



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE PUEBLA**  
**INSTITUTO DE CIENCIAS-CENTRO DE QUÍMICA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**  
**LABORATORIO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**“OBTENCIÓN Y ESTUDIOS DE COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN CON COBRE, COBALTO, HIERRO,  
MANGANESO Y NÍQUEL CON LIGANTES POLIOLES  
FUNCIONALIZADOS Y AZIDA”**

**MAYO 2022**

**TESIS**

**PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**PRESENTA**

**M.C. CARMEN MARÍA ATZIN MACEDO**

**DIRECTOR DE TESIS**

**DRA. YASMI REYES ORTEGA**

**CODIRECTOR**

**DR. HUGO VÁZQUEZ LIMA**

**BUAP****A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por la Dra. María Josefina Robles, Dra. Brenda Leonor Sánchez Gaytán, Dr. Daniel Ramírez Rosales, Dr. Rafael Samorano Ulloa y el Dr. Samuel Hernández Anzaldo, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Obtención y estudios de compuestos de coordinación con cobre, cobalto, hierro, manganeso y níquel con ligantes polioles funcionalizados y azida”**, que presenta la alumna **M.C. Carmen María Atzin Macedo** para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los cuatro días del mes de marzo del año dos mil veintidós.

**ATENTAMENTE**

Dra. María Josefina Robles

Dr. Daniel Ramírez Rosales

Dra. Brenda Leonor Sánchez Gaytán

Dr. Rafael Zamorano Ulloa

Dr. Samuel Hernández Anzaldo

## Organic &amp; Supramolecular Chemistry

# Tautomeric Study of Schiff Bases Derived from *o*-Dihydroxybenzaldehyde by UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy and Computational Modeling.

Carmen María Atzin-Macedo,<sup>[a]</sup> Cándida Pastor-Ramírez,<sup>[a]</sup> Rafael González-Peláez,<sup>[a]</sup> Francisco Javier Pérez-Flores,<sup>[b]</sup> Samuel Hernández-Anzaldo,<sup>[a]</sup> Hugo Vazquez-Lima,<sup>\*[a]</sup> and Yasmi Reyes-Ortega<sup>\*[a]</sup>

Tautomeric equilibria at room temperature were studied for three aromatic imine polyol compounds, previously reported 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol **1** and two new compounds 2-(((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)imino)methyl)benzene-1,4-diol **2** and 3-(((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)imino)methyl)benzene-1,2-diol **3**. The dynamic behavior of these equilibria is described by a combination of IR, UV-Vis and NMR

spectroscopic measurements with DFT and TDDFT calculations in condensed phase. Among the different approaches, the combination of UV-Vis experimental spectra with the oscillator strengths values estimated from TDDFT calculations allowed for the assessment of the tautomeric populations in DMSO and methanol. These results were consistent with different functionals employed GGA, Hybrid and MetaGGA.

## Introduction

Aromatic Schiff bases of the general formula Ar@CH=N@R can be obtained from a condensation reaction between an aromatic aldehyde or ketone and a primary amine.<sup>[1-2]</sup> This reaction offers the means to obtain a large variety of molecules due to its simplicity and relevance in the design of new ligands used in coordination chemistry. Many of such coordination compounds exhibit relevant magnetic properties as single molecule magnets (SMMs) or as catalysts.<sup>[3-6]</sup> Schiff bases containing a hydroxyl group on the ortho position of the aromatic ring show tautomeric equilibria due to an intramolecular proton transfer between the enol-imine **ei/ka** keto-amine forms.<sup>[7-9]</sup> For years the tautomeric equilibrium of Schiff bases has been studied by different spectroscopic techniques in solid and liquid states.<sup>[10-13]</sup> Tautomeric equilibrium constants and thermodynamic parameters have been determined using NMR and UV-Vis spectroscopies.<sup>[14-15]</sup> Ground state equilibrium and excited state deactivation have been studied by solvatochromic measurements and the proton transfer rate in

crystalline phase was calculated by fluorescence spectroscopy.<sup>[16-17]</sup>

On the other hand, the prototropic tautomerism nature of Schiff bases has been studied through various computational methods in order to aid in the correlation of experimental information.<sup>[18-20]</sup> This has been done mainly with either one structure or with structures with different molecular skeletons. Here we take advantage of the accuracy and relative speed of standard DFT functionals to provide insight into the spectroscopic properties of different structural isomers. The aim of this work is to describe the tautomeric equilibrium of the previously reported compound 2-((2-hydroxybenzylidene)amino)-2-(hydroxymethyl)propane-1,3-diol **1** and two new compounds 2-(((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)imino)methyl)benzene-1,4-diol **2** and 3-(((1,3-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)propan-2-yl)imino)methyl)benzene-1,2-diol **3** by UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR spectroscopy and to interpret the results with DFT calculations. The results showed that the **ei/ka** exchange rate was not clearly described by NMR, but accurately described by UV-Vis spectroscopy.

## Results and Discussion

### Synthesis of 1–3

The synthesis of compounds **1–3** was based on previous articles; nevertheless, variations in the reaction conditions were necessary.<sup>[21-24]</sup>

The **ei/ka** tautomeric equilibrium of aromatic Schiff bases can be observed via UV-Vis, IR and NMR spectroscopy. UV-Vis spectra of **1–3** showed the tautomers' transitions that were assigned with the help of TDDFT simulations. IR experimental spectra showed the bands located in the range 1500–

[a] C. M. Atzin-Macedo, C. Pastor-Ramírez, R. González-Peláez, Dr. S. Hernández-Anzaldo, Dr. H. Vazquez-Lima, Y. Reyes-Ortega  
Departamento de Química Inorgánica, Instituto de Ciencias, Centro de Química  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
Edif. IC09, C. U., Jardines de San Manuel, Puebla, Pue., C.P. 72540, México  
E-mail: hugo.vazquezlima@correo.buap.mx  
yasmi.reyes@correo.buap.mx

[b] Dr. F. J. Pérez-Flores  
Laboratorio de Espectrometría de Masas, Instituto de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Circuito Exterior, C. U., Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/slct.202002398>

## AGRADECIMIENTOS

A los integrantes de la Comisión Revisora de Tesis: Dr. Samuel Hernández Anzaldo, Dra. María Josefina Robles Águila, Dr. Rafael Zamorano Ulloa, Dra. Brenda Leonor Sánchez Gaytán y Dr. Daniel Ramírez Rosales, por haber dedicado parte de su valioso tiempo para la revisión de este manuscrito.

Al Laboratorio Nacional de Supercomputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados. No. De Proyecto 202004056C.

Al CONACyT por la beca # 628918, otorgada para la realización de este proyecto.

Al Dr. Rafael Zamorano Ulloa por las clases de magnetismo que impartió y por el tiempo que dedico para ayudarme a comprender algunos fenómenos físicos involucrados en este proyecto.

Al Dr. Sylvain Bernès por las mediciones en el equipo de difracción de Rayos X del IFUAP.

Al Dr. Daniel Ramírez Rosales por las mediciones de RPE en el IPN.

## PARTICIPACIONES

XXIII Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, BUAP, **2018**. (Cartel)

XXVI Simposio Interno del Posgrado en Ciencias Químicas, BUAP, **2021**. (Presentación Oral)

17th International Conference on Molecule Based Magnets, Manchester, **2021**. (Cartel)

## INDICE

|   |    |
|---|----|
| ÍNDICE DE LOS COMPUESTOS <b>1-10</b> .....  | 7  |
| ÍNDICE DE TABLAS .....  | 8  |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS .....  | 8  |
| ÍNDICE DE FIGURAS.....  | 8  |
| ABREVIATURAS.....   | 14 |
| RESUMEN .....   | 16 |
| CAPÍTULO 1.....   | 18 |
| 1.1 INTRODUCCIÓN .....  | 18 |
| 1.2 ANTECEDENTES.....   | 19 |
| 1.3 ASPECTOS GENERALES DE LA ESPECTROSCOPIA.....  | 25 |
| 1.3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE.....  | 27 |
| 1.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....  | 32 |
| 1.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....                                    | 37 |
| 1.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....                            | 50 |
| 1.3.5 MAGNETISMO.....   | 58 |
| 1.3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS – X DE MONOCRISTAL .....  | 68 |
| 1.4 JUSTIFICACIÓN.....  | 71 |
| 1.5 HIPÓTESIS.....  | 71 |
| 1.6 OBJETIVO GENERAL .....  | 71 |
| 1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....   | 71 |
| CAPÍTULO 2.....   | 73 |
| 2.1 METODOLOGÍA .....   | 73 |
| 2.1.1 EQUIPOS Y REACTIVOS .....   | 73 |
| 2.1.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE <b>H<sub>5</sub>OML</b> .....                                      | 74 |
| 2.1.3 SÍNTESIS DE <b>1-5</b> .....  | 75 |
| 2.1.4 SÍNTESIS DE <b>6-10</b> .....   | 78 |
| CAPÍTULO 3.....   | 81 |
| 3.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....  | 81 |
| 3.1.1 ESTUDIO TAUTOMÉRICO DEL LIGANTE <b>H<sub>5</sub>OML</b> Y DE DOS LIGANTES ANÁLOGOS..... | 81 |
| 3.1.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE <b>H<sub>5</sub>OML</b> Y DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN .....  | 91 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.1.3 CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO .....           | 101 |
| 3.1.4 CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA POR ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE ..... | 120 |
| 3.1.5 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....              | 139 |
| 3.1.6 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN RAYOS-X DE MONOCRISTAL.....                   | 149 |
| 3.1.7 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA .....     | 159 |
| 3.1.8 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR ESTUDIOS DE MAGNETIZACIÓN ....                 | 178 |
| CAPÍTULO 4.....  | 195 |
| 4.1 CONCLUSIONES .....   | 195 |
| BIBLIOGRAFÍA .....   | 200 |
| APÉNDICE A.....  | 208 |
| APÉNDICE B .....   | 224 |
| APÉNDICE C .....   | 226 |
| APÉNDICE D.....  | 228 |
| APÉNDICE E .....   | 230 |
| APÉNDICE F.....  | 232 |
| APÉNDICE G.....  | 233 |
| APÉNDICE H.....  | 235 |
| APÉNDICE I .....   | 238 |

## ÍNDICE DE LOS COMPUESTOS 1-10

| Reacción   | Código del producto        |
|--|----------------------------|
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$                           | <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$                | <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$                           | <b>3(Fe<sup>3+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Co}(\text{NO}_3)_3$                           | <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_3$                           | <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaN}_3$            | <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 + \text{NaN}_3$ | <b>7(Mn<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaN}_3$            | <b>8(Fe<sup>3+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Co}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaN}_3$            | <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b>  |
| $\text{H}_5\text{OML} + \text{TEA} + \text{Cu}(\text{NO}_3)_3 + \text{NaN}_3$            | <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> |

## ÍNDICE DE TABLAS

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| <i>Tabla 1. Distancias de enlace C-N y C-O de las estructuras cristalinas de los ligantes <b>H<sub>5</sub>OML</b>, A y B.....</i>                  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <i>Tabla 2. Constantes de fuerza (k) calculadas para los compuestos <b>1-10</b> (k = 105 dyn/cm).....</i>  | 101                                  |
| <i>Tabla 3. Bandas de vibración experimentales y teóricas y estados de espín más estables para cada estructura. ....</i>                           | 111                                  |
| <i>Tabla 4. Transiciones electrónicas de los espectros experimentales del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> y de los compuestos <b>1-10</b>.....</i> | 121                                  |
| <i>Tabla 5. Parámetros de celda del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b>.....</i>   | 150                                  |
| <i>Tabla 6. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrogeno del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b>.....</i>  | 151                                  |
| <i>Tabla 7. Parámetros de celda del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico. ....</i>   | 153                                  |
| <i>Tabla 8. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto de hierro. ....</i>   | 155                                  |
| <i>Tabla 9. Información obtenida de los espectros de RPE de los compuestos <b>1-10</b>. ....</i>   | 159                                  |

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

|  |    |
|--|----|
| <i>Esquema 1. Ilustración esquemática de la síntesis de bases de Schiff.....</i> | 20 |
| <i>Esquema 2. Síntesis del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b>. ....</i>             | 75 |
| <i>Esquema 3. Síntesis de los compuestos <b>1-5</b>. ....</i>                    | 76 |
| <i>Esquema 4. Síntesis de los compuestos <b>6-10</b>. ....</i>                   | 78 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <i>Figura 1. Núcleo del complejo <math>[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O</math> .....</i>  | 19 |
| <i>Figura 2. Ligantes tripodales (de izquierda a derecha) 1,1,1-tris (hidroximetil)etano, <b>H<sub>3</sub>thme</b>; 1,1,1-tris (hidroximetil)propano, <b>H<sub>3</sub>tmp</b>; pentaeritritol, <b>H<sub>4</sub>peol</b>; cis, cis-1,3,5-ciclohexanotriol, <b>H<sub>3</sub>cht</b> y 1,1,1 tris (hidroximetil) tolueno, <b>H<sub>3</sub>thmt</b>.....</i> | 21 |
| <i>Figura 3. Modos de coordinación del ligante puente azida .....</i>  | 21 |
| <i>Figura 4. Representación ORTEP al 50 % de probabilidad de los elipsoides del complejo <math>(Mn_4Cl_4L_4)</math> sintetizado a partir del ligante base de Schiff alicycliden-2-etanolamina y su histéresis magnética.....</i>   | 22 |
| <i>Figura 5. Vista ORTEP con probabilidad del 30% de los elipsoides del complejo de Ni (II) formado por ligantes tipo bases de Schiff y tres diferentes tipos de ligantes puente, así como sus gráficas <math>\chi_M</math>, <math>\chi_{MT}</math> vs T.....</i>  | 23 |

|   |                                      |
|---|--------------------------------------|
| Figura 6. Diagrama ORTEP al 20% de probabilidad del complejo $[Mn^{II}Mn^{III}Mn^{IV}(HL)_2(H_2L)_2(H_2O)_4](NO_3)_2(H_2O)$ sintetizado a partir del ligante base de Schiff (E)-2-((2-hidroxibenziliden)amina)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol y de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .....   | 24                                   |
| Figura 7. Campo magnético y eléctrico de una onda electromagnética monocromática .....  | 25                                   |
| Figura 8. Espectro electromagnético .....   | 26                                   |
| Figura 9. Orbitales moleculares y transiciones electrónicas. ....   | 28                                   |
| Figura 10. Energía potencial versus distancia internuclear para a) un oscilador armónico y b) para un oscilador no armónico. ....   | 33                                   |
| Figura 11. Modos normales de vibración. ....  | 35                                   |
| Figura 12. Efecto Zeeman nuclear .....  | 38                                   |
| Figura 13. Precesión del momento magnético nuclear en un campo magnético aplicado .....   | 39                                   |
| Figura 14. Transición en RMN tras aplicar un $H_1$ perpendicular a $H_0$ .....  | 40                                   |
| Figura 15. Transición en RMN al aplicar un $H_1$ perpendicular a $H_0$ .....  | 41                                   |
| Figura 16. Energías de las funciones de onda de espín para un sistema $S = 1/2$ , $I = 1/2$ en ausencia (a) y en presencia (b) de la interacción entre el electrón y el espín nuclear. La función de onda del nivel inferior y una de las funciones de onda del nivel superior son combinaciones lineales de las funciones MSMI que no interactúan..... | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| Figura 17. Efecto de la aplicación de $H_0$ de intensidad creciente sobre los niveles de energía de un sistema $S = 1/2$ , $I = 1/2$ . Las transiciones de electrones están indicadas por las flechas rojas. [27]48   | 48                                   |
| Figura 18. Señales observadas en los espectros de RMN- $^1H$ . Naranja señal característica de un compuesto diamagnético, azul y verde señales características de compuestos paramagnéticos a) tiempo de relajación corto b) tiempo de relajación más corto que en a). ....   | 48                                   |
| Figura 19. Efecto Zeeman electrónico .....  | 50                                   |
| Figura 20. Comparación de la presentación de los espectros de RPE como: a) Espectro de absorción y b) Curva derivada.....   | 52                                   |
| Figura 21. Tipos de espectros de RPE .....  | 53                                   |
| Figura 22. Tipos de comportamiento magnéticos y su dependencia con la temperatura .....   | 59                                   |
| Figura 23. Dominios magnéticos y paredes de Bloch en ausencia de un campo magnético externo. [35] .....   | 65                                   |
| Figura 24. Curva de histéresis de un compuesto ferromagnético mostrando la magnetización (M) como función del campo magnético aplicado (H) .....  | 66                                   |
| Figura 25. Reflexión de rayos X por los planos de una red cristalina .....  | 68                                   |
| Figura 26. Celda unidad representada en forma tridimensional. ....  | 69                                   |
| Figura 27. Tautómeros <b>ei</b> y <b>ca</b> de los ligantes <b>H<sub>5</sub>OML</b> , <b>A</b> y <b>B</b> . ....  | 82                                   |
| Figura 28. Espectros experimentales de UV-Vis de los ligantes: a) <b>H<sub>5</sub>OML</b> , b) <b>A</b> y c) <b>B</b> de la región entre 300-550 nm, MeOH (azul) DMSO (rosa). ....  | 83                                   |

