicos. Éste factor expresa la fracción del átomo localizada en una posición concreta y se obtiene por la relación de la multiplicidad de la posición especial y la multiplicidad de la posición general [16].

Para obtener un primer modelo de la estructura en las primeras etapas del refinamiento, fue necesario ubicar a cada centro metálico en la misma posición cristalográfica y con las mismas coordenadas atómicas pero considerando que la proporción de los metales dentro de la estructura era equitativa por lo que se asumió en primera instancia que cada átomo poseía 0.5 de su factor de ocupación correspondiente.

Para el caso de Ni, C y N sólo fue requerida una posición cristalográfica mientras que para él O fueron necesarios dos sitios cristalográficos (**Tabla 3.3.**).

Los resultados obtenidos por difracción de rayos - X muestran que la relación atómica de los polvos es diferente de la relación propuesta en la síntesis (**Tabla 3.5.**).

Tabla 3.5. Valores de x en $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$.

$T^A \downarrow: T^B \rightarrow$	Mn	Co	Ni	Cu
Mn	1	0.27	-----	-----
Co	0.73	1	-----	0.88
Ni	-----	-----	1	0.77
Cu	-----	0.12	0.23	-----

Para corroborar estos resultados, se acudió a la regla empírica conocida como la Ley de Vegard que es una generalización aplicada a disoluciones sólidas y la cual relaciona los parámetros de red con la composición elemental [28]. Para el caso del compuesto $Co_{0.73}Mn_{0.27}TCN$ (TCN = Tetracianoniquelato), se encontró que el cambio de los parámetros a y b de la celda unitaria sigue una linealidad con la variación en la composición de los iones constituyentes (**Fig. 3.7.**). Tal correlación lineal indica que el tetracianoniquelato mixto corresponde a una verdadera solución sólida.

La Ley de Vegard resulta ser una buena aproximación para estimar las constantes de la celda unitaria cuando x es conocida o viceversa. A partir de la celda resultante de los compuestos $Co_{0.88} Cu_{0.12}TCN$ y $Ni_{0.77} Cu_{0.23}TCN$, fue posible hacer una predicción de los parámetros de celda $a = 6.866 \text{ \AA}$ y $b = 14.0 \text{ \AA}$, que podrían corresponder al compuesto $Cu(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O$, cuya estructura no ha sido reportada aún. Dado a que el cobre solo le falta un electrón para favorecer una configuración electrónica $3d^{10}$, dicho átomo muestra la mayor afinidad por el grupo CN recibiendo el electrón desde el orbital $5s$ con

cierto carácter antienlazante. Desde esta perspectiva los valores obtenidos en los parámetros de celda del compuesto $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ a partir de la Ley de Vegard, reflejan el role esperado del poder polarizante del Cu^{+2} (discutido más adelante), al compararlos con los demás miembros de laminas simples ya reportados, por lo que dichos valores resultan una pista a favor de la veracidad de las soluciones sólidas de los compuestos que contienen cobre.

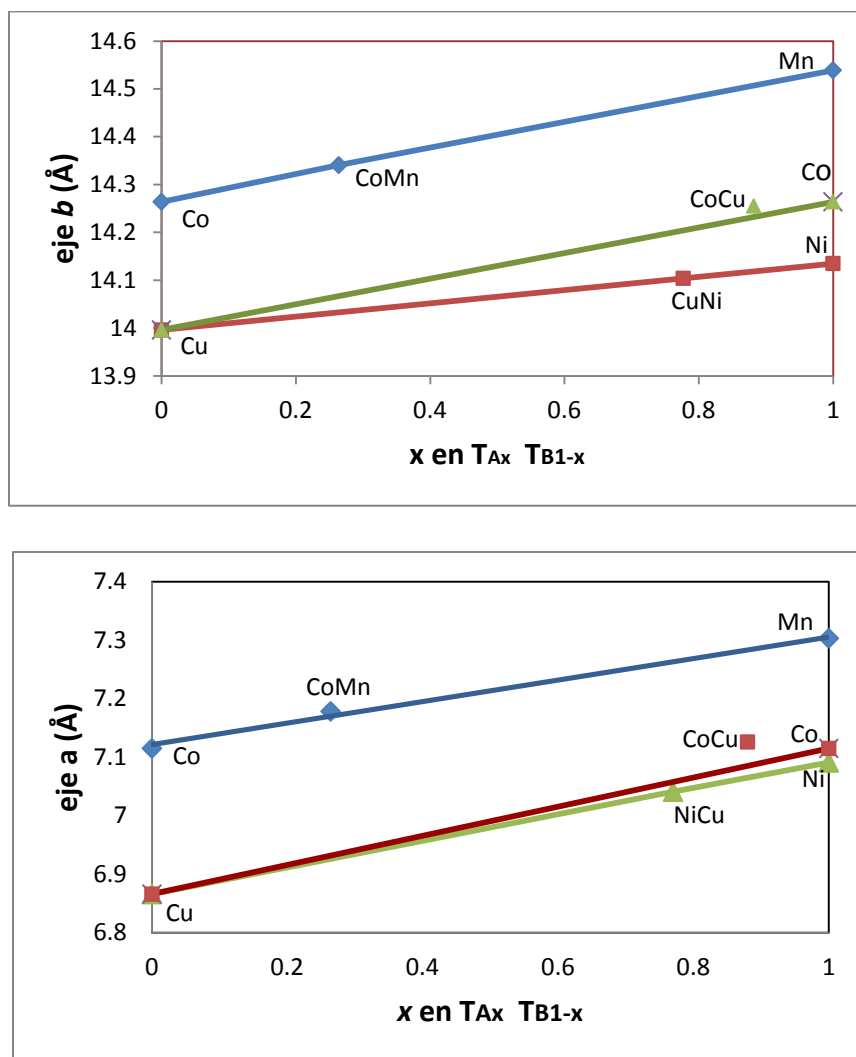


Fig. 3.7. Relación lineal entre el eje a y b de la celda unitaria y la relación atómica de los tetracianoniquelatos mixtos.

El volumen de la celda por fórmula unitaria para los tres compuestos sigue el orden $\text{Co}_{0.73}/\text{Mn}_{0.27} > \text{Co}_{0.88}/\text{Cu}_{0.22} > \text{Ni}_{0.77}/\text{Cu}_{0.23}$. Cuando el compuesto contiene una gran cantidad del metal con mayor poder polarizante ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$), la interacción con el ligando CN es más fuerte y por lo tanto la distancia interatómica entre el $\text{T}^{\text{A}}/\text{T}^{\text{B}} - \text{N}$ llega a ser más corta. Este hecho tiene lugar a través de un incremento en la sustracción de carga del metal al grupo CN mediante el orbital 5σ , el cual es ligeramente antienlazante. Tal sustracción de carga en el N provoca una mayor retrodonación de carga $-\pi^*$ del Ni hacia el grupo CN resultando un enlace más fuerte entre el Ni – C, dicho efecto da como resultado una longitud de la cadena $-\text{T}^{\text{A}}/\text{T}^{\text{B}} - \text{N} \equiv \text{C} - \text{Ni} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{T}^{\text{A}}/\text{T}^{\text{B}} -$ más corta viéndose reflejada en la disminución de los parámetros a y b de la celda unitaria ya que el enrejado se extiende a lo largo de estas dos direcciones.

Otro efecto que también contribuye en una correlación negativa en el volumen de la celda es la interacción del metal con las moléculas de agua coordinadas. Resulta que el metal altamente polarizante sustrae una mayor cantidad de carga del átomo de oxígeno, este hecho mejora la habilidad de los protones para formar puentes de hidrógenos con las moléculas de agua que se encuentran atrapadas en las cavidades interlaminares reduciendo la distancia entre el oxígeno de la molécula de agua coordinada y el oxígeno de la molécula de agua débilmente enlazada ($\text{O1} - \text{O2}$), tal como es observada en las estructuras cristalinas refinadas (**Tabla 3.4.**).

3.2. Caracterización espectroscópica.

La caracterización estructural de los tres compuestos laminares mixtos se complementó con el espectro IR (**Fig. 3.8**). Los tetracianoniquelatos pueden ser fácilmente identificados por que ellos exhiben una banda de vibración de valencia $\nu(\text{CN})$ alrededor de los $2200 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ [29]. Dicha frecuencia vibracional observada en el espectro IR, se encuentra gobernada por la habilidad del metal de sustraer carga del grupo CN a través del N. El ligando CN actúa como un donador $-\sigma$ por la entrega de electrones al metal desde el orbital 5σ , el cual tiene cierto carácter antienlazante y

conforme existe un aumento del poder polarizante, la fortaleza del enlace $C \equiv N$ es mayor reflejándose en un incremento en el valor de la frecuencia vibracional $\nu(CN)$. De acuerdo a la relación atómica encontrada para la serie, la afinidad del metal por el N sigue el orden $Cu > Ni > Co > Mn$.

Sumada a la vibración $\nu(CN)$, los tetracianoniquelatos exhiben una banda $\delta(NiCN)$ en la región comprendida de los $440 - 450 \text{ cm}^{-1}$. Esta frecuencia también puede ser considerada como un sensor indirecto sobre la interacción del metal T con el ligando CN.

Cuando los dos metales son encontrados formando un compuesto mixto, se observa las bandas de frecuencias $\nu(CN)$ y $\delta(NiCN)$ con un valor cercano al correspondiente del tetracianoniquelato simple del metal que prevalece en la solución sólida (**Tabla 3.6.**).

Tabla 3.6. Frecuencias de vibración stretching $\nu(CN)$ y $\delta(NiCN)$ para la serie de T(TCN) (T = Ni, Co y Mn) y $T^A_x T^B_{1-x}(TCN)$ (T = Ni, Cu, Co y Mn).

T(TCN)	$\nu(CN)$ (cm^{-1})	$\delta(NiCN)$ (cm^{-1})	$T^A_x T^B_{1-x}(TCN)$	$\nu(CN)$ (cm^{-1})	$\delta(NiCN)$ (cm^{-1})
NiTCN	2172	449	Ni _{0.77} Cu _{0.23} TCN	2175	455
CuTCN	No reportado	No reportado			
CoTCN	2160	442	Co _{0.88} Cu _{0.12} TCN	2167.5	447
MnTCN	2152	440	Co _{0.74} Mn _{0.26} TCN	2163	443

TCN → Tetracianoniquelato.

En el sólido obtenido Ni_{0.77}Cu_{0.23}TCN, el níquel y el cobre muestran un comportamiento similar teniendo el mayor poder polarizante dentro de los metales considerados y como consecuencia estos participan en una fuerte interacción con el grupo

CN. En este sentido la donación σ será mayor por lo que es de esperar que las vibraciones $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{NiCN})$ sean las más altas.

Por otra parte, la presencia de las molécula de agua coordinadas y débilmente enlazadas en los tres compuestos es sensada a través de una banda de frecuencia $\nu(\text{OH})$ estrecha y otra ancha por debajo y por encima de los 3500 cm^{-1} respectivamente. Para la vibración $\delta(\text{HOH})$ una sola banda por arriba de los 1610 cm^{-1} es observada correspondiendo a los dos tipos de moléculas de agua (**Fig. 3.8.**). El ligero desplazamiento de las bandas observado es debido al papel del poder polarizante del metal mayoritario en el compuesto sobre las moléculas de agua coordinada y el efecto en la interacción por puentes de hidrógeno.

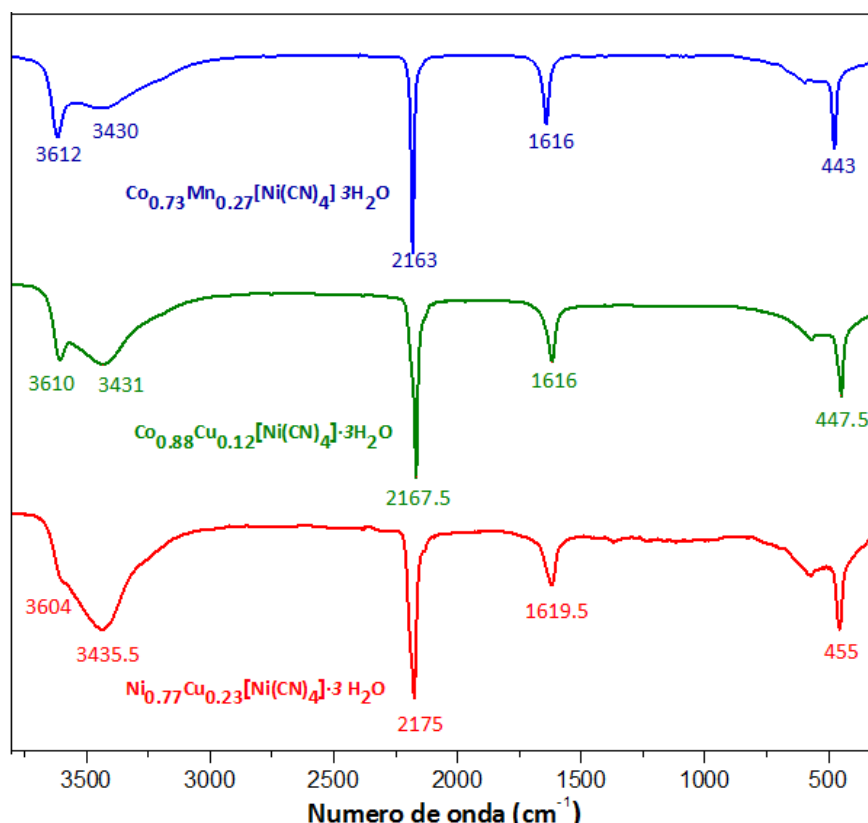
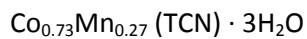
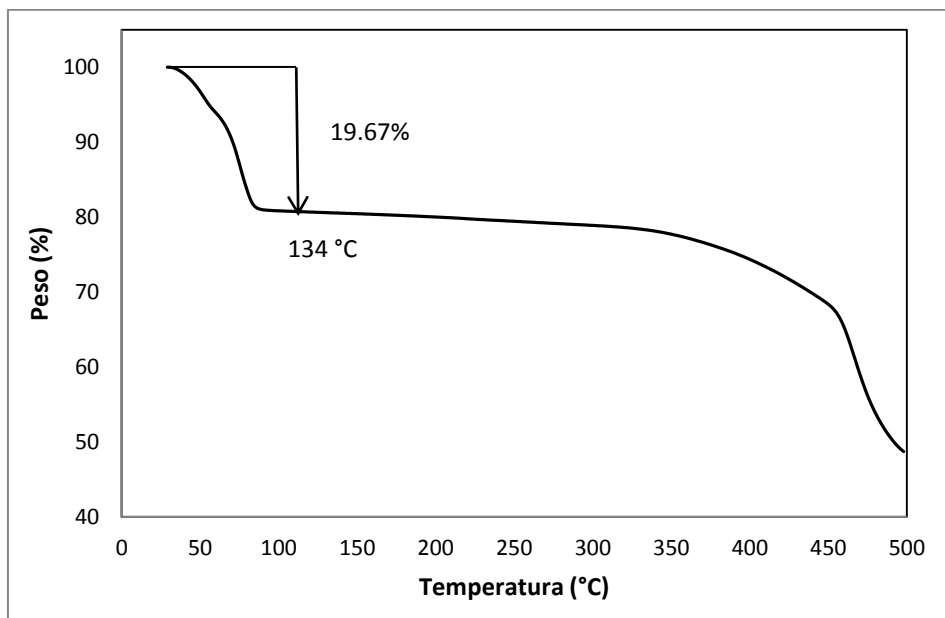
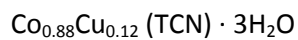
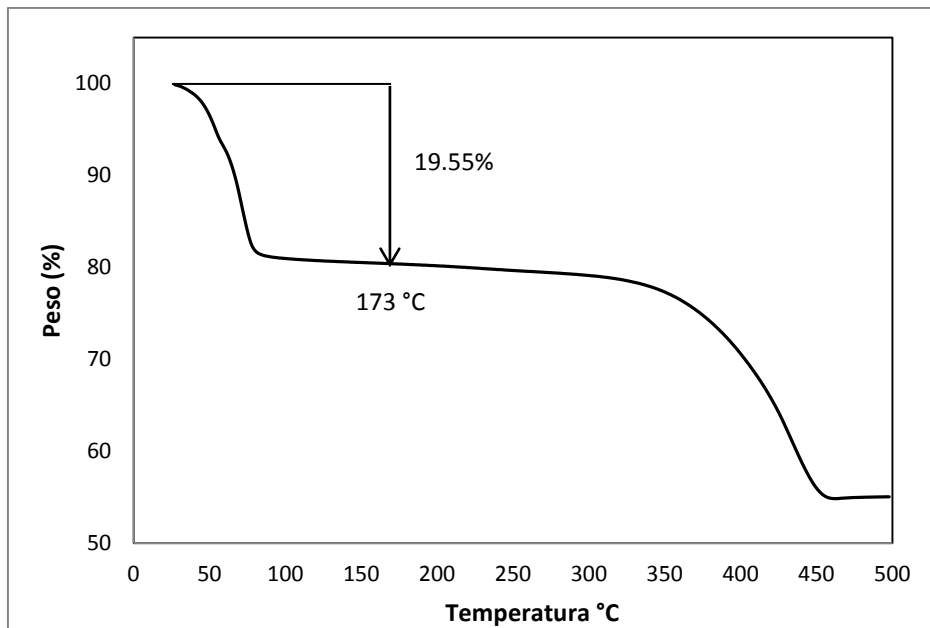


