



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
CENTRO DE QUÍMICA  
INSTITUTO DE CIENCIAS  
POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN A  
PARTIR DEL POLIOL (2-((2-  
HIDROXIBENCILIDEN)AMINO)-2-  
(HIDROXIMETIL)PROPANO-1,3-DIOL) E IONES DE  
METALES DE LA PRIMERA SERIE DE TRANSICIÓN Y  
SUS ESTUDIOS ELECTROMAGNÉTICOS**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**MAestrÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**PRESENTA:  
QUÍM. CÁNDIDA PASTOR RAMÍREZ**

**DIRECTORA: DRA. YASMI REYES ORTEGA  
CODIRECTOR: DR. SYLVAIN BERNÈS**



**SEPTIEMBRE, 2018**



**BUAP**

**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Samuel Hernández Anzaldo, M.C. Aarón Refugio Pérez Benítez, Dr. Iván García Orozco y el Dr. Rafael Zamorano Ulloa, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Obtención de compuestos de coordinación a partir de poliol (2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol) e iones de metales de la primera serie de transición y sus estudios electromagnéticos”**, que presenta la alumna **Cándida Pastor Ramírez** para obtener el grado de Maestría en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los cuatro días del mes de septiembre del año dos mil dieciocho.

**ATENTAMENTE**

Dr. Samuel Hernández Anzaldo

M.C. Aarón Refugio Pérez Benítez

Dr. Iván García

Dr. Rafael Zamorano Ulloa

## AGRADECIMIENTOS

CONACyT por la beca otorgada # 447552

Plan de Trabajo, Cuerpo Académico 261-BUAP-2015.

Proyectos VIEP: REOY-NAT16-G, REOY-NAT17-G y HEAS NAT-17.

Red Temática PRODEP: Química de Coordinación con Aplicación al Magnetismo y Catálisis Homogénea 2015-2016.

Proyecto PRODEP: PTC-463

Proyecto CONACyT #268178 por las mediciones en el equipo de difracción de rayos X del IFUAP.

Proyecto CONACyT #225115 por las mediciones de RPE y al Dr. Daniel Ramírez, M. C. F. M. Natasha Arellano del IPN.

Este trabajo se presentó en el 8° Encuentro de Química Inorgánica en Hermosillo, Sonora.



The 1st International Electronic Conference on Crystals



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD  
AUTÓNOMA DE PUEBLA  
Facultad de Ciencias Químicas  
Centro de Química  
Instituto de Ciencias  
Posgrado en Ciencias Químicas



Obtención de compuestos de coordinación a partir del poliol (2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol) e iones de metales de la primera serie de transición y sus estudios electromagnéticos.

Tesis presentada para obtener el título de:

**Maestra en Ciencias Químicas**

**Presenta: Cándida Pastor Ramírez**

Directora: Dra. Yasmi Reyes Ortega

Codirector: Dr. Sylvain Bernès

Puebla, Pue. Septiembre, 2018

## ÍNDICE

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	I
ÍNDICE DE LOS COMPUESTOS 1-4.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	V
ÍNDICE DE ESQUEMAS, DIAGRAMAS Y FIGURAS.....	VI
RESUMEN.....	XI
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN.....	1
JUSTIFICACIÓN.....	2
ANTECEDENTES.....	3
LIGANTES TRIPODALES.....	3
LIGANTE AZIDO COMO PUENTE MOLECULAR.....	10
HIPÓTESIS.....	12
OBJETIVO GENERAL.....	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
CAPÍTULO II	
METODOLOGÍA.....	13
REACTIVOS Y EQUIPOS.....	13
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN (1-4).....	Y
RESULTADOS.....	14
CAPÍTULO III	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	16
SÍNTESIS.....	16
BASES TEÓRICAS DE LAS ESPECTROSCOPIAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 1-4.....	20
ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS.....	21
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....	33
CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X DE MONOCRISTAL.....	40
ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE 1.....	41
ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE 2.....	46
ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE 3.....	52
ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO DE 4.....	56
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup> H.....	61
RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA.....	74
MAGNETISMO: curvas de $\chi$ vs T y $M$ vs $H$ .....	95
DIAMAGNETISMO.....	96
PARAMAGNETISMO.....	97
CAPÍTULO IV	
CONCLUSIONES.....	112
BIBLIOGRAFÍA.....	114
APÉNDICE A.....	123
APÉNDICE B.....	127

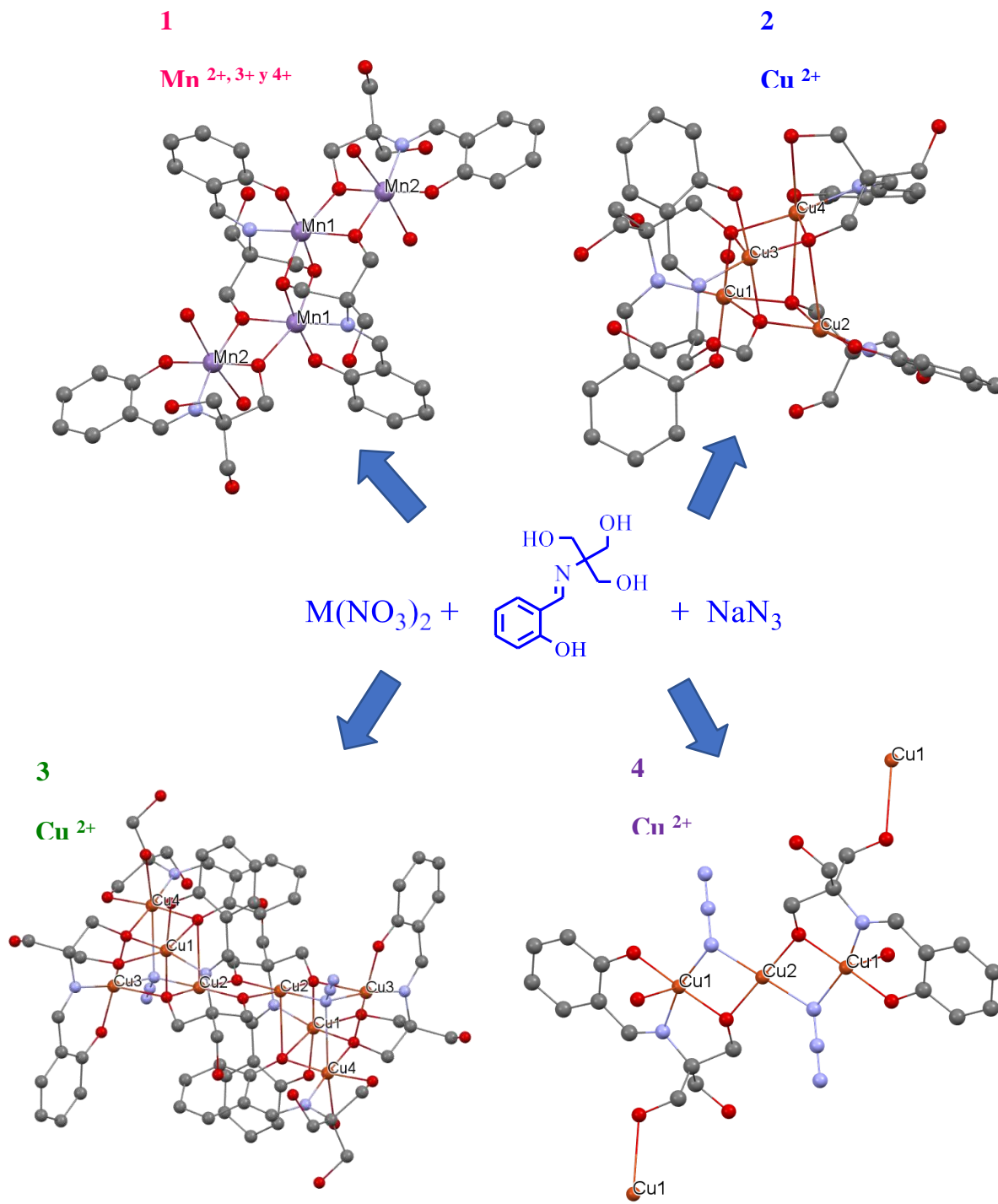
## LISTA DE SÍMBOLOS Y BREVIATURAS

$\lambda$ .....	Longitud de onda (lambda)
$\Delta G$ .....	Energía libre de Gibbs
$10Dq$ .....	Desdoblamiento de energía en un campo octaédrico
Å.....	Angstrom
$A$ .....	Constante de acoplamiento hiperfino
ACS.....	Sociedad Química Americana
c. a. ....	Concentración aproximada
CC.....	Campo cristalino
CP.....	Cuadrado Plano
$D$ .....	Anisotropía axial
dc.....	Corriente directa
DMF.....	Dimetilformamida
DMSO.....	Dimetilsulfóxido
DRX.....	Difracción de Rayos X
$e_g$ .....	Doblemente degenerado
EM.....	Espectrometría de masas
en.....	Etilendiamina
Et <sub>3</sub> N.....	Trietilamina
$f$ .....	Fuerza del oscilador
$g$ .....	Gerade
G.....	Gauss
$g$ .....	factor $g$
$H$ .....	Campo magnético externo
H <sub>3</sub> thme.....	2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol
H <sub>3</sub> tmp.....	2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol
H <sub>4</sub> L.....	( <i>E</i> )-2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol

H <sub>4</sub> peol.....	2,2-bis(hidroximetil)propano-1,3-diol
<i>I</i> .....	Espín nuclear
IR.....	Infrarrojo
J .....	Joules
<i>J</i> .....	Constante de acoplamiento magnético
K.....	Kelvin
<i>K</i> .....	Constante de fuerza
KBr.....	Bromuro de potasio
KOe.....	KiloOersted
<i>M</i> .....	Magnetización
m.....	Metro
M.....	Molaridad
MHz.....	MegaHertz
mL.....	Mililitro
<i>Ms</i> .....	Niveles de energía de espín electrónico
<i>N</i> .....	Newton
NaN <sub>3</sub> .....	Azida de sodio
nm.....	Nanómetro
O <sub>h</sub> .....	Octaédrico
OM.....	Orbitales moleculares
PBC.....	Pirámide de base cuadrada
pi.....	Piridina
ppm.....	Partes por millón
QTM.....	Magnetización por túnel cuántico
RMN.....	Resonancia magnética nuclear
RPE.....	Resonancia paramagnética electrónica
<i>s</i> .....	Espín
<i>S</i> .....	Espín total

s.....	Segundo
SMM.....	Magneto unimolecular
t. a. ....	Temperatura ambiente
T .....	Temperatura
T.....	Teslas
$t_{2g}$ .....	Triplemente degenerado
$T_B$ .....	Temperatura de bloqueo
TCL→M.....	Transferencia de carga ligante metal
TCM→L.....	Transferencia de carga metal ligante
TMS.....	Tetrametilsilano
TRIS.....	2-amino-2-hidroximetilpropano-1,3-diol
$u$ .....	Ungerade
UV-Vis.....	Ultravioleta-visible
ZFS.....	Desdoblamiento a campo cero
$\nu$ .....	Frecuencia
$\chi$ .....	Susceptibilidad magnética
$\epsilon$ .....	Absortividad molar

## Índice de los compuestos 1 – 4



## ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Propiedades físicas de los productos obtenidos y estequiometría de las materias primas .....	19
2. Comparación de las transiciones electrónicas de la materia prima y de los compuestos <b>1 – 4</b> .....	26-27
3. Comparación de las bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) y las constantes de fuerza de los productos obtenidos con la materia prima ( $\times 10^5$ dinas/centímetros) .....	37
4. Datos cristalográficos y refinamiento de <b>1</b> .....	41
5. Longitudes de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de <b>1</b> . Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+2,-z+1 .....	44
6. Interacciones por puentes de hidrógeno en <b>1</b> ( $\text{Å}$ and $^\circ$ ) .....	45
7. Datos cristalográficos y refinamiento de <b>2</b> .....	46
8. Distancias ( $\text{Å}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) representativos de <b>2</b> .....	48
9. Ángulos entre los Cu ( $^\circ$ ) .....	51
10. Parámetros de los puentes de hidrógeno en la estructura <b>2</b> .....	52
11. Datos cristalográficos y refinamiento de <b>3</b> .....	53
12. Selección de longitudes de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) de <b>3</b> . Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+1,-z+1 .....	55
13. Puentes de hidrógeno en <b>3</b> ( $\text{Å}$ y $^\circ$ ) .....	56
14. Datos cristalográficos y refinamiento de <b>4</b> .....	57
15. Selección de distancias de enlace ( $\text{Å}$ ) y ángulos ( $^\circ$ ) para <b>4</b> .....	58
16. Parámetros de los puentes de hidrógeno en la estructura <b>4</b> .....	60
17. Desplazamientos químicos de RMN- $^1\text{H}$ de <b>1-4</b> en DMSO- $\text{d}_6$ (ppm) .....	69
18. Desplazamientos químicos de RMN- $^1\text{H}$ de <b>1-4</b> en DMSO- $\text{d}_6$ (ppm) .....	70
19. Valores de $g$ para sistemas de $S = 1/2, 3/2, 5/2$ .....	81
20. Tabla de valores de $g, S, A, A_{90\text{K}}/A_{300\text{K}}$ y concentración de <b>1-4</b> .....	82
21. Distancias ( $\text{Å}$ ) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) aproximados para los conjuntos del compuesto tipo cubano (4+2) .....	104

## ÍNDICE DE ESQUEMAS, DIAGRAMAS Y FIGURAS

	Pág.
Esquema 1. Reacción general para la obtención de I - III.....	8
Esquema 2. Reacción general de los compuestos de coordinación <b>1-4</b> .....	14
Esquema 3. Reacción general para la obtención del compuesto <b>1·H<sub>2</sub>O</b> .....	17
Esquema 4. Reacción general para la obtención del compuesto <b>2·CH<sub>3</sub>OH</b> .....	17
Esquema 5. Reacción general para la obtención del compuesto <b>3·9.5H<sub>2</sub>O,CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH</b> ....	18
Esquema 6. Reacción general para la obtención del compuesto <b>4</b> .....	18
Esquema 7. Arreglo [M <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ] de los iones metálicos y parámetros de intercambio magnético para el compuesto <b>1</b> .....	100
Diagrama 1. Transiciones electrónicas y vibracionales.....	21
Diagrama 2. Orbitales moleculares de los compuestos <b>1 - 4</b> .....	25
Diagrama 3. Niveles de energía para un ion Cu(II) en campos cristalinos de simetría <i>O<sub>h</sub></i> , <i>D<sub>4h</sub></i> , <i>D<sub>2h</sub></i> y <i>C<sub>i</sub></i> .....	29
Diagrama 4. Desdoblamiento del término <sup>2</sup> D del ion cobre(II) en un campo ligante de diferentes simetrías [Hathaway B. J. <i>et al.</i> , <b>1970</b> ].....	30
Diagrama 5. Rompimiento de la degeneración de los niveles <i>m<sub>l</sub></i> por la presencia de un campo magnético, Zeeman nuclear .....	61
Diagrama 6. Rompimiento de la degeneración del estado de espín electrónico por el campo magnético, efecto Zeeman electrónico .....	74
Fig. 1. a-e) Ligantes orgánicos tripodales, f) Arreglo[M <sub>3</sub> ], M= Metal [ <i>Baca S. E. et al.</i> , <b>2016</b> ].....	2
Fig. 2. a) Estructura cristalina de [Mn <sub>22</sub> O <sub>6</sub> (OMe) <sub>14</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>16</sub> (tmp) <sub>8</sub> (HIm) <sub>2</sub> ]. b) Magnetización ( <i>M</i> ) vs medidas de campo dc, lazos de histéresis para, velocidad de barrido de campo de 0.07 T/s en un intervalo de temperatura de 1.1-0.04 K, c) a una temperatura de 0.04 K y en las velocidades de barrido de campo de 0.280-0.01 T/s [ <i>Murugesu Muralee et al.</i> , <b>2004</b> ].....	4
Fig. 3. Modos de puenteo de los alcoholes tripodales tripod <sup>3-</sup> , Htripod <sup>2-</sup> y H <sub>2</sub> tripod <sup>1-</sup> .....	4
Fig. 4. Representaciones estructurales de los compuestos de Mn obtenidos por Kessissoglou D. P. y colaboradores [Kessissoglou, D. P. <i>et al.</i> , <b>1992</b> ].....	5

Fig. 5. a) Estructura y propiedades magnéticas del compuesto reportado por Gregoli y colaboradores [Gregoli, L. et al., 2009].....	6
Fig. 6. Ligantes tripodales derivados de H <sub>4</sub> peol y TRIS, a) H <sub>3</sub> esterC <sub>5</sub> , b) H <sub>3</sub> amidaC <sub>5</sub> .....	6
Fig. 7. a) Estructura de los compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II,III) y Cu(II). b) Estructura del ligante LH <sub>3</sub> y modos de coordinación posibles [Canaj, B. A. et al., 2012]....	9
Fig. 8. Modos de puenteo del ligante puente azido.....	10
Fig. 9. a) Estructura 2D en capas del complejo [Mn(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bpee)] <sub>n</sub> que muestra ambas interacciones adyacentes π-π y C-H··· π en la cadena polimérica, b) Cadenas 1D bloqueadas a través de interacciones π-π adyacentes en {[Mn(N <sub>3</sub> ) (dpyo)Cl (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)} <sub>n</sub> .....	11
Fig. 10. Estructura cristalina del compuesto <b>A</b> y curvas de magnetización en función de la temperatura de <b>A</b> y <b>B</b> .....	12
Fig. 11. Componentes de la radiación de un haz monocromático: campo eléctrico y magnético .....	20
Fig. 12. Espectro de UV-Vis de <b>1</b> en metanol .....	28
Fig. 13. Espectros de UV-Vis del producto <b>2</b> en metanol .....	30
Fig. 14. Espectros de UV-Vis del producto <b>3</b> en metanol .....	31
Fig. 15. Espectros de UV-Vis del producto <b>4</b> en metanol .....	32
Fig. 16. a) Energía potencial de un oscilador armónico cuántico simple, b) un enlace químico como oscilador no armónico cuántico, siendo ν el número cuántico vibracional..	34
Fig. 17. Espectros de Infrarrojo de <b>1-4</b> en pastillas de KBr .....	36
Fig. 18. Espectro de Infrarrojo experimental de <b>1</b> comparado con el teórico para las bandas vibracionales C–O–Mn <sup>n+</sup> .....	38
Fig. 19. Interacción de los rayos X con un cristal .....	40
Fig. 20. Estructura molecular de <b>1</b> . Diagrama ORTEP al 20 % de probabilidad de los elipsoides, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad. ....	42
Fig. 21. Núcleo de la estructura <b>1</b> . Diagrama mostrando la distorsión axial en color verde y las cargas de los iones de Mn1 y Mn2.....	44
Fig. 22. Puentes de hidrógeno intermolecular e intramolecular de <b>1</b> denotados con líneas punteadas en color azul a lo largo del eje <i>c</i> , los hidrógenos se omitieron para mayor claridad .....	45

Fig. 23. Estructura de <b>2</b> . Diagrama ORTEP al 30 % de probabilidad de los elipsoides, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.....	47
Fig. 24. Representación de la estructura pirámide de base cuadrada con el parámetro $\alpha$ y $\beta$ .....	49
Fig. 25. Geometría de Cu1 y Cu4 de octaedro distorsionado, Cu2 y Cu3 de pirámide de base cuadrada en <b>2</b> .....	50
Fig. 26. Distancias Cu...Cu que forman un tetraedro en <b>2</b> .....	51
Fig. 27. Arreglo de la estructura de <b>2</b> con las interacciones por puentes hidrógenos.....	52
Fig. 28. Estructura de <b>3</b> . Diagrama ORTEP al 10 % de probabilidad de los elipsoides, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.....	53
Fig. 29. Núcleo de cubanos en <b>3</b> con distancias de enlace para los iones Cu4 y Cu1 con geometría octaédrica, Cu2 y Cu3 con geometría pirámide de base cuadrada .....	54
Fig. 30. Núcleo de cubanos en <b>3</b> , a) distancias Cu...Cu, b) ángulos Cu- $\mu_3$ -O-Cu .....	54
Fig. 31. Arreglo supramolecular de puentes de hidrógeno en <b>3</b> , los hidrógenos se omitieron para mayor claridad .....	56
Fig. 32. Estructura de <b>4</b> . Diagrama ORTEP al 50 % de probabilidad de los elipsoides ....	57
Fig. 33. Arreglo polimérico de <b>4</b> .....	58
Fig. 34. Estructura de los iones de Cu1 con una geometría pirámide de base cuadrada, Cu2 plano cuadrado, algunas distancias y ángulos .....	59
Fig. 35. Puentes de hidrógeno de <b>4</b> denotados con líneas azules punteadas .....	60
Fig. 36. a) Rompimiento de la degeneración de los niveles $m_l$ por la presencia de un campo magnético para un sistema $S = 1/2$ , $I = 1/2$ ; b) el núcleo N detecta un tiempo promedio del campo magnético producido por los electrones desapareados en los dos estados de energía .....	62
Fig. 37. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ de $\text{H}_4\text{L}$ en $\text{DMSO-d}_6$ .....	71
Fig. 38. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ de <b>1</b> en $\text{DMSO-d}_6$ .....	71
Fig. 39. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ de <b>1</b> en $\text{DMSO-d}_6$ , a) zona de alta energía, b) zona de baja energía .....	72
Fig. 40. Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$ de <b>1-4</b> de los protones aromáticos en $\text{DMSO-d}_6$ .....	73

Fig. 41. Patrones ideales de espectros de RPE y consideraciones de simetría en los valores de $g$ para un sistema isotrópico, axial y rómbico .....	76
Fig. 42. Acoplamiento hiperfino con un sistema de $S = 1/2$ y $I = 3/2$ .....	77
Fig. 43. Los efectos de desdoblamiento a campo cero en una transición de RPE esperada. a) No hay efecto de desdoblamiento a campo cero, b) Desdoblamiento a campo cero .....	78
Fig. 44. Espectro de RPE en banda-X de <b>1</b> , sólido policristalino a 300 y 90 K.....	84
Fig. 45. a) Espectro de RPE en banda-X de <b>1</b> en disolución de DMSO a 94 K, c) Ampliación de la interacción hiperfina de espectro a).....	85
Fig. 46. Espectro de RPE en banda-X de <b>2</b> en sólido policristalino a 300 y 90 K .....	87
Fig. 47. Acercamiento de la interacción hiperfina del espectro <b>2</b> medido a 93 K.....	88
Fig. 48. Espectro de RPE en banda-X de <b>3</b> a) sólido policristalino a 300 y 94 K, b) disolución en DMSO a 95 K.....	90-91
Fig. 49. Espectro de RPE en banda-X de <b>4</b> a) sólido policristalino a 300 y 95 K, b) disolución en DMSO a 77 K, c) acercamiento de la interacción hiperfina de b) .....	93
Fig. 50. Tipos de comportamientos magnéticos [Drago, R. S., <b>1992</b> ] .....	96
Fig. 51. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética en la forma de $\chi_M T$ vs T y $\chi_M$ vs T para <b>1</b> a 1 KOe. La línea sólida en verde corresponde al mejor ajuste usando la Ec. (47) .....	99
Fig. 52. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética en la forma de $\chi_M T$ vs T y $\chi_M$ vs T para <b>2</b> a 1 KOe. La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste usando la Ec. (49) .....	101
Fig. 53. Tipos de clases con núcleos [Cu <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ].....	102
Fig. 54 a) Clase 4+2; b) Interacciones del modelo simple $2J$ con un núcleo [Cu <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ] en <b>2</b> ; c) valores de distancias y $J_1$ asociada con las distancias en color verde y $J_2$ asociada al color rosa en <b>2</b> .....	103
Fig. 55. Arreglo de orbitales y espines en <b>2</b> .....	104
Fig. 56. Curva de $M$ vs $H$ a 3K con un barrido de campo de -4000 a 4000 G .....	105
Fig. 57. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética en la forma de $\chi_M T$ vs T y $\chi_M$ vs T para <b>3</b> a 1 KOe. La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste	106
Fig. 58. Acoplamiento magnético entre los iones Cu <sup>2+</sup> en <b>3</b> .....	107
Fig. 59. Distancias de enlace Cu···Cu en <b>3</b> .....	108

Fig. 60. Ángulos que se forman a través del ligante azido en <b>3</b> .....	108
Fig. 61. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad magnética en la forma de $\chi_M T$ vs T y $\chi_M$ vs T para <b>4</b> a 1 KOe. La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste de acuerdo con la ley de Curie-Weiss .....	109
Fig. 62. Ángulos y distancias aproximadas que se forman a través del ligante azido en <b>4</b> ...110	
Fig. 63. Estructura de la cadena puenteada simétricamente en <b>4</b> .....	110

## RESUMEN

Durante los últimos años la química de coordinación se ha enfocado en la síntesis de compuestos polinucleares utilizando ligantes tripodales, el interés en la síntesis de estos compuestos se debe a que pueden presentar propiedades magnéticas de interés como la de un SMM (Magneto unimolecular). En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización electrónica, magnética y espacial de cuatro nuevos compuestos  $[\text{Mn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{III}}_2 \text{ y } \text{Mn}^{\text{IV}} (\text{HL}^{3-})_2(\text{H}_2\text{L}^{2-})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $[\text{Cu}^{\text{II}}_4(\text{H}_2\text{L}^{2-})_4\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**2**),  $[\text{Cu}^{\text{II}}_4-\mu\text{-N}_3(\text{H}_2\text{L}^{2-})_2(\text{HL}^{3-})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 9.4\text{H}_2\text{O}$  (**3**) y  $[\text{Cu}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{L}^{2-})_2(\mu\text{-N}_3)_2]$  (**4**) a partir del ligante tripodal (*E*)-2-((2-hidroxibencilideno)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol ( $\text{H}_4\text{L}$ ), ligante puente  $\text{NaN}_3$  y los iones de metales de transición  $\text{Mn}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Las temperaturas de fusión de **1-4** fueron de 200 a 215 °C con rendimientos de síntesis de ~80 %. Los estudios espectroscópicos de UV-Vis en **1-4** mostraron bandas de  $\text{TCL} \rightarrow \text{M}$ ,  $\text{TCM} \rightarrow \text{L}$  y bandas anchas de las transiciones  $d \rightarrow d$ , éstas dieron información de las geometrías de coordinación alrededor de los iones metálicos en **1-4**. En IR se observó un desplazamiento de las bandas características del ligante  $\text{H}_4\text{L}$  hacia frecuencias menores principalmente de los enlaces  $\text{C}=\text{N}$  y  $\text{C}-\text{O}$ . Se observó la banda del ligante puente  $\text{N}_3^-$  en el caso de **3** y **4**, así como la aparición de nuevas bandas de los enlaces  $\text{Mn}-\text{O}$ ,  $\text{Cu}-\text{N}$ ,  $\text{Cu}-\text{O}$  por la formación de **1-4**. Las estructuras cristalinas de **1-3** pertenecen al grupo espacial *P*-1 y *P*2<sub>1</sub>/*n* para **4**. El compuesto **1** es un tetrámero de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$  y  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ , **2** un cubano de cuatro iones de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , **3** dos unidades de cubanos de cuatro iones de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y **4** una estructura polimérica con tres unidades de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Los estudios de magnetización variando la temperatura muestran que **2** y **3** son materiales donde coexisten las interacciones de intercambio ferromagnéticas y antiferromagnéticas entre los iones metálicos con valores de constantes de acoplamiento  $J_1 = 102 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_2 = -117 \text{ cm}^{-1}$ ;  $J_1 = 205 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_2 = -235 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente, esto se puede atribuir a la disposición casi perpendicular de los orbitales magnéticos  $d_x^2-y^2$  de los centros de  $\text{Cu}(\text{II})$ , **1** y **4** presentan interacciones de superintercambio antiferromagnéticas entre los centros metálicos puenteados por

oxígenos y constantes de acoplamiento  $J_1 = -164, -115 \text{ cm}^{-1}$  para **1**. En RPE los valores de  $g$  informaron del estado de oxidación y de espín, así como de la geometría alrededor de los iones metálicos para **1-4**, éstos son consistentes con sistemas de espín,  $s = 3/2$ ,  $s = 1/2$  y  $s = 1$  en **1** y  $s = 1/2$  en **2-4**. Además, las señales características de desdoblamiento hiperfino para iones de Mn y Cu presentaron valores para **1-4** de  $A = 96, 197, 178$  y  $161 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. La relación de áreas y la cuantificación del cambio en el ancho de línea dieron información de una población de espines ordenados en contra del campo magnético aplicado y que las interacciones dipolares dominan sobre las de intercambio magnético al bajar la temperatura a 90 K. Los compuestos **1-4** no presentan comportamiento de SMM, sin embargo, las estructuras cristalinas son interesantes ya que no hay muchas reportadas.

## INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de moléculas polinucleares con iones metálicos paramagnéticos han sido motivo de intensos estudios desde que se descubrió que estas moléculas pueden mostrar el fenómeno de SMM [Sessoli, R. *et al.*, **1993**]. En estas moléculas existe una barrera de energía para la relajación de la magnetización debido a la combinación de un espín total del estado basal y un significativo desdoblamiento a campo cero de ese estado basal, generándose un efecto de memoria magnética molecular que puede observarse como lazos de histéresis en isotermas que dependen de la velocidad de barrido, en estudios de magnetización (M) vs campo (H) de un monocristal o polvo policristalino.

Un SMM generalmente; pero no siempre, tiene un estado basal con espín grande y una apreciable anisotropía magnética negativa ( $D$ ), resultando en una barrera de energía ( $DS_z^2$ ,  $D < 0$ ) para el cambio de la dirección de magnetización entre los estados basales  $M_s = \pm S$  y se puede calcular a través de las expresiones  $U = -D(S^2 - 1/4)$  y  $-DS^2$  para los valores de espín de la integral media y entera respectivamente [Gatteschi, D. *et al.*, **2006**]. Los magnetos de una sola molécula (SMMs) tienen muchas aplicaciones incluyendo el almacenamiento de alta densidad de información en espacios diminutos en el que cada bit de información se almacena como la orientación de magnetización de los espines de una molécula individual [Brechtin, E. K., **2005**]. Actualmente hay varios compuestos que muestran este comportamiento, la mayoría son cúmulos con metales de transición que contienen iones de Mn(II), ya que el aglomerado de estos iones metálicos, a menudo muestran grandes valores de espín en su estado basal y grandes magneto-anisotropías negativas asociadas también a la presencia de iones Mn(III) distorsionados [Christou, G., **2005**; Brechtin, E. K. *et al.*, **2002**]. Sin embargo, esta “familia de compuestos” se ha extendido a otros iones metálicos como hierro(III) y (II), vanadio(IV) y (V), cobalto(II), níquel(II) y muy recientemente a combinaciones de iones paramagnéticos de configuraciones  $3d^n$  con  $4d^n$ ,  $5d^n$  y  $4f^n$  [Christou, G. **2005**].

Durante los últimos años también se ha investigado la química de coordinación de los alcoholes tripodales como el 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol (H<sub>3</sub>thme), 2-etil-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (H<sub>3</sub>tmp), 2,2-bis(hidroximetil)propano-1,3-diol (H<sub>4</sub>peol) y

sus análogos (Figura 1a-e) con iones de metales de la primera serie de transición, como los reportados por Brechin, E. K. en 2005.

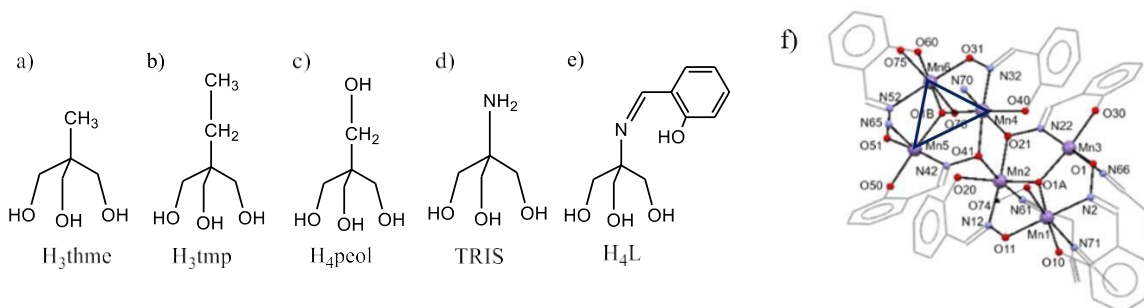


Figura 1. a-e) Ligantes orgánicos tripodales. f) Arreglo $[M_3]$ ,  $M = \text{Metal}$  [Baca S. E. et al., 2016].

Estos ligantes coordinados a metales de transición forman unidades estructurales multinucleares tanto de 3  $[M_3]$  como de 4  $[M_4]$  núcleos, haciendo arreglos semejantes a la cara de una estrella, también llamada “metal star” (Figura 1f) [Baca, S. E. et al., 2016].

Recientemente en este trabajo se presenta la síntesis, caracterización electrónica, magnética y estructural de cuatro nuevos compuestos de coordinación a partir del ligante (2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol),  $H_4L$  (Figura 1e) y los iones de  $Mn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

## JUSTIFICACIÓN

El interés en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación polinucleares con iones de metales de transición  $3d$  se debe a lo novedoso e interesante de su comportamiento magnético; además, estos compuestos presentan fenómenos físicos actualmente empleados en tecnologías cuánticas, computacionales y en la espintrónica. Por eso, proponemos la síntesis de nuevos compuestos polinucleares con iones de metales de transición  $3d$  y de acuerdo con su estudio electromagnético se determine si presentan comportamientos magnéticos de interés.

## ANTECEDENTES

### LIGANTES TRIPODALES

Los ligantes tripodales como el H<sub>3</sub>thme han sido ampliamente usados en la síntesis de cúmulos de oxovanadio y oxomolibdeno [Khan, I. M. y Zubieta, J. **1995**]. Por ejemplo, con ligantes tripodales Murugesu M. y colaboradores [Murugesu, M. *et al.*, **2004**] han reportado la síntesis y propiedades magnéticas de cúmulos con iones Fe(II) y de igual manera el equipo de trabajo de Brechin ha reportado compuestos que contienen iones de Mn(II) [Brechin, E. K. *et al.*, **2002**]. Estos ligantes son buenos candidatos para la síntesis de cúmulos paramagnéticos ya que tienen la habilidad de actuar como ligante quelato o ligante puente dependiendo de su desprotonación. En la química del manganeso, el H<sub>3</sub>thme ha sido empleado en la síntesis de cúmulos de [Mn<sub>12</sub>], [Mn<sub>10</sub>] [Cavaluzzo, M. *et al.*, **1993**], [Mn<sub>9</sub>] y [Mn<sub>8</sub>], en cada caso el ligante tripodal forma unidades triangulares M<sub>3</sub> [Brechin, E. K. *et al.*, **2002**]. En el trabajo de Murugesu y colaboradores se describe la síntesis, estructura y propiedades magnéticas de un nuevo cúmulo [Mn<sub>22</sub>] [Murugesu, M. *et al.*, **2004**] (Figura 2a) a partir de la reacción de un compuesto triangular de Mn(III) con el ligante tripodal H<sub>3</sub>tmp, en el que se observa un lazo de histéresis en un monocristal (Figura 2b y 2c) y las mediciones de relajación magnética indican lazos de histéresis cuyo campo coercitivo es fuertemente dependiente de la temperatura y del tiempo de barrido, aumentando con la disminución de la temperatura y el aumento de la velocidad de barrido del campo, como se espera para el comportamiento superparamagnético de un SMM con una temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) de aproximadamente 1.3 K.

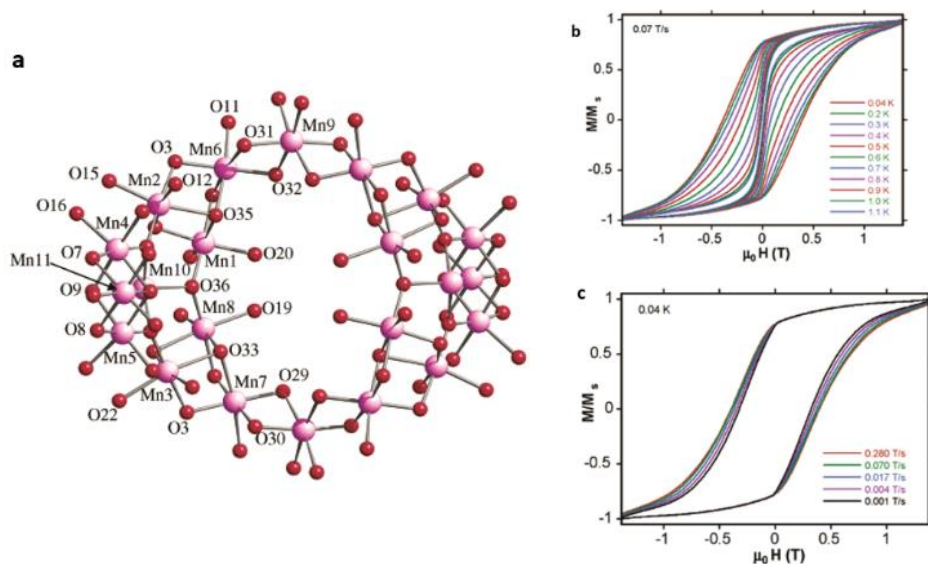


Figura 2. a) Estructura de  $[Mn_{22}O_6(OMe)_{14}(O_2CMe)_{16}(tmp)_8(HIm)_2]$ . b) Magnetización ( $M$ ) vs medidas de campo a dc, lazos de histéresis con una velocidad de barrido de campo de 0.07 T/s en un intervalo de temperatura de 1.1-0.04 K, c) lazo de histéresis a una temperatura de 0.04 K con velocidades de barrido de campo de 0.280-0.01 T/s. [Murugesu, M. et al., 2004].

En los últimos años Manoli y colaboradores [Manoli, M. et al., 2008] también han investigado la química de coordinación de los alcoholes tripodales  $H_3thme$ ,  $H_3tmp$ ,  $H_4peol$  y sus análogos (Figura 1a) con iones de metales de transición. Cuando se desprotonan completamente, estos ligandos dirigen la formación de unidades  $Mn_3$  triangulares, donde cada átomo de oxígeno puentea una arista del triángulo (Figura 3). En presencia de otros ligandos puente/quelato, tales como carboxilatos o  $\beta$ -dicetonatos, estos triángulos se autoensamblan para dar una plétora de cúmulos polimetálicos comúnmente en forma de barras, discos, tetraedros, octaedros e icosaedros.

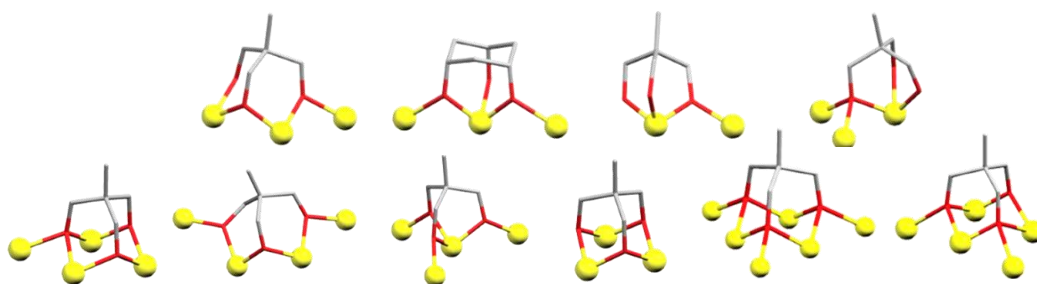


Figura 3. Modos de puenteo de los alcoholes tripodales  $tripod^{3-}$ ,  $Htripod^{2-}$  y  $H_2tripod^{1-}$ .

En 1992 Kessissoglou D. P. y colaboradores [Kessissoglou, D. P. *et al.*, 1992] sintetizaron seis nuevos compuestos de manganeso, uno de ellos utilizando el ligante, HSALATHM = (*E*)-2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol; estos compuestos son de valencia mixta Mn(II) y Mn(III)<sub>2</sub>, L<sub>2</sub>, (carboxilato)<sub>4</sub> y X<sub>2</sub>, donde L es una base de Schiff tridentada, X es un donante monodentado neutro. Los compuestos tienen dos iones Mn(III) terminales que muestran distorsiones de Jahn-Teller a lo largo del eje carboxilato–Mn(III)–X. Las separaciones de manganeso oscilan entre 3.42 - 3.55 Å. Esta es la primera serie homóloga de compuestos de valencia mixta que se pueden utilizar para investigar las relaciones magneto estructurales dentro de los grupos de manganeso. De acuerdo con el valor calculado de *J* determinado a partir de los datos de susceptibilidad magnética se concluyó que todos estos compuestos tienen *S*<sub>T</sub> = 3/2 en el estado basal con *g*<sub>1</sub> ≈ 2.04. Por lo tanto, el intercambio antiferromagnético en estos complejos es insensible a diferentes factores como los cambios en la distancia metal-metal, la orientación metal-metal, los grupos de acetato puenteando, la sustitución del anillo fenólico, la coordinación axial y el desplazamiento del Mn(III) fuera del plano (Figura 4).

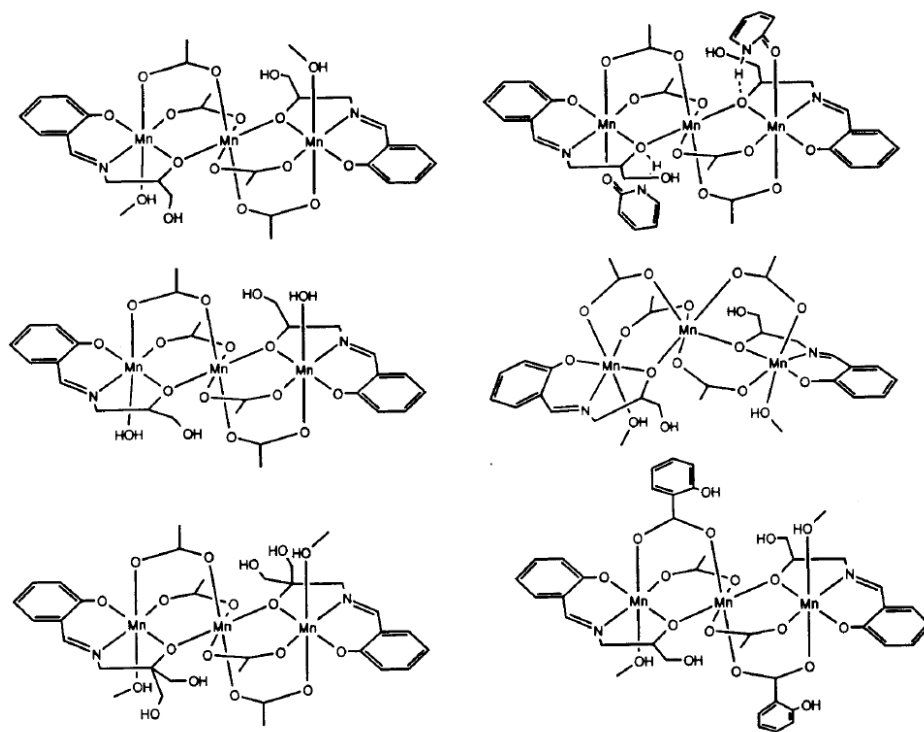


Figura 4. Representaciones estructurales de los compuestos de Mn obtenidos por Kessissoglou D. P. y colaboradores [Kessissoglou, D. P. *et al.*, 1992].

Los SMM con Fe(III) y estructuras semejantes a una hélice se sintetizaron por primera vez a finales de los años 90's y la funcionalización específica de algunos de sus sitios se demostró pocos años después usando derivados de 2-(hidroximetil)propano-1,3-diol o R-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>. Los ligantes tripodales más simples presentan R = grupos alquilo o arilo, pero se ha reportado que monoéteres del H<sub>4</sub>peol se unen activamente a núcleos de Fe<sub>4</sub> y se acoplan ferromagnéticamente entre ellos (Figura 5) [Gregoli, L. *et al.*, 2009].

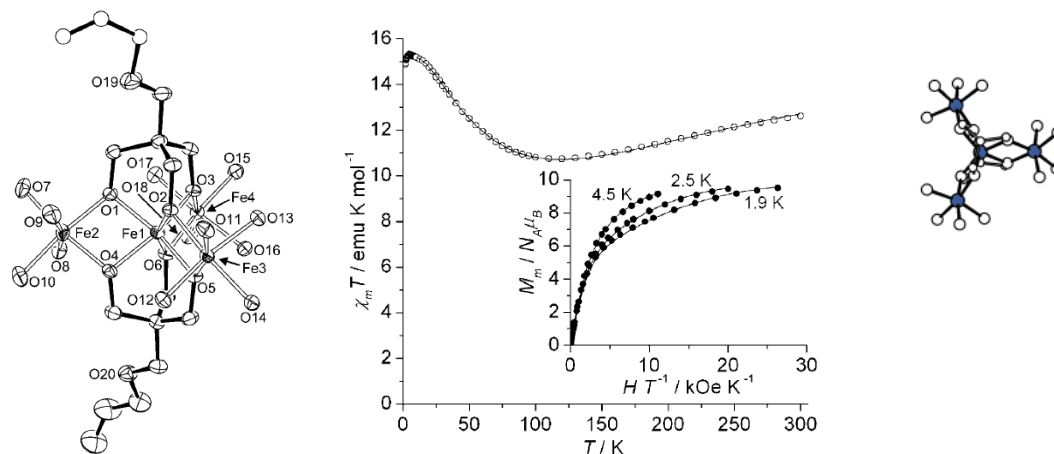


Figura 5. a) Estructura y propiedades magnéticas del compuesto reportado por Gregoli y colaboradores [Gregoli, L. *et al.*, 2009].

El equipo de trabajo de Rodríguez-Douton [Rodríguez-Douton, M. *et al.*, 2010] describe el uso de derivados de acilo del H<sub>4</sub>peol y TRIS como ligantes de sitios específicos en la química de cúmulos de Fe<sub>4</sub>. Los dos nuevos ligantes 3-hidroxi-2,2-bis(hidroximetil)propilpentanoato (H<sub>3</sub>esterC5) y N-(3-hidroxi-2,2-bis(hidroximetil)propil)pentanamida (H<sub>3</sub>amidaC5) (Figura 6) se han obtenido funcionalizando H<sub>4</sub>peol y TRIS, respectivamente, usando un enfoque sintético convergente. También se ha demostrado que ambos ligantes tripodales activan el núcleo de tetrahierro(III), conduciendo a complejos que presentan comportamiento SMM.

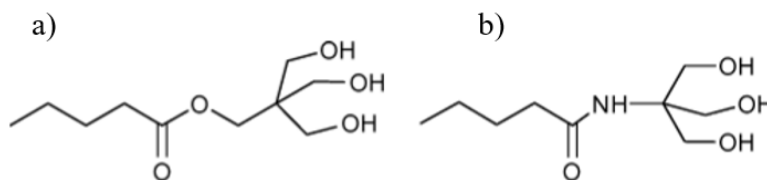


Figura 6. Ligantes tripodales derivados de H<sub>4</sub>peol y TRIS, a) H<sub>3</sub>esterC5, b) H<sub>3</sub>amidaC5.

Una ruta de síntesis para los SMM's que ha ganado popularidad es el uso de "cores" o

centros con metales anisotrópicos, como los iones lantánidos, por ejemplo, el Dy(III) en combinación con iones de manganeso [Mishra, A. *et al.*, **2005**]. El SMM de Co(II) fue un cubano y se ha demostrado que los complejos de Co(II) de alta nuclearidad muestran una relajación magnética lenta a baja temperatura [Langley, S. J. *et al.*, **2005**; Murrie, M. *et al.*, **2003**; Yang, E. C. *et al.*, **2002**; Zeng, M.-H. *et al.*, **2007**; Zhang, Y.-Z. *et al.*, **2006**]. El compuesto cubano SMM de cobalto(II) muestra lazos de histéresis con desdoblamiento axial a campo cero, los lazos de histéresis se presentan a temperaturas inferiores a 1.2 K que aumentan rápidamente al disminuir la temperatura. La dependencia de la temperatura y el área dentro del ciclo de histéresis indican que esta molécula tiene una anisotropía magnética negativa considerable como se espera para un SMM [Yang, E. C. *et al.*, **2002**].

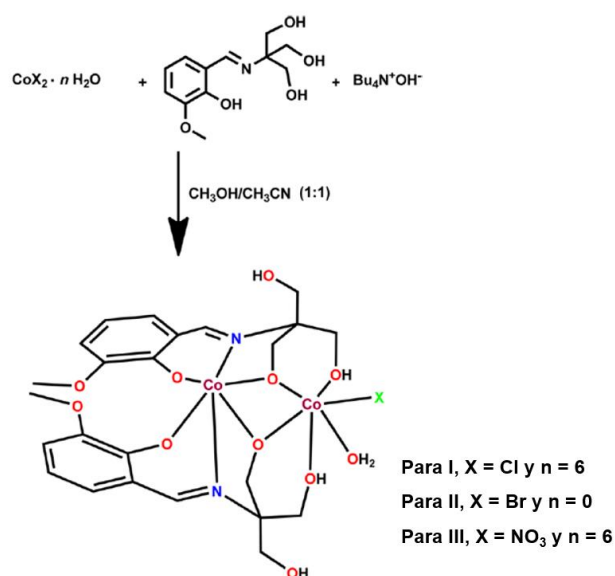
Ferguson y colaboradores [Ferguson, A. *et al.*, **2007**] reportaron un compuesto de valencia mixta  $[\text{Co}_4^{2+}\text{Co}_3^{3+}(\text{HL})_6(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  a partir del ligante TRIS y demostraron que el compuesto es un SMM polarizado por el intercambio magnético.

Moragues-Canovás y colaboradores han extendido el estudio de cúmulos polimetálicos a la síntesis de dos nuevos grupos de compuestos de cobalto utilizando el ligante tripodal H<sub>3</sub>thme, éste dirige la reacción hacia la formación de metalociclos heptanucleares de cobalto en la que los iones se acoplan ferromagnéticamente [Moragues-Canovás, M. *et al.*, **2006**].

El hecho de que las especies mononucleares puedan exhibir grandes anisotropías en comparación con sus contrapartes multinucleares, ha llevado a la búsqueda de SMMs basados en complejos mononucleares de cobalto(II) con un estado basal de espín electrónico  $S = 3/2$ .

En el trabajo de Chandrasekhar y colaboradores describen las síntesis, estructuras y propiedades magnéticas de tres nuevos complejos dinucleares de valencia mixta [Co(III)/Co(II)] y el ligante 2-[(2-hidroxi-3-metoxifenil) metilen]amino]-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol; (LH<sub>4</sub>) (Esquema 1), que pueden considerarse complejos mononucleares de Co(II) desde el punto de vista de su comportamiento magnético. Ese estudio determinó si compuestos con  $D$  grande y positiva, pero con número de coordinación pequeños son capaces de ser un SMM. Se propone que la distorsión de la geometría octaédrica del ion Co(II) es capaz de fijar la magnitud de  $D$  y la existencia de un ion diamagnético Co(III) ligado a los iones Co(II) suprimiendo así las interacciones intermoleculares entre los iones

Co(II) y provocando la disminución del proceso de magnetización por túnel cuántico (QTM). El QTM se promueve mediante la anisotropía transversal a campo cero ( $E$ ) entre los núcleos magnéticos, interacciones hiperfinas o interacciones dipolares y entonces desactiva la relajación magnética lenta por medio de un mecanismo activado térmicamente a través de la mezcla de niveles  $\pm Ms$ , favoreciendo la observación de la relajación lenta de la magnetización en estos complejos "mononucleares" de Co(II). De hecho, los enlaces intermoleculares por puentes de hidrógeno no se involucran directamente a átomos coordinados o cerca de un par de sitios Co(II) sino a un átomo Co(II) y un átomo Co(III) [Chandrasekhar, V. *et al.*, 2013].



Esquema 1. Reacción general para la obtención de I – III.

Los compuestos paramagnéticos polinucleares han sido el foco de considerables esfuerzos de investigación debido a su potencial para actuar como imanes de una sola molécula (SMMs), que representan partículas magnéticas nanométricas con un tamaño bien definido. Otra síntesis interesante es la de Canaj B. y colaboradores, [Canaj, B. A., *et al.*, 2012] donde emplean un nuevo ligante tripodal funcionalizado el ( $E$ )-2-(((2-hidroxinaftalen-1-il)metileno)amino)-2-metilpropano-1,3-diol (LH<sub>3</sub>) para la síntesis de clústers polinucleares a partir de los iones Co(II/III), Ni(II) y Cu(II) bajo condiciones solvotermales en presencia de trietilamina para desprotonar el ligante LH<sub>3</sub>, dando los productos [Co<sup>3+</sup><sub>2</sub>Co<sup>2+</sup><sub>3</sub>(L)<sub>2</sub>(LH)<sub>2</sub>(L')(OAc)] · 8.5MeOH (L' = monoión del 2-hidroxi-1-naftaldehído),

$[\text{Ni}^{2+}_4(\text{HL})_3(\text{OMe})(\text{MeOH})_3](\text{SO}_4)_{0.5} \cdot 2\text{MeOH}$ ,  $[\text{Cu}^{2+}_4(\text{LH})_4] \cdot 3.5\text{MeOH} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$  (Figura 7a), éstos compuestos mostraron interesantes propiedades magnéticas, como interacciones de intercambio ferromagnéticas y antiferromagnéticas, así como diferentes modos de coordinación de esos nuevos compuestos para unir varios iones metálicos (Figura 7b). Muy recientemente este mismo equipo de trabajo ha expandido el estudio de estos compuestos utilizando mezcla de metales como Mn/Ln y Ni/Ln reportando una familia de complejos octanucleares  $[\text{Mn}^{3+}_6\text{Ln}^{3+}_2]$ , dodecanucleares  $[\text{Mn}^{3+}_6\text{Ln}^{3+}_6]$  y nonanucleares  $[\text{Cu}^{2+}_7\text{Ln}^{3+}_2]$  [Canaj, B. A. *et al.*, **2015**].