- Figura 29. Espectros experimentales de IR de los ligantes: a) **H<sub>5</sub>OML**, b) **A** y c) **B** que muestran la región entre 1700 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  (línea negra: Espectro experimental, línea verde: gaussianas debajo de la envolvente, línea roja: Ajuste acumulativo).....85
- Figura 30. Espectro experimental de <sup>1</sup>H-RMN de **A** (Línea negra continua: Espectro experimental, línea punteada: Singulete, línea discontinua: Doblete, línea roja: Ajuste acumulativo). .....87
- Figura 31. Espectro <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY del ligante **A** en DMSO, la flecha indica la expansión de la señal del acoplamiento  $H_{\text{alqueno}}/H_{\text{amina}}$ . .....88
- Figura 32. Distancias de enlace promedio reportadas para las formas tautoméricas **ei** y **ca**. (Distancias reportadas en Å.) .....90
- Figura 33. Compuestos de coordinación obtenidos a partir de la hidrólisis de un ligante tipo base de Schiff.....99
- Figura 34. Espectros de IR de **H<sub>5</sub>OML**, **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** en pastilla de KBr. Las líneas punteadas indican las bandas de vibración del ligante **H<sub>5</sub>OML** afectadas al coordinarse con el ion metálico, los recuadros punteados indican las zonas donde aparecen las posibles bandas de vibración características del agua de coordinación.....103
- Figura 35. Espectros de IR de **H<sub>5</sub>OML**, **6(Ni<sup>2+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)**, **8(Fe<sup>3+</sup>)**, **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** en pastilla de KBr. Las líneas punteadas indican las bandas de vibración del ligante **H<sub>5</sub>OML** afectadas al coordinarse con el ion metálico, los recuadros punteados indican las zonas donde aparecen las posibles bandas de vibración características del agua de coordinación.....104
- Figura 36. Deconvolución con gaussianas de la región entre 4000- 3000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** en sólido y de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y de **6(Ni<sup>2+</sup>)**. (Línea negra: espectro experimental, línea rosa: Ajuste acumulativo, líneas roja, verde, azul, turquesa: gaussianas encontradas con el ajuste) .....105
- Figura 37. Estructuras propuestas como primera esfera de coordinación para **1(Ni<sup>2+</sup>)**. .....109
- Figura 38. Modos normales de vibración de las bandas de vibración de mayor energía de: a) Singulete **A**, **1669 cm<sup>-1</sup>**, b) Triplete **B**, **1670 cm<sup>-1</sup>** y c) Triplete **C**, **1695 cm<sup>-1</sup>**. Los modos normales de vibración de las bandas de menor energía de las estructuras **A**, **B** y **C** se pueden encontrar en el Apéndice C, Figuras C.1 y C.2.....111
- Figura 39. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración C=N del espectro experimental de **1(Ni<sup>2+</sup>)**. (Línea negra: espectro experimental, línea rosa: Ajuste acumulativo, líneas roja, verde, azul, turquesa: gaussianas encontradas con el ajuste).....112
- Figura 40. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración asignada al estiramiento de los enlaces C-O alifáticos de los espectros experimentales del ligante **H<sub>5</sub>OML** y **1(Ni<sup>2+</sup>)**. (Línea negra: espectro experimental, línea azul: Ajuste acumulativo, líneas roja y verde: gaussianas encontradas con el ajuste). .....114
- Figura 41. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración correspondiente al enlace N=N de la sal de azida de sodio y de los compuestos **6(Ni<sup>2+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)**, **8(Fe<sup>3+</sup>)**, **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)**. ....116
- Figura 42. Acercamiento de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** en la región que comprende los 700-400  $\text{cm}^{-1}$ . **¡Error! Marcador no definido.**

|   |     |
|---|-----|
| Figura 43. Acercamiento de los espectros de IR del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> y de los compuestos <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b> , <b>7(Mn<sup>2+</sup>)</b> , <b>8(Fe<sup>3+</sup>)</b> , <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> en la región que comprende los 700-400 cm <sup>-1</sup> ..... | 118 |
| Figura 44. Espectro de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-600 nm del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> . .....  | 123 |
| Figura 45. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1100 nm de <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b> y <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b> . .....   | 124 |
| Figura 46. Diagrama de orbitales moleculares propuesto para la geometría CP de: a) <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b> y b) <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b> . .....   | 125 |
| Figura 47. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1100 nm de <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> . .....   | 126 |
| Figura 48. Diagrama de Orgel propuesto para el compuesto <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> . .....  | 127 |
| Figura 49. Diagrama de OM para un ion de Co( <sup>2+</sup> ) de alto espín con geometría BPT.....   | 128 |
| Figura 50. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1000 nm de <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> . .....  | 129 |
| Figura 51. Estructura pirámide de base cuadrada con la representación de los ángulos $\alpha$ y $\beta$ .....   | 131 |
| Figura 52. Desdoblamiento de los estados electrónicos del doblete $e_g$ y del triplete $t_{2g}$ debido a un desplazamiento tetragonal alargado (derecha) y comprimido (izquierda) de los ligantes. ....   | 134 |
| Figura 53. Ángulo $\theta$ que se forma a partir de los planos de los átomos dadores .....  | 136 |
| Figura 54. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> en DMSO-d <sub>6</sub> .....   | 140 |
| Figura 55. Efecto de desprotección en los protones del anillo aromático. ....   | 141 |
| Figura 56. Zona diamagnética de los espectros de RMN- <sup>1</sup> H de los compuestos <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b> , <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> , <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> , <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> . .....   | 143 |
| Figura 57. Ampliación de la zona de 6-8 ppm de los espectros de RMN- <sup>1</sup> H del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> y de los compuestos <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b> , <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> , <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> , <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> . .....                  | 144 |
| Figura 58. Zona de alta energía del espectro de RMN- <sup>1</sup> H del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> y de los compuestos <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b> , <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> , <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> , <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> . .....                                  | 145 |
| Figura 59. Zona de baja energía del espectro de RMN- <sup>1</sup> H del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> y de los compuestos <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> , <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> , <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b> y <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> . .....  | 146 |
| Figura 60. Deslocalización de la densidad de espín en el fenol. ....  | 147 |
| Figura 61. Representación del efecto de polarización de espín mostrando los desplazamientos a frecuencias positivas y negativas. ....   | 148 |
| Figura 62. Estructura molecular del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> en vista ORTEP. Código de colores: Rojo = O, Azul = N, Gris = C y Blanco = H. ....  | 149 |
| Figura 63. Estructura molecular del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> en vista ORTEP. Las líneas punteadas representan: a) enlace intramolecular N(1)-H(1)...O(1); b) el enlace intramolecular O(4)-H(4)...O(2). .....  | 151 |
| Figura 64. Empaquetamiento cristalino del ligante <b>H<sub>5</sub>OML</b> a lo largo del eje a. ....  | 152 |

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| <i>Figura 65. Estructura molecular del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico en vista ORTEP. Código de colores: Rojo = O, Naranja= Fe, Gris = C, Blanco = H. ....</i>   | 153                                  |
| <i>Figura 66. Primeros vecinos en la esfera de coordinación del átomo de hierro. ....</i>  | 154                                  |
| <i>Figura 67. Ángulo diedro entre los planos de los átomos que conforman la posición axial (azul) y ecuatorial (rosa) del octaedro de hierro. ....</i>   | 156                                  |
| <i>Figura 68. Empaquetamiento cristalino del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico a lo largo del eje b, mostrando el volumen disponible de los poros en color verde ....</i>   | 157                                  |
| <i>Figura 69. (A) Termino del estado basal singulete (<math>s=0</math>), (B) componentes <math>m_s= 1,0,-1</math> del estado de espín <math>s=1</math> con dos estados tripletes y un estado singulete. ....</i>   | 161                                  |
| <i>Figura 70. Espectros de RPE en polvo de <math>1(\text{Ni}^{2+})</math> izquierda y <math>6(\text{Ni}^{2+})</math> derecha, a 300 K y 77 K en banda X. ....</i>  | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <i>Figura 71. (a) Desdoblamiento a campo cero (<math>H=0</math>), mostrando las transiciones permitidas por las reglas de selección del RPE (<math>\Delta m_s = \pm 1</math>) cuando el campo magnético externo ya ha sido aplicado. (b) Ausencia de desdoblamiento a campo cero (<math>H=0</math>) ....</i>   | 163                                  |
| <i>Figura 72. Espectros de RPE en polvo de <math>2(\text{Mn}^{2+})</math> izquierda y <math>7(\text{Mn}^{2+})</math> derecha, a 300 K y 77 K en banda X. ....</i>  | 165                                  |
| <i>Figura 73. Desdoblamiento a campo cero del estado <math>^4A_2</math> de un complejo de <math>\text{Mn}^{2+}</math> octaédrico. ....</i>   | 167                                  |
| <i>Figura 74. Espectro de RPE en polvo de <math>3(\text{Fe}^{3+})</math> izquierda y <math>8(\text{Fe}^{3+})</math> derecha, a 300 K y 77 K en banda X. ....</i>   | 168                                  |
| <i>Figura 75. Espectro de RPE en polvo de <math>4(\text{Co}^{2+})</math> izquierda y <math>9(\text{Co}^{2+})</math> derecha, a 300 K y 77 K en banda X. ....</i>   | 171                                  |
| <i>Figura 76. Espectro de RPE en polvo de <math>5(\text{Cu}^{2+})</math> izquierda y <math>10(\text{Cu}^{2+})</math> derecha, a 300 K y 77 K en banda X. ....</i>  | 173                                  |
| <i>Figura 77. Diagrama de niveles de energía para dos espines que interactúan, mostrando dos transiciones permitidas <math>\Delta m_s = \pm 1</math>, una transición prohibida de campo medio <math>\Delta m_s = +2</math> y dos transiciones prohibidas singulete-triplete (S-T) ....</i>   | 174                                  |
| <i>Figura 78. Grafica del inverso de la susceptibilidad (<math>1/\chi</math>) vs <math>T</math> de materiales antiferromagnéticos (azul), paramagnéticos (verde) y ferromagnéticos (rojo) ....</i>   | 179                                  |
| <i>Figura 79. Curvas <math>M_g T</math> vs <math>T</math> (verde) y <math>1/M_g</math> vs <math>T</math> (azul) de <math>1(\text{Ni}^{2+})</math> y <math>6(\text{Ni}^{2+})</math> a un <math>H = 1000</math> Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste por partes con la ecuación de Curie-Weiss. ....</i> | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <i>Figura 80. Curvas <math>M_g T</math> vs <math>T</math> (azul claro) y <math>1/M_g</math> vs <math>T</math> (azul) de <math>2(\text{Mn}^{2+})</math> y <math>7(\text{Mn}^{2+})</math> a un <math>H = 1000</math> Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss. ....</i>       | 184                                  |
| <i>Figura 81. Curvas <math>M_g T</math> vs <math>T</math> (rosa) y <math>1/M_g</math> vs <math>T</math> (azul) de <math>3(\text{Fe}^{3+})</math> y <math>8(\text{Fe}^{3+})</math> a un <math>H = 1000</math> Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste por partes con la ecuación de Curie-Weiss. ....</i>  | 186                                  |
| <i>Figura 82. Curvas <math>M_g T</math> vs <math>T</math> (café) y <math>1/M_g</math> vs <math>T</math> (azul) de <math>4(\text{Co}^{2+})</math> y <math>9(\text{Co}^{2+})</math> a un <math>H = 1000</math> Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss. ....</i>             | 189                                  |

*Figura 83. Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (morado) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$  a un  $H = 1000 \text{ Oe}$ , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss. ....192*

*Figura 84. Gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  de  $5(\text{Cu}^{2+})$  sin la presencia de los datos diamagnéticos, a un  $H = 1000 \text{ Oe}$ , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss. ....194*

## ABREVIATURAS

|                    |   |
|--------------------|---|
| UV–Vis             | Ultravioleta Visible  |
| IR                 | Infrarrojo  |
| <i>bpt</i>         | Bipirámide trigonal   |
| <i>pb</i>          | Pirámide de base cuadrada   |
| RPE                | Resonancia Paramagnética Electrónica                              |
| HFEPR              | Resonancia Paramagnética electrónica de Alta Frecuencia           |
| RMN                | Resonancia Magnética Nuclear                                      |
| SMM                | Magneto Unimolecular  |
| H <sub>5</sub> OML | 2-(2,5-dihidroxibencilidenoamino)-2(hidroximetil)propano-1,3-diol |
| DMSO               | Dimetilsulfóxido  |
| DMF                | Dimetilformamida  |
| MeOH               | Metanol   |
| EtOH               | Etanol  |
| TEA                | Trietilamina  |
| OM                 | Orbitales moleculares   |
| OA                 | Orbitales atómicos  |
| <i>T</i>           | Temperatura   |
| G                  | Gauss   |
| <i>ppm</i>         | Partes por millón   |
| ħ                  | Constante de Planck   |
| <i>K</i>           | Kelvin  |

|          |  |
|----------|--|
| $g$      | Factor $g$   |
| $\delta$ | Desplazamiento químico                                     |
| $s$      | Espín  |
| $S$      | Espín total  |
| TCLM     | Transferencia de Carga Ligante-Metal                       |
| TCML     | Transferencia de Carga Metal-Ligante                       |
| $\Gamma$ | Ancho de línea   |
| $A$      | Área   |
| $M$      | Magnetización  |
| $\chi_M$ | Susceptibilidad magnética molar                            |
| DFT      | Teoría del Funcional de la Densidad                        |
| TDDFT    | Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo |
| $ei$     | enol-imina   |
| $ca$     | ceto-amina   |

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se reporta la síntesis y la caracterización magnética, electrónica y espacial de una nueva familia de diez compuestos de coordinación (**1-10**) a partir del nuevo ligante base de Schiff 2-(((1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il)imino)metil)bencen-1,4-diol (**H<sub>5</sub>OML**), de iones metálicos de la primera serie de transición ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ ) y del ligante puente azido. En todas las síntesis se utilizó trietilamina para desprotonar al ligante **H<sub>5</sub>OML** y generar sitios de coordinación; sin embargo, mediante una titulación ácido-base se observó que la trietilamina no fue una base lo suficientemente fuerte para lograr la neutralización de todo el ligante quedando una mayor concentración de ligante sin desprotonar que favoreció la hidrólisis del ligante y la formación de diversos productos de reacción. Las temperaturas de fusión de los compuestos **1-10** no pudieron ser determinadas ya que se encuentran arriba de los 300 °C, los rendimientos obtenidos fueron del 40% al 80%, el 60% de los compuestos son parcialmente solubles en disolventes polares mientras que el resto es completamente insoluble en disolventes polares y no polares. La caracterización electrónica por espectroscopía de UV-Vis de **1-10** confirmó la coordinación del ligante **H<sub>5</sub>OML** a los diferentes iones metálicos por la presencia de bandas de transferencia de carga ligante-metal y metal- ligante y por las transiciones *d-d*. Los números de onda y la forma de línea de las bandas de vibración de los espectros de IR de **1-10** dieron información sobre los enlaces que se formaron o se rompieron por la coordinación del ligante con cada ion metálico. La aparición de las bandas de vibración metal-oxígeno y metal ligante confirmaron dicha coordinación. La caracterización magnética por resonancia paramagnética electrónica (RPE) de **1-10** informó sobre la estructura magnética de los

compuestos, y con base en los valores de  $g$  se conocieron los estados de espín y de oxidación de los iones metálicos. El cálculo de los anchos de línea informó que en la mayoría de los compuestos las interacciones dipolares predominaron sobre las interacciones de intercambio; a excepción de **8** y **9** donde las interacciones de intercambio predominan sobre las dipolares. En todos los espectros de RPE se observó desdoblamiento a campo cero debido a acoplamiento espín-orbita y a interacciones de intercambio y dipolares entre los espines electrónicos. Mediante el cálculo de la relación de áreas  $A_{77K}/A_{300K}$  se sugirieron las interacciones de intercambio predominantes en cada uno de los compuestos. Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos parcialmente solubles presentaron desplazamientos químicos isotrópicos amplios, característicos de compuestos con iones metálicos, debido a los cortos tiempos de relajación de los espines excitados. Los estudios de magnetización variando la temperatura informaron sobre el ordenamiento magnético variado de **1-10**. La caracterización espacial por Rayos-X solo se realizó para el ligante **H<sub>5</sub>OML** y para un producto derivado de la reacción de coordinación de **3(Fe<sup>3+</sup>)** debido a que no se obtuvo ningún cristal para el resto de los compuestos. A pesar de que la caracterización magnética por estudios de magnetización informó que 5 de los compuestos sintetizados presentan interacciones de intercambio ferromagnéticas no pueden ser candidatos a materiales magnéticos ya que se desconoce su estructura y además existen diferentes compuestos de coordinación dentro de las muestras.

## CAPÍTULO 1

### 1.1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos de coordinación polinucleares con iones metálicos paramagnéticos han atraído el interés de los científicos debido a sus interesantes arquitecturas y versatilidad en sus aplicaciones en diferentes campos de la ciencia como en catálisis, [1] electroquímica, [2] magnetoquímica [3] y bioquímica, [4] por citar algunos ejemplos. Sin embargo, su principal aplicación es en magnetismo debido a que ciertos complejos polinucleares han mostrado el potencial de almacenar y procesar información a nivel molecular es decir se comportan como SMMs (Single Molecule Magnets). [5] La característica principal de un SMM es que muestra una relajación lenta de la magnetización debido a la existencia de una barrera de energía intrínseca ( $U$ ) capaz de preservar su momento magnético, incluso después de eliminar el campo magnético externo. [6] El valor de  $U$  está definido por la relación  $U = |D|S^2$  para espines enteros ( $S$ ) y  $U = |D|(S^2 - 1/4)$  para espines no enteros; siendo  $D$  el parámetro axial de la anisotropía magnética axial. [7] Para que un compuesto sea considerado como un SMM debe tener un estado basal con espín total grande y un  $D < 0$ . [8]

El primer SMM reportado fue el compuesto dodecametálico de manganeso  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (*Figura 1*) sintetizado por Lis en 1980, [9], cuyos estudios de magnetización fueron realizados por Caneschi y colaboradores en 1991, [10] donde los datos de magnetización con variación del de campo y de RPE demostraron que dicho compuesto tiene un estado basal de espín  $S = 10$ . El espín total grande

surge de las interacciones antiferromagnéticas entre los espines  $s = 3/2$  de los iones  $\text{Mn}^{4+}$  y los espines  $s = 2$  de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  que contiene dicho compuesto. [11,12]

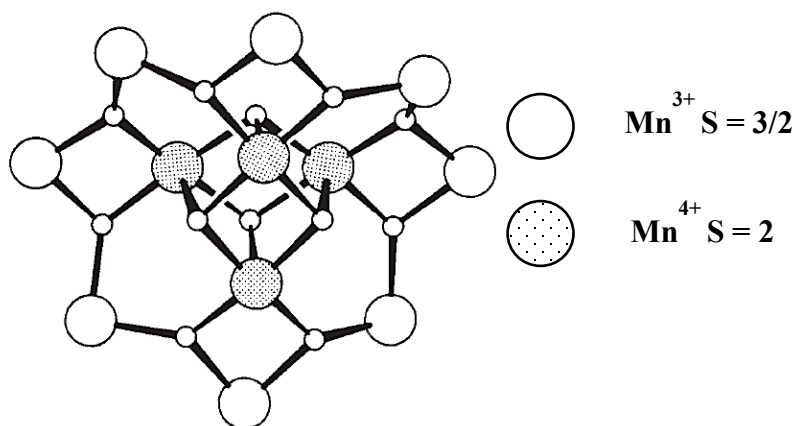


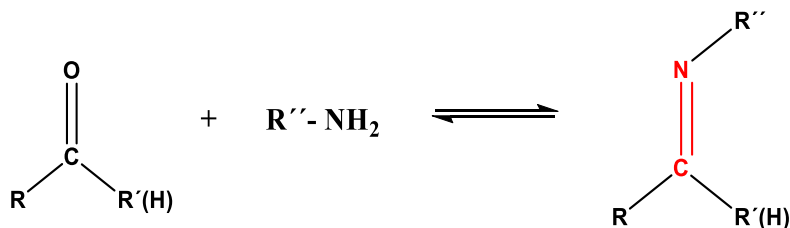
Figura 1. Núcleo del complejo  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . [12]

En este trabajo se propone obtener un ligante poliol coordinado a los iones de la primera serie de transición con la finalidad de formar moléculas multinucleares cuya caracterización electrónica, magnética y espacial nos informará si existe un comportamiento de SMM.