Fig. 3.8. Espectros IR correspondientes a $\text{Co}_{0.88}\text{Cu}_{0.12}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.27}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_{0.77}\text{Cu}_{0.23}[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

3.3. Caracterización térmica.

El análisis termogravimétrico resulta de gran utilidad para establecer el grado de hidratación de las tres muestras bajo estudio. En los termogramas representativos (**Fig. 3.9.**), se alcanza a apreciar que siguen una tendencia similar observándose primeramente una ligera pérdida de peso debido a la eliminación de las moléculas de agua débilmente enlazadas en torno a los 60 °C, la segunda inflexión de la curva termogravimétrica indica la liberación de las moléculas de agua coordinadas por encima de los 80 °C aproximadamente. Posteriormente los sólidos anhidros permanecen estables por arriba de los 300 °C que es cuando da inicio a la descomposición de los laminares mixtos. Particularmente en la región de deshidratación se aprecia el efecto de una composición mixta. El orden de la temperatura de liberación tanto de las moléculas de agua débilmente enlazadas como las coordinadas es la siguiente: NiCu > CoCu > CoMn. Dichos resultados reflejan el papel que juega el poder polarizante del metal sobre la fortaleza del enlace metal – agua y su efecto inductivo sobre las interacciones por puentes de hidrogeno en la red. De esta forma, un tetracianoniquelato con una gran cantidad del metal altamente polarizante como lo son el Cu y el Ni, requiere de una mayor temperatura para ser deshidratado. Por otra parte, esta temperatura es menor cuando un metal como el Mn, de menor poder polarizante, está participando en el compuesto mixto.

Estos resultados establecen un perfecto acuerdo con los obtenidos por la espectroscopía IR y DRX.



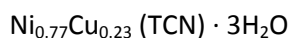
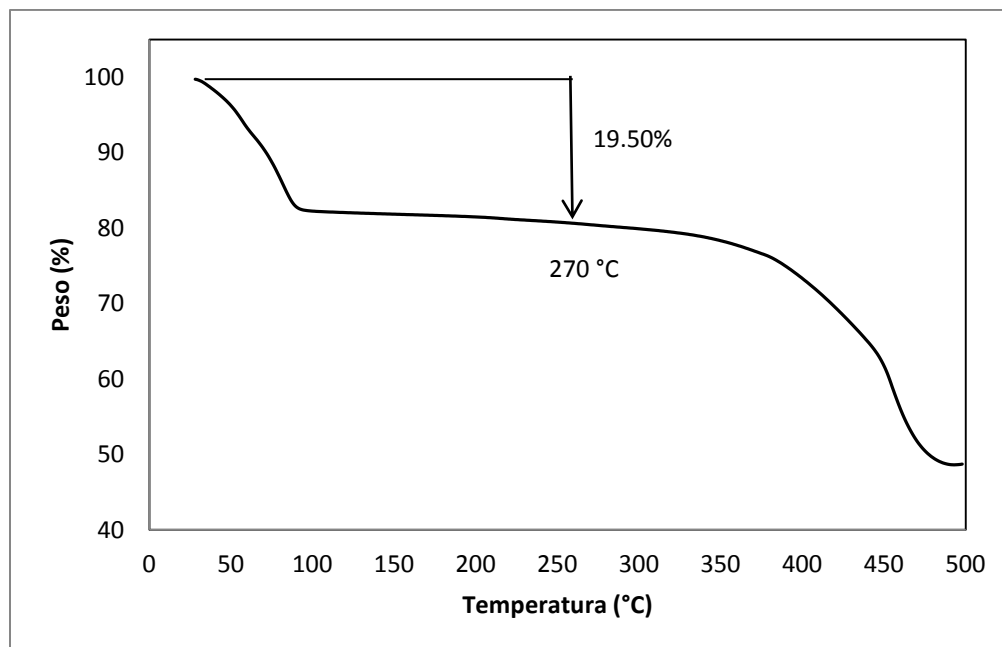


Fig. 3.9. Curvas TG para los laminares mixtos. La pérdida de peso para la región de deshidratación corresponde a la salida de 3 moléculas de agua por fórmula.

3.4. Conclusiones Parciales.

Fue posible refinar las estructuras cristalinas $\text{T}_x^{\text{A}}\text{T}_{1-x}^{\text{B}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{T} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ y Cu), donde el centro metálico externo ($\text{T}^{\text{A}}/\text{T}^{\text{B}}$) muestra una coordinación octaédrica con cuatro átomos de nitrógeno del grupo CN y dos átomos de oxígeno de las moléculas de agua. Esta familia de tetracianoniquelatos de metales de transición mixtos forma soluciones sólidas verdaderas donde la estructura obtenida es determinada por el metal que prevalece en la composición del sólido formado. El espectro IR aparece como un excelente sensor para identificar la coordinación del metal y los efectos de una composición mixta al observarse desplazamientos en las frecuencias siendo la vibración más sensible $\nu(\text{CN})$. Así mismo, la información estructural obtenida fue complementada por el análisis termogravimétrico obteniéndose una mayor temperatura de deshidratación del compuesto al contener en mayor proporción el metal de mayor poder polarizante.

Se pudo realizar una aproximación de los parámetros de celda relacionados con la estructura correspondiente al $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ la cual no ha sido reportada.

Un incremento del poder polarizante da como resultado la compactación de la celda unitaria

CAPÍTULO IV. COORDINACIÓN DEL ÁTOMO DE ZINC EN IMIDAZOLATOS

En soluciones básicas la molécula de imidazol (ImH) se ioniza para formar el anión imidazolato (Im)⁻ por la pérdida de un protón pirrólico incorporándose el catión para dar lugar a la formación de especies poliméricas [31]. De esta forma, los imidazolatos representan una única clase de compuestos metal – orgánicos cuyas estructuras están compuestas por centros metálicos divalentes coordinados tetraédricamente por átomos de nitrógeno en las posiciones 1, 3 del anión imidazolato (Im = C₃N₂H₃⁻) (**Fig. 4.1.**), formando un ángulo de 145° entre el centro metal – imidazol – metal, análogo al ángulo encontrado entre el Si – O – Si en zeolitas. De ahí que estos materiales son mejor conocidos como ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks) [32].

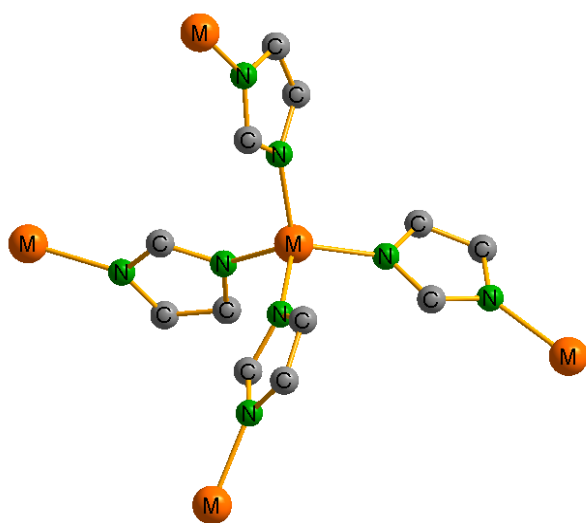


Fig. 4.1. Coordinación tetraédrica del centro metálico.

El fuerte enlace en los átomos de nitrógeno pirrólico (N1) y nitrógeno piridínico (N3), provee una alta estabilidad química y térmica a los imidazolatos. El anión imidazolato actúa como un ligando angular rígido exobidentado y puede formar enrejados tridimensionales, que en dependencia del grupo funcional sustituyente en el anión imidazolato se puede modular la estructura adoptando topologías porosas diversas, por lo que actualmente han atraído considerable interés por su potencialidad en el

almacenamiento de hidrógeno y captura de dióxido de carbono, así como en aplicaciones catalíticas ya que los poros estarían alineados con una alta concentración de sitios metálicos de transición cuyas propiedades electrónicas y estéricas pueden ser adaptadas por la funcionalización del ligando orgánico [33].

En este capítulo se pretende abordar el estudio estructural de dos nuevos materiales de la familia del 2 -etil Imidazolato de zinc (II): $Zn(C_5H_7N_2)(C_2O_2)$ y $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.25}$ en donde el átomo de zinc protagoniza en ambos casos una esfera de coordinación mixta dando lugar a un tetraedro distorsionado y topologías en la red cristalina diferentes a lo esperado a un enrejado poroso tridimensional como los ya reportados en literatura, en donde el centro metálico se encuentra coordinado únicamente por los cuatro ligandos imidazolatos.

Para los compuestos bajo estudio fueron sintetizados usando el método solvotermal en donde las reacciones solvotermales están gobernadas por diversos factores:

- La naturaleza de los precursores, en particular sus propiedades fisicoquímicas (solubilidad, estabilidad térmica, etc.).
- La naturaleza del solvente (composición química, propiedades fisicoquímicas, polaridad, viscosidad, habilidad para estabilizar algunos complejos como pasos intermediarios).
- Propiedades termodinámicas usadas durante el proceso de síntesis. La presión y la temperatura pueden jugar un papel importante, algunas propiedades del solvente tal como la densidad, viscosidad, etc., cambian drásticamente tales propiedades. Consecuentemente la difusión y la reactividad de las especies químicas pueden estar fuertemente afectadas.

De esta forma, se puede deducir que estos polímeros de coordinación son propensos a formar estructuras polimórficas, en donde el procedimiento de síntesis, la naturaleza del solvente y la sal del metal empleada, puede tener un efecto sobre la estructura cristalina de los compuestos obtenidos.

4.1. 2 – etilimidazolato acetato de zinc.

En este apartado se reportan los resultados de la determinación estructural a través de los métodos directos y refinamiento de la estructura $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_2)$ a partir de datos de difracción de rayos – X en polvos. El modelo estructural obtenido esta acorde con los datos espectroscópicos de Infrarrojo (IR) y el análisis Termogravimétrico (TG).

4.1.1. Resolución y refinamiento estructural.

El indexado de los primeros 20 máximos de difracción fue llevado a cabo en el programa DICVOL, el cual arrojó una solución en el sistema monoclinico con parámetros de celda: $a = 10.5068(9) \text{ \AA}$, $b = 17.557(2)$, $c = 4.8249(6) \text{ \AA}$; $\beta = 91.48(2)^\circ$ y un volumen de $889.76(16) \text{ \AA}^3$. Se obtuvieron figuras de mérito de $M(20) = 53.6$ y $F(20) = 115.5$, cuyos valores avalan la confiabilidad del indexado y veracidad de la asignación de la celda unitaria. Los parámetros de celda fueron ajustados a través del refinamiento de perfil y se realizó la extracción de las intensidades integradas aplicando el método Le Bail implementado en el programa Fullprof. Mediante el análisis de ausencias sistemáticas se realizó la búsqueda de los posibles grupos espaciales encontrándose ocho candidatos: $P a$, $P 2_1/a$, $P m$, $P 2/a$, $P 2/m$, $P 2_1/m$, $P 2$ y $P 2_1$, siendo el grupo centrosimétrico el $P 2_1/a$.

De acuerdo a lo reportado en la literatura cuando el anillo imidazol es desprotonado y enlazado al centro metálico, la distancia entre metales ($M - M$) debe ser aproximadamente de 6 \AA , por lo que en el proceso de determinación estructural se prestó atención sólo aquellos grupos espaciales cuya solución mostraran distancias cercanas a las encontradas. Finalmente la estructura fue resuelta aplicando los métodos directos en el programa SHELX obteniéndose la solución en el grupo espacial $P 2_1/a$ siendo el grupo de más alta simetría, dando como resultado cuatro fórmulas por celda unitaria ($Z = 4$).

El primer conjunto de coordenadas atómicas arrojadas por el programa fueron relacionadas automáticamente con los átomos de zinc por poseer la mayor densidad electrónica en el mapa de Fourier dado por los métodos directos. Así mismo, en esta

primera etapa de resolución estructural fue posible hallar las posiciones atómicas correspondientes a los átomos de nitrógeno del anión 2 - etilimidazolato. Esta información fue introducida al fichero de entrada de Fullprof para comenzar con el refinamiento estructural sólo de las posiciones atómicas aplicando el método Rietveld.

Sumado a esto y de forma paralela, durante este proceso de resolución y refinamiento estructural, se fue graficando la solución propuesta en el programa DIAMOND para ir observando el sentido físico de la estructura.

Por otra parte, a través de la síntesis de diferencia de Fourier se logró asociar los átomos de carbono faltantes del anillo imidazolato y otras nuevas posiciones atómicas que completaban la coordinación tetraédrica del átomo de Zinc. Mediante la visualización de las mismas, se determinó que pertenecían a átomos de oxígeno y carbono del anión acetato. Al anexar estas nuevas posiciones para ser refinadas al programa Fullprof, se observó una mejora en el ajuste del patrón calculado con el experimental, viéndose reducidas las figuras de mérito (R_{EXP} , R_{WP} , R_B y X), cuyos valores estimaban la validez del ajuste.

Una vez encontrada la solución de la estructura, el refinamiento final se llevó a cabo variando los parámetros atómicos, térmicos y de ocupación de todos los átomos. Cabe destacar que para los átomos de carbono y nitrógeno dentro del anillo 2 - etilimidazolato fue válido refinar un mismo parámetro térmico ya que estos poseen una densidad electrónica similar y por lo tanto se puede considerar el tamaño de los átomos semejantes.