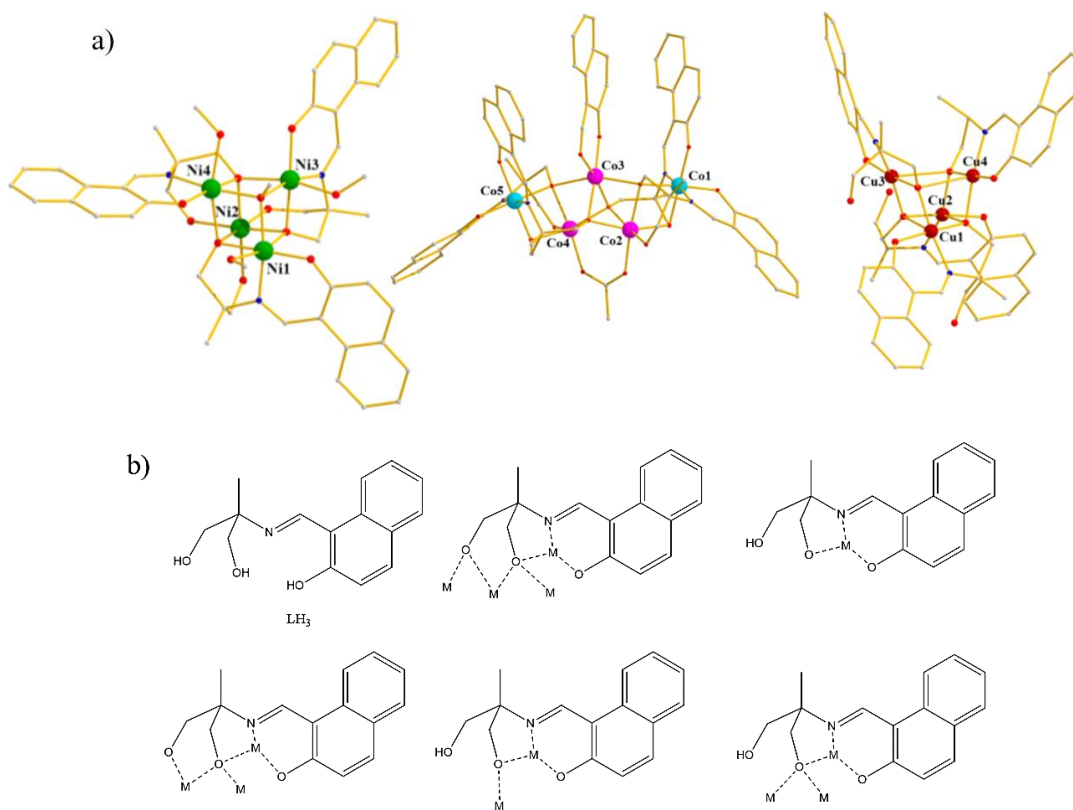


Figura 7. a) Estructura de los compuestos de coordinación de Ni(II), Co(II), (III) y Cu(II). b) Estructura del ligante  $\text{LH}_3$  y modos de coordinación posibles [Canaj, B. A. *et al.* **2012**].

## LIGANTE AZIDO COMO PUENTE MOLECULAR

El anión azido es un ligante versátil que puede coordinarse de manera terminal y como ligante puente a los iones metálicos, cuando se coordina de esta manera puede puentear de dos diferentes formas (Figura 8), permitiendo la construcción de compuestos dinucleares con una amplia gama de comportamientos magnéticos. Cuando el ligante azido actúa como puente con la coordinación final (*end-on* o 1,1), los complejos dinucleares resultantes suelen mostrar un comportamiento ferromagnético. Cuando se coordina de extremo a extremo (*end-end* o 1,3), el acoplamiento entre los iones metálicos que muestra es antiferromagnético [Ribas, J. *et al.*, 1999; Ruiz, E. *et al.*, 1998].

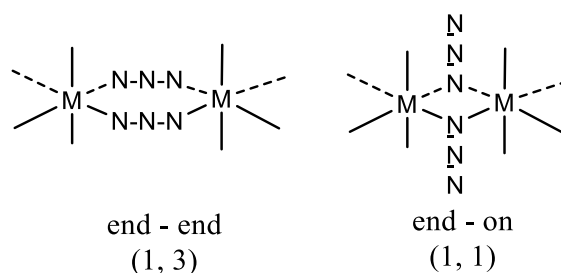


Figura 8. Modos de puenteo del ligante azido.

Dos nuevos complejos poliméricos de manganeso y el ligante puente azido de fórmula  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpee})]_n$  y  $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{dpyo})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$  [bpee, *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno; dpyo, 4,4'-dipiridil-*N,N'*-dióxido] han sido sintetizados y caracterizados por difracción de rayos X de monocristal (Figura 9), además se reportaron sus estudios magnéticos a baja temperatura donde el complejo  $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{dpyo})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})\}_n$  presenta un pequeño acoplamiento antiferromagnético entre los centros metálicos, mientras que  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(\text{bpee})]_n$  presenta un nuevo caso de ferrimagnetismo topológico, que es muy inusual [Ghosh, A. K. *et al.*, 2005].

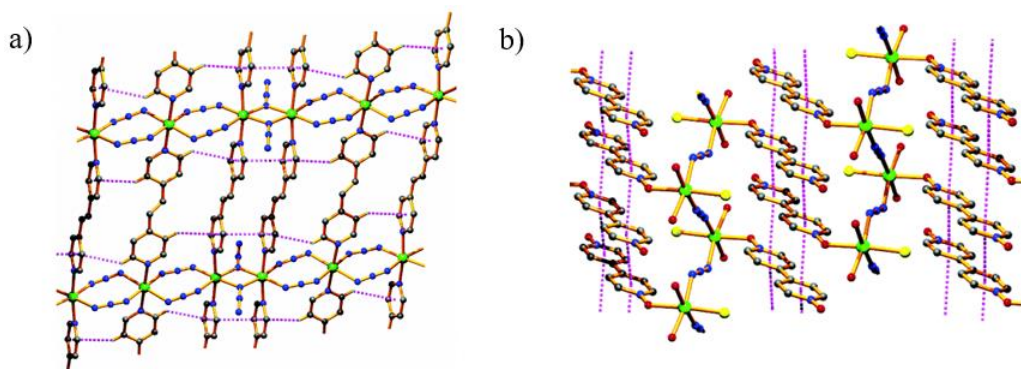


Figura 9. a) Estructura 2D en capas del complejo  $[Mn(N_3)_2(bpee)]_n$  que muestra ambas interacciones adyacentes  $\pi$ - $\pi$  y C-H... $\pi$  en la cadena polimérica, b) Cadenas 1D bloqueadas a través de interacciones  $\pi$ - $\pi$  adyacentes en  $\{[Mn(N_3)(dpyo)Cl(H_2O)_2](H_2O)\}_n$ .

Mondal K. y colaboradores, [Mondal, K. C. *et al.*, 2007] desarrollaron una metodología para la obtención de compuestos de coordinación polimetálicos, especialmente con manganeso, obteniéndose dos compuestos, uno se encuentra coordinado 1, 3 de manera polimérica a través del ligante puente azido ( $N_3$ ) y otro está coordinado de manera terminal. Esta metodología consiste en una reacción de metátesis, mediante la sal de  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NaN_3$  y el ligante orgánico  $H_3thme$  a temperatura ambiente, obteniéndose dos productos, un clúster con un núcleo hexamanganeso y un polímero, ambos presentaron interacciones de intercambio antiferromagnéticas.

Liu D. y colaboradores han sintetizado dos nuevos compuestos de manganeso (**A** y **B**) a partir de las sales de  $MnX_2$  ( $X = Cl$  y  $ClO_4$ ), un ligante pentadentado, el cual es una base de Schiff, (2-{[(2-hidroxi-3-metoxifenil)metileno]amino}2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol),  $H_4L$  y el ligante azido en MeOH. En este trabajo se construyeron complejos sin precedentes de nuevos grupos octa- y hexadecanuclear de manganeso que contienen dos y cuatro núcleos de  $[Mn^{III}_3Mn^{II}]$  tetraédricos alternados y puenteados por los ligantes, una base de Schiff y los grupos azidos. Las mediciones magnéticas en ambos compuestos indican interacciones de intercambio antiferromagnético entre los centros metálicos (Figura 10). Este enfoque sintético sugirió una vía prometedora para el diseño de nuevos materiales magnéticos en forma de cúmulos polinucleares con iones manganeso y bases de Schiff [Liu, D. *et al.*, 2010].

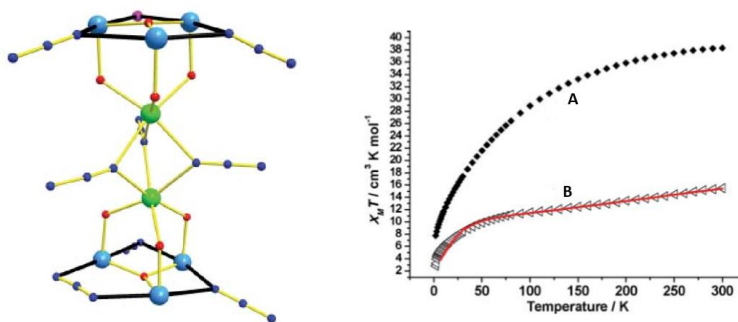


Figura 10. Estructura cristalina del compuesto A y curvas de magnetización en función de la temperatura de A y B.

## HIPÓTESIS

A partir del ligante H<sub>4</sub>L, ligante puente azido e iones de metales de transición (Mn<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>) es posible obtener nuevos compuestos de coordinación polinucleares que presenten estructuras, comportamientos electrónicos y magnéticos relevantes para su aplicación en el campo del magnetismo molecular.

## OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones reproducibles de reacción en la síntesis de compuestos de coordinación con iones de metales de transición, el ligante H<sub>4</sub>L y el ligante puente N<sub>3</sub><sup>-</sup>; caracterizarlos electrónicamente por UV-Vis e IR, magnéticamente por RMN <sup>1</sup>H, RPE, *M* vs *T*, *M* vs *H* y espacialmente por difracción de rayos X de monocristal.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Encontrar las condiciones reproducibles de reacción para la obtención de compuestos de coordinación con iones de metales de transición y los ligantes H<sub>4</sub>L y N<sub>3</sub><sup>-</sup>.
- II. Purificar y caracterizar los compuestos obtenidos mediante su temperatura de fusión, UV-Vis, IR, RMN <sup>1</sup>H, RPE, *M* vs *T* y *M* vs *H*.
- III. Caracterizar las estructuras espacialmente por difracción rayos X en monocristal.
- IV. Analizar, discutir e integrar los resultados del comportamiento estructural, magnético y electrónico que presenten los compuestos obtenidos.

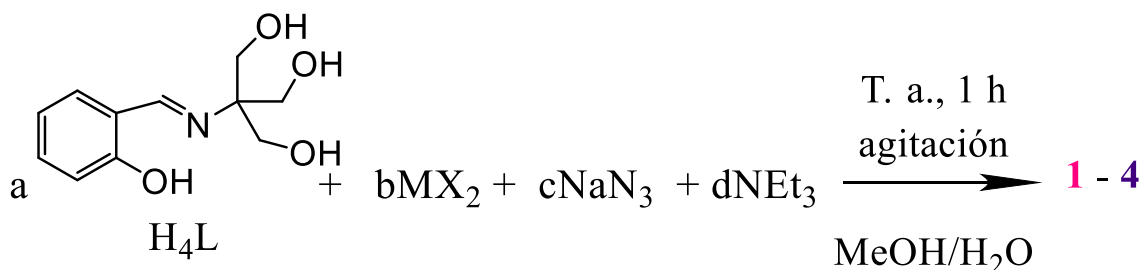
## METODOLOGÍA

### REACTIVOS Y EQUIPOS

Los reactivos ocupados fueron adquiridos con el proveedor Sigma-Aldrich y usados sin purificación adicional. Los disolventes que se utilizaron en el laboratorio son grado ACS y se destilan para su purificación. En la determinación de la temperatura de fusión se utilizó el fusiómetro marca SEV en un intervalo de 20–300 °C. Para la caracterización electrónica por IR se empleó un espectrofotómetro Nicolet-Magna-IR 750 elaborando pastillas comprimidas de KBr en la zona media de 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros de UV-Vis en disolución se obtuvieron en un espectrofotómetro HACH DR-4000, en la zona de 200 – 1100 nm. Los estudios de RPE se realizaron en un espectrómetro Bruker Eleksys-500-II del laboratorio de la ESFM-IPN en muestras en polvo y en disolución con una concentración aproximada (ca)  $10^{-4}$  M, a 300 K y a 94K. Las mediciones de magnetización se realizaron en el magnetómetro Physical Property Measurement System (PPMS®) de la compañía Quantum Design, las muestras fueron colocadas en cápsulas y envueltas en una matriz diamagnética. Los datos cristalográficos se obtuvieron del equipo de difracción de rayos X del IF-UAP marca STOE (Darmstadt, Alemania), modelo Stadivari, la fuente de rayos X es una micro-fuente de marca AXO (Dresden, Alemania), con un ánodo de plata. El monocromador selecciona la radiación Ag-K $\alpha$  (longitud de onda  $\lambda = 0.56083$  Å como mezcla de las radiaciones Ag-K $\alpha_1$  y Ag-K $\alpha_2$ ) y es un doble espejo multicapa de geometría elíptica, modelo *Astix-f-110/320*. Los datos de difracción se colectan con el programa X-Area 1.76 y se utilizan los programas SHEXL y OLEX para el refinamiento de las estructuras. Las mediciones de RMN- $^1\text{H}$  se realizaron en el equipo Bruker de 500 MHz del ICUAP, con DMSO- $d_6$  y usando TMS como referencia. Los cálculos teóricos de la simulación del espectro de IR se optimizaron en el programa Gaussian 09 y la molécula demostró ser mínima de acuerdo con los cálculos de frecuencia, la estructura resultante se optimizó con el funcional B3LYP y la base establecida 6-31g (d) para átomos más ligeros y LANL2DZ para átomos de Mn con sus correspondientes potenciales centrales efectivos.

## SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN (1-4) Y RESULTADOS

Para la obtención de los compuestos de coordinación se usó la metodología de síntesis tradicional [Atkins, P. y Jones, L., 2006.]. En este método se utilizó una disolución de la sal metálica y el ligante H<sub>4</sub>L [Cungen, Z. *et al*, 2000] en metanol, el ligante azido en agua y se dejó con agitación para que reaccionaran. Finalmente se dejó evaporar a temperatura ambiente y se obtuvieron los compuestos 1-4 (Esquema 1) [Mondal, K. C. *et al*, 2007; Canaj, B. A. *et al.*, 2015].



M = Mn<sup>2+</sup>; a-d = 1 : 1 : 0 : 7 ; **1 Mn<sup>2+</sup>, 3<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup>**.

M = Cu<sup>2+</sup>; a-d = 1 : 1 : 1 : 2 ; **2 Cu<sup>2+</sup>**.

M = Cu<sup>2+</sup>; a-d = 1 : 2 : 3 : 40 ; **3 Cu<sup>2+</sup>**.

M = Cu<sup>2+</sup>; a-d = 1 : 2 : 3 : 2 ; **4 Cu<sup>2+</sup>**.

X = (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>

Esquema 2. Reacción general de los compuestos de coordinación 1-4.

En un matraz de bola de 50 mL se agregó el ligante H<sub>4</sub>L disuelto en 5 mL de metanol y posteriormente se agregó la base trietilamina para desprotonar los -OH del ligante y se dejó con agitación; después de 0.5 h se adicionó la sal M<sup>2+</sup>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O; (M = Metal), disuelta previamente en 5 mL de metanol. La disolución se torna color guinda para **1** y verde para **2-4**. Posteriormente se agregó el ligante azido disuelto en 3 mL de agua y se dejó 0.5 h con agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se filtró la disolución por gravedad y se dejó evaporar a temperatura ambiente. El mismo procedimiento se utilizó para la obtención de todos los compuestos.

En **1 Mn<sup>2+</sup>, 3<sup>+</sup> y 4<sup>+</sup>** se obtuvo polvo policristalino color guinda con un rendimiento del 85 % y una temperatura de descomposición de 215 °C, soluble en metanol, etanol, DMSO y DMF.

DRX (monocristal): Sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P-1$ ,  $a = 10.757(3)$  Å,  $b = 11.687(3)$  Å,  $c = 13.328(4)$  Å,  $\alpha = 98.72(2)^\circ$ ,  $\beta = 110.37(2)^\circ$ ,  $\gamma = 108.08(2)^\circ$ ,  $V = 1428.4(7)$  Å<sup>3</sup>; UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\epsilon$ , nm/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, metanol, t. a.): 388/2317 (TCM→L), 500 y 579/778 y 441 ( $d_{xy, xz, yz} \rightarrow d_x^2-y^2$ ,  $d_{xy, xz, yz} \rightarrow d_z^2$ ); IR (cm<sup>-1</sup>, pastillas de KBr): 3273 ( $\nu_{O-H}$ ), 1604 ( $\nu_{C=N}$ ), 1301 ( $\nu_{C-O}$ ), 447 (Mn–O); RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 17.6, 6.7 - 7.6, 4.1 - 4.7 (CH<sub>3</sub>OH), 2.99, 1 - 1.5; RPE (polvo policristalino, 300 K/90 K, disolución en DMSO 90 K):  $g^{300}/g^{90} = 4.9, 3.06$  y  $2.71/4.8, 3.33$  y  $2.89$ ,  $A = 83 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>;  $\chi_{MT300 K} = 3.69$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K,  $\chi_{MT3 K} = 4.46$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K. Análisis elemental por XPS: C<sub>44</sub>H<sub>60</sub>Mn<sub>4</sub>N<sub>8</sub>O<sub>27</sub>, C 40.00 %, H 4.35 %, N 6.42 %, O 32.76 %, Mn 16.48 %; Calc. C 39.89 %, H 4.57 %, N 6.34 %, O 32.61 %, Mn 16.59 %.

En **2 Cu<sup>2+</sup>** se obtuvieron cristales de color azul con un rendimiento del 81 % y un punto de descomposición de 218 °C, es soluble en metanol, acetonitrilo, DMSO y DMF. DRX (monocristal): Sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P-1$ ,  $a = 10.4216(4)$  Å,  $b = 15.0435(6)$  Å,  $c = 17.7241(7)$  Å,  $\alpha = 67.940(3)^\circ$ ,  $\beta = 74.336(3)^\circ$ ,  $\gamma = 71.657(3)^\circ$ ,  $V = 2407.79(18)$  Å<sup>3</sup>; UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\epsilon$ , nm/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, metanol, t. a.): 358/2488 (TCM→L), 630/45.8 ( $d_{xy, xz, yz} \rightarrow d_x^2-y^2$ ); IR (cm<sup>-1</sup>, pastillas de KBr): 3352 ( $\nu_{O-H}$ ), 1629 ( $\nu_{C=N}$ ), 1303 ( $\nu_{C-O}$ ), 466 (Cu–N); RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 30.6, 7.0 - 7.6, 4.1 - 4.6, 2.5, 1 - 1.9; RPE (polvo policristalino, 300 K/90 K):  $g^{300}/g^{90} = 2.04/2.06$ ,  $g_{\parallel}^{90} = 2.3$ ,  $g_{\perp}^{90} = 2.06$ ,  $A_{63Cu} = 188 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $A_{65Cu} = 197 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>;  $\chi_{MT300 K} = 2.2$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K,  $\chi_{MT28 K} = 2.58$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K,  $\chi_{MT3 K} = 2.1$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>K. Análisis elemental por XPS: C<sub>45</sub>H<sub>58</sub>Cu<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>18</sub>, C 45.78 %, H 3.55 %, N 4.80 %, O 25.24 %, Cu 20.62 %; Calc. C 45.15 %, H 4.88 %, N 4.68 %, O 24.06 %, Cu 21.23 %.

En **3 Cu<sup>2+</sup>** se obtuvo polvo policristalino color guinda con un rendimiento del 53 % y un punto de descomposición en 142 °C, soluble en metanol, etanol, acetona, DMSO y agua. DRX (monocristal): Sistema cristalino triclinico, grupo espacial  $P-1$ ,  $a = 12.7227(5)$  Å,  $b = 12.9818(4)$  Å,  $c = 14.4796(4)$  Å,  $\alpha = 91.737(3)^\circ$ ,  $\beta = 108.275(3)^\circ$ ,  $\gamma = 97.382(3)^\circ$ ,  $V = 2245.72(13)$  Å<sup>3</sup>; UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\epsilon$ , nm/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, metanol, t. a.): 362/3350 (TCM→L), 615 y 685/62 y 72 ( $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_x^2-y^2$  y  $d_z^2 \rightarrow d_x^2-y^2$ ); IR (cm<sup>-1</sup>, pastillas de KBr): 3388 ( $\nu_{O-H}$ ), 1624 ( $\nu_{C=N}$ ), 1384 ( $\nu_{C-O}$ ), 2083 ( $\nu_{(N_3^-)}$ ), 466 (Cu–N); RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 30.3, 7.6, 4.1 - 4.7, 2.5, 1.2 - 1.5; RPE (polvo policristalino, 300 K/90 K, disolución en

DMSO 90 K):  $g^{300}/g^{90} = 4.8$  y  $2.13/4.89$  y  $2.11$ ,  $g_{\parallel}^{90}=2.27$ ,  $g_{\perp}^{90}=2.06$   $A = 178 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\chi_M T_{300 \text{ K}} = 0.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $\chi_M T_{3 \text{ K}} = 2.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Análisis elemental por XPS:  $\text{C}_{68}\text{H}_{104}\text{Cu}_8\text{N}_{12}\text{O}_{36}$ , C 37.49 %, H 3.94 %, N 7.93 %, O 26.05 %, Cu 24.6 %; Calc. C 37.57 %, H 4.82 %, N 7.73 %, O 26.49 %, Cu 23.38 %.

En **4**  $\text{Cu}^{2+}$  se obtuvieron cristales color morado con un rendimiento del 80 % y un punto de descomposición en 200 °C, soluble en DMSO, poco en acetato de etilo, etanol y DMF. DRX (monocristal): Sistema cristalino monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$ ,  $a = 9.1496(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.6171(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.3740(14) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \gamma = 90$ ,  $\beta = 94.215(7)^\circ$ ,  $V = 1287.48(19) \text{ \AA}^3$ ; UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}/\epsilon$ , nm/ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , DMSO, t. a.): 446/1277 (TCM $\rightarrow$ L), 615 y 692/294 y 305 ( $d_z^2 \rightarrow d_x^2-y^2$  y  $d_{xy} \rightarrow d_x^2-y^2$ ); IR ( $\text{cm}^{-1}$ , pastillas de KBr): 3184 ( $\nu_{\text{O-H}}$ ), 1622 ( $\nu_{\text{C=N}}$ ), 1290 ( $\nu_{\text{C-O}}$ ), 3437 y 2092 ( $\nu_{\text{N}_3^-}$ ), 472 (Cu-O); RMN- $^1\text{H}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 33.6, 6.9 - 7.9, 4.2 - 4.6, 2.65, 1-1.9; RPE (polvo policristalino, 300 K/90 K, disolución en DMSO 90 K):  $g^{300}/g^{90} = 2.13/2.13$ ,  $g_{\parallel}^{90}=2.24$ ,  $g_{\perp}^{90}=2.05$ ,  $A = 161 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ;  $\chi_M T_{300 \text{ K}} = 2.71 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ ,  $\chi_M T_{3 \text{ K}} = 3.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ . Análisis elemental por XPS:  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_8$ , C 37.26 %, H 3.28 %, N 15.34 %, O 18.05 %, Cu 26.08 %; Calc. C 36.64 %, H 3.63 %, N 15.54 %, O 17.75 %, Cu 26.44 %.

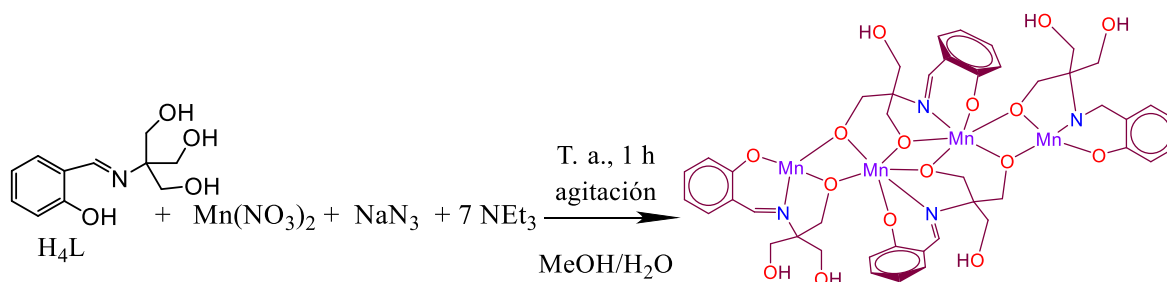
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### SÍNTESIS

La síntesis del ligante 2-((2-hidroxibenciliden)-amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (H<sub>4</sub>L) fue reportado por Cungen y colaboradores. La obtención de cristales amarillos aptos para la cristalografía de rayos X de monocristal confirmó la estructura reportada [Cungen, Z. *et al*, 2000].

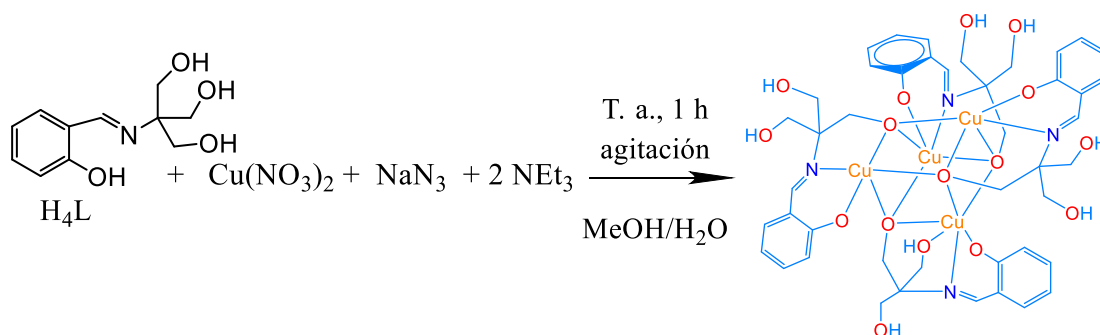
La reacción entre el ligante H<sub>4</sub>L y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en presencia de la base ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) en metanol dio el clúster tetranuclear de valencia mixta  $[\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{Mn}^{4+}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$  con un buen rendimiento (85 %) [Esquema 3]. Dado que el nitrato de manganeso contiene sólo iones de Mn(II), es evidente que los iones de manganeso(IV) se formaron por oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$  con el oxígeno del aire al permanecer en agitación durante una hora. Calculando el valor del potencial redox de las especies ( $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2/\text{Mn}^{2+}$ ) en un pH = 8 de +0.99 V, lleva a un  $\Delta G < 0$  e indica que la reacción es espontánea bajo estas condiciones. También se observó este cambio en el estado de

oxidación del  $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+}$  en el color de la disolución al pasar de naranja a guinda. Se investigaron los parámetros del esquema sintético; por ejemplo, la cantidad y naturaleza de la base; ya que, a pesar del exceso de base, una cantidad de los protones del grupo -OH del ligante empleado no fueron completamente desprotonados; asimismo el tiempo de reacción, la temperatura, el disolvente y la relación estequiométrica se variaron una por una en cada ensayo, llevando siempre al mismo resultado. Se pudo obtener un monocristal pequeño y se resolvió la estructura cristalina de **1**.



Esquema 3. Reacción para la obtención del compuesto **1**·H<sub>2</sub>O

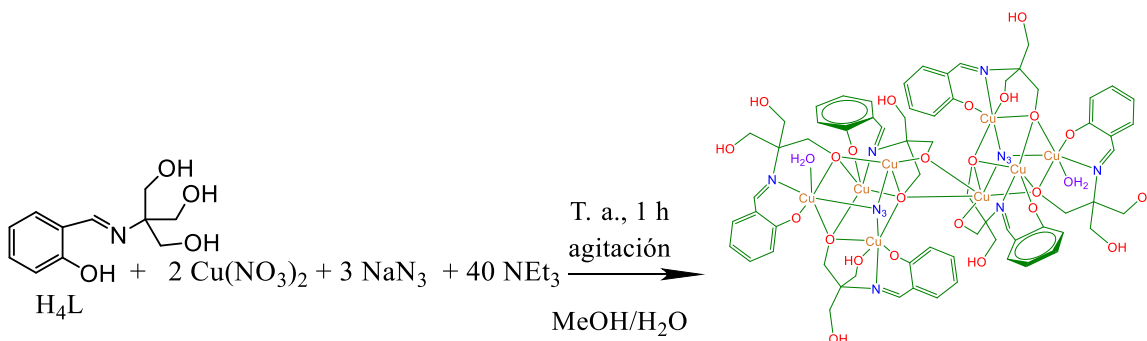
En el caso de los compuestos de cobre, la reacción entre H<sub>4</sub>L, Cu(NO<sub>3</sub>)·3H<sub>2</sub>O y NaN<sub>3</sub>, utilizando como base Et<sub>3</sub>N y con una relación estequiométrica 1 : 1 : 1 : 2 dio el compuesto **2** de fórmula general [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]·CH<sub>3</sub>OH [Esquema 4]. En este compuesto no se coordinó el ligante azido ya que se utilizó poca cantidad de Et<sub>3</sub>N, entonces había menos OH desprotonados y más ligante alrededor del ion metálico por lo que por cada ion de Cu<sup>2+</sup> hay un ligante H<sub>4</sub>L coordinado. Al tener mayor impedimento estérico, esto no permitió la coordinación del ligante azido y finalmente este compuesto cristalizó en forma de unos cristales rectangulares color azul.



Esquema 4. Reacción para la obtención del compuesto **2**·CH<sub>3</sub>OH

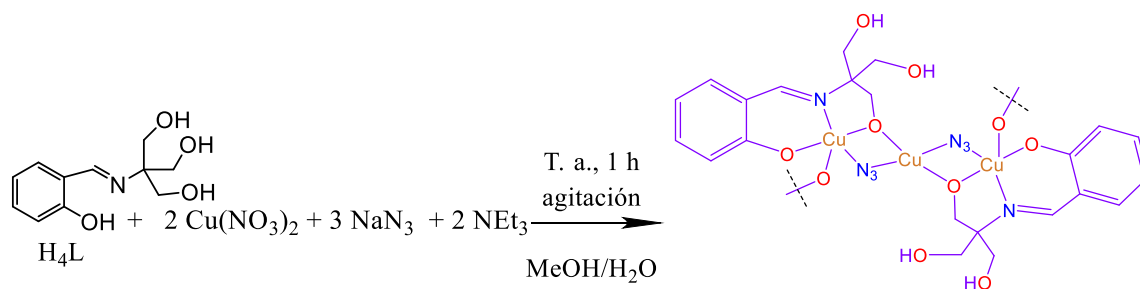
Cuando la reacción se probó nuevamente, pero con una relación estequiométrica 1 : 2 : 3 : 40 se obtuvo un nuevo compuesto [Esquema 5]. Fueron cristales color verde y en su

estructura conteniendo ocho iones de  $\text{Cu}^{2+}$  puenteados por oxígenos de  $\text{H}_4\text{L}$  y  $\mu\text{-N}_3$  de forma *end-on* con fórmula general  $[\text{Cu}^{2+}_8(\text{H}_2\text{L})_4(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-N}_3)_2]$  **3**. Ya que para la síntesis de este compuesto se agregó un exceso de  $\text{Et}_3\text{N}$ , un mayor número de hidrógenos del grupo OH del ligante se desprotonaron.



Esquema 5. Reacción para la obtención del compuesto **3**·9.5 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

Se modificó nuevamente la relación estequiométrica 1:2:3:2 en una disolución de metanol y este cambio condujo a la obtención de otro compuesto polimérico de  $\text{Cu}(\text{II})$  **4**, con unidades triméricas de  $\text{Cu}(\text{II})$  puenteadas por el ligante azido de forma *end-on* y de fórmula general  $[\text{Cu}^{2+}_3(\text{H}_2\text{L})_2(\mu\text{-N}_3)_2]_n$  [Esquema 6]. En este caso se observó que, al utilizar esa proporción de base, menor fue la desprotonación de  $\text{H}_4\text{L}$  y, por lo tanto, menor fue el número de iones  $\text{Cu}^{2+}$  coordinados a cada ligante; entonces, al tener un menor número de ligantes con grupos alcoxi coordinados al ion  $\text{Cu}^{2+}$  en la unidad trimérica, hay posibilidad de que los oxígenos libres del ligante  $\text{H}_4\text{L}$  se coordinen sin desprotonarse a otros iones  $\text{Cu}^{2+}$  vecinos, conduciendo así a la polimerización. Este compuesto se identificó cristalográficamente al obtenerse un monocristal de color morado.



Esquema 6. Reacción para la obtención del compuesto **4**.

En la Tabla 1 se presentan las características principales de los ligantes utilizados y los productos obtenidos.

**Tabla 1.** Propiedades físicas de los productos obtenidos y estequiometría de las materias primas.

<b>Compuesto</b>	<b>Color</b>	<b>T des. (°C)</b>	<b>Solubilidad</b>	<b>Rendimiento (%)</b>	<b>Estequiometría <math>H_4L:MX \cdot H_2O</math> : <math>NaN_3:NEt_3</math></b>
$H_4L$	Amarillo	150	Metanol, etanol, acetonitrilo y agua.		
$NaN_3$	Incoloro	275	Agua y metanol		
$Mn(NO_3) \cdot 4H_2O$	Rosa pálido	37	Agua, metanol, etanol		
$Cu(NO_3) \cdot 3H_2O$	Azul	114	Agua, metanol, etanol.		
<b>1 <math>Mn^{2+, 3+ y 4+}</math></b>	Cristales guindas	215	Metanol, etanol, DMSO y DMF.	85	1:1:0:7
<b>2 <math>Cu^{2+}</math></b>	Cristales azules	218	Metanol, acetonitrilo, DMSO y DMF.	81	1:1:1:2
<b>3 <math>Cu^{2+}</math></b>	Cristales verdes	142	Etanol, metanol, acetona, DMSO y agua.	53	1:2:3:40
<b>4 <math>Cu^{2+}</math></b>	Cristales morados	200	DMSO, poco en acetato de etilo y etanol	80	1:2:3:2

## BASES TEÓRICAS DE LAS ESPECTROSCOPIAS USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS, MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURALES DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN 1-4

Dentro del espectro electromagnético se encuentra la luz ultravioleta, visible, infrarrojo, radiofrecuencias, rayos X y rayos  $\gamma$ . Éstas se componen de campos magnético y eléctrico perpendiculares entre sí representados en la Figura 11. La espectroscopia electrónica, vibracional y rotacional se basa en la interacción de la componente del campo eléctrico de la radiación electromagnética con un sistema molecular. En RPE, RMN y magnetización de la materia, la interacción es con la componente del campo magnético de la radiación electromagnética.

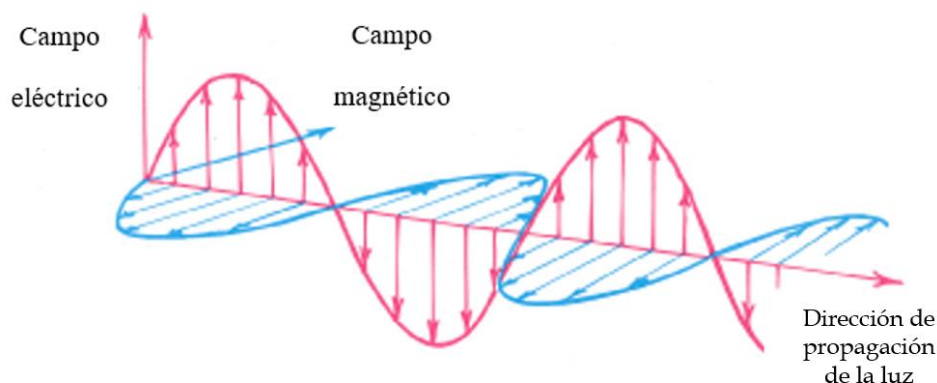


Figura 11. Componentes de la radiación de un haz monocromático: campo eléctrico y magnético.

Para que una transición electrónica ocurra, la energía incidente en la materia debe coincidir con la diferencia de energía entre los niveles de energía cuantizados de los electrones presentes en el material, que corresponden a los estados basales electrónicos y excitados de una molécula [Drago, R. S, 1992].

La diferencia de energía entre los dos estados está representada según la ecuación (1):

$$\Delta E = hc/\lambda \quad \text{Ec. (1)}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $h$  la constante de Planck,  $6.626070040 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $299792458 \text{ m/s}$ .

## ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS

La espectroscopia de UV-Vis permite el análisis de la estructura electrónica de moléculas basándose en la cuantificación de la energía absorbida al interaccionar con la radiación UV-Vis o IR cercano del espectro electromagnético con las moléculas y promocionar a los electrones de un estado basal a un estado excitado con la energía necesaria para realizar la transición. Es decir, la energía cuantizada hace que el momento dipolar eléctrico,  $\vec{\mu}_e$ , se modifique. La energía absorbida UV-Vis - IR cercano está dentro de la zona de 190 a 1500 nm. En las moléculas los electrones de los enlaces y los pares de electrones no compartidos se encuentran distribuidos en los diferentes tipos de orbitales moleculares ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$  enlazantes, antienlazantes y no enlazantes) con diferentes energías del estado basal. Estos electrones pueden ser excitados hacia orbitales moleculares del estado excitado de mayor energía dando lugar a varias transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado. Sin embargo, como no se conocen los OM y su distribución en esa nueva estructura electrónica del estado excitado, se recurre a la estructura electrónica del estado basal, que sí puede ser calculada teóricamente y se proponen transiciones electrónicas entre orbitales moleculares de menor energía y los de más alta energía como se muestran en el Diagrama 1 [Drago, R. S., 1992].

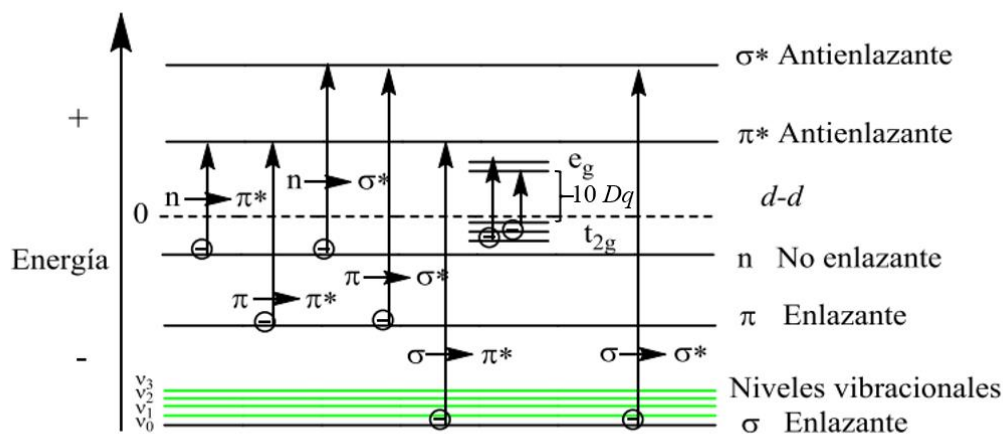
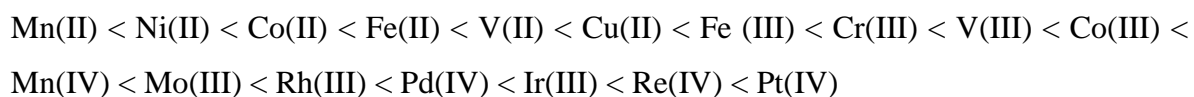


Diagrama 1. Transiciones electrónicas y vibracionales.

Se han realizado diversos trabajos para formular teorías con la finalidad de describir el enlace en los compuestos de coordinación y sus propiedades. Una de las primeras teorías que tuvo éxito fue la teoría de enlace valencia, esta teoría explica que para la formación de un compuesto de coordinación se requiere la reacción entre una base de Lewis (ligante) y un ácido de Lewis (un metal) formando un enlace covalente coordinado. El modelo utiliza la hibridación de los orbitales de valencia  $s$ ,  $p$  y  $d$  para explicar las estructuras que se observan y las propiedades magnéticas de los compuestos [Huheey, J. E. *et al.*, **2006**]. Aunque dio gran aporte a este avance el modelo que reemplazó en gran parte la teoría de enlace valencia para interpretar las reacciones químicas de los compuestos de coordinación fue la teoría de campo cristalino (CC) propuesta por primera vez en 1929 por Hans Bethe [Bethe, H., **1929**]. Este modelo de CC se basa en la interacción electrostática entre el ion metálico de transición y los ligantes, en el que todos se consideran como cargas puntuales positivas y negativas. Uno de los parámetros que se considera en este modelo es la magnitud del  $10Dq$ , que es la energía del desdoblamiento del campo cristalino; en una geometría octaédrica, la diferencia de energía entre los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  se define como  $10Dq$  y está determinada por la cuantificación de las interacciones de repulsión electrostática entre el campo eléctrico negativo de los ligantes y el campo eléctrico negativo de los electrones en los orbitales  $d$ , modificando así la energía de dichos orbitales. Estas interacciones de repulsión pueden ser: enlace  $\sigma$  metal-ligante, enlace  $\pi$  metal  $\rightarrow$  ligante, enlace  $\pi$  ligante  $\rightarrow$  metal y repulsiones electrón metal - electrón ligante. La magnitud del  $10Dq$  está determinada por varios factores como: el estado de oxidación del ion metálico, el número, el tamaño y la geometría de los ligantes, la naturaleza del ion metálico y la naturaleza de los ligantes. Basándose en datos experimentales fue posible hacer una lista de iones metálicos incrementando la magnitud  $10Dq$  de la siguiente manera:



De igual manera, la serie espectroquímica de Tsuchida clasifica a los ligantes de acuerdo con la fuerza de dicho ligante y la energía de la interacción electrostática con los iones centrales en el siguiente orden:  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{-SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{-OH}^- < \text{O}^{2-} < \text{CH}_3\text{CO}_2 < \text{H}_2\text{O} < \text{-NCS}^- < \text{pi} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$  [Shriver, F. D. *et al.*, **1998**].

La teoría de CC explica de forma adecuada la formación de una gran cantidad de

compuestos de coordinación; no obstante, presenta algunas deficiencias ya que estos planteamientos no son suficientes para reproducir el desdoblamiento de los orbitales  $d$ , mostrando que no es producto exclusivamente de efectos electrostáticos. Por lo que el enlace entre el metal y el ligante no es sólo iónico y muestra algún carácter covalente. Se obtuvieron pruebas indirectas de la covalencia en el enlace de coordinación a partir del efecto nefelauxético, que indica cómo aumenta la expansión de los espacios electrónicos, mayor expansión implica mayores distancias entre los electrones y mayor distancia implica menores repulsiones; es decir, la covalencia aumenta. Otro estudio sobre la deslocalización de los electrones en los ligantes fue mediante la resonancia paramagnética electrónica, al observar la estructura hiperfina del compuesto bis(salicilaldehído-imina)cobre(II) con  $^{63}\text{Cu}$ , en el espectro se encontraron cuatro señales principales (interacción entre el momento magnético de espín electrónico y el momento magnético de espín nuclear del  $^{63}\text{Cu}$ ,  $I = 3/2$ ), estando cada una de ellas desdobladas en once señales, éstas debido al acoplamiento superhiperfino (con el momento magnético de espín nuclear del  $^{14}\text{N}$ ,  $I = 1$ ) [Shriver, F. D. *et al.*, **1998**]. Por todo eso, otro enfoque de la covalencia en el enlace de coordinación toma en cuenta la teoría de orbitales moleculares y propone que existe también un traslape de los orbitales atómicos que están con simetrías adecuadas metal-ligante y puedan tener una interpenetración [Huheey, J. E. *et al.*, **2006**]. Por lo tanto, cuanto mayor sea el traslape de los orbitales del ligante con los orbitales  $d$ , según su simetría, mayor es la interacción repulsiva e-e y mayor es su desdoblamiento. Por lo tanto, mayor será la separación de energía necesitando energía electromagnética de menor longitud de onda para provocar la transición electrónica. La energía absorbida informa sobre cuáles son los orbitales moleculares entre los que se lleva a cabo la transición electrónica [Drago, R. S., **1992**].

De acuerdo con los estudios de la mecánica cuántica se han construido las funciones de onda de los enlaces y considerando los potenciales de repulsión, la covalencia y utilizando la ecuación de Schrödinger se han calculado las energías que se requieren para que se lleven a cabo las transiciones electrónicas. Con base en la función de onda del enlace covalente coordinado se ha calculado la probabilidad de que una transición electrónica ocurra y está determinada por las siguientes reglas de selección de esta espectroscopia:

- ❖ La regla de multiplicidad de espín: Únicamente las transiciones entre estados de la misma multiplicidad son permitidas, éstas implican una promoción de los electrones del estado basal al estado excitado sin que cambie su espín.
- ❖ La regla de Laporte o de simetría: Para moléculas con un centro de simetría las transiciones permitidas van de un estado basal  $u$  a un estado excitado  $g$  o viceversa  $u \rightarrow g$  y  $g \rightarrow u$ , pero transiciones de  $g \rightarrow g$ ;  $u \rightarrow u$  son prohibidas porque van de un estado basal a un excitado de la misma simetría.
- ❖ Para moléculas sin un centro de simetría, las transiciones permitidas dependen de la simetría de su estado inicial y final [Drago, R S., **1992**].

La utilidad de la espectroscopia de UV-Vis en el análisis de compuestos de coordinación se debe a la naturaleza de los iones metálicos  $3d$ , éstos tienen electrones desapareados en orbitales  $d$  desdoblados por la interacción con los orbitales moleculares o atómicos de los ligantes, la diferencia de energía entre estos orbitales corresponde a la energía de la zona visible y del IR cercano del espectro electromagnético [Huheey, J. E. *et al.*, **2006**].

La intensidad de una banda de absorción puede ser cuantificada por el coeficiente de extinción molar,  $\epsilon$ , e informa qué tan permitida es una transición. Un parámetro de gran importancia teórica es  $f$ , la intensidad integrada de la fuerza del oscilador que se lleva a cabo sobre la banda de absorción limitada por dos valores de  $\bar{\nu}$ , llamada intensidad integrada:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad \text{Ec. (2)}$$

En la ecuación (2),  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar y  $\bar{\nu}$  es la frecuencia expresada en número de onda. La derivación indica que  $f = 1$  para una transición completamente permitida. Valores de  $f$  entre 0.1 y 1 corresponden a absorptividades molares en el intervalo de  $10000$ - $100000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  dependiendo del ancho del pico. Para un solo pico simétrico,  $f$  puede ser aproximadamente (Ec. (3)):

$$f \approx (4.6 \times 10^{-9}) \epsilon_{\text{máx}} \Delta\nu_{1/2} \quad \text{Ec. (3)}$$

Donde  $\epsilon_{\text{máx}}$  es el coeficiente de extinción molar del máximo del pico y  $\Delta\nu_{1/2}$  es la mitad del ancho de banda a la mitad de la intensidad, por ejemplo, la mitad del ancho a  $\epsilon_{\text{máx}}/2$ . Este valor ayuda a saber la permitividad de la transición en compuestos de coordinación. Los valores de  $\epsilon_{\text{máx}}$  para compuestos de coordinación son pequeños del orden de  $10^2$  y  $10^3$

$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , de esos valores se cuantifica que las bandas  $d-d$  son poco permitidas.

En la caracterización electrónica de **1-4** en metanol por UV-Vis se obtuvieron los espectros y mediante una deconvolución por gaussiana fue posible ajustar los espectros experimentales para conocer el número de absorciones posibles en cada banda del espectro. De igual manera se obtuvieron los valores de las  $\lambda_{m\acute{a}x}$  del ajuste y se propusieron los diagramas de orbitales moleculares para cada compuesto (Diagrama 2). De acuerdo con las longitudes de onda y absorbancia se calcularon las energías por medio de la Ley de Planck, donde  $E = h\nu$ ,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia que se calculó a partir de  $\nu = c/\lambda$ , siendo  $c =$  velocidad de la luz. Las absorptividades molares se calcularon mediante la Ley de Lambert Beer,  $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  la absorptividad molar,  $l$  la longitud de la celda y  $c$  la concentración de la sustancia. Con base en la literatura, cálculos teóricos, diagramas de Tanabe y Sugano, Orgel, el número de bandas y sus valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , así como la probabilidad de la transición, se propone la geometría alrededor del ion metálico para los compuestos **1-4** (Tabla 2) [Drago, R. S., 1992 y Lever, A. B. P., 1997].

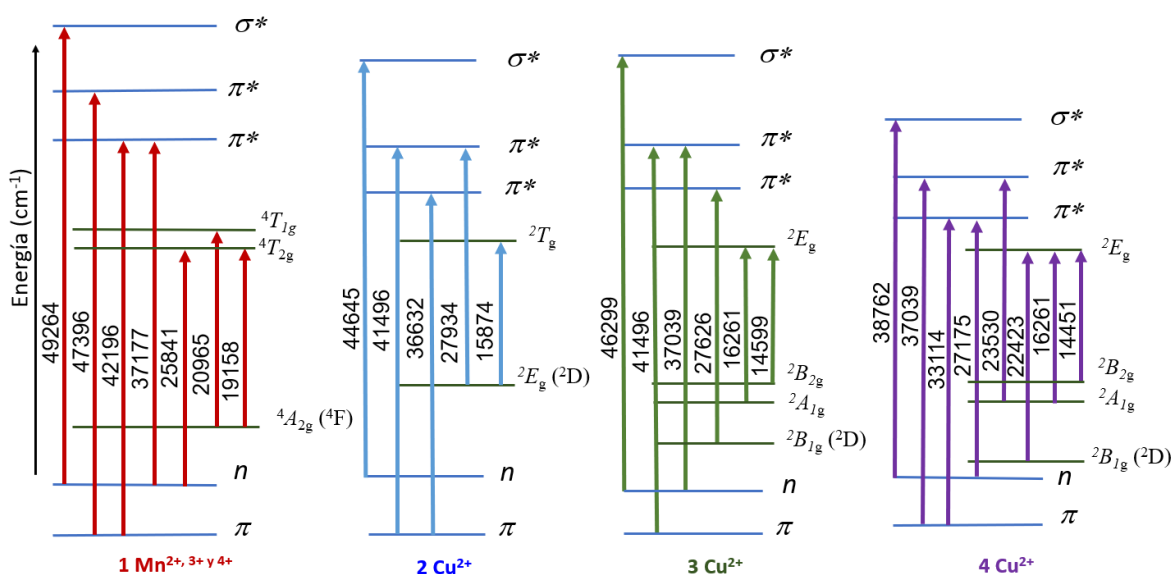


Diagrama 2. Orbitales moleculares de los compuestos 1-4.

En la Tabla 2 se muestran las transiciones electrónicas del espectro de UV-Vis de los ligantes H<sub>4</sub>L [Hamaddi, W. F. *et al.*, 2009], NaN<sub>3</sub> no se observan ya que se encuentran a energías mayores con longitudes de onda menores a 200 nm y de **1-4**. Como se observa, las transiciones permitidas del ligante están presentes en **1-4**,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , pero por la coordinación del ion metálico a los oxígenos desprotonados del ligante, éstas se desplazan. Se observa la aparición de bandas de transferencia de carga L→M en **1** y M→L en el caso de **2-4**. La primera, L→M es asignada de acuerdo con el diagrama de OM y con base en la literatura, de los orbitales  $\pi_{lig} \rightarrow d_{ion}$ . La segunda, M→L, de los orbitales  $d \rightarrow \pi^*$  [Back, D. F. *et al.*, 2015]. Estas bandas son características de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición cuando se tiene este tipo de ligante [Back, D. F. *et al.*, 2015].

**Tabla 2.** Comparación de las transiciones electrónicas de la materia prima y **1 - 4**.

<i>Compuesto</i>	<i>Concentración aproximada (M)</i>	$\lambda_{max}$ (nm)/ $\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	<i>Transición</i>	<i>Energía (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Geometría</i>	$f \times 10^5$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
<b>H<sub>4</sub>L</b>	3.57x10 <sup>-4</sup>	224/2226	$n \rightarrow \sigma^*$	44645		1000	
		249/1086	$\pi \rightarrow \pi^*$	40163		270	
		280/841	$\pi \rightarrow \pi^*$	35716		160	
		316/304	$n \rightarrow \pi^*$	31647		20	
		397/391	$n \rightarrow \pi^*$	25190		30	
<b>1 Mn<sup>2+, 3+ y 4+</sup></b>	9.94x10 <sup>-5</sup>	203/9839	$n \rightarrow \sigma^*$	49264	O <sub>h</sub>	22000	
		211/6143	$\pi \rightarrow \pi^*$	47396		8600	
		237/5086	$\pi \rightarrow \pi^*$	42196		5900	
		269/2561	$n \rightarrow \pi^*$	37177		1500	
		388/2317	TCL→M	25841		1230	
		1.77 x10 <sup>-4</sup>	500/778	$d-d$	20965		139
			579/441	$d-d$	19158		45
<b>2 Cu<sup>2+</sup></b>	8.91 x10 <sup>-5</sup>	224/10540	$n \rightarrow \sigma^*$	44645	O <sub>h</sub> y PBC	25500	
		241/10796	$\pi \rightarrow \pi^*$	41496		26000	
		273/6028	$\pi \rightarrow \pi^*$	36632		8300	

		358/2488	TCM→L	27934		1400
	4.01 x10 <sup>-4</sup>	630/45.8	<i>d-d</i>	15874		0.48
<b>3 Cu<sup>2+</sup></b>	4.55 x10 <sup>-5</sup>	216/16637	$\pi \rightarrow \pi^*$	46299	<i>O<sub>h</sub></i> y <i>PBC</i>	63000
		241/7168	$\pi \rightarrow \pi^*$	41496		11000
		270/7644	$n \rightarrow \pi^*$	37039		13000
		362/3350	TCM→L	27626		2500
	1.82 x10 <sup>-5</sup>	615/62	<i>d-d</i>	16261		84
		685/72	<i>d-d</i>	14599		1.19
<b>4 Cu<sup>2+</sup></b>	1.59 x10 <sup>-5</sup>	258/ 19048	$n \rightarrow \sigma^*$	38762	<i>PC</i> y <i>PBC</i>	83000
		270/ 43234	$\pi \rightarrow \pi^*$	37039		429000
		302/ 9028	$\pi \rightarrow \pi^*$	33114		18000
		368/ 21985	$n \rightarrow \pi^*$	27175		111000
		425/ 2446	TCM→L	23530		1300
		446/ 1277	<i>d-d</i>	22423		370
		615/294	<i>d-d</i>	16261		10
		692/305	<i>d-d</i>	14451		20

En la Figura 12 se observa el espectro de **1** y de acuerdo al número de bandas de transición *d-d* y al valor de  $\lambda_{\text{máx}}$ . se propone una geometría octaédrica distorsionada alrededor de los centros metálicos, ya que los orbitales  $t_{2g}$  y  $e_g$  en un campo cristalino ya no se encuentran degenerados, por lo tanto, las bandas en 500 y 579 nm son asignadas a las transiciones  $d_{xy}, xz, yz \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ) y  $d_{xy}, xz, yz \rightarrow d_z^2$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ) para una geometría alrededor del ion metálico  $O_h$  [Cotton, F. A. *et al.*, **1995**; Ferguson, J. *et al.*, **1966**; Orgel, L. E., **1955**; Tanabe, Y. y Sugano, S., **1954**; Ye T. *et al.*, **2013**]. Ambas transiciones *d-d* concuerdan con los intervalos de valores de energía y  $\epsilon$  encontrados para compuestos de  $Mn^{4+}$ ,

presentando el término espectroscópico en su estado fundamental  $^4F$  [Dubois, L. *et al.*, **2008**; Gamelin, D. R. *et al.*, **1994**]. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de tener un Mn con estado de oxidación 3+. Por otro lado, si se tienen en la molécula iones  $Mn^{2+}$  de alto espín 5/2 las transiciones  $d-d$  están doblemente prohibidas por reglas de selección, de modo que no se observan y no se descarta ese estado de oxidación y de espín; sin embargo, en la discusión de RPE se puede obtener más información [Triller, M. U. *et al.*, **2002**].