## 1.2 ANTECEDENTES

Los últimos años han sido objeto de una extensa investigación dedicada al estudio de las propiedades magnéticas que presentan los complejos polinucleares sintetizados, particularmente con iones metálicos  $3d$ . [13] Una de las estrategias para sintetizar este tipo de compuestos implica la exploración de diferentes ligantes polidentados como las bases de Schiff funcionalizadas y ligantes puente cortos como el grupo azido que ofrece oportunidades para ajustar factores electrónicos centrados en los metales, así como rigidez, flexibilidad, sitios de coordinación selectiva, e incluso promueve interacciones magnéticas de superintercambio intramoleculares. [14-17]

La reacción para obtener ligantes bases de Schiff fue descubierta en 1864 por el químico alemán Hugo Schiff (*Esquema 1*) y consiste en una condensación entre aldehídos o cetonas con aminas primarias formando grupos imino cuya característica principal es la presencia de un enlace doble C=N. [18]



*Esquema 1. Ilustración esquemática de la síntesis de bases de Schiff. [18]*

Algunas de las ventajas que presenta esta reacción es que se obtienen altos rendimientos y se utilizan condiciones suaves de reacción generando una variedad de ligantes diseñados a partir de los grupos funcionales laterales deseados. [19]

Los ligantes tripodales (*Figura 2*) como el 1,1,1-tris (hidroximetil)etano (H<sub>3</sub>thme), 1,1,1-tris (hidroximetil)propano (H<sub>3</sub>tmp) y pentaeritritol (H<sub>4</sub>peol), por citar algunos ejemplos, se han utilizado previamente en la síntesis de compuestos de oxo-vanadio y oxo-molibdeno, [20] de alto spin y SMM con altas nuclearidades. Tales ligantes son excelentes candidatos para la funcionalización de los ligantes bases de Schiff y la síntesis de compuestos polinucleares con metales paramagnéticos. [21]

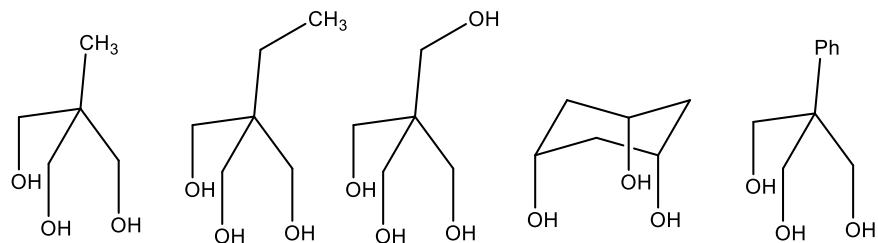


Figura 2. Ligantes tripodales (de izquierda a derecha) 1,1,1-tris (hidroximetil)etano,  $H_3thme$ ; 1,1,1-tris (hidroximetil)propano,  $H_3tmp$ ; pentaeritritol,  $H_4peol$ ; cis, cis-1,3,5-ciclohexanotriol,  $H_3cht$  y 1,1,1 tris (hidroximetil) tolueno,  $H_3thmt$ . [20]

El ligante puente azido con forma lineal y deslocalización de sus electrones  $\pi$  en los tres átomos de nitrógeno puede propagar efectivamente la interacción magnética entre centros paramagnéticos dando lugar a la formación de numerosos compuestos de coordinación con propiedades magnéticas. [22] Dependerá del modo de su coordinación a los iones metálicos que van de la *end-on* a la *end-end*, Figura 3, dependiendo de las demandas estéricas y electrónicas de los otros ligandos. [23]

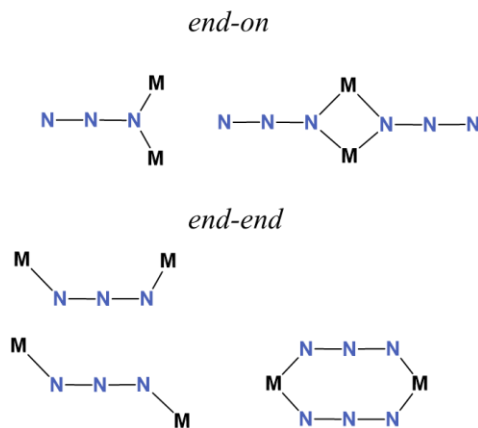
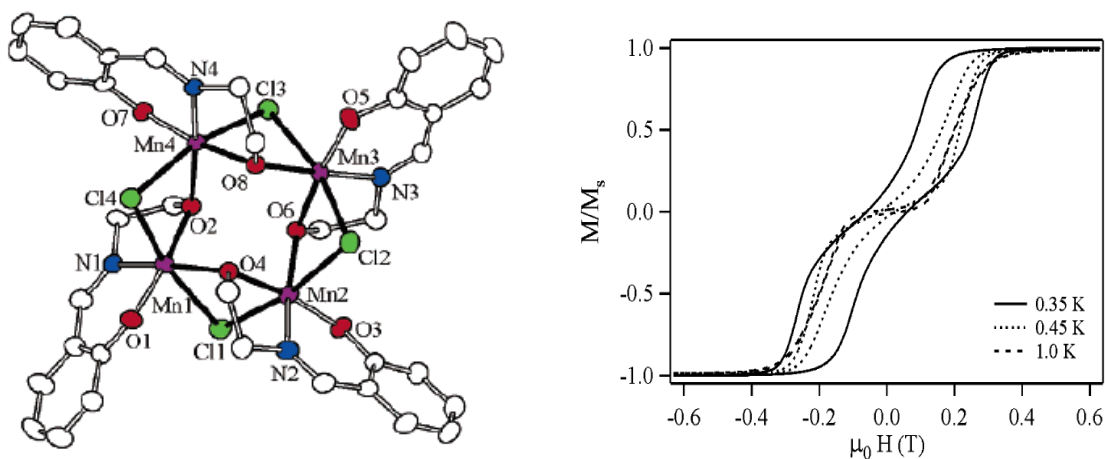


Figura 3. Modos de coordinación del ligante puente azida. [22]

En 2003 Boskovic y colaboradores reportaron la síntesis de una familia tetranuclear de complejos de  $Mn^{3+}$  con bases de Schiff, cuyos estudios por magnetización y por HFEPR mostraron interacciones de intercambio ferromagnético intramolecular entre los cuatro centros metálicos, con un estado basal de espín  $S = 8$  y un parámetro axial de anisotropía

magnética  $D = -0.10$  a  $0.20 \text{ cm}^{-1}$ , comportándose como SMMs. Estos compuestos mostraron una relajación lenta de la magnetización. Sin embargo, los compuestos reportados no son simples SMM debido a la presencia de interacciones intermoleculares antiferromagnéticas que surgen de una vía de súperintercambio a través de los enlaces de hidrógeno intermoleculares. En la *Figura 4* se presenta el diagrama ORTEP de uno de los compuestos reportados ( $\text{Mn}_4\text{Cl}_4\text{L}_4$ ) y su curva de histéresis en diferentes temperaturas mostrando que la magnitud del campo coercitivo aumenta a medida que disminuye la temperatura, lo que coincide con un comportamiento de superparamagnetismo de un SMM. [8]



*Figura 4. Representación ORTEP al 50 % de probabilidad de los elipsoides del complejo ( $\text{Mn}_4\text{Cl}_4\text{L}_4$ ) sintetizado a partir del ligante base de Schiff alicyriden-2-etanolamina y su histéresis magnética. [8]*

En 2012 Ghosh y colaboradores reportaron la síntesis del complejo  $[\text{Ni}_3\text{L}_2(\text{OAc})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*Figura 5*) cuya estructura cristalina consiste en una unidad lineal con tres iones  $\text{Ni}^{2+}$  interconectados a través de los ligantes puente azido, fenóxido y acetato que producen contribuciones magnéticas diferentes en el compuesto. Los estudios de susceptibilidad magnética con temperatura variable indican un dominante acoplamiento de intercambio ferromagnético entre los iones de níquel a través de los ligantes

fenóxido y azido en su modo de coordinación end-on, así como una interacción antiferromagnética a través del ligante *syn-syn* acetato. [24]

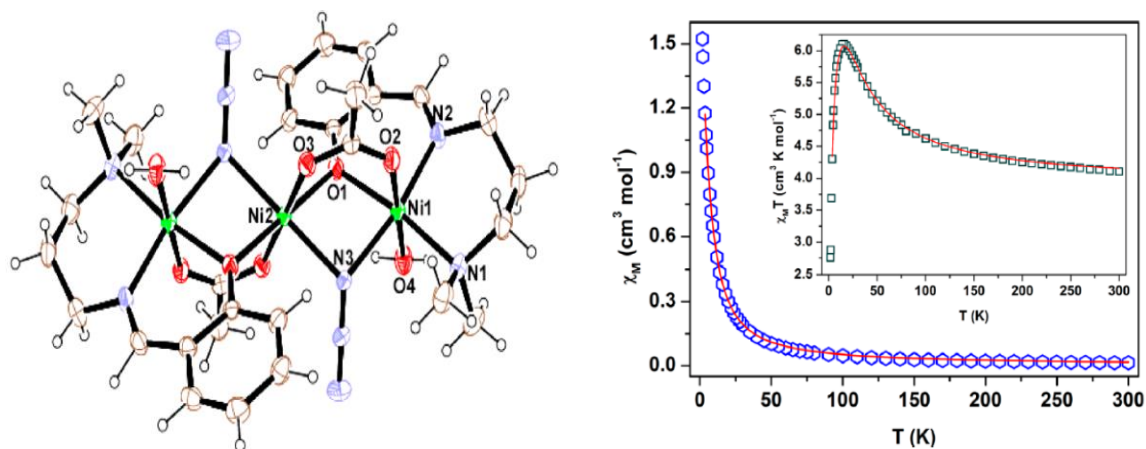


Figura 5. Vista ORTEP con probabilidad del 30% de los elipsoides del complejo de Ni (II) formado por ligantes tipo bases de Schiff y tres diferentes tipos de ligantes puente, así como sus gráficas  $\chi_M$ ,  $\chi_M T$  vs T. [24]

En 2018 Pastor – Ramírez y colaboradores reportaron la síntesis de un tetrámero de manganeso de valencia mixta [Mn(II)-Mn(III)<sub>2</sub>-Mn(IV)] (Figura 6) formado a partir de ligantes tipo base de Schiff polidentados cuyos estudios de magnetización mostraron interacciones de intercambio de tipo antiferromagnético entre los iones de manganeso. [25]

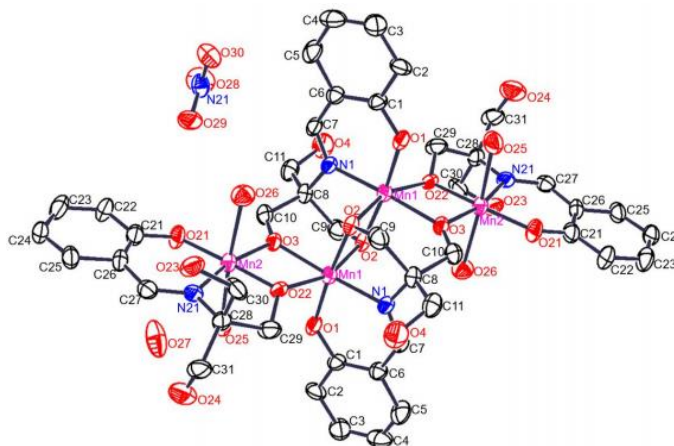


Figura 6. Diagrama ORTEP al 20% de probabilidad del complejo  $[Mn^{II}Mn^{III}Mn^{IV}(HL)_2(H_2L)_2(H_2O)_4](NO_3)_2(H_2O)$  sintetizado a partir del ligante base de Schiff (E)-2-((2-hidroxibenziliden)amina)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol y de  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ . [25]

Tomando en cuenta estos antecedentes y las propiedades que se pueden generar en los complejos polinucleares sintetizados a partir de ligantes bases de Schiff polidentados, ligantes tripodales, y ligantes puente, nos hemos planteado formar nuevos complejos de coordinación con iones de la primera serie de transición para explorar sus propiedades electrónicas, magnéticas y espaciales.

### 1.3 ASPECTOS GENERALES DE LA ESPECTROSCOPIA

La espectroscopía estudia la interacción de la radiación con la materia. Dicha radiación está formada por ondas electromagnéticas compuestas por un campo eléctrico (plano  $xz$ ) y un campo magnético (plano  $yz$ ) que viajan en planos perpendiculares entre ellos y su dirección de propagación es en la dirección  $z$  a la velocidad de la luz  $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . (Figura 7). [26,27]

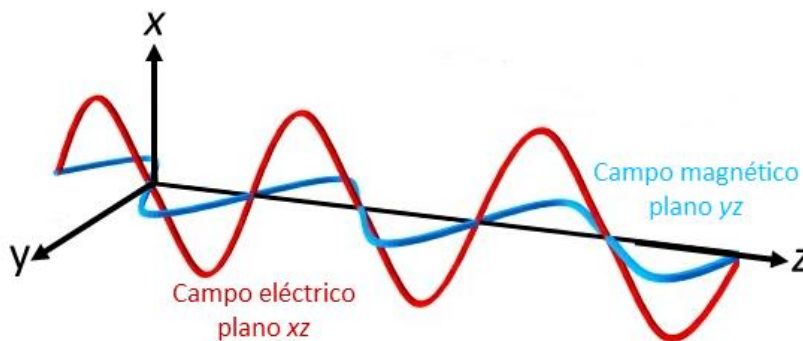


Figura 7. Campo magnético y eléctrico de una onda electromagnética monocromática. [26]

Las características principales que definen a la radiación electromagnética son la longitud de onda ( $\lambda$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ), las cuales pueden relacionarse entre sí mediante la Ecuación 1:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1}$$

Y estas a su vez se pueden relacionar con la energía mediante la relación de Planck-Einstein (Ecuación 2):

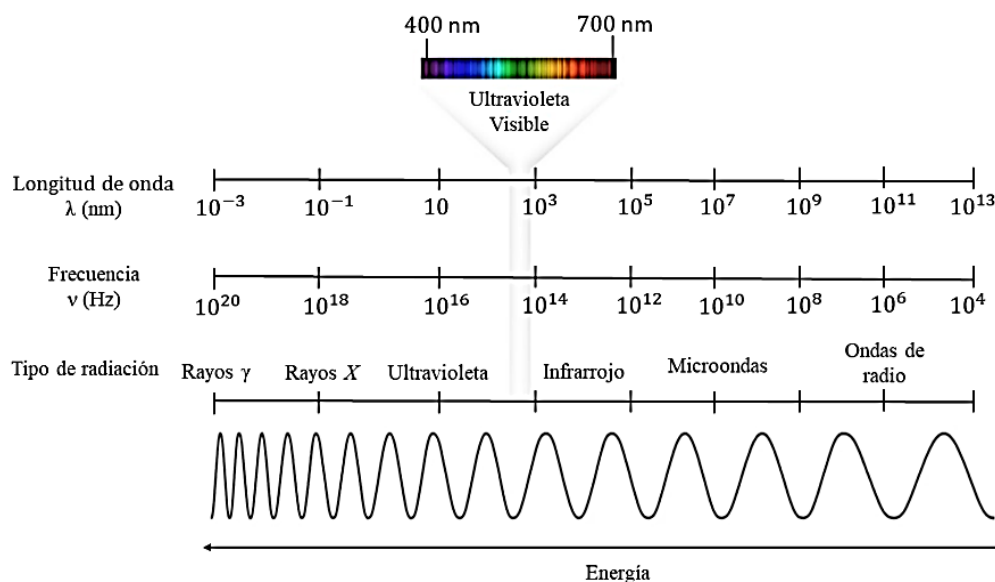
$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y es igual a  $6.623 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$ . [27]

La interacción de la radiación electromagnética con algún sistema molecular da como resultado una absorción de energía, siempre y cuando la energía de la radiación que incide coincida con la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los niveles de energía cuantizados de dicho sistema. Esta diferencia puede ser representada por la *Ecuación 3*: [26, 27]

$$\Delta E = \frac{hc}{\Delta\lambda} \tag{Ecuación 3}$$

Los diferentes tipos de radiación electromagnética como las ondas de radio, las microondas, el infrarrojo, la luz ultravioleta, los rayos X, los rayos  $\gamma$  y los rayos cósmicos, se clasifican dentro del espectro electromagnético y cada uno de ellos presenta una energía característica (*Figura 8*). [28]



*Figura 8. Espectro electromagnético. [28]*

### 1.3.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

La espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) es una técnica que se fundamenta en la interacción de la componente eléctrica de la radiación electromagnética con la materia, en el intervalo de 200 nm a 2,000 nm ( $50,000 \text{ cm}^{-1}$  a  $5,000 \text{ cm}^{-1}$ ), donde un electrón de un estado electrónico basal (energía potencial más negativa) se promueve a un estado electrónico excitado (energía potencial menos negativa). Estas transiciones electrónicas ocurren en un periodo de tiempo muy corto  $\sim 10^{-15}$  s y como consecuencia las moléculas no presentan ningún cambio visible en la distancia internuclear durante la transición. [27]

Las moléculas capaces de absorber radiación de la región ultravioleta y ultravioleta-visible del espectro electromagnético son aquellas que presentan enlaces dobles o triples, pares de electrones no enlazantes o iones de metales de transición. [29] Dichas especies tienen electrones localizados en diferentes tipos de orbitales  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$  en el estado basal de las moléculas, los cuales pueden ser promovidos a orbitales de energía potencial menos negativa o positiva  $\pi^*$  o  $\sigma^*$ . Las diferentes transiciones electrónicas como  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  y  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , (Figura 9) se verán reflejadas en un espectro como bandas de absorción, su posición en el espectro dependerá de la energía absorbida siendo la transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  la de mayor energía que registra un espectrofotómetro y aparece en longitudes de onda  $\lambda < 200$  nm. [27]

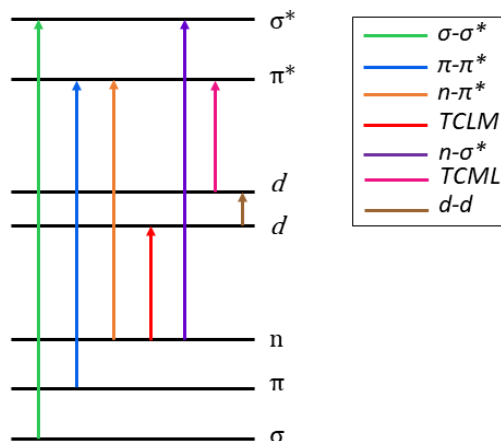


Figura 9. Orbitales moleculares y transiciones electrónicas. [27]

Los espectros de los compuestos que contienen iones de transición además de las transiciones mencionadas anteriormente pueden mostrar transiciones  $d$ - $d$ , (Figura 9) cuyo origen puede explicarse por la teoría del campo cristalino (TCC) propuesta por Hans Bethe en 1929. [30] En esta teoría los ligantes de un compuesto de coordinación son considerados como cargas puntuales negativas y el ion metálico como una carga puntual positiva cuya interacción es de carácter puramente electrostático y le proporciona estabilidad a un compuesto; sin embargo, la interacción de los electrones del ion metálico situados en diferentes orbitales  $d$  con los electrones de los ligantes da lugar a una interacción de repulsión electrón-electrón produciendo una ruptura de la degeneración de los orbitales  $d$  del metal. [30] La diferencia en energía que existe entre los orbitales  $d$  que ya no se encuentran degenerados se conoce como parámetro de desdoblamiento de campo cristalino,  $10Dq$ , su magnitud depende de la naturaleza y número de ligantes, así como del estado de oxidación, la naturaleza y la geometría local del ion metálico. [30] Los ligantes se encuentran organizados en la serie espectroquímica de Tuschida, obtenida empíricamente con base en la energía de las transiciones que ocurren cuando dichos ligantes están presentes en un complejo.