Finalmente fueron ajustados 15 de perfil (factor de escala, parámetros de celda, forma y asimetría de los máximos de difracción) y 48 parámetros estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación), (**Tabla 4.1.**). Con el fin de evitar divergencias en el proceso del refinamiento estructural y obtener ángulos y distancias de enlace sin sentido físico fueron requeridas algunas restricciones de distancias dentro del anillo 2 – etilimidazolato y el anión acetato, en los que se tomaron en cuenta los resultados

reportados en compuestos análogos, siendo las distancias más relevantes : Zn-N: 2.034 Å, C=C: 1.363 Å, C=N: 1.346 Å, C-C: 1.49 Å, Zn-O: 1.987 Å, C=O: 1.238 Å [4, 5].

Los detalles más significativos del refinamiento Rietveld son mostrados a continuación, así como el ajuste, (**Fig. 4.2.**) Así mismo se presentan los detalles estructurales para el compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_2)$, en donde todos los átomos fueron encontrados en la posición más general con una multiplicidad igual a cuatro, (**Tabla 4.2.**)

Tabla 4.1. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld.

Zn(C₅H₇N₂)(C₂H₃O₂)	
Celda Unitaria	
Grupo espacial	P 2 ₁ /a
Parámetros de celda (Å)	a = 10.5068(9) b = 17.557(16) c = 4.8249(6) $\beta = 91.48(2)^\circ$
V (Å) ³	889.76(16)
Z	4
Refinamiento	
Reflexiones efectivas	123
Distancias restringidas	24
Parámetros refinados	
Estructurales	48
De perfil	15
Figuras de mérito	
R _{exp}	5.74
R _{WP}	10.6
R _B	3.977
X	1.85

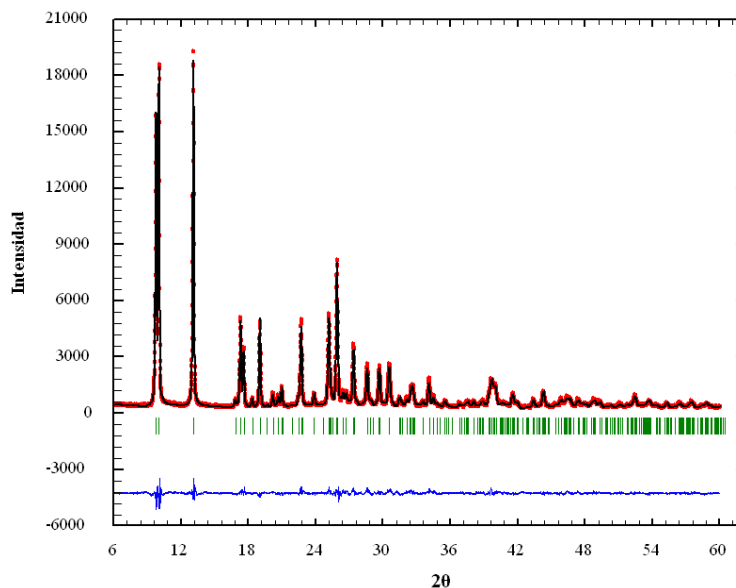


Fig. 4.2. Ajuste por el método Rietveld de la estructura $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Tabla 4.2. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$.

Átomo	Sitio de Wicoff	x	y	z	Biso	Occ
Zn	4e	0.1299(2)	0.1620(1)	0.2061(5)	3.04(4)	1
N1	4e	0.2697(6)	0.2384(5)	0.138(2)	4.6(16)	1
N2	4e	0.4477(4)	0.2975(5)	0.119(2)	4.6(16)	1
C1	4e	0.3888(7)	0.2392(5)	0.237(2)	4.6(16)	1
C2	4e	0.2577(6)	0.2929(6)	-0.067(2)	4.6(16)	1
C3	4e	0.3766(7)	0.3175(7)	-0.113(2)	4.6(16)	1
C4	4e	0.4364(9)	0.1923(4)	0.476(16)	4.6(16)	1
C5	4e	0.4810(9)	0.1139(4)	0.402(3)	4.6(16)	1
O1	4e	0.1370(7)	0.1401(3)	0.580(1)	1.9(2)	1
O2	4e	0.1544(9)	0.0789(4)	0.982(1)	1.9(2)	1
C6	4e	0.155(15)	0.0834(4)	0.726(15)	2.0(3)	1
C7	4e	0.182(1)	0.0094(4)	0.591(2)	2.0(3)	1

Tabla 4.3. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Ángulo de enlace (°)
Zn – N1	2.022(8)	N1 – Zn – N2	114.3(5)
Zn – N2	2.075(6)	N1 – Zn – O1	106.8(6)
Zn – O1	1.847(5)	N1 – Zn – O2	108.5(6)
Zn – O2	1.836(6)	N2 – Zn – O1	106.6(5)
		N2 – Zn – O2	107.1(5)
		O1 – Zn – O2	113.7(4)

De acuerdo a las distancias Zn – N1, Zn – N2, Zn – O1 y Zn – O2 encontradas, el ambiente de coordinación para el átomo de zinc es un tetraedro distorsionado, el cual también es apreciado al observarse los valores obtenidos de los ángulos de enlace entre los átomos coordinados y el centro metálico, (**Tabla 4.3.**).

4.1.2. Topología y propiedades de la estructura.

El análisis de la estructura reveló que el átomo de zinc se encuentra en una coordinación pseudo – tetraédrica a dos átomos de nitrógeno del anillo 2 – etilimidazol y a dos átomos de oxígeno del grupo acetato (**Fig. 4.3.**).

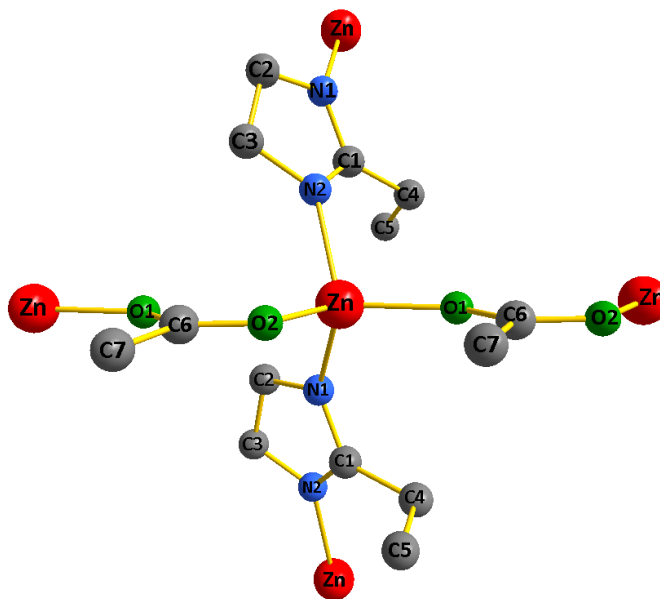


Fig. 4.3. Ambiente de coordinación pseudo – tetraédrico del átomo de Zinc.

Dentro de la celda unitaria los centros metálicos se encuentran unidos a lo largo del eje a a través de los ligandos 2- etilimidazol, mientras que los aniones acetato sirven como puente de unión entre los átomos de zinc en la dirección del eje c cristalográfico, siendo la longitud del puente Zinc – Acetato – Zinc el que determine el valor de uno de los parámetros de la celda unitaria, $c = 4.824(6) \text{ \AA}$, (**Fig. 4.4.a.**).

La estructura forma un enrejado bidimensional en el plano ac a partir de unidades rectangulares cuyos vértices lo conforman los átomos de zinc. Los grupos acetatos se encuentran alternados orientándose dentro y fuera de la ventana rectangular respectivamente, tanto que los ligandos 2- etilimidazol se encuentran paralelos entre sí (**Fig. 4.4.b.**).

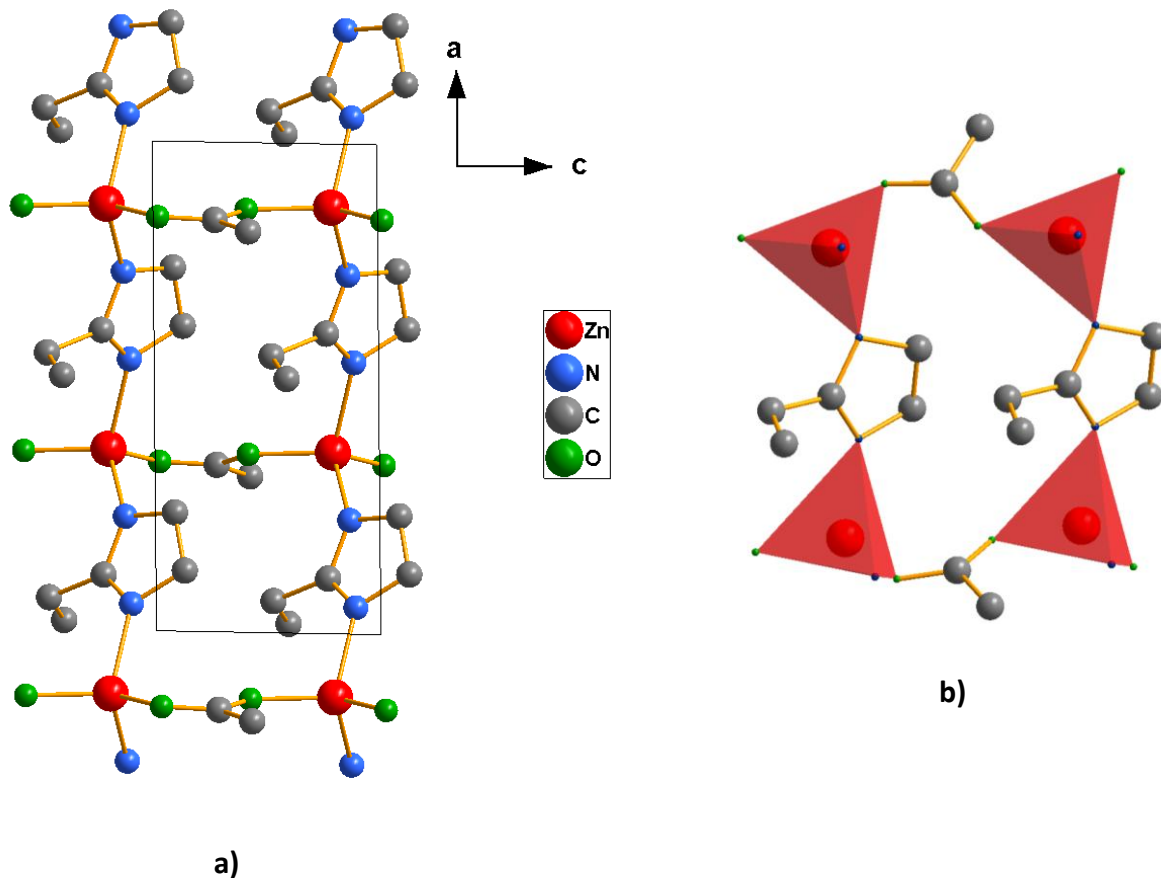


Fig. 4.4. a) Centros metálicos unidos por un anillo 2-Etil Imidazol a lo largo del eje *a* y un anión acetato a lo largo del eje *c*. b) Unidad rectangular formada por Zn – Ac – Zn y Zn – 2-etIm – Zn.

La red resultante da lugar a la formación de láminas de configuración ondulada, en donde la estabilidad del sólido resulta del acomodo de las capas a lo largo del eje *b*, las cuales se mantienen juntas por fuerzas de interacción de tipo Vander Waals (**Fig. 4.5.**).

Entre capas adyacentes, los centros metálicos se encuentran desplazados atribuyéndolo al grupo funcional etilo en la posición 2 del imidazol, el cual tiene un efecto sobre la orientación tanto en la coordinación del metal adyacente del poliedro como en los metales de capas vecinas provocando el desfase de la cadena polimérica. El

ligando orgánico etilo, queda alternado de uno y otro lado de la cadena limitando el espacio interlaminar. En la estructura se muestra que hay una capa por cada celda unitaria

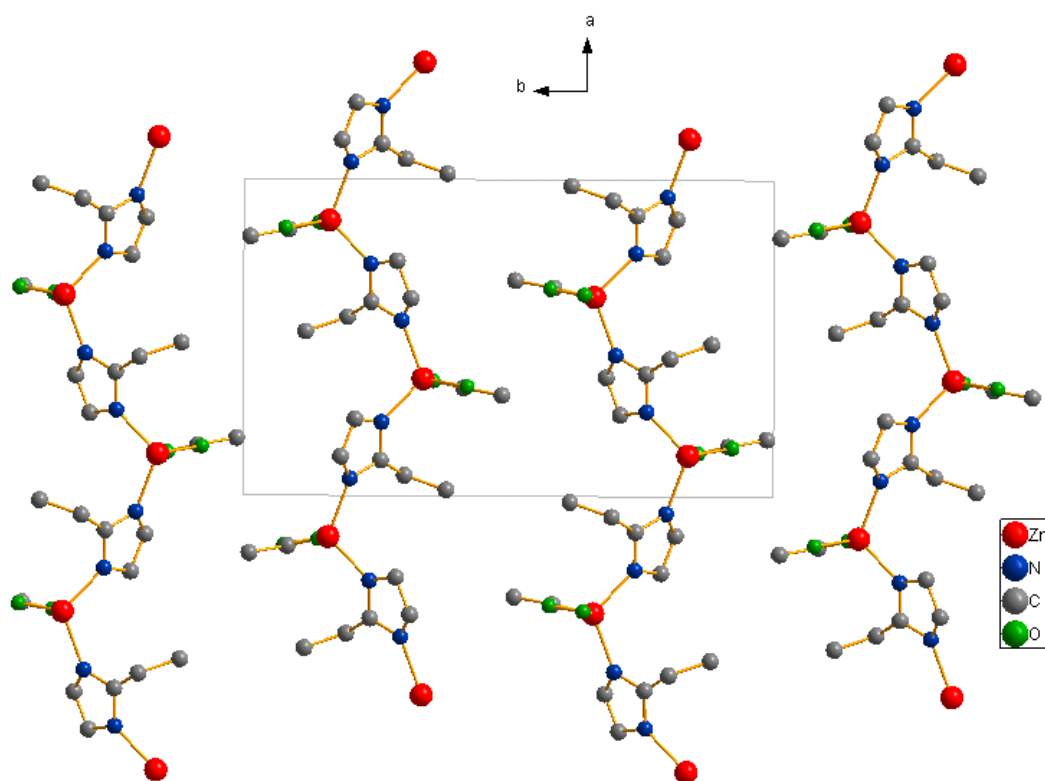


Fig. 4.5. Estructura formada por capas a lo largo del eje *b*.

4.1.3. Caracterización térmica.

En la curva termogravimétrica obtenida de la muestra (**Fig. 4.6.**), se aprecia un pérdida de masa significativa por efecto de la descomposición de la muestra en un intervalo de temperaturas que van por encima de los 300 °C y concluyendo después de los 400 °C. Este rango de temperatura de descomposición indica la estabilidad térmica del compuesto. Por otra parte, la inflexión de la curva observada por debajo de los 50 °C, puede ser atribuida a una pequeña cantidad de agua encontrada en la superficie del material. De esta forma, el análisis termogravimétrico muestra la ausencia de moléculas de algún solvente que pudiera estar atrapado en la estructura.