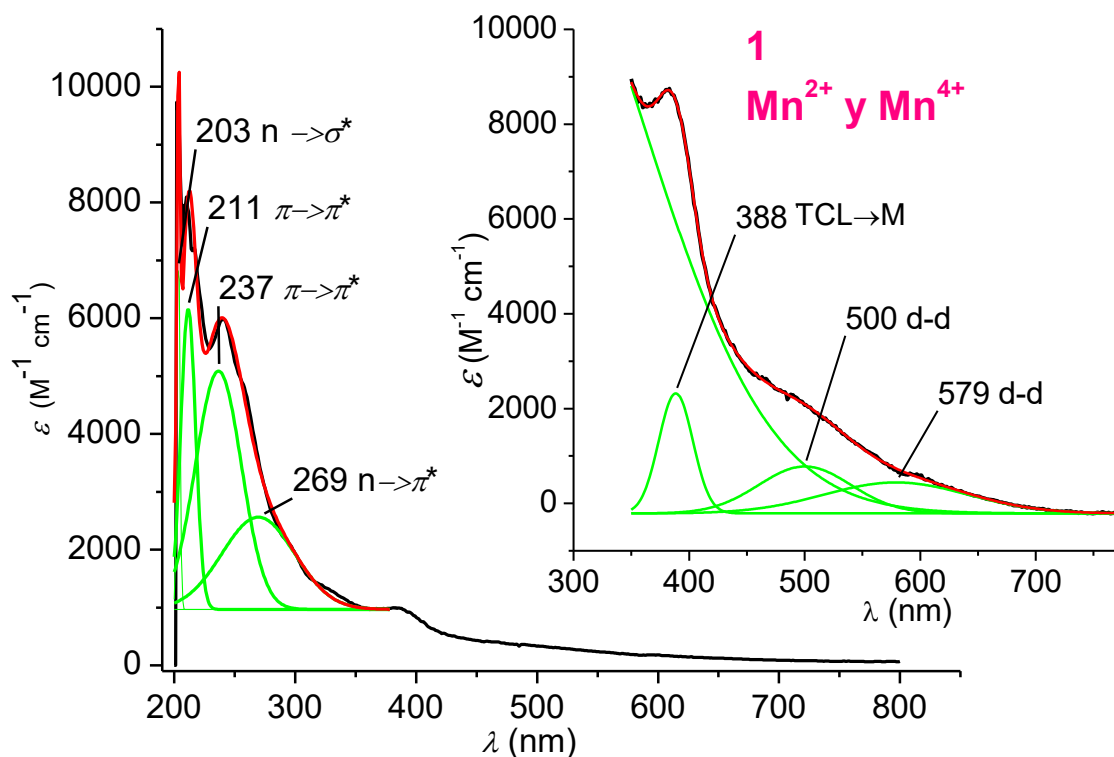


Figura 12. Espectro de UV-Vis del producto **1** en metanol.

El Cu(II) presenta una configuración  $d^9$  en sus orbitales  $3d$ , tiene un electrón desapareado por lo que su término espectroscópico es  $^2D$ . Los diagramas de niveles energéticos que surgen del término  $^2D$  del ion libre se muestran en el Diagrama 3 para las simetrías:  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{2h}$  y  $C_i$ . [Drago, R. S., **1992**; Procter, I. M. *et al.*, **1968**].

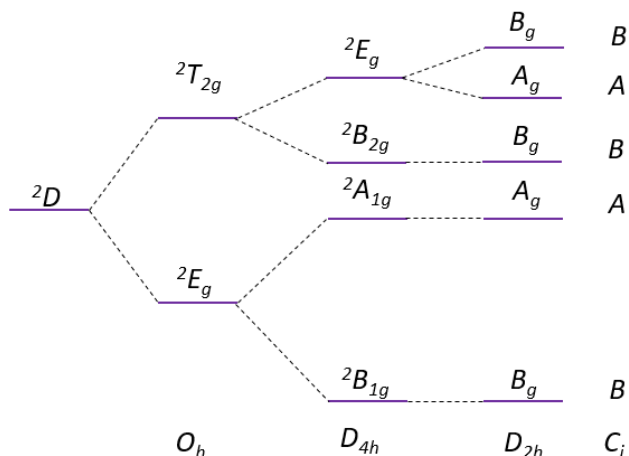


Diagrama 3. Niveles de energía para un ion Cu(II) en campos cristalinos de simetría  $O_h$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{2h}$  y  $C_i$ .

Para los compuestos **2-4** (Figuras 13-15), los espectros de UV-Vis sugieren dos geometrías alrededor de los iones  $Cu^{2+}$ . En la Figura 13 se observa el espectro de **2** y se encuentra una banda ancha en 630 nm, que de acuerdo con la literatura y al Diagrama 4, corresponde con las geometrías octaédrica y pirámide de base cuadrada, ya que el intervalo de energía está dentro de ambas geometrías. En un entorno octaédrico se separaron los orbitales atómicos  $d$  en dos grupos  ${}^2E_g$  y  ${}^2T_{2g}$ , estos estados presentan términos de energías excitados de igual multiplicidad, por lo que se espera sólo una transición permitida del  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$  en el ion metálico para compuestos octaédricos de  $Cu^{2+}$ . De igual manera se esperaría una señal del  ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  para compuestos de  $Cu^{2+}$  con una simetría  $D_{4h}$ , por lo tanto, la banda observada en el UV-Vis de **2** no puede ser asignada estrictamente a alguna de las dos geometrías [Orgel, L. E., **1955**; Rafat, F. *et al.*, **2004**; Shit, S. *et al.*, **2011**; Tanabe, Y. y Sugano, S., **1954**].

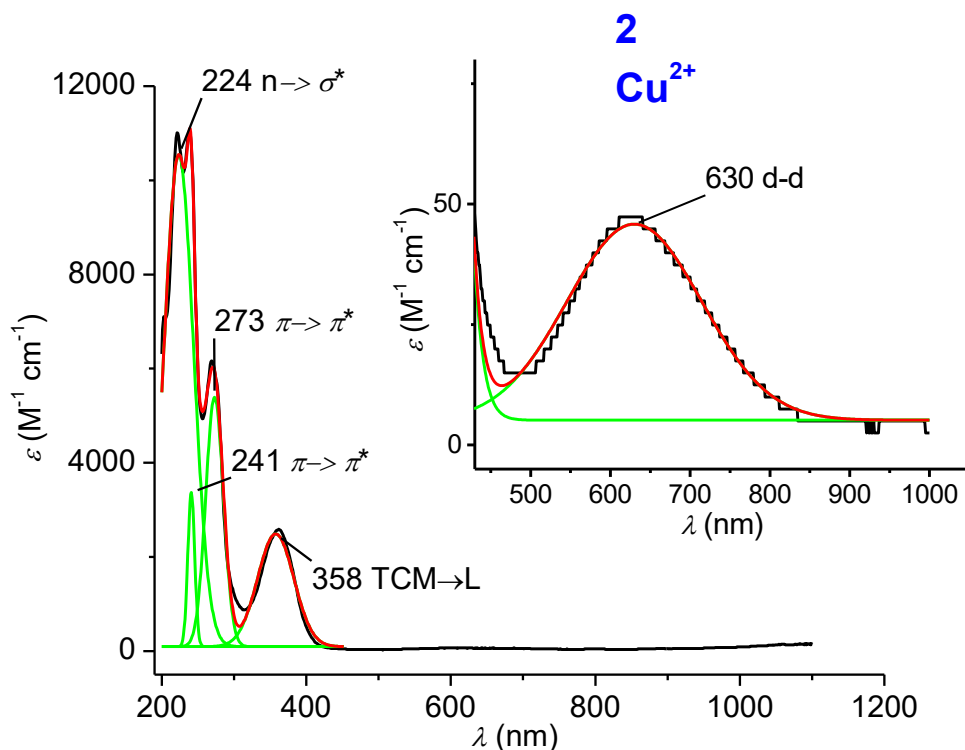


Figura 13. Espectro de UV-Vis del producto 2 en metanol.

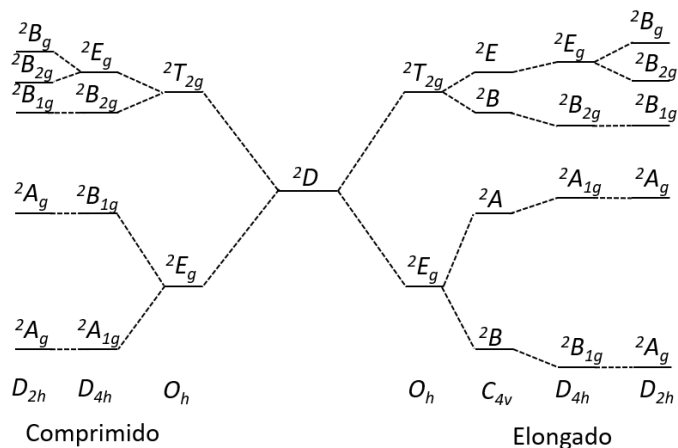


Diagrama 4. Desdoblamiento del término  ${}^2D$  del ion cobre(II) en un campo ligante de diferentes simetrías [Hathaway B. J. et al., 1970].

Para **3**, las geometrías propuestas por UV-Vis son pirámide de base cuadrada y octaédrica. Este compuesto presenta una banda ancha y por medio de una deconvolución por gaussiana se obtuvieron dos bandas con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 615 y 685 nm asignadas a las transiciones  $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ) y  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ), respectivamente para una geometría alrededor

del ion metálico de PBC; y esto es congruente con el intervalo de valores de energía reportados en la literatura (Figura 14) [Addison, A. W. *et al.*, 1984; Matovic, D. Z. *et al.*, 2005; Matovic, D. Z. *et al.*, 2000; Orgel, L. E., 1955; Tanabe, Y. y Sugano, S., 1954; Vicente, M. *et al.*, 2005].

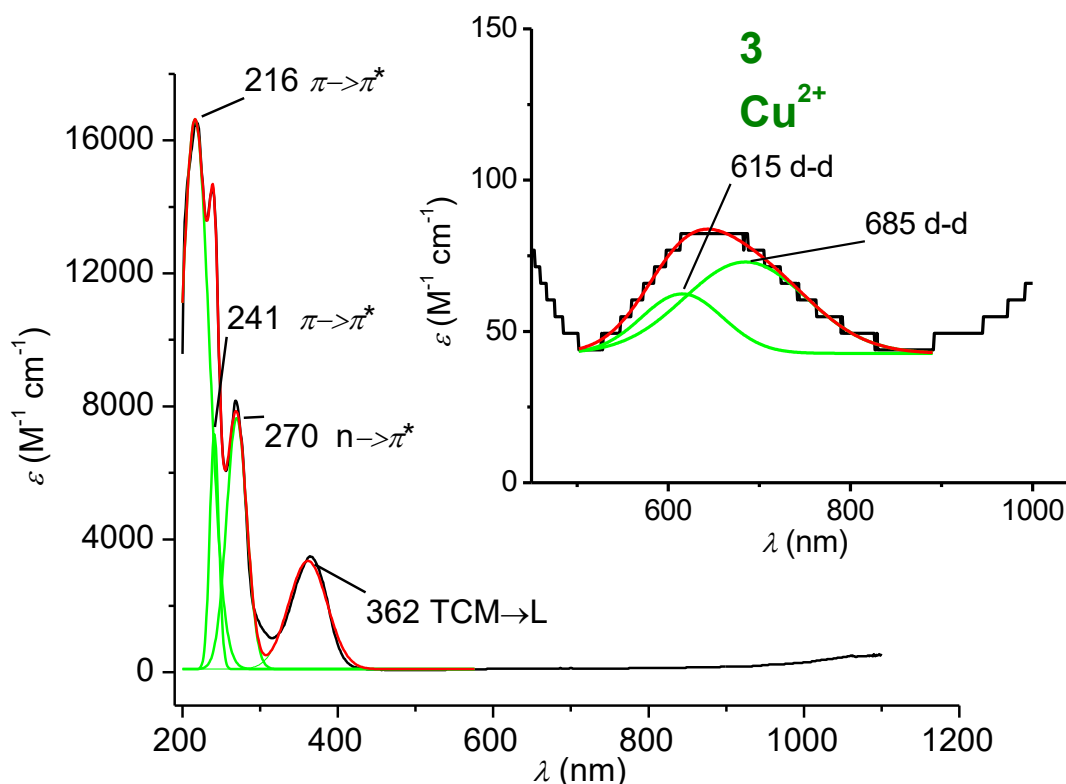


Figura 14. Espectro de UV-Vis del producto 3 en metanol.

Para el compuesto 4 (Figura 15), el número de bandas, su forma de línea y los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  nos permiten también proponer la posibilidad de dos geometrías, la plana cuadrada y la pirámide de base cuadrada. Las bandas *d-d* con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 446, 615 y 692 nm se asignaron a las transiciones para una geometría alrededor del ion metálico PBC;  $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ),  $d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ) y  $d_{xz,yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  ( ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ). Esto es congruente de acuerdo con la literatura, la posición de la banda y la forma de línea del espectro [Drago, R. S., 1992; Matovic, D. Z. *et al.*, 2000, Orgel, L. E., 1955; Tanabe, Y. y Sugano, S., 1954].

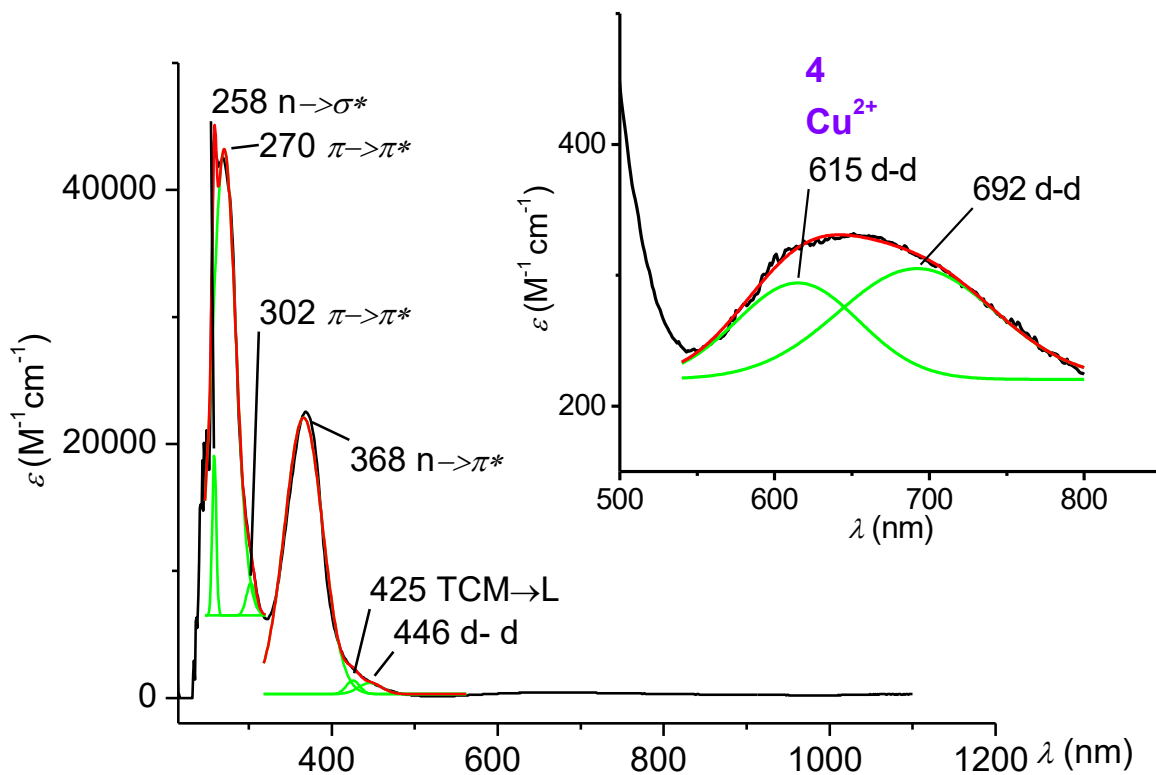


Figura 15. Espectro de UV-Vis del producto **4** en metanol.

Con la ayuda de los valores de las  $\lambda_{\text{máx}}$  de los espectros de UV-Vis se propusieron las posibles geometrías alrededor de cada ion metálico, así como los diagramas de orbitales moleculares de acuerdo con el cálculo de energías y de los ajustes con gaussianas de esos espectros. También se observaron las transiciones *d-d* características de los compuestos de coordinación, lo que también nos indicó que se coordinó el ligante H<sub>4</sub>L a los iones metálicos utilizados. Las geometrías alrededor de los iones Cu<sup>2+</sup> por esta espectroscopia no se pueden determinar debido a que el intervalo de energía concuerda para ambas, por lo que se establecieron mediante el análisis de las estructuras de rayos X, observándose que las geometrías alrededor del ion metálico corresponden a ambas geometrías y son idénticas en estado sólido y en disolución.

## ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopia de infrarrojo está fundamentada en la movilidad interatómica en la materia con frecuencias de rotación, traslaciones moleculares y vibración interatómica con niveles de energía discretos, los cuales son llamados modos normales vibracionales. Los átomos de una molécula presentan transiciones vibracionales que se llevan a cabo entre un estado vibracional basal y otro excitado. Un sistema de N átomos no combinados y con libertad para moverse en el espacio tridimensional posee 3N grados de traslación. En moléculas no lineales hay 3N-6 modos normales de vibración. Para moléculas lineales todas las vibraciones se pueden resolver en 3N-5 modos normales porque un movimiento de rotación ya está contemplado en el 3N que corresponde a una flexión del enlace. Se llaman modos normales de vibración al conjunto de movimientos interatómicos en una molécula que están acopladas entre sí y que se repiten y se mantienen con frecuencias características e independientes, en general, de la molécula en la que existen. Todos los movimientos vibracionales que puede experimentar una molécula se pueden resolver en una o en una combinación de estos modos normales [Drago, R. S., 1992].

Considerando al enlace entre dos átomos (masas) con un movimiento de oscilador armónico clásico, la fuerza para estirar y encoger ese enlace (resorte) es proporcional al desplazamiento  $\Delta x$ ;  $f = -k\Delta x$ , donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\Delta x$  es el desplazamiento desde el equilibrio, el signo negativo informa que la fuerza que se aplica para estirar el resorte produce un movimiento contrario, así mismo si se encoge el resorte la fuerza aplicada lo saca del equilibrio y lo mueve en sentido contrario. Por lo tanto, la frecuencia de vibración es (Ec. (4)):

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Ec. (4)}$$

donde  $\mu$  es la masa reducida de los dos átomos para un oscilador diatómico.

Este modelo clásico no es válido para una molécula porque un sistema molecular no es un oscilador armónico y puede tener todas las energías para producir todos los movimientos del oscilador. La materia está formada por valores discretos que vibran anarmónicamente y con energías cuantizadas. Un tratamiento mecánico-cuántico del sistema molecular está en la ecuación (5) para los estados de energía vibracionales permitidos en los enlaces de una molécula:

$$E(v) = hv(v + \frac{1}{2}) \quad \text{Ec. (5)}$$

donde el número cuántico vibracional  $v = 1, 2, 3, \dots$ ,  $v$  = frecuencia de oscilación,  $h$  = constante de Planck.

Por lo tanto, en un enlace químico real la curva de energía potencial no es una parábola ya que la energía potencial es más negativa cuando se disminuye la distancia entre los dos átomos y se estabiliza el enlace. Esto implica que los niveles de energía vibracional permitidos para un enlace no están espaciados energéticamente de manera equidistante a medida en que es menos negativo el pozo de potencial energético es más grande la distancia interatómica del enlace (Figura 16).

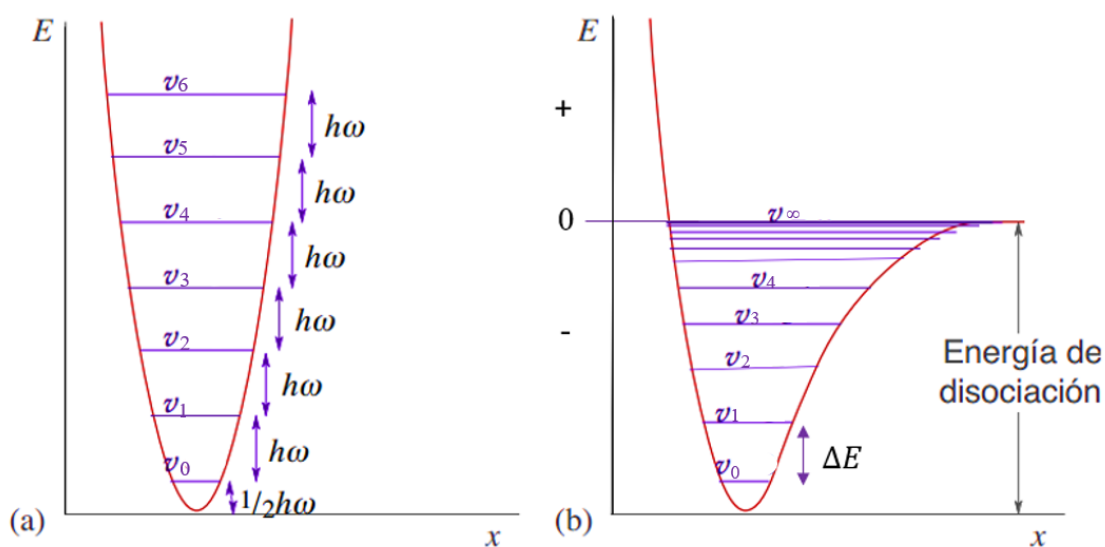


Figura 16. a) Energía potencial de un oscilador armónico simple cuántico, b) un enlace químico como oscilador cuántico no armónico, siendo  $v$  el número cuántico vibracional.

La diferencia de energía de la banda,  $\Delta E$ , entre los dos niveles adyacentes,  $E_v$  y  $E_{v+1}$ , está dado por la ecuación (6):

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{v_1-v_2} \\ \Delta E &= \left(\frac{h}{2\pi}\right)\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. (6)} \end{aligned}$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\mu$  es la masa reducida,  $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$  para una molécula diatómica A–B, con masas atómicas  $m_A$  y  $m_B$ .

Existe una condición para que suceda una transición vibracional y una regla de selección para la espectroscopia de infrarrojo:

- Para que en una molécula ocurra una transición vibracional debe existir un cambio en el momento dipolar eléctrico del estado basal de la molécula mientras ésta pasa a un estado vibracional excitado.
- Sólo son permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos:  $\Delta v = \pm 1$ . Al ser el infrarrojo una espectroscopia de absorción y no de emisión,  $\Delta v = +1$ . La banda más importante de un modo vibracional es debida a la transición entre el estado más poblado y el primer estado excitado  $v_0 = 0 \rightarrow v_1 = 1$  y recibe el nombre de banda fundamental [Drago, R. S., **1992**; Nakamoto, K., **2009**].

Dado que muchas sustancias tienen espectros de infrarrojo muy particulares, es una buena región de la radiación para la identificación de productos mediante las "huellas dactilares", al igual que la huella humana, el patrón de picos de absorbancia en el espectro es única para cada molécula. La información obtenida de esta región ( $1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) de la radiación se usa junto con otras pruebas para confirmar la identidad del compuesto. La evidencia de la presencia de grupos funcionales se puede obtener mediante la comparación de los espectros obtenidos con los datos tabulados para grupos funcionales [Nakanishi, K., **1962**].

En la caracterización electrónica vibracional de los compuestos de coordinación por medio de la espectroscopia de IR se observa la presencia, desaparición, cambios en las intensidades y formas de línea de las bandas de vibración de los enlaces afectados en los ligantes  $H_4L$  y  $N_3^-$  por su coordinación con el ion metálico (Figura 17) [Sandbhor, U. *et al.*, **2002**]. También se observa la aparición de nuevas bandas vibracionales en la región del IR lejano ( $10 - 600\text{ cm}^{-1}$ ), correspondientes a los nuevos enlaces formados  $M-N$  y  $M-O$ .

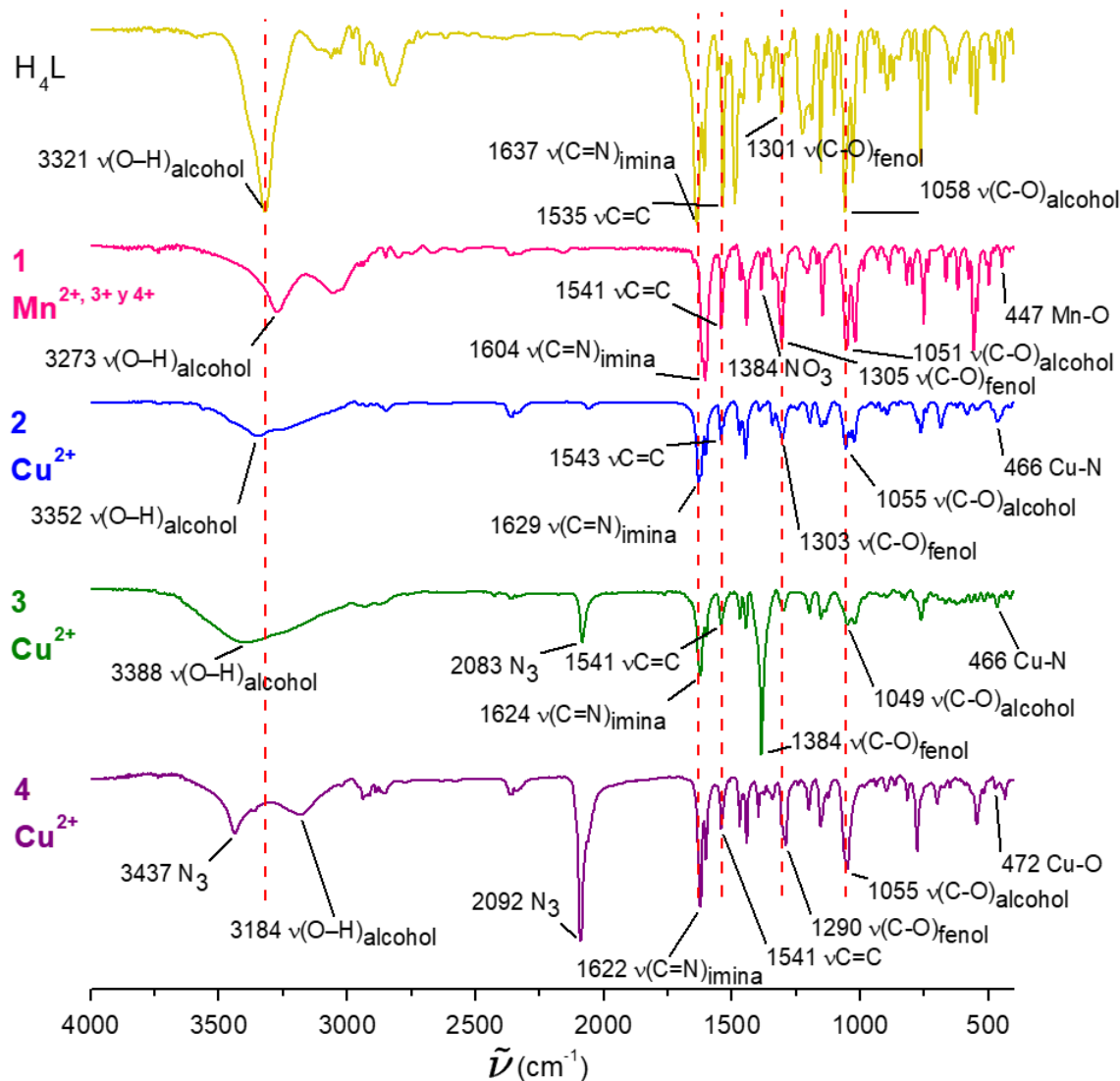


Figura 17. Espectro de Infrarrojo de 1-4 en pastillas de KBr.

En la Tabla 3 se muestran los valores de las bandas características de **1-4** y se comparan con los valores de los ligantes antes de ser coordinados a los iones metálicos. De igual manera se calcularon las constantes de fuerza y se observó que al compararla con las del ligante éstas se modificaron. La constante de fuerza en el enlace C=N disminuye en todos los compuestos debido a que el átomo de nitrógeno se coordina al ion metálico y al donar densidad electrónica, el enlace C=N modifica el orden de enlace  $< 2$  y como consecuencia se modifica la distancia C=N  $> 1.279 \text{ \AA}$ , por lo tanto, se necesita menor energía para hacer vibrar ese enlace. Lo mismo ocurre en el enlace C–O ya que también el oxígeno se coordina al ion metálico. El caso contrario ocurre en el enlace C=C, donde la constante de fuerza aumenta porque el carbono se queda electronegativo cuando el oxígeno o el nitrógeno dona densidad al ion metálico, entonces compensa su densidad electrónica con los demás átomos de carbono, por lo tanto, el enlace C=C se acorta y se hace más doble enlace, entonces se necesita mayor energía para hacer vibrar ese enlace.

**Tabla 3.** Comparación de las bandas de infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ ) y las constantes de fuerza de los productos obtenidos con la materia prima ( $\times 10^5$  dinas/centímetros).

Compuesto	$\nu_{\text{O-H}}/k$	$\nu_{(\text{N}3^-)_{\text{asim}}}/k$	$\nu_{\text{C=N}}/k$	$\nu_{\text{C=C}}/k$	$\nu_{\text{C-Ofenol}}/k$	$\nu_{\text{C-Oalcohol}}/k$	M–N y M–O/k
H <sub>4</sub> L	3321/6.15	-	1637/10.19	1535/8.33	1301/6.83	1058/4.52	-
NaN <sub>3</sub>		3390/47.38 2127/18.65	-	-	-	-	-
<b>1 Mn<sup>2+</sup>, 4+</b>	3273/5.97	-	1604/9.78	1541/8.39	1305/6.87	1051/4.46	447/1.45
<b>2 Cu<sup>2+</sup></b>	3352/6.26	-	1629/10.09	1543/8.42	1303/6.85	1055/4.49	466/1.46
<b>3 Cu<sup>2+</sup></b>	3388/6.4	2083/17.89	1624/10.03	1541/8.39	1298/6.8	1049/4.44	466/1.46
<b>4 Cu<sup>2+</sup></b>	3184/5.65	2092/18.04	1622/10.01	1541/8.39	1290/6.72	1047/4.42	472/1.67

La banda intensa en  $1637 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento C=N<sub>imina</sub> del ligante H<sub>4</sub>L se desplaza hacia frecuencias menores en los compuestos **1-4** indicando la coordinación del nitrógeno al ion metálico y la disminución del carácter de doble enlace. De igual manera la banda vibracional en  $1301 \text{ cm}^{-1}$  de intensidad media, asignada al estiramiento C–O<sub>fenol</sub> se desplaza hacia frecuencias menores indicando también la pérdida de densidad electrónica

del enlace y por lo tanto la disminución de la fuerza del enlace por la coordinación del oxígeno del fenol al ion metálico, requiriéndose de menor energía para excitar dicho enlace [Raptopoulou, C. P. *et al.*, 2013; Zhu, W. *et al.*, 2014]. También se observaron bandas de absorción entre 3273 - 3437  $\text{cm}^{-1}$  asignadas al estiramiento del enlace O–H de moléculas de agua presente en los compuestos en el estado sólido.

En **1**  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $^{3+}$  y  $^{4+}$  se encontró una banda en 447  $\text{cm}^{-1}$  que de acuerdo con la literatura corresponde al enlace Mn–O [Dubois, L. *et al.*, 2008; Nakamoto, K. 2009]. Además, está presente una banda en 1384  $\text{cm}^{-1}$  asignada al ion nitrato que se encuentra fuera de la esfera de coordinación del compuesto completando la carga para neutralizar el compuesto. Todo esto se confirmó cuando se resolvió la estructura de rayos X de monocristal de **1**. Además, se realizaron cálculos teóricos que mostraron patrones de las bandas vibracionales correspondientes al enlace C–O– $\text{Mn}^{2+}$ , C–O– $\text{Mn}^{3+}$  y C–O– $\text{Mn}^{4+}$ , éstas se compararon con lo encontrado en la literatura (Figura 18) [Lever, A. B. P. *et al.*, 1971, Müller A. *et al.*, 1993]. En este compuesto no se coordinó el ligante azido, ya que la banda en IR característica de este ion no se observa.

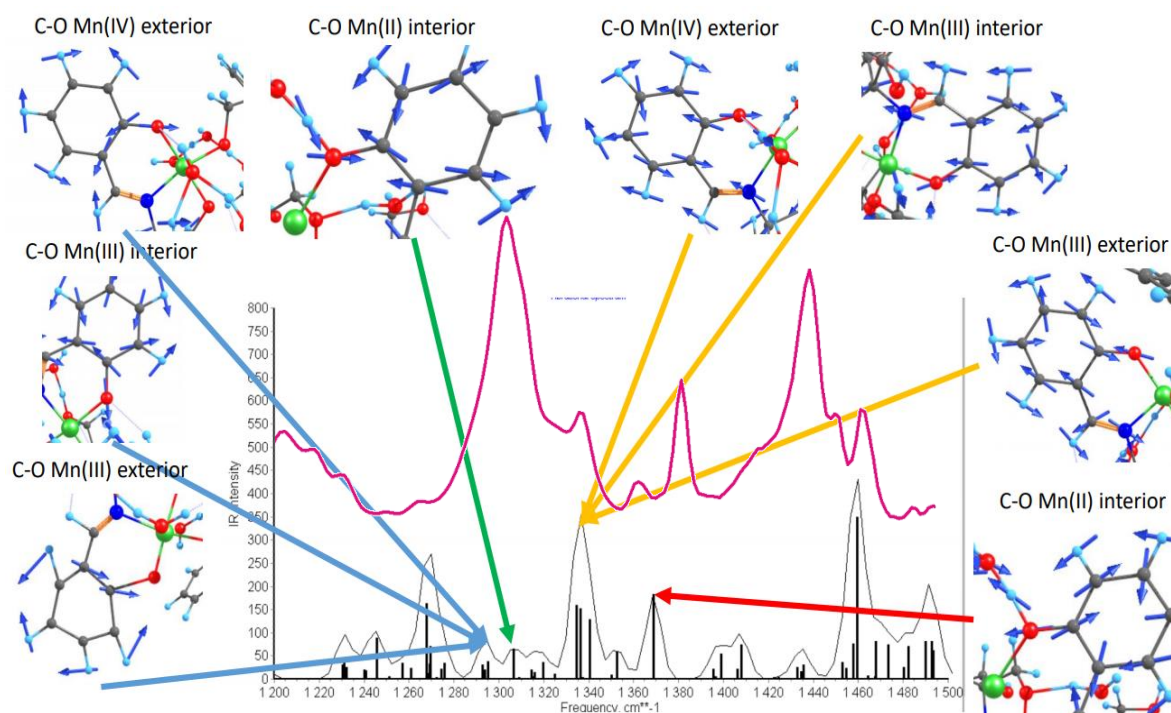


Figura 18. Espectro de Infrarrojo experimental de **1** comparado con la banda vibracional teórica C–O– $\text{Mn}^{n+}$ .

En **2-4**  $\text{Cu}^{2+}$  también se encontraron nuevas bandas en 466  $\text{cm}^{-1}$  y 472  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a los

nuevos enlaces formados Cu–O y Cu–N<sub>imina</sub> respectivamente [Hathaway, B. J. y Tomlinson, A. A., **1970**; Hazra, M. *et al.*, **2014**; Qian, S.-S. *et al.*, **2013**; Vrdoljak, V. *et al.*, **2016**]. En **2** no se coordina el ligante azido, mientras que en **3** y **4** se encontró la banda característica del ligante azido de 2127 cm<sup>-1</sup>, desplazada hacia menores energías, lo que indica la coordinación al ion metálico, Hirota S. y colaboradores exponen que cuando se observan frecuencias  $\nu_{N_3^-}$  menores que 2060 cm<sup>-1</sup> el ligante azido se encuentra coordinado terminalmente o en complejos de cobre puenteados de manera  $\mu$ -1,3-azido y para valores mayores que 2060 cm<sup>-1</sup> de manera  $\mu$ -1,1-azido, entonces, de acuerdo a los valores observados se propone que el ligante azido se encuentre coordinado de manera *end-on* [Hirota, S. *et al.*, **1998**; Khalaji, A. D. y Stoekli-Evans, H., **2009**; Nakamoto, K., **2009**]. Por lo tanto, en el Infrarrojo se observó la coordinación del ligante H<sub>4</sub>L mediante el oxígeno y el nitrógeno ya que las bandas C=N y C–O se vieron afectadas, al igual que las constantes de fuerza disminuyeron en esos enlaces. Se observó también la coordinación del ligante azido en los compuestos **3** y **4** pero en **1** y **2** no.

## CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X DE MONOCRISTAL

Una de las técnicas para determinar la estructura espacial de las moléculas que forman monocristales se basa en la interacción de rayos X con los electrones de los átomos que conforman una estructura cristalina, éstos son difractados por los planos de la red cristalina (Figura 19). La difracción de rayos X muestra el ordenamiento regular de las moléculas en el cristal y la posición en el espacio que ocupa cada átomo en la molécula.

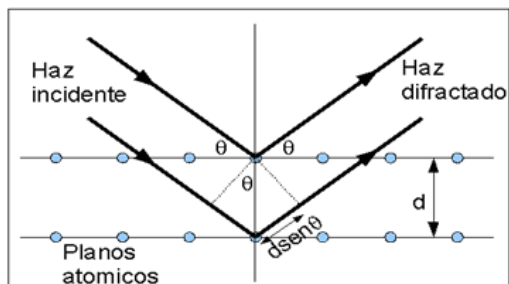


Figura 19. Interacción de los rayos X con un cristal.

La información de la estructura molecular que se obtiene de esta técnica, como los átomos que están presentes, distancias y ángulos de enlace. Permiten establecer la simetría, geometría, interacciones, caminos de comunicación electrónica y magnética, así como un posible arreglo de orbitales moleculares y magnéticos, todo esto junto con la información de otros estudios ayuda a entender y explicar el comportamiento, características y propiedades de los compuestos en el estado cristalino.

La expresión matemática usada para describir cómo interactúan los rayos X con la red cristalina para producir los patrones de difracción está dada por la ley de Bragg (Ec. (7)):

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad \text{Ec. (7)}$$

Donde  $n$  es número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia perpendicular entre planos adyacentes y  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y el plano difractado. Para que la difracción ocurra es necesario que las ondas dispersadas por los planos estén en fase, a esto se le conoce como interferencia constructiva [Drago, R. S., 1992].

Una celda unidad se designa por seis parámetros de red,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ . Éstos corresponden a las longitudes y los ángulos de la celda unitaria. El volumen de la celda unidad para cualquier sistema cristalino se puede obtener mediante la siguiente ecuación (8):

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad \text{Ec. (8)}$$

Existen 7 sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, romboédrico, tetraédrico, ortorrómbico, monoclinico, triclínico y existen sistemas simples, centrado en el cuerpo y centrado en las caras, estos sistemas cristalinos dan lugar a catorce redes de Bravais [Drago, R. S., 1992].

En este trabajo se lograron obtener monocristales de los compuestos **1-4** y se realizó la caracterización estructural mediante la espectroscopia de rayos X de monocristal. A continuación, se describirán las estructuras.

### Análisis cristalográfico de 1

**1**·H<sub>2</sub>O son cristales rectangulares color guinda muy pequeños que cristalizaron en una celda triclínica con un grupo espacial *P*-1, los datos cristalográficos se muestran en la Tabla 4, la estructura es un tetrámero centrosimétrico de manganeso formado por un complejo dicatiónico, iones nitrato y una molécula de agua por cada unidad Mn<sub>4</sub> en la red del cristal [Mn<sup>n+</sup><sub>4</sub>(HL<sup>3-</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. El compuesto presenta un centro de inversión, sin embargo, los datos espectroscópicos de RPE para **1** muestran que los estados de oxidación en el clúster [Mn<sub>4</sub>] son 2+, 3+ y 4+, ya que los iones de Mn<sup>2+, 3+ y 4+</sup> (*s* = 5/2, *s* = 3/2 y *s* = 1) están involucrados en la molécula; por lo tanto **1** se puede considerar como un compuesto de valencia mixta clase 3, de acuerdo con la clasificación Robin-Day, o como un sistema límite en la frontera entre las clases 2 y 3 (Figura 20) [Robin, M. B. y Day, P., 1967].

Tabla 4. Datos cristalográficos y refinamiento de 1.

<i>Fórmula empírica</i>	<i>C<sub>44</sub> H<sub>60</sub> Mn<sub>4</sub> N<sub>6</sub> O<sub>27</sub></i>
<i>Peso de la fórmula</i>	<i>1324.74</i>
<i>Sistema cristalino</i>	<i>Triclínico</i>
<i>Grupo espacial</i>	<i>P-1</i>
<i>Dimensiones de la celda unidad</i>	
<i>a = 10.757(3) Å</i>	<i>α = 98.72(2)°.</i>
<i>b = 11.687(3) Å</i>	<i>β = 110.37(2)°.</i>
<i>c = 13.328(4) Å</i>	<i>γ = 108.08(2)°.</i>
<i>Volumen</i>	<i>1428.4(7) Å<sup>3</sup></i>
<i>Z</i>	<i>1</i>
<i>Factor-R (%)</i>	<i>R = 12.43</i>

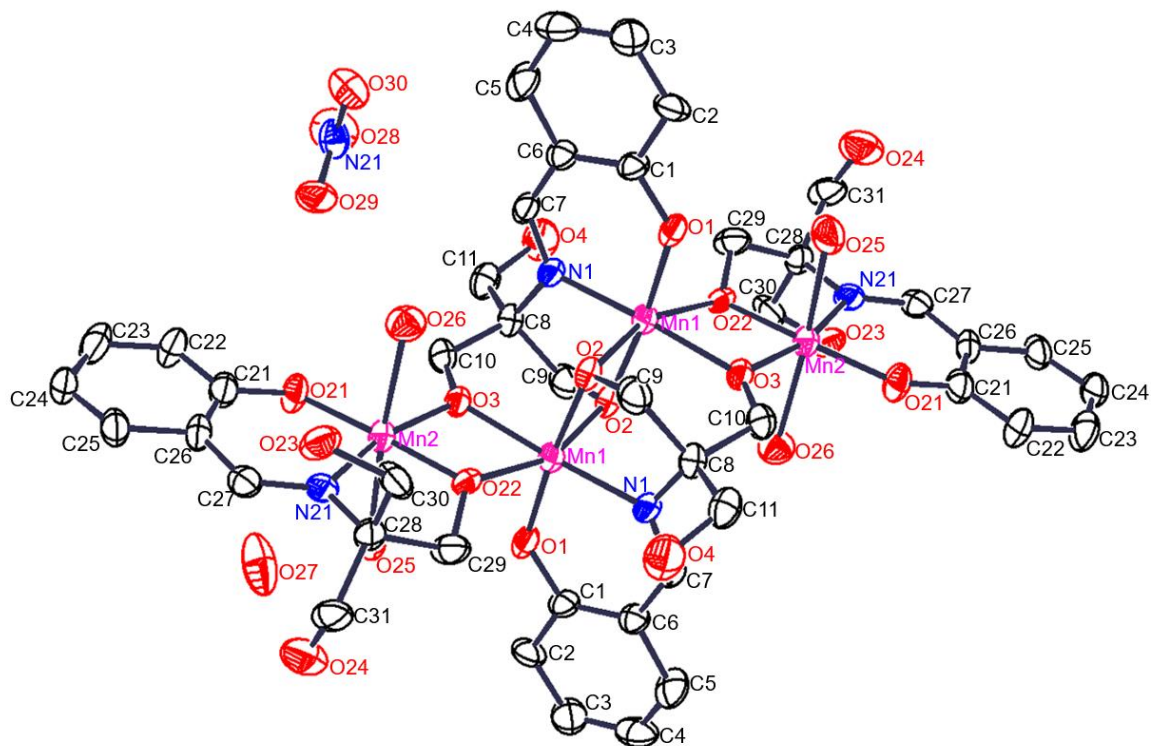


Figura 20. Estructura molecular de **1**. Diagrama ORTEP al 20% de probabilidad de los elipsoides. Los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.

La molécula muestra un núcleo de  $[\text{Mn}_4 \mu_6\text{-O}]$  con cuatro moléculas del ligante coordinadas por medio del oxígeno del grupo fenólico, por un átomo de oxígeno del grupo alcohol donde actúan como puente con el ion de Mn vecino, por el N del grupo imina y dos moléculas de agua en posición axial en los Mn2 laterales. Los cuatro iones de manganeso son hexacoordinados y dos sitios diferentes de coordinación fueron identificados donde Mn1 y Mn2 son individualmente quelados por los átomos donadores de dos ligantes  $\text{HL}^{3-}$  y por los átomos donadores de dos ligantes  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  con distancias Mn1–O que van desde 1.875(10) - 2.161(10) Å y Mn2–O desde 1.852(9) - 2.305(12) Å (Tabla 5).

La geometría alrededor de cada ion de Mn es octaédrica y están coordinados por cinco oxígenos y un nitrógeno, el compuesto presenta una distorsión axial de Jahn-Teller ya que las distancias alrededor de todos los iones de Mn son significativamente mayores en la posición axial que las ecuatoriales, éstas distancias son de Mn1–O22 = 2.152(9) Å, Mn1–O2 = 2.161(10) Å, Mn2–O25 = 2.305(12) Å y Mn2–O26 = 2.240(11) Å [Taguchi, T. *et al.*, 2014], la posición axial de Mn1 está ocupada por dos átomos de oxígeno del grupo –OH

del ligante y en Mn2 está ocupada por oxígenos de moléculas de agua (Figura 21). Además, la desviación de Mn2 del plano que forman los átomos O21, N21, O22 y O3 es de 0.013 Å y para Mn1 del plano que forman los átomos O3, O1, O2 y N1 es de 0.125 Å. Los ángulos para una geometría octaédrica perfecta serían de 90° y 180°, en **1** se tienen ángulos en un intervalo de 83.1(5)° - 99.9(5)° y 166.6(5)° - 176.5(5)° respectivamente. Álvarez S. y colaboradores [Álvarez S. *et al.*, **2002**] proponen un cálculo para estimar la distorsión de la geometría  $O_h$  a  $D_{4h}$  mediante la siguiente ecuación:

$$S(O_h) = 5.39 \cdot \Delta^2 - 0.33 \cdot |\Delta|$$

Donde  $\Delta$  es la diferencia entre la distancia más larga y la distancia más corta, adoptando un signo positivo para una elongación octaédrica y un signo negativo para la distorsión opuesta, un octaedro comprimido, además este parámetro es cero para una geometría  $O_h$  perfecta.

En el cálculo se obtiene que Mn1 tiene un  $S(O_h) = 0.34$  y Mn2 un  $S(O_h) = 0.96$ , este valor indica que el Mn1 tiene menor distorsión que el Mn2, esto es congruente con la propuesta de los estados de oxidación para Mn1 de 2+ y para Mn2 de 4+, ya que de acuerdo con la literatura es más probable que el ion de  $Mn^{4+}$  presente mayor distorsión hacia un  $D_{4h}$  que los iones de  $Mn^{2+}$  [Dunitz J. D. y Orgel, L. E., **1957**].

También los ángulos Mn1–O2,3,22–Mn2 están en el intervalo de 97.1(4) - 100.8(5)°. Las distancias Mn2...Mn1#1 = 3.086(3) Å y Mn1...Mn1#1 = 3.036(5) Å. De acuerdo con la literatura se sugiere que Mn1 tiene un estado de oxidación 3+ y 2+, Mn2 de 3+ y 4+ [Liu, W. y Thorp, H. H., **1993**; Brown, I. D. y Altermatt, D., **1985**]. Esta asignación de los estados de oxidación se ve apoyada por los estudios de RPE y considerando los cálculos teóricos con la posibilidad de tener iones de Mn con estado de oxidación 2+, 3+ y 4+.

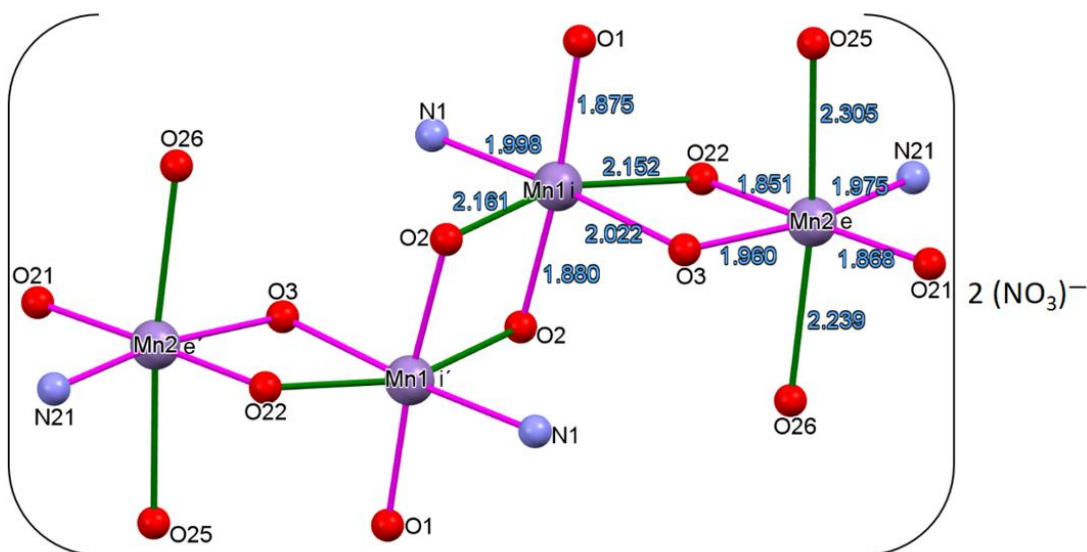


Figura 21. Núcleo de la estructura **1** mostrando la distorsión axial en color verde y las cargas de los iones de *Mn1* y *Mn2*.