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N^{3-} < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < O^{2-} < H_2O < NCS^- < py < NH_3$   
 $< en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Los ligantes como el CO que dan lugar a transiciones de alta energía se conocen como ligantes de campo fuerte mientras que los ligantes como el  $I^-$  que dan lugar a transiciones de baja energía se conocen como ligantes de campo débil. El parámetro  $10Dq$ , aumenta cuando el estado de oxidación de un ion metálico incrementa, dado que el pequeño tamaño de los iones metálicos más cargados disminuye la distancia de enlace metal-ligante produciendo interacciones de repulsión más fuertes. [30] Dependiendo de la geometría local alrededor del ion metálico el parámetro  $10Dq$  tomará diferentes valores de energía que se verán reflejados en el número y en la posición de las bandas  $d-d$  en el espectro de UV-Vis. [30] Otro tipo de bandas que pueden observarse por esta espectroscopia son bandas de transferencia de carga que corresponden a la transición de un electrón desde orbitales que poseen mayor carácter de ligante a orbitales que son de carácter predominantemente metálico. La transición está clasificada como una transición de TCLM si la migración del electrón es del ligante al metal, y como una transición de TCML si la migración del electrón ocurre en la dirección opuesta.[30]

La intensidad de una banda de absorción es cuantificada por el coeficiente de extinción molar  $\epsilon$  el cual puede ser calculado mediante la ley de Lambert-Beer (*Ecuación 4*):

$$A = \epsilon cb \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $\epsilon$  es la absortividad molar,  $c$  la concentración de la muestra y  $b$  es la longitud del paso óptico de la celda que contiene la muestra. Sin embargo, un parámetro de mayor importancia teórica es la fuerza del oscilador de intensidad integrada,  $f$ ,

(Ecuación 5), parámetro basado en un modelo clásico simple para una transición electrónica y es definido matemáticamente como:

$$f = 4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon d\bar{\nu} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde  $\epsilon$  es la absorptividad molar ( $Lmol^{-1}cm^{-1}$ ) y  $\bar{\nu}$  es la frecuencia promedio expresada en números de onda ( $cm^{-1}$ ). La expresión indica que cuando  $f = 1$  la transición es completamente permitida y cuando  $f = 0$  la transición es completamente prohibida. Los valores de  $f$  entre 0.1 y 1 corresponden a absorptividades molares de 10,000 a 100,000 dependiendo del ancho de la banda. Para una sola banda simétrica  $f$  puede expresarse como en la Ecuación 6:

$$f \approx (4.6 \times 10^{-9}) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde  $\epsilon_{max}$  es el coeficiente de absorptividad molar del máximo del pico y  $\Delta\nu_{1/2}$  es la mitad del ancho de la banda a la mitad de la intensidad máxima. [27]

No todas las transiciones electrónicas están permitidas pues deben seguir las reglas de selección que se citan a continuación:

- La primera regla conocida como regla de Laporte es aplicada a sistemas con centro de simetría. Serán prohibidas las transiciones entre estados de igual paridad:  $g \rightarrow g$ ,  $u \rightarrow u$ ; es decir, que las transiciones serán prohibidas cuando el estado electrónico basal y el estado electrónico excitado tengan la misma simetría ( $g = \text{grade}$ , simétrico al centro de inversión,  $u = \text{ungerade}$ , asimétrico al centro de inversión).
- La segunda regla conocida como regla de multiplicidad de espín indica que las transiciones entre estados de diferente multiplicidad serán prohibidas. Esto quiere

decir que durante una transición el electrón no debe cambiar su momento angular de espín.

- La tercera regla menciona que para moléculas que carecen de centro de simetría, las transiciones dependerán de las simetrías del estado inicial y del estado final. Para conocer las simetrías de ambos estados se emplea la integral de momento de transición  $f \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{eI} \widehat{M} \psi_{eI}^{ex} dv \right|^2 = D$ , Ecuación 7, donde  $D$  es la fuerza del dipolo,  $\psi_{eI}$ ,  $\psi_{eI}^{ex}$  son las funciones de onda del estado basal y del estado excitado respectivamente, y  $\widehat{M}$  es el operador de momento dipolar. La transición será permitida si el producto directo de la integral con alguna de las componentes del operador de momento dipolar ( $\widehat{M}_x, \widehat{M}_y, \widehat{M}_z$ ) da como resultado una especie de simetría  $A_1$ . [27]

### 1.3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La región infrarroja del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800$  y  $10\text{ cm}^{-1}$  y se divide en tres zonas: infrarrojo cercano  $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , infrarrojo medio  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  e infrarrojo lejano  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ . [31] La componente eléctrica de la radiación de la región del infrarrojo medio es la que interactúa con el momento dipolar eléctrico de las moléculas generando una absorción de energía cuantizada que produce una transición vibracional entre un estado vibracional basal y un estado vibracional excitado. [27]

El oscilador armónico clásico de dos átomos conectados por un enlace tiene una energía potencial igual a  $V = \frac{1}{2}kx^2$ , donde  $x$  es el desplazamiento de los dos átomos de su posición en equilibrio. [27] La gráfica de la energía potencial de un sistema en función de la distancia que existe entre dos átomos produce un pozo de potencial simétrico respecto a la distancia de equilibrio internuclear  $r_e$ , donde los estados vibracionales tienen la misma separación de energía *Figura 10(a)*. Sin embargo, este modelo clásico no es válido para una molécula porque un sistema molecular no puede ocupar estados de energía continuos, pero sí estados de energía discretos y cuantizados, por lo tanto, es considerado como un oscilador no armónico, por lo que la curva de energía potencial para este tipo de sistemas no es una parábola simétrica y la separación entre los estados vibracionales es diferente porque varía en función de la distancia de enlace *Figura 10(b)*. [27]

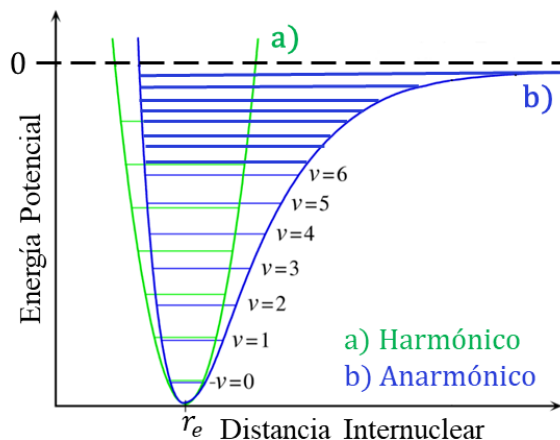


Figura 10. Energía potencial versus distancia internuclear para a) un oscilador armónico y b) para un oscilador no armónico.[27]

La diferencia de energía  $\Delta E$  entre los estados vibracionales adyacentes se puede expresar mediante la ecuación del oscilador armónico (Ecuación 8):

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde  $k$  es la constante de fuerza y  $\mu$  es la masa reducida ( $\mu = m_A m_B / m_A + m_B$ ) para un enlace particular. La constante de fuerza da información sobre la fuerza de los enlaces que conforman una molécula, cuanto mayor sea el valor de una constante de fuerza, el enlace es más fuerte. Esta constante es de gran utilidad, por ejemplo, en el análisis de compuestos de coordinación sobre como los enlaces son afectados antes y después de la coordinación de los ligantes con los iones metálicos. [27]

Regularmente las moléculas se encuentran en un nivel vibracional  $v_0$  a temperatura ambiente; por lo tanto, la mayoría de las transiciones ocurren del nivel vibracional  $v_0$  al nivel vibracional  $v_1$ . La frecuencia que corresponde a esta energía se conoce como frecuencia vibracional basal. La mayoría de las bandas de vibración que se observan en los espectros de infrarrojo corresponden a este tipo de frecuencias con intensidades grandes; sin embargo,

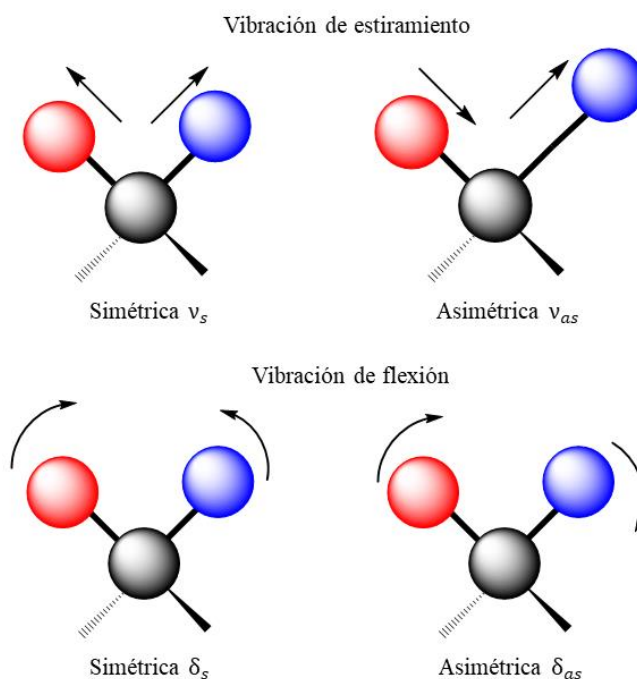
como se mencionó anteriormente las moléculas no son osciladores armónicos; por lo tanto, en los espectros también se pueden observar otro tipo de bandas de vibración que surgen de transiciones vibracionales que van del estado vibracional  $\nu_0$  a los estados vibracionales  $\nu_2$  y  $\nu_3$  y son conocidas como primer y segundo sobretono cuyas intensidades son menores a las de la banda fundamental. También existen bandas de combinación que surgen del acoplamiento de dos bandas fundamentales que dan lugar a nuevas frecuencias. [27]

Para que una transición vibracional sea permitida en espectroscopia de IR se debe cumplir una condición de resonancia y una regla de selección. La condición de resonancia establece que debe haber un cambio en el momento dipolar eléctrico de la molécula cuando ésta es excitada vibracionalmente. Y la regla de selección dice que solo están permitidas las transiciones  $\Delta\nu = +1$ , donde  $\nu$  representa los números cuánticos vibracionales. Esta regla de selección se rompe porque los enlaces de las moléculas no son osciladores armónicos, son anarmónicos. [27]

Cuando una molécula es irradiada con energía IR sus enlaces vibran y estas vibraciones son conocidas como modos normales de vibración, los cuales son movimientos independientes y autorrepetitivos de las moléculas. Las moléculas no lineales tienen  $3N-6$  modos normales de vibración y las lineales  $3N-5$  modos normales de vibración, donde  $N$  es el número de átomos en la molécula. Con las fórmulas anteriores podemos predecir el número de bandas que se espera observar en el espectro de IR; sin embargo, en ocasiones los espectros presentan más o menos bandas y esto se atribuye a dos fenómenos: *i*) debido a la combinación de bandas fundamentales y *ii*) a la resonancia de Fermi que surge cuando una banda de absorción fundamental se acopla con un sobretono o una banda de combinación

porque sus estados vibracionales excitados tienen energías muy similares, o la misma simetría, por lo que absorben a frecuencias semejantes.

Dependiendo de la naturaleza de la vibración, *Figura 11*, las bandas de absorción de un espectro de infrarrojo pueden etiquetarse de la siguiente manera: para una vibración de estiramiento (cambio en la distancia de enlace) se utiliza el símbolo griego  $\nu$  y para una vibración de flexión (cambio en el ángulo de enlace) se emplea el símbolo griego  $\delta$ , si la vibración es simétrica se coloca el subíndice  $s$  y si es asimétrica el subíndice  $as$ . [27]



*Figura 11. Modos normales de vibración. [31]*

De manera general la espectroscopia de infrarrojo es una técnica espectroscópica de gran utilidad porque proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en un compuesto. Cada enlace tiene una frecuencia de vibración característica que depende de las masas de los átomos y de la rigidez del enlace por lo que aparecen en diferentes zonas del espectro de IR. En la zona que comprende los  $4000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de estiramiento y en la zona que comprende los  $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de

flexión, en esta zona específicamente entre  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  aparecen las bandas de vibración características de los enlaces de coordinación. [31]

### 1.3.3 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La RMN está fundamentada en la interacción de la componente magnética de la radiación electromagnética con los momentos magnéticos nucleares,  $\vec{\mu}_N$ , de un sistema molecular. Para que un núcleo pueda verse por resonancia magnética nuclear debe tener un número cuántico de espín nuclear  $I \neq 0$ . [27] Un núcleo con espín nuclear  $I = 1/2$  tiene un espín desapareado que genera un momento magnético nuclear  $\vec{\mu}_N$  (Ecuación 9). [27]

$$\vec{\mu}_N = \gamma \vec{L} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde  $\vec{L}$  es el momento magnético angular total nuclear y  $\gamma$  es la constante giromagnética característica de cada núcleo. Las orientaciones permitidas del vector  $\vec{\mu}_N$  están dadas por el número cuántico de momento magnético angular de espín nuclear ( $m_I$ ). Este número cuántico puede tomar los valores de  $I, I-1, \dots, (-I+1), -I$ ; por lo tanto, cuando  $I = 1/2$ ,  $m_I = \pm 1/2$ . En ausencia de un campo magnético externo permanente,  $H_0$ , todas las orientaciones de  $\vec{\mu}_N$  se encuentran degeneradas, pero al aplicarlo sobre la muestra se rompe la degeneración de  $\vec{\mu}_N$  en dos estados, uno con energía potencial más negativa (estado  $\alpha$ ) cuyos momentos magnéticos nucleares están alineados en contra del campo magnético  $H_0$ , y otro, con energía potencial menos negativa (estado  $\beta$ ) cuyos momentos magnéticos nucleares están alineados a favor del campo magnético  $H_0$ , *Figura 12*, este fenómeno es conocido como efecto Zeeman nuclear. La diferencia de energía  $\Delta E$  entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$  está dada por la *Ecuación 10*:

$$\Delta E = h\nu = g_N \beta_N H_0 = \gamma H_0 \hbar \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde  $g_N$  es el factor  $g$  nuclear,  $\beta_N$  es el magnetón de Bohr nuclear y  $\hbar$  es la constante de Planck/ $2\pi$ . [27]

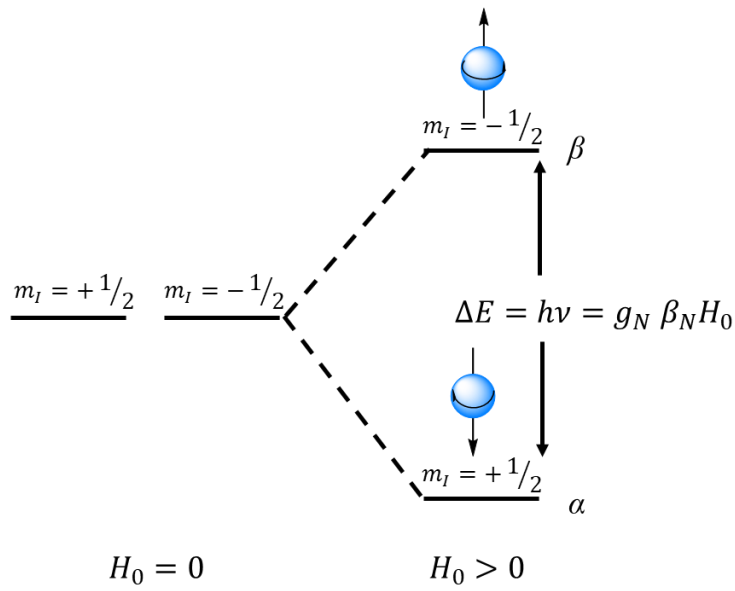


Figura 12. Efecto Zeeman nuclear. [27]

Cuando un núcleo es colocado en un campo magnético externo,  $H_0$ , su  $\vec{\mu}_N$  puede precesar alrededor del campo aplicado, *Figura 13*, debido a que dicho campo,  $H_0$ , ejerce una torca  $\vec{\tau}$  sobre el momento magnético nuclear, *Ecuación 11*, produciendo un ángulo  $\theta$  entre el campo  $H_0$  y el  $\vec{\mu}_N$ . [27]

$$\vec{\tau} = \vec{\mu}_N \times \vec{H}_0 \quad \text{Ecuación 11}$$

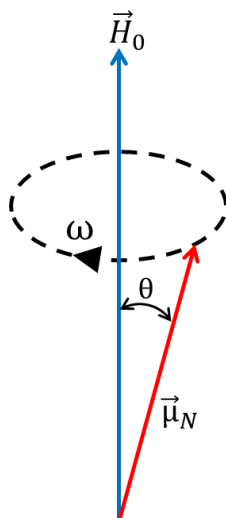


Figura 13. Precesión del momento magnético nuclear en un campo magnético aplicado.[27]

La frecuencia de la precesión del  $\vec{\mu}_N$  es conocida como frecuencia de Larmor,  $\omega$ , es proporcional a la intensidad del campo magnético externo  $H_0$  y esta descrita por la Ecuación 12:

$$\omega = \gamma H_0 \quad \text{Ecuación 12}$$

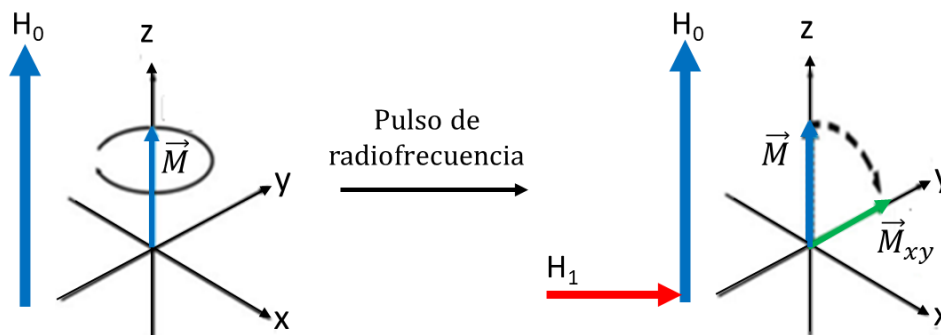
Como el experimento de RMN es una medición bulk es necesario considerar a los momentos magnéticos nucleares como un conjunto total en la muestra, cuya suma vectorial da lugar a un vector de magnetización nuclear total,  $\vec{M}_N$ , (Ecuación 13). [27]

$$\vec{M}_N = \sum_i \vec{\mu}_i \quad \text{Ecuación 13}$$

El movimiento de precesión del vector de magnetización nuclear,  $\vec{M}_N$ , esta descrito por la Ecuación 14 y es similar al del  $\vec{\mu}_N$  discutido anteriormente: [27]

$$\dot{\vec{M}}_N = -\gamma H_0 \times \vec{M} \quad \text{Ecuación 14}$$

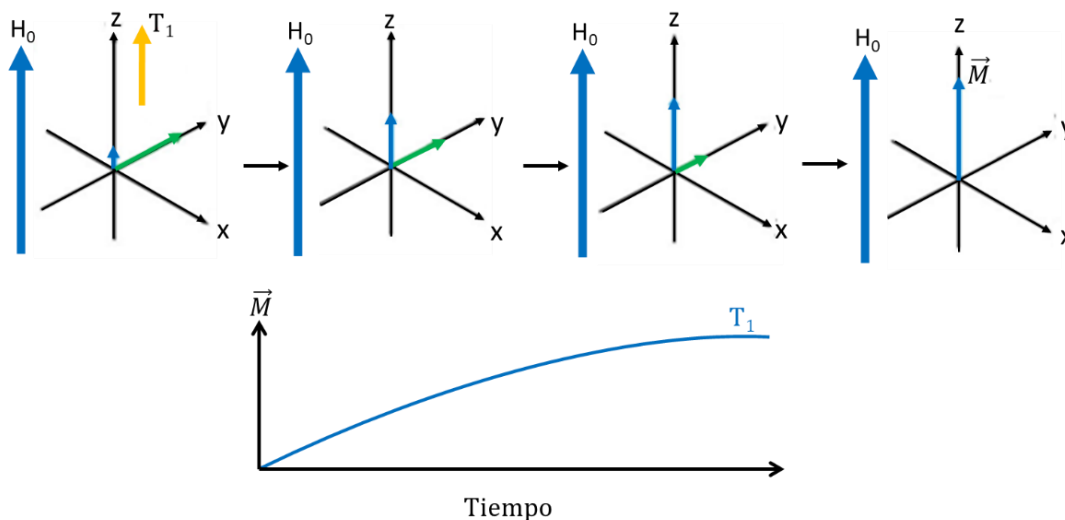
Al aplicar un campo magnético,  $H_1$ , perpendicular al campo magnético externo,  $H_0$ , el campo,  $H_1$ , perturba al Zeeman nuclear en equilibrio inclinando al vector de magnetización nuclear  $\vec{M}_N$  que originalmente estaba orientado en la dirección del campo magnético externo,  $H_0$ , (dirección  $z$  de un sistema de coordenadas cartesianas) hacia el plano  $x$ - $y$ , *Figura 14*, en ese momento es cuando ocurre la transición. Lo anterior sucederá siempre y cuando la energía de,  $H_1$ , coincida con la energía del Zeeman nuclear  $\Delta E = h\nu = g_N\beta_N H_0 = \gamma H_0 \hbar$ , condición de resonancia, cuya magnitud se encuentra en la región de la radiofrecuencia del espectro electromagnético. [27]