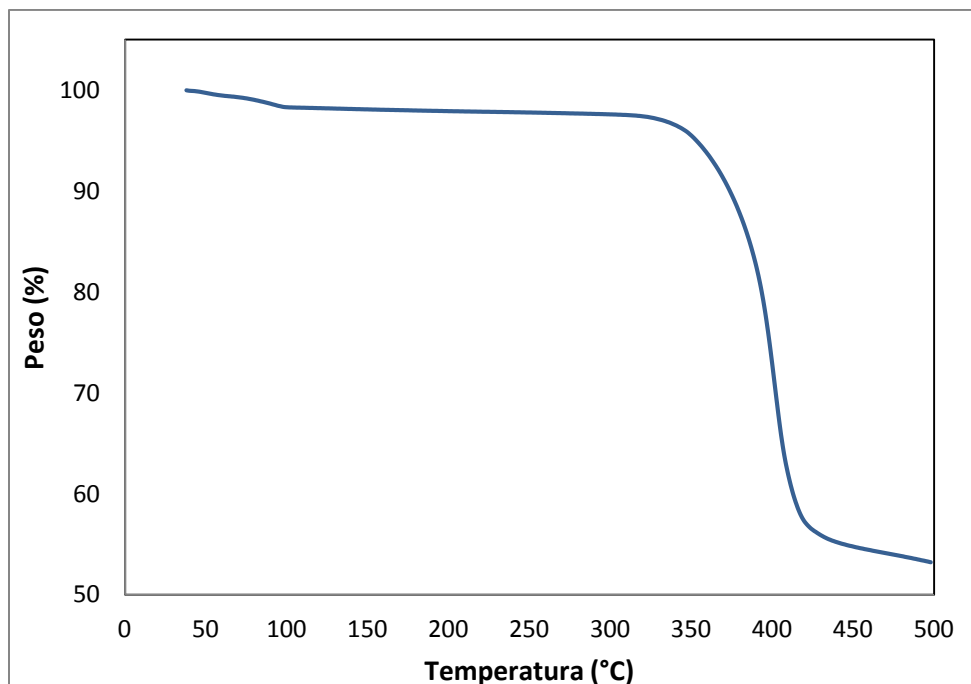


Fig. 4.6. Curva TG para el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(C_2O_2)$.

4.1.4. Caracterización espectroscópica.

El espectro Infrarrojo es utilizado para censar las frecuencias vibracionales características de un compuesto imidazolato (**Fig. 4.7.**). Para fines comparativos, se incluyó el espectro del 2 – etilimidazol ($Zn - 2etImH$). En este espectro se alcanza a apreciar una banda ancha e intensa de absorción que cubre la región de 3200 a 2500 cm^{-1} aproximadamente debido a las vibraciones $\nu(NH)$ de los enlaces fuertes de H entre el nitrógeno pirrólico (N1) y el nitrógeno piridinico (N3). Cuando se forma el 2 – etilimidazolato acetato de zinc ($Zn[2 - etIm](Ac)$), esta banda ancha desaparece ya que el 2etilimidazol se desprotonó. Por otra parte la banda correspondiente a la vibración $\delta(CH)$ localizada a 1050 cm^{-1} sufre un ligero desplazamiento hacia 1058 cm^{-1} , debido a la transferencia del protón y a la incorporación del ión metálico (**Tabla 4.4.**). Así mismo la región cercana a los 300 cm^{-1} contiene la vibración $\nu(N - M)$. El espectro IR también confirma la ausencia de una especie hidratada.

Tabla 4.4. Bandas de IR asignadas a las principales vibraciones de enlace del Zn(2etImH) y Zn(2etIm)(Ac).

Asignación de la banda	Zn(2etImH) (cm^{-1})	Zn(2etIm)(Ac) (cm^{-1})
$\nu(\text{NH})$	3050 – 2500	-----
$\nu(\text{CH})$ saturada simétricas y antisimétricas	3151 – 2500 (incluidas en la banda amplia)	2981, 2967, 2944 y 2878
$\delta(\text{NH})$	1152	-----
$\delta(\text{CH})$	1050	1058
$\nu(\text{NM})$	-----	313.5

Por otra parte, la comparación de los datos vibracionales con la estructura cristalina propuesta por difracción de rayos – X, provee información acerca de la formación del tipo de enlace existente entre el grupo carboxílico y el centro metálico. De acuerdo a la literatura, se establece que un valor en la diferencia (Δ) de la banda de vibración de valencia asimétrica y simétrica [$\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)$], para los complejos actuando como un puente enlazante, es muy cercano al valor iónico [29]. El ligando acetato en el compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_2)$ exhibe una vibración $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ a 1544 y 1457 cm^{-1} respectivamente, siendo la diferencia $\Delta = 97 \text{ cm}^{-1}$, mientras que las señales vibracionales $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ para el $\text{Zn}(\text{CO}_2)_2$ fueron localizadas a 1558 y 1448 cm^{-1} , resultando un valor de $\Delta = 110 \text{ cm}^{-1}$. Dicho análisis espectroscópico demuestra el tipo de coordinación del anión acetato actuando como puente entre los átomos de Zinc. Esta es la pista concluyente acerca de la naturaleza del sólido formado como un complejo de 2 – etilimidazolato acetato de zinc y descarta la posibilidad de la formación de un 2 – etilimidazolato de zinc.

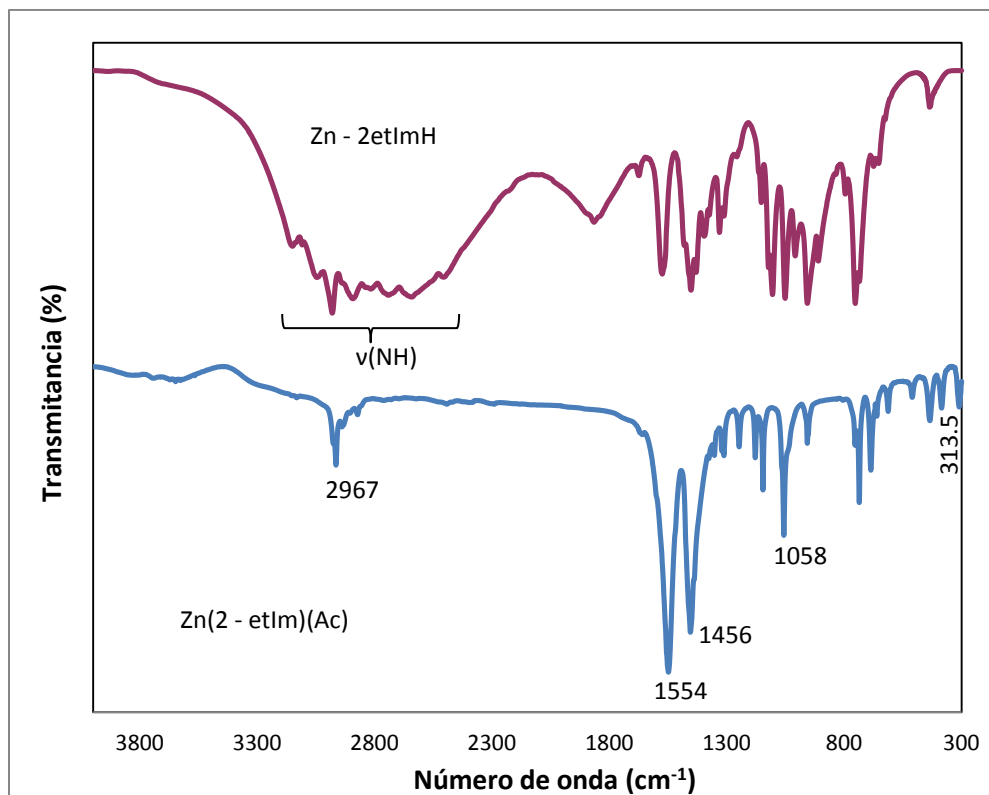


Fig. 4.7. Espectros IR del Zn - 2etImH y Zn(2 - etIm)(Ac).

4.2. 2 - etilimidazolato carbonato de zinc.

En este epígrafe se aborda el estudio de la estructura cristalina del $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.25}$. Los parámetros de celda unitaria encontrados y el análisis estructural dejan ver algunas similitudes de la estructura cristalina de este compuesto con la estructura del compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ reportado en esta tesis. La diferencia destaca en el ensamble tetranuclear atípico μ_4 -carbonato al átomo de zinc provocando una geometría distorsionada en torno al ión metálico y a la formación de un enrejado tridimensional. El modelo estructural obtenido es consistente con los datos espectroscópicos de Infrarrojo (IR), Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN), análisis elemental termogravimétrico (TG).

4.2.1. Resolución y refinamiento estructural.

El indexado de los primeros 15 máximos de difracción arrojó solución en el sistema ortorrómbico con parámetros de celda $a = 13.3664 (1) \text{ \AA}$, $b = 10.3385 (1) \text{ \AA}$, $c = 4.7240 (1) \text{ \AA}$ y un volumen de $652.80 (2) \text{ \AA}^3$. Dadas las figuras de mérito resultantes $M (15) = 52.3$ y $F (15) = 75.7$, se comprueba que la asignación de la celda fue correcta. Esta información fue utilizada en el fichero de entrada del programa Fullprof a fin de refinar por el método Le Bail el cero instrumental, el fondo, los parámetros de perfil del pico, de celda y de asimetría.

Posteriormente, mediante el análisis de ausencias sistemáticas se encontraron 9 posibles grupos espaciales, $P 2 2 2$, $P 2_1 2 2$, $P 2_1 2_1 2$, $P m m 2$, $P 2_1 a m$, $P m a 2$, $P b a 2$, $P b m m$, $P b a m$, de los cuales dos fueron centrosimétricos ($P b m m$ y $P b a m$).

Dado que el volumen de la celda es pequeño, lo más probable era encontrar dos moléculas por celda elemental por lo que se buscó en todos los grupos espaciales en simetría ortorrómbica que tuvieran sitios de Wyckoff con esta multiplicidad. El único grupo que arrojó posiciones atómicas para los centros metálicos con una distancia entre estos de interés fue el $P b m m$, uno de los grupos de mayor simetría.

Sin embargo, los resultados obtenidos de la síntesis de diferencias de Fourier para la determinación de la densidad electrónica residual mostraron que la simetría de dicho grupo espacial no era la adecuada para describir la estructura. Al adicionar al fichero de entrada las posiciones atómicas de los átomos de zinc y otras posiciones que en un inicio fueron consideradas para los átomos de nitrógeno y oxígeno coordinados al metal, el patrón calculado no mostró ninguna reflexión que intentara ajustarse al patrón experimental. Al llevar a cabo un intento de refinamiento de estas posiciones atómicas, las figuras de mérito y el ajuste cambiaron drásticamente arrojando distancias sin sentido físico, incluso tomando ya en cuenta las restricciones de distancia entre $Zn - N$ y $Zn - O$, lo que indicaba que el grupo espacial adjudicado a la estructura bajo estudio era incorrecto, por lo que fue necesario generar diferentes orientaciones para los centros metálicos en un grupo con menor simetría.

La aplicación del método de Patterson dio resultados al introducir la información de las intensidades integradas del conjunto reducido de grupos espaciales en el programa SHELX. El aumento de la multiplicidad en la celda unitaria permitió encontrar el grupo espacial supuestamente correcto: $P 2_1 2_1 2$, cuyas operaciones de simetría generan un total de cuatro fórmulas por celda unitaria ($Z = 4$) al hallarse el ion metálico en el sitio $4c$ (x, y, z).

En la etapa siguiente de la resolución estructural, fueron halladas mediante síntesis de Fourier nuevas posiciones atómicas pertenecientes a los átomos de carbono, nitrógeno y oxígeno, las cuales fueron ingresadas al fichero de entrada Fullprof para ser refinadas. Se obtuvo que los átomos de carbono y nitrógeno del anillo 2 – etilimidazol, así como los átomos de oxígeno coordinados al centro metálico fueron encontrados en las posiciones más generales con un sitio de Wyckoff $4c$ (x, y, z), siendo todas las coordenadas atómicas arbitrarias, mientras que para los átomos de oxígeno y carbono correspondientes al grupo carbonato fueron ubicados en el sitio $2a$ ($1, 0, z$), quedando sólo una posición refinable (**Tabla 4.5.**). Al incluir estas nuevas posiciones, las intensidades del patrón calculado se aproximaron significativamente al patrón experimental.

En el refinamiento estructural fueron ajustados 14 parámetros de perfil (factor de escala, parámetros de celda, forma y asimetría de los máximos de difracción) y 41 estructurales (posiciones atómicas, factores térmicos y de ocupación), (**Tabla 4.5.**). Así mismo fueron aplicadas ciertas restricciones de enlace: Zn – N: 2.034 Å, C = C: 1.363 Å, C = N: 1.346 Å, C – C: 1.49 Å, Zn – O: 1.987 Å, C = O: 1.238 Å [3, 4], para evitar ángulos y distancias de enlace sin sentido físico. Se refinó un solo parámetro térmico para los átomos más ligeros (C y N) dentro del anillo 2 – etilimidazol. Se obtuvieron así figuras de mérito de acuerdo: $R_{wp} = 12.8$, $R_B = 4.33$ y $X = 2.05$, cuyos valores abalan un buen ajuste y sentido físico de la estructura.

Los detalles más significativos del refinamiento Rietveld son mostrados a continuación, así como el ajuste, (**Fig. 4.8.**) Así mismo se presentan los detalles estructurales para el compuesto $Zn (C_5H_7N_2) (CO_3)_{0.5}$, (**Tabla 4.6.**).

Tabla 4.5. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld.

Zn(C₅H₇N₂)(CO₃)_{0.5}	
Celda Unitaria	
Grupo espacial	P 2 ₁ 2 ₁ 2
Parámetros de celda (Å)	a = 13.3662(2) b = 10.3385(1) c = 4.7238(6)
V (Å) ³	652.7(2)
Z	4
Refinamiento	
Reflexiones efectivas	123
Distancias restringidas	24
Parámetros refinados	
Estructurales	41
De perfil	14
Figuras de mérito	
R _{exp}	6.21
R _{WP}	12.8
R _B	4.33
X	2.05

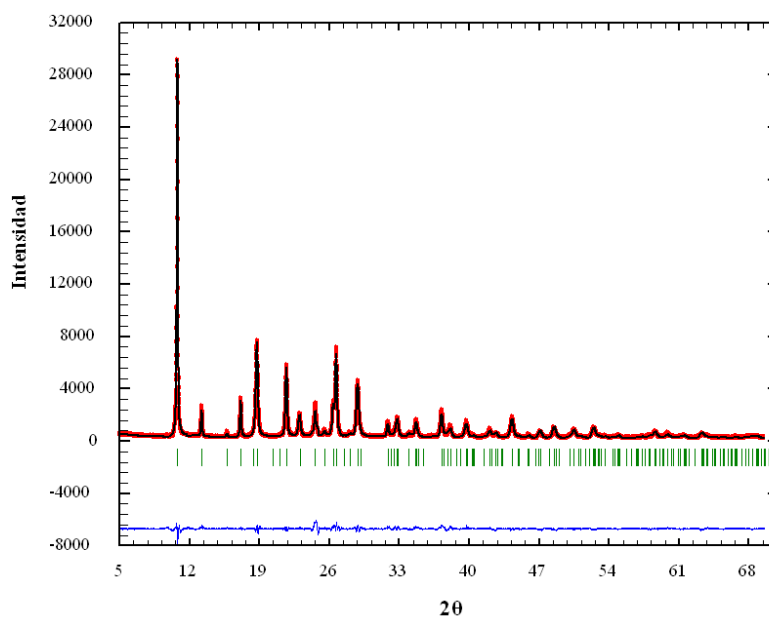
Fig. 4.8. Ajuste por el método Rietveld para la estructura Zn(C₅H₇N₂)(CO₃)_{0.5}. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Tabla 4.6. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$.