**Tabla 5.** Longitud de enlace (Å) y ángulos (°) de **1**. Transformación de simetría para generar átomos equivalentes: #1 -x+1,-y+2,-z+1

Mn1–O1	1.875(10)	O2–Mn1–O22#1	89.6(4)
Mn1–O2	1.880(10)	N1–Mn1–O22#1	103.7(4)
Mn1–N1	1.997(11)	O3#1–Mn1–O22#1	75.0(4)
Mn1–O3#1	2.023(9)	O1–Mn1–O2#1	95.4(4)
Mn1–O22#1	2.152(9)	O2–Mn1–O2#1	82.9(4)
Mn1–O2#1	2.161(10)	N1–Mn1–O2#1	93.4(4)
Mn1–Mn1#1	3.036(5)	O3#1–Mn1–O2#1	87.2(4)
Mn1–Mn2#1	3.068(3)	O22#1–Mn1–O2#1	160.3(3)
Mn2–O22	1.852(9)	O22–Mn2–O21	176.5(4)
Mn2–O21	1.868(10)	O22–Mn2–O3	83.6(4)
Mn2–O3	1.960(9)	O21–Mn2–O3	99.8(4)
Mn2–N21	1.976(12)	O22–Mn2–N21	83.1(5)
Mn2–O26	2.240(11)	O21–Mn2–N21	93.5(5)
Mn2–O25	2.305(12)	O3–Mn2–N21	166.6(4)
Mn1–O2–Mn1#1	97.1(4)	O22–Mn2–O26	89.9(4)
Mn2–O3–Mn1#1	100.8(5)	O21–Mn2–O26	90.0(5)
Mn2–O22–Mn1#1	99.8(4)	O3–Mn2–O26	85.5(4)
O1–Mn1–O2	174.3(4)	N21–Mn2–O26	96.5(5)
O1–Mn1–N1	92.1(4)	O22–Mn2–O25	90.0(4)
O2–Mn1–N1	82.6(4)	O21–Mn2–O25	90.6(5)
O1–Mn1–O3#1	92.5(4)	O3–Mn2–O25	85.9(4)

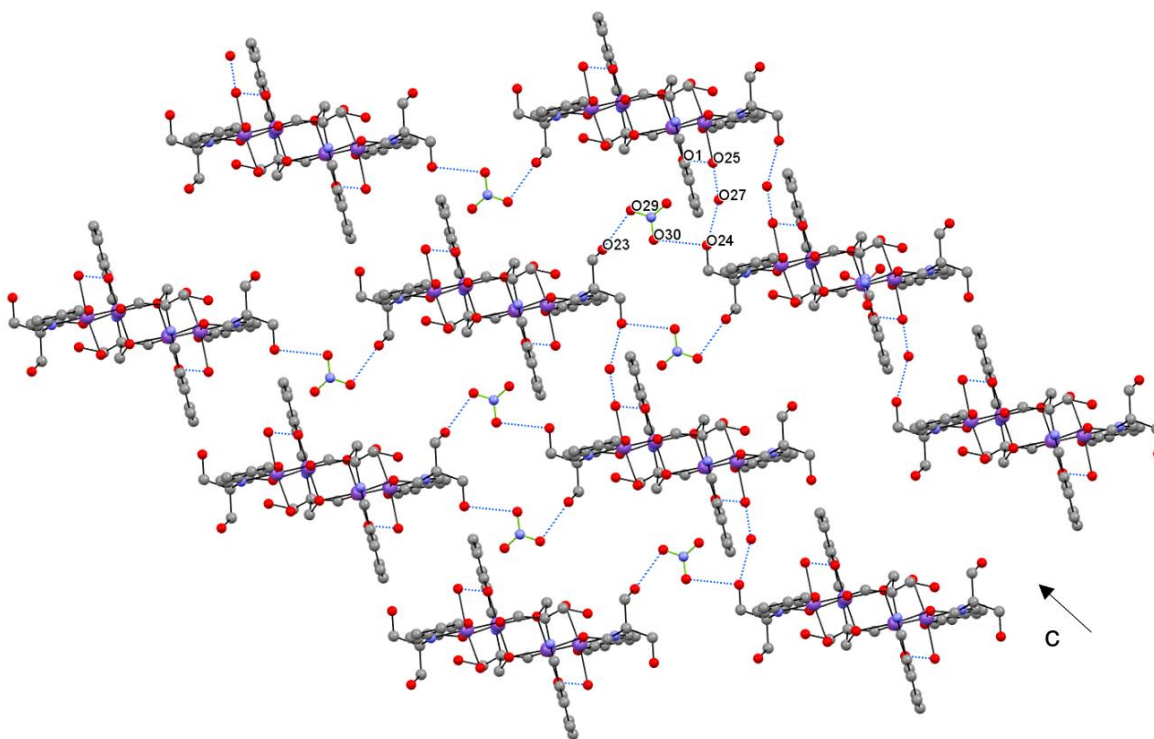
O2–Mn1–O3#1	92.8(4)	N21–Mn2–O25	92.1(5)
N1–Mn1–O3#1	175.3(5)	O26–Mn2–O25	171.3(4)
O1–Mn1–O22#1	93.8(4)	O2–Mn1–O22#1	89.6(4)

Los puentes de hidrógeno intermolecular entre los iones nitrato y los átomos de oxígeno del alcohol no desprotonado crea una estructura supramolecular 2D en forma de zigzag a lo largo del eje *c* (Figura 22). Además, las moléculas de agua no coordinada y coordinada ayudan a estabilizar otra molécula vecina. Las distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno se muestran en la Tabla 6 indicando interacciones débiles ya que son mucho mayores a 1.8 Å y menores a 180°, valores típicos ideales para una interacción por puente de hidrógeno [Daub, G. W. y Seese W. S., 2005; Sigala, P. A. *et al.*, 2015].

**Tabla 6.** Interacciones por puentes de hidrógeno en **1** (Å y °).

<i>O–H...A</i>	<i>d(O–H)</i>	<i>d(H...A)</i>	<i>d(O...A)</i>	<i>&lt;(OHA)</i>
<i>O23–H23...O30#2</i>	0.82	2.37	3.107(18)	149.3
<i>O25–H25...O27</i>	0.89	1.96	2.77(3)	149.6
<i>O26–H26...O23#2</i>	0.85	2.23	2.775(15)	121.5

Transformación de simetría usada para generar átomos equivalentes: #2 -x+1,-y+1,-z+1



**Figura 22.** Puentes de hidrógeno intermolecular e intramolecular de **1** denotados con líneas punteadas en color azul a lo largo del eje *c*. Los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.

## Análisis cristalográfico de 2

El compuesto **2·CH<sub>3</sub>OH** cristaliza en una celda triclínica *P*-1, los datos de la celda y el refinamiento se encuentran en la Tabla 7, consiste en un clúster tetranuclear con un núcleo [Cu<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)<sub>4</sub>] formando un cubano distorsionado con cuatro ligantes y fórmula general [Cu<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L<sup>2-</sup>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O]·CH<sub>3</sub>OH (Figura 23). El empaquetamiento de la celda contiene dos moléculas clúster relacionadas por el centro de inversión. Dos iones de Cu<sup>2+</sup> son hexacoordinados por cinco oxígenos del ligante y un nitrógeno del grupo imina; formando así un octaedro distorsionado. Los otros dos Cu<sup>2+</sup> son pentacoordinados por cuatro oxígenos del ligante y un nitrógeno de la imina presentando una geometría pirámide de base cuadrada (Figura 25). El ligante H<sub>4</sub>L no sólo actúa como un quelato sino también como un ligante puente mediante los átomos de oxígeno del grupo hidroxilo y actúan como puentes μ<sub>3</sub>-O que conectan dos átomos de Cu<sup>2+</sup> vecinos.

<b><i>Fórmula empírica</i></b>	<b><i>C<sub>45</sub> H<sub>58</sub> Cu<sub>4</sub> N<sub>4</sub> O<sub>18</sub></i></b>	
<b><i>Peso de la fórmula</i></b>	<b><i>2163.14</i></b>	
<b><i>Sistema cristalino</i></b>	<b><i>Triclínico</i></b>	
<b><i>Grupo espacial</i></b>	<b><i>P-1</i></b>	
<b><i>Dimensiones de la celda unidad</i></b>	<b><i>a = 10.4216(4) Å</i></b>	<b><i>α = 67.940(3)°</i></b>
	<b><i>b = 15.0435(6) Å</i></b>	<b><i>β = 74.336(3)°</i></b>
	<b><i>c = 17.7241(7) Å</i></b>	<b><i>γ = 71.657(3)°</i></b>
<b><i>Volumen</i></b>	<b><i>2407.79(18) Å<sup>3</sup></i></b>	
<b><i>Z</i></b>	<b><i>2</i></b>	
<b><i>Factor-R (%)</i></b>	<b><i>R = 2.96</i></b>	

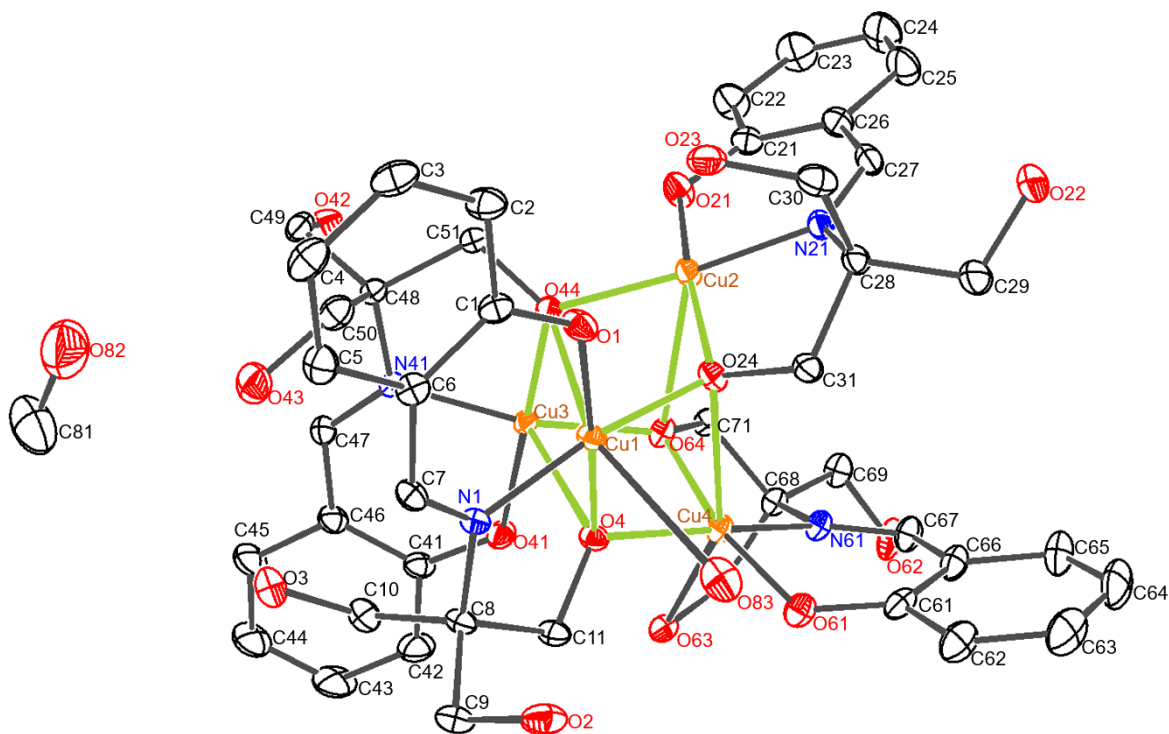


Figura 23. Estructura de 2. Diagrama ORTEP al 30% de probabilidad de los elipsoides, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.

Los iones Cu1 y Cu4 tienen una geometría de octaedro distorsionado con distancias Cu–O en el plano ecuatorial que van desde 1.9068(15)-1.9564(15) Å, Cu–N de 1.9348(17)-1.9438(19) Å y distancias axiales Cu–O que van desde 2.6008(15)-2.785(2) Å y son menores de acuerdo con la suma de radios de van der Waals; por lo que hay un enlace covalente coordinado (Tabla 8), estos valores en la posición axial nos indican la fuerte distorsión de Jahn-Teller que presentan los iones de Cu<sup>2+</sup> en una geometría octaédrica y son comparables con los valores encontrados en la literatura para este tipo de compuestos que tienen un núcleo de cubano en la molécula [Vrdoljak V. *et al.*, **2016**; Biswas M. *et al.*, **2009**; Qian, S.-S. *et al.*, **2013**].

**Tabla 8.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace representativos de 2.

Cu1–O1	1.9068(15)	N1–Cu1–O4	84.09(7)
Cu1–O24	1.9292(15)	O1–Cu1–O44	92.49(6)
Cu1–N1	1.9348(17)	O4–Cu1–O44	83.31(5)
Cu1–O4	1.9386(14)	O1–Cu1–O83	98.29(7)
Cu1–O44	2.7806(17)	O24–Cu1–O83	89.66(6)
Cu1–O83	2.785(2)	O21–Cu2–O24	171.07(8)
Cu2–O21	1.8910(17)	O21–Cu2–N21	94.48(7)
Cu2–O24	1.9392(15)	O24–Cu2–N21	83.72(7)
Cu2–N21	1.9476(17)	O21–Cu2–O44	95.61(7)
Cu2–O44	1.9587(15)	O24–Cu2–O44	88.35(6)
Cu2–O64	2.6408(15)	N21–Cu2–O44	162.76(8)
Cu3–O41	1.9144(15)	O21–Cu2–O64	96.01(6)
Cu3–O64	1.9350(15)	O24–Cu2–O64	77.81(5)
Cu3–O44	1.9358(14)	N21–Cu2–O64	122.77(6)
Cu3–N41	1.9366(17)	O44–Cu2–O64	69.94(5)
Cu3–O4	2.5833(15)	O41–Cu3–O64	93.32(7)
Cu4–O61	1.9190(15)	O41–Cu3–O44	174.54(8)
Cu4–O64	1.9309(15)	O64–Cu3–O44	88.24(6)
Cu4–N61	1.9438(19)	O41–Cu3–N41	94.87(7)
Cu4–O4	1.9564(15)	O64–Cu3–N41	168.03(7)
Cu4–O24	2.6008(15)	O44–Cu3–N41	84.42(7)
Cu4–O63	2.7219(18)	O41–Cu3–O4	86.56(6)
O1–Cu1–O24	91.46(7)	O64–Cu3–O4	72.24(6)
O1–Cu1–N1	95.52(7)	O44–Cu3–O4	88.94(6)
O24–Cu1–N1	171.47(7)	N41–Cu3–O4	116.94(6)
O1–Cu1–O4	175.05(7)	O61–Cu4–O64	168.29(7)
O24–Cu1–O4	89.38(6)	O61–Cu4–N61	93.36(7)
N1–Cu1–O4	84.09(7)	O64–Cu4–N61	83.10(7)
O1–Cu1–O44	92.49(6)	O61–Cu4–O4	96.81(7)
O24–Cu1–O44	67.68(5)	O64–Cu4–O4	88.57(6)
N1–Cu1–O44	116.76(6)	N61–Cu4–O4	166.51(7)
O61–Cu4–O24	92.80(6)		
O64–Cu4–O24	78.97(6)		
N61–Cu4–O24	116.69(6)		
O4–Cu4–O24	71.72(5)		
O61–Cu4–O63	111.89(6)		
O64–Cu4–O63	77.55(6)		
N61–Cu4–O63	70.72(6)		
O4–Cu4–O63	97.17(6)		
O24–Cu4–O63	154.24(5)		

En un sistema pentacoordinado como el representado en la Figura 24, idealmente la geometría pirámide de base cuadrada se asocia con  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , para A como el ligante axial ( $\beta$  es el mayor de los ángulos BMC). La utilidad de una métrica simple para evaluar la forma molecular es mejor ejemplificada por el parámetro  $\tau_5$  para un compuesto pentacoordinado, introducido en 1966 por Muetterties E. L. y R. A. Schunn R. A., posteriormente Addison A. W. y colaboradores en 1984 también utilizaron el parámetro angular estructural  $\tau_5$  con la siguiente ecuación (9):

$$\tau_5 = (\beta - \alpha) / 60 \quad \text{Ec. (9)}$$

Donde  $\alpha$  y  $\beta$  están en grados, se puede calcular fácilmente este parámetro utilizando los dos ángulos de enlace más grandes alrededor del ion metálico pentacoordinado, para dar un índice del grado de trigonalidad. Por lo tanto, una estructura bipirámide trigonal con simetría  $D_{3h}$  tiene  $\tau_5 = 1$ , mientras que una estructura pirámide de base cuadrada con simetría  $C_{4v}$  tiene  $\tau_5 = 0$  [Yang, L. *et al.*, 2007].

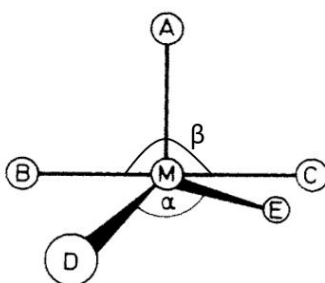


Figura 24. Representación de la estructura pirámide de base cuadrada con el parámetro  $\alpha$  y  $\beta$ .

Además, la elongación de estos enlaces se debe a la repulsión entre los pares de electrones libres del ligante que se enfrentan entre sí y cuyo plano promedio divergen hacia la parte exterior del compuesto [Rogolino, D. *et al.*, 2015; Aono, T. *et al.*, 1997]. Los iones de Cu2 y Cu3 exhiben una geometría de pirámide de base cuadrada con una pequeña distorsión trigonal concordante con el valor de  $\tau$  calculado igual a 0.138 para el ion Cu2 y 0.108 para el ion Cu3 (Figura 25) [Muetterties E. L. y R. A. Schunn R. A, 1966; Addison, A. W. *et al.*, 1984].

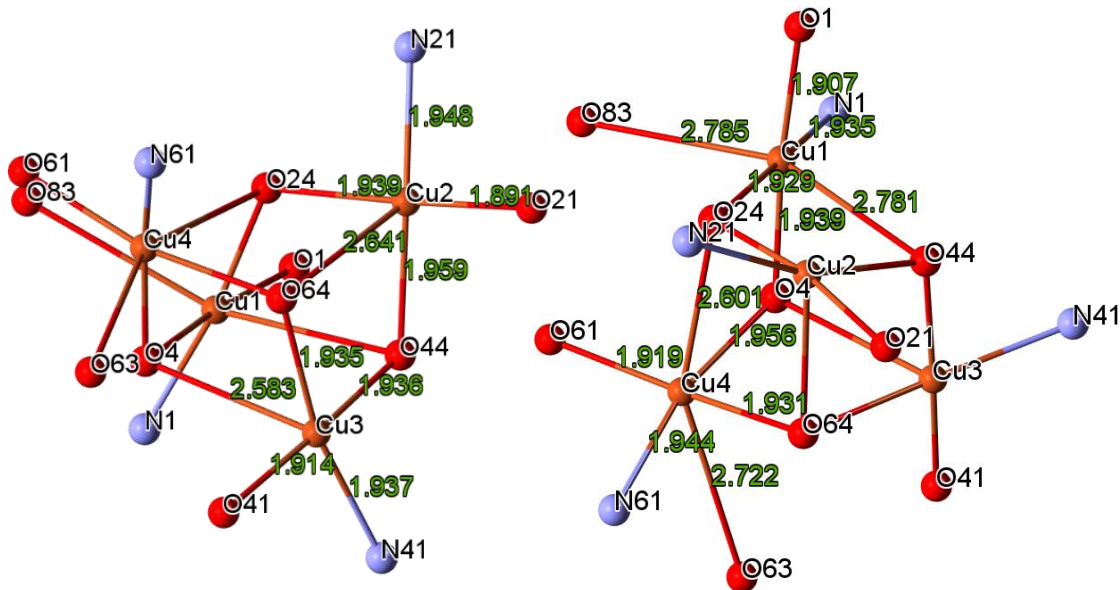


Figura 25. Geometría de Cu1 y Cu4 de octaedro distorsionado, Cu2 y Cu3 de pirámide de base cuadrada en 2.

Separaciones intraclúster metal - metal de los pares Cu1–Cu2, Cu1–Cu3, Cu1–Cu4, Cu2–Cu3, Cu2–Cu4, Cu3–Cu4 son 3.2899(4), 3.3821(4), 3.1787(4), 3.2432(4), 3.5215(4) y 3.1764(4) Å; respectivamente, lo que indica que no hay enlace entre los iones de Cu de acuerdo con la suma de radios metálicos, sin embargo, estos cuatro átomos de Cu forman un tetraedro distorsionado, con aristas correspondientes a las distancias Cu–Cu en el clúster (Figura 26). Los ángulos Cu–Cu–Cu (valor ideal: 60° para un tetraedro regular) tienen pequeñas desviaciones al ángulo de 60° reportados en la Tabla 9 [Dey, M. *et al.*, 2002; Shiga, T. y Oshio, H., 2005]. El núcleo Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> contiene cuatro distancias Cu···Cu cortas y dos largas que pueden clasificarse como la clase “4+2” tal como la define Ruiz y colaboradores [Ruiz, E. *et al.*, 2001].

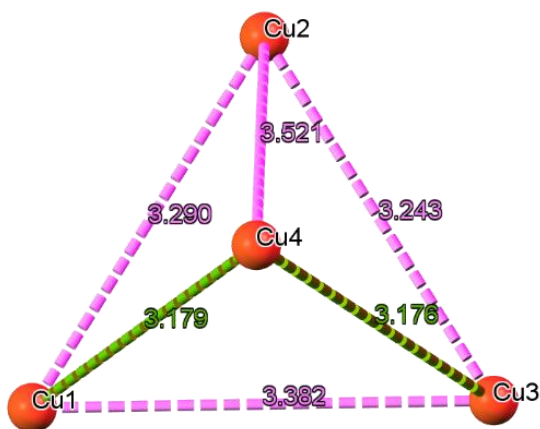
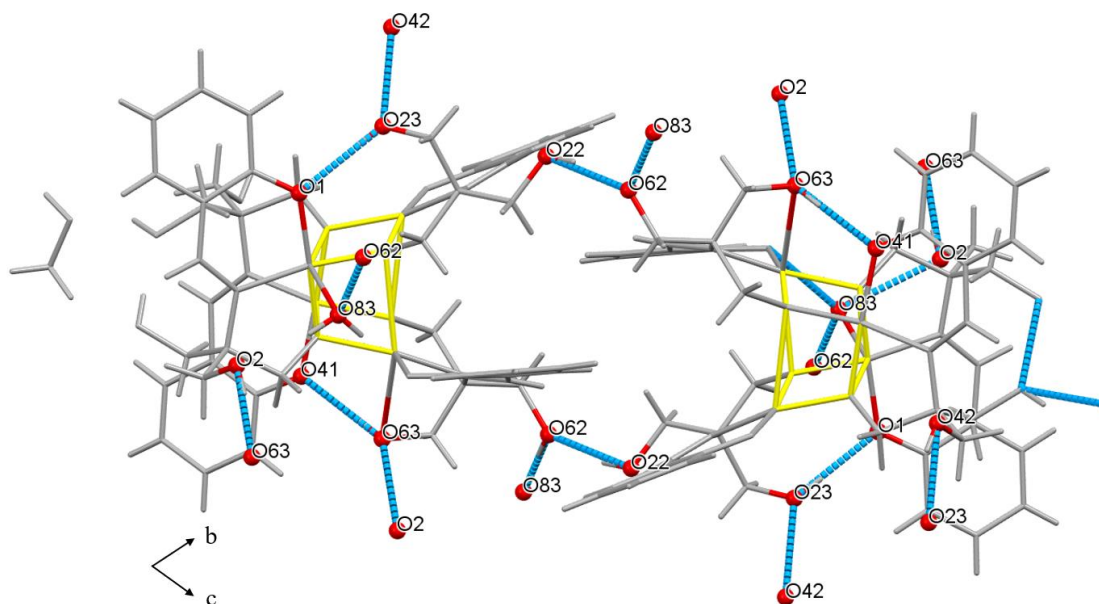


Figura 26. Distancias Cu...Cu que forman un tetraedro en **2**.

Las interacciones por puente de hidrógeno se observan vía intermolecular (Figura 27) entre los grupos alcoxi no coordinados con las moléculas vecinas e intramolecular con el grupo fenoxi coordinado con distancias H...O de 1.89 Å y un ángulo O-H...O de 174° (Tabla 10), además, la aparición de puentes de hidrógeno intradiméricos puede ser favorable para la estabilización de las unidades diméricas, que son consistentes con las observaciones de cuatro distancias cortas y dos distancias largas Cu...Cu para la clase “4+2” del núcleo. Además, los puentes de hidrógeno intradiméricos se observan comúnmente para la clase "4+2" de núcleos de Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Por lo tanto, se puede concluir que los puentes de hidrógeno intradiméricos juegan un papel importante en la formación de la clase "4+2" de núcleo Cu<sub>4</sub>O<sub>4</sub> [Burkhardt, A. *et al.*, 2008]. También se observan puentes de hidrógeno vía intermolecular a través de los átomos de oxígeno del ligante y del metanol que se encuentra en la red cristalina, cada molécula en la red del cubano en **2** está conectada con tres moléculas vecinas a través de interacciones tipo O-H...O que provienen de los grupos –CH<sub>2</sub>–OH libres que resultan en la red tridimensional de las moléculas [Dey, M. *et al.*, 2002].

**Tabla 10.** Parámetros de los puentes de hidrógeno en la estructura 2.

	D–H (Å)	H···A (Å)	D···A (Å)	D–H···A (°)
<i>O2–H2···O63</i>	0.841(18)	1.869(19)	2.706(2)	174(3)
<i>O22–H22···O62</i>	0.879(19)	1.86(2)	2.723(3)	166(4)
<i>O23–H23···O1</i>	0.796(18)	1.890(19)	2.684(2)	174(4)
<i>O62–H62···O83</i>	0.824(18)	1.866(19)	2.686(3)	174(4)
<i>O63–H63···O41</i>	0.822(18)	1.883(18)	2.703(2)	175(3)



*Figura 27.* Arreglo de la estructura de 2 con las interacciones por puentes de hidrógeno.

### Análisis cristalográfico de 3

Para **3** se obtuvieron cristales verdes adecuados para la resolución de su estructura donde se observa que pertenece a un sistema triclinico con un grupo espacial *P*-1 (Tabla 11) y fórmula general  $[\text{Cu}_4-\mu_3\text{-N}_3(\text{H}_2\text{L}^{2-})_2(\text{HL}^{3-})\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdot 9.4\text{H}_2\text{O}$ , está formado por dos cubanos distorsionados de  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 28) representando cada cubano la unidad asimétrica ya que se tiene un centro de inversión. Cada cubano exhibe un núcleo donde el Cu1, Cu2, Cu3 y Cu4 tienen esferas de coordinación N5O, N4O, 2N3O y 2N4O respectivamente y se encuentran puenteados por átomos de oxígeno e iones de azida, de igual manera se exhiben dos tipos de coordinación, pirámide de base cuadrada y octaédrica. El Cu1 y el Cu4 tienen distancias de enlace Cu–O y Cu–N en la posición ecuatorial que van desde 1.906(2) a 2.069(2) Å y en las posiciones axiales de 2.290(4) - 2.732(3) Å (Tabla 12), por lo tanto, el

octaedro tiene una distorsión axial de Jahn-Teller y comúnmente se presenta esta distorsión en compuestos de coordinación con iones de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d^9$ ) [Vrdoljak, V. *et al.*, 2016; Gaur, A. *et al.*, 2016]. En cambio, el Cu2 y Cu3 muestran pentacoordinación con una geometría pirámide de base cuadrada alrededor del ion metálico y un parámetro  $\tau_5 = 0.109$  y  $\tau_5 = 0.113$  para cada ion de  $\text{Cu}^{2+}$ , esto indica que hay una pequeña desviación del plano (Figura 29) [Yang, L. *et al.*, 2007].

Tabla 11. Datos cristalográficos y refinamiento de 3.		
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{C}_{68} \text{H}_{102.8} \text{Cu}_8 \text{N}_{12} \text{O}_{35.40}$	
<b>Peso de la fórmula</b>	2163.14	
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	
<b>Grupo espacial</b>	P-1	
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	$a = 12.7227(5) \text{ \AA}$ $b = 12.9818(4) \text{ \AA}$ $c = 14.4796(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 91.737(3)^\circ$ $\beta = 108.275(3)^\circ$ $\gamma = 97.382(3)^\circ$
<b>Volumen</b>	$2245.72(13) \text{ \AA}^3$	
<b>Z</b>	1	
<b>Factor-R (%)</b>	$R = 4.31$	

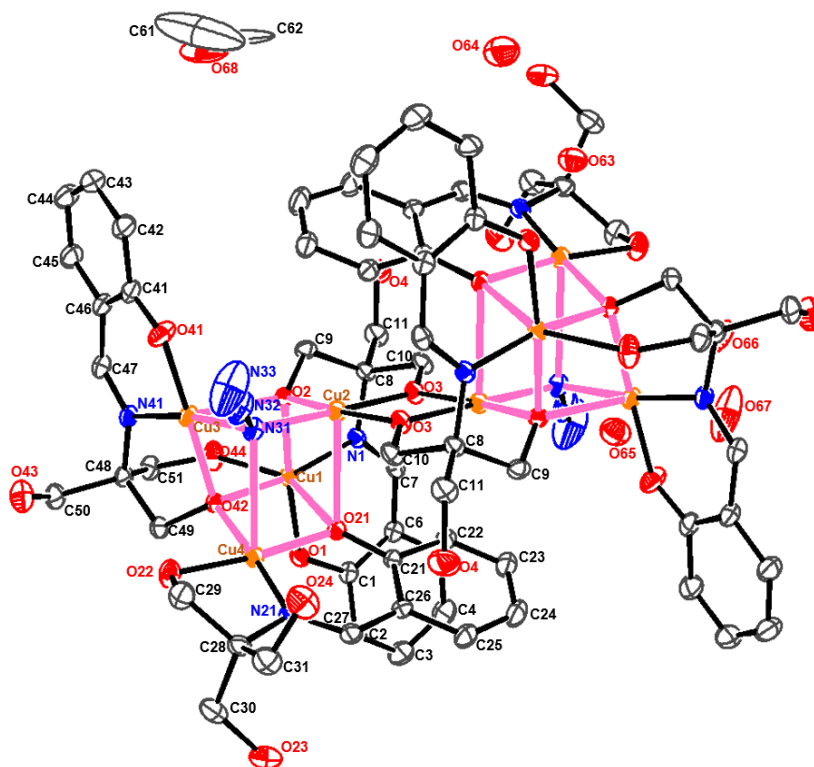


Figura 28. Estructura de 3. Diagrama ORTEP al 30 % de probabilidad de los elipsoides, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.

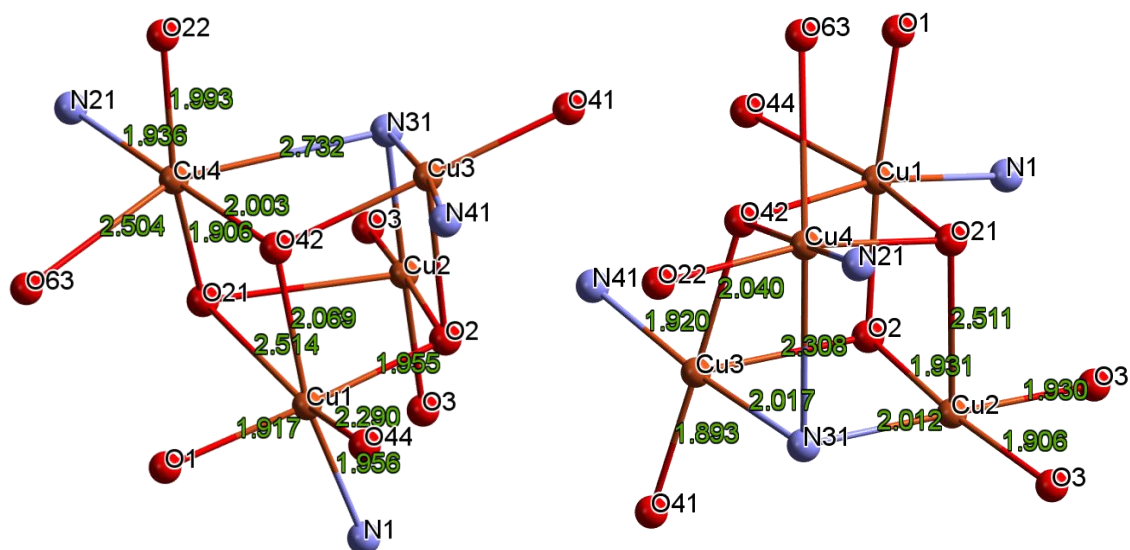


Figura 29. Núcleo de cubanos en 3 con distancias aproximadas de enlace para los iones Cu4 y Cu1 con geometría octaédrica, Cu2 y Cu3 con geometría pirámide de base cuadrada.

La separación intraclúster Cu...Cu va desde 3.0391(6)Å - 3.4559(5) Å en el cubano, pero la distancia Cu...Cu que une un cubano del otro es de 2.9584(6) Å (Figura 30a). Los ángulos que se forman con el oxígeno puenteando Cu- $\mu_3$ -O-Cu van desde 74.43(7)° - 108.9(1)° (Figura 30b). Los ángulos que se forman entre Cu3- $\mu_3$ -N<sub>azido</sub>-Cu4, Cu2- $\mu_3$ -N-Cu4 y Cu2- $\mu_3$ -N-Cu3 son de 86.3(1)°, 92.3(1)°, 101.7(1)°, respectivamente. Estos ángulos están alrededor de 90°, valor ideal para los tres ángulos que forman los vértices en un cubo [Shiga, T. *et al.*, 2005].

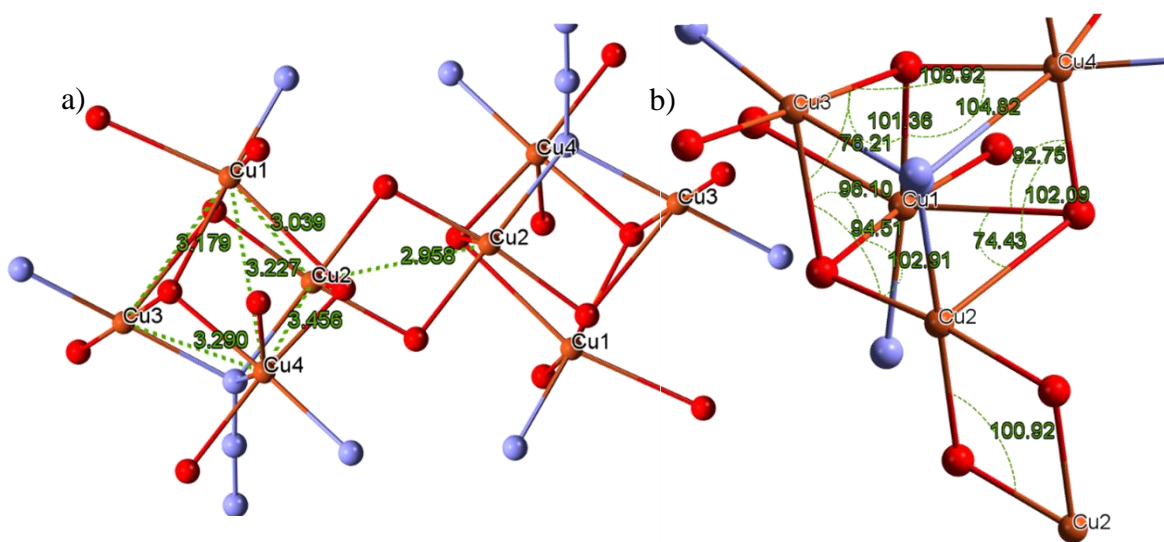


Figura 30. Núcleo de cubanos en 3, a) distancias Cu...Cu, b) ángulos Cu- $\mu_3$ -O-Cu.

**Tabla 12.** Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **3**. Operación de simetría para generar átomos equivalentes: #1  $-x+1, -y+1, -z+1$

Cu1–O1	1.917(2)	Cu3–O42	2.040(2)
Cu1–O2	1.955(2)	Cu3–O2#1	2.308(2)
Cu1–N1	1.955(3)	Cu4–O21	1.906(2)
Cu1–O42#1	2.070(2)	Cu4–N21	1.936(3)
Cu1–O44#1	2.290(3)	Cu4–O22	1.993(3)
Cu1–Cu2#1	3.0391(6)	Cu4–O42	2.002(2)
Cu2–O3	1.906(2)	Cu2#1–O2–Cu1	102.91(11)
Cu2–O3#1	1.931(3)	Cu2#1–O2–Cu3#1	94.51(10)
Cu2–O2#1	1.931(2)	Cu1–O2–Cu3#1	96.10(9)
Cu2–N31	2.012(3)	Cu2–O3–Cu2#1	100.90(11)
Cu2–Cu2#1	2.9584(8)	Cu4–O42–Cu3	108.93(11)
Cu3–O41	1.894(3)	Cu4–O42–Cu1#1	104.82(10)
Cu3–N41	1.920(3)	Cu3–O42–Cu1#1	101.35(10)
Cu3–N31	2.017(3)	Cu2–N31–Cu3	101.70(13)

Los puentes de hidrógeno en la estructura **3** se observan en la Figura 31, éstos son a través de átomos de oxígeno del grupo hidroxilo coordinado y no coordinado del ligante, así como de moléculas de agua y etanol presentes en la red cristalina formando cuadrados y pentágonos a lo largo del eje *c*, esto hace que la molécula se estabilice y sea muy rígida, por lo tanto, la molécula es muy simétrica y es estable en estado sólido [Vrdoljak, V. *et al.*, **2016**; Biswas, M. *et al.*, **2009**]. En la Tabla 13 se encuentran las distancias y ángulos de los puentes de hidrógeno débiles de acuerdo con los valores ideales de las interacciones por puentes de hidrógeno [Daub, G. W. y Seese W. S., **2005**; Sigala, P. A. *et al.*, **2015**].

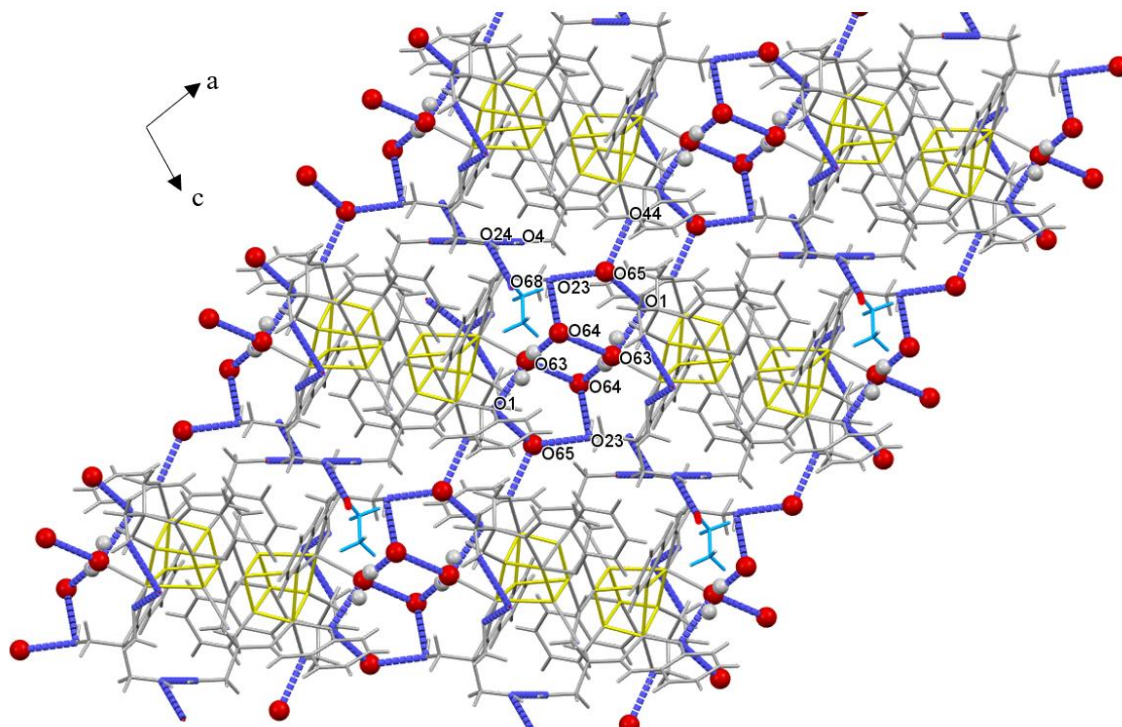


Figura 31. Arreglo supramolecular de los puentes de hidrógeno en **3**, los hidrógenos se omitieron para mayor claridad.

Tabla 13. Puentes de hidrógeno en **3** (Å y °).

D–H···A	D(D–H)	D(H···A)	D(D···A)	<(DHA)
O4–H4···O24	0.859(10)	1.99(2)	2.821(5)	164(7)
O23–H23···O64	0.851(10)	2.02(3)	2.806(7)	154(7)
O24–H24···O68#2	0.842(10)	1.95(4)	2.699(10)	148(7)
O44–H44···O65	0.854(10)	1.757(13)	2.610(5)	175(6)
O63–H63A···O64	0.849(10)	1.91(2)	2.732(6)	163(6)
O63–H63B···O1#1	0.849(10)	1.95(3)	2.739(4)	153(6)

Operaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1  $-x+1, -y+1, -z+1$  #2  $-x, -y+1, -z+1$  #3  $-x+1, -y+1, -z$  #4  $-x, -y+2, -z+1$

### Análisis cristalográfico de **4**

El compuesto **4** se obtiene de cristales morados adecuados para la resolución de su estructura y cristaliza en una celda monoclinica  $P2_1/n$  (Tabla 14), consiste en un polímero formado por tres unidades de  $\text{Cu}^{2+}$  teniendo como fórmula general  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{2-})_2(\mu\text{-N}_3)_2]$  (Figura 32) interconectados a través de un oxígeno protonado del grupo hidroxilo de la base de Schiff adyacente que forma un enlace largo Cu–O y forma cadenas simples a lo largo del

eje *c*, (Figura 33), en la Tabla 15 se enlistan algunas distancias y ángulos de enlace. El compuesto polimérico se conforma de unidades triméricas de  $\text{Cu}^{2+}$ , donde cada ion de  $\text{Cu}^{2+}$  terminal (Cu1) son pentacoordinados por dos átomos de oxígeno, uno del grupo fenólico y otro del alcohol, también se encuentra coordinado el nitrógeno de la imina y ambos cobres están puenteados por ligantes azido de forma *end-on*, a diferencia del Cu2 central éste es tetracoordinado y está enlazado a dos nitrógenos del ligante azido y a dos oxígenos del alcohol del ligante, completando así su esfera de coordinación.

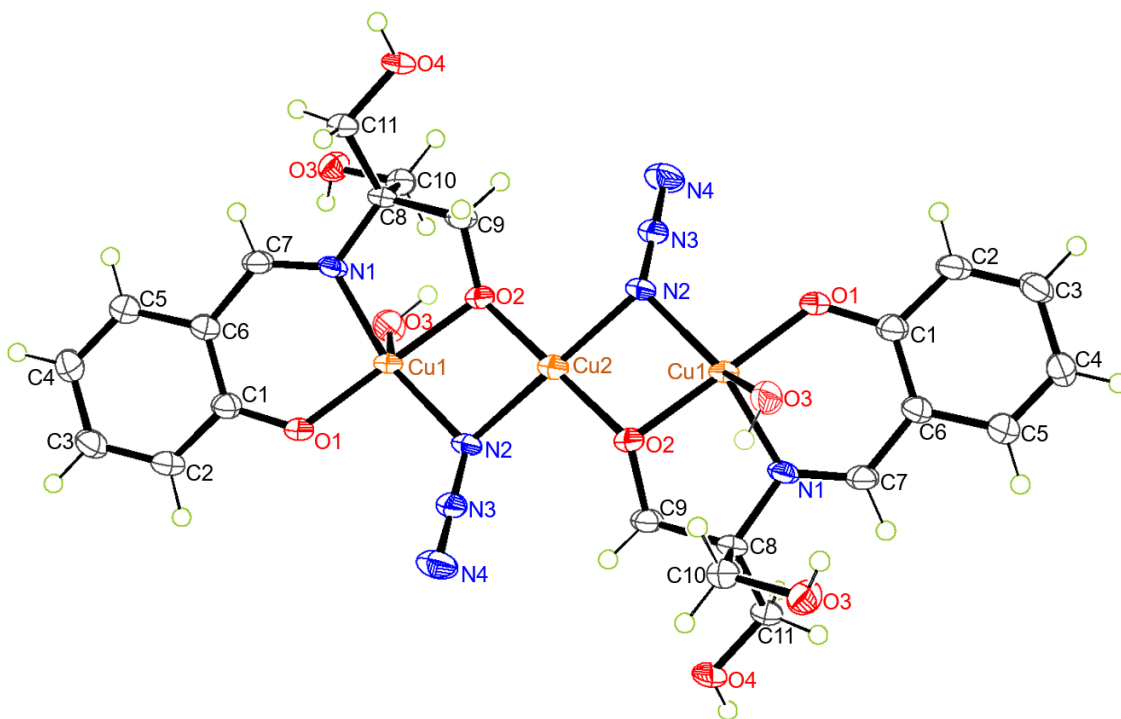


Figura 32. Estructura de 4. Diagrama ORTEP de elipsoides al 50% de probabilidad.

Tabla 14. Datos cristalográficos y refinamiento de 4.		
<b>Fórmula empírica</b>	$\text{C}_{22} \text{H}_{26} \text{Cu}_3 \text{N}_8 \text{O}_8$	
<b>Peso de la fórmula</b>	720.5	
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	
<b>Grupo espacial</b>	$\text{P2}_1/\text{n}$	
<b>Dimensiones de la celda unidad</b>	$a = 9.1496(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.6171(8) \text{ \AA}$	$\beta = 94.215(7)^\circ$
	$c = 16.3740(14) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
<b>Volumen</b>	$1287.48(19) \text{ \AA}^3$	
<b>Z</b>	2	
<b>Factor-R (%)</b>	$R = 4.11$	

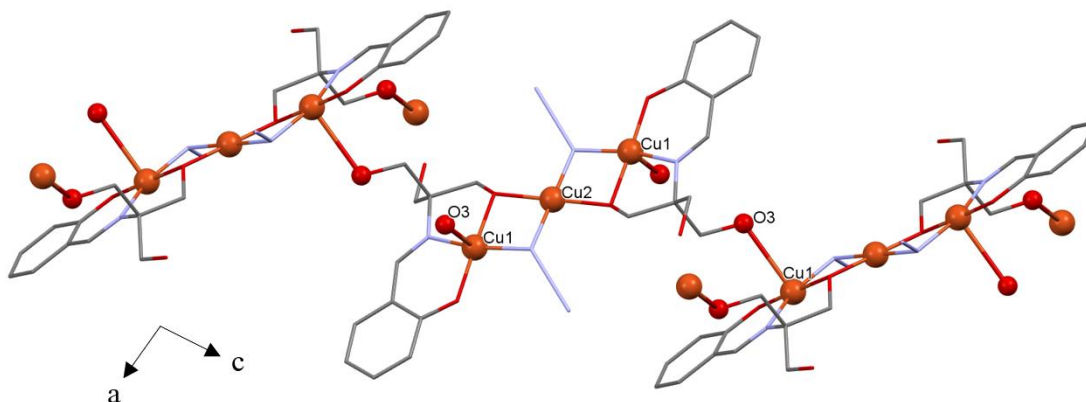


Figura 33. Arreglo polimérico de 4.

Tabla 15. Selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace para 4.

<b>Cu1–O1</b>	1.892(2)	<b>O1–Cu1–N2#1</b>	96.77(10)
<b>Cu1–N1</b>	1.923(3)	<b>O2–Cu1–N2#1</b>	81.80(10)
<b>Cu1–O2</b>	1.927(2)	<b>O1–Cu1–O3#2</b>	82.35(9)
<b>Cu1–N2#1</b>	1.997(3)	<b>N1–Cu1–O3#2</b>	103.53(10)
<b>Cu1–O3#2</b>	2.701(3)	<b>O2–Cu1–O3#2</b>	98.84(9)
<b>Cu1–Cu2</b>	2.9294(5)	<b>N2#1–Cu1–O3#2</b>	86.98(10)
<b>Cu2–O2</b>	1.929(2)	<b>O2–Cu2–N2</b>	97.87(11)
<b>Cu2–O2#1</b>	1.929(2)	<b>O2#1–Cu2–N2</b>	82.13(11)
<b>Cu2–N2#1</b>	1.982(3)	<b>Cu1–O2–Cu2</b>	98.87(10)
<b>Cu2–N2</b>	1.982(3)	<b>N3–N2–Cu1#1</b>	124.8(2)
<b>O1–Cu1–N1</b>	96.62(10)	<b>Cu2–N2–Cu1#1</b>	94.84(11)
<b>N1–Cu1–O2</b>	84.59(10)		

El ion Cu1 se encuentra en una posición general y el plano basal está ocupado por átomos donadores 2N3O con distancias de enlace  $\text{Cu1–N}_{\text{imina}} = 1.923(3)$  Å,  $\text{Cu1–N}_{\text{azido}} = 1.997(3)$  Å y  $\text{Cu1–O}_{\text{fenol}} = 1.892(2)$  Å,  $\text{Cu1–O}_{\text{alcohol}} = 1.927(2)$  Å y un átomo de oxígeno apical de una molécula vecina del grupo –OH con distancia de  $\text{Cu1–O3} = 2.701(3)$  Å; mientras que el ion Cu2 se encuentra en una posición especial, ya que pasa a través de este átomo una operación de simetría y están ocupados por 2N2O con distancias de  $\text{Cu2–O}_{\text{alcohol}} = 1.929(2)$  Å, y de  $\text{Cu2–N}_{\text{azido}} = 1.982(3)$  Å, estos valores son comparados con la suma de los radios de van der Waals de los átomos involucrados y efectivamente las sumas son menores o están dentro del intervalo, lo que indica que hay enlaces covalentes coordinados. Los ángulos de los puentes alcoxi y azido entre  $\text{Cu1–O2–Cu2} = 98.87(10)^\circ$ ,  $\text{Cu1–N–Cu2} =$

94.84(11)° y N–Cu2–O2 = 97.87(11)°, son un poco más grandes de lo esperado para compuestos con grupos alcoxi y azido puenteando. El ángulo *trans* en los iones de Cu1 van desde 164.0(1)° a 178.1(1)° y el ángulo *cis* desde 81.80(1)° a 96.8(1)°.

En la Figura 34 se observa el ion Cu1 de **4** con una geometría pirámide de base cuadrada distorsionada según lo revelado por el valor del índice trigonal,  $\tau_5$ , que se calcula y es 0.23, también se compara con los valores reportados para este tipo de geometría alrededor de los iones Cu<sup>2+</sup> [Matovic, D. Z. *et al.*, 2005, Roy, P. y Manassero, M., 2010].

En cambio, el ion Cu2 central presenta una geometría de plano cuadrado. Para un sistema tetracoordinado, el parámetro  $\tau_4$  está definido por la ecuación (10) y comparada con una geometría perfecta plano cuadrado donde  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , entonces  $\tau_4 = 0$  [Addison, A. W. *et al.*, 1984, Okuniewski, A. *et al.*, 2015]:

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{360^\circ - 2\theta} \quad \text{Ec. (10)}$$

$\alpha$  y  $\beta$  son los ángulos más grandes y  $\theta = \cos^{-1}(-1/3) \approx 109.5^\circ$ , es el ángulo tetraédrico. En **4** se observó que el ion Cu2 se ubica sobre un centro de inversión por lo que el ángulo  $\alpha = \beta = 180^\circ$ , entonces tiene una geometría de plano cuadrado perfecta [Yang, L. *et al.*, 2007].

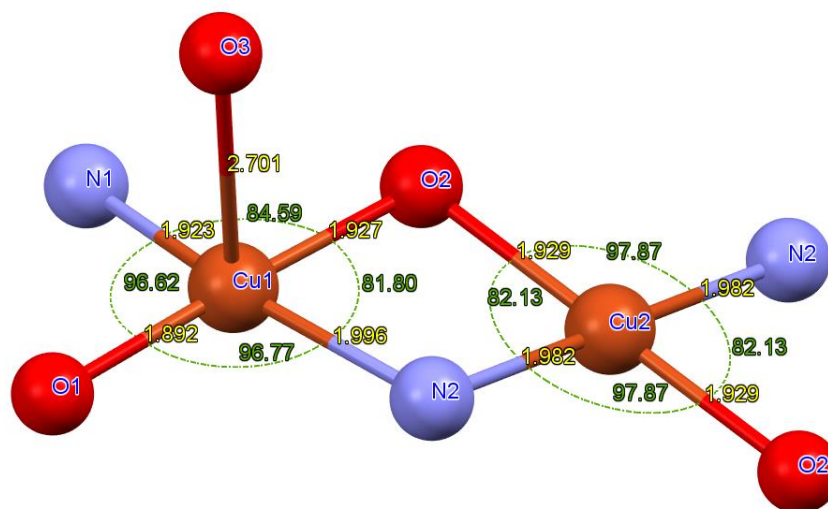


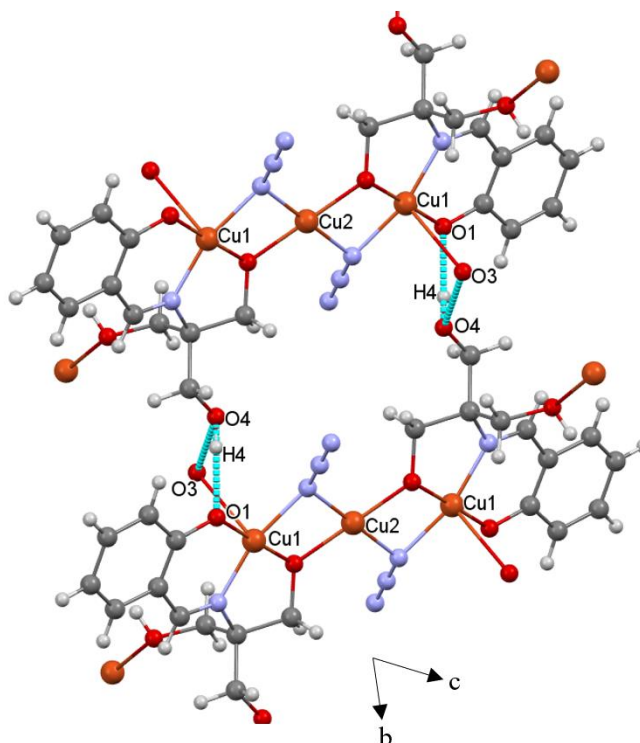
Figura 34. Estructura de los iones de Cu1 con una geometría pirámide de base cuadrada, Cu2 plano cuadrado, algunas distancias y ángulos.

Además, el ligante H<sub>4</sub>L presenta un nuevo modo de puenteo por el oxígeno del alcohol. Las interacciones por puentes de hidrógeno (Figura 35) son vía intermolecular ya que la interacción es entre el O4–H4···O1 y el O3–H3···O4 vecino del grupo hidroxilo y se

extiende al formar la cadena polimérica a lo largo del eje *c*, eso ayuda a estabilizar el compuesto **4** en estado sólido [Okuniewski, A. *et al.*, 2015]. En la Tabla 16 se encuentran los parámetros de todos los puentes de hidrógeno.

**Tabla 16.** Parámetros de los puentes de hidrógeno en la estructura **4**.

	O–H (Å)	H···A (Å)	O···A (Å)	O–H···A (°)
O3–H3···O4	0.84	2.03	2.793(4)	149.9
O4–H4···O1	0.84	1.88	2.721(3)	173.5



*Figura 35.* Puentes de hidrógeno de **4** denotados con líneas azules punteadas.

Mediante la caracterización espacial de las estructuras **1-4** se confirmó lo propuesto mediante las espectroscopias de UV-Vis e IR anteriormente y se realizó el análisis de las estructuras en estado sólido que ayudaron a correlacionar lo obtenido en las espectroscopias posteriores como distancias de enlace, ángulos de enlace, caminos de comunicación electrónica y magnética.

## RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$

El espín nuclear cuando  $I \neq 0$  muestra un momento magnético que se orienta en un campo magnético permanente en la dirección  $z$ ,  $\vec{H}_0$ ,  $m_I$ . El número cuántico de momento angular del espín nuclear,  $m_I$ , toma valores de  $I, (I-1), \dots, (-I+1), -I$ . Cuando  $I = 1/2$ ,  $m_I = \pm 1/2$  y estos corresponden a las alineaciones del vector de momento magnético a favor o en contra del campo magnético aplicado,  $\vec{H}_0$ , llamado efecto Zeeman nuclear (Diagrama 5) [Drago, R. S., 1992]. El Hamiltoniano correspondiente es (Ec. (11)):

$$\hat{H} = -g_N \beta_N \vec{H}_0 \cdot \hat{I}_z \quad \text{Ec. (11)}$$

donde  $g_N$  es el factor  $g$  nuclear,  $\beta_N$  magnetón nuclear,  $\vec{H}_0$  es el campo magnético en  $z$ ,  $\hat{I}_z$  operador de espín nuclear en la dirección  $\vec{z}$ .

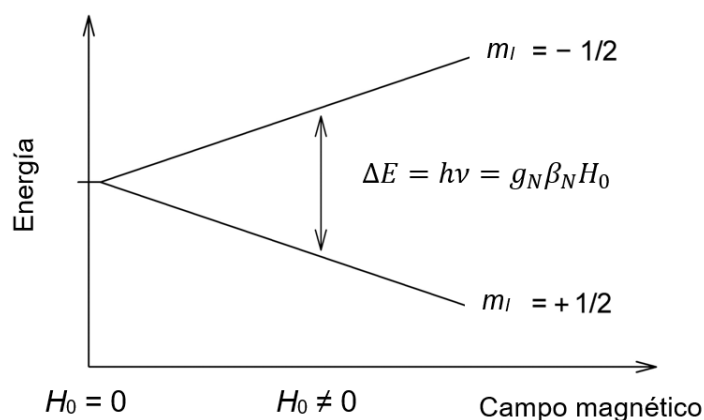


Diagrama 5. Rompimiento de la degeneración de los niveles  $m_I$  por la presencia de un campo magnético, Zeeman nuclear.

La aplicación de un campo magnético externo desdobra los niveles de acuerdo con la orientación del dipolo magnético electrónico o nuclear con respecto a la orientación del campo magnético permanente. Cuando consideramos el acoplamiento núcleo-electrón desde el punto de vista del núcleo, deberíamos tener en mente que la orientación del dipolo magnético del electrón cambia muy rápido comparada con la del núcleo. Los núcleos se relajan con tiempos de vida del orden de segundos mientras que la relajación de electrones conduce a tiempos de vida entre  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  segundos para radicales y entre  $10^{-7}$  -  $10^{-13}$

segundos para iones metálicos. Además, los núcleos ven un dipolo magnético oscilante correspondiente al intercambio del electrón entre las posiciones representadas en la Figura 36a. Para una primera aproximación, la energía del acoplamiento promedio es cero porque las dos orientaciones electrónicas proporcionan momentos iguales con signos diferentes. Sin embargo, en un campo magnético, las poblaciones diferentes de los dos niveles  $m_s$  dan lugar a un tiempo promedio diferente de cero, como se muestra en la Figura 36b.

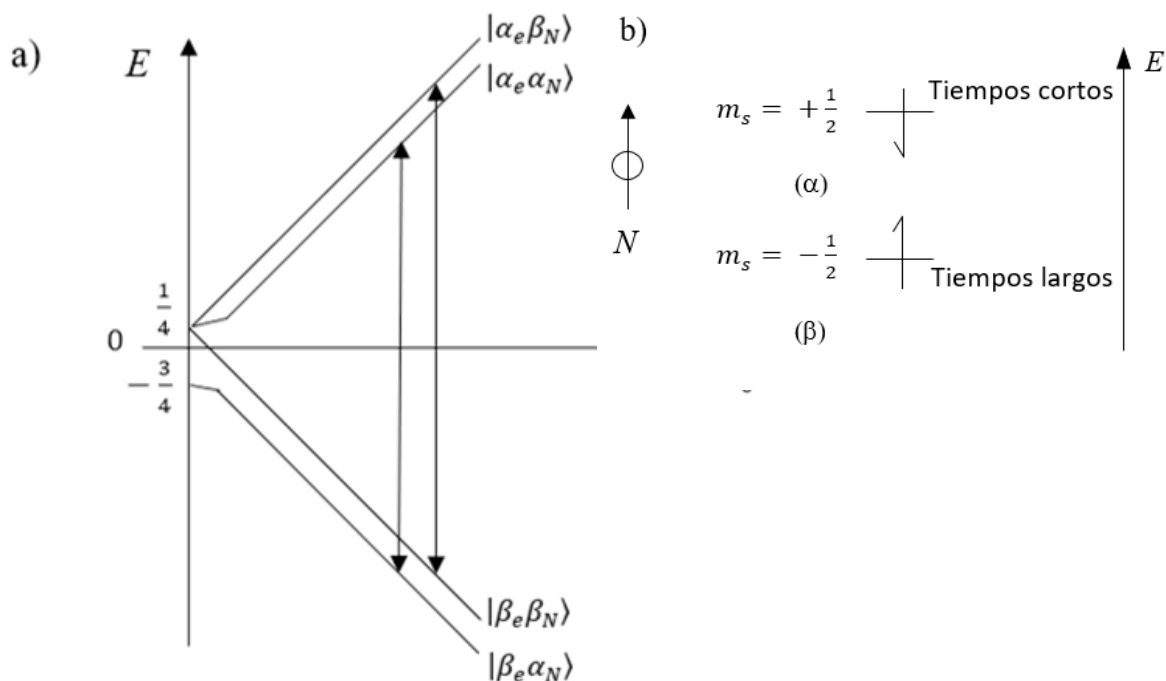


Figura 36. a) Rompimiento de la degeneración de los niveles  $m_I$  por la presencia de un campo magnético para un sistema  $S = 1/2, I = 1/2$ ; b) el núcleo  $N$  detecta un tiempo promedio del campo magnético producido por los electrones desapareados en los dos estados de energía.

El acoplamiento nuclear con un espín electrónico promedio da lugar a una contribución del desplazamiento químico en el espectro de RMN cuya magnitud es proporcional a la naturaleza y alcance del acoplamiento (Ec. (12)). La magnitud del acoplamiento puede ser anisotrópica dependiendo de la orientación de la molécula con respecto al campo magnético externo aplicado.

$$\delta_{isotr\acute{o}pico} = \delta_{paramagn\acute{e}tico} - \delta_{diamagn\acute{e}tico} \quad \text{Ec. (12)}$$

El espín del núcleo orientado en contra de la dirección del campo magnético puede resonar su orientación cuando se le aplica un campo magnético externo perpendicular al campo

magnético permanente. La aplicación de un campo magnético externo con una dirección perpendicular al campo magnético permanente hace que el vector de magnetización del momento dipolar magnético nuclear en la dirección  $\vec{z}$  cambie y se proyecte sobre el plano  $x - y$ . Como el detector está sobre el eje  $x$ , en ese momento detecta la componente  $x$  del vector de magnetización en  $z$  y es cuando aparece el desplazamiento químico en la gráfica en forma de lorentziana, gaussiana o una mezcla de éstas. Esto implica que el giro del núcleo que produce su momento dipolar magnético orientado en contra de las líneas de campo en la dirección  $z$ , cambie su giro en dirección opuesta generando un momento magnético de espín. Por lo tanto, mientras más veces suceda el desdoblamiento del vector de  $\vec{\mu}_r$  más grandes o intensas se verán las señales en el RMN. La energía de la resonancia nuclear depende del ambiente electrónico y magnético alrededor del núcleo que se estudia. Los electrones que rodean al núcleo lo protegen del  $H_0$  si están cerca de él o lo desprotegen del  $H_0$  si son atraídos por el núcleo vecino, haciendo que la misma potencia del campo magnético  $H_0$  sea percibido diferente por el núcleo,  $H_N$ ; por lo tanto, la ecuación (13) que expresa lo anterior es:

$$H_N = H_0(1 - \sigma) \quad \text{Ec. (13)}$$

donde  $\sigma$  es la constante de protección electrónica. Por esta razón los protones del mismo tipo de átomos en una molécula tienen diferentes desplazamientos químicos y desdoblamientos [Drago, R. S, 1992].

En el experimento de RMN hay una ecuación que describe la probabilidad de una transición (Ec. (14)):

$$P = 2\pi\gamma_N^2 H_1^2 |\langle \varphi^{ex} | \hat{I}_x | \varphi \rangle|^2 g(\omega) \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde  $\gamma_N$  es la constante giromagnética,  $H_1$  campo magnético,  $\varphi$  y  $\varphi^{ex}$  son las funciones de onda del estado inicial y excitado del núcleo,  $\hat{I}_x$  es el operador de espín nuclear en la dirección  $x$ ,  $g(\omega)$  es la función de la forma de línea general la cual es una función empírica que describe cómo la absorción varía cerca de la resonancia [Drago, R. S, 1992].

Existe una regla de selección que se tiene que cumplir para que ocurra una transición en RMN, para  $I = 1$ , las transiciones son permitidas entre los niveles adyacentes cuyo  $\Delta m_l = \pm 1$ .

La influencia de los efectos de relajación en la forma de línea del espectro de RMN conduce a algunas importantes aplicaciones de la espectroscopia de RMN. Por lo tanto, el

tiempo de vida de un estado de espín dado influye en el ancho de línea espectral a través del principio de incertidumbre, que está dado por la ecuación (15):

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad \text{Ec. (15)}$$

Ya que  $\Delta E = h\Delta\nu$  y  $\Delta t = T_2$ , el tiempo de vida del estado excitado, el intervalo de frecuencias está dado por  $\Delta\nu \approx 1/T_2$ . Hay dos tiempos de relajación etiquetados como  $T_1$  y  $T_2$  donde  $T_1$  es el tiempo necesario para que los espines nucleares que han sido rotados  $180^\circ$  fuera del campo magnético retornen a su plano de equilibrio (tiempo de relajación longitudinal),  $T_2$  es el tiempo necesario para que los protones se relajen de su dirección transversal  $90^\circ$  (Tiempo de relajación transversal). La cantidad  $1/T_2$  empleada aquí agrupa todos los factores que influyen en el ancho de línea y es simplemente el ancho de la línea espectral a la altura media. Cuando la única contribución a  $T_2$  es a partir de los efectos de espín-red, entonces  $T_2 = T_1$ . La red se refiere a otros átomos en la molécula u otras moléculas, incluido el disolvente. Para líquidos, los valores de  $T_1$  son generalmente entre  $10^{-1}$  y  $10^{-2}$  segundos, pero los valores son aproximados a  $10^{-4}$  segundos si están presentes iones paramagnéticos. La magnitud de la relajación espín-red depende de: 1) la magnitud del campo local y 2) la velocidad de fluctuación. Los iones paramagnéticos tienen campos magnéticos mucho más intensos asociados a ellos y son muy eficientes para causar la relajación [Drago, R. S., **1992**].

El desplazamiento químico en compuestos diamagnéticos está dado por los efectos de protección y desprotección causado por el movimiento de los electrones en la molécula con la presencia de un campo magnético externo. En el caso de compuestos paramagnéticos, se debe recordar que los electrones desapareados tienen un momento magnético  $\mu_s$  para sólo espín dado por la ecuación (16):

$$\mu_s = g\mu_B\sqrt{S(S+1)} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde  $g$  es un parámetro de proporcionalidad entre los momentos angulares y magnéticos (para el electrón libre  $g_e = 2.00232$ ,  $S$  es el número cuántico de espín electrónico, la mitad del número de electrones desapareados y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr). Tal momento magnético puede ser el principal contribuyente a la constante de acoplamiento de los núcleos que detectan el centro paramagnético. Entonces será un factor dominante en la determinación del valor de desplazamiento químico en sustancias paramagnéticas. Esta contribución es llamada desdoblamiento hiperfino porque se debe al desdoblamiento entre

los electrones desapareados y el núcleo resonante. Podemos describir tal efecto ya sea como un campo magnético generado por los electrones desapareados o como una contribución de energía a los niveles de energía nuclear de Zeeman. Si elegimos describir los efectos en unidades de energía, podemos usar el siguiente Hamiltoniano (Ec. (17)):

$$\hat{H} = \hat{I} \cdot \hat{A} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (17)}$$

Donde  $\hat{I}$  es operador de espín magnético nuclear,  $\hat{S}$  es el operador de espín magnético electrónico y  $\hat{A}$  es el tensor de acoplamiento [Bertini, I. *et al.*, **1998**].

En una molécula diamagnética el desplazamiento orbital ( $\delta_{orb}$ ) proporciona la principal contribución al desplazamiento químico observado. En una muestra paramagnética el desplazamiento hiperfino ( $\delta_{hf}$ ) dependiente de la temperatura se suma al desplazamiento orbital, lo que lleva al desplazamiento químico observado (Ec. (18)):

$$\delta_{obs} = \delta_{orb} + \delta_{hf} \quad \text{Ec. (18)}$$

Aunque hay varias contribuciones isotrópicas y anisotrópicas al desplazamiento hiperfino, es posible analizar espectros paramagnéticos en disolución de RMN considerando sólo tres contribuciones: desplazamiento orbital, desplazamiento de contacto de Fermi y desplazamiento de pseudocontacto [Drago, R. S., **1992**].

El contacto de Fermi es causado por el acoplamiento del momento magnético de espín de los electrones desapareados con el momento magnético de espín del núcleo atómico resonante y es transmitido a través del enlace químico. El desplazamiento de contacto de Fermi es proporcional a la densidad de espín residual en el centro del átomo. Esta contribución al desplazamiento químico se puede explicar también mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = A_c I \cdot S \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde  $A_c$  es la constante de acoplamiento hiperfino de contacto, y es la misma discutida anteriormente.

El desplazamiento dipolar o de pseudocontacto surge de una interacción dipolar a través del espacio entre el momento magnético de los electrones desapareados y el momento magnético del núcleo. Depende fuertemente de la distancia del núcleo examinado al centro paramagnético y puede tener poca influencia en el desplazamiento químico de los núcleos distantes al núcleo metálico. El Hamiltoniano para el caso general del momento dipolar magnético nuclear y electrónico acoplado está dado en la siguiente ecuación (20).

$$\hat{H} = -g\beta g_N \beta_N \left\{ \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad \text{Ec. (20)}$$

Por lo tanto, el desplazamiento por contacto de Fermi domina el desplazamiento químico de los ligantes unidos covalentemente en los compuestos con iones metálicos *3d* [Kruck, M. *et al.*, **2011**].

El paramagnetismo induce cambios hiperfinos ( $\delta$ ) de las señales de RMN y el acortamiento de los tiempos de relajación nuclear longitudinal ( $T_1$ ) y transversal ( $T_2$ ). Tanto los desplazamientos como el acortamiento de sus tiempos de relajación son una fuente de información. Un inconveniente en la investigación de compuestos paramagnéticos es que cuando la relajación nuclear es demasiado rápida, el ancho de línea de la señal es muy grande, la resolución puede ser pobre y, lo más importante, la transferencia de magnetización y coherencia puede estar por debajo de la detección. La situación es diferente cuando más de un centro paramagnético está presente en la misma molécula. Un efecto de las mejoras en los tiempos de relajación nuclear se reduce si se produce un fuerte acoplamiento de espines antiferromagnético, ya que cualquier contribución paramagnética a la relajación depende del giro electrónico total. Por ejemplo, en un sistema binuclear de cobre(II) acoplados antiferromagnéticamente, el estado fundamental es un singulete magnéticamente inactivo; cuanto más fuerte sea el acoplamiento antiferromagnético, más grande es la separación de energía del estado excitado paramagnético; por lo tanto, conduce a señales del desplazamiento químico nuclear relativamente agudas [Bubacco, L. *et al.*, **1999**; Murthy, N. N. *et al.*, **1997**].

La investigación de los espectros de RMN de compuestos paramagnéticos con frecuencia se vuelve difícil por el hecho de que las interacciones dipolo-dipolo intramoleculares (y también intermoleculares en estudios sobre sólidos) influyen en la magnitud y el signo de los desplazamientos de las señales de resonancia de una manera extremadamente complicada que solo puede determinarse en casos particularmente simples. En compuestos con una gran deslocalización de electrones, la contribución del pseudocontacto o dipolar al desplazamiento total de las señales de resonancia debería ser pequeña, ya que el modelo de pseudocontacto se basa en la suposición de una carga puntual localizada en el ion metálico central. Esto todavía no se sabe, sin embargo, cuanto mayor es la separación del desdoblamiento a campo cero, que es una propiedad de todos los complejos con más de un electrón desapareado, mayormente se contribuye a la componente del desplazamiento de

pseudocontacto. La información sobre este punto se obtiene a partir de experimentos RPE a temperaturas muy bajas [Schwarzans, E. K., 1970].

Normalmente, el desplazamiento químico ( $\delta$ ) se mide en unidades de partes por millón (ppm). Los espectrofotómetros utilizan ondas de radio para producir las señales; por lo tanto, las señales aparecen en el espectro a una frecuencia determinada. Para facilitar la interpretación de los espectros, fue conveniente que el espectro obtenido para una determinada muestra sea independiente de la intensidad del campo magnético aplicado. Con este fin, y para evitar controversias, se define el desplazamiento químico, que no es más que una normalización del valor de la frecuencia con respecto a una frecuencia de referencia, usualmente la correspondiente al TMS. Si la frecuencia que se quiere normalizar es  $\nu$  y la frecuencia de referencia es  $\nu_{TMS}$ , el desplazamiento químico se calcula según la Ec. (21):

$$\delta = \nu - \nu_{TMS} / \nu_{TMS} \quad \text{Ec. (21)}$$

De este modo, el valor de  $\delta$  es independiente de la intensidad del campo magnético uniforme aplicado. Típicamente el desplazamiento toma valores pequeños, así que es habitual multiplicarlo por  $10^6$  y dar los valores en ppm. De acuerdo con esta definición, el valor del desplazamiento químico del compuesto de referencia es de 0 ppm (Ec. (22)) [Keeler, J., 2002].

$$\delta_{TMS} = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} 10^6 \quad \text{Ec. (22)}$$

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  para **1-4** se obtuvieron utilizando DMSO- $\text{d}_6$  como disolvente y los siguientes parámetros: barridos = 4096, ventana espectral (ppm) = 200, fid = 262144. Se observaron señales anchas a mayores y menores frecuencias debido a la presencia de iones paramagnéticos. Es decir, los protones cercanos al ion paramagnético se desprotegen ya que el ion es electronegativo y esto hace que la densidad electrónica alrededor de los protones sea menor y como consecuencia aparezcan señales con un desplazamiento químico a mayores frecuencias. Por otro lado, los protones alejados del ion paramagnético, es decir, los protones protegidos, tienen una densidad electrónica mayor, lo que hace que los electrones apantallen a los núcleos y éstos sientan un campo magnético ligeramente menor que el aplicado ( $H_0$ ) y como consecuencia aparezcan señales con desplazamientos químicos a menores frecuencias. Tomando en cuenta los desplazamientos del ligante H<sub>4</sub>L [Cungen, Z. et al., 2000] en la siguiente tabla se presentan los desplazamientos químicos de **1-4**

(Tabla 17 y 18). Dichas señales no se pueden asignar ya que son señales asimétricas y presentan anchos de línea a la mitad de la altura  $\sim 30$  Hz y son mayores en número en comparación con las señales de los compuestos orgánicos que tienen anchos de línea de 1.9 Hz. Se pueden apreciar diferentes tiempos de relajación de los núcleos cercanos al ion paramagnético cuyos anchos de línea son más grandes y sus desplazamientos están en frecuencias altas. Para los núcleos alejados del centro paramagnético ( $> 5\text{\AA}$ ) las señales son más angostas porque los tiempos de relajación aumentan y sus desplazamientos isotrópicos están en frecuencias más bajas.

Tabla 17. Desplazamientos químicos de RMN-<sup>1</sup>H de 1-4 en DMSO-d<sub>6</sub> (ppm).

Compuesto													HOD*			DMSO-d <sub>6</sub>									
<b>H4L</b>	10.05						7.92, 7.7, 7.5, 7.32-7.37, 7-7.2	6.95-6.97, 6.72-6.8, 6.5-6.74	5.69, 5.51	4.8-4.9, 4.64	3.98, 3.84, 3.7, 3.54, 3.37-3.32					2.3, 2.18	2.05	1.91, 1.37	1.18-1.21,			0.90-1.02			
<b>1</b>		9.6		8.94	8.54	8.2, 8.3	7.4, 7.5, 7.6, 7.2, 7	6.9, 6.8, 6.7	6.29	5.8	4.1-4.7		3.42	3.16, 3.17	2.99	2.4-2.6		2.37	2.09	1.55	1.19-1.2	1.09-1.13	0.9-1	0.8	
<b>2</b>	10.2-6	9.17-9.43				8.34-8.28	7.9, 7.5, 7.6	6.96	6.55	5.97, 5.8, 5.5	4.6, 4.5-4.6, 4.4, 4.2		3.5, 3.6	3.1	2.65	2.5-2.6		2.37	2.08	1.98	1.22, 1.29, 1.15	1.12-1.03	0.96	0.90-0.81	
<b>3</b>	10.2-5-10.7	9.51	9.33-9.08	8.80		8.32	7.6		6.55	5.74, 5.43, 5.2	4.6, 4.57, 4.74, 4.45, 4.38, 4.12, 4.13	3.83	3.32-3.44	3.16-3.17, 3.10-3.08	2.68, 2.64, 2.59	2.55-2.47	2.43	2.37, 2.33, 2.12	2.09	1.55	1.23, 1.26	1.04-1.18	0.91	0.82-0.86	
<b>4</b>	10.0-7	9.56	9.16			8.32	7.4-7.6	7.08-7.14		5.78-5.59	4.67, 4.56, 4.46, 4.39-4.38, 4.26, 4.10-4.13	3.83, 3.69, 3.66, 3.64, 3.51	3.27-3.43	3.20-3.21, 3.16-3.17, 3.12-3.13, 3.03	2.68, 2.64, 2.58	2.54-2.46	2.43	2.36-2.37, 2.33,	2.09	1.98, 1.63, 1.55, 1.50	1.23, 1.19	1.06-1.15	0.90-0.91	0.86-0.78, 0.69	

\*En el DMSO-d<sub>6</sub> la velocidad de intercambio intermolecular es lenta y un pico debido al HOD es usualmente observado. [Gottlieb, H. E., *et al.*, 1997]

**Tabla 18.** Desplazamientos químicos de RMN-<sup>1</sup>H de **1-4** en DMSO-d<sub>6</sub> (ppm).

<b>1</b>					17.6				14.5		-10.8	-19.6	
<b>2</b>	33.6	30.38	29.13	26.84	19.54				14.14		-8.07	-9.08	
<b>3</b>		30.3	28.44	24.6- 24.9		16.91	16.34	12.77	11.93		0.12, 0.08, 0.07, 0.04,	-0.01, -0.04, -0.08, -0.12	-6.18, -8.61, -9.23
<b>4</b>		30.6	28.41		18.65				11.17		0.12, 0.04	-0.01- 0.04,	-8.27, -8.70 -0.12

En la Figura 37 se muestra el espectro del ligante H<sub>4</sub>L, donde se observan las señales en 3.61 ppm es atribuida a átomos de H del grupo -CH<sub>2</sub> (b), 4.75 ppm al H del grupo -OH (a), 6.79, 7.29 y 7.4 ppm a los H aromáticos (d - g), 8.55 ppm al H del grupo -CH=N- (c) y 14.54 ppm al H del -OH del fenol (h) [Cungen Z. *et al.*, **2000**]. Se muestra el espectro de **1** representativo de todos los compuestos ya que son muy parecidos, donde están presentes los desplazamientos químicos característicos de compuestos paramagnéticos expresado en ppm, tomando los protones del TMS como referencia (Figura 38) [Silverstein, R. M. y Bassler, G. C., **1967**]. Se observaron señales alrededor de 17.6 ppm con tiempos de relajación muy cortos debido a que es una panza ancha no simétrica, estas señales no pueden ser asignadas, pero posiblemente corresponden a los protones que se encuentran más cerca de los iones de Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup>, es decir, a los protones menos protegidos (Figura 39a). También se observan señales anchas a baja energía en -25.5, -19.6, -10.7 ppm posiblemente pertenecen a los protones que se encuentran más protegidos o alejados del ion paramagnético (Figura 39b).

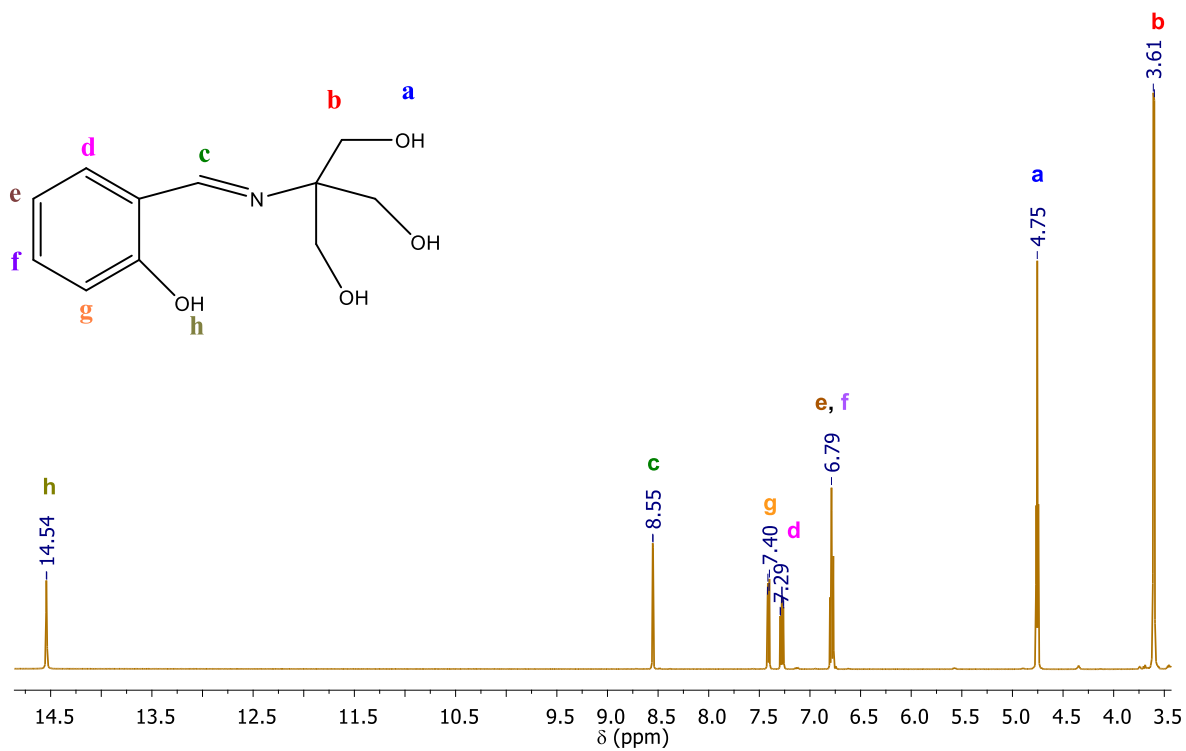


Figura 37. Espectro de RMN- $^1H$  de  $H_4L$  en DMSO- $d_6$ .

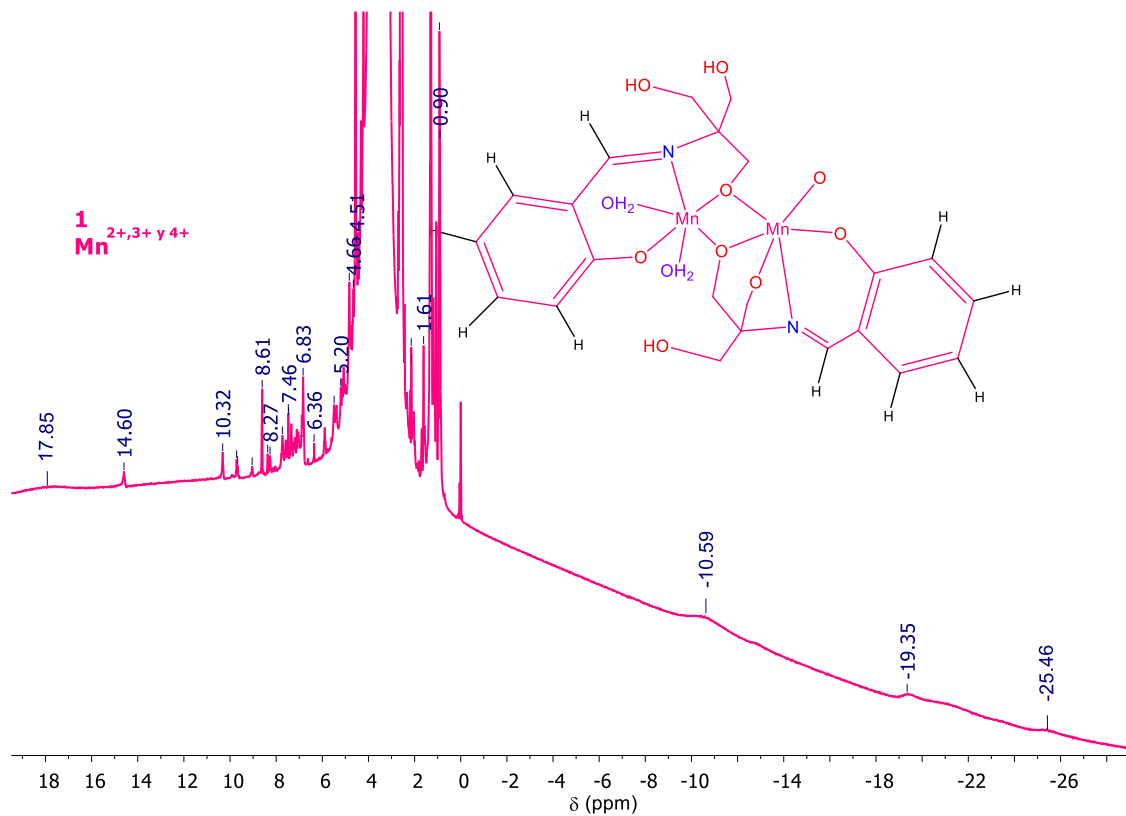


Figura 38. Espectro de RMN- $^1H$  de **1** en DMSO- $d_6$ .

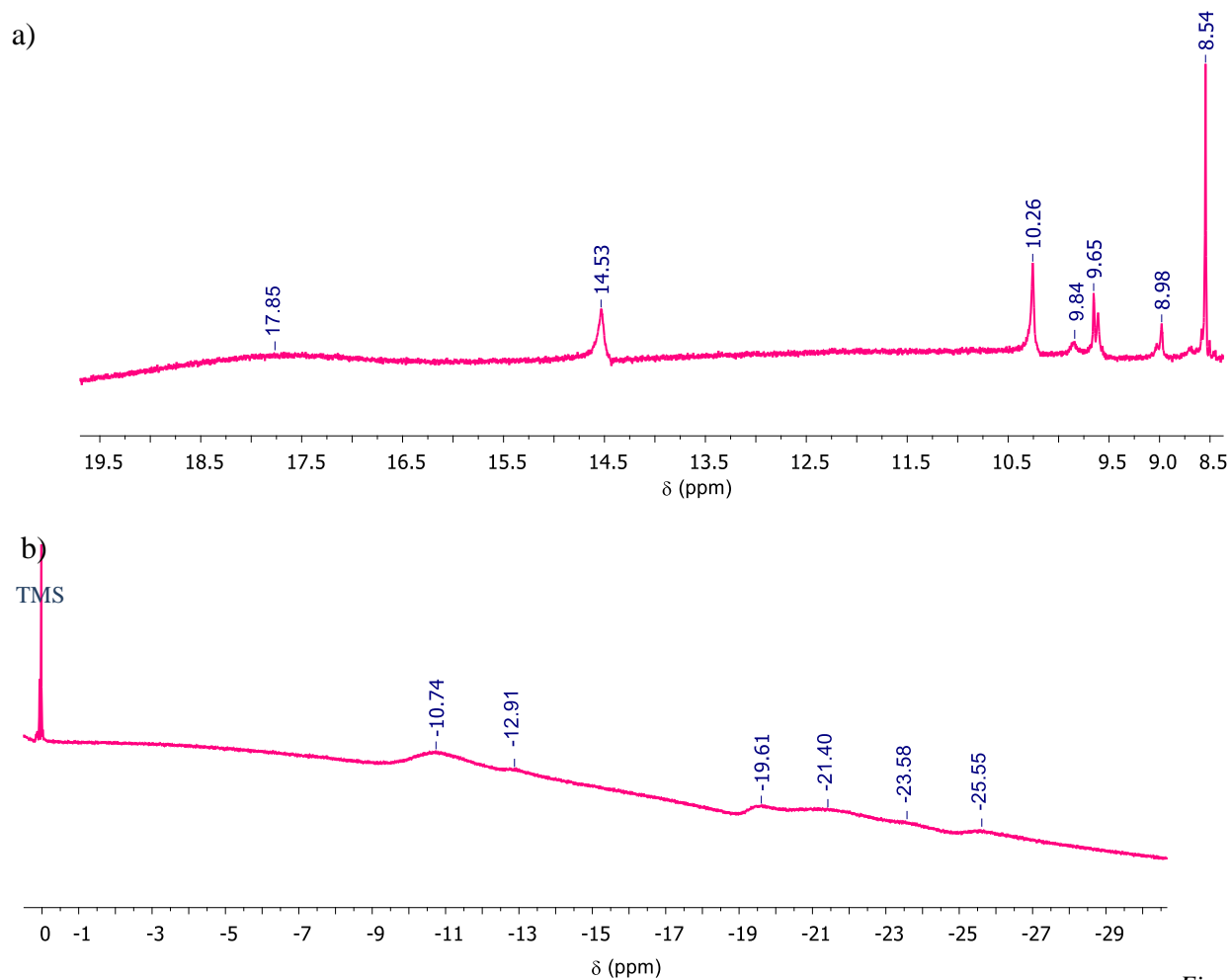


Figura 39.

Ampliaciones del espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **1** en DMSO- $d_6$ , a) zona de alta energía b) zona de baja energía.

En el anexo B se observan los espectros de **1** - **4**, pero son muchas señales anchas que no pueden ser asignadas [Bonadies, A. J. *et al.*, **1989**; Kumar, D. *et al.*, **2013**; Murthy, N. N. *et al.*, **1997**]. En la zona de 0 -10 ppm se observan las señales de los protones aromáticos del ligante H<sub>4</sub>L y en los compuestos no se esperaría que se encuentren perturbados por los iones paramagnéticos ya que se encuentran a una distancia de  $\approx 6$  Å, por lo que se realizó una ampliación de todos los espectros de **1-4** en la zona donde en teoría deberían de aparecer los protones aromáticos y efectivamente se observan señales desplazadas, esto nos indica que dichos protones ya no son equivalentes magnéticamente y, por lo tanto, se desplazan a diferentes frecuencias (Figura 40).

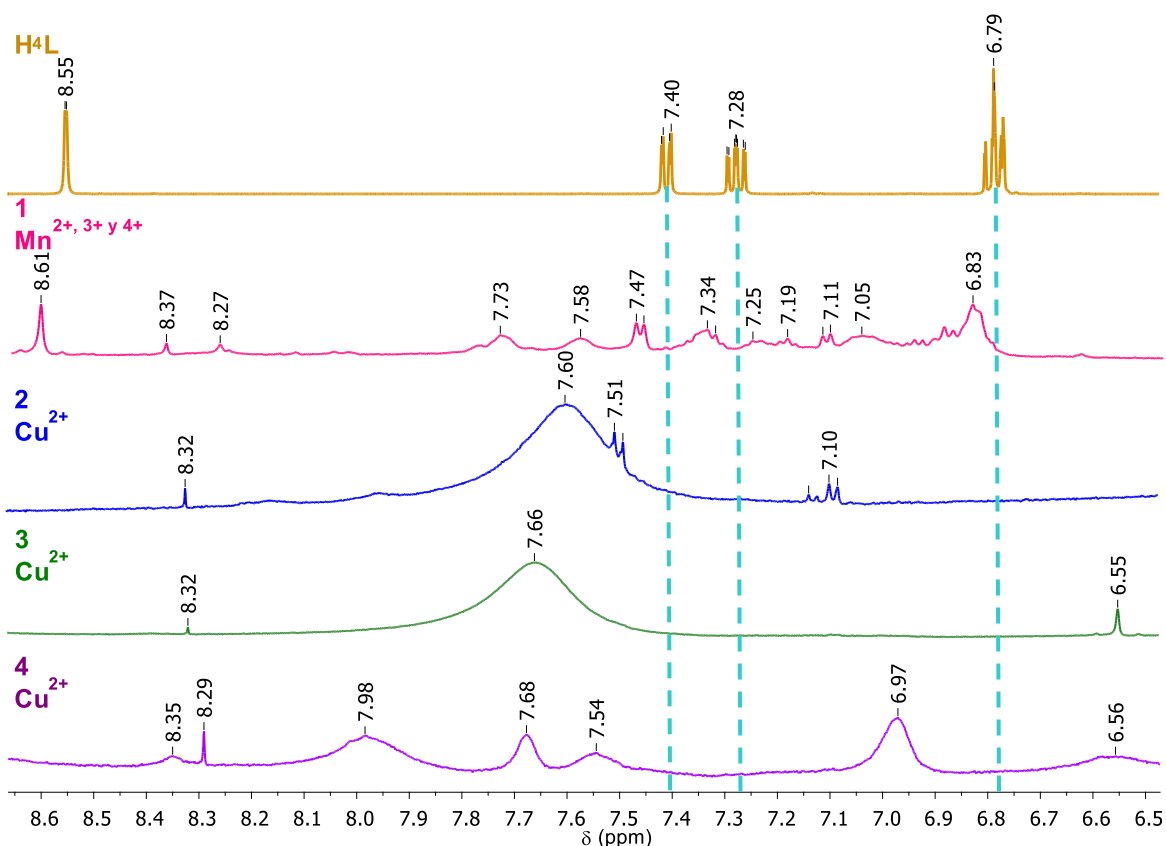


Figura 40. Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **1** - **4** de los protones aromáticos en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

En la RMN-<sup>1</sup>H se observaron señales anchas en los compuestos **1** - **4** descartando la posibilidad de tener compuestos diamagnéticos, éstas señales son anchas debido a que los tiempos de relajación son muy cortos y tienen mecanismos de relajación espín-espín (núcleo-electrón) eficientes por la presencia de los iones paramagnéticos. También los protones más cercanos al centro paramagnético tienen una densidad electrónica menor porque los iones paramagnéticos son electronegativos, por lo tanto, sienten un campo magnético mayor que los protones alejados del ion paramagnético y ya que  $\Delta E = g_N \beta_N H_0$ , donde la energía de la transición es proporcional al campo aplicado, se necesita más energía para que se lleve a cabo la transición, entonces aparecen a frecuencias mayores esas señales.

## RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (RPE) es muy similar conceptualmente a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). En ambas se utiliza la interacción entre la componente magnética de la radiación electromagnética con los momentos magnéticos de los electrones desapareados con los momentos magnéticos nucleares de átomos y moléculas. En la RPE los momentos magnéticos electrónicos surgen del movimiento de los electrones desapareados de la molécula. La interacción de los momentos magnéticos electrónicos con el campo magnético aplicado se conoce como efecto Zeeman electrónico (Diagrama 6). El Hamiltoniano del efecto Zeeman electrónico para la interacción de un electrón con el campo magnético aplicado está dado por la siguiente ecuación (23):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (23)}$$

Donde  $g$  para un electrón libre tiene el valor de 2.0023193,  $\beta$  es el magnetón de Bohr,  $e\hbar/2m_e c$  y tiene un valor de  $9.2740096 \times 10^{-21}$  erg gauss<sup>-1</sup>,  $\hat{S}$  es el operador de espín y  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado [Drago, R. S., 1992].

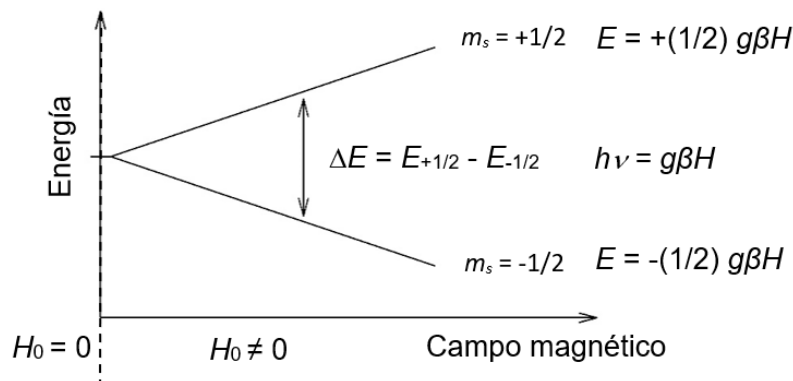


Diagrama 6. Rompimiento de la degeneración del estado de espín electrónico por el campo magnético, efecto Zeeman electrónico.

La energía de la transición entre los dos niveles electrónicos Zeeman inducidos por un campo magnético está dada por la ecuación (24):

$$\Delta E = g\beta H \Delta m_s \quad \text{Ec. (24)}$$

La diferencia de energía entre los estados de espín  $m_s = -1/2$  y  $m_s = +1/2$  para el electrón desapareado en el campo magnético corresponde a frecuencias en la región de las microondas. La conservación del momento angular impone una regla de selección para la RPE;  $\Delta m_s = \pm 1$  y  $\Delta m_l = 0$  (Diagrama 6) [Weil, J. A. y Bolton J. R., 2007; Lancaster, W. F. y Gordy, W. 1951].

El experimento de RPE generalmente se lleva a cabo con una frecuencia de microondas fija. Las dos

frecuencias comunes con metales de transición son: la banda X, 9.5 GHz (3400 G), y la banda Q, 35 GHz (12500 G). Cuando el experimento se lleva a cabo en disolución es importante tomar en cuenta que el agua, los alcoholes y otros disolventes con un alta constante dieléctrica no son disolventes de elección para RPE porque absorben fuertemente la potencia de microondas.

El espectro de RPE puede ser representado graficando la intensidad en función del campo aplicado (G) y es comúnmente representado como la primera derivada de la curva de absorción. El valor de  $g$  está reportado como una cantidad adimensional usando la Ec. (25), que es la condición para que se dé la resonancia del espín electrónico:

$$h\nu = g_e\beta_e H m_s, \quad g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad \text{Ec. (25)}$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia fija de las microondas y  $H$  es el campo en el que aparece la señal obtenido del espectro.

Otra característica de la espectroscopia de RPE es que cuando un cristal es montado con el campo paralelo al eje  $z$ , tiene un valor de  $g$ , pero cuando es montado con el eje  $x$  o  $y$  paralelo al campo, el valor de  $g$  puede cambiar, la diferencia en el valor de  $g$  con respecto a la orientación es incluso más pronunciada en compuestos con metales de transición, en lantánidos y actínidos. La anisotropía en  $g$  surge del acoplamiento del momento de espín angular y el momento de espín orbital. En la Figura 41 se observan las diferentes formas de línea de un espectro de RPE y acuerdo al valor de  $g$  se puede interpretar [Mabbs, E. F., 1993].

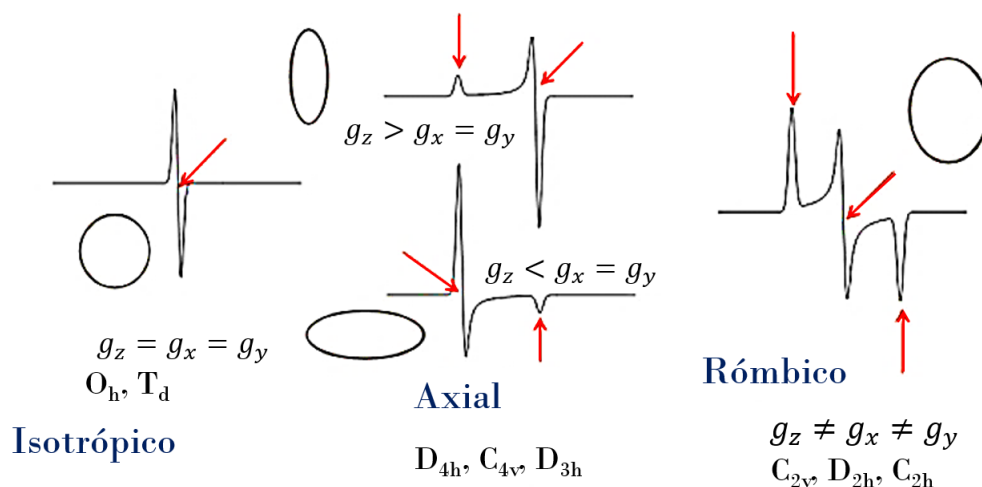


Figura 41. Patrones ideales de espectros de RPE y consideraciones de simetría en los valores de  $g$  para un sistema isotrópico, axial y rómbico.

La interpretación de un espectro de RPE de un sistema está dado en términos de un Hamiltoniano de espín efectivo. El Hamiltoniano de espín para un átomo de hidrógeno está dado por la ecuación (26):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S} - g_N\beta_N\vec{H} \cdot \hat{I} + a\hat{I} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (26)}$$

El primer término es el Zeeman electrónico, el segundo término es el Zeeman nuclear y el último término es la interacción hiperfina, éste describe el acoplamiento del momento de espín electrónico con el espín nuclear. La constante  $a$  indica la magnitud de la interacción y tiene dimensiones de energía. Esto se refiere a la contribución de contacto de Fermi al acoplamiento y su magnitud depende de la cantidad de densidad electrónica sobre el núcleo, esto es muy similar a lo que se mencionó en la discusión de RMN- $^1\text{H}$ . El desdoblamiento hiperfino que se representa en el último término del Hamiltoniano de la Ec. (26) en sistemas isotrópicos, involucrando más de un núcleo se explica de la siguiente manera: cuando un espectro de absorción es desdoblado por  $n$  núcleos equivalentes de espines iguales  $I_i$ , el número de líneas está dado por  $2nI_i + 1$ . Cuando el desdoblamiento es causado por un conjunto de  $n$  núcleos equivalentes de espín  $I_i$  y un conjunto de  $m$  núcleos equivalentes de espín  $I_j$ , el número de líneas está dado por  $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$ . Cabe mencionar que se aplica el mismo procedimiento para calcular el número de señales esperadas en núcleos con  $I > 1/2$  o si el electrón desapareado se deslocaliza sobre varios núcleos no equivalentes, entonces, el número total de señales esperadas se obtendrá tomando el producto del número esperado para cada núcleo. Por ejemplo, en la Figura 42 se observa la interacción hiperfina cuando se tiene un sistema con  $S = 1/2$  e  $I = 3/2$ , si se aplica la regla anterior,  $2nI_i + 1$ , esperaríamos observar cuatro señales.

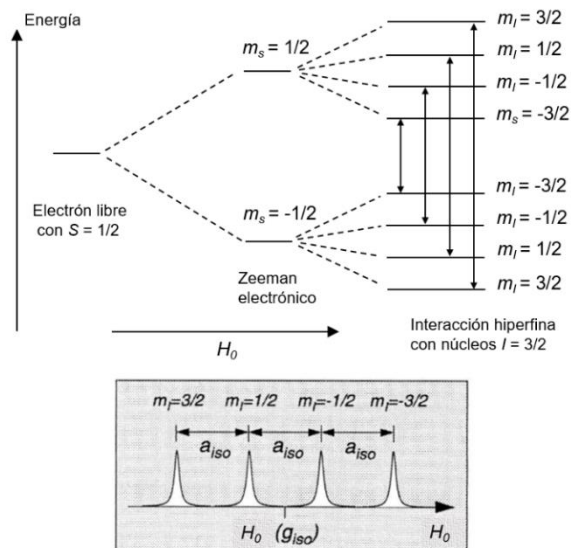


Figura 42. Acoplamiento hiperfino con un sistema de  $S = 1/2$  y  $I = 3/2$ .

La siguiente cuestión que se menciona es cuando hay más de un electrón desapareado en la molécula. Esta anisotropía en el sistema surge de la interacción espín electrón-electrón y es descrito por el siguiente Hamiltoniano de espín (Ec. (27)):

$$\hat{H} = g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad \text{Ec. (27)}$$

Donde  $\vec{r}$  es el vector de los dos electrones etiquetados como 1 y 2. Este Hamiltoniano es muy similar al de la interacción dipolar de un espín electrónico y nuclear. La magnitud de la contribución al espectro de RPE de estos efectos depende del grado de interacción entre los dos espines. Por lo tanto, cuando se tiene un sistema con dos orbitales moleculares más cercanos en energía que la diferencia entre energías de intercambio y energías de repulsión, entonces surgen los estados triplete. Para el estado triplete se tiene  $S = 1$  y  $m_s = 1, 0, -1$ . Estas configuraciones electrónicas son ilustradas en la Figura 43b. Si sólo existen interacciones de intercambio y electrostáticas en la molécula, las tres configuraciones  $m_s = 1, 0$  y  $-1$  serán degeneradas en la ausencia del campo magnético. El campo magnético eliminará esa degeneración como se muestra en la Figura 43a, y sólo una transición será observada como es en el caso de  $s = 1/2$ . Sin embargo, la interacción dipolo-dipolo magnético entre los dos electrones desapareados elimina la degeneración de los componentes  $m_s$  de  $S = 1$  incluso en ausencia de un campo magnético externo (Figura 43b). Esta eliminación de la degeneración de los niveles magnéticos en ausencia del campo se denomina desdoblamiento de campo cero. Cuando el campo magnético es aplicado los niveles magnéticos se desdoblan, así que dos transiciones  $\Delta m_s = \pm 1$  son detectadas [Drago, R. S., 1992].

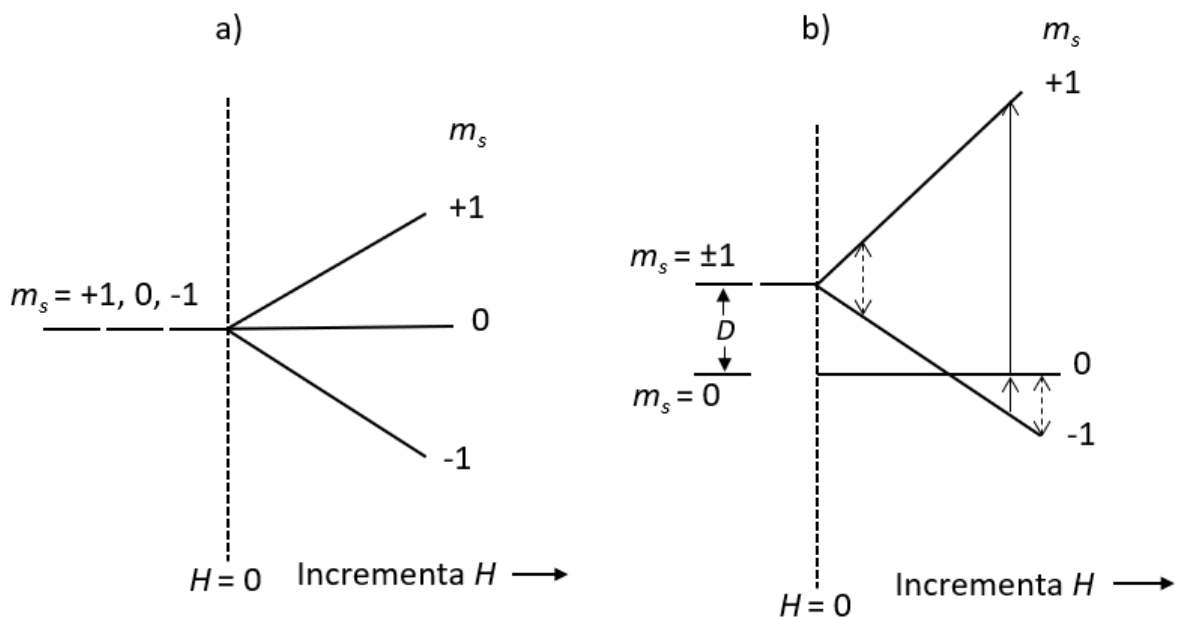


Figura 43. Los efectos de desdoblamiento a campo cero en una transición de RPE esperada. a) No hay efecto de desdoblamiento a campo cero, b) Desdoblamiento a campo cero.

Ya que la interacción electrón - electrón es dipolar, esto se describe con el tensor de simetría, llamado tensor de desdoblamiento a campo cero (Ec. 28):

$$\hat{H}_D = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (28)}$$

En términos del eje principal ( $z$ ) que diagonaliza el tensor de desdoblamiento a campo cero, se puede escribir el siguiente Hamiltoniano a campo cero:

$$\hat{H}_D = -X\hat{S}_x^2 - Y\hat{S}_y^2 - Z\hat{S}_z^2 \quad \text{Ec. (29)}$$

Donde  $X$  es el elemento  $D_{xx}$  en el tensor del campo cero diagonalizado. Ya que la traza del tensor es igual a cero; ( $X + Y + Z = 0$ ), el Hamiltoniano del desdoblamiento a campo cero puede reescribirse en términos de dos constantes independientes,  $D$  y  $E$  (Ec. (30)).

$$\hat{H}_{DCC} = D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + E(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2) \quad \text{Ec. (30)}$$

Por lo tanto,  $X \equiv Y$  en un sistema de simetría axial, el último término desaparece. Si la molécula tiene una simetría cúbica no se observará el desdoblamiento a campo cero [Sano, S. *et al.*, **2017**].