*Figura 14. Transición en RMN tras aplicar un  $H_1$  perpendicular a  $H_0$ . [31]*

Después de que el campo  $H_1$  es apagado, el vector de magnetización nuclear  $\vec{M}$  recupera su componente en  $z$ , en un tiempo de relajación longitudinal o espín-red  $T_1$ , *Figura 15a*, y la componente en el plano  $x$ - $y$  va disminuyendo en un tiempo de relajación transversal o espín-espín  $T_2$ , *Figura 15b*.

a) Tiempo de relajación  $T_1$



b) Tiempo de relajación  $T_2$

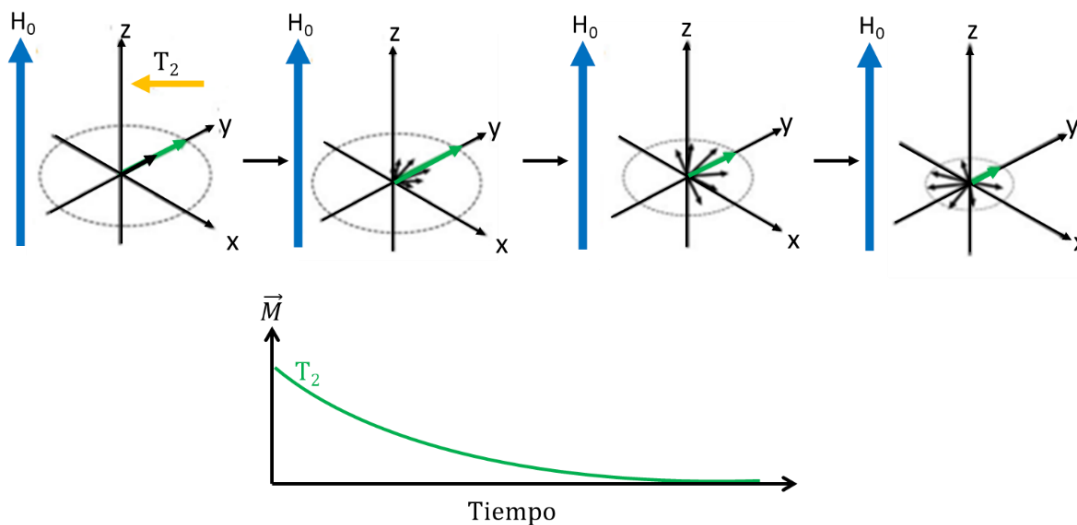


Figura 15. Transición en RMN al aplicar un  $H_1$  perpendicular a  $H_0$ . [31]

Como el detector del equipo de RMN se encuentra sobre el plano  $x$ - $y$ , experimentalmente se monitorea la componente transversal del vector de magnetización que produce una curva que decae con el tiempo, *Figura 15b*, conocida como FID, la cual al ser tratada con transformadas de Fourier produce un espectro de frecuencia de la señal de RMN.

La forma de línea del espectro de RMN está directamente relacionada con los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$ . El tiempo de vida del estado excitado del espín nuclear influye en el

ancho de línea del espectro a través del principio de incertidumbre de Heisenberg que establece que no es posible conocer con exactitud absoluta la posición y el momento de una partícula simultáneamente (*Ecuación 15*):

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad \text{Ecuación 15}$$

Ya que  $\Delta E = h\Delta\nu$  y  $\Delta t = T_2$ , el tiempo de vida del estado excitado, el intervalo de frecuencias esta dado por  $\Delta\nu \approx \frac{1}{T_2}$ ; donde  $\frac{1}{T_2}$  es el inverso del tiempo de vida del estado excitado y es la mitad del ancho de la línea espectral a la mitad de la altura, este término contiene todos los procesos de relajación es decir todos los factores que influyen en el ancho de línea. Con base en lo anterior se puede deducir que cuando los tiempos de relajación son cortos se esperan señales anchas (Gaussianas) y cuando son largos señales más definidas (Lorentzianas).

La probabilidad de las transiciones en RMN es descrita por la *Ecuación 16*:

$$P = 2\pi\gamma_N^2 H_1^2 |\langle \varphi^{ex} | \hat{I}_x | \varphi \rangle|^2 g(\omega) \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde  $\varphi$  y  $\varphi^{ex}$  son las funciones de onda del estado inicial y del estado excitado respectivamente,  $\hat{I}_x$  es el operador de espín nuclear en la dirección  $x$  y  $g(\omega)$  es la función de la forma de línea que describe como varía la absorción cerca de la resonancia. Para aplicar la *Ecuación 16* se deben evaluar los elementos de la matriz de la forma  $\langle \varphi | \hat{I}_z | \varphi^{ex} \rangle$  y determinar si son cero o diferentes de cero.

Cuando el campo magnético aplicado es  $H_0$  nos referimos al efecto Zeeman y solamente existe componente  $z$ , entonces no hay operadores  $\hat{I}_x$  y  $\hat{I}_y$  por lo tanto, los elementos fuera de la diagonal  $\langle \alpha | \hat{I}_z | \beta \rangle$  y  $\langle \beta | \hat{I}_z | \alpha \rangle$  son cero y solo los elementos de la diagonal  $\langle \alpha | \hat{I}_z | \alpha \rangle$

y  $\langle \beta | \hat{I}_z | \beta \rangle$  son diferentes de cero. Sin elementos fuera de la diagonal los eigenvalores son obtenidos directamente y el conjunto base no se mezcla así que las funciones de onda son  $\alpha$  y  $\beta$ , cuando estas dos funciones son sustituidas en la *Ecuación 16* para  $\varphi$  y  $\varphi^{ex}$  el elemento  $\hat{I}_z$  de la matriz es cero y la transición es prohibida.

Considerando el campo magnético  $H_1$  aplicado a lo largo del eje  $x$  se trabaja con el operador  $\hat{I}_x$ , ahora los elementos de la diagonal  $\langle \alpha | \hat{I}_x | \alpha \rangle$  son cero pero los elementos fuera de la diagonal  $\langle \alpha | \hat{I}_x | \beta \rangle$  y  $\langle \beta | \hat{I}_x | \alpha \rangle$  son diferentes de cero, estos elementos fuera de la diagonal son importantes porque promueven un mecanismo para inducir transiciones de  $\alpha$  a  $\beta$  debido a que las nuevas funciones de onda mezclan un poco de carácter  $\beta$  en el estado Zeeman  $\alpha$  y un poco de carácter  $\alpha$  en el estado Zeeman  $\beta$ . Cuando esas nuevas funciones de onda se sustituyen en la *Ecuación 16* la probabilidad de la transición es diferente de cero y la transición es permitida. Con base en el tratamiento anterior surge la regla de selección para esta espectroscopia, aplicada al caso donde  $I = 1$  las transiciones permitidas son entre niveles adyacentes cuyo  $\Delta m_I = \pm 1$ . [27]

El desplazamiento químico en los espectros de compuestos diamagnéticos está dado por los efectos de protección y desprotección causados por el movimiento de los electrones en la molécula debido a la presencia de un campo magnético externo. Estos efectos se pueden dividir en dos grupos, los efectos de protección locales y los efectos remotos. Los efectos de protección locales surgen por una circulación de electrones inducida por el campo magnético aplicado en el átomo que experimenta la transición, esta protección es una cantidad representada por  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  o  $\alpha_{yy}$ , donde se considera al campo magnético como una perturbación en el estado basal de la función de onda molecular, la ecuación que representa los efectos locales es la ecuación de Ramsey (*Ecuación 17*):

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | \frac{x^2 + y^2}{r^3} | 0 \rangle - \left( \frac{eh}{2mc} \right)^2 \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\}$$

Ecuación 17

El primer término de esta ecuación es llamado término diamagnético donde  $\langle 0 |$  corresponde a la función de onda del estado basal y  $r$  es la distancia del electrón al núcleo, debido a que este término solo considera a la función de onda del estado basal entonces el campo magnético no distorsiona la distribución electrónica en la molécula, solo induce una circulación esférica de electrones así que no se espera una mezcla de estados en este término, produciendo un efecto de protección en al núcleo; dicho efecto puede ser calculado promediando los componentes  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  y  $\alpha_{yy}$  que serían los elementos de la diagonal del tensor y no necesariamente deben ser iguales unos con otros (*Ecuación 18*)

$$\sigma = \frac{1}{3} \alpha_{zz} + \alpha_{xx} + \alpha_{yy} \quad \text{Ecuación 18}$$

El segundo término es llamado término paramagnético donde  $\langle 0 |$  es la función de onda del estado basal,  $\langle n |$  es la función de onda del estado excitado,  $\hat{L}_z$  es el operador de momento angular orbital,  $E_n - E_0$  es la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado que están siendo mezclados. Este término implica una mezcla de estados excitados con el estado basal, inducida por el campo magnético aplicado, dando lugar a un mecanismo donde la circulación de electrones no es esférica generando un efecto de desprotección en el núcleo, la evaluación del término paramagnético produce la contribución paramagnética  $\sigma_p$  promediando  $\alpha_{zz}$ ,  $\alpha_{xx}$  y  $\alpha_{yy}$  (*Ecuación 19*):

$$\sigma_P = \left(\frac{eh}{mc}\right) \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{1}{\Delta E} \quad \text{Ecuacion 19}$$

De la ecuación anterior se puede deducir que entre menor sea la diferencia de energía entre el estado basal y el excitado habrá una mayor contribución paramagnética al desplazamiento químico. La ecuación de Ramsey es muy importante porque permite explicar la diferencia en los desplazamientos químicos que se observan en los espectros de RMN.

Los efectos remotos son contribuciones anisotrópicas de los átomos vecinos a los núcleos que se están estudiando, el átomo vecino puede estar dominado por un efecto diamagnético o paramagnético, pero puede hacer una contribución diferente en el átomo de estudio. Considerando el caso de una molécula H-X donde X es el átomo vecino y H es el núcleo de estudio tenemos lo siguiente: cuando el átomo vecino (X) es dominado por un efecto diamagnético el núcleo que se estudia tendrá un efecto de protección o desprotección dependiendo de la orientación de la molécula respecto al campo magnético aplicado. Cuando el campo aplicado es paralelo al eje internuclear, el campo magnético generado a partir de una circulación de electrones diamagnética en X protegerá el protón, pero cuando el campo aplicado es perpendicular al eje internuclear el protón sufrirá una desprotección. La magnitud del momento inducido en el átomo X y la magnitud del campo en el protón en las orientaciones paralela y perpendicular dependerán de la susceptibilidad magnética de X y está dada por las *Ecuaciones 20 y 21*:

Cuando HX es paralelo al campo la contribución de X al protón es de protección:

$$\sigma_{II} = -2R^{-3} \chi_{\parallel(X)} \quad \text{Ecuación 20}$$

Cuando HX es perpendicular al campo la contribución de X al protón es de desprotección:

$$\sigma_{\pm} = R^{-3} \chi_{\pm(X)} \quad \text{Ecuación 21}$$

R es la distancia de X al protón,  $\chi$  es negativa para ambas ecuaciones,  $\chi_{\parallel(X)}$  es la componente paralela de la susceptibilidad de X y  $\chi_{\perp(X)}$  es la componente perpendicular de la susceptibilidad de X.

Cuando el átomo vecino (X) es dominado por un efecto paramagnético sucede lo contrario a lo que se explicó para un efecto diamagnético, ahora cuando el campo aplicado es paralelo al eje internuclear la contribución paramagnética será cero, pero cuando el campo aplicado es perpendicular al eje internuclear la contribución paramagnética tendrá un máximo y el protón sufrirá una protección. Las ecuaciones anteriores también pueden ser empleadas, pero en este caso  $\chi$  es positiva.

En ausencia de un campo magnético externo, el acoplamiento entre un núcleo magnético y un electrón da lugar a nuevos niveles de energía. En el caso de  $I = 1/2$  y  $S = 1/2$ , el acoplamiento elimina parcialmente la degeneración de las cuatro funciones que se muestran en la *Figura 16a* que conducen a la *Figura 16b*. [27]

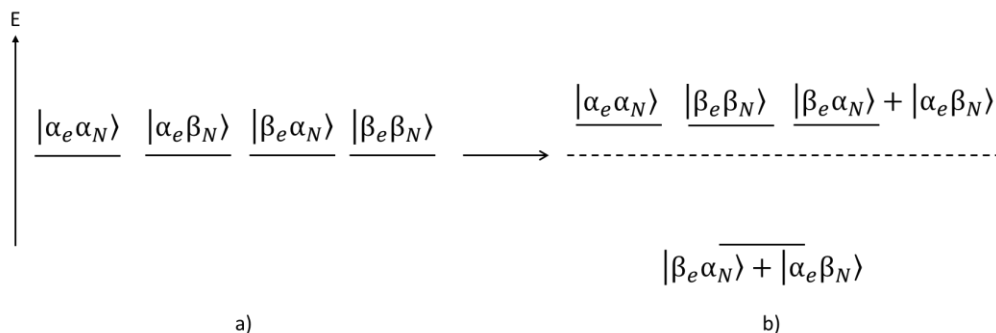


Figura 16. Energías de las funciones de onda de espín para un sistema  $S = 1/2$ ,  $I = 1/2$  en ausencia (a) y en presencia (b) de la interacción entre el electrón y el espín nuclear. La función de onda del nivel inferior y una de las funciones de onda del nivel superior son combinaciones lineales de las funciones  $|M_S M_I\rangle$  que no interactúan. [27]

La aplicación de un campo magnético externo desdobra los estados magnéticos dependiendo de la orientación de los dipolos electrónicos o nucleares con respecto a la orientación del campo magnético. Cuando consideramos el acoplamiento núcleo-electrón desde el punto de vista del núcleo, debemos tener en cuenta que la orientación del dipolo magnético del electrón cambia muy rápidamente en comparación con la del núcleo, debido a que los núcleos se relajan con tiempos del orden de segundos, mientras que la relajación de los electrones de iones metálicos conduce a tiempos de  $10^{-7}$  a  $10^{-10}$  segundos. Por lo tanto, el núcleo ve un dipolo magnético oscilante correspondiente al intercambio de electrones entre las posiciones representadas en la *Figura 17*. [27]

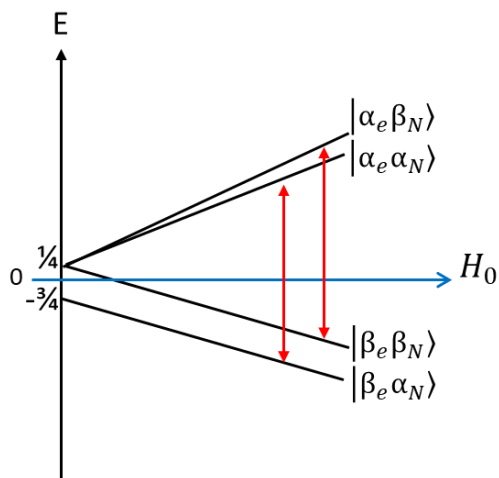


Figura 17. Efecto de la aplicación de  $H_0$  de intensidad creciente sobre los niveles de energía de un sistema  $S = 1/2, I = 1/2$ . Las transiciones de electrones están indicadas por las flechas rojas. [27]

Como los electrones se relajan más rápido que los núcleos, el electrón proporciona al núcleo una fuente continua de relajación adicional mucho más eficiente que cualquier otro mecanismo. En consecuencia, los núcleos que observan electrones desapareados tienen tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$  mucho más cortos que los que poseerían si no sintieran ese efecto paramagnético. En consecuencia, al poseer un  $T_2$  mucho más corto, esos protones darán lugar a señales mucho más anchas (Figura 18a) y en casos límite, pero frecuentes, no observables (Figura 18b). [27]

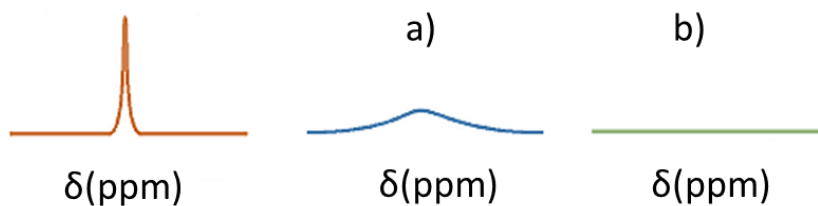


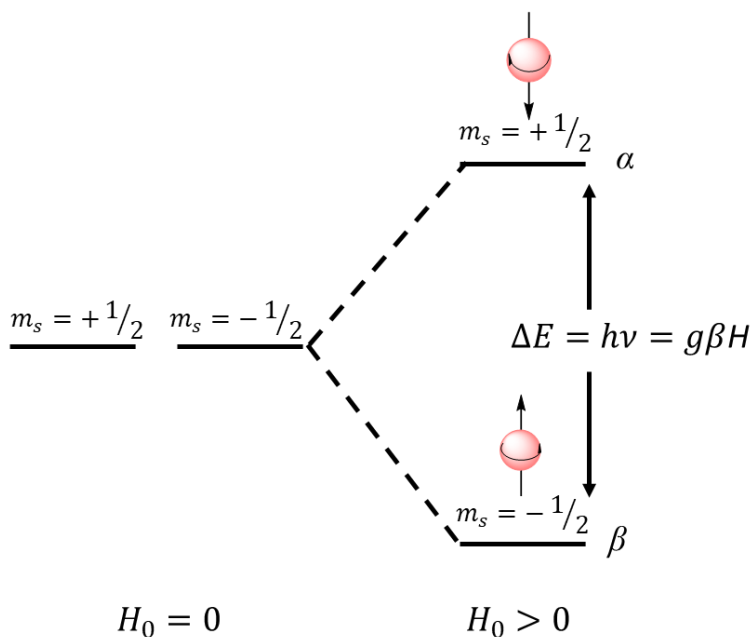
Figura 18. Señales observadas en los espectros de RMN- $^1H$ . Naranja señal característica de un compuesto diamagnético, azul y verde señales características de compuestos paramagnéticos a) tiempo de relajación corto b) tiempo de relajación más corto que en a).

El desplazamiento químico de los compuestos paramagnéticos es notablemente mayor que el de los compuestos diamagnéticos y se conoce como desplazamiento isotrópico.

El acoplamiento nuclear con el espín electrónico promedio contribuye al desplazamiento isotrópico químico mediante dos mecanismos: *i*) el acoplamiento de contacto de Fermi donde la densidad de espín del electrón reside en el núcleo resonante y *ii*) el acoplamiento dipolar a través del espacio donde la nube de densidad de espín del electrón está distribuida en toda la molécula. En ambos casos la densidad de espín en presencia de un campo magnético externo da lugar a un campo magnético adicional que se suma o resta fuerza al campo magnético aplicado por lo tanto el núcleo siente un mayor o menor campo magnético aplicado produciendo un desplazamiento positivo o negativo de las señales del espectro de RMN. [27]

1.3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La resonancia paramagnética electrónica es una rama de la espectroscopía en la cual la parte magnética de la radiación es absorbida por moléculas, iones o átomos que poseen electrones con espines desapareados. Cuando un campo magnético aplicado interactúa con los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados ( $m_s = \pm 1/2$ ) surgen dos estados de energía  $\alpha$  y  $\beta$  produciendo el efecto Zeeman electrónico *Figura 19*. [27]



*Figura 19. Efecto Zeeman electrónico. [27]*

El Hamiltoniano Zeeman que describe la interacción del electrón con el campo magnético esta dado por la *Ecuación 22*:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z \tag{Ecuación 22}$$

Donde  $g$  para el electrón libre tiene un valor de 2.0023193,  $\beta$  es el magnetón de Bohr cuyo valor es de  $9.274096 \times 10^{-21} \text{ erg gauss}^{-1}$ ,  $\hat{S}_z$  es el operador de espín y  $H$  es el campo magnético aplicado. El estado de espín  $\beta$  ( $m_s = -1/2$ ) es de menor energía y su momento

magnético está alineado a favor del campo magnético aplicado, mientras que el estado de espín  $\alpha$  ( $m_s = +1/2$ ) es de mayor energía y su momento magnético está alineado en contra del campo magnético aplicado.