Átomo	Sitio de Wicoff	x	y	z	Biso	Occ
Zn	4e	0.861(1)	0.019(2)	-0.014(6)	3.1(3)	1
O1	4e	0.914(3)	0.023(8)	0.57(1)	4(2)	1
O2	2a	1	0	0.186(9)	4(2)	0.5
N1	4e	0.771(5)	-0.121(5)	-0.11(2)	3(1)	1
N2	4e	0.805(3)	0.200(6)	0.06(2)	3(1)	1
C1	4e	0.715(3)	0.253(6)	0.03(2)	3(1)	1
C2	4e	0.856(6)	0.274(8)	0.26(2)	3(1)	1
C3	4e	0.553(5)	0.138(8)	0.07(2)	3(1)	1
C4	4e	0.629(3)	0.199(6)	-0.11(1)	3(1)	1
C5	4e	0.689(8)	-0.112(9)	-0.28(2)	3(1)	1
C6	2a	1	0	0.461(9)	4(2)	0.5

Tabla 4.7. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Átomos	Distancia de enlace (Å)	Átomos	Ángulo de enlace (°)
Zn – N1	1.94(6)	N1 – Zn – N2	121(2)
Zn – N2	2.05(6)	N1 – Zn – O1	90(4)
Zn – O1	2.06(5)	N1 – Zn – O2	126 (6)
Zn – O2	2.09(3)	N2 – Zn – O1	105(5)
C6 – O1	1.28(1)	N2 – Zn – O2	109(3)
C6 – O2	1.30(3)	O1 – Zn – O2	97(3)
		Zn – O2 - Zn	126.3(1)

4.2.2. Topología y propiedades de la estructura.

El análisis de la resolución estructural revela que la esfera de coordinación de la fracción catiónica correspondiente al átomo de zinc y los anillos 2-etilimidazol $[Zn_2-Elm]^+$ es completada por dos ligandos carbonatos (**Fig. 4.9.**).

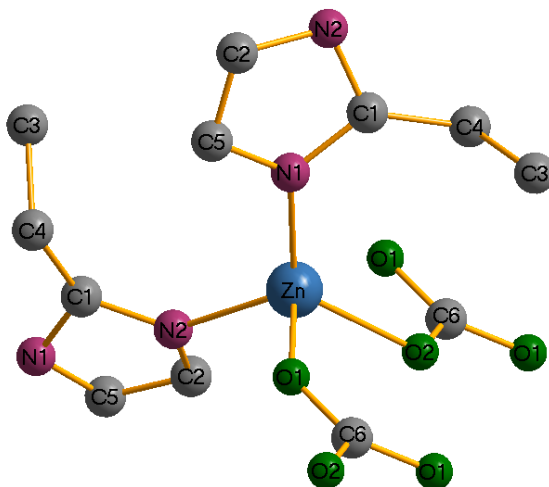


Fig. 4.9. Esfera de coordinación pseudo – tetraédrica del átomo de Zinc.

La estructura cristalina muestra un complejo neutro compuesto de unidades $[Zn_2-Elm]^+$, las cuales son enlazadas a través de un ligando carbonato con un modo enlazante $\mu_4 - \eta^1: \eta^1: \eta^2$, de los cuales dos de sus átomos de oxígeno están enlazados a dos átomos de zinc de la manera $\mu_2 - \eta^1: \eta^1$, mientras que el otro oxígeno se comporta como un puente $\mu_2 - \eta^2$ entre los iones zinc, (**Fig. 4.10.**).

Desde el plano ac se observa que cuatro átomos de Zinc se encuentran localizados en los vértices de un rectángulo regular. La distancia más corta entre los centros metálicos Zn – Zn correspondiente a $3.737(2)$ Å está determinada por el anillo quelato de seis miembros conformado por $Zn_2(O)CO_2$. Dicha distancia es comparada y acorde en complejos di y tetranucleares de zinc reportados en literatura [34, 35]. A lo largo del eje c , unidades vecinas son enlazadas por el mismo anión carbonato, encontrándose los átomos

de zinc a una distancia de 4.7238(6) Å, correspondiendo al parámetro *c* de la celda unitaria.

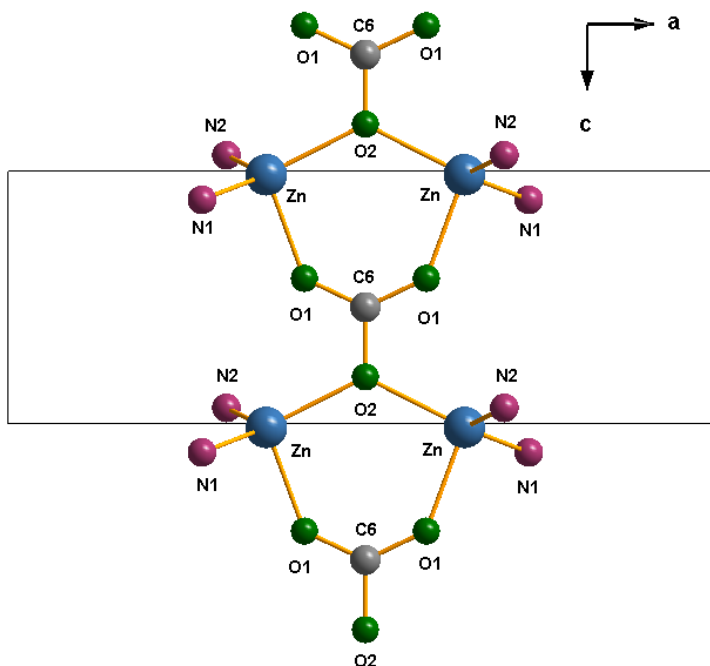


Fig. 4.10. Modo enlazante $\mu_4 - \eta^1: \eta^1: \eta^2$ del ligando carbonato.

Los ángulos alrededor del átomo de zinc, claramente muestran la gran distorsión del tetraedro, (**Tabla 4.7.**). Así mismo, las distancias de enlace observadas en torno a los siguientes átomos: Zn – O1, Zn – O2, C6 – O1 y C6 – O2, reflejan la naturaleza asimétrica del puente carbonato, siendo el átomo de oxígeno de modo enlazante $\mu_2 \eta_2 - O$, el que muestre las distancias más grandes como es esperado.

Dentro de la estructura, los centros metálicos son enlazados a lo largo del eje *b* a través de los ligandos del anillo 2 – etilimidazol, en donde el grupo etilo se encuentra alternado a lo largo de la cadena polimérica (**Fig. 5.11.**).

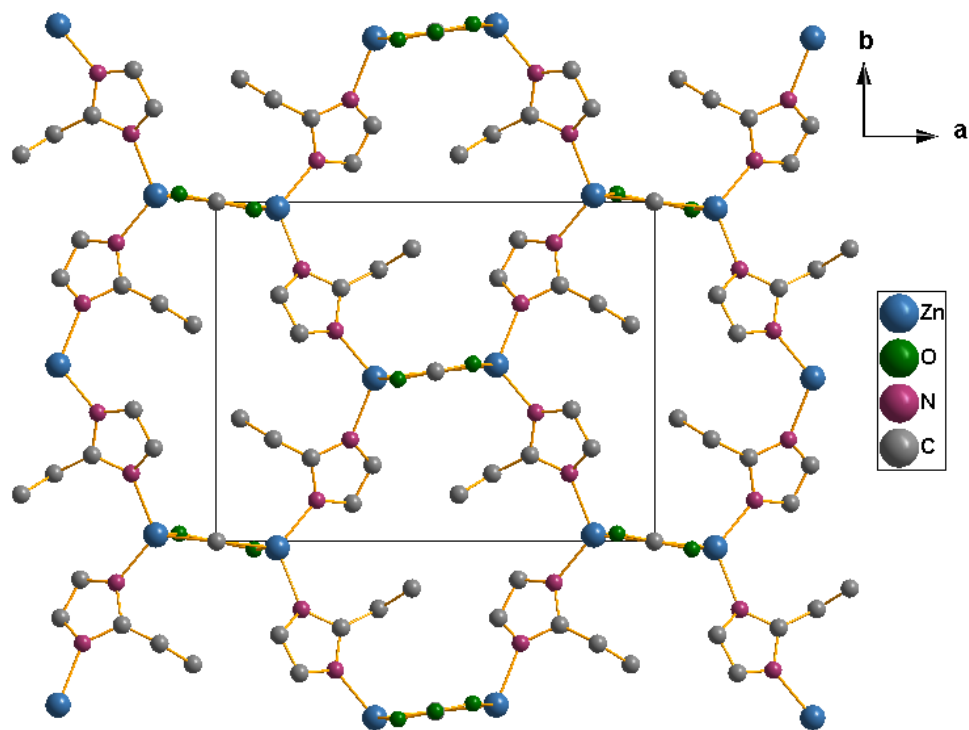


Fig. 4.11. Centro metálico unido por un anillo 2 – Etilimidazolato a lo largo del eje b y un anión carbonato a lo largo del eje c .

El modo de coordinación del carbonato propicia que este actúe como pilar entre cada capa en dirección del eje a , dando lugar a un enrejado con configuración tipo panel formado por ventanas hexagonales. Cada ventana consta de cuatro anillos 2 – etilimidazol y dos grupos carbonatos separados a una distancia $b = 10.3385(1) \text{ \AA}$.

La estructura resultante muestra un enrejado tridimensional formando canales con dirección a lo largo del eje c , (**Fig. 4.12.**). El espacio de estos canales se encuentra limitado debido a la orientación de los grupos etilo de los anillos 2 - etilimidazol encontrándose dicho grupo funcional alternado dentro de la ventana del canal.

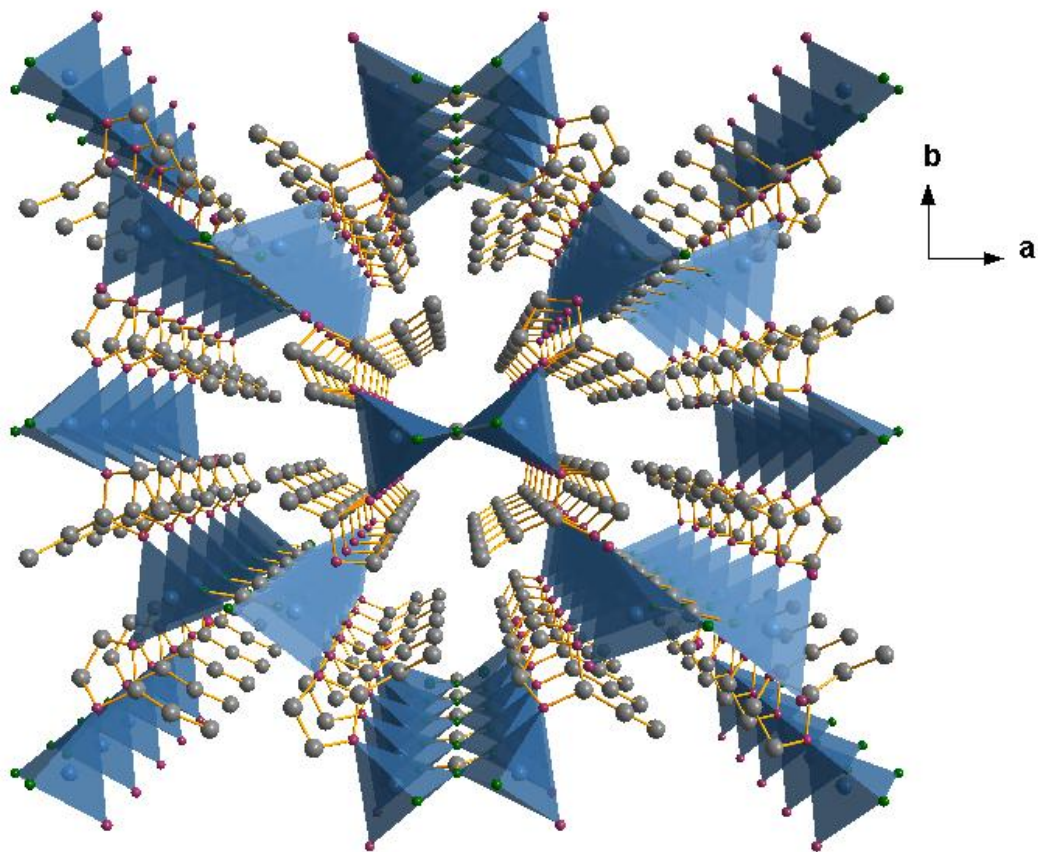


Fig. 4.12. Estructura formando canales a lo largo del eje c.

El canal es formado por el acomodo de seis unidades rectangulares cuyos vértices están conformados por los átomos de zinc. Ésta ventana es similar a la unidad tomada del enrejado bidimensional en el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(C_2H_3O_2)$ ya descrito en el apartado anterior. Los grupos carbonatos se encuentran alternados dentro y fuera de la ventana, mientras que los ligandos del anillo 2 – etilimidazol se orientan paralelamente entre sí (Fig. 4.13.).

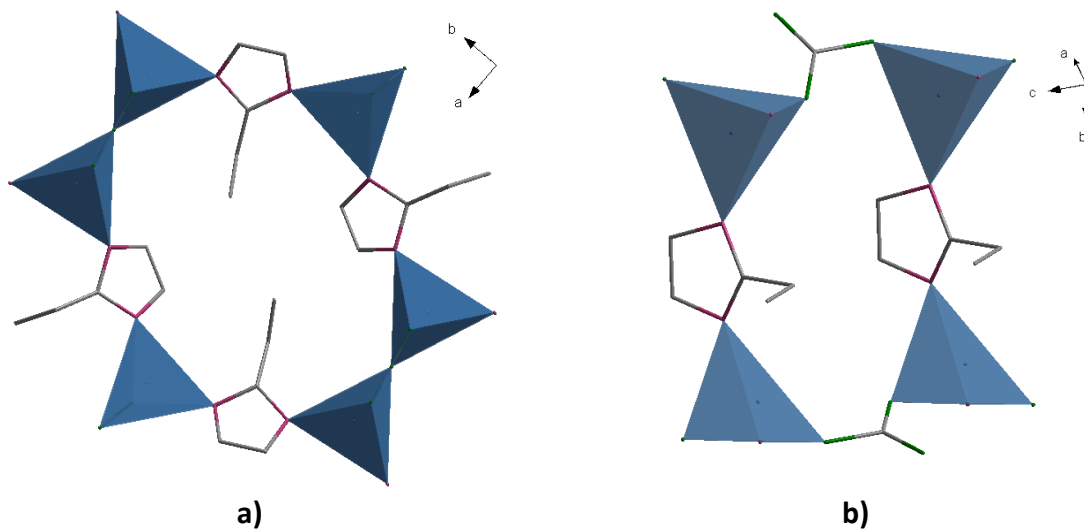


Fig. 4.13. a) Ventana hexagonal. Dos grupos etilo son encontrados dentro de la cavidad. b) Unidad rectangular formada por Zn – Carbonato – Zn y Zn – 2 –etilm – Zn.