Otro factor por considerar en la interpretación de un espectro de RPE es el ancho de líneas espectrales. En general, el principio de incertidumbre de Heisenberg establece que el producto de la incertidumbre del momento de una partícula con respecto a una coordenada dada por la incertidumbre en la posición con respecto a la misma coordenada debe ser igual o mayor que la constante de Planck,  $(\Delta P_X)(\Delta X) \geq h$ ; este principio relaciona el ancho de línea con el tiempo de vida del estado excitado mediante la siguiente ecuación (31):

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \frac{h}{2\pi} \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde  $t$  es el tiempo de vida del estado excitado y  $\Delta E$  es el ancho efectivo de la banda de energía involucrada [Douglas, B. E. y Alexander, J. J., **1994**]. Como vimos en la discusión de la RMN existen dos tipos de mecanismos de relajación, espín-red o longitudinal,  $T_1$ , y espín-espín o transversal,  $T_2$ , que también se presentan en esta espectroscopia. La relajación espín-red predice un ancho de línea de  $\sim \frac{1}{2\pi T_1}$ , donde la forma de línea para este tipo de relajación es Lorentziana. En el caso del mecanismo de relajación espín-espín se puede dar por medio de interacciones dipolares, acoplamiento de intercambio y otros efectos, la forma de línea para este tipo de relajación es Gaussiana. El ancho de línea de una señal en un espectro de RPE depende de la interacción entre el momento magnético del electrón y los del núcleo, así como de electrones vecinos, lo que conduce a un tiempo de relajación disminuido y, por lo tanto, el ensanchamiento de la línea del espectro de RPE se puede determinar por la relajación del espín electrónico mediante la siguiente ecuación que relaciona el ancho de línea entre pico y pico derivado,  $\Delta H$

y los tiempos de relajación del espín electrónico (Ec. (32):

$$\Delta H = \frac{2}{\sqrt{3\gamma T_2}} = \frac{6.56 \times 10^{-8}}{T_2} \text{ G} \quad \text{Ec. (32)}$$

Donde  $\gamma = 1.7608 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ G}^{-1}$ .

De manera general, la RPE de compuestos con iones de metales de transición contiene una gran cantidad de información sobre sus estructuras electrónicas y magnéticas. El interés en sistemas con iones de metales de transición surge porque pueden contener uno o más electrones desapareados. Un importante teorema que resume las propiedades de un sistema multielectrónico es la regla de Kramer. Esta regla establece que si un ion tiene un número impar de electrones, la degeneración de cada nivel debe permanecer al menos dos veces en ausencia de un campo magnético. Con un número impar de electrones, los números cuánticos  $m_J$  serán dados por  $\pm 1/2$  a  $\pm J$ . Además, cualquier ion con un número impar de electrones tendrá siempre en su nivel de más baja energía al menos un doblete, llamado doblete de Kramer [Drago, R. S., **1992**].

Con base en todo lo anterior se pueden resumir las interacciones presentes en un espectro de RPE con el siguiente Hamiltoniano de espín (Ec. 33), éste contiene todas las contribuciones de energía de un sistema.

$$\begin{aligned} \hat{H} = & g\beta H \cdot \hat{S} + \lambda L \cdot S + D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + E \left( \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 \right) - JS_1 \cdot S_2 + a\hat{I} \cdot \hat{S} - g\beta g_N \beta_N \left[ \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \right. \\ & \left. \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] + \frac{e^2}{2I(2I-1)} \left[ \frac{I(I+1)}{r^3} - \frac{3(r \cdot I)^2}{r^5} \right] \end{aligned} \quad \text{Ec. (33)}$$

Los términos son definidos a continuación:

$g\beta H \cdot \hat{S}$  Zeeman electrónico

$\lambda L \cdot S$  Acoplamiento espín-órbita, interacción de espín electrónico y el espín nuclear

$D \left( \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + E \left( \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 \right)$  Desdoblamiento a campo cero axial ( $D$ ) y rómbica ( $E$ )

$-JS_1 \cdot S_2$  Interacción de intercambio espín – espín electrónico

$a\hat{I} \cdot \hat{S}$  Interacción hiperfina

$-g\beta g_N \beta_N \left[ \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right]$  Interacción dipolar

$\frac{e^2}{2I(2I-1)} \left[ \frac{I(I+1)}{r^3} - \frac{3(r \cdot I)^2}{r^5} \right]$  Interacción cuadrupolar nuclear que se genera en sistemas con  $I \geq 1$ .

En la Tabla 19 se observan algunos valores de  $g$  típicos para diferentes sistemas de espín electrónico total,  $S$  [Drago, R. S., **1992**, Mabbs, F. E. **1993**].

**Tabla 19.** Valores de  $g$  para sistemas de  $S = 1/2, 3/2, 5/2$ .

$S$	Isotrópico $g$ alrededor	Axial $g_{\parallel}, g_{\perp}$	Rómbico $g_1, g_2, g_3$
1/2	2.00	2.8, 1.8	3, 2.6, 1.6
3/2	1.95	4.00, 2.00	5.46, 2.00, 1.46
5/2	2.002	6.00, 2.00	9.7, 4.29, 0.96

La caracterización magnética mediante la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica se obtuvo en banda X en muestras policristalinas de **1-4** a 300 K y ~90 K. Las líneas del espectro y los valores de  $g$  indicaron los valores de estados de espín y el número de oxidación del ion metálico. Se realizaron también en disolución y se observaron desdoblamientos a campo cero e interacciones hiperfinas, ya que el manganeso tiene un espín nuclear igual a 5/2 con abundancia isotópica del 100 % para  $^{55}\text{Mn}$  y para el cobre es 3/2 con dos abundancias isotópicas del 69.17 % para  $^{63}\text{Cu}$  y 30.83 % para  $^{65}\text{Cu}$ . En la Tabla 20 se muestran los valores de  $g$ ,  $S$ ,  $A$  y las concentraciones de **1-4**.

**Tabla 20.** Tabla de valores de  $g$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $A_{90\text{K}}/A_{300\text{K}}$  y concentración de **1-4**.

Compuesto	Sólido		$S$	Disolución 90 K $g_{\parallel}$ y $g_{\perp}$	$A$ ( $\times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$ )	Concentración ( $\times 10^{-4}\text{M}$ )	$A_{90\text{K}}/A_{300\text{K}}$
	$g$	$g$					
<b>1 Mn<sup>2+,3+</sup></b> <b>4+</b>	300 K	90 K	3/2, 1 y 1/2	4.08, 2.8 y 1.91	96	9.6407	1.140
	4.2, 2.72, 1.95 y 1.54	4.2, 2.82, 1.97 y 1.54					
<b>2 Cu<sup>2+</sup></b>	2.05	2.29 y 2.05	1/2	2.3 y 2.06	197		0.66
<b>3 Cu<sup>2+</sup></b>	4.81 y 2.13	4.89 y 2.11	1/2	2.27 y 2.06	178		0.98
<b>4 Cu<sup>2+</sup></b>	2.13	2.13	1/2	2.27 y 2.05	161	10.6611	1.75

Los estudios de EPR a 300 K en estado sólido para el compuesto **1 Mn<sup>2+, 3+, y 4+</sup>** (Figura 44) revelan que existen tres tipos de manganeso, un axial y dos isotrópicos con valores de  $g = 4.2, 2.72, 1.95$  y  $1.54$  correspondientes a  $\text{Mn}^{4+} (3d^3)$ ,  $\text{Mn}^{2+} (3d^5)$  y  $\text{Mn}^{3+} (3d^4)$  de bajo espín,  $s = 3/2$ ,  $s = 1/2$  y  $s = 1$ , respectivamente. De acuerdo con la literatura y a una cuidadosa comparación gráfica, en la Figura 44 se asignaron las transiciones A y B como  $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ , respectivamente [Ramírez, D. R. *et al.*, **2001**; Azamat D. V. *et al.*, **2012**; Weyhermüller, T. *et al.*, **2002**]. Ya que hay presencia de iones de  $\text{Mn}^{3+} (d^4)$  de bajo espín  $s = 1$  o de alto espín  $s = 2$ , el desdoblamiento a campo cero de los dobletes no-Kramer  $\pm 2, \pm 1$  y  $0$ , mostrarían las transiciones si la energía de ese desdoblamiento es pequeña, ya que la energía de las microondas sería suficiente para hacer transiciones del  $s = 0 \leftrightarrow s = +1$ , donde  $\Delta m_s = \pm 1$ . Es decir, antes de aplicar el campo magnético a la muestra, los orbitales magnéticos de la molécula ya están desdoblados pero ese desdoblamiento es por acoplamiento espín-órbita (Figura 44). En el caso contrario cuando el desdoblamiento a campo cero es grande no se observa ninguna transición, porque la energía de las microondas no cumple con los requerimientos para llevar a cabo la transición. Además, las distorsiones de Jahn-Teller acompañadas de un gran desdoblamiento de esos dobletes no-Kramer harían imposible verlas en el espectro [Drago, R. S, **1992**].

La señal observada cuando se disminuye la temperatura es consistente con el estado de menor energía correspondiente al ion de  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $s = 3/2$ , estado que debería de dar un espectro axial con dos valores de  $g_{\parallel} \approx 2$  y  $g_{\perp} \approx 4$  [Kessissoglou, D. P., **1999**]. En el espectro de **1 Mn<sup>2+, 3+, y 4+</sup>** se observa esta transición, pero el valor de  $g$  cambia ligeramente ya que la molécula podría estar cambiando de conformación al disminuir la temperatura, lo que nos indica que la población de espines del estado basal se está ordenando y consecuentemente la estructura magnética del compuesto cambia ligeramente [Randall, D. W. *et al.*, **1995**].

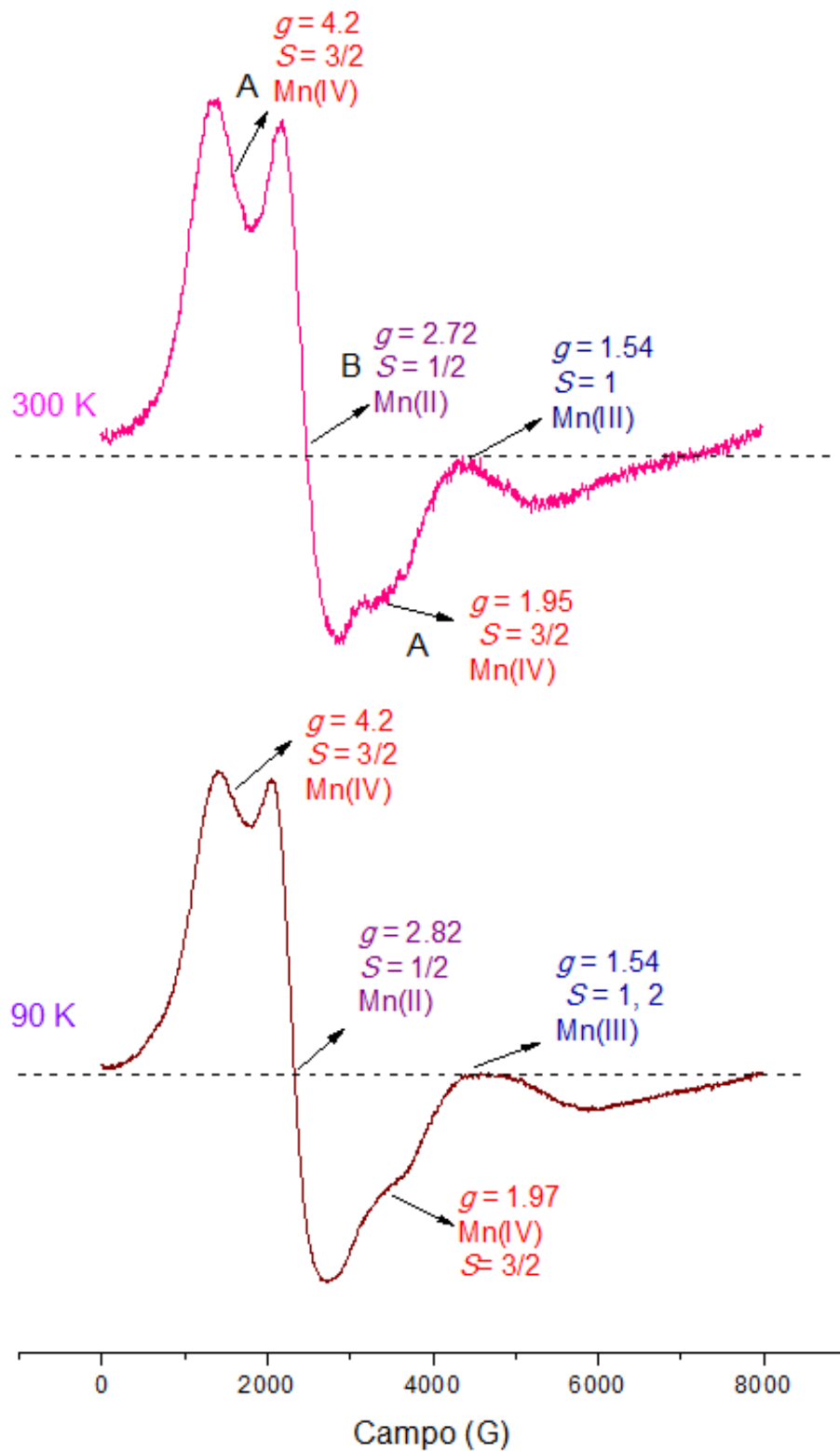


Figura 44. Espectro de EPR en banda X de 1, sólido policristalino a 300 y 90 K.

Cuando se realizó la disolución de  $1 \text{ Mn}^{2+, 3+, y 4+}$  en DMSO y se midió a  $\sim 90 \text{ K}$  (Figura 45a) se observó el desdoblamiento de campo cero (ZFS,  $D \geq h\nu$ ), lo que indicó que las moléculas se separan en el disolvente y se dice que los dobletes de Kramer y de no-Kramer están desdoblados en niveles magnéticos antes de aplicar el campo magnético, esto indica que las señales correspondientes a los iones de  $\text{Mn}^{3+}$  ( $3d^4$ ), bajo espín  $s = 1$ , ya no se observan. En la Figura 45b se observa un sexteto de líneas hiperfinas característica de  $^{55}\text{Mn}$  y de acuerdo con la fórmula  $2n(I) + 1$ , para el manganeso con espín nuclear  $I = 5/2$  se esperan 11 señales con  $n = 2$ , que efectivamente se encuentran en el espectro. La constante de acoplamiento hiperfino es de  $96 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , valor encontrado para dímeros de  $^{55}\text{Mn}$ . Además, nos indica que por lo menos hay dos o más especies de Mn con valores de espín electrónico diferentes o conformaciones diferentes.

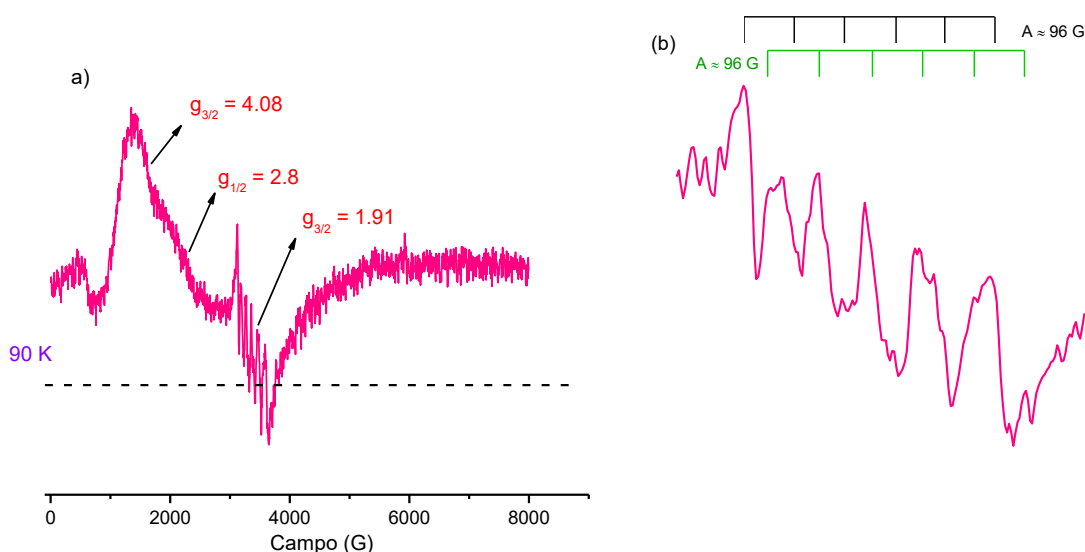


Figura 45. a) Espectro de EPR en banda X de  $1$  en disolución de DMSO a  $94 \text{ K}$ , c) Ampliación de la interacción hiperfina del espectro a).

El Hamiltoniano que describe todas las interacciones presentes en  $1$  es el siguiente (Ec. (34)):

$$\hat{H} = \hat{D} \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + g\beta_e \vec{H} \cdot \vec{S}_z - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}_z + A \hat{I}_z \cdot \hat{S}_z - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (34)}$$

Donde el primer término es el desdoblamiento a campo cero, el segundo es el acoplamiento espín órbita, el tercero es la interacción Zeeman electrónica, el cuarto es la interacción Zeeman nuclear, el quinto es la interacción hiperfina nuclear y el último corresponde a la interacción de intercambio magnético [Drago, R. S, 1992].

Para  $2 \text{ Cu}^{2+}$  el espectro en estado sólido a 300 K se observó un espectro axial con  $g_{\perp} = 2.05$  y  $g_{\parallel} = 2.29$ , valor muy cercano al del electrón desapareado,  $s = 1/2$ , también se observó la señal característica de desdoblamiento a campo cero, esto nos está indicando que hay interacciones ferromagnéticas; es decir, interacciones de intercambio con espín total  $S \geq 1$ . Recordemos que el desdoblamiento de campo cero se presenta en sistemas con  $S \geq 1$ .

Cuando se disminuyó la temperatura a  $\sim 90$  K se siguió observando el desdoblamiento a campo cero más cuatro nuevas señales (Figura 46) que corresponden al desdoblamiento hiperfino, éstas son señales anchas y poco resueltas debido al acoplamiento entre el electrón desapareado ( $s = 1/2$ ) y los núcleos de los isótopos  $^{65}\text{Cu}$  y  $^{63}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ). Se puede observar que los componentes hiperfinos que pertenecen a los núcleos de los isótopos  $^{63}\text{Cu}$  y  $^{65}\text{Cu}$  no se resuelven en los espectros EPR observados (Figuras 47) porque sus momentos magnéticos nucleares son muy similares (el momento magnético nuclear es 7.1% mayor para  $^{65}\text{Cu}$  que para  $^{63}\text{Cu}$ ) [Das, K. et al., 2017; Drzewiecki, A. et al., 2013]. Los valores de  $g$  calculados son los siguientes,  $g_{\perp} = 2.06$  y  $g_{\parallel} = 2.3$  (Figura 47), el valor de la constante de acoplamiento hiperfino es  $A = 197 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , que concuerda con los valores de constantes encontradas para compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  con geometrías octaédricas distorsionadas debido al efecto Jahn-Teller [Bıyık, R. et al., 2007, Liu, X. et al., 2004].

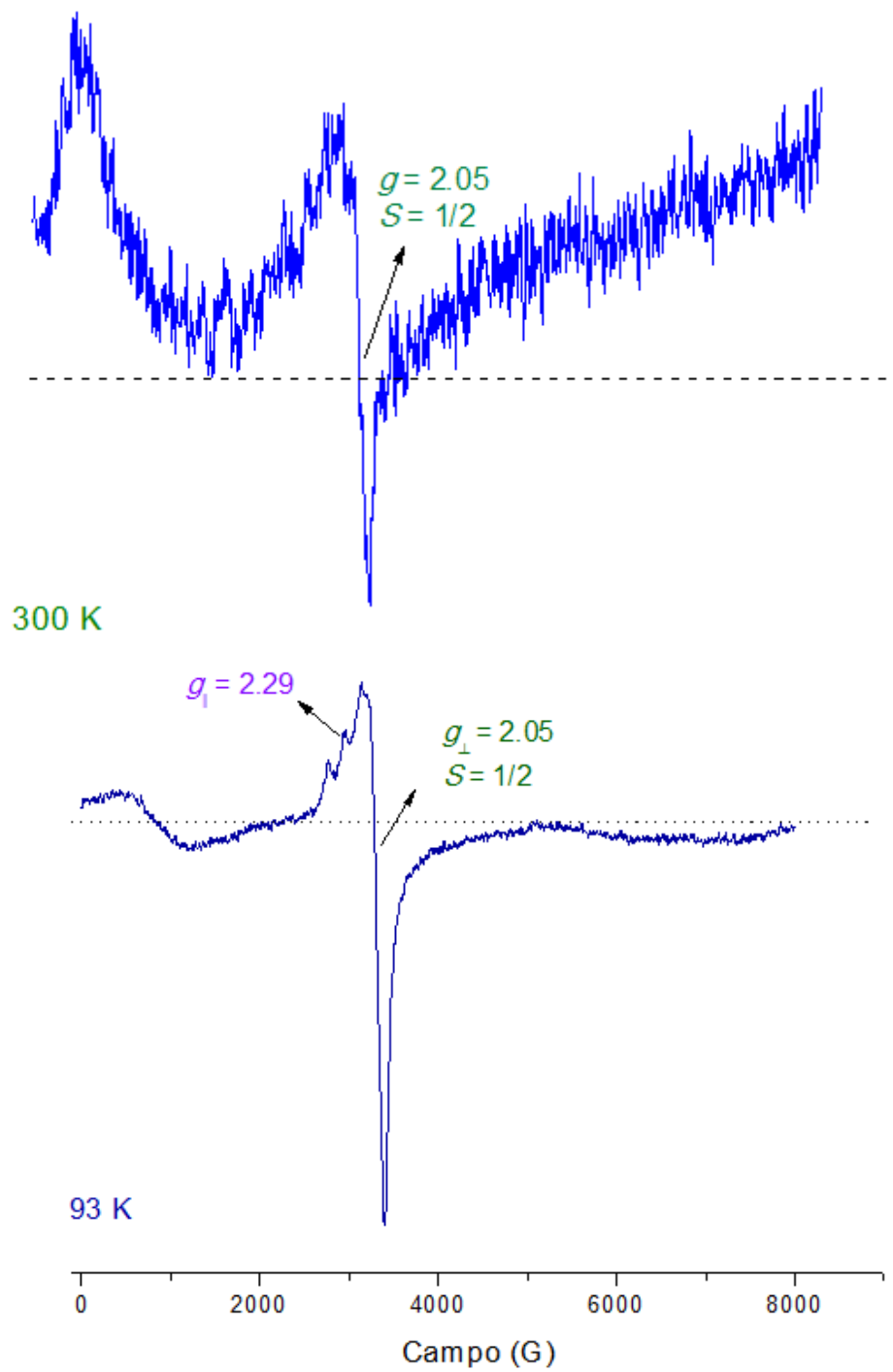


Figura 46. Espectro de EPR en banda X de 2 en sólido policristalino a 300 y 93 K

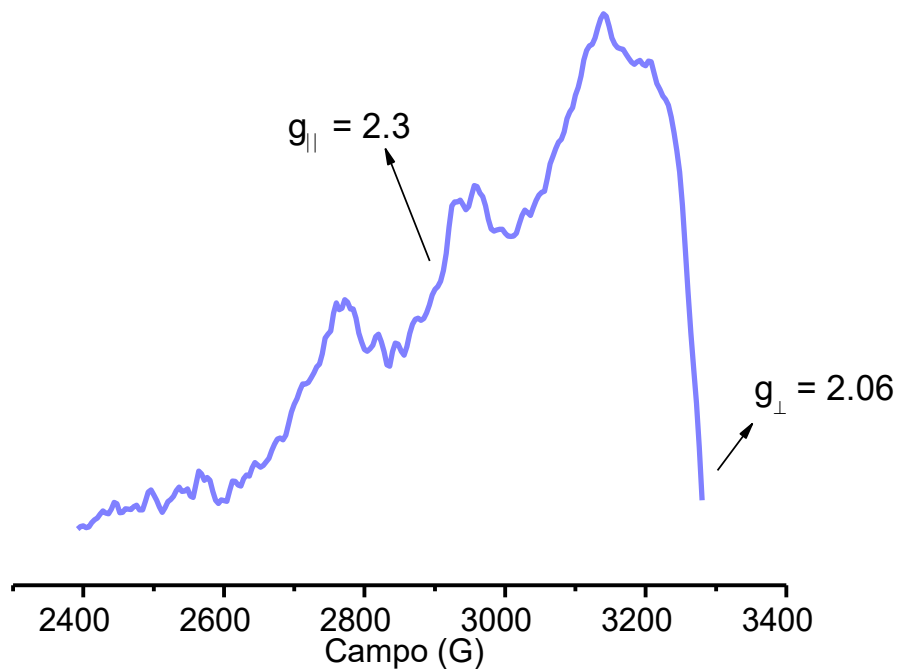


Figura 47. Acercamiento de la interacción hiperfina del espectro 2 medido a 93 K.

El Hamiltoniano que nos ayuda a describir el espectro es el siguiente (Ec. (35)):

$$\hat{H} = \hat{D} \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] + g\beta_e \vec{H} \cdot \vec{S}_z - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}_z + A \hat{I}_z \cdot \hat{S}_z - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (35)}$$

Donde el primer término es el desdoblamiento de campo cero, el segundo y tercero es la interacción Zeeman electrónica y nuclear, el cuarto término es la interacción del acoplamiento hiperfino y el último término es la interacción de intercambio [Drago, R. S., **1992**].

Para **3 Cu<sup>2+</sup>** en estado sólido a 300 K y ~ 90 K (Figura 48a) se observó un espectro axial poco resuelto con un valor de  $g_{\perp} = 2.13$  y  $g_{\parallel} = 2.3$ , este valor se acerca al encontrado en sistemas con un  $s = 1/2$ ; es decir, para un electrón desapareado ya que el  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) tiene un  $s = 1/2$ .

También se observó una transición prohibida de campo medio (~1400 G) asignada a una transición  $\Delta Ms = \pm 2$ . Con base en los fundamentos teóricos del RPE esta señal se presenta en varios compuestos diméricos de cobre(II) y se observa en el intervalo de 1350-1800 gauss [Naskar, J. P. *et al.*, **2016**, Das, K. *et al.*, **2017**], también están de acuerdo con interacciones magnéticas entre los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  donde el  $S = 1$  [Vrdoljak V. *et al.*, **2016**].

Cuando se realizó la disolución en DMSO y se midió a 95 K se observó un espectro axial con desdoblamiento hiperfino y valores de  $g_{\parallel} = 2.27$ ,  $g_{\perp} = 2.06$ . La constante de acoplamiento hiperfino,  $A = 178 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  que concuerda con los valores de constantes encontradas para compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  con geometrías octaédricas distorsionadas (Figura 48b) [Gersmann, H. R. y Swalen, J. D., **1962**, Addison, A. W. *et al.*, **1984**].

El Hamiltoniano que describe el sistema de este compuesto es el siguiente (Ec. (36)):

$$\hat{H} = g\beta_e\vec{H} \cdot \vec{S}_z - g_N\beta_N\vec{H} \cdot \vec{I}_z + A\hat{I}_z \cdot \hat{S}_z - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (36)}$$

Donde el primer y el segundo término son la interacción Zeeman electrónico y nuclear, el tercer término es la interacción del acoplamiento hiperfino y el último término es la interacción de intercambio [Drago, R. S., **1992**, Garribba, E. y Micera, G., **2006**]. Cabe mencionar que comparando el espectro de **2** con el espectro del compuesto **3** se observa que en este último caso no presenta desdoblamiento a campo cero, por lo que no hay comportamiento magnético similar en estos compuestos y lo corroboramos en los estudios de magnetización.

a)

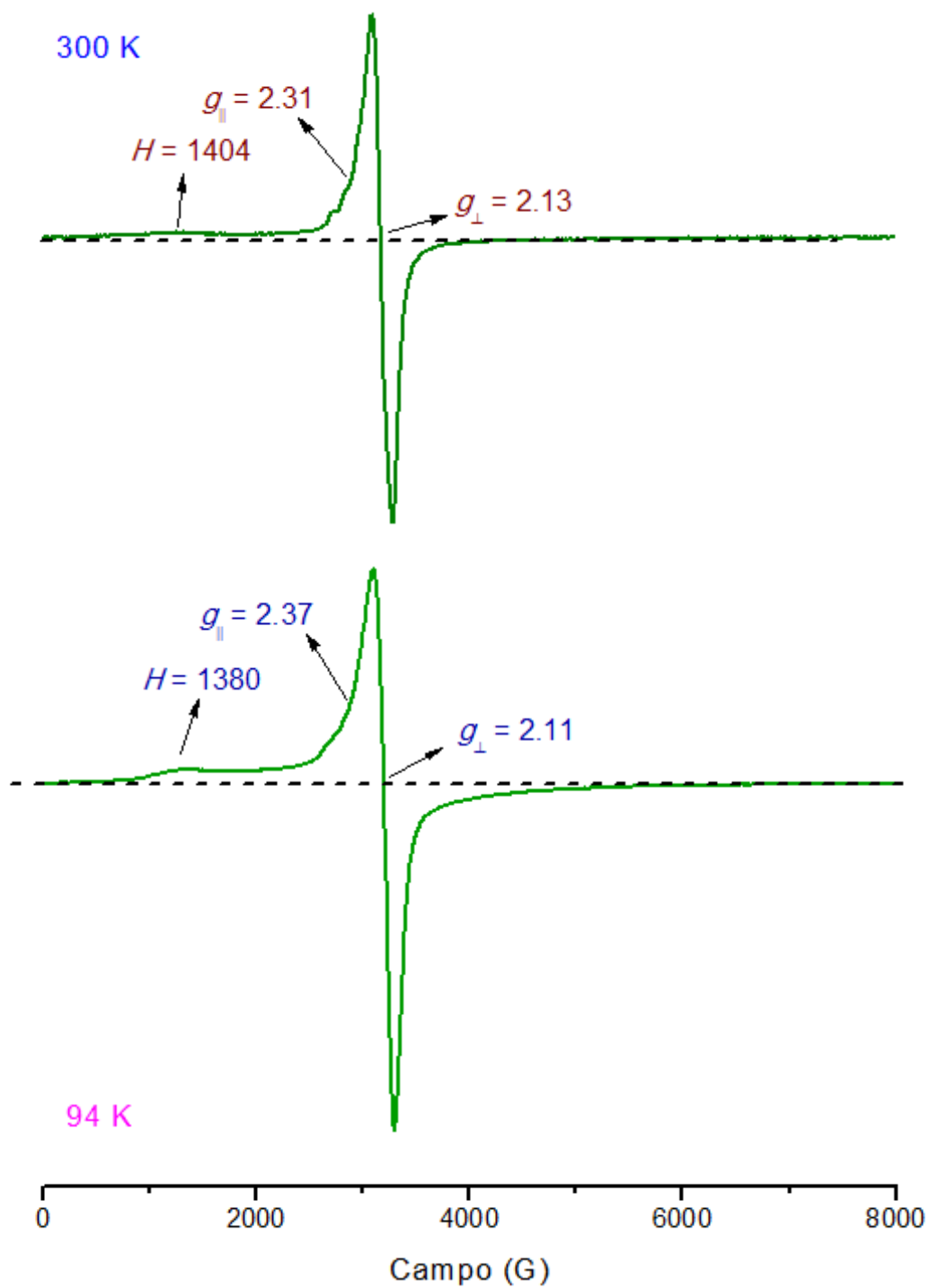


Figura 48. Espectro de EPR en banda X de 3 a) sólido policristalino a 300 y 94 K, b) disolución en DMSO a 95 K.

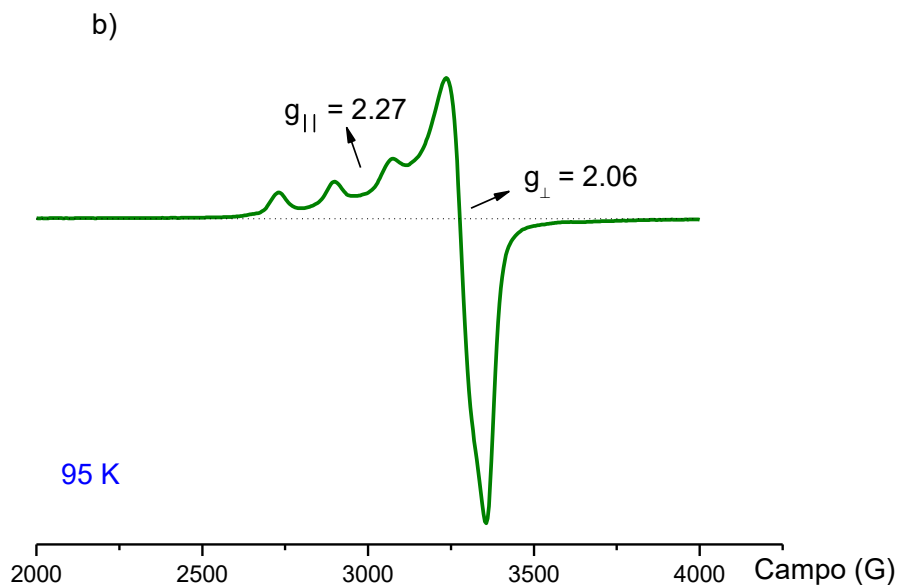


Figura 48. Espectro de EPR en banda X de 3 a) sólido policristalino a 300 y 94 K, b) disolución en DMSO a 95 K.

El espectro de **4**  $\text{Cu}^{2+}$  en estado sólido mostró un singulete ancho a 300 y 95 K (Figura 49a), típico de interacciones magnéticas en un compuesto que es un polímero con tres unidades de  $\text{Cu}^{2+}$ . Se encontró un valor de  $g = 2.13$ , asignada a la transición  $\Delta M_s = \pm 1/2$ , esperada para compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) con  $s = 1/2$ , el valor es cercano al de un electrón desapareado. Como el valor de  $g$  no cambia de 300 a 95 K, concluimos que la estructura magnética se mantiene.

En una disolución en DMSO se midió el compuesto **4** a 77 K y se observó un espectro axial con un valor de  $g_{\perp} = 2.05$  y  $g_{\parallel} = 2.27$  (Figura 49b) [Garribba, E. y Micera, G., 2006], este espectro cambia con respecto a la  $g$  encontrada en el estado sólido y se debe probablemente a que el polímero en disolución se comienza a separar en la unidad trimérica de cobre ya que el enlace  $\text{Cu1-O3H}$  es relativamente débil en comparación con los radios de van der Waals de esos átomos [Balboa, B. S., 2007], Además, se observa el acoplamiento hiperfino dado que el  $\text{Cu}^{2+}$  tiene un espín nuclear  $I = 3/2$ , entonces se observan cuatro señales con  $g_{\perp} = 2.05$ ,  $g_{\parallel} = 2.27$  y una constante de acoplamiento hiperfino,  $A = 161 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Los valores de  $g$  concuerdan con los valores reportados en la literatura para compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  que presentan simetría  $D_{4h}$  [Hathaway, B. J. y Tomlinson, A. A. G., 1970; Inthasot, A. *et al.*, 2018]. Además,

informa que el estado fundamental del electrón desapareado es el orbital  $d_{x^2-y^2}$ , con un estado basal  ${}^2B_{1g}$  con  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ , para una geometría cuadrada plana alrededor del ion  $\text{Cu}^{2+}$  (Figura 49c) [Kumar, D. *et al.*, **2013**, Singh K. *et al.*, **2012**, Gersmann, H. R. y Swalen, J. D., **1962**]. El Hamiltoniano que describe todas las interacciones de **4** y nos ayuda a su interpretación es el siguiente (Ec. (37)):

$$\hat{H} = \hat{D} \left[ \hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right] - g\beta g_N \beta_N \left[ \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \hat{r})(\hat{I} \cdot \hat{r})}{r^5} \right] + A \hat{I}_z \cdot \hat{S}_z - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (37)}$$

Donde el primer término nos indica el desdoblamiento campo cero, el segundo término es la interacción Zeeman nuclear y electrónica con interacciones dipolares, el tercer término es la interacción hiperfina y el último término corresponde a la interacción de intercambio [Drago, R. S., **1992**].

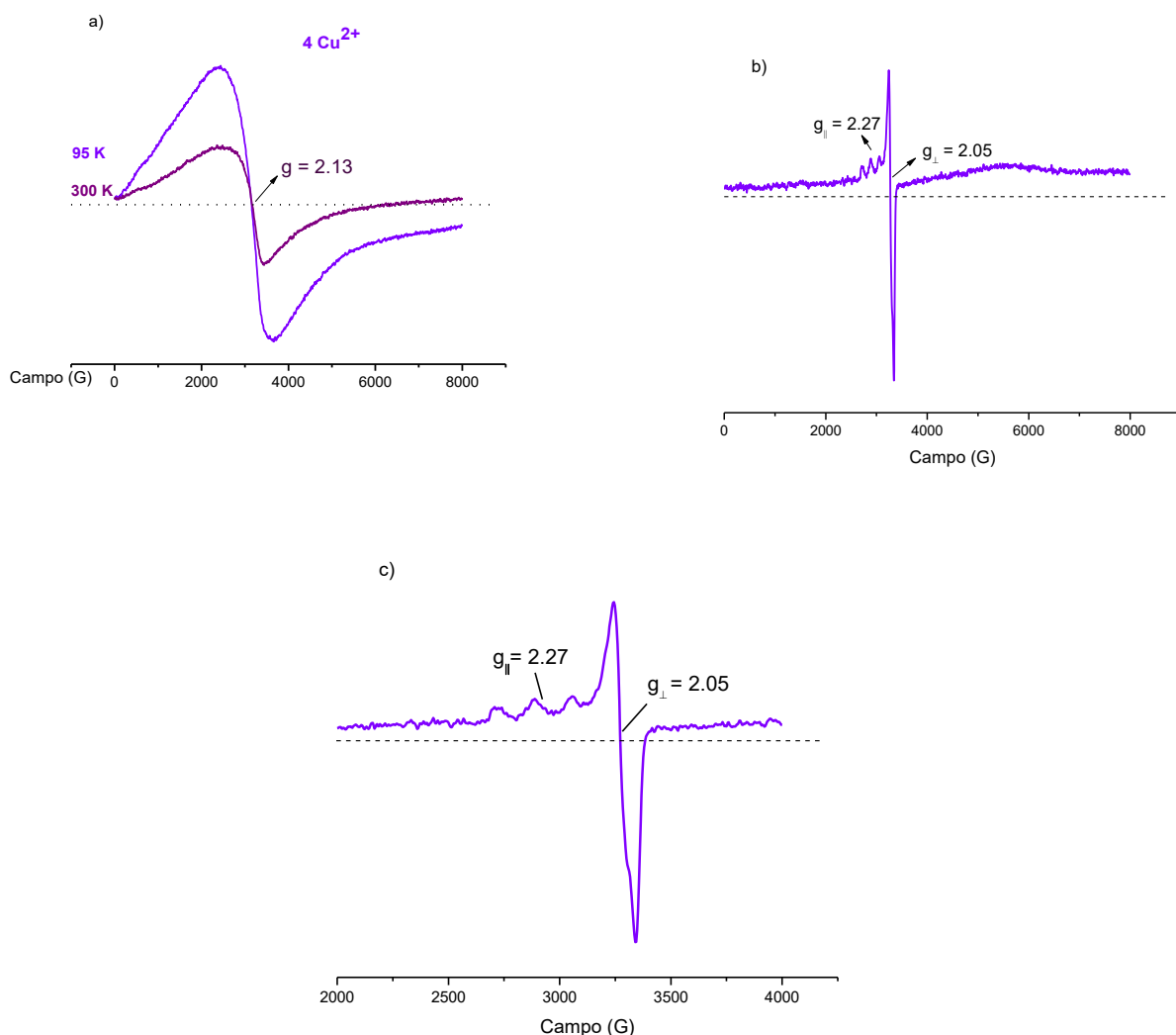


Figura 49. Espectro de EPR en banda X de **4** a) sólido policristalino a 300 y 95 K, b) disolución en DMSO a 77 K, c) acercamiento de la interacción hiperfina de b).

Dichos espectros de RPE son característicos de compuestos con iones  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) coordinados por oxígenos y nitrógenos dispuestos en una geometría octaédrica distorsionada axialmente a lo largo del eje principal ( $z$ ) (octaedro distorsionado tetragonalmente hacia el grupo de simetría  $D_{4h}$ ) debido al efecto Jahn-Teller. De acuerdo con la literatura, se cumple la siguiente relación donde  $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e = 2.0023$  para los valores de  $g$  obtenidos en los compuestos **1-4** y se puede concluir que el estado fundamental de los electrones desapareados en los centros de  $\text{Cu}^{2+}$  es  ${}^2B_{1g}$  (orbital  $d_{x^2-y^2}$ ) [Mabbs, F. E., **1993**; Drzewiecki, A. *et al.*, **2013**].

La información sobre el tipo de interacción magnética dominante se puede obtener mediante la cuantificación del cambio del ancho de línea al bajar la temperatura. El ensanchamiento del espectro o aumento en el ancho de línea cuando se baja la temperatura nos informa que las interacciones dipolares son dominantes, pero si las señales se muestran más agudas porque el ancho de línea disminuye, las interacciones magnéticas de intercambio dominan. Para **1-4** en todos aumenta el ancho de línea al bajar la temperatura de 300 a 77 K indicando que las interacciones que dominan son las dipolares sobre las de intercambio magnético.

El área bajo la curva de absorción ( $A$ ) del espectro nos da información importante ya que la relación de áreas a 300 y 77 K nos indica las posibles interacciones de intercambio que se llevan a cabo y de acuerdo con la literatura se sabe que la relación de áreas para un compuesto paramagnético es  $\frac{A_{77}}{A_{300}} \sim 3.78$ ; valor típico esperado, pero si disminuye ese valor significa que las interacciones que están presentes son las interacciones de intercambio antiferromagnéticas y si aumenta ese valor las interacciones que están presentes son las interacciones de intercambio ferromagnéticas [Alcántara-Flores, J. L. *et al.*, **2003**; Feher, G., **1970**]. En los compuestos **1-4** se observó que el valor es mucho menor al valor esperado para compuestos paramagnéticos, por lo que se concluye que las interacciones que están presentes en estos compuestos son interacciones de intercambio antiferromagnéticas.

De manera general en esta espectroscopia se observaron para **1-4** valores de  $g$  correspondientes a  $s = 1/2$ ,  $s = 3/2$  y  $s = 1$  ó  $2$ , así como la interacción hiperfina, lo que nos aseguró la coordinación de los iones metálicos con el ligante H4L, también se pudieron establecer los estados de oxidación para cada ion metálico y las posibles interacciones de intercambio que están presente en los compuestos.

## MAGNETISMO: Curvas de $\chi$ vs T y M vs H

La respuesta magnética surge principalmente de los electrones desapareados en una molécula debido al momento magnético de un electrón. El comportamiento magnético está determinado por la medición de la polarización magnética de una sustancia a través de un campo magnético aplicado. Para describir el comportamiento de una sustancia en un campo magnético es conveniente definir una propiedad llamada inducción de campo magnético ( $B$ ) y se tiene la siguiente ecuación (38) [Drago, R. S., 1992]:

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + 4\pi\vec{M} \quad \text{Ec. (38)}$$

Donde  $\vec{H}_0$  es el campo aplicado y  $\vec{M}$  la magnetización. Si se divide la ecuación anterior entre el  $H_0$  tenemos (Ec. (39)):

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M'}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v \quad \text{Ec. (39)}$$

magnético es conveniente definir una propiedad llamada inducción de campo magnético ( $B$ ) y se tiene la siguiente ecuación (40) [Drago, R. S., 1992]:

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + 4\pi\vec{M} \quad \text{Ec. (40)}$$

Donde  $\vec{H}_0$  es el campo aplicado y  $\vec{M}$  la magnetización. Si se divide la ecuación anterior entre el  $H_0$  tenemos (Ec. (41)):

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M'}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v \quad \text{Ec. (41)}$$

donde  $\frac{M'}{H_0}$  es definido como la susceptibilidad magnética por unidad de volumen. El valor de  $\chi$  es negativa para una sustancia diamagnética y positiva para una paramagnética.

Hay varios tipos de comportamiento magnético: diamagnetismo, paramagnetismo, superparamagnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo (Figura 50).

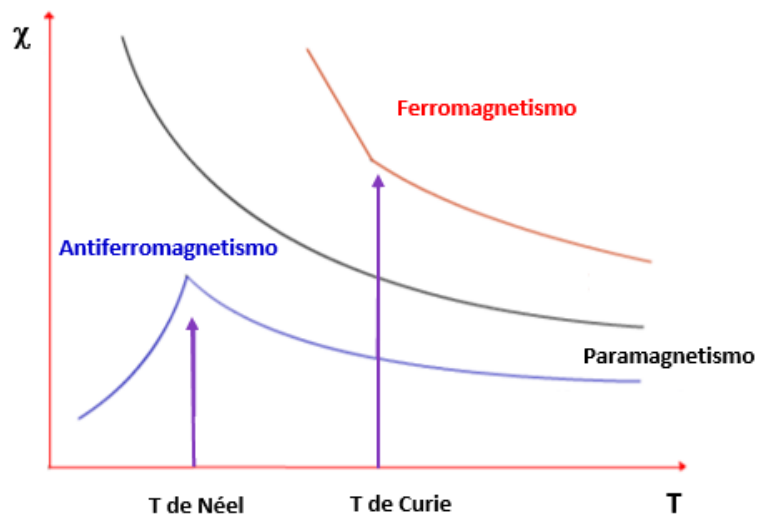


Figura 50. Tipos de comportamientos magnéticos [Drago R. S., 1992].

## DIAMAGNETISMO

El diamagnetismo surge de la circulación de electrones apareados inducidos por el campo magnético aplicado, generando un campo magnético opuesto al aplicado. Es por lo que todas las moléculas tienen contribuciones de efectos diamagnéticos porque existen diferentes tipos de electrones apareados. La susceptibilidad diamagnética de una molécula está dada por (Ec. (50)):

$$\chi_A = -\frac{Ne^2}{6mc^2} \sum \bar{r}_i^2 = -2.83 \times 10^{10} \sum \bar{r}_i^2 \quad \text{Ec. (50)}$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro,  $e$  la carga del electrón,  $m$  la masa del electrón,  $c$  es la constante de velocidad y  $r$  es el radio del orbital.

Por lo tanto, la susceptibilidad diamagnética molar de una molécula o ion,  $\chi$ , se puede obtener mediante una buena aproximación sumando las contribuciones diamagnéticas de todos los átomos,  $\chi_A$ , y de todos los enlaces,  $\chi_B$  (Ec. (51)):

$$\chi = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_j \chi_{B_j} \quad \text{Ec. (51)}$$

Para los compuestos de coordinación con metales de transición, se puede medir el magnetismo neto  $\chi_{TOTAL}$ , el cual es la suma de la contribución paramagnética  $\chi_{PARA}$  y diamagnética  $\chi_{DIA}$  (Ec. (52)):

$$\chi_{TOTAL} = \chi_{PARA} + \chi_{DIA} \quad \text{Ec. (52)}$$

Si se despeja de la ecuación anterior se tiene (Ec. (53)) [Drago, R. S., 1992]:

$$\chi_{PARA} = \chi_{TOTAL} - \chi_{DIA} \quad \text{Ec. (53)}$$

## PARAMAGNETISMO

El paramagnetismo surge de la interacción del momento angular magnético de espín y el momento magnético orbital de los electrones con el campo magnético aplicado. Si se considera un sistema esférico, es decir, con un solo electrón no se tiene contribución del momento magnético angular orbital ya que se hace cero. El momento magnético,  $\vec{\mu}$ , está definido por la siguiente ecuación (54):

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad \text{Ec. (54)}$$

donde  $\vec{S}$  es el vector del momento angular de espín,  $g$  es el factor  $g$  del electrón libre y  $\beta$  es el magnetón de Bohr del electrón. El Hamiltoniano que describe la interacción de ese momento con el campo aplicado,  $\vec{H}$ , está dado por (Ec. (55a, b)) [Drago, R. S., 1992]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \text{Ec. (55a)}$$

$$\hat{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad \text{Ec. (55b)}$$

Pierre Curie propuso una ecuación empírica basada en experimentos de susceptibilidad magnética, obteniendo que la susceptibilidad de compuestos paramagnéticos es inversamente proporcional a la temperatura, Ley de Curie (Ec. (56)):

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{y} \quad \chi T = C \quad \text{Ec. (56)}$$

La ecuación (56) al ser linealizada es la ecuación de una línea recta,  $y = mx + b$ , que intercepta al origen donde  $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C}T$ .

Los cálculos teóricos muestran que la constante de Curie,  $C$ , para un ion metálico cuya contribución orbital magnética es nula, es independiente del número de electrones desapareados y del valor de  $g$  del compuesto. En muchos compuestos se presentan interacciones entre los momentos magnéticos vecinos. Cuando esta interacción es débil se puede tratar como una perturbación. Esta perturbación ahora se puede expresar reemplazando la temperatura de la ecuación anterior por  $T - \theta$ , dando lugar a la ley de Curie-Weiss con la siguiente ecuación (57):

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{y} \quad \chi(T - \theta) = C \quad \text{Ec. (57)}$$

Donde  $\theta$  es la constante de Weiss o corrección de la temperatura en Kelvin. Si se tiene un compuesto paramagnético puro el valor de  $\theta$  es cero, si se tiene  $\theta > 0$  se tiene un comportamiento ferromagnético, pero si  $\theta < 0$  el comportamiento es antiferromagnético.

La ecuación 57 es la ecuación de una línea recta que no intercepta al origen puesto que  $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} - \frac{\theta}{C}$ ; siendo  $y = \frac{1}{\chi}$ ,  $m = \frac{1}{C}$ ,  $x = T$  y  $b = -\frac{\theta}{C}$  [Kahn, O., 1993].

Las correlaciones magnetoestructurales son importantes para proponer los patrones de comunicación magnética entre los espines y el tipo de interacciones que generan. Los acoplamientos magnéticos pueden darse entre los centros metálicos a través de enlaces, a través del espacio directamente entre espines, pudiendo aportar conocimiento para el diseño de nuevos materiales magnéticos moleculares de interés. Los estudios magnéticos de **1 - 4** se llevaron a cabo en muestras policristalinas aplicando un campo de 1000 G en un intervalo de temperatura de 300 a 3 K.

Para **1-Mn<sup>2+</sup>, <sup>3+</sup> y <sup>4+</sup>**, la susceptibilidad magnética con respecto a la variación de la temperatura se observa en la Figura 51, donde se grafica el producto  $\chi_{MT}$  vs temperatura. El valor del producto  $\chi_{MT}$  a 300 K es de  $3.69 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  para sólo espín  $S = 2$ , mucho menor que el valor para sólo espín si  $S = 4$ , de  $10.00 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  esperado para un clúster constituido por dos iones de  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $s = 1$  de bajo espín, un ion de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $s = 1/2$  de bajo espín y un ion de  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $s = 3/2$  que no interactúan magnéticamente entre ellos. Al bajar la temperatura a 65 K, el valor de  $\chi_{MT}$  aumenta a un máximo de  $5.04 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ , y después ocurre un cambio de fase magnética hasta 52 K, para después disminuir a  $4.46 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  en 3 K. Esto indica que las interacciones de intercambio que predominan en la población de espines son antiferromagnéticas [Milios, C. J. *et al.*, **2006**].

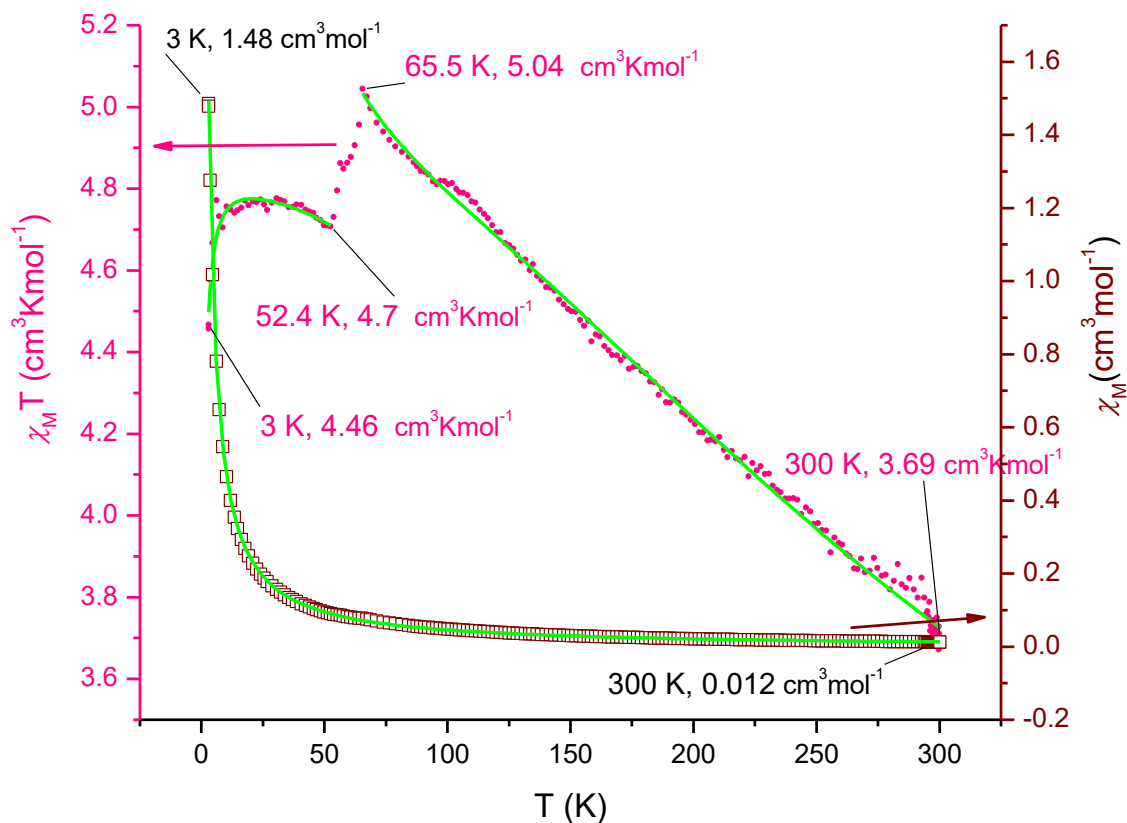
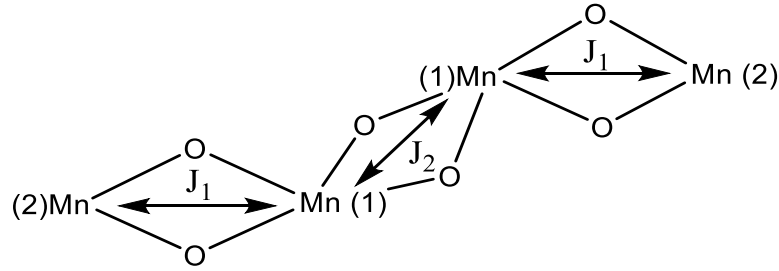


Figura 51. Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura en la forma de  $\chi_M T$  vs  $T$  y  $\chi_M$  vs  $T$  para 1 a 1 KOe. La línea sólida en verde corresponde al mejor ajuste usando la Ec. (59).