La energía de la transición entre los estados de espín  $m_s = +1/2$  y  $m_s = -1/2$  está dada por la *Ecuación 23*:

$$\Delta E = g\beta H \quad \text{Ecuación 23}$$

Las transiciones entre esos estados se pueden observar si se cumple la condición de resonancia, es decir; que la energía de la frecuencia irradiada coincida con el  $\Delta E$  cuya energía corresponde a la región de las microondas del espectro electromagnético. El experimento de RPE se realiza a una frecuencia fija, donde las frecuencias más usadas son conocidas como banda X (9.5 GHz, 3400 gauss) y banda Q (35 GHz, 12 500 gauss).

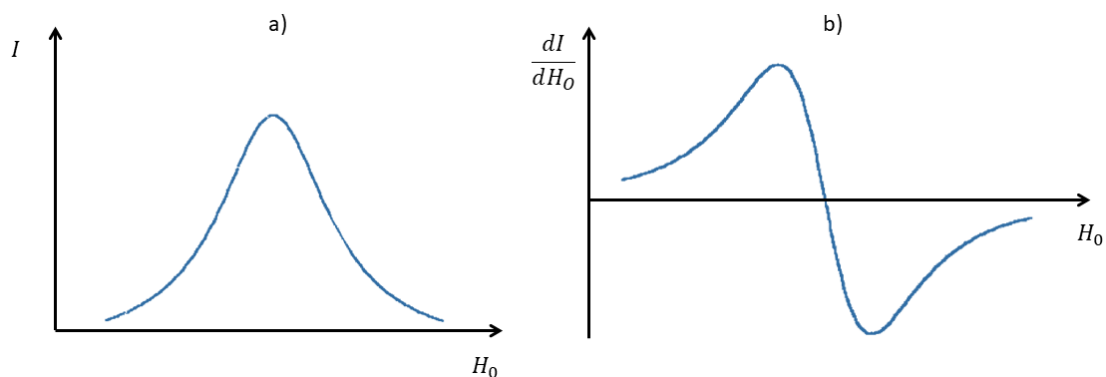
A partir de la *Ecuación 23*, se puede deducir que la  $\Delta E$  entre los estados  $\alpha$  y  $\beta$  está relacionada con el factor  $g$ , su valor se puede calcular empleando la *Ecuación 24*:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia fija de la onda electromagnética,  $H$  es el campo que se barre cuya magnitud se obtiene directamente del espectro y  $\beta$  es el magnetón de Bohr. Generalmente las transiciones de RPE no ocurren en un campo magnético correspondiente al valor de  $g$  para el electrón libre (2.0023) puesto que están influenciadas por el campo efectivo generado por las contribuciones del entorno magnético local. [32] La regla de selección para esta espectroscopia dice que las transiciones del espín electrónico estarán permitidas siempre y cuando  $\Delta m_s = \pm 1$ . Si se tiene un núcleo con espín nuclear,  $I$ ,

diferente de cero entonces, la transición entre los estados  $m_I$  debe ser cero, es decir;  $\Delta m_I = 0$ . [27]

Los espectros de RPE se pueden representar graficando la intensidad ( $I$ ) vs la magnitud del campo magnético aplicado ( $H_0$ ) *Figura 20(a)*, pero generalmente se presenta como la primera derivada de la curva de absorción vs la magnitud del campo magnético aplicado ya que de esta forma es más fácil discernir las características del espectro que si se trabaja con bandas de absorción anchas *Figura 20(b)*. [27,33]



*Figura 20. Comparación de la presentación de los espectros de RPE como: a) Espectro de absorción y b) Curva derivada. [33]*

Cuando se trabaja con iones paramagnéticos, generalmente se pueden obtener espectros con diferentes formas de línea [32] debido a la anisotropía en el valor de  $g$  que surge del acoplamiento entre el momento angular de espín y el momento angular orbital; esta anisotropía brinda información sobre la estructura electrónica de las moléculas. [27] Los diferentes tipos de espectros de RPE que se han observado se presentan en la *Figura 21*, donde *i)* isotrópico el cual da lugar a una línea sencilla que representa una sola transición con  $g_z = g_x = g_y$ , *ii)* axial que representa dos transiciones puede ser prolata con  $g_z > g_x = g_y$  ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) u oblata con  $g_z < g_x = g_y$  ( $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) donde los dos valores de  $g$  equivalentes

se escriben como “ $g_{\perp}$ ” y el tercer valor de  $g$  como “ $g_{\parallel}$ ” y *iii*) rómbico que representa tres transiciones con  $g_z \neq g_x \neq g_y$  debido a una baja simetría. [32-34]

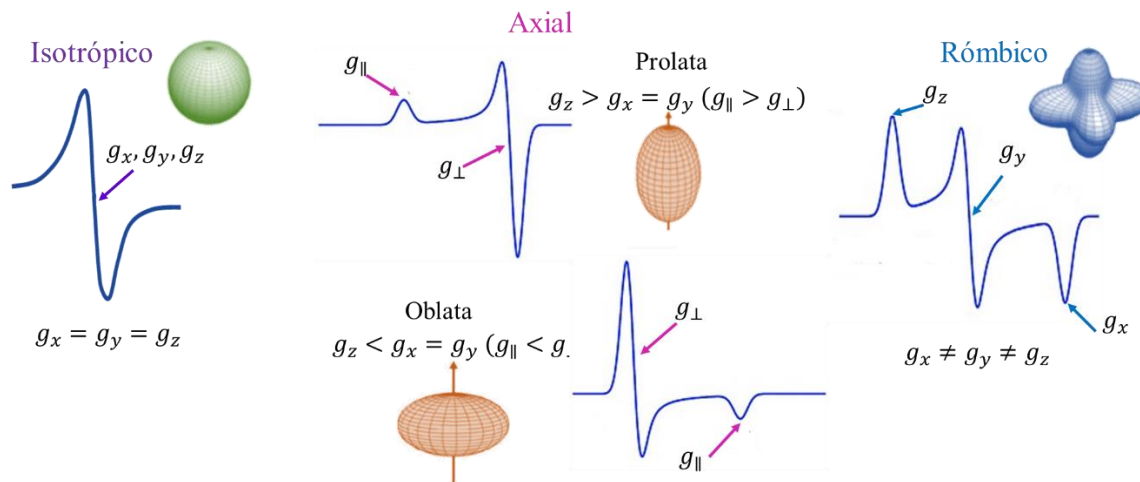


Figura 21. Tipos de espectros de RPE. [32]

Los espectros de RPE se pueden describir a partir de un Hamiltoniano de espín efectivo, el cual debe contener las contribuciones a la energía de la transición, dichas contribuciones están dadas por diferentes interacciones que se dan en moléculas que contienen electrones desapareados. La primera contribución que se debe introducir es la interacción hiperfina que surge del acoplamiento entre el momento de espín electrónico y el momento de espín nuclear. [27] Para un sistema esférico (isotrópico) en un campo magnético que se define como el eje  $z$ , el Hamiltoniano esta dado por la *Ecuación 25*:

$$\hat{H} = g\beta H\hat{S}_z - g_N\beta_N H\hat{I}_z + a\hat{I} \cdot \hat{S} \quad \text{Ecuación 25}$$

El termino  $g\beta H\hat{S}_z$  se refiere al desdoblamiento Zeeman electrónico,  $g_N\beta_N H\hat{I}_z$  es el desdoblamiento Zeeman nuclear y  $a\hat{I} \cdot \hat{S}$  es la interacción hiperfina, donde  $a$  es la constante de acoplamiento hiperfino que describe la magnitud de la interacción y está dada en unidades de energía, además se refiere a la contribución del contacto de fermi donde el acoplamiento

y su magnitud depende de la cantidad de densidad electrónica en el núcleo ( $|\Psi_{(0)}|^2$ ) Ecuación 26:

$$a = \frac{8\pi}{3} g\beta g_N \beta_N |\Psi_{(0)}|^2 \quad \text{Ecuación 26}$$

Como la interacción hiperfina nuclear involucra el producto punto de los momentos nucleares y de espín, tiene componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$  por lo tanto se describe por la Ecuación 27:

$$a\hat{I} \cdot \hat{S} = a(\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y + \hat{I}_z \hat{S}_z) \quad \text{Ecuación 27}$$

Para predecir el número de señales en un espectro de RPE debidas al acoplamiento hiperfino se recurre a la fórmula  $2nI_i + 1$  con  $n$ -núcleos equivalentes del mismo espín, pero si se tiene un conjunto de  $n$ -núcleos equivalentes con espín nuclear  $I_i$  y un conjunto de  $m$ -núcleos equivalentes con espín nuclear  $I_j$  entonces se emplea la fórmula  $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$ . [27]

En un sistema anisotrópico,  $g$  y  $a$  deben ser reemplazados por tensores o matrices por lo tanto los términos  $g\beta H\hat{S}_z$  y  $a\hat{I} \cdot \hat{S}$  en el Hamiltoniano de la Ecuación 25 se reescriben como  $\beta\hat{S}_z \cdot \mathbf{g} \cdot H$  y  $h\hat{S}_z \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I}$  respectivamente. Su representación con matrices está dada por las Ecuaciones 28 y 29:

$$\beta[S_x \quad S_y \quad S_z] \begin{bmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_x \\ H_y \\ H_z \end{bmatrix} \quad \text{Ecuación 28}$$

$$h[S_x \quad S_y \quad S_z] \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{I}_x \\ \hat{I}_y \\ \hat{I}_z \end{bmatrix} \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde  $x$ ,  $y$  y  $z$  son los ejes de un cristal, los elementos fuera de la diagonal ( $g_{xy}, g_{xz}, g_{yz}, g_{yx}, g_{zx}, g_{zy}$  y  $A_{xy}, A_{xz}, A_{yz}, A_{yx}, A_{zx}, A_{zy}$ ) dan la contribución a  $A$  o a  $g$  a lo largo de un eje determinado del cristal cuando  $H$  o  $\hat{I}$  son aplicado a lo largo del eje  $x$ ,  $y$  o  $z$ .

Ambas matrices serán diagonales cuando los ejes del cristal coincidan con el sistema de coordenadas moleculares que diagonalizan  $g$  o  $A$ . De esta manera, el Hamiltoniano de espín para una interacción hiperfina anisotrópica se escribe como en la *Ecuación 30*:

$$\hat{H} = \beta \hat{S}_z \cdot \mathbf{g} \cdot H - g_N \beta_N H \hat{I}_z + h \hat{S}_z \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{I} \quad \text{Ecuación 30}$$

El primer término es el Zeeman electrónico, el segundo es el Zeeman nuclear y el tercero es la interacción hiperfina anisotrópica donde  $\mathbf{A}$  incluye la componente isotrópica ( $a$ ) y anisotrópica ( $\mathbf{T}$ ) de la interacción hiperfina ( $\mathbf{A} = \mathbf{T} + a1$ ). [27]

Otra contribución que debe ser considerada es la interacción dipolar, la cual puede darse entre los dipolos nucleares y los dipolos electrónicos, donde el Hamiltoniano de espín que describe esta interacción esta dado por la *Ecuación 31*:

$$\hat{H}_{dipolar} = -g\beta g_N \beta_N \left[ \frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad \text{Ecuación 31}$$

Cuando hay más de un electrón desapareado en una molécula pueden existir interacciones dipolares entre los espines electrónicos, las cuales son descritas por el Hamiltoniano de espín dado en la *Ecuación 32*:

$$\hat{H}_{dipolar} = g\beta \vec{H} \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad \text{Ecuación 32}$$

Donde  $\vec{r}$  es el vector que une a los electrones etiquetados como 1 y 2, la contribución de esta interacción dipolar al espectro de RPE dependerá del grado de interacción entre los espines.

Las interacciones magnéticas dipolo-dipolo entre dos electrones con espines desapareados remueven la degeneración de los estados magnéticos en ausencia de un campo magnético externo produciendo un desdoblamiento a campo cero cuyo Hamiltoniano de espín es descrito por la *Ecuación 33*:

$$\hat{H}_D = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad \text{Ecuación 33}$$

Donde  $\mathbf{D}$  es el tensor del desdoblamiento a campo cero. Otra interacción de interés es la interacción cuadrupolar nuclear la cual surge en moléculas que contienen un núcleo con un número cuántico de espín nuclear  $I \geq 1$  donde el electrón desapareado interactúa con el momento nuclear magnético y con el momento nuclear eléctrico, esta interacción afecta los estados de energía del espín del electrón a través del acoplamiento magnético nuclear-electrónico como una perturbación de segundo orden cuyo Hamiltoniano de espín es descrito por la *Ecuación 34*: [27]

$$\hat{H} = Q \left[ I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right] - g_N \beta_N H \cdot \hat{I} \quad \text{Ecuación 34}$$

Los espectros de RPE de compuestos de coordinación con iones metálicos de transición contienen mucha información sobre sus estructuras electrónicas. La información adicional surge por la degeneración aproximada de los orbitales  $d$  y porque muchas de las moléculas contienen más de un electrón desapareado. Estas propiedades dan lugar a contribuciones orbitales y efectos a campo cero. Cuando los momentos angulares orbitales son apreciables, los valores de  $g$  para muchos complejos metálicos son muy anisotrópicos.

[27] El acoplamiento espín-órbita también da lugar a grandes desdoblamientos a campo cero al mezclar el estado fundamental con los estados excitados. Un teorema importante que resume las propiedades de los sistemas multielectrónicos es la regla de Kramers. Esta regla establece que, si un ion tiene un número impar de electrones, la degeneración de cada nivel debe ser el doble en ausencia de un campo magnético. Con un número impar de electrones, los números cuánticos  $m_J$ , estarán dados por  $\pm 1/2$  a  $\pm J$ . Por lo tanto, cualquier ion con un número impar de electrones siempre debe tener como nivel más bajo al menos un doblete, llamado *doblete de Kramers*. Esta degeneración puede ser removida por un campo magnético y una transición debe observarse en el espectro de RPE. Por otro lado, para un sistema con un número par de electrones,  $m_J = 0, \pm 1, \dots, \pm J$ . La degeneración de los estados magnéticos puede ser eliminada por un campo cristalino de baja simetría, por lo que solo quedan niveles singuletes separados por energías tan grandes que no se observaría una transición en el espectro de RPE en la región de microondas. [27]

Los anchos de línea de los espectros de RPE al igual que en la RMN son afectados por las interacciones espín-red y espín-espín. El ensanchamiento debido a la relajación espín-red resulta de la interacción de los iones paramagnéticos con las vibraciones térmicas de la red. La interacción espín-espín resulta de los campos magnéticos que se originan en los iones paramagnéticos vecinos. Como resultado de estos campos, el campo total de cada ion se altera ligeramente y los niveles de energía se desplazan, generando una distribución de energías, que produce una señal amplia. Dado que este efecto se reduce al aumentar la distancia entre los iones paramagnéticos, a menudo es conveniente examinar los sistemas de iones de metales de transición diluyéndolos en una matriz diamagnética. [27]

## 1.3.5 MAGNETISMO

Los efectos magnéticos, surgen principalmente de los electrones en una molécula porque el momento magnético de un electrón es  $10^3$  veces mayor que el del protón. [27] Cuando hay electrones desapareados en una molécula, observamos un comportamiento magnético que está relacionado con el número de los electrones desapareados y con su arreglo orbital, dicho comportamiento magnético se determina midiendo la polarización magnética de una sustancia mediante un campo magnético aplicado. [27, 35]

La inducción magnética  $\vec{B}$  describe el comportamiento de las sustancias en un campo magnético y está dada por la *Ecuación 35*:

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + 4\pi\vec{M} \quad \text{Ecuación 35}$$

Donde  $\vec{H}_0$  es la fuerza del campo aplicado y  $\vec{M}$  es la magnetización. Cuando la magnitud de la *Ecuación 35* es dividida entre la magnitud del campo magnético  $H_0$  se obtiene la susceptibilidad magnética por unidad de volumen  $\chi_v$  *Ecuación 36*:

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M'}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v \quad \text{Ecuación 36}$$

Por lo tanto, la susceptibilidad volumétrica está relacionada a la magnetización mediante la *Ecuación 37*:

$$\chi_v = \frac{M'}{H_0} \text{ (adimensional)} \quad \text{Ecuación 37}$$

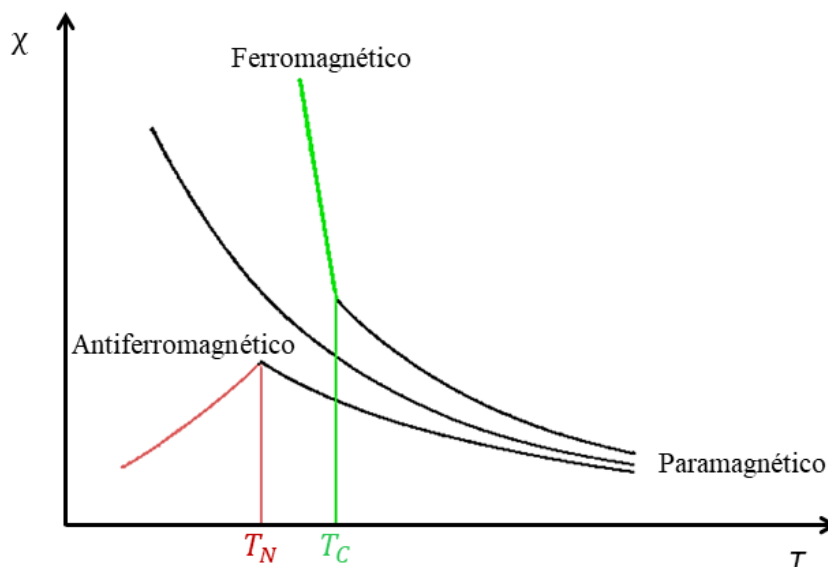
La susceptibilidad gramo  $\chi_g$  se obtiene dividiendo  $\chi_v$  entre la densidad de la sustancia  $d$  *Ecuación 38*:

$$\frac{\chi_v}{d} = \chi_g \text{ (cm}^3/\text{g)} \quad \text{Ecuación 38}$$

Y la susceptibilidad molar  $\chi_M$  se obtiene multiplicando  $\chi_g$  por el peso molecular de la molécula *Ecuación 39*:

$$\chi_M = \chi_g \times PM = \left( \text{cm}^3 / \text{mol} \right) \quad \text{Ecuación 39}$$

El valor de  $\chi$  es positivo para una sustancia paramagnética y negativo para una sustancia diamagnética. Existen diferentes tipos de comportamientos magnéticos como el diamagnetismo, el paramagnetismo, el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo *Figura 22* que serán descritos a continuación. [27]



*Figura 22. Tipos de comportamiento magnéticos y su dependencia con la temperatura. [27]*

### Diamagnetismo

El diamagnetismo está presente en todas las moléculas, su magnitud es del orden de  $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y surge cuando un campo magnético externo produce una circulación de electrones apareados que genera un campo magnético opuesto al campo magnético aplicado, produciendo una contribución negativa a la susceptibilidad magnética total. La susceptibilidad diamagnética molar  $\chi_D$  de una molécula puede ser obtenida sumando las

contribuciones diamagnéticas de todos los átomos  $\chi_A$  y de todos los enlaces en los grupos funcionales  $\chi_B$  Ecuación 40:

$$\chi = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_j \chi_{B_j} \quad \text{Ecuación 40}$$