4.2.3. Análisis elemental.

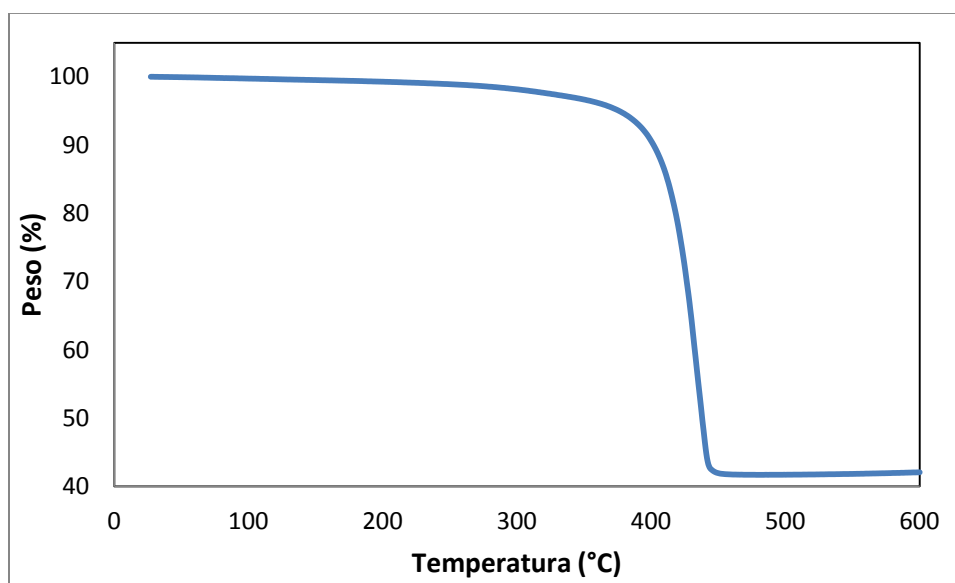
El análisis elemental es una técnica que permite determinar el contenido total de hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre presentes en la muestra. Esta técnica analítica es complementaria del análisis estructural para la confirmación de la fórmula molecular del compuesto bajo estudio. Los datos arrojados por la técnica indican que la muestra contiene un total de 34.71, 3.74 y 14.97 % en peso de Carbono, hidrógeno y nitrógeno, respectivamente (**Tabla 4.8.**). Dichos resultados experimentales fueron encontrados próximos a los esperados, lo que corrobora la solución de la estructura propuesta por DRX.

Tabla 4.8. Análisis elemental de la muestra $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$.

	Experimental	Teórico
Elemento	W = 2.2(8) mg	MW = 190.5(2) g/mol
%C	34.7(1)	34.7(4)
%H	3.7(5)	3.7(5)
%N	14.9(1)	14.7(2)
%O	-----	12.6(1)
%Zn	-----	34.3(1)

4.2.4. Caracterización térmica.

La curva termogravimétrica de la muestra $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$, ilustra la estabilidad térmica del material ya que este empieza a descomponerse a partir de una temperatura que ronda los 400 °C. La casi nula pérdida de masa en el rango de 25 a 390 °C, demuestra la ausencia de agua o algún solvente que pudiera estar atrapado entre los canales de la estructura.

Fig. 4.14. Curva TG para el compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.25}$.

4.2.5. Caracterización espectroscópica.

La formación del complejo es confirmado por el espectro IR (**Fig. 4.15.**), el cual muestra las bandas vibracionales características de un compuesto 2 – etilimidazolato. Las vibraciones más representativas del compuesto de partida 2 – etilimidazol comprándolo con el compuesto bajo estudio ilustran las diferencias en las frecuencias correspondientes (**Tabla 4.9.**). Así mismo, el espectro infrarrojo muestra dos bandas de vibración $\nu(\text{CO})$ localizadas a 1560 y 1369 cm^{-1} siendo consistentes con la presencia de carbonato [29, 34, 35].

Tabla 4.9. Bandas de las principales vibraciones de enlace del $\text{Zn}(\text{2etImH})$ y $\text{Zn}(\text{2etIm})(\text{CO}_3)$.

Asignación de la banda	$\text{Zn}(\text{2etImH})$ (cm^{-1})	$\text{Zn}(\text{2etIm})(\text{CO}_3)$ (cm^{-1})
$\nu(\text{NH})$	3050 – 2500	-----
$\nu(\text{CH})$ saturada simétricas y antisimétricas	3151 – 2500 (incluidas en la banda amplia)	2986.5, 2972, 2939.5 y 2871
$\delta(\text{NH})$	1152	-----
$\delta(\text{CH})$	1050	1058
$\nu(\text{NM})$	-----	311.5

La Resonancia magnética nuclear de C^{13} es un método espectral que proporciona información del entorno local de los átomos en la red, basado en el comportamiento magnético del núcleo del C^{13} . Cada señal que conforma el espectro del compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$, identifica un átomo de carbono en una ambiente diferente dentro de la molécula (**Fig. 4.16**). El espectro está comprendido por tres regiones. La señal que se aprecia a 160 ppm corresponde al $\text{C} = \text{O}$ del ligando carbonato, coincidente con los datos ya reportados en literatura [34, 35, 36]. El desplazamiento químico en la región cercana a los 120 ppm está sujeto al doble enlace $\text{C} = \text{C}$ dentro del anillo imidazol, mientras que las señales encontradas a 21 y en la región de 10 ppm son características de los carbonos CH_2

y CH₃ respectivamente del grupo etilo los cuales se unen a través de un enlace sencillo a la molécula del anillo imidazol. De esta forma el espectro RMN C¹³ también sustenta lo propuesto por la técnica de DRX en la elucidación estructural.

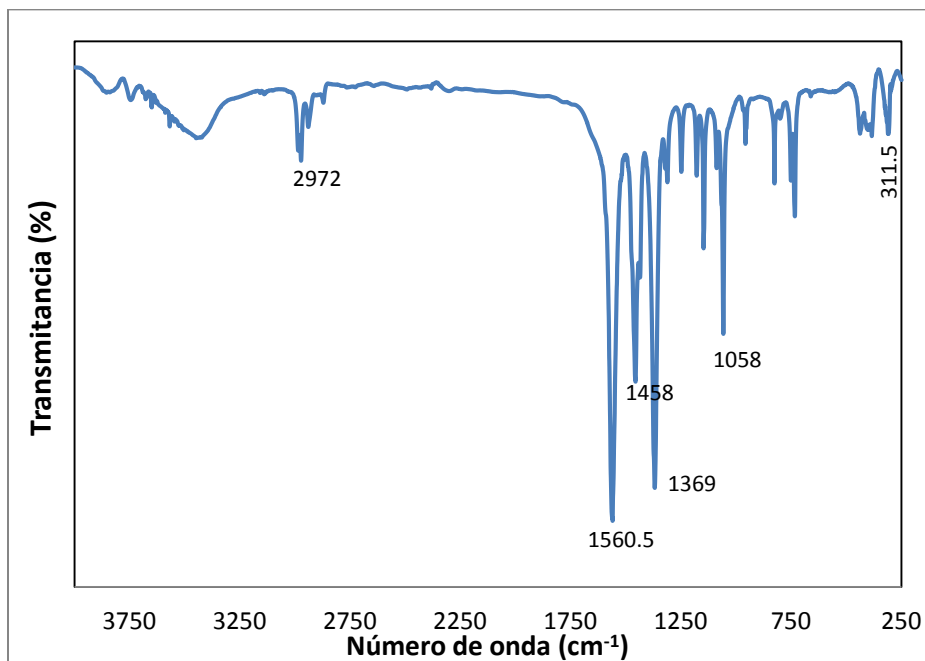


Fig. 4.15. Espectro IR del compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$.

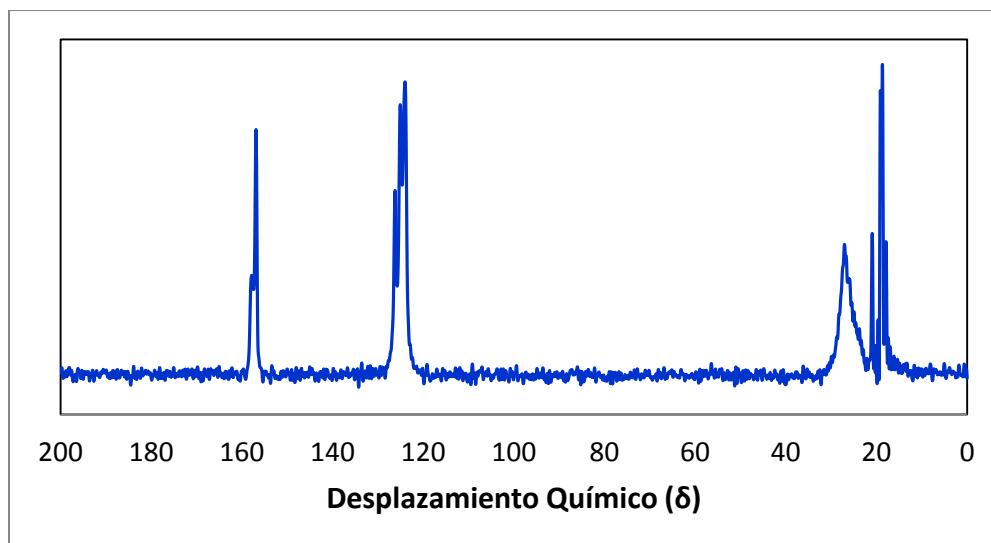


Fig. 4.16. Espectro RMN del compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$.

4.3. Conclusiones parciales.

Se resolvieron y refinaron las estructuras cristalinas de dos compuestos pertenecientes a la familia del 2 – etilimidazolato de zinc $Zn(C_5H_7N_2)(C_2H_3O_2)$ y $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$. Para ambas estructuras se encontró al átomo de zinc en un ambiente de coordinación mixto dando lugar a un tetraedro distorsionado.

La manera en la que ambas estructuras se empacan a través de la red cristalina se encuentra definido por el anión acetato y carbonato. Mientras que el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(C_2H_3O_2)$, forma un enrejado bidimensional, el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$ exhibe un empaquetamiento tridimensional destacado por el ensamble tetranuclear atípico μ_4 -carbonato al átomo de zinc. La diferencia se observa en la estabilidad térmica del material; el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$ formado por láminas unidas a través del grupo carbonato que actúa como pilar requiere de mayor temperatura de descomposición que aquel compuesto cuyas láminas se encuentran separadas y estabilizadas por fuerzas de interacción de tipo Van der Waals.

El modo de coordinación del carbonato acorta la distancia entre los centros metálicos dando lugar a un volumen de celda muy compacto, $V = 652.7(2) \text{ \AA}^3$ y un material altamente denso, $Z = 4$.

CONCLUSIONES GENERALES

- Se determinaron y refinaron cinco estructuras cristalinas, tres de ellas correspondientes a la familia de laminares mixtos y las dos restantes a los compuestos del 2 – etilimidazolato de zinc. Se discute sobre la estructura electrónica y se explican los fenómenos particulares y atípicos observados en estos materiales sobre la base del estudio estructural realizado a partir de los datos aportados por DRX, TG, AE, espectroscopía IR y RMN C¹³.
- Las composiciones $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$ (T = Co, Mn, Cu y Ni), fueron resueltas y refinadas, identificándose la coordinación octaédrica de los centros metálicos ensambladores. Esta familia de compuestos forman soluciones sólidas verdaderas donde la estructura obtenida esta determinada por el metal que prevalece en la composición del sólido formado.
- Se abordó por primera vez un estudio sistemático de los compuestos $Zn(C_5H_7N_2)(C_2H_3O_2)$ y $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$ con una estructura cristalina diferente a la reportada en los imidazolatos. Dichas estructuras en estos materiales se derivan de una coordinación pseudo - tetraédrica para el átomo de zinc, presentando una interesante topología de la red cristalina debido al ensamblaje de los ligandos del anillo 2 – etilimidazol y el grupo acetato y/o carbonato.

RECOMENDACIONES

- El aporte de la determinación de las estructuras para los compuestos $\text{Co}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pertenecientes a la familia de los laminares mixtos, conduce a profundizar el estudio del mecanismo de reacción para la obtención del compuesto $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, cuya estructura no ha sido aún reportada.
- Continuar con los trabajos de síntesis para la obtención de compuestos laminares mixtos con los demás metales de transición y mejorar la cristalinidad y pureza de las fases.
- Ahondar en el estudio del mecanismo de reacción de las estructuras propuestas en esta tesis de los compuestos $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ y $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$, con el fin de desarrollar estrategias de síntesis que permitan establecer los factores que conducen a su preparación para poder inducir la modificación de constituyentes a nivel molecular. Así mismo, extender el conjunto de metodologías ya desarrolladas a esta nueva familia de materiales moleculares en tecnologías energéticas, en particular en el almacenamiento de H_2 y secuestro de CO_2 .

REFERENCIAS

- [1] Coronado E. *Materiales Moleculares Multifuncionales*. Anales de la Real Sociedad Española de Química. Abril – Junio 2003.
- [2] B.D. Cullity, *Elements of X – Ray Diffraction*, Third edition, Prentice Hall.
- [3] Pecharsky V. K. and Zavalij Y. P. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Second edition, Springer.
- [4] Dinnebier, R. E. and Billinge S. J. L, *Powder Diffraction Theory and Practice*, RSC Publishing.
- [5] Ávila S. M. *Estructura Cristalina en Materiales Moleculares: Resolución y Refinamiento a Partir de Difracción de Rayos X en Polvos*. Tesis de maestría CICATA – IPN, diciembre 2007.
- [6] Guinebretière R. *X Ray Diffraction by polycrystalline Materials*. ISTE, USA 2007.
- [7] Furlan F. F. and Granado, M. E. *Manual Linha D10B – XPD*. LNLS Campinas Brasil, 2009.
- [8] David, W. I. F., Shankland, K., McCusker, L. B., Baerlocher. *Structure Determination from Powder Diffraction Data*. Oxford University 2002.
- [9] Shmueli, U. *Theories and Techinques of Crystal Structure Determination*. IUCr, Oxford Science Publications, 2007.
- [10] Clearfield A., Reibenspies J. H., Bhuvanesh N., *Principles and Applications of Powder Diffraction*. Wiley, USA, 2008.
- [11] León L. E. G. *Física de los Cristales*. LIMUSA, México.
- [12] Smith G. S. and Snyder R. L. *A Criterion for Rating Powder Diffraction Patterns and Evaluating the Reliability of Powder Pattern Indexing*, J. Appl. Cryst. 12, 60 (1979).
- [13] Fuentes, L.: *“Introducción al Método Rietvel”* Centro de Investigación de Materiales Avanzados, S.C. Editorial IFUNAM, México D.F. 2002.

- [14] Wolff P. M., *A simplified Criterion for the Reliability of a Powder Pattern Indexing*, J. Appl. Cryst. 1, 108 (1968).
- [15] Peterson V. K., *lattice Parameter Measurement Using Le Bail versus Structural (Rietveld) Refinement: A Caution fro Complex, Low Symmetry Systems*. DOI: 10.1154/1.1810156g.
- [16] Rodríguez – Carvajal, J., *Fullprof Suite 2010*, Institute Leon Brillouin, Sclay (2010).
- [17] Young R. A., *The Rietveld Method*. Oxford University. 1992.
- [18] Bleicher, L., Sasaki, J. M. and Santos, C. O. P. (2000). J. Appl. Cryst. 33, 1189.
- [19] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 130, 15-20 (2007).
- [20] Boultif, A. and D. Louer (1991); J. Appl. Cryst.; 24, 987.
- [21] Hahn T. *International Tables for Crystallography Volume A*. IUCr, Springer, 2005.
- [22] Sheldrick, G. M.; *Program for Crystal Structure Determination*. Goettingen, Institut fur Anorg. Chemie. 1997.
- [23] Branderbug K., Putz H., *Diamond V 3.1*, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany 2006.
- [24] CSD. *Cambridge Structural Database*. 2010.
- [25] Bond _STR, *Fullprof*, 2010.
- [26] Tianyan Niu, Gerardo Crisci, Jian Lu and Allan J. Jacobson. *Acta Cryst* (1998) C54, 565 – 567.
- [27] William K. Ham, Timothy J. R., Weakley, and Catherine J. Page. *Journal of Solid State Chemistry* 107, 101 – 107 (1993).
- [28] Rodríguez – Hernández, A. A. Lemus – Santana, C. N. Vargas, E. Reguera. *Three Structural modification in the series of layered Solids $T[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with $T = \text{Mn}, \text{Co}$ y*

Ni: Their Nature and Crystal Structure. Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. Doi:10.1016/j.crci.2011.11.004

[29] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*. Sixth Edition.