Sobre el núcleo del clúster, el principal acoplamiento indirecto de intercambio ocurre entre iones vecinos a través del átomo de oxígeno y el sistema puede describirse como un núcleo  $[\text{Mn}_4\text{O}_4]$  (Esquema 3), lo que también se observa mediante RPE, al tener dobleteadas las señales de acoplamiento hiperfino, donde el espín magnético electrónico no es el mismo en cada ion de Mn. **1**  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $3+$  y  $4+$  presenta dos tipos de interacción de intercambio diferentes y son expresadas por  $J_1$  y  $J_2$  (constantes de interacciones de intercambio) [Sessoli, R. *et al.*, 1993].



Esquema 7. Arreglo  $[M_4O_6]$  de los iones metálicos y parámetros de intercambio magnético para el compuesto **1**.

El siguiente Hamiltoniano de Heisenberg (Ec. (58)) fue considerado [Coronado, E. *et al.*, **1996**], donde  $J_1$  y  $J_2$  son las constantes de intercambio y  $S_i$  son los operadores de espín [Chen, S.-Y. *et al.*, **2012**; Yoo, J. *et al.*, **2000**].

$$\hat{H} = -2J_1 (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) - 2J_2 (\hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) \quad \text{Ec. (58)}$$

Donde  $s_1 = 1/2$  y  $s_2 = 3/2$ . Sobre estas consideraciones se hizo el ajuste por partes de los datos de susceptibilidad mediante la ecuación de Bleaney Bowers modificada, ya que cuando se realizaba el ajuste completo había muchos datos residuales (Ec. (59)) [Bleaney, B. y Bowers, D. K., **1952**]:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3(T-\theta)} \left[ 1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{(N\beta^2 g^2)\rho}{4kT} + N\alpha \quad \text{Ec. (59)}$$

Y el ajuste (la línea sólida en verde de la Figura 51) dio valores negativos de  $J_1 = -164 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -115 \text{ cm}^{-1}$  con  $g = 2.0$ . Los valores de  $J_1$  y  $J_2 < 0$  son característicos de interacciones de intercambio antiferromagnéticas entre los iones metálicos [Willett, R. W., **1985**]. Es decir, sólo una parte de la población total de espines del estado basal queda en dirección del campo magnético y esta población disminuye cuando la temperatura se baja, lo que lleva a concluir que los ángulos entre los orbitales magnéticos se vuelven  $> 90^\circ$  y la orientación de espines es más antiferromagnética porque ocupan orbitales magnéticos comunes. La interacción de superintercambio antiferromagnética es consistente con los ángulos mayores de  $90^\circ$  en los sistemas de puentes Mn2–O22–Mn1, Mn2–O3–Mn1, Mn1–O2–Mn1 igual a  $99.8(5)$ ,  $100.8(5)$  y  $97.1(4)^\circ$ , respectivamente. El acoplamiento de superintercambio entre los iones de Mn es a través de los orbitales  $p_z$  del átomo de oxígeno y los orbitales  $d$  del metal. Las distancias Mn...Mn de  $3.068(4)$  y  $3.036(3) \text{ \AA}$  informan de un mecanismo de interacción de intercambio directo. Este acoplamiento magnético se da a través del espacio entre los iones de Mn puesto que la suma de radios iónicos de los diferentes iones de manganeso es mayor que la distancia que los separa [Anderson, P. W., **1950**; Coronado, E. *et al.*, **1996**; Kahn, O., **1993**; Kramer, H. A., **1934**; Milios, C. J. *et al.*, **2006**].

En **2**  $\text{Cu}^{2+}$  se calculó el producto  $\chi_M T_{300\text{ K}}$  igual a  $3.2\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K} > 1.5\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$  esperado para cuatro iones de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $s = 1/2$ , que no interactúan magnéticamente entre ellos. Cuando se disminuye la temperatura, el producto  $\chi_M T$  disminuye linealmente observando un gráfico similar a cuando se tiene un comportamiento paramagnético y en 60.1 K se observa una dispersión de los datos, pero no hay una discontinuidad, lo que nos está indicando un cambio de fase magnética del compuesto. Finalmente, el producto  $\chi_M T_{3\text{ K}}$  desciende a  $2.2\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ , valor que sigue siendo mayor al esperado para cuatro iones de  $\text{Cu}^{2+}$  que no interactúan entre ellos (Figura 52), indicando una interacción de intercambio ferromagnética.

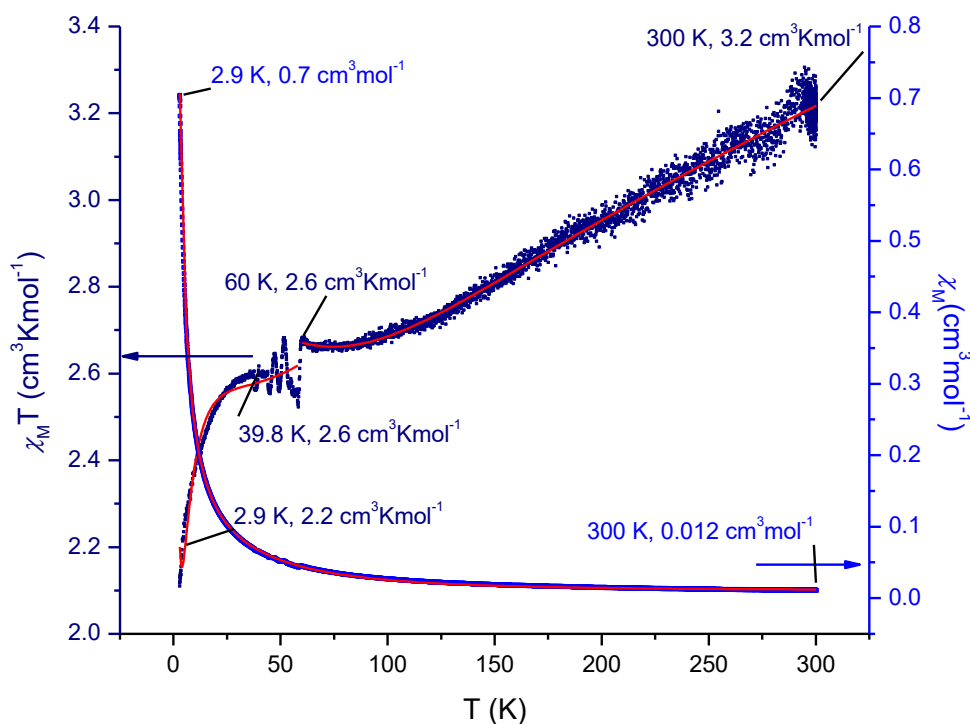


Figura 52. Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura en la forma de  $\chi_M T$  vs  $T$  y  $\chi_M$  vs  $T$  para **2** a 1 KOe. La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste de la Ec. (61).

En el gráfico este comportamiento indica que están presentes interacciones de intercambio ferromagnéticas, es decir, cuando se le aplica el campo magnético a **2**, los espines se ordenan a favor del campo magnético dando una resultante del momento magnético mayor que para cuatro iones de  $\text{Cu}^{2+}$  que no interactúan entre sí, pero cuando se disminuye la temperatura hay espines canteados, que no se ordenan completamente ni a favor ni en contra del campo incluso disminuyendo la temperatura. En la estructura del compuesto **2**, cuatro iones de  $\text{Cu}^{2+}$  ocupan los vértices del cubo, de acuerdo con la

clasificación de Ruiz y colaboradores [Ruiz, E. *et al.*, **2001**] que se basa en las distancias Cu...Cu pueden ser: primera clase, 2 distancias cortas y 4 largas asignadas como 2+4, la 2a clase, 4 distancias cortas y 2 distancias largas, ésta es llamada 4+2; finalmente, la tercera clase, corresponde a compuestos con 6 distancias Cu...Cu similares y es etiquetada como 6+0 (Figura 53).

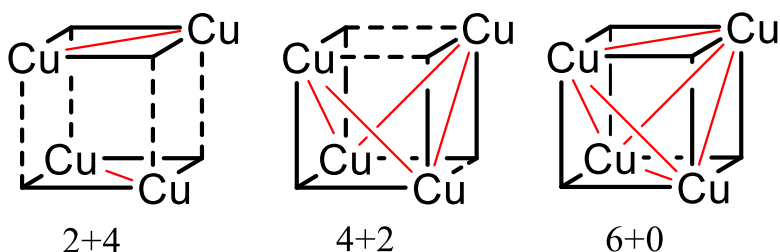
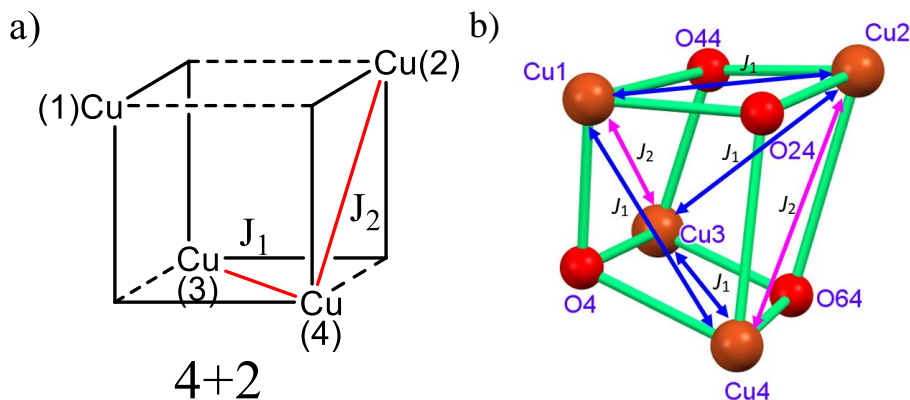


Figura 53. Tipos de clases con núcleos  $[Cu_4O_4]$ .

Por lo tanto, el compuesto **2** fue clasificado de segunda clase 4+2 debido a que tiene 4 distancias Cu...Cu cortas y 2 distancias largas que dan lugar a una estructura con un núcleo  $[Cu_4O_4]$  (Figura 54a) [Calzado, C. J. y Maynau, D., **2011**]. De acuerdo con los datos de la estructura de rayos X, hay seis posibles interacciones de intercambio entre los iones  $Cu^{2+}$  ( $3d^9$ ),  $s = \frac{1}{2}$  (Figura 54b), que se resumen a dos posibles interacciones donde:  $\hat{H} = -2J_1(s_1 \cdot s_4) = -2J_1(s_1 \cdot s_2) = -2J_1(s_2 \cdot s_3) = -2J_1(s_3 \cdot s_4)$  y  $\hat{H} = -2J_2(s_2 \cdot s_4) = -2J_2(s_1 \cdot s_3)$ . Por lo tanto, los datos magnéticos se ajustaron al modelo propuesto de dos valores de  $J$  ( $2J$ ), para el cual  $J_1$  es la constante de interacción de intercambio intradimérica asociada a 4 distancias cortas Cu1...Cu4, Cu3...Cu4, Cu2...Cu3, Cu1...Cu2,  $J_2$  corresponde a la constante de las interacciones intradiméricas de dos distancias largas Cu2...Cu4 y Cu1...Cu3 (Figura 54c) [Burkhardt, A. *et al.*, **2008**].



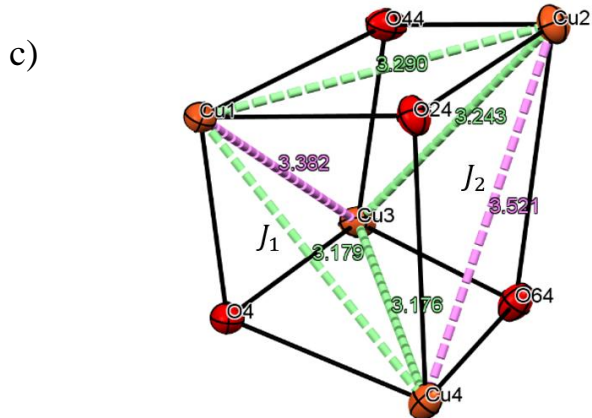


Figura 54 a) Clase 4+2; b) Interacciones del modelo simple  $2J$  con un núcleo  $[Cu_4O_4]$  en **2**; c) valores de distancias y  $J_1$  asociada con las distancias en color verde y  $J_2$  asociada al color rosa en **2**.

Por lo tanto, los datos magnéticos son utilizados analizando el siguiente Hamiltoniano de espín representado en la ecuación (60) en el que se muestran las energías de interacción entre los centros metálicos [Canaj, B. A. *et al.*, **2012**; Coronado, E. *et al.*, **1996**]:

$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_4 + S_3S_4 + S_2S_3 + S_1S_2) - 2J_2(S_2S_4 + S_1S_3) \quad \text{Ec. (60)}$$

Donde  $s_1 = s_2 = s_3 = s_4 = 1/2$ . La siguiente expresión para la susceptibilidad magnética molar puede obtenerse a partir de la ecuación de Van Vleck considerando los siguientes parámetros: el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP), impurezas paramagnéticas (fracción  $\rho$ ) y la constante de Weiss adicional ( $\theta$ ) (Ec. (61)) [Lu, Z. *et al.*, **2013**; Van Vleck, J. H. **1932**].

$$\chi_M = \frac{g^2 N \beta^2}{3k(T-\theta)} A/B(1-\rho) + \rho \frac{g^2 N \beta^2}{2kT} + TIP \quad \text{Ec. (61)}$$

Donde:

$$\frac{A}{B} = \frac{2 \exp\left(\frac{J_1}{kT}\right) + \exp\left[\frac{2J_1 - J_2}{kT}\right] + 5 \exp\left[\frac{2J_1 + J_2}{kT}\right]}{1 + 6 \exp\left(\frac{J_1}{kT}\right) + \exp\left[\frac{2J_1 - 2J_2}{kT}\right] + 3 \exp\left[\frac{2J_1 - J_2}{kT}\right] + 5 \exp\left[\frac{2J_1 + J_2}{kT}\right]}$$

Usando las ecuaciones anteriores los datos experimentales de susceptibilidad magnética son ajustados dando los parámetros  $g = 2$ ,  $J_1 = 102 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_2 = -117 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 52). Para el cubano tipo 4+2 de un núcleo  $Cu_4O_4$ , los ángulos  $Cu-\mu_3-O-Cu$  y las distancias  $Cu-O$  se ha encontrado ser un parámetro geométrico crucial para los valores de  $J_1$  y  $J_2$ . En el compuesto **2**, los ángulos:  $Cu1-O24-Cu4 = 87.82(6)^\circ$ ,  $Cu1-O4-Cu4 = 109.39(8)^\circ$  y las distancias  $Cu1-O24,4 = 1.929(2) \text{ \AA}$  y  $1.939(1) \text{ \AA}$ ,  $Cu4-O4,24 = 1.956(2)$  y  $2.601(1) \text{ \AA}$ , están asociadas con el valor de ajuste de  $J_1$ , para los siguientes ángulos:  $Cu2-O24-Cu4 = 100.72(6)^\circ$ ,  $Cu2-O64-Cu4 = 99.59(6)^\circ$  y las distancias  $Cu2-O64,24 = 2.641(1)$  y

1.939(1) Å y Cu4–O64,24 = 1.931(1) y 2.601(1) Å, son asociados con el valor de ajuste de  $J_2$  (Tabla 21) (Figura 55) [Calzado, C. J. y Maynau, D., 2011; Kahn, O., 1993; Willett, R. W. 1985]. Tercero y colaboradores han reportado que para un compuesto de estructura tipo cubano ideal con iones de  $\text{Cu}^{2+}$  puentado por grupos alcoxi, la distancia Cu–O tiene que ser de 2.0 Å y una constante de acoplamiento de intercambio calculada de  $16.7 \text{ cm}^{-1}$  [Tercero, J. *et al.*, 2006]. El valor de  $J_1$  obtenido es mayor a valores reportados para este parámetro en cubanos con núcleos  $\text{Cu}_4\text{O}_4$  puentados por grupos alcoxi [Kahn, O., 1993; Marino, N. *et al.*, 2013].

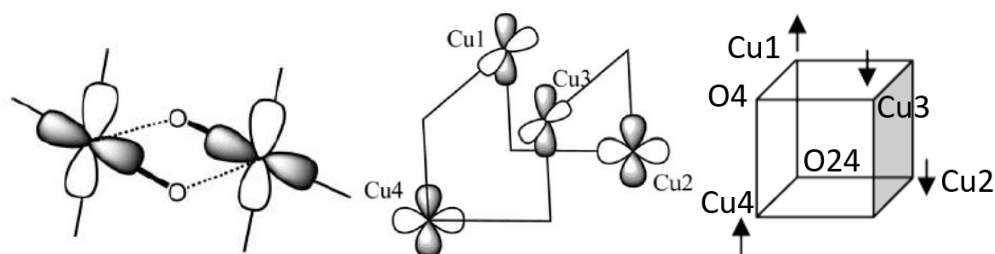


Figura 55. Arreglo de orbitales y espines en 2.

Tabla 21. Distancias (Å) y ángulos ( $^\circ$ ) de enlace aproximados para los conjuntos del cubano tipo 4+2.

Distancias (Å)		Ángulos ( $^\circ$ )	
Cu1–Cu4 = Cu3–Cu4 = Cu1–Cu2 = Cu2–Cu3 ( $J_1$ )	3.17-3.2	Cu1–O4–Cu4 =	87.8
		Cu3–O4–Cu4	87.6
		Cu1–O44–Cu2	86.0
		Cu2–O64–Cu3	88.8
Cu1–Cu3 = Cu2–Cu4 ( $J_2$ )	3.4-3.5	Cu1–O4–Cu3	95
		Cu2–O24–Cu4	100

Estas observaciones son indicativas de interacciones ferromagnéticas dominantes y la coexistencia de acoplamientos antiferromagnéticos. Esto también es congruente con los datos obtenidos en la literatura [Ding, C. *et al.*, 2013; Kahn, O., 1993; Tercero, J. *et al.*, 2006]. A partir del comportamiento de la  $\chi_M$  vs  $T$ ; en el estudio de  $M$  vs  $H$  a 3 K, con una ventana de campo de -4000 a 4000 Oe se observó una pequeña histéresis que no satura; es decir, no se observó la polarización magnética independiente del campo (Figura 56) mostrando un campo coercitivo de 1 Oe, lo que nos indica que se tiene un material magnético duro con espines canteados y con un momento magnético resultante que logra crecer en función de la temperatura y de la fuerza del campo en pequeñas contribuciones de intercambio ferromagnético. Estos sistemas tienen saturación de espín que no pueden observarse en las condiciones límite del equipo de medición.

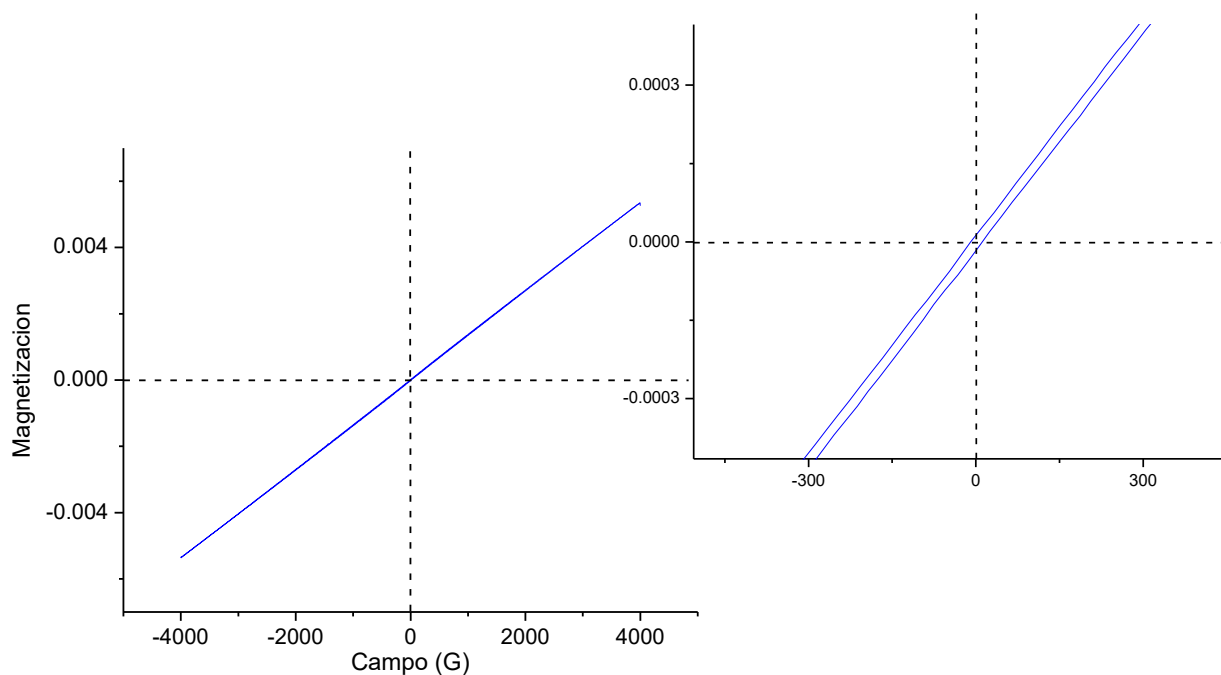


Figura 56. Curva de  $M$  vs  $H$  a una temperatura de 3 K con un barrido de campo de -4000 a 4000 G.

En  $3 \text{ Cu}^{2+}$  se midió el valor del producto  $\chi_M T_{300 \text{ K}}$  igual a  $0.21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K} \ll 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  esperado para ocho iones de  $\text{Cu}^{2+}$  ( $s = 1/2$ ) aislados. Al disminuir la temperatura hasta 18K se observó un incremento lineal en  $\chi_M T$  hasta  $2.58 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  que aún sigue siendo menor al esperado para solo espín. También se

observó una dispersión en los datos, lo que nos está indicando el paramagnetismo de la muestra magnética hasta 39.8 K, temperatura a la que la dispersión de los datos disminuye y la movilidad de la estructura magnética de la molécula cuando se le quitan grados de libertad por las restricciones impuestas por un campo magnético de 1000 Oe y una disminución de la temperatura. Finalmente, la baja de temperatura informa de una población de espines que está en contra del campo magnético aplicado donde el producto  $\chi_M T_{3\text{K}}$  es igual a  $2\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}$  ( $S = 3/2$ ) aún menor al valor esperado (Figura 57). Este comportamiento indica que las interacciones de intercambio que predominan entre los espines son antiferromagnéticas.

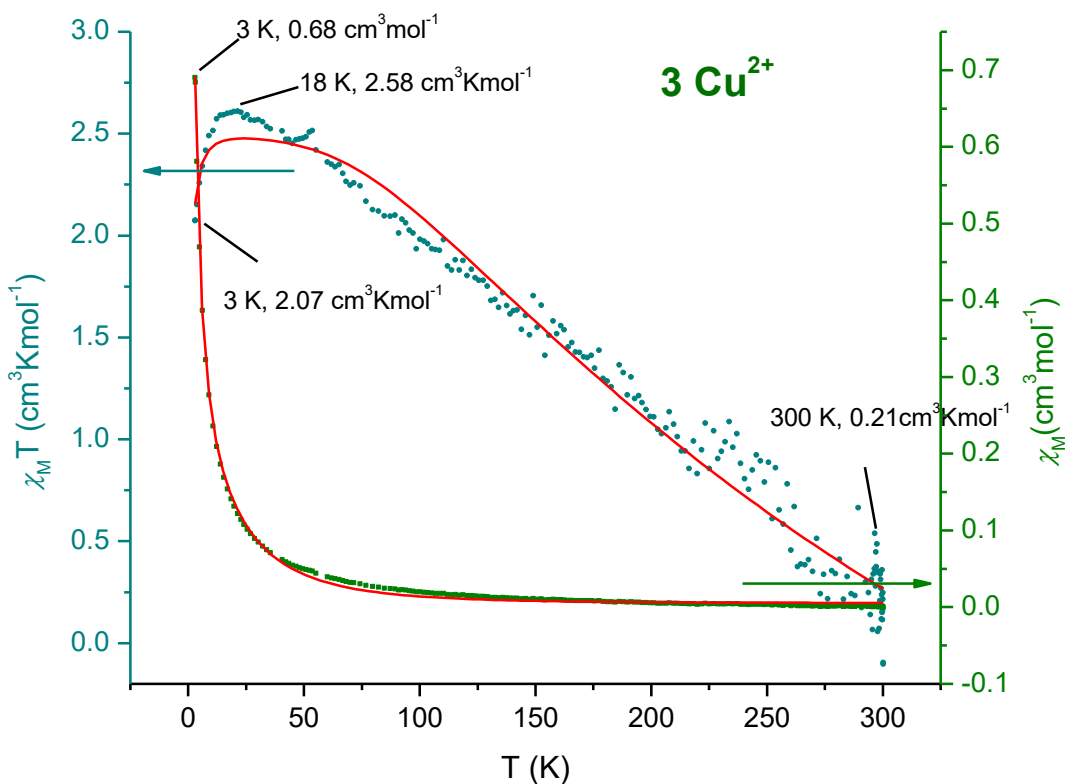


Figura 57. Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura en la forma de  $\chi_M T$  vs  $T$  y  $\chi_M$  vs  $T$  para  $3$  a  $1\text{ KOe}$ . La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste.

Claramente se observa en el gráfico que al disminuir la temperatura el comportamiento es paramagnético; es decir, no depende de la temperatura porque es casi lineal, pero cuando se disminuye la temperatura la respuesta magnética es diferente ya que hay un arreglo de espines a favor y otra población mayor se alinean en contra del campo magnético aplicado resultando en la respuesta total un antiferromagnetismo a 3 K, dependiente de la temperatura. Como se ha descrito en la parte estructural, los iones de Cu(II) constituyen dos tetrámeros semejantes a un cubo unidos por dos oxígenos puenteando y conteniendo un centro de inversión, las distancias Cu...Cu van desde 3.0391(6)-3.4559(5) Å y de acuerdo con el análisis de la estructura **2** existen seis interacciones de intercambio posibles entre los cuatro iones en la molécula y uno más con el Cu<sup>2+</sup> vecino, considerando el centro de inversión (Figura 58 y 59) se siguió el mismo análisis con dos valores de  $J$  ( $2J$ ) [Coronado, E. *et al.*, **1996**]. Por lo tanto, se propuso el siguiente Hamiltoniano de espín (Ec. (62)) y mediante la ecuación de Van Vleck propuesta en el compuesto **2** se ajustaron los datos de acuerdo con la ecuación (61) [Kahn, O., **1993**; Van Vleck, J. H. **1932**].

$$\hat{H} = -2J_1(S_1S_4 + S_3S_4) - 2J_2(S_2S_1 + S_2S_4 + S_2S_3 + S_1S_3) \quad \text{Ec. (62)}$$

Los parámetros del mejor ajuste dieron valores de  $g = 2$ ,  $J_1 = 205 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_2 = -235 \text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados indican la presencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas y ferromagnéticas y como  $2J_T = J_F + J_{AF} = 205 - 235 = -30 \text{ cm}^{-1}$  [Bencini, A. y Gatteschi, D, **1990**; Gungor, E. y Kara, H., **2015**].

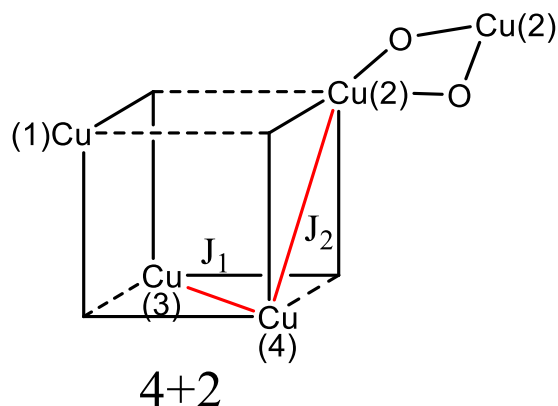


Figura 58. Acoplamiento magnético de los iones Cu<sup>2+</sup> en **3**.

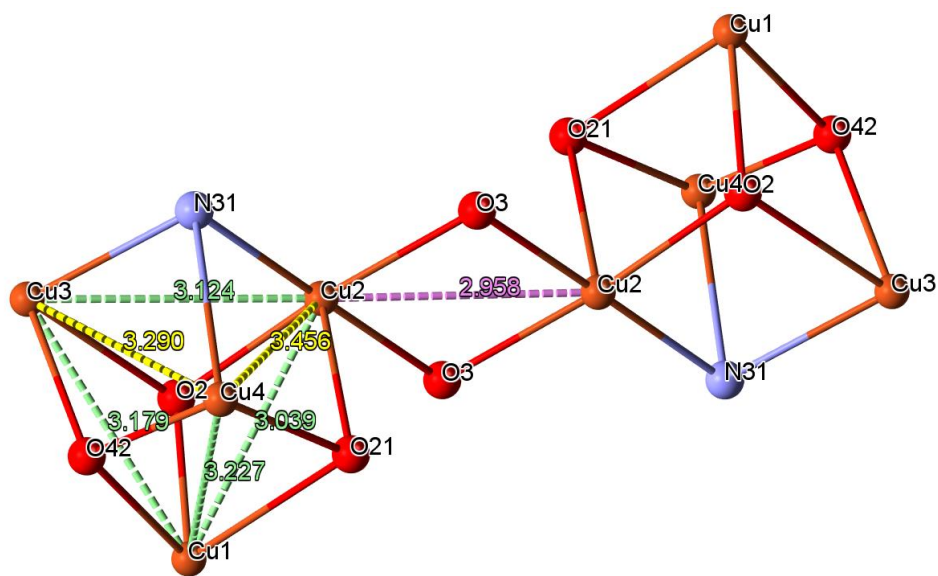


Figura 59. Distancias de enlace Cu...Cu en 3.

El comportamiento es congruente con los ángulos de enlace Cu–O–Cu mayores a  $90^\circ$  y a pesar de que el ligante azido se encuentra coordinada de manera *end-on* podemos observar, en la Figura 60, que la interacción de superintercambio entre los espines del Cu4 y Cu3 a través del átomo de N31 es ferromagnética, pero entre el Cu3 y Cu2 es antiferromagnética, como en la mayoría de las demás interacciones, lo que también indica que las interacciones que predominaban son las antiferromagnéticas [Triki, S. *et al.*, 2005; Willett, R. W., 1985].

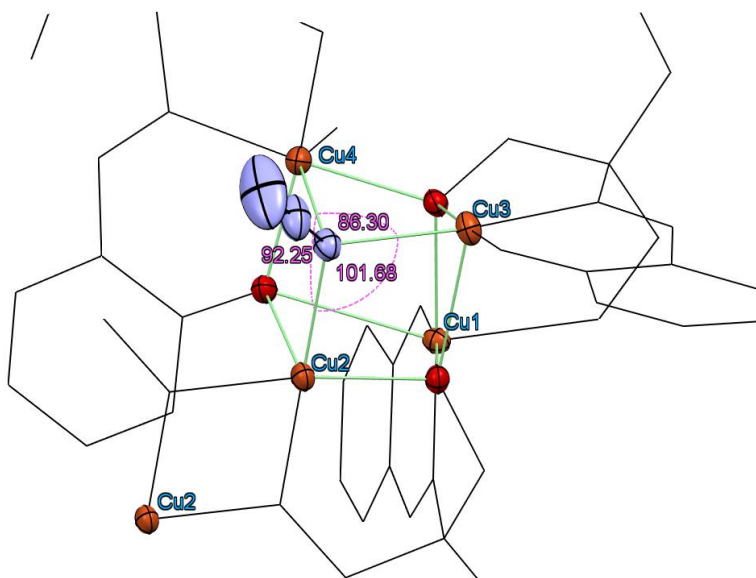


Figura 60. Ángulos que se forman a través del ligante azido en 3.

En  $4 \text{ Cu}^{2+}$  se obtuvo el producto  $\chi_M T$  igual a  $0.078 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  a  $300 \text{ K} \ll$  al valor esperado incluso para sólo espín y conforme se fue disminuyendo la temperatura se observó una disminución del producto  $\chi_M T$  indicando un comportamiento Curie-Weiss ya que permanece constante, hasta llegar a  $2.9 \text{ K}$  igual a  $7.89 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  (Figura 61).

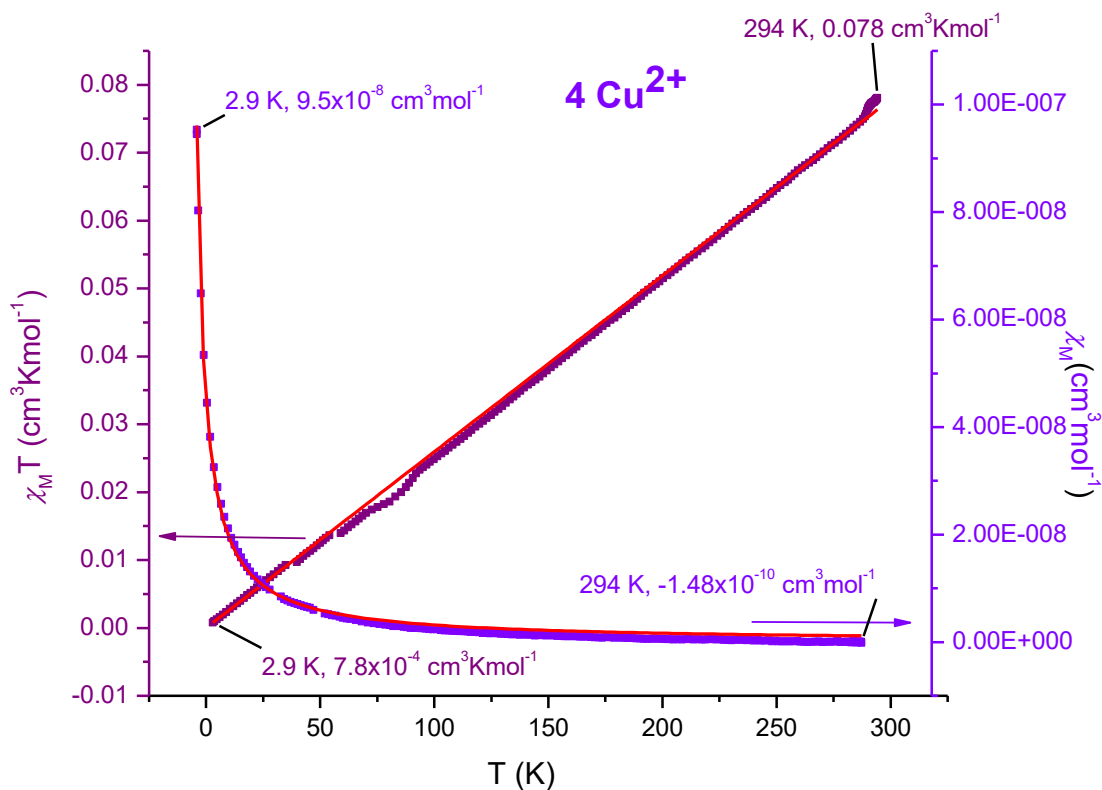


Figura 61. Susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura en la forma de  $\chi_M T$  vs  $T$  y  $\chi_M$  vs  $T$  para  $4$  a  $1 \text{ KOe}$ . La línea sólida en rojo corresponde al mejor ajuste de acuerdo con la ley de Curie-Weiss.

Este comportamiento indica que el compuesto es antiferromagnético ya que los valores de  $\chi_M T \ll 1.125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$  valor esperado para tres iones  $\text{Cu}^{2+}$   $s = 1/2$  que no tienen interacciones magnéticas entre sí. Se hizo un ajuste de los datos de  $\chi_M T$  vs  $T$  mediante la ecuación de Curie-Weiss dando valores de  $g = 2$  y  $\theta = -0.62 \text{ K}$ , este signo de  $\theta$  sugiere que hay interacciones de superintercambio antiferromagnéticas entre los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  y es consistente con la estructura ya que los ángulos  $\text{Cu-O, N-Cu}$  son  $> 90^\circ$  (Figura 62), esto también indica que los orbitales magnéticos del oxígeno ( $p_z$ ) y del ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ) no son ortogonales, inclusive el ángulo entre  $\text{Cu1-Cu2-Cu1}$  es de  $180^\circ$ , esto muestra que los orbitales magnéticos están traslapándose, por lo que los espines se ordenan antiferromagnéticamente [Kahn, O.,

1993]. Además, la distancia intramolecular Cu1...Cu2 es de 2.9294 Å > a la suma de radios iónicos para dos iones Cu<sup>2+</sup>. Por lo tanto, se considera proponer una interacción directa a través del espacio y un mecanismo de superintercambio a través de los puentes Cu–O–Cu y Cu–N–Cu. La polarización de espín se observa en la Figura 63 para este comportamiento antiferromagnético [Hase, M. *et al.*, 2006; Manson, L. J. *et al.*, 2003; Willett, R. Q., 1985].

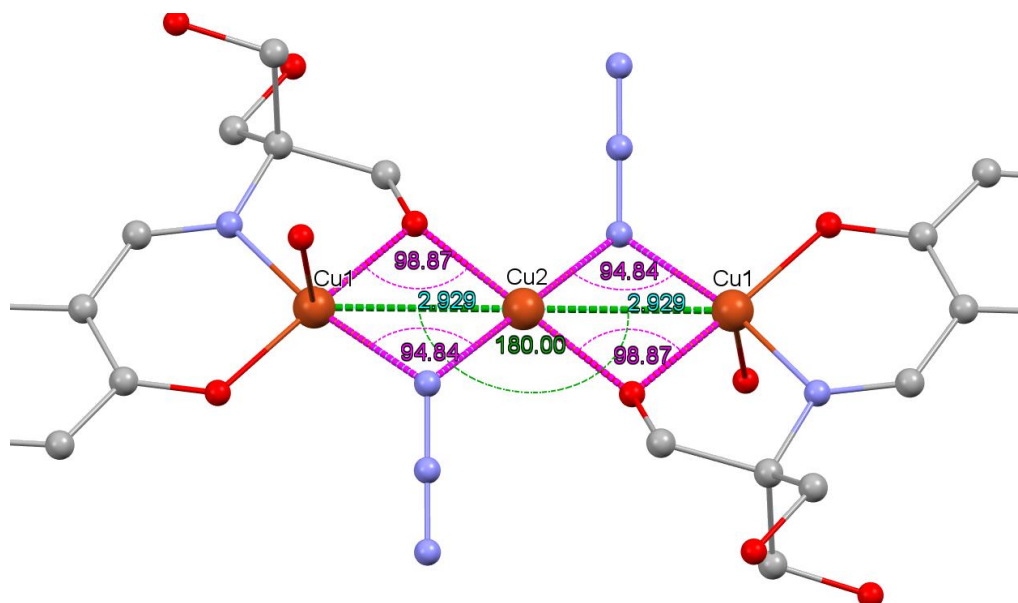


Figura 62. Ángulos y distancias aproximadas que se forman a través del ligante azido en 4.

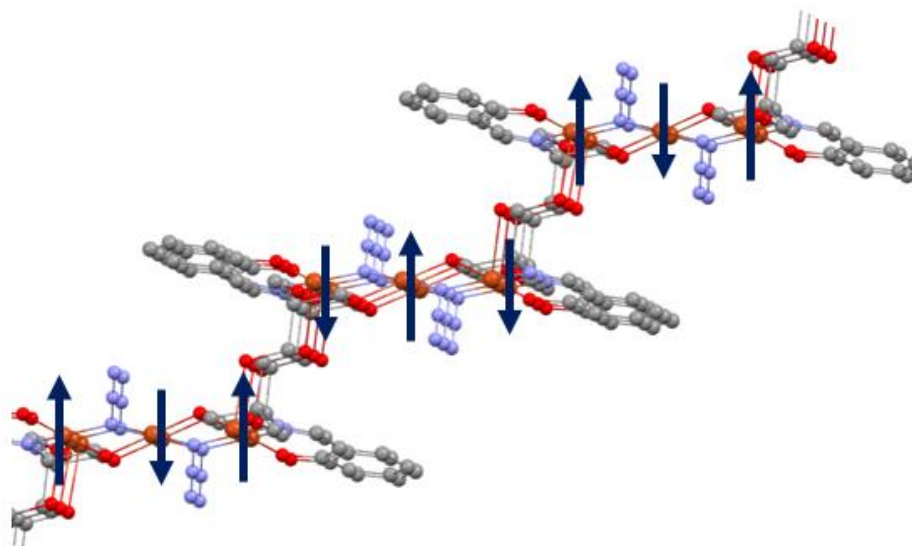


Figura 63. Estructura de la cadena puenteada simétricamente en 4.

Mediante los estudios de magnetización y los cálculos de  $\chi T$  se cuantificaron los valores de la interacción de intercambio magnético y se concluye que son antiferromagnéticas para **1**, **3**, **4** y ferromagnéticas para **2**, que fueron sugeridas por los valores de las relaciones de área a 300 y a 90 K presentada en los estudios de RPE. Además, se observó que los compuestos **2** y **3** presentan comportamientos similares al tener ambas estructuras de cubanos de  $\text{Cu}^{2+}$ , confirmado por los valores de  $J$ . Se hizo la correlación magnetoestructural con base en la literatura y las estructuras obtenidas por difracción de rayos X.

## CONCLUSIONES

La variación de la estequiometría en estas reacciones tiene consecuencias distintas dependiendo del ion metálico usado en este estudio. Manteniendo constantes las concentraciones del ligante y modificando la de las sales de  $Mn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , en el caso del  $Mn^{2+}$  se reproduce el compuesto **1** siempre. En el caso de **2** - **4** de acuerdo con la concentración del ion metálico fueron obtenidos compuestos diferentes.

La respuesta espectroscópica electrónica de **1-4** confirma la coordinación de los ligantes a los iones  $Mn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  por la aparición de las bandas  $d-d$ , la presencia de las bandas del ligante y la aparición de las bandas de transferencia de carga  $L \rightarrow M$  y/o  $M \rightarrow L$ . El cambio de forma de línea y desplazamiento energético de las transiciones vibracionales del ligante en IR informan de su coordinación a los iones de transición. Algunas bandas correspondientes al OH del ligante  $H_4L$  desaparecieron indicando su desprotonación por el efecto del medio básico de la reacción,  $pH = 8$ . Se observó la aparición de nuevas bandas en el espectro de IR de **1-4** correspondientes a las transiciones vibracionales  $M \rightarrow O/N$ , además la banda característica del ligante azido informó de la coordinación de los iones metálicos al N en **3** y **4**, pero en **1** y **2** no.

Los estudios magnéticos por RMN- $^1H$  son muy interesantes porque dieron información sistemática y el trabajo por esta espectroscopia para compuestos paramagnéticos requiere de aportaciones y trabajo teórico que permita obtener más información de lo que el espectro muestra. Sin embargo, las características de estos espectros son típicas de la presencia de centros paramagnéticos por la amplitud de la ventana en la que aparecen los desplazamientos isotrópicos. Las formas de línea de los desplazamientos isotrópicos son anchas por los cortos tiempos de relajación de los espines nucleares lo que también cambia de acuerdo con el ion presente, incluso llegando a ser una línea similar a la línea base. Por otro lado, en estudios experimentales reportados se pudieron asignar algunos desplazamientos químicos, para **1-4** no es posible por la cercanía de los protones al centro paramagnético.

Por espectroscopia de RPE se pudieron conocer los estados de oxidación y de espín para los iones presentes, así como las conformaciones de la estructura magnética alrededor del ion paramagnético. Los anchos de línea a 300 K aumentaron cuando se bajó la temperatura en **1-4**, mostrando que para **1**, **3** y **4** las interacciones dipolares presentes dominan sobre las de intercambio. Las relaciones de áreas de los espectros a 90 K y 300 K sugieren que al bajar la temperatura se apaga la población de espines por el

ordenamiento antiferromagnético para **1, 3 y 4**.

Las mediciones de susceptibilidad variando la temperatura de 300 K a 3 K informan que **1, 3 y 4** muestran interacciones de superintercambio antiferromagnéticos, esperado por el tipo de estructuras cristalinas mostradas en los estudios de cristalografía de rayos X. En **2** se observaron interacciones de superintercambio ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Con los estudios de la estructura de rayos X de **1-4** se propusieron los posibles mecanismos de interacción de superintercambio entre los espines desapareados de los iones metálicos a través de los átomos de oxígeno y nitrógeno. Además, se comprobaron las estructuras locales propuestas por los espectros de UV-Vis y RPE.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rinjn, J. y Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
2. Alcántara-Flóres, J. L.; Vásquez-Bravo, J. J.; Gutiérrez-Pérez, R.; Ramírez-Rosales, D.; Bernès, S.; Ramírez-Bokhimi, J. G.; Zamorano-Ulloa, R.; Reyes-Ortega, Y. *J. Mol. Struct.* **2003**, 657, 137-143.
3. Allinger, N. *Química Orgánica*. Vol. 1. Barcelona: Reverté. **1998**.
4. Altermatt, D. y Brown, I. D. *Acta Cryst.*, **1985**, B41, 244-247.
5. Alvarez, S.; Avnir, D.; Llundell, M. y Pinsky, M. *New J. Chem.*, **2002**, 26, 996-1009.
6. Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350-356.
7. Aono, T.; Wada, H.; Yonemura, M.; Furutachi, H.; Ohba, M. y Ōkawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3029-3034.
8. Atkins, P. y Jones, L. *Principios de química: los caminos del descubrimiento*. 3ª ed.; Editorial Médica Panamericana. **2006**.
9. Azamat, D. V.; Dejneka, A.; Lancok, J.; Trepakov, V. A.; Jastrabik, L. y Badalyan, A. G. *J. Appl. Phys.*, **2012**, 111, 104119.
10. Baca, S. E.; Bernès, S.; Vazquez-L., H.; Boulon, M.-E.; Winpenny, E. P. R. y Reyes-O., Y. *Chemistry Select*, **2016**, 1, 6866-6871.
11. Back, D. F., Manzoni de Oliveira, G.; Canabarro, C. M. y Iglesias, B. A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, 641, 5, 941-947.
12. Balboa, B. S. *Química de coordinación de iones metálicos en estado de oxidación II derivados de  $\alpha$ -hidroxicarboxilatos* (Tesis de Doctorado). Universidad de Santiago de Compostela. **2007**.
13. Bertini, I.; Turano, P. y Vila, J. A. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2833-2932.
14. Bethe, H. *Ann. Phys.*, **1929**, 3, 135-206.
15. Biswas, M.; Pilet, G.; Tercero, J.; Salah El Fallah, M. y Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, 362, 2915-2920.
16. Bıyık, R.; Tapramaz, R. y Yesilel, O. *Z. Spectrochim. Acta A*, **2007**, 68, 394-398.
17. Bleaney, B. y Bowers, D. K. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **1952**, 214, 451-465.
18. Bonadies, A. J.; Maroney, J. M. y Pecoraro, L. V. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2044-2051.
19. Brechin, E. K. *Chem. Commun.*, **2005**, 5141-5153.
20. Brechin, E. K.; Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S. y Christou, G. *Chem Commun.*, **2002**, 2252-2253.

21. Bubacco, L.; Salgado, J.; Tepper, A. W.; Vijgenboom, E. y Canters, G. W. *FEBS Letters* **442**, **1999**, 215-220.
22. Burkhardt, A.; Spielberg, E. T.; Görls, H. y Plass, W. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 2485-2493.
23. Calzado, C. J. y Maynau, D. *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 194704.
24. Canaj, B. A.; Tzimopoulos, I. D.; Otręba, M.; Lis, T.; Inglis, R. y Milios, J. C. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 19880-19885.
25. Canaj, B. A.; Tzimopoulos, I. D.; Philippidis, A.; Kostakis, E. G. y Milios, J. C. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 10461-10470.
26. Cavaluzzo, M.; Chen, Q. y Zubieta, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 131-133.
27. Chandrasekhar, V.; Dey, A.; Mota, A. y Colacio, E. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4554-4561.
28. Chen, S.-Y.; Beedle, C. C.; Gan, P.-R.; Lee, G.-H.; Hill, S. y Yang, E.-C. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 4448-4457.
29. Christou, G. *Polyhedron*, **2005**, *24*, 2065-2075.
30. Coronado, E.; Delhaes, P.; Gatteschi, D. y Miller, J. S. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Springer-Science+Business Media, B.V. **1996**.
31. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. y Gaus, P. L. *Basic Inorganic Chemistry*, 3ª edición, John Wiley and Sons, Inc. New York, **1995**.
32. Cungen, Z.; Peizi, Z.; Dan, W. y Kaibei, Y. *J. Chem. Research (S)*, **2000**, 402-403.
33. Das, K.; Patra, C.; Sen, C., Datta, A.; Massera, C.; Garribba, E.; Salah El Fallah, M., Beyene, B. B.; Hung, C.-H.; Sinha, C.; Askun, T.; Celikboyun, P.; Escudero, D. y Frontera, A. *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2017**, *22*, 481-495.
34. Daub, G. W. y Seese, W. S. *Química*. Pearson educación, 8ª edición, **2005**.
35. Dey, M.; Rao, C. P.; Saarenketo, P. K. y Rissanen, K. *Inorg. Chem. Commun.*, **2002**, *5*, 380-383.
36. Ding, C.; Gao, C.; Ng, S.; Wang, B. y Xie, Y. *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 9961-9972.
37. Douglas, B. E. y Alexander, J. J. *Conceptos y modelos de química inorgánica*. Reverté, 790 págs., **1994**.
38. Drago, R. S. *Physical Methods in Chemistry*; 1a ed.; Saunders College Publishing: Ft. Worth, **1992**.
39. Drzewiecki, A.; Padlyak, B.; Adamiv, V.; Burak, Y. y Teslyuk, I. *Nukleonika*, **2013**, *58*, 379-385.
40. Dubois, L.; Pécaut, J.; Charlot, M.-F.; Baffert, C.; Collomb, M.-N.; Deronzier, A. y Latour, J.-M. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 3013-3025.

41. Dunitz, J. D. y Orgel, L. E. *J. Phys. Chem. Solids*, Pergamon Press, **1957**, 3, 20-29.
42. Feher, G. *Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology*, Gordon & Breach, New York, **1970**.
43. Ferguson, A.; Parkin, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Wernsdorfer, W. y Murrie, M. *Chem. Commun.*, **2007**, 33, 3473.
44. Ferguson, J.; Guggenheim, H. J. y Tanabe, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1966**, 21, 4, 692-704.
45. Gamelin, D. R., Kirk, M. L., Stemmler, T. L., Pal, S., Armstrong, W. H., Penner-Hahn, J. E. y Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 2392-2399.
46. Garribba, E. y Micera, G. *J. Chem. Educ.*, **2006**, 83, 1229-1232.
47. Gatteschi, D.; Sessoli, R. y Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **2006**.
48. Gaur, A.; Klysubun, W.; Nitin Nair, N.; Shrivastava, B. D.; Prasad, J. y Srivastava, K. *J. Mol. Struct.*, **2016**, 1118, 212-218.
49. Gersmann, H. R. y Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.*, **1962**, 36, 3221.
50. Ghosh, A. K.; Ghoshal, D.; Zangrando, E.; Ribas, J. y Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1786-1793.
51. Gottlieb, H. E.; Kloyar, V. y Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512-7515.
52. Gregoli, L.; Danieli, C.; Barra, A.-L.; Neugebauer, P.; Pellegrino, G.; Poneti, G.; Sessoli, R. y Cornia, A. *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 6456.
53. Gungor, E. y Kara, H. *J. Struct. Chem.*, **2015**, 56, 1646-1652.
54. Hammadi, W. F.; Khalid; Abdul-Gaffor, F. y Al-Kubaisi, H. M. *J. of university of anbar for pure science*, **2009**, 3, 32-40.
55. Hase, M.; Kohno, M.; Kitazawa, H.; Tsujii, N.; Suzuki, O.; Ozawa, K.; Kido, G.; Imai, M. y Hu, X. *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 104419.
56. Hathaway, B. J. y Tomlinson, A. A. G. *Coordin. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 1-43.
57. Hazra, M.; Dolai, T.; Pandey, A.; Dey, S. K. y Patra, A. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2014**, 1-13.
58. Hirota, S.; Matsumoto, H.; Huang, H.-W., Sakurai, T.; Kitagawa, T. y Yamauchi, O. *Biochem. Bioph. Res. Co.*, **1998**, 243, 435-437.
59. Hu, L.-L.; Jia, Z.-Q.; Tao, J.; Huang, R.-B. y Zheng, L.-S. *Dalton Trans.*, **2008**, 6113-6116.
60. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. y Medhi, O. K. "Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity", Pearson Education, Delhi, **2006**.