Los valores  $\chi_A$  y  $\chi_B$  son conocidas como constantes de Pascal y pueden ser consultadas en tablas. [27]

### Paramagnetismo

El paramagnetismo surge de la interacción del momento magnético de espín y del momento angular orbital de los electrones con el campo magnético aplicado. Su contribución a la susceptibilidad magnética total es positiva y su magnitud es de  $10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . En un sistema esférico que contiene solo un electrón, únicamente el momento magnético de espín interactúa con el campo magnético, por lo tanto, no hay contribución del momento orbital. [27] El momento magnético asociado a tal sistema es una cantidad vectorial descrita por la Ecuación 41:

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad \text{Ecuación 41}$$

El Hamiltoniano que describe esta interacción es dado por la Ecuación 42:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad \text{Ecuación 42}$$

La magnitud de la proyección del momento magnético,  $\mu_n$ , de un electrón a lo largo de la dirección del campo en un estado cuántico  $n$  viene dada por la derivada parcial de la energía de ese estado,  $E$ , con respecto al campo,  $H$ , como se muestra en la Ecuación 43:

$$\mu_n = \frac{\partial E_n}{\partial H} = -m_s g \beta \quad \text{Ecuación 43}$$

Para determinar el momento magnético en bulk de una muestra de cualquier material, se deben sumar todos los momentos individuales de los estados ponderados por sus

poblaciones de Boltzmann. El factor de Boltzmann para calcular la probabilidad,  $P_n$ , de poblar estados discretos que tienen niveles de energía  $E_n$  en equilibrio térmico viene dado por la *Ecuación 44*:

$$P_n = \frac{N_n}{N} = \frac{\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)} \quad \text{Ecuación 44}$$

Donde  $N_n$  es la población del estado  $n$ , mientras que  $N$  se refiere a la población total de todos los estados existentes. La suma ponderada de la población de momentos magnéticos sobre los estados individuales es el momento magnético macroscópico,  $M$ , dado por la *Ecuación 45* para un mol de material.

$$M = N \sum_{m_s} \mu_n P_n \quad \text{Ecuación 45}$$

Donde  $N$  es el número de Avogadro. El momento magnético macroscópico para un sistema con  $S = 1/2$  está dado por la *Ecuación 46*:

$$M = \frac{N \sum_{-1/2}^{+1/2} \mu_n \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)}{\sum_{-1/2}^{+1/2} \exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)} \quad \text{Ecuación 46}$$

Por lo tanto, sustituyendo en la ecuación anterior  $\mu_n = -g\beta\hat{s}$ ,  $E_n = m_s gH$  y sumando sobre  $m_s = \pm 1/2$ , se obtiene la *Ecuación 47*:

$$M = \frac{Ng\beta}{2} \left[ \frac{\exp\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-g\beta H}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{g\beta H}{2kT}\right) + \exp\left(\frac{-g\beta H}{2kT}\right)} \right] \quad \text{Ecuación 47}$$

Cuando  $\frac{g\beta H}{kT} \cong 1$  se introduce la aproximación dada por la *Ecuación 48*:

$$\exp\left(\frac{\pm g\beta H}{2kT}\right) \approx \left(1 \pm \frac{g\beta H}{2kT}\right) \quad \text{Ecuación 48}$$

Si se sustituye esa aproximación en la *Ecuación 47* y se simplifica se obtiene la *Ecuación 49*:

$$M = \frac{Ng^2\beta^2 H}{4kT} \quad \text{Ecuación 49}$$

Como se mencionó al principio de este capítulo, la susceptibilidad está relacionada a la magnetización por  $\chi = M/H$ , por lo tanto, al sustituir la *Ecuación 49* en esta relación se obtiene la *Ecuación 50*:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{4kT} = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 50}$$

La ecuación anterior es la Ley de Curie y predice los valores de susceptibilidad magnética llamados espín-only de complejos que contienen diferentes números de electrones desapareados. Esta ecuación predice una relación lineal entre la susceptibilidad y el recíproco de la temperatura intersectándose en el origen es decir que  $\chi \rightarrow 0$  como  $T \rightarrow \infty$ . [27] De forma experimental se obtienen líneas rectas pero su intersección no es en cero, esto sucede debido a que interacciones interiónicas o intermoleculares hacen que los momentos magnéticos vecinos se alineen y contribuyan al valor de la intersección, para este tipo de sistemas aplica la Ley de Curie-Weiss *Ecuación 51*:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ecuación 51}$$

Donde  $C = Ng^2\beta^2/4k$  y  $\theta$  es una corrección a la temperatura para la intersección que es diferente de cero. Un compuesto que presente un comportamiento paramagnético puro presentará un valor de  $\theta = 0$ , cuando  $\theta > 0$  presenta un comportamiento ferromagnético y si  $\theta < 0$  existe un comportamiento antiferromagnético. [27]

La  $\chi$  y la  $M$  son propiedades macroscópicas, sin embargo, cuando se describen las propiedades magnéticas de complejos con metales de transición, es común emplear una cantidad microscópica llamada momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$ . Para calcular el momento magnético efectivo de espín-only para varios valores de  $S$  la *Ecuación 52* es empleada:

$$\mu_{eff}(\text{espín} - \text{only}) = g[S(S + 1)]^{1/2} \quad \text{Ecuación 52}$$

Cuando existen contribuciones orbitales y también anisotropía en la susceptibilidad magnética en moléculas de baja simetría, el Hamiltoniano de espín que incluye esos efectos está dado por la *Ecuación 53*:

$$\hat{H} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} + \beta(\hat{L} + g_e \hat{S}) \cdot H \quad \text{Ecuación 53}$$

Donde  $\hat{L}$  y  $\hat{S}$  son los operadores de momento angular orbital y de espín respectivamente con componentes en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ . [27] El primer término describe el acoplamiento espín-órbita que es independiente del campo magnético aplicado, donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita. El segundo término suma las contribuciones de espín y orbital al momento del electrón. Cuando se enumeran las contribuciones a la energía de un estado dado,  $n$ , a partir de los factores anteriores para un sistema con  $S = 1/2$  en términos de la dependencia de campo se obtiene la *Ecuación 54*: [27,36]

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + H^2 E_n^{(2)} \quad \text{Ecuación 54}$$

Recordando que la proyección del momento magnético en la dirección del campo es la derivada parcial de la energía de ese estado,  $E$ , con respecto al campo,  $H$ , (*Ecuación 43*), se verá que el primer término de la *Ecuación 54* no ejerce ninguna contribución al momento de un estado dado y es el mismo termino que se tenía en la derivación de la Ley de Curie excepto que el momento orbital ahora está incluido, el segundo término hace una contribución que es independiente de la intensidad del campo y el tercer término produce una

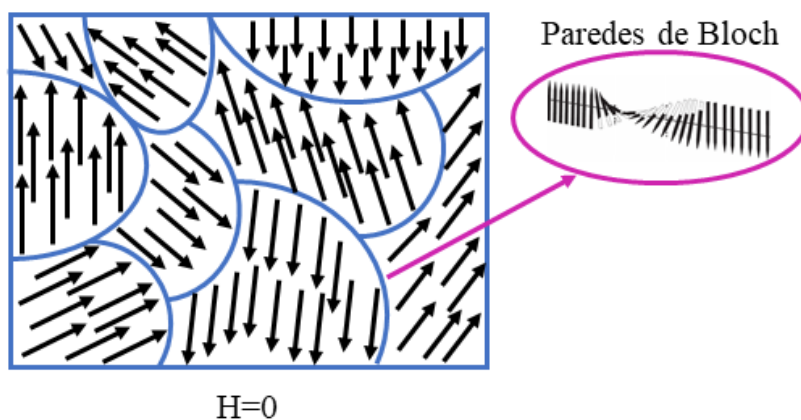
contribución dependiente del campo cuya magnitud dependerá de la mezcla del estado electrónico basal con el estado excitado, será muy grande si la diferencia de energía entre esos estados es muy pequeña y si tienen la simetría correcta. [27,36] Para determinar la influencia de esos efectos en la susceptibilidad se debe hacer un tratamiento igual al que se realizó en la derivación de la Ley de Curie reemplazando el termino  $\exp\left(\frac{-E_n}{kT}\right)$  de la Ecuación 46 por el termino  $\exp\left(\frac{-E_n^{(0)} - HE_n^{(1)} - H^2 E_n^{(2)}}{kT}\right) \cong \left(1 - \frac{HE_n^{(1)}}{kT}\right) \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)$ , limitando esta derivación a sustancias paramagnéticas, esta ecuación debe producir  $M = 0$  cuando  $H = 0$ , para que esto suceda debe cumplirse lo siguiente:  $\sum_n E_n^{(1)} \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right) = 0$ , tomando en cuenta estas aproximaciones, realizando los cálculos correspondientes y recordando que  $\chi = M/H$  se obtiene la Ecuación 55 conocida como fórmula de Van Vleck. [27,36]

$$\chi = N \frac{\sum_n \left[ \frac{E_n^{(1)}}{kT} - 2E_n^{(2)} \right] \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(\frac{-E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad \text{Ecuación 55}$$

### Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es un comportamiento magnético que surge por interacciones dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos de átomos adyacentes, los cuales se alinean de forma paralela ( $\uparrow\uparrow$ ) al aplicar un campo magnético, su magnitud se encuentra en un intervalo de  $10^{-4}$  a  $10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  y tienen una contribución positiva a la susceptibilidad magnética total, la temperatura por encima de la cual un material ferromagnético pierde su magnetismo se conoce como temperatura de Curie. Los compuestos ferromagnéticos están formados por dominios magnéticos *Figura 23*, es decir, por pequeñas agrupaciones de momentos magnéticos que tienen la misma dirección y sentido en cuyo interior la magnetización local

está saturada, sin embargo, la dirección de la magnetización no es la misma en los diferentes dominios. Las paredes que separan los dominios son conocidas como paredes de Bloch y en estas paredes los momentos magnéticos se encuentran enrollados en forma helicoidal *Figura 23*. [27,35]



*Figura 23. Dominios magnéticos y paredes de Bloch en ausencia de un campo magnético externo. [35]*

La capacidad de los materiales ferromagnéticos para recordar su historia magnética se llama histéresis. [35] Los lazos de histéresis magnética (*Figura 24*) se pueden producir midiendo el flujo magnético que sale del compuesto ferromagnético mientras se varía el campo magnético externo.

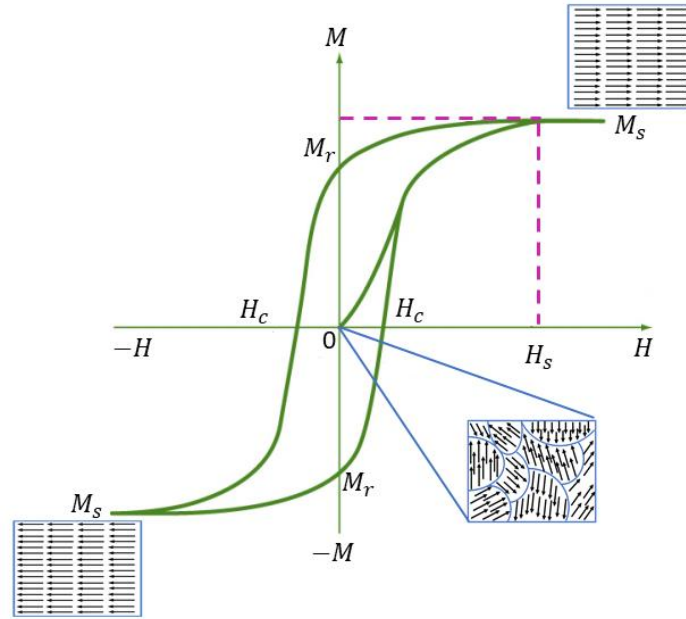


Figura 24. Curva de histéresis de un compuesto ferromagnético mostrando la magnetización ( $M$ ) como función del campo magnético aplicado ( $H$ ).[35]

Cuando los materiales ferromagnéticos son sometidos a un campo magnético externo, los dominios tienden a orientarse a favor de éste campo por lo tanto las paredes de Bloch empiezan a desaparecer hasta un punto en el que todos los espines se orientan en la dirección del campo magnético externo y es en este punto cuando el material se encuentra completamente magnetizado, conforme aumenta la fuerza del campo magnético se produce un aumento en la magnetización de una manera no lineal hasta  $H_s$  donde la magnetización satura  $M_s$  Figura 24. Un aumento adicional del campo magnético no tiene ningún efecto sobre la magnetización, puesto que todos los momentos magnéticos ya están alineados a lo largo del campo magnético. Cuando el campo se reduce a cero desde el valor positivo, el material retiene algo de magnetización a esto se le conoce como magnetización remanente  $M_r$  Figura 24. Para obtener una magnetización cero, el campo magnético debe conducirse aún más hacia valores negativos, el campo crítico en el que la magnetización cambia de signo se conoce como campo coercitivo  $H_c$  Figura 24. [27]

### Antiferromagnetismo

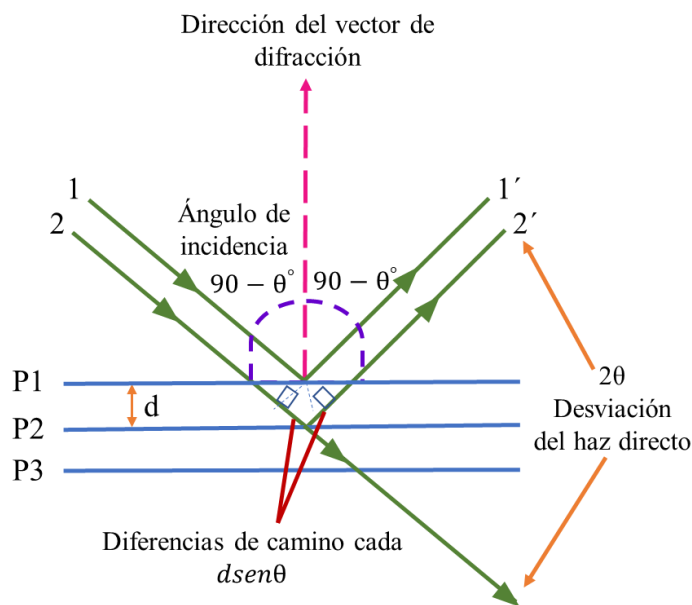
El antiferromagnetismo es un comportamiento magnético que surge por interacciones dipolo-dipolo entre los momentos magnéticos, cuando se aplica un campo magnético externo estos momentos magnéticos se alinean de forma antiparalela ( $\uparrow\downarrow$ ). La temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales, pasando éstos a comportarse como materiales paramagnéticos es conocida como temperatura de Néel, su magnitud es de  $10^{-4} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  y tienen una contribución positiva a la susceptibilidad magnética total. [27]

1.3.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS – X DE MONOCRISTAL

La estructura espacial de una molécula se puede determinar mediante la difracción de rayos-X de monocristal. La expresión matemática que describe la interacción de los rayos-X con un cristal para producir un patrón de difracción es dada por la Ley de Bragg *Ecuación 56*:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \tag{Ecuación 56}$$

Donde  $n$  es un numero entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia entre dos planos perpendiculares adyacentes de la estructura cristalina y  $\theta$  es el ángulo de incidencia y reflexión del haz de rayos-X. La *Figura 25* muestra la reflexión de los rayos-X desde los planos en una red cristalina. [27]

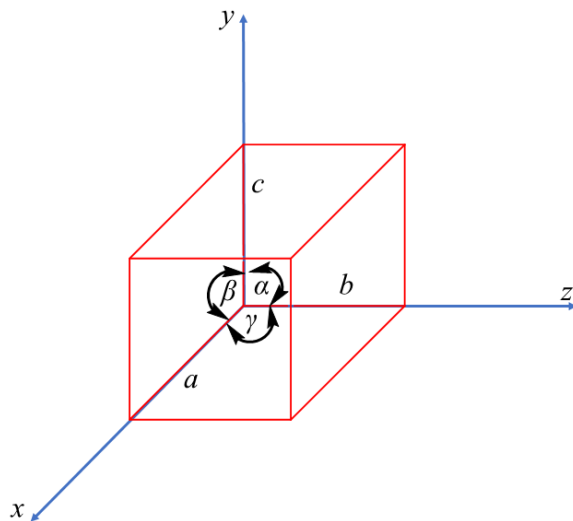


*Figura 25. Reflexión de rayos X por los planos de una red cristalina. [27]*

Las ondas electromagnéticas 1 y 2 chocan con los planos  $P1$  y  $P2$  respectivamente, produciendo un ángulo  $\theta$ . Para que la difracción ocurra, es necesario que las ondas 1' y 2' estén en fase cuando son reflejadas por los planos  $P1$  y  $P2$ , esto ocurre solo cuando la

longitud de onda de la trayectoria recorrida coincide con la longitud de onda de la radiación incidente,  $n\lambda$ .

La unidad más pequeña de una estructura cristalina es conocida como celda unidad, su forma y tamaño se describen mediante la longitud de sus tres ejes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y por los ángulos que forman dichos ejes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  *Figura 26*. [37]



*Figura 26. Celda unidad representada en forma tridimensional.*[37]

En 1848 Bravais introdujo un concepto matemático llamado red espacial para describir el arreglo de la estructura cristalina. Una red espacial define un número infinito de puntos en el espacio tal que la disposición de los puntos alrededor de un punto es idéntica alrededor de cualquier otro punto. La disposición de los puntos de la red espacial en un sistema de tres dimensiones se puede representar mediante 14 redes conocidas como redes de Bravais, las cuales a su vez se clasifican en 7 sistemas de cristalinos según la longitud de los ejes, los ángulos que forman entre ellos y propiedades de simetría. [37]

La simetría de un cristal no puede ser asignada a alguno de los grupos puntuales que existen porque las operaciones de simetría que se llevan a cabo en una molécula no involucran la operación de traslación. Realmente la simetría de un cristal se asigna a un grupo

espacial ya que además de las operaciones de rotación propia, rotación impropia, reflexión, inversión e identidad existen dos operaciones de simetría adicionales que involucran una operación de traslación donde el movimiento a lo largo del espacio tridimensional crea una estructura repetida, estas son la operación de rotación-traslación y la operación de reflexión-traslación. [37].

## 1.4 JUSTIFICACIÓN

Los complejos polinucleares con centros metálicos paramagnéticos presentan una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia; sin embargo, su potencial aplicación se encuentra en el magnetismo porque pueden exhibir una relajación lenta de la magnetización y comportarse como SMMs cuyas características permiten su aplicación en dispositivos de almacenamiento de datos de ultra alta densidad en computación cuántica o en espintrónica molecular. [6] Por lo anterior, es de interés la síntesis y caracterización de una nueva familia de complejos polinucleares con metales de la primera serie de transición y determinar su comportamiento magnético.

## 1.5 HIPÓTESIS

Es posible preparar un ligante diseñado para coordinarlo con iones de la primera serie de transición y usando el ligante puente azido para obtener compuestos con propiedades electrónicas, magnéticas y espaciales de interés científico que podrán ser demostradas con los diferentes análisis electrónicos y magnéticos.

## 1.6 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar compuestos de coordinación a partir de la funcionalización de ligantes polioles y el ligante puente azido, empleando diferentes iones de metales de transición para estudiar sus propiedades magnéticas, electrónicas y estructurales.

## 1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1) Sintetizar el nuevo ligante pentadentado 2-(2,5-dihidroxibencilidenoamino)-2(hidroximetil)propano-1,3-diol (**H<sub>5</sub>OML**) y caracterizarlo mediante punto de fusión, solubilidad, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-RMN, IR y UV-Vis.