[31] J.F. Fernández-Bertrán, M.P. Hernández, E. Reguera, H. Yee- Madeira, J. Rodrigues, A. Peneque, J.C. Llopiz; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67, 1612-1617 (2006).

[32] Jin Chon Tan, Thomas D. Bennett, and Anthony K. Cheetham *PNAS* 1003205107.

[33] Kyo Sung Park, Zheng Ni, Adrien P. Cote, Jae Yong Choi, Rudan Huang, Fernando J. Uribe – Romo, Hee K. Chae, Michael O’Keeffe, and Omar M. Yaghi. *PNAS*0602439103.

[34] Matilde Fondo, Ana M. García - Deibe, Manuel R. Bermejo, Jesús Sanmartín and Antonio L. Llamas-Saiz *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, DOI:10.1039/B209328F.

[35] Matilde Fondo, Ana M. García - Deibe, Noelia Ocampo, Jesús Sanmartín and Manuel R. Bermejo. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2004, DOI: 10.1039/b405744a.

[36] H. Adams, D. Bradshaw and D. E. Fenton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 3407, DOI: 10.1039/b108432c.

ANEXO 1. MÉTODO RIETVELD

1.1. Fundamento teórico.

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método Rietveld es el Residuo, S_y , el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w (y_i - y_{cal})^2 \quad (1)$$

Donde:

$$w_i = 1/y_b$$

y_i = Intensidad observada (experimental) en el paso i -ésimo del difractograma

y_{cal} = Intensidad calculada en el paso i -ésimo.

1.2. Estimación de la validez de un ajuste por el método Rietveld.

Durante el refinamiento es importante tener en cuenta en cada ciclo algunos tipos de indicadores que puedan juzgar si el refinamiento está procediendo satisfactoriamente o bien, el momento en el que este tiene que parar. De esta forma se han establecido algunos criterios numéricos utilizados en el análisis Rietveld para estimar la validez del ajuste [17].

1.2.1. Factor del patrón ponderado (R – weighted Pattern, R_{WP})

Este criterio muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que esta siendo minimizada. Así mismo este parámetro se ve muy influenciado por la función elegida para el ajuste de perfil del pico [19]. El residuo del patrón ponderado se calcula de la siguiente manera:

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum |w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2|}{\sum w_i |y_i(\text{obs})|} \right\}^{1/2} \quad (\text{II})$$

Donde:

I_k = Es la intensidad asignada a la K – ésima reflexión de Bragg al final de los ciclos de refinamiento.

1.2.2. Factor del valor esperado (R – expected, R_{exp})

Dicho criterio refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción (conteos estadísticos). La fórmula del residuo del valor esperado es:

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2(\text{obs})} \right]^{1/2} \quad (\text{III})$$

Donde:

N = Número de datos.

P = Número de parámetros.

1.2.3. Factor de Bragg (R – Bragg Factor, R_B)

Este indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria, veracidad del grupo espacial (el cual representa la distribución de átomos en la celda unitaria), parámetros de red, posiciones de los átomos en la base asimétrica y el número de ocupación de los átomos en los sitios que les corresponde. La fórmula para calcular el residuo del factor de Bragg es:

$$R_B = \frac{\sum |I_k(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum |I_k(\text{obs})|} \quad (\text{IV})$$

De esta forma si las intensidades de las reflexiones observadas son deducidas a partir del modelo de estructura propuesto, por lo tanto el factor de Bragg (R_B), estará indicando el sentido físico del modelo utilizado [17].

1.2.4. Bondad de ajuste (fitness and god, χ)

Si el tiempo de toma de los datos fue suficientemente grande, no dominarán los errores estadísticos, R_{exp} podría ser muy pequeña y la χ^2 para una estructura cristalina refinada podría ser mayor que 1. Si los datos son obtenidos pobremente, R_{exp} podría ser grande y χ^2 podría ser menor que 1, e valor de χ^2 debe estar entre 1 a 1.3. El ajuste de bondad se define como:

$$\chi = \left(\frac{S_y}{N - P} \right)^2 = \frac{R_{WP}}{R_e} \quad (V)$$

Los valores del residuo, ya sea R_{wp} , R_{exp} , χ^2 o R_B son indicadores útiles para la evaluación de un refinamiento, especialmente en el caso de pequeños mejoramientos en el modelo pero no debe de ser sobreinterpretado. Los criterios más importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son:

1. El ajuste de los datos del patrón calculado con los datos del patrón observado. Para ello, en un refinamiento Rietveld se debe de incluir la gráfica con las intensidades calculadas, intensidades observadas y la curva diferencia.
2. No perder de vista el sentido físico de los datos obtenidos en el refinamiento.

Además de lo anterior, la estructura cristalina debe de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización tales como infrarrojo, Raman, microscopia, etc.

1.3. Ajuste de perfil.

En el método Le – Bail, el refinamiento se lleva a cabo usando una función de perfil que modele los máximos de difracción, el ancho a media altura, asimetría y fondo.

1.3.1. Función perfil.

Las funciones de perfil que describen a los máximos de difracción están caracterizadas por su posición (2θ), intensidad (I_0) y el ancho de la función representado por el ancho a media altura (FWMH).

Las funciones de perfil más empleadas son:

Gaussiana (G):

$$G = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp \left[\frac{-4\ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right] \quad (\text{VI})$$

Lorentziana (L):

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2} \right]} \quad (\text{VII})$$

Donde:

H_k = Ancho a la altura media del pico de difracción para la k – ésima reflexión.

$(2\theta_i - 2\theta_k)$ = Ángulo de Bragg para la k – ésima reflexión.

Pseudo – Voigt (pV):

$$\eta L + (1 - \eta)G \quad \text{(VIII)}$$

Donde:

η = Factor de mezcla que puede ser ajustado mediante una función lineal 2θ , siendo $\eta = 0$ forma de una gaussiana y $\eta = 1$ una lorentziana.

Usualmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo – Voigt que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrita por una función lorentziana mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana [14].

Pseudo – Voigt Thompson (pV – T)

La diferencia entre una Pseudo Voigt y un función Pseudo – Voigt Thompson concierne únicamente en la parametrización del factor de mezcla (η), los cuales pueden ser relacionados con importantes o significantes parámetros físicos tales como el tamaño promedio o forma del cristal y microdeformaciones que provocan el ensanchamiento de los picos además del producido por el tamaño de cristalita y algunas contribuciones por el difractor [14, 17].

1.3.2. Ancho a media altura

El ancho completo a media altura (FWMH), ha sido típicamente modelado mediante la siguiente función:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (IX)$$

Donde

U, V, W = Parámetros a refinar.

Los valores de FWHM obtenidos en la ecuación anterior serán tomados por las funciones Pseudo – Voigt y la Pseudo – Voigt Thompson para ambas componentes, gaussiana y lorentziana.

1.3.3. Tratamiento del fondo

El fondo puede tener diferentes orígenes, ya sea debido a la presencia de una fase amorfa en la muestra, a la fluorescencia producida por ésta o bien es la señal del soporte. Por ello es importante el modelado de la intensidad del fondo (y_{bi}). Cuando se refina el fondo, se emplea una función, un polinomio que lo represente de la manera más precisa. El grado del polinomio puede incrementar de acuerdo a la complejidad del fondo; también aumenta el número de variables a refinar. La siguiente función es un ejemplo de un polinomio de quinto orden el cual se usa para el refinamiento del fondo [17].

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^5 B_m \left[\left(\frac{2\theta_i}{BKPOS} \right) - 1 \right]^m \quad (X)$$

Donde:

Y_{bi} = Intensidad del fondo en el punto i .

B_m = Variables a refinar.

2θ = Punto del patrón de difracción.

BKPOS = Origen del polinomio.

1.3.4. Asimetría

En los experimentos de difracción se presentan una variedad de efectos instrumentales y de la misma muestra que provocan que la forma de los picos observados en el difractograma no sea simétrica alrededor de la posición de Bragg. El uso de rendijas además de mejorar la resolución de los máximos de difracción, reduce la asimetría a bajos ángulos, por lo que en algunos casos los resultados suelen ser buscados en el refinamiento sólo a partir de ángulos relativamente grandes.

ANEXO 2. GRUPOS ESPACIALES ESTUDIADOS

Imma

D_{2h}^{28}

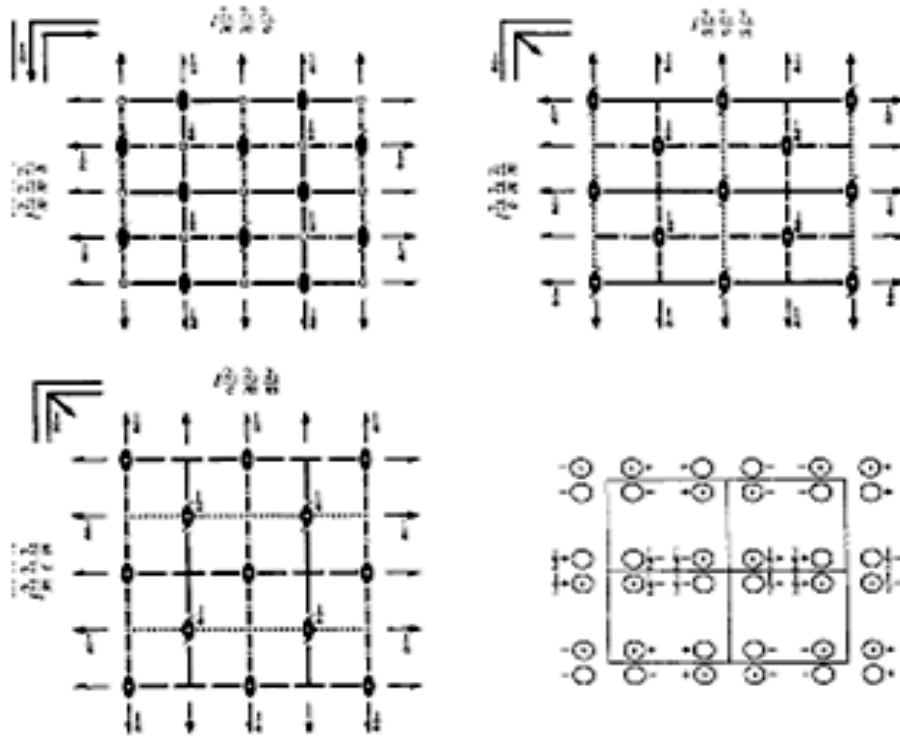
mmm

Orthorhombic

No. 74

$I 2_1/m 2_1/m 2_1/a$

Patterson symmetry *Immm*



Origin at centre $(2/m)$ at $2/m2_1/nb$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

For $(0,0,0)_+$ set

- | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| (1) I | (2) $2 \parallel 0, 1, z$ | (3) $2 \parallel (0, 1, 0) \parallel 0, x, 0$ | (4) $2 \parallel x, 0, 0$ |
| (5) $I \parallel 0, 0, 0$ | (6) $\sigma \parallel x, x, 0$ | (7) $m \parallel x, \frac{1}{2}, z$ | (8) $m \parallel 0, y, z$ |

For $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})_+$ set

- | | | | |
|---|---|---|---|
| (1) $I(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ | (2) $2 \parallel (0, 0, 1) \parallel \frac{1}{2}, 0, z$ | (3) $2 \parallel \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2}$ | (4) $2 \parallel (\frac{1}{2}, 0, 0) \parallel x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ |
| (5) $I \parallel \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ | (6) $\sigma \parallel x, x, \frac{1}{2}$ | (7) $m \parallel (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}) \parallel x, 0, z$ | (8) $m \parallel (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \parallel \frac{1}{2}, y, z$ |

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

Ic $[3]Imma(a' - 3a \text{ or } b' - 3b)$ (74); $[3]Imma(c' - 3c)$ (74)

Minimal non-isomorphic supergroups

I $[2]I4_1/amd$ (141)

II $[2]Ammm(a - \frac{1}{2}a)$ (*Cmmm*, 65); $[2]Bmmm(b' - \frac{1}{2}b)$ (*Cmmm*, 65); $[2]Cmme(c' - \frac{1}{2}c)$ (67)

CONTINUED

No. 74

*Imma***Generators selected** (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; $t(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; (2); (3); (5)**Positions**Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

(0,0,0)+ $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ +

Reflection conditions

General:

16	<i>j</i>	1	(1) x,y,z (5) x,y,z	(2) $x,y+\frac{1}{2},z$ (6) $x,y+\frac{1}{2},z$	(3) $x,y+\frac{1}{2},z$ (7) $x,y+\frac{1}{2},z$	(4) x,y,z (8) x,y,z
----	----------	---	----------------------------	--	--	----------------------------

 $hkl : h+k+l=2n$
 $0kl : k+l=2n$
 $h0l : h+l=2n$
 $hk0 : h,k=2n$
 $h00 : h=2n$
 $0k0 : k=2n$
 $00l : l=2n$

Special: as above, plus

8	<i>i</i>	. <i>m</i> .	$x,\frac{1}{2},z$	$x,\frac{1}{2},z$	$x,\frac{1}{2},z$	$x,\frac{1}{2},z$
8	<i>h</i>	<i>m</i> ..	$0,y,z$	$0,y+\frac{1}{2},z$	$0,y+\frac{1}{2},z$	$0,y,z$
8	<i>g</i>	..2.	$\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y,\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
8	<i>f</i>	2..	$x,0,0$	$x,\frac{1}{2},0$	$x,0,0$	$x,\frac{1}{2},0$
4	<i>e</i>	<i>m m</i> 2	$0,\frac{1}{2},z$	$0,\frac{1}{2},z$		
4	<i>d</i>	..2/ <i>m</i> .	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		
4	<i>c</i>	..2/ <i>m</i> .	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		
4	<i>b</i>	2/ <i>m</i> ..	$0,0,\frac{1}{2}$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$		
4	<i>a</i>	2/ <i>m</i> ..	$0,0,0$	$0,\frac{1}{2},0$		

no extra conditions

no extra conditions

 $hkl : h=2n$ $hkl : k=2n$

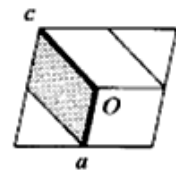
no extra conditions

 $hkl : h=2n$ $hkl : h=2n$ $hkl : h=2n$ $hkl : h=2n$ **Symmetry of special projections**Along [001] $p2mm$
 $a' = \frac{1}{2}a$ $b' = \frac{1}{2}b$
Origin at 0,0,zAlong [100] $c2mm$
 $a' = b$ $b' = c$
Origin at $x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ Along [010] $c2mm$
 $a' = c$ $b' = a$
Origin at 0,y,0**Maximal non-isomorphic subgroups**