61. Inthasot, A.; Le Poul, N.; Luhmer, M.; Colasson, B.; Jabin, I. y Reinaud, O. *Inorg. Chem.*, **2018**, *57*, 3646-3655.
62. Kahn, O. *Molecular Magnetism*. Wiley VCH, **1993**.
63. Keeler, J. *Understanding NMR Spectroscopy*. 2ª Edición, Wiley, **2002**.
64. Kessissoglou, D. P. *Coordin. Chem. Rev.*, **1999**, *185-186*, 837-858.
65. Kessissoglou, D. P.; Kirk, M. L.; Lah, M. S.; Li, X.; Raptopoulou, C.; Hatfield, W. E. H. y Pecoraro V. L. *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 5424-5432.
66. Khalaji, A. D. y Stoekli-Evans, H. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 3769-3773.
67. Khan, I. M. y Zubieta, J. *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, 1.
68. Khaudeyer, H. S.; Kadhim, Z. N. y Hanoosh, W. S. *Research J. Science Tech.*, **2015**, *7*, 183-190.
69. Kramers, H. A. *Physica*. **1934**, *1*, 182-192.
70. Kruck, M.; Sauer, C. D.; Enders, M.; Wadepohl, H. y Gade, H. L. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10406-10415.
71. Kumar, D.; Chadda, S.; Sharma, J. y Surain, P. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2013**, 1-10.
72. Kumar, D.; Pandey, V. y Gupta, A. *Int. J. Chem. Sci.*, **2011**, *9*, 1307-1318.
73. Lancaster, W. F. y Gordy, W. *J. Chem. Phys.*, **1951**, *19*, 1181-1191.
74. Langley, S. J.; Helliwell, M.; Sessoli, R.; Rosa, P.; Wernsdorfer, W. y Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.*, **2005**, *0*, 5029-5031.
75. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2a Edition. Elsevier, **1997**.
76. Lever, A. B. P.; Mantovani, E. y Ramaswam, B. S. *Can. J. Chem.*, **1971**, *49*, 1957-1964.
77. Liu, D.; Zhou, Q.; Chen, Y.; Yang, F.; Yu, Y.; Shi, Z. y Feng, S. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 5504-5508.
78. Liu, W. y Thorp, H. H. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4102-4105.
79. Liu, X.; McAllister, J. A.; P. de Miranda, M.; McInnes, E. J. L.; Kilner, C. A. y Halcrow, M. A. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1827-1837.
80. Lu, Z.; Fan, T.; Guo, W.; Lu, J. y Fan, C. *Inorganica Chim. Acta*, **2013**, *400*, 191-196.
81. Mabbs, F. E. *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 313-324.
82. Mabbs, F. E.; Collison, D. *Electron Paramagnetic Resonance of d Transition Metal Compounds*. Elsevier, **1992**.
83. Manoli, M.; Collins, A., Parsons, S.; Candini, A., Evangelisti, M. y Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11129-11139.
84. Manson, L. J.; Gu, J.; Schlueter, A. J. y Wang, H.-H. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 3950-3955.

85. Marino, N., Armentano, D.; Mastropietro, T. F.; Julve, M.; De Munno, G. y Lillo, M. J. *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 11934-11943.
86. Matovic, D. Z.; Miletic, V. D.; Samardzic, G.; Pelosi, G.; Ianelli, S. y Trifunovic, S. *Inorganica Chim. Acta*, **2005**, *358*, 3135-3144.
87. Matovic, D. Z.; Ristic, B.; Joksovic, M. y Trifunovic, S. R. *Transition Met. Chem.*, **2000**, *25*, 720-726.
88. Milios, C. J.; Piligkos, S.; Bell, A. R.; Laye, R. H.; Teat, S. J.; Vicente, R.; McInnes, E.; Escuer, A.; Perlepes, S. P. y Winpenny, P. E. R. *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 638-641.
89. Mishra, A.; Wernsdorfer, W.; Parsons, S.; Christou, G. y Brechin, E. K. *Chem. Commun.*, **2005**, *0*, 2086-2088.
90. Mondal, K. C.; Drew, M. G. B. y Mukherjee, P. S. *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 5625-5629.
91. Moragues-Canovás, M.; Talbot-Eeckelaers, C. E.; Catala, L.; Lloret, F.; Wernsdorfer W.; Brechin, E. y Mallah, T. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 7038-7040.
92. Muetterties E. L y Schunn R. A. *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, *20*, 245-299.
93. Müller, A.; Diemann, E. y Krickemeyer, E. *Naturwissenschaften*. **1993**, *80*, 77-78.
94. Murrie, M.; Teat, S. J.; Stöckli-Evans, H. y Güdel, H. U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, *42*, 4653-4656.
95. Murthy, N. N.; Karlin, K. D.; Bertini, I. y Luchinat, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2156-2162.
96. Murugesu, M.; Raftery, J.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. y Brechin, E. K. *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4203-4209.
97. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 6a edition, John Wiley & Sons, **2009**.
98. Nakanishi, K. *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo, **1962**.
99. Naskar, J. P.; Biswas, C.; Bandyopadhyay, N.; Walsh, J. P. S.; Tuna, F.; Zhu, M. y Lu, L. J. *Coord. Chem.*, **2016**, 2329-2341.
100. Okuniewski, A.; Rosiak, D.; Chojnacki, J. y Becker, B. *Polyhedron*. **2015**, *90*, 47-57.
101. Orgel, L. E. *J. Chem. Phys.*, **1955**, *23*, 1819-1823.
102. Procter, I. M.; Hathaway, B. J. y Nicholls, P. *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1678-1684.
103. Qian, S.-S.; Zhao, Y.; Zhen, M.-M.; Zhang, C. L.; You, Z.-L. y Zhu, H.-L. *Transition Met. Chem.*, **2013**, *38*, 63-68.
104. Rafat, F.; Siddiqi, M. Y. y Siddiqi, K. S. *J. Serb. Chem. Soc.*, **2004**, *69*, 641-649.

105. Ramírez, D. R.; Zamorano, R. U. y Pérez O. M. *Solid State Commun.*, **2001**, *118*, 371-376.
106. Randall, D. W.; Sturgeon, B. E.; Ball, J. A., Lorigan, G. A.; Chan, M. K.; Klein, M. P.; Armstrong, W. H. y Britt, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11780-11789.
107. Raptopoulou, C. P.; Sanakis, Y.; Psycharis, V. y Pissas, M. *Polyhedron*, **2013**, *64*, 181-188.
108. Ribas, J.; Escuer, A.; Monfort, M.; Vicente, R.; Cortés, R.; Lezama, L. y Rojo, T. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *193-195*, 1027-1068.
109. Robin, M. B. y Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247-422.
110. Rodriguez-Douton, M.; Cornia, A.; Sessoli, R.; Sorace, L. y Barra, A.-L. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 5851-5859.
111. Rogolino, D.; Carcelli, M.; Bacchi, A.; Compari, C.; Contardi, L.; Fisicaro, E.; Gatti, A.; Sechi, M.; Stevaert, A. y Naesens, L. *J. Inorg. Biochem.*, **2015**, *150*, 9-17.
112. Roy, P. y Manassero, M. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1539-1545.
113. Ruiz, E.; Cano, J.; Álvarez, S. y Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11122-11129.
114. Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P. y Alvarez, S. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 1323.
115. Sandbhor, U.; Padhye, S. y Sinn, E. *Transition Met. Chem.*, **2002**, *27*, 681-685.
116. Sano, S.; Kawakami, T.; Yoshimura, S.; Shoji, M.; Yamanaka, S.; Okumura, M.; Nakajima, T. y Yamaguchi, K. *Polyhedron*, **2017**, *136*, 159-169.
117. Schwarzhans, E. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1970**, *9*, 946-953.
118. Sessoli, R.; Tsai, H.-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Foiling, K.; Gatteschi, D.; Christou, G. y Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804-1816.
119. Shiga, T. y Oshio, H. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2005**, *6*, 565-570.
120. Shit, S.; Rosair, G. y Mitra, S. *J. Mol. Struct.*, **2011**, *991*, 79-83.
121. Shriver, D. F.; Atkins, P. W. y Langford, C. H. *Química Inorgánica*, Vol. 2, Ed. Reverte, **1998**.
122. Sigala, P. A.; Ruben, E. A.; Liu C. W.; Piccoli, P. M. B.; Hohenstein, E. G.; Martínez, T. J.; Schultz A. J. y Herschlag, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5730-5740.
123. Silverstein, R. M. y Bassler, G. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2a Edn., Wiley, New York, **1967**.
124. Singh, K.; Kumar, Y.; Puri, P. y Singh, G. *Bioinorg. Chem. Appl.*, **2012**, 1-9.

125. Taguchi, T.; Stone, K. L.; Gupta, R.; Kaiser-Lassalle, B.; Yano, J.; Hendrich, M. P. y Borovik, A. S. *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 3064-3071.
126. Tanabe, Y. y Sugano, S. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1954**, *9*, 766-779.
127. Tandon, S. S.; Bunge, S. D.; Patel, N. y Thompson, L. K. *Inorg. Chem. Commun.*, **2009**, *12*, 1077-1080.
128. Tercero, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Rodriguez-Forteza, A. y Alemany, P. *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2729-2735.
129. Triki, S.; Gómez-García, C. J.; Ruiz, E. y Sala-Pala, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5501-5508.
130. Triller, M. U.; Hsieh, W.-Y.; Vincent, L. P.; Rompel, A. y Krebs, B. *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 5544-5554.
131. Van Vleck, J. H. *THE THEORY OF ELECTRIC AND MAGNETIC SUSCEPTIBILITIES*. Oxford at the Clarendon Press, 384 págs., **1932**.
132. Vicente, M.; Bastida, R.; Macías, A.; Valencia, L., Gerales, C. F. y Brondino, C. D. *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 1141-1150.
133. Vrdoljak, V.; Pavlovic, G.; Maltar-Strmeckic, N. y Cindric, M. *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 9263-9274.
134. Weil, J. A. y Bolton, J. R. *Electron Paramagnetic Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*. 2 ed. John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
135. Weyhermüller, T., Paine, T. K.; Bothe, E., Bill, E. y Chaudhuri, P. *Inorg. Chim. Acta.*, **2002**, *337*, 344-356.
136. Willett, R. W. *Magneto-Structural Correlations in copper(II) compounds*. D. Reidel Publishing Company. **1985**, 389-420.
137. Yang, E. C.; Hendrickson, D. N.; Wernsdorfer, W., Nakano, M., Zakharov, L. N.; Sommer, R. D.; Rheingold, A. L.; Ledezma-Gairaud, M. y Christou, G. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *91*, 7382-7384.
138. Yang, L.; Powell, D. R. y Houser, R. P. *Dalton Trans.*, **2007**, 955-964.
139. Yasmi, R. O. y Elizabeth, B. S. (*Tesis de Doctorado*), Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, **2016**.
140. Ye, T.; Li, S.; Wu, X.; Xu, M.; Wei, X.; Wang, J.; Bao, H.; Wang, J. y Chen, J. *J. Mater. Chem., C*, **2013**, *1*, 4327-4333.

141. Yoo, J.; Brechin, E. K., Yamaguchi, A.; Nakano, M.; Huffman, J. C.; Maniero, A. L.; Brunel, L. C.; Awaga, K.; Ishimoto, H.; Christou, G. y Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 3615-3623.
142. Zeng, M.-H.; Yao, M.-X.; Liang, H.; Zhang, W.-X. y Chen, X.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2007**, *46*, 1832-1835.
143. Zhang, Y.-Z.; Wernsdorfer, W.; Pan, F.; Wang, Z.-M y Gao, S. *Chem. Commun.*, **2006**, *31*, 3302-3304.
144. Zhu, W.; Zhang, S.; Cui, C.; Bi, F.; Ke, H.; Xie, G. y Chen, S. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, *46*, 315-319.

## APENDICE A

Table 1. Crystal data and structure refinement for **1**.

Identification code	YCMnH4Ldca	
Empirical formula	C44 H60 Mn4 N6 O27	
Formula weight	1324.74	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.56083 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.757(3)$ Å	$\alpha = 98.72(2)^\circ$ .
	$b = 11.687(3)$ Å	$\beta = 110.37(2)^\circ$ .
	$c = 13.328(4)$ Å	$\gamma = 108.08(2)^\circ$ .
Volume	1428.4(7) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.540 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.499 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	682	
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.2 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.298 to 19.499°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	17586	
Independent reflections	5020 [R(int) = 0.1465]	
Completeness to theta = 19.499°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5020 / 0 / 371	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.624	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1243, wR2 = 0.2807	
R indices (all data)	R1 = 0.2300, wR2 = 0.3313	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.913 and -0.562 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 1. Crystal data and structure refinement for **2**.

Identification code	YCCuH4Ldca	
Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>58</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>18</sub>	
Formula weight	1197.11	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.56083 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.4216(4) Å	$\alpha$ = 67.940(3)°.
	<i>b</i> = 15.0435(6) Å	$\beta$ = 74.336(3)°.
	<i>c</i> = 17.7241(7) Å	$\gamma$ = 71.657(3)°.
Volume	2407.79(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.651 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.962 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1232	
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.18 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.251 to 22.796°.	
Index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -20 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -24 ≤ <i>l</i> ≤ 24	
Reflections collected	64132	
Independent reflections	12783 [R(int) = 0.0443]	
Completeness to theta = 19.664°	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12783 / 12 / 674	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0712	
R indices (all data)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0829	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.559 and -0.463 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 1. Crystal data and structure refinement for **3**.

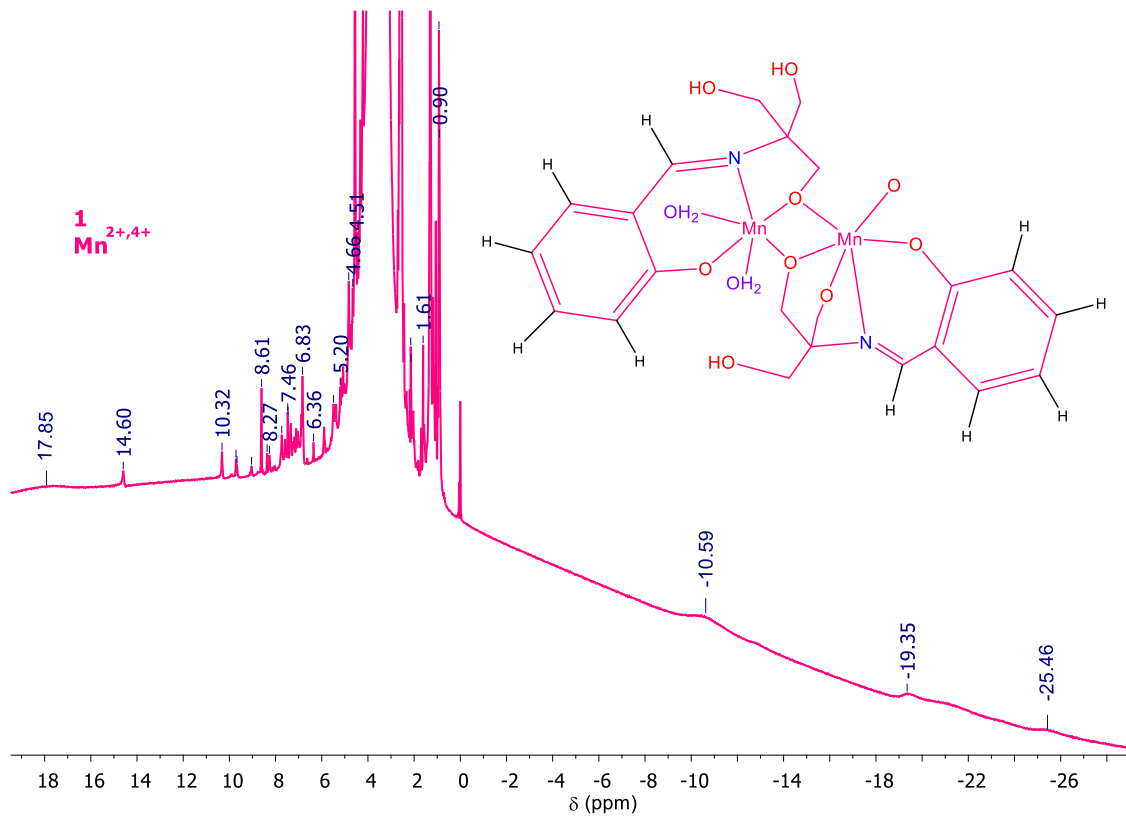
Identification code	YCCuH4LN3	
Empirical formula	C68 H102.80 Cu8 N12 O35.40	
Formula weight	2163.14	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	0.56083 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 12.7227(5)$ Å	$\alpha = 91.737(3)^\circ$ .
	$b = 12.9818(4)$ Å	$\beta = 108.275(3)^\circ$ .
	$c = 14.4796(4)$ Å	$\gamma = 97.382(3)^\circ$ .
Volume	2245.72(13) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.599 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.026 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1110	
Crystal size	0.600 x 0.200 x 0.200 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.574 to 22.718°.	
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19	
Reflections collected	63583	
Independent reflections	11940 [R(int) = 0.0321]	
Completeness to theta = 19.664°	99.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11940 / 14 / 589	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.129	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1202	
R indices (all data)	R1 = 0.0700, wR2 = 0.1509	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.356 and -0.665 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 1. Crystal data and structure refinement for **4**.

Identification code	YCCu1	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> Cu <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	
Formula weight	721.13	
Temperature	180(2) K	
Wavelength	0.56083 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 9.1496(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	<i>b</i> = 8.6171(8) Å	$\beta = 94.215(7)^\circ$ .
	<i>c</i> = 16.3740(14) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1287.48(19) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.860 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.328 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	730	
Crystal size	0.100 x 0.100 x 0.050 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.565 to 22.711°.	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	
Reflections collected	36112	
Independent reflections	3476 [R(int) = 0.1139]	
Completeness to theta = 19.664°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3476 / 0 / 198	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.905	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0950	
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1042	
Extinction coefficient	0.0057(14)	
Largest diff. peak and hole	0.533 and -1.042 e.Å <sup>-3</sup>	

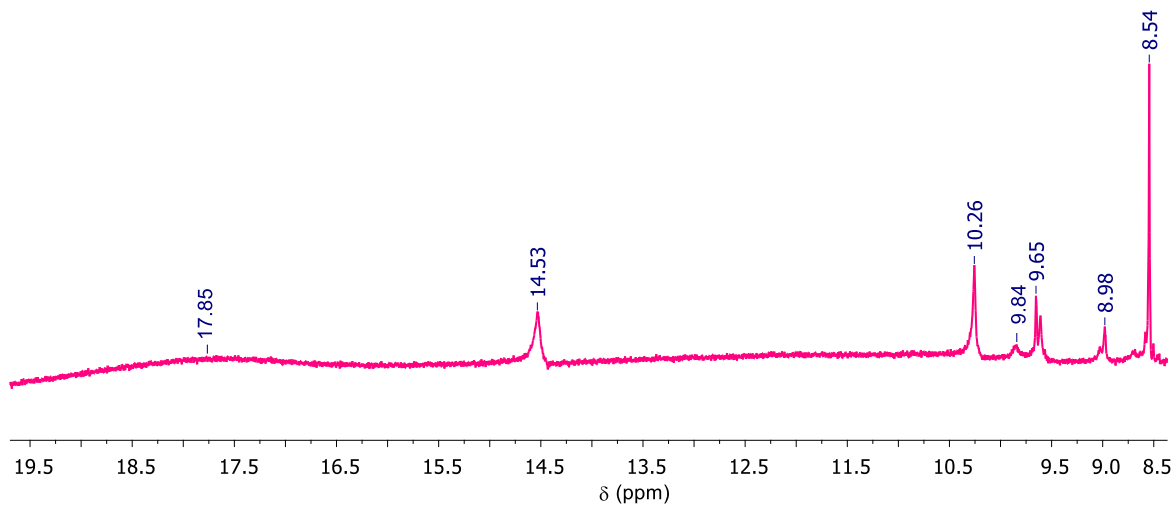
## APENDICE B

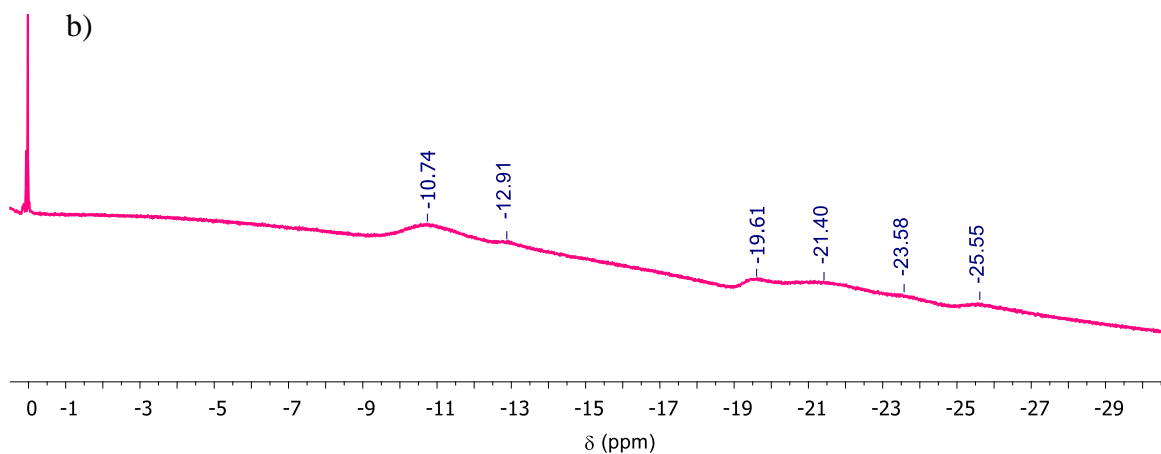
Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos **1** - **4**.



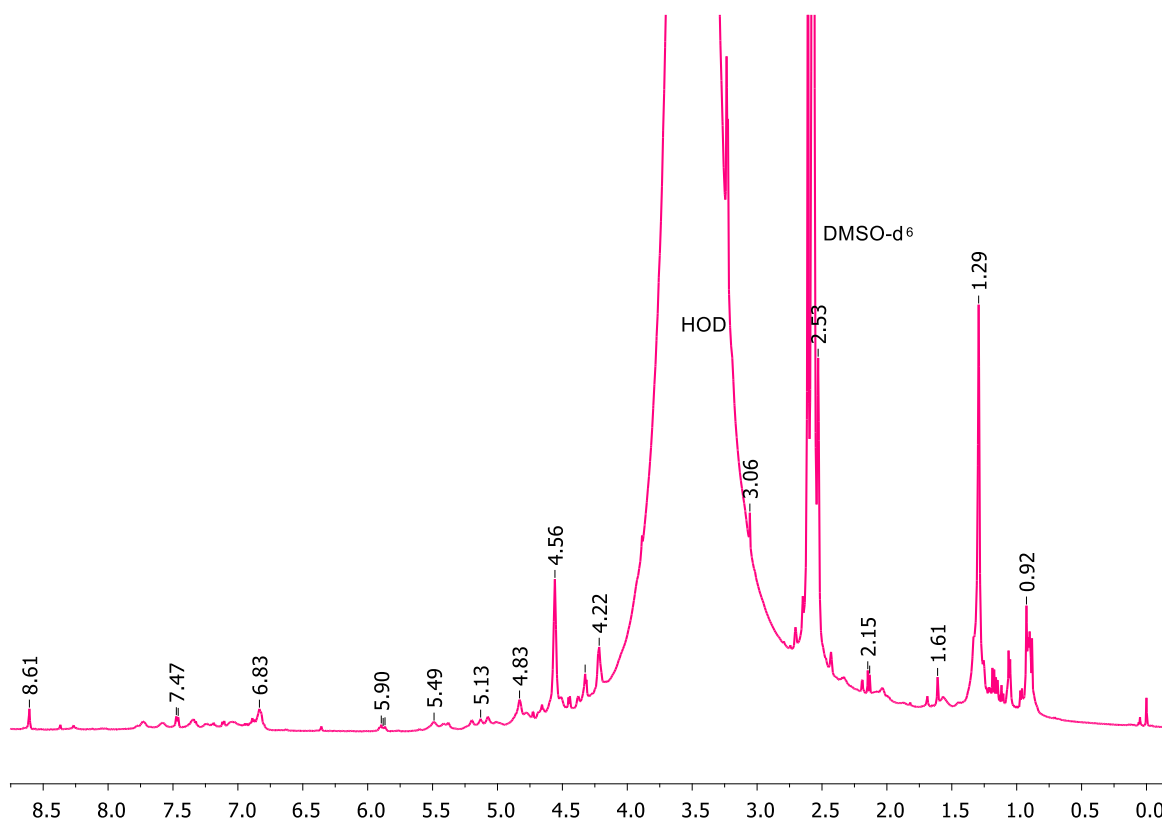
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **1** en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

a)

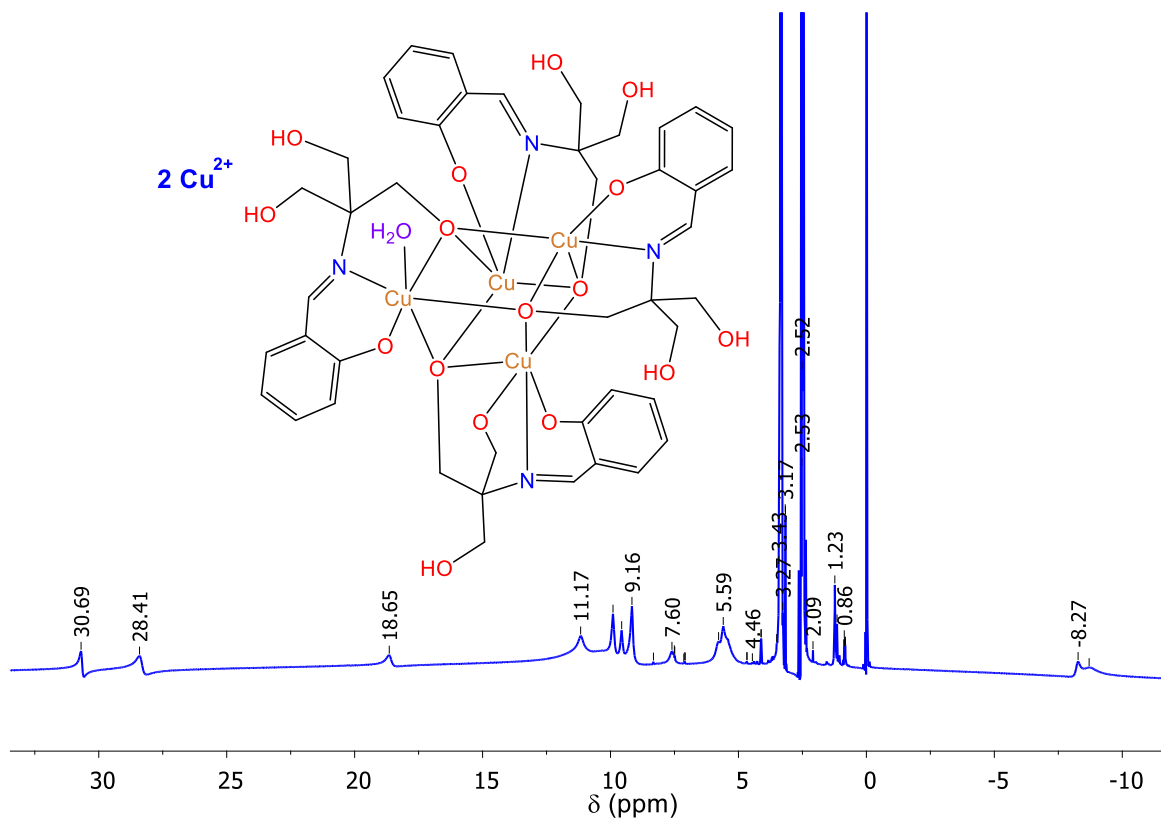




Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **1** en DMSO- $d_6$ , a) ampliación de los desplazamientos a mayores energías b) ampliación de los desplazamientos en menores energías.

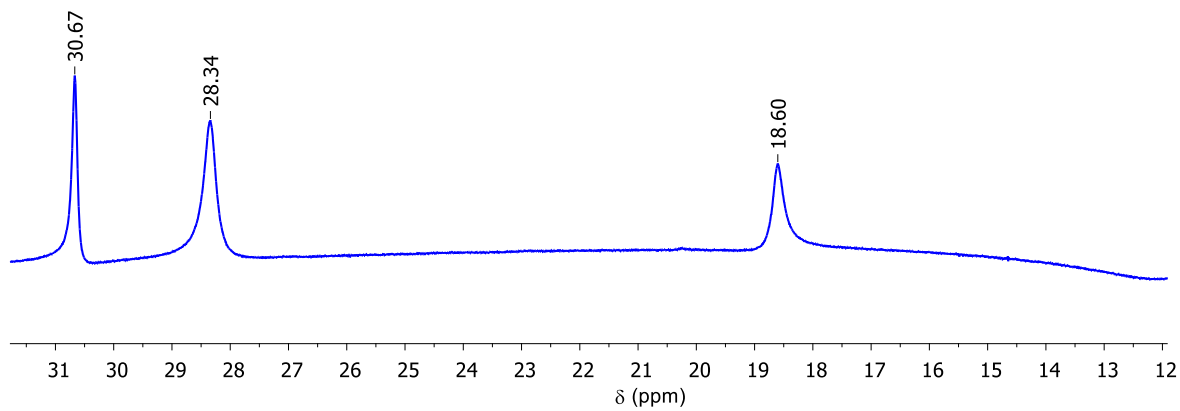


Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  de **1** en DMSO- $d_6$  de 0-8.7 ppm.

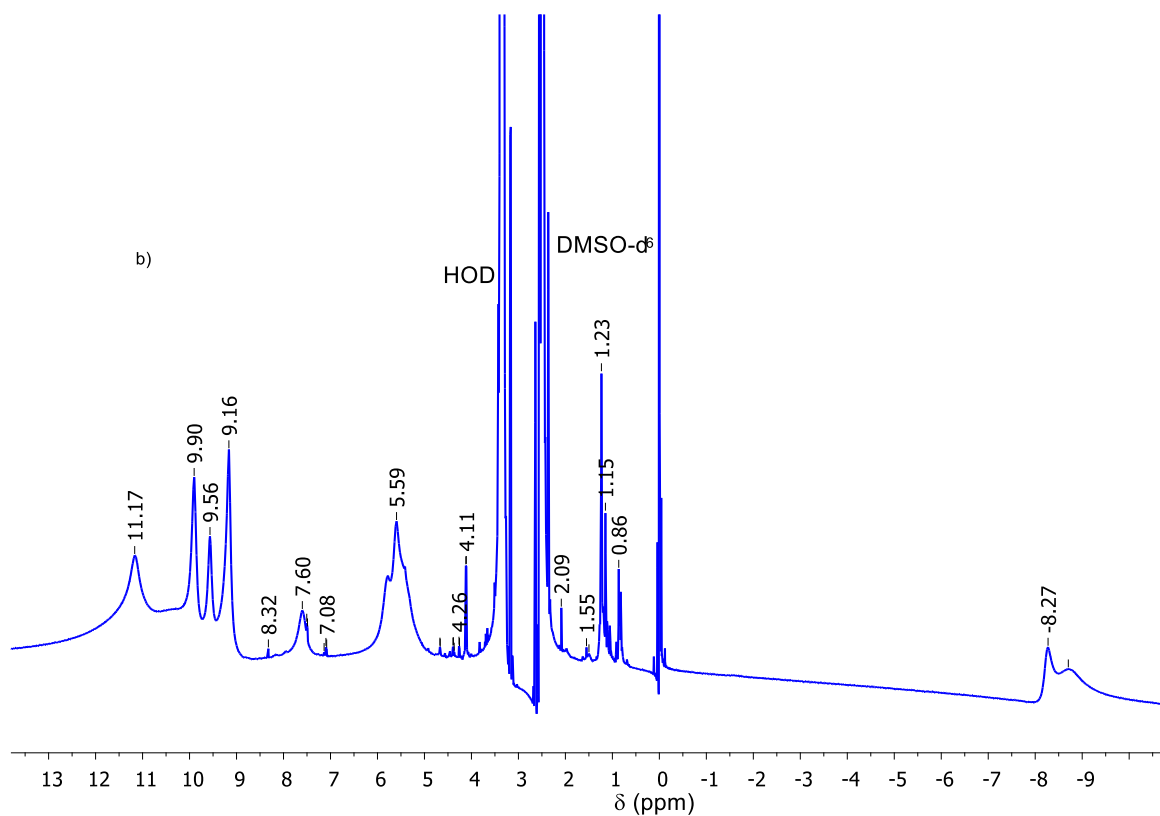


Espectro completo de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de 2 en  $\text{DMSO-d}_6$ .

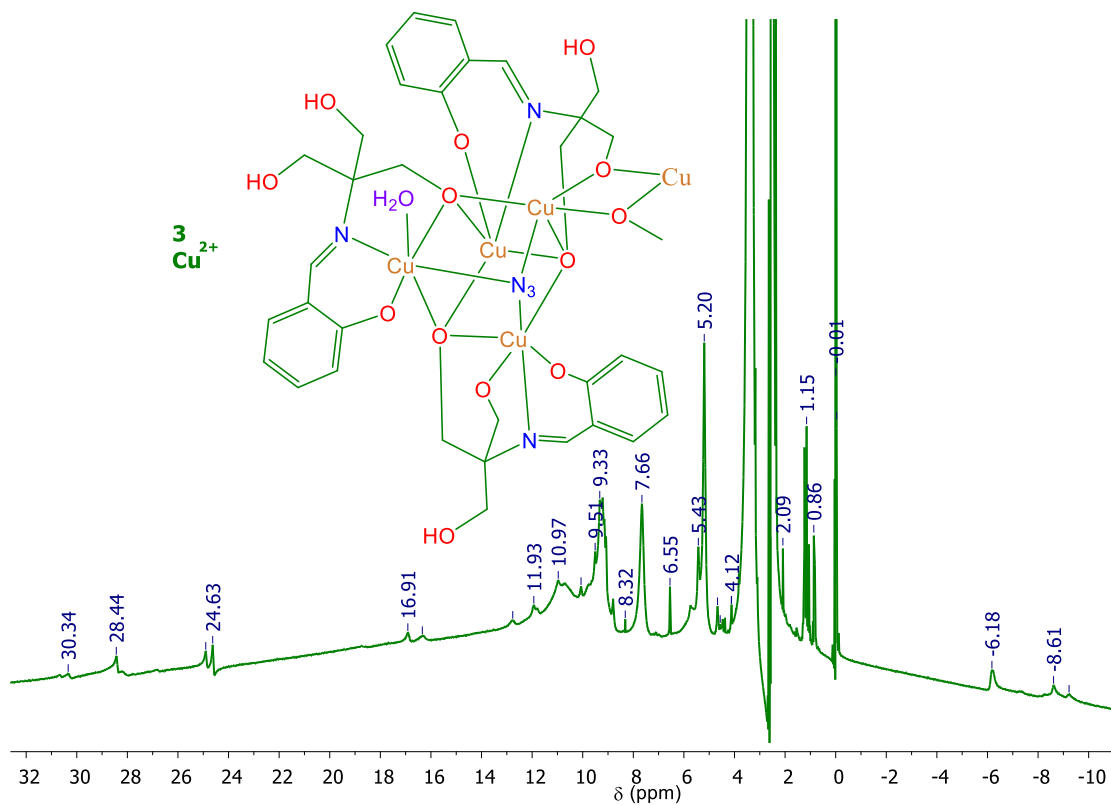
a)



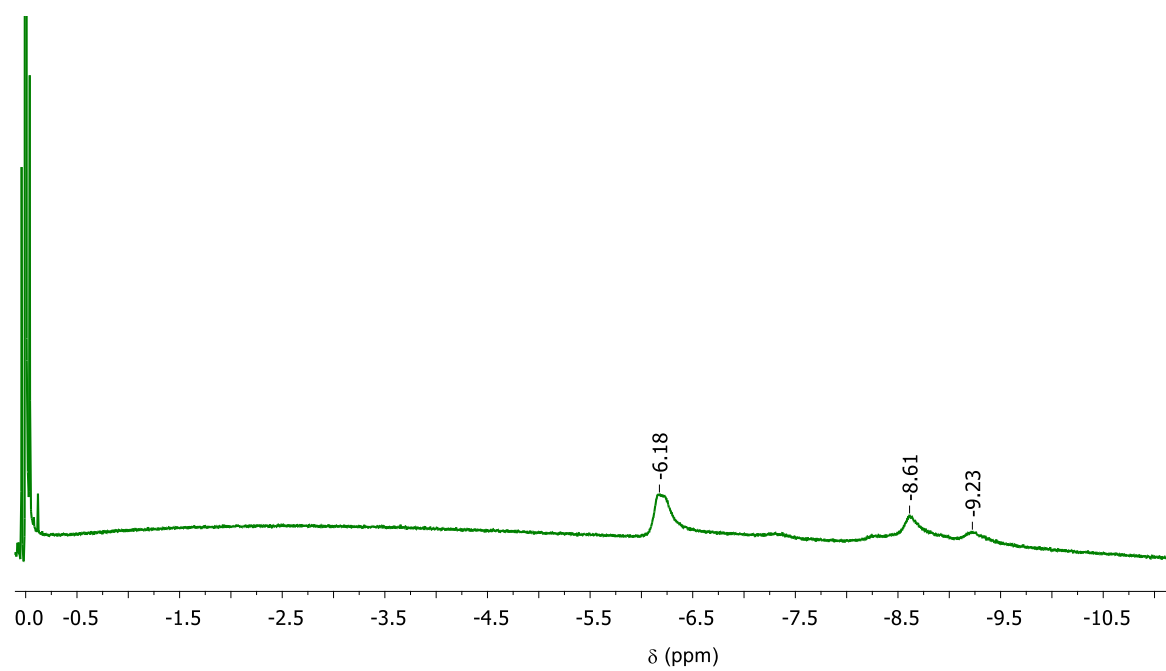
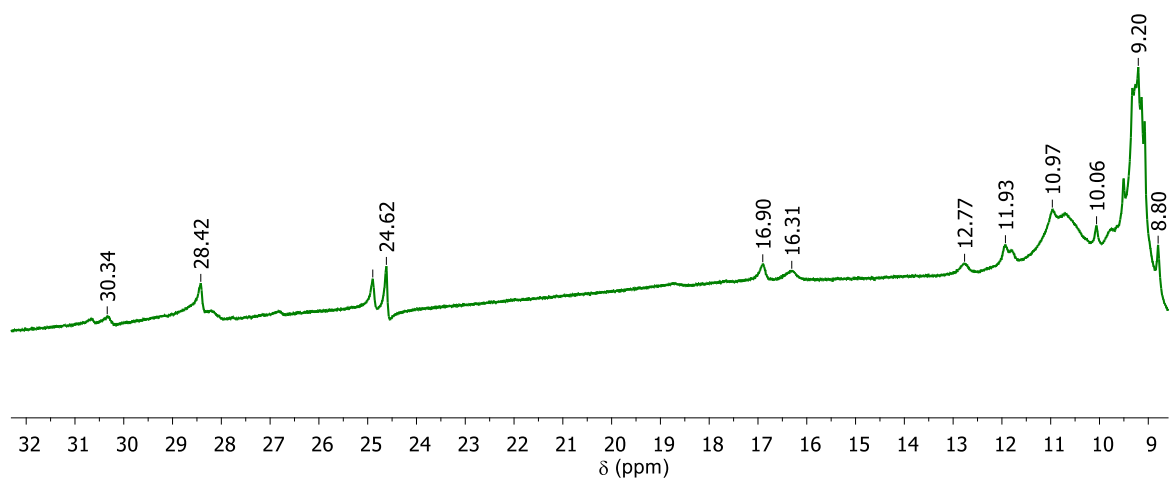
Espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de 2 en  $\text{DMSO-d}_6$  con una ampliación de los desplazamientos a mayores energías y corrección de la fase.



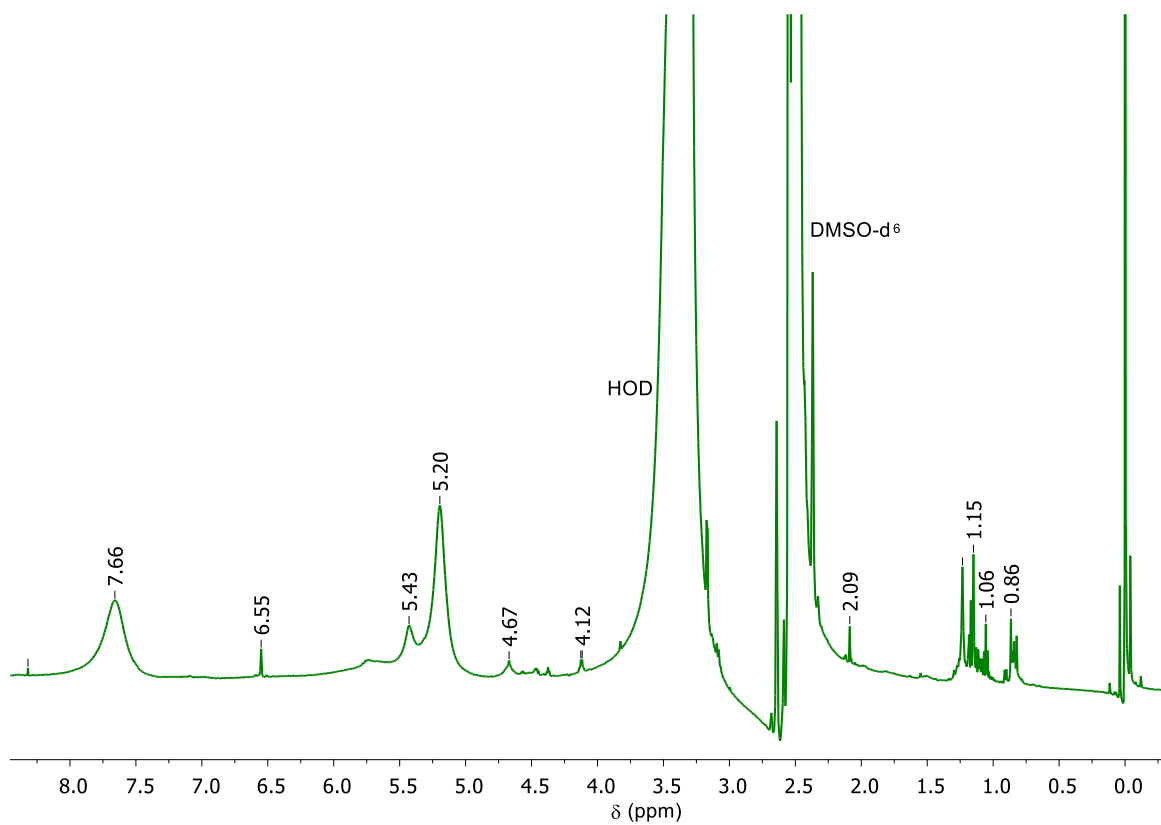
Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 2 en DMSO-d<sub>6</sub> de -9-13.5 ppm.



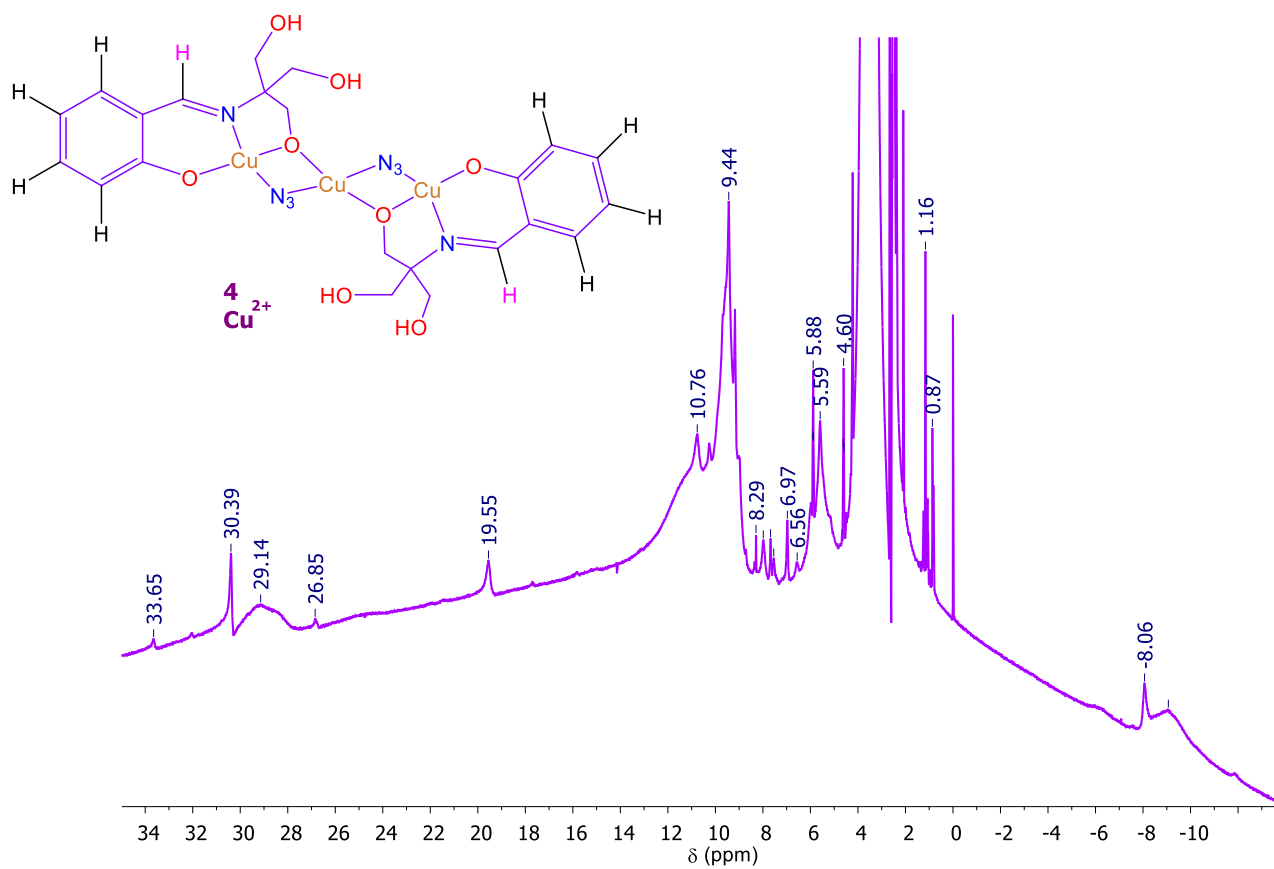
Espectro completo de RMN-<sup>1</sup>H de 3 en DMSO-d<sub>6</sub>.



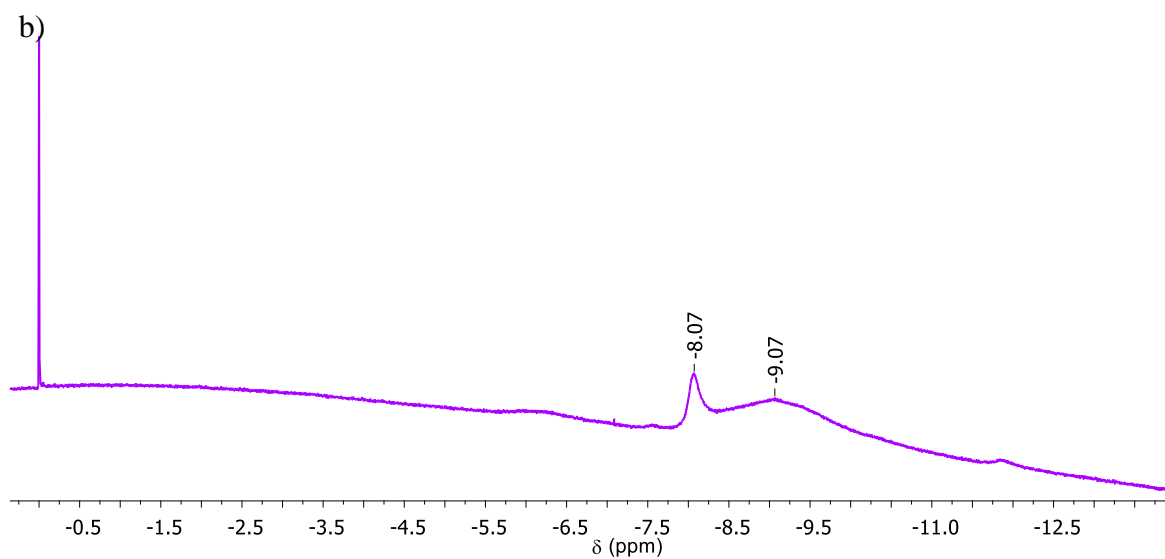
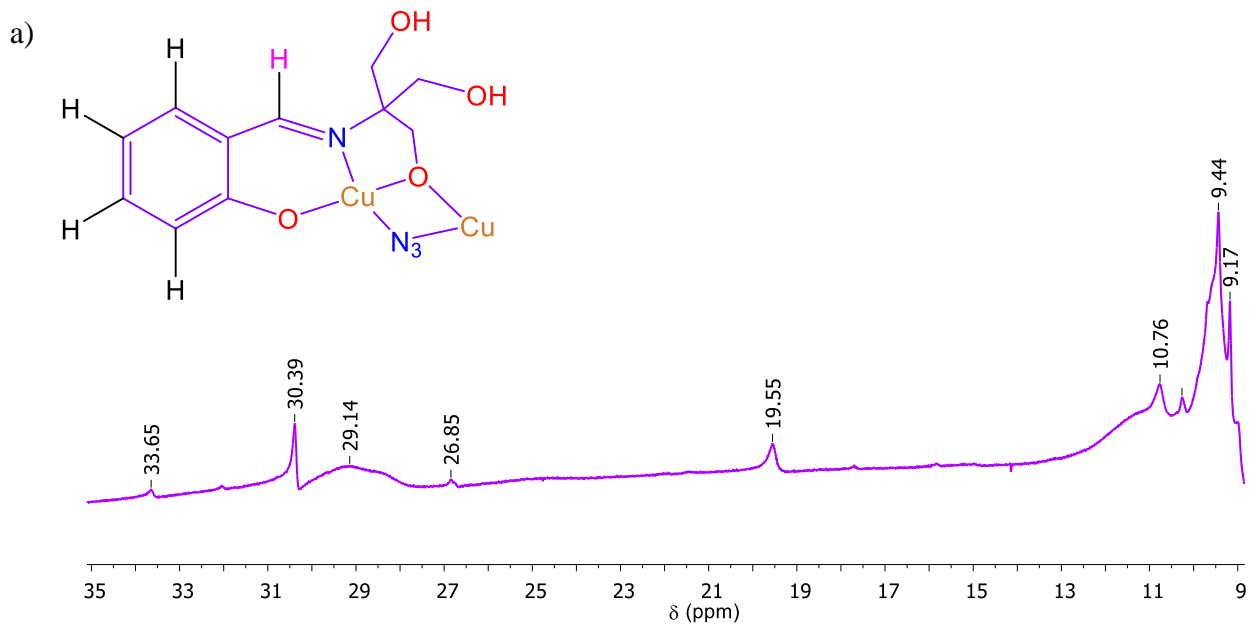
Ampliación del espectro de RMN-<sup>1</sup>H de 3 en DMSO-d<sub>6</sub> a altas y bajas energías.



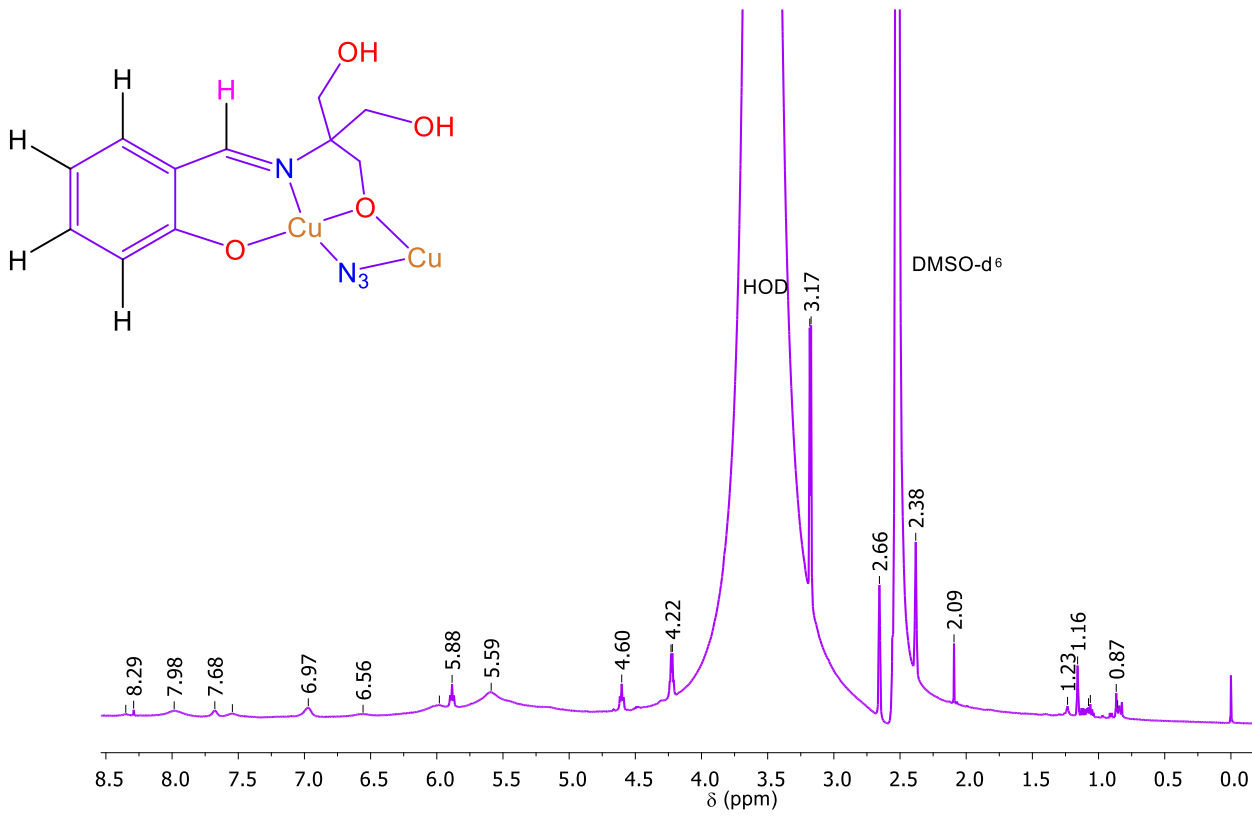
*Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 3 en DMSO- $d_6$  de 0-8.5 ppm.*



*Espectro completo de RMN- $^1\text{H}$  de **4** en DMSO- $d_6$ .*



a) Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de **4** en DMSO-d<sub>6</sub> ampliación de los mayores desplazamientos b) Ampliación de los desplazamientos más bajos.



Ampliación del espectro de RMN- $^1\text{H}$  de 4 en DMSO- $d_6$  de 0-8.5 ppm.