I	[2] $Im2b(Ima2, 46)$	(1; 3; 6; 8)+
	[2] $I2mb(Ima2, 46)$	(1; 4; 6; 7)+
	[2] $Imm2(44)$	(1; 2; 7; 8)+
	[2] $I2_2, 2_2(24)$	(1; 2; 3; 4)+
	[2] $I112/b(C2/c, 15)$	(1; 2; 5; 6)+
	[2] $I12/m1(C2/m, 12)$	(1; 3; 5; 7)+
	[2] $I2/m11(C2/m, 12)$	(1; 4; 5; 8)+
IIa	[2] $Pnma(62)$	1; 3; 5; 7; (2; 4; 6; 8) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pmnb(Pnma, 62)$	1; 3; 6; 8; (2; 4; 5; 7) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pnmb(Pmna, 53)$	1; 4; 6; 7; (2; 3; 5; 8) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pmna(53)$	1; 4; 5; 8; (2; 3; 6; 7) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pnna(52)$	1; 2; 3; 4; (5; 6; 7; 8) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pnmb(Pnna, 52)$	1; 2; 5; 6; (3; 4; 7; 8) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pmma(51)$	1; 2; 7; 8; (3; 4; 5; 6) + $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$
	[2] $Pmmb(Pmma, 51)$	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8
IIb	none	

$P12_1/a1$

UNIQUE AXIS b , CELL CHOICE 3



Origin at I

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Coordinates	Coordinates	Coordinates
4 e 1	(1) x,y,z	(2) $\bar{x} + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \bar{z}$	(3) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	(4) $x + \frac{1}{2}, \bar{y} + \frac{1}{2}, z$
2 d $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 c $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$0, \frac{1}{2}, 0$		
2 b $\bar{1}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
2 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		

Reflection conditions

General:

$$h0l : h = 2n$$

$$0k0 : k = 2n$$

$$h00 : h = 2n$$

Special: as above, plus:

$$hkl : h + k = 2n$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$$hkl : h + k = 2n$$

$P2_1/c$

C_{2h}^5

$2/m$

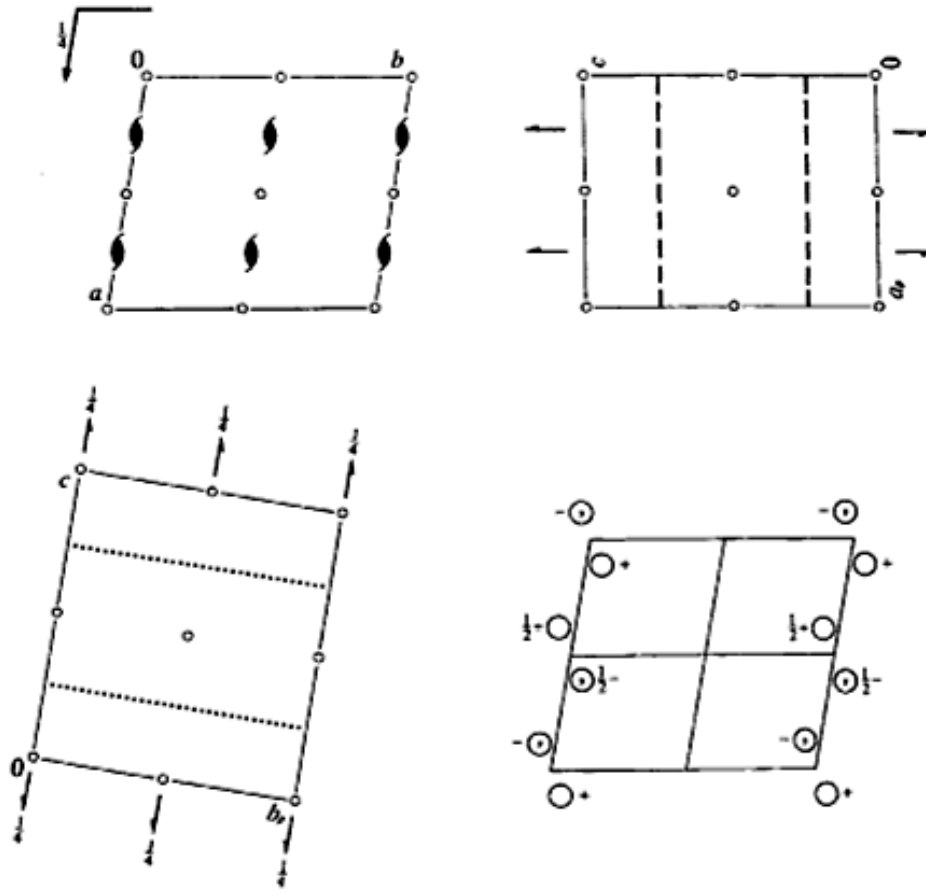
Monoclinic

No. 14

$P112_1/a$

Patterson symmetry $P112/m$

UNIQUE AXIS c , CELL CHOICE 1



Origin at $\bar{1}$

Asymmetric unit $0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq \frac{1}{2}$

Symmetry operations

- (1) 1 (2) $2(0,0,\frac{1}{2}) \frac{1}{2},0,z$ (3) $\bar{1} 0,0,0$ (4) $a \ x,y,\frac{1}{2}$

$P2_12_12$

D_2^3

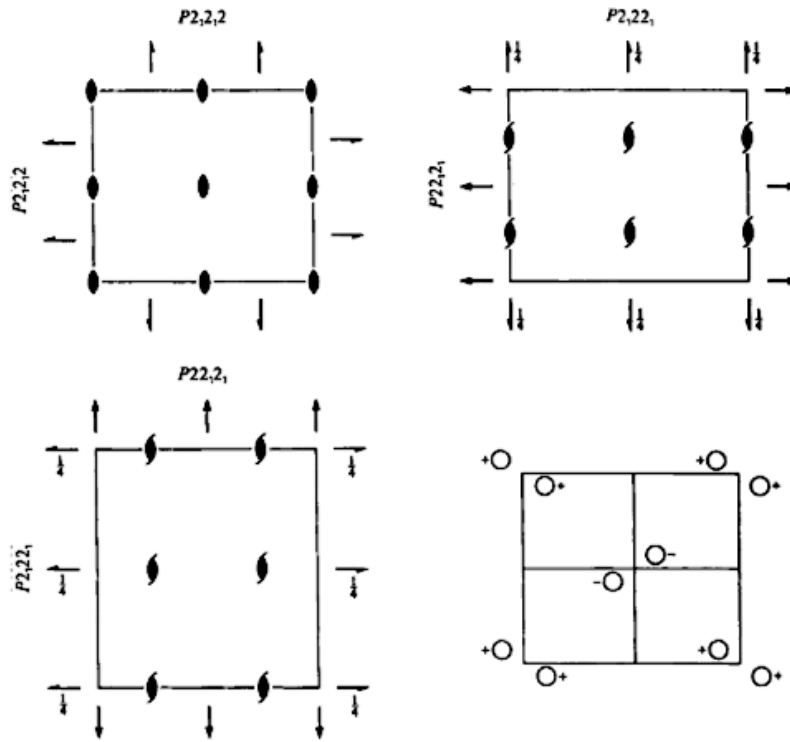
222

Orthorhombic

No. 18

$P2_12_12$

Patterson symmetry $Pmmm$



Origin at intersection of 2 with perpendicular plane containing 2_1 axes

Asymmetric unit $0 \leq x \leq \frac{1}{2}; 0 \leq y \leq \frac{1}{2}; 0 \leq z \leq 1$

Symmetry operations

(1) 1 (2) $2 \ 0,0,z$ (3) $2(0,\frac{1}{2},0) \ \frac{1}{2},y,0$ (4) $2(\frac{1}{2},0,0) \ x,\frac{1}{2},0$

CONTINUED

No. 18

 $P2_12_12$ Generators selected (1): $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3)

Positions

Multiplicity,
Wyckoff letter,
Site symmetry

Coordinates

Reflection conditions

4 c 1 (1) x,y,z (2) x,y,z (3) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z$ (4) $x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z$

General:

 $h00: h = 2n$ $0k0: k = 2n$

Special: as above, plus

2 b ..2 $0,\frac{1}{2},z$ $\frac{1}{2},0,z$ $hk0: h+k = 2n$ 2 a ..2 $0,0,z$ $\frac{1}{2},\frac{1}{2},z$ $hk0: h+k = 2n$

Symmetry of special projections

Along [001] $p2gg$ $a' = a$ $b' = b$ Origin at $0,0,z$ Along [100] $p2mg$ $a' = b$ $b' = c$ Origin at $x, \frac{1}{2}, 0$ Along [010] $p2gm$ $a' = c$ $b' = a$ Origin at $\frac{1}{2}, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I [2] $P12_1$ ($P2_1, 4$) 1; 3
[2] $P2_1$ ($P2_1, 4$) 1; 4
[2] $P112$ ($P2, 3$) 1; 2

IIa none

IIb [2] $P2_12_12_1$ ($c' = 2c$) (19)

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [2] $P2_12_12_1$ ($c' = 2c$) (18); [3] $P2_12_12_1$ ($a' = 3a$ or $b' = 3b$) (18)

Minimal non-isomorphic supergroups

I [2] $Pbam$ (55); [2] $Pccn$ (56); [2] $Pbcm$ (57); [2] $Pnmm$ (58); [2] $Pmnm$ (59); [2] $Pbcn$ (60); [2] $P4_2, 2$ (90); [2] $P4_2, 2$ (94);
[2] $P4_2, m$ (113); [2] $P4_2, c$ (114)II [2] $A2_12_2$ ($C222_1, 20$); [2] $B2_12_2$ ($C222_1, 20$); [2] $C222$ (21); [2] $I222$ (23); [2] $P2_12_12_1$ ($a' = \frac{1}{3}a$) ($P222_1, 17$);
[2] $P2_12_12_1$ ($b' = \frac{1}{3}b$) ($P222_1, 17$)

ENLISTADO DE FIGURAS Y TABLAS

CAPITULO I

Fig.1.1. Diagrama de niveles de energía para un átomo de Cu.

Fig. 1.2. Espectro de emisión de rayos – X de Cu. Espectro continuo y espectro característico.

Fig. 1.3. Representación esquemática de un anillo de almacenamiento sincrotrón.

Fig. 1.4. Flujo de electrones obtenidos en la línea D10B – XPD en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas – Brasil).

Fig. 1.5. Imagen de un difractómetro de polvos con geometría Bragg – Brentano.

Fig. 1.7. Esquema de difracción de rayos – X en los cristales.

Fig. 1.8. Relación entre la distribución atómica (izquierda) y la función de Patterson (derecha) en dos dimensiones de la celda unitaria.

CAPITULO III

Fig. 3.1. a) Configuración cuadrado plana del átomo de níquel y coordinación octaédrica del metal externo. b) Arreglo bidimensional de las láminas en la celda unitaria.

Fig. 3.2. Ajuste por el método Rietveld para las estructuras: a) CoCu(TCN), b) CoMn(TCN), c) NiCu(TCN). N rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Fig. 3.3. Entorno de coordinación para los centros metálicos.

Fig. 3.4. Arreglo bidimensional de las láminas en la celda unitaria. Las moléculas de agua de diferentes capas permanecen estables a través de puentes de hidrógeno.

Fig. 3.5. Relación lineal entre el eje a y b de la celda unitaria y la relación atómica de los tetracianoniquelatos mixtos.

Fig. 3.6. Espectros IR correspondientes a $\text{Co}_{0.88}\text{Cu}_{0.12} [\text{Ni} (\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.27} [\text{Ni} (\text{CN})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}_{0.77}\text{Cu}_{0.73} [\text{Ni} (\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ respectivamente.

Fig. 3.7. Curvas TG para los laminares mixtos. La pérdida de peso para la región de deshidratación corresponde a la salida de 3 moléculas de agua por fórmula.

CAPITULO IV

Fig. 4.1. Coordinación tetraédrica del centro metálico.

Fig. 4.2. Ajuste por el método Rietveld para la estructura $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Fig. 4.3. Ambiente de coordinación pseudo – tetraédrico del átomo de zinc.

Fig. 4.4. a) Centros metálicos unidos por un anillo 2 – etilimidazol a lo largo del eje *a* y un anión acetato a lo largo del eje *c*. b) Unidad rectangular formada por Zn – Ac – Zn y Zn – 2-etIm – Zn.

Fig. 4.5. Estructura formada por capas a lo largo del eje *b*.

Fig. 4.6. Curva TG para el compuesto $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{O}_2)$.

Fig. 4.7. Espectros IR del Zn - 2etImH y $\text{Zn}(2 - \text{etIm})(\text{Ac})$.

Fig. 4.8. Ajuste por el método Rietveld para la estructura $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$. En rojo los datos experimentales, en negro el patrón calculado y en azul la diferencia.

Fig. 4.9. Esfera de coordinación pseudo – tetraédrica del átomo de Zinc.

Fig. 4.10. Modo enlazante $\mu_4 - \eta^1: \eta^1: \eta^2$ del ligando carbonato.

Fig. 4.11. Centro metálico unido por un anillo 2 – Etil Imidazolato a lo largo del eje *b* y un anión carbonato a lo largo del eje *c*.

Fig. 4.12. Estructura formando canales a lo largo del eje *c*.

Fig. 4.13. a) Ventana hexagonal. Dos grupos etilo son encontrados dentro de la cavidad. b) Unidad rectangular formada por Zn – Carbonato – Zn y Zn – 2 –etil – Zn.

Fig. 4.14. Curva TG para el compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.25}$.

Fig. 4.15. Espectro IR del compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$

Fig. 4.16. Espectro RMN del compuesto $Zn(C_5H_7N_2)(CO_3)_{0.5}$

CAPITULO I

Tabla 1.1. Sistemas cristalinos y Redes de Bravais: **P** primitiva, **I** centrada en el interior, **C** centrada en una cara y **F** centrada en todas las caras

CAPITULO II

Tabla 2.1. Relación estequiométrica propuesta de los metales externos.

Tabla 2.2. Condiciones experimentales de DRX aplicadas a los materiales bajo estudio.

CAPITULO III

Tabla 3.1. Parámetros de la celda unidad (Å) para $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$.

Tabla 3.2. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld para las composiciones estudiadas.

Tabla 3.3. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para las estructuras.

Tabla 3.4. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 3.5. Valores de x en $T_x^A T_{1-x}^B (H_2O)_2 [Ni(CN)_4] \cdot H_2O$.

Tabla 3.6. Frecuencias de vibración stretching $\nu(\text{CN})$ y $\delta(\text{NiCN})$ para la serie de $\text{T}(\text{TCN})$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Co}$ y Mn) y $\text{T}_x^{\text{A}}\text{T}_{1-x}^{\text{B}}(\text{TCN})$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$ y Mn).

CAPITULO IV

Tabla 4.1. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld.

Tabla 4.2. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$.

Tabla 4.3. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 4.4. Bandas de IR asignadas a las principales vibraciones de enlace del $\text{Zn}(\text{2etImH})$ y $\text{Zn}(\text{2etIm})(\text{Ac})$.

Tabla 4.5. Detalles del refinamiento estructural por el método Rietveld.

Tabla 4.6. Posiciones atómicas obtenidas del refinamiento estructural para $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$.

Tabla 4.7. Distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes.

Tabla 4.8. Análisis elemental de la muestra $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)(\text{CO}_3)_{0.5}$

Tabla 4.9. Bandas de las principales vibraciones de enlace del $\text{Zn}(\text{2etImH})$ y $\text{Zn}(\text{2etIm})(\text{CO}_3)$.