2) Realizar las reacciones de coordinación con el ligante **H<sub>5</sub>OML** y con el ligante puente azido mediante el uso de sales metálicas de Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

3) Caracterizar los productos resultantes por *T.* de fusión, EM y por los métodos espectroscópicos UV-Vis, IR, <sup>1</sup>H-RMN, curvas de magnetización  $\chi$  vs T y vs H. Si se obtienen monocristales se realizará difracción de rayos-X, o en caso de no obtenerlos se caracterizará estructuralmente mediante difracción de rayos-X de polvos.

## CAPÍTULO 2

## 2.1 METODOLOGÍA

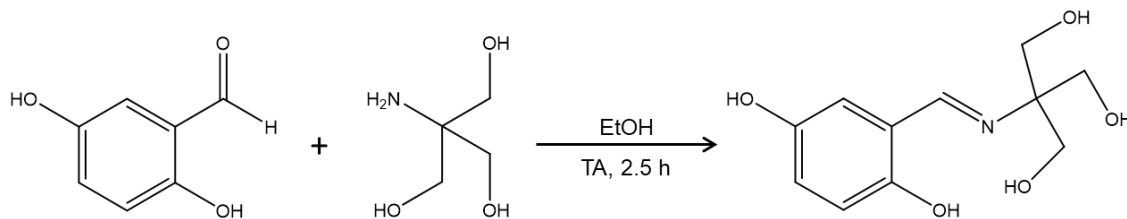
## 2.1.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

Los reactivos se adquirieron en la casa comercial Sigma-Aldrich y los disolventes en diferentes casas comerciales. Tanto los disolventes como los reactivos fueron utilizados sin purificación previa. Los reactivos se pesaron con una balanza analítica Plus Ohaus Modelo AP250E. Las temperaturas de fusión se determinaron en un fusiómetro Marca SEV en un intervalo de temperatura de 20-300°C. Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet-Magna 750 en la región del infrarrojo medio 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastillas de KBr. Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Hach DR5000 en la región de 200-1100 nm a temperatura ambiente, usando celdas de cuarzo con 1 cm de longitud. Los disolventes empleados fueron DMF, DMSO, MeOH y  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Los espectros de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron con en el equipo de RMN Bruker Avance III de 500 MHz utilizando TMS como referencia, los espectros de los compuestos solubles **H<sub>5</sub>OML**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** se obtuvieron con disolventes deuterados (MeOH-*d*<sub>4</sub>, D<sub>2</sub>O, DMSO-*d*<sub>6</sub>) y los espectros de los compuestos parcialmente solubles **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** se obtuvieron con una mezcla de disolventes (MeOH-*d*<sub>4</sub> y DMF). Los espectros de RPE de los compuestos **6(Ni<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** se midieron a 300 y 77 K utilizando banda-X (~9.4 GHz) con muestras sólidas en un espectrómetro Bruker Elexsys-500-II en el Laboratorio de Mediciones Magnéticas y Biofísica de la ESFM del IPN, mientras que los espectros de RPE de los compuestos **1-5** y **4-9** se midieron a 300 y 77 K utilizando banda-X (~9.4 GHz) con muestras sólidas en un espectrómetro Bruker cw-RPE EMX, en el Centro Biomédico

Nacional de Tecnología Avanzada en Resonancia Electrónica de Espín en la Universidad de Cornell. El análisis elemental se realizó en muestra sólida en un analizador elemental modelo Clark D10 en el Centro Cornell para la Investigación de Materiales de la Universidad de Cornell. La colección de datos cristalográficos se obtuvo en el difractor STOE STADIVARI con una radiación Ag-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.56083$ ), los datos de difracción se colectaron en el programa X-Area 1.76 y el refinamiento se hizo con los programas SHEXL [38,39] y OLEX en el Instituto de Física de la BUAP. Las mediciones magnéticas de los compuestos **3(Fe<sup>3+</sup>)** y **8(Fe<sup>3+</sup>)** se realizaron en muestras de polvo en el magnetómetro Quantum Design MPMS3 SQUID con un campo magnético de 1000 Oe en un intervalo de temperatura de 1.8-300K en el Centro Cornell para la Investigación de Materiales de la Universidad de Cornell, mientras que las mediciones magnéticas de los demás compuestos se realizaron en el magnetómetro PPMS Dyna Cool-9 con un campo magnético de 1000 Oe en un intervalo de temperatura de 1.8-300K en el Laboratorio Central del Instituto de Física de la BUAP. Las deconvoluciones con funciones gaussianas de los espectros de IR y UV-Vis se realizaron con el programa OriginPro 2019b, la deconvolución del espectro de <sup>1</sup>H-RMN del ligante **A** se realizó con el programa Mestrenova.

### 2.1.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE **H<sub>5</sub>OML**

En un matraz de bola se colocaron 0.82 mmol (0.1003 g) de tris(hidroximetil)aminometano en 5 mL de etanol. Una vez disueltos se adicionaron 0.82 mmol (0.1145g) de 2,5 – dihidroxibenzaldehído, la mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante 2.5 horas a temperatura ambiente (*Esquema 2*). [40,41] Pasado el tiempo de reacción, se evaporó el disolvente y el sólido obtenido se lavó con 30 ml de éter etílico y 10 ml de hexano para eliminar el exceso de aldehído.



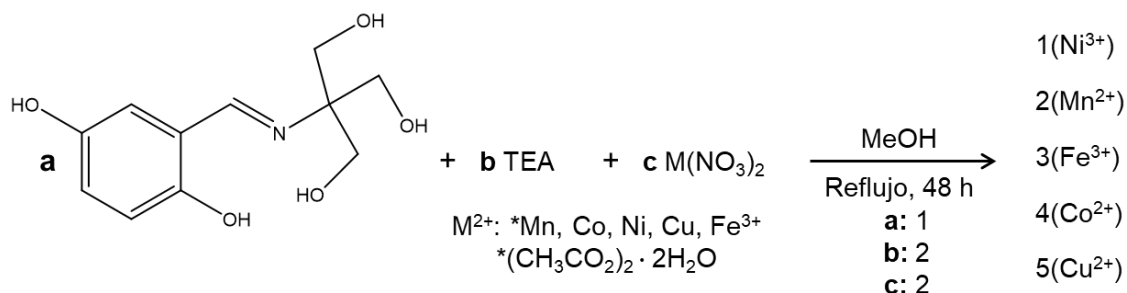
Esquema 2. Síntesis del ligante **H<sub>5</sub>OML**.

Caracterización **H<sub>5</sub>OML**. Sólido color naranja. Rendimiento 90%. Temperatura de fusión: 160 °C. Grupo espacial:  $P2_1/c$ ,  $a = 6.9000(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.8926(13) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.1074(19) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 92.38(11)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1156.6(3) \text{ \AA}^3$ . UV-Vis ( $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}/\epsilon$ , nm/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, MeOH) 225/10000, 235/12100, 260/6540, 285/2250, 350/2640, 440/1110; IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 3414(O-H)<sub>v</sub>, 3335 (O-H)<sub>v</sub>, 2938 (C-H)<sub>v as</sub>, 2882 (C-H)<sub>v s</sub>, 1645 (C=N)<sub>v</sub>, 1535 (C=C)<sub>v</sub>, 1458 (C-H) <sub>$\delta$</sub> , 1398(O-H) <sub>$\delta$</sub> , 1261 (C-O)<sub>v</sub>, 1047 (C-O)<sub>v</sub>, 818 (C-H) <sub>$\delta$</sub> , 660 (C=C) <sub>$\delta$</sub> , 619 (O-H) <sub>$\delta$</sub> . EM (ESI<sup>+</sup>) calculada para C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>N<sub>1</sub>O<sub>5</sub>: 242.10285 g/mol; encontrada: 242.10200 m/z. RMN-<sup>1</sup>H (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm): 3.59 (*d*,  $J = 5.3$  Hz, 6H), 4.67 (*t*,  $J = 5.4$  Hz, 3H), 6.65 (*d*,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.74 (*dd*,  $J = 8.7, 3.0$ , 1H), 6.79 (*d*,  $J = 2.9$  Hz, 1H), 8.46 (*s*, 1H), 8.94 (*s*, 1H), 13.51 (*s*, 1H). RMN-<sup>13</sup>C (150 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$ , ppm) 61.90, 67.75, 117.16, 117.44, 119.24, 120.02, 149.26, 154.44, 164.62. CCDC 2006247.

### 2.1.3 SÍNTESIS DE 1-5

En un matraz de bola se agregó 1 equivalente (0.10 mmol, 0.020g) del ligante **H<sub>5</sub>OML** y se disolvió en 5 ml de metanol. Una vez disuelto se agregaron 2 equivalentes (0.16 mmol, 23.1  $\mu$ L) de trietilamina y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante 40 minutos. Pasado ese tiempo se agregaron 2 equivalentes de la correspondiente sal metálica (**1** (0.16 mmol, 0.048 g), **2** (0.16 mmol, 0.039 g), **3** (0.16 mmol, 0.066 g), **4** (0.16 mmol, 0.048 g), **5** (0.16 mmol, 0.040 g)) y se dejaron reaccionar durante 48 horas a

temperatura de reflujo (*Esquema 3*) [25,42]. Posteriormente se filtró el crudo de reacción obteniéndose un sólido el cual fue lavado con agua y metanol para eliminar el exceso de trietilamina, éste sólido fue empleado para su correspondiente caracterización magnética y electrónica, las aguas madres se almacenaron con la finalidad de inducir el proceso de cristalización para la formación del monocristal.



*Esquema 3. Síntesis de los compuestos 1-5.*

**Caracterización 1(Ni<sup>2+</sup>):** Sólido color café. Rendimiento: 77%. Solubilidad: insoluble en disolventes polares y no polares. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 219  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 224  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 243  $n \rightarrow \pi^*$ , 414  $d-d$  ( $A_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ), 540  $d-d$  ( $B_{1g} \rightarrow A_1$ ). IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) 3520(O-H)<sub>v</sub>, 3389 (O-H)<sub>v</sub>, 1625 (C=N)<sub>v</sub>, 1225 (C-O)<sub>v</sub>, 1022 (C-O)<sub>v</sub>, 505 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}}$ : 2.319/2.071,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 3.79.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 4.551 a 300 K, 3.527 a 55 K, 4.381 a 11 K, 2.733 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (51.4306), H (4.5802), N (10.6970), O (18.0587), Ni (12.7491).

**Caracterización 2(Mn<sup>2+</sup>):** Sólido color café. Rendimiento: 80%. Solubilidad: parcial en H<sub>2</sub>O. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 202  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , 307  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 243  $n \rightarrow \pi^*$ , 447  $n \rightarrow \pi^*$ . IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3533 (O-H)<sub>v</sub>, 3414 (O-H)<sub>v</sub>, 1626 (C=N)<sub>v</sub>, 1228 (C-O)<sub>v</sub>, 1024 (C-O)<sub>v</sub>, 522 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}}$ :

1.996/1.997,  $A_{77K}/A_{300K}$ : 2.60.  $M_gT$  ( $emu\ g^{-1}\ K$ ): 1.347 a 300 K, 2.294 a 43 K, 1.105 a 1.8 K.

Análisis Elemental (%): C (25.7203), H (5.9810), N (7.3697), O (7.9932), Mn (25.7203).

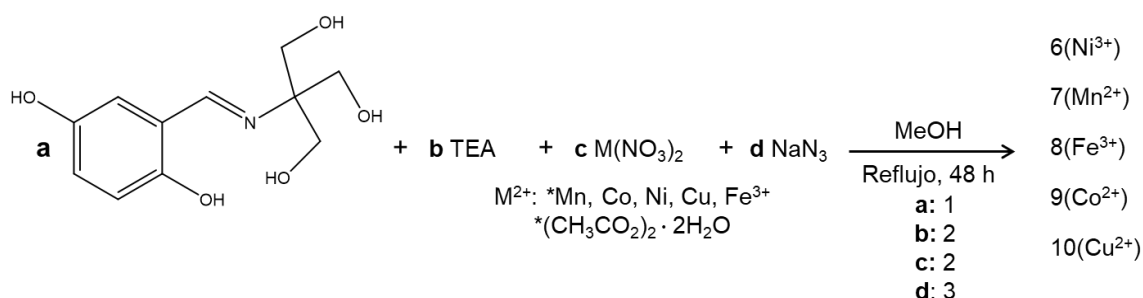
Caracterización **3(Fe<sup>3+</sup>)**: Sólido color negro. Rendimiento: 71%. Solubilidad: insoluble en disolventes polares y no polares. Temperatura de fisión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$  nm, MeOH): 223  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 237  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 321  $n \rightarrow \pi^*$ , 360 nm TCLM. IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 3575 (O-H)<sub>v</sub>, 3455 (O-H)<sub>v</sub>, 1627 (C=N)<sub>v</sub>, 1209 (C-O)<sub>v</sub>, 1047 (C-O)<sub>v</sub>, 514 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300K/g\ 77K}$ : 2.423, 2.289, 2.001/2.669,  $A_{77K}/A_{300K}$ : 0.13.  $M_gT$  ( $emu\ g^{-1}\ K$ ): 9.395 a 300 K, 8.394 a 110 K, 20.761 a 17 K, 5.548 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (49.7901), H (5.0032), N (21.3074), O (11.5288), Fe (9.0027).

Caracterización **4(Co<sup>2+</sup>)**: Sólido color beige. Rendimiento: 75% Solubilidad: parcial en metanol. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$  nm, MeOH): 224 nm  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 246 nm  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 270 nm  $n \rightarrow \pi^*$ , 411 nm TCML, 520 nm  $d-d$  ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ ), 1100 nm  $d-d$  ( ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 3575 (O-H)<sub>v</sub>, 3455 (O-H)<sub>v</sub>, 1627 (C=N)<sub>v</sub>, 1209 (C-O)<sub>v</sub>, 1047 (C-O)<sub>v</sub>, 514 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300K/g\ 77K}$ : 2.158/2.170,  $A_{77K}/A_{300K}$ : 4.52.  $M_gT$  ( $emu\ g^{-1}\ K$ ): 0.485 a 300K, 0.849 a 60 K, 0.492 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (53.0359), H (4.7473), N (13.6371), O (8.9187), Co (13.9830).

Caracterización **5(Cu<sup>2+</sup>)**: Sólido color café. Rendimiento: 64%. Solubilidad: parcial en DMSO. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{m\acute{a}x}$  nm, MeOH): 307 nm  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 398 nm  $n \rightarrow \pi^*$ , 441 nm TCLM, 508 nm  $d-d$  ( ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ) 3570 (O-H)<sub>v</sub>, 3450 (O-H)<sub>v</sub>, 1600 (C=N)<sub>v</sub>, 1259 (C-O)<sub>v</sub>, 1024 (C-O)<sub>v</sub>, 520 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300K/g\ 77K}$ : 2.054/2.070,  $A_{77K}/A_{300K}$ : 3.84.  $M_gT$  ( $emu\ g^{-1}\ K$ ): 0.038 a 300 K, 0.234 a 8 K, 0.218 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (46.0024), H (5.5672), N (25.8711), O (10.7803), Cu (8.9907).

## 2.1.4 SÍNTESIS DE 6-10

En un matraz de bola se agregó 1 equivalente (0.10 mmol, 0.020g) del ligante **H<sub>5</sub>OML** y se disolvió en 5 ml de metanol. Una vez disuelto se agregaron 2 equivalentes (0.16 mmol, 23.1  $\mu$ L) de trietilamina y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente durante 40 minutos. Pasado ese tiempo se agregaron 2 equivalentes de la sal metálica (**1** (0.16 mmol, 0.048 g), **2** (0.16 mmol, 0.039 g), **3** (0.16 mmol, 0.066 g), **4** (0.16 mmol, 0.048 g), **5** (0.16 mmol, 0.040 g)) y se dejaron reaccionar durante 1 hora a temperatura de reflujo (*Esquema 4*), pasado ese tiempo se agregaron 3 equivalentes (0.25 mmol, 0.016 g) de azida de sodio disuelta en 5mL de Metanol y 1 mL de agua dejándola reaccionar durante 48 horas a temperatura de reflujo [25,42]. Posteriormente se filtró el crudo de reacción obteniéndose un sólido el cual fue empleado para su correspondiente caracterización magnética y electrónica, las aguas madres se almacenaron para ver si se obtenía un monocristal.



*Esquema 4. Síntesis de los compuestos 6-10.*

Caracterización **6(Ni<sup>2+</sup>)**: Sólido color verde. Rendimiento: 67%. Solubilidad: Parcial en DMF. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 267  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 277  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 398  $n \rightarrow \pi^*$ , 295 TCLM, 532  $d-d$  ( $A_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3553 (O-H)<sub>v</sub>, 3431 (O-H)<sub>v</sub>, 1653 (C=N)<sub>v</sub>, 2119 (N<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, 1234 (C-O)<sub>v</sub>, 1034 (C-O)<sub>v</sub>, 538 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}}$ : 2.071/2.140,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 5.35.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 3.904 a

300 K, 16.514 a 11 K, 8.847 a 1.8K. Análisis Elemental (%): C (42.1945), H (5.0024), N (10.2557), O (26.6171), Ni (9.8742).

Caracterización **7(Mn<sup>2+</sup>)**: Sólido color café. Rendimiento: 83%. Solubilidad: Insoluble en disolventes polares y no polares. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 223  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 295  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 317  $n \rightarrow \pi^*$ , 433 TCLM. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3539 (O-H)<sub>v</sub>, 3438 (O-H)<sub>v</sub>, 1627 (C=N)<sub>v</sub>, 2073 (N<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, 1234 (C-O)<sub>v</sub>, 1026 (C-O)<sub>v</sub>, 553 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}/g_{77\text{K}}}$ : 2.007/4.020,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 5.44.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 6.387 a 300 K, 2.264 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (40.0348), H (4.9137), N (9.9785), O (22.6874), Mn (13.5829).

Caracterización **8(Fe<sup>3+</sup>)**: Sólido color negro. Rendimiento: 40%. Solubilidad: Insoluble en disolventes polares y no polares. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 226  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 268  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 313  $n \rightarrow \pi^*$ , 409 TCLM. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3536 (O-H)<sub>v</sub>, 3427 (O-H)<sub>v</sub>, 1614 (C=N)<sub>v</sub>, 2075 (N<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, 1228 (C-O)<sub>v</sub>, 1022 (C-O)<sub>v</sub>, 428 Ni-O. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}/g_{77\text{K}}}$ : 5.635, 2.319, 1.675/5.940, 2.249, 1.827,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 12.59.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 4.459 a 300 K, 0.082 a 1.8K. Análisis Elemental (%): C (40.9741), H (5.0032), N (16.3751), O (22.0974), Fe (11.5527).

Caracterización **9(Co<sup>2+</sup>)**: Sólido color café. Rendimiento: 78%. Solubilidad: Parcial en DMF. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 269  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 305  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 420 TCML, 541  $d-d$  ( ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4E''({}^4P)$ ), 614 nm  $d-d$  ( ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^2A'({}^4P)$ ), 677  $d-d$  ( ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4E'({}^4F)$ ), 726  $d-d$  ( ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4E''({}^4F)$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3534 (O-H)<sub>v</sub>, 3424 (O-H)<sub>v</sub>, 1625 (C=N)<sub>v</sub>, 2077 (N<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, 1290 (C-O)<sub>v</sub>, 1024 (C-O)<sub>v</sub>, 534 Ni-N RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}/g_{77\text{K}}}$ : 2.135/2.106,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 1.49.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 4.297 a 300 K,

4.657 a 103 K, 4.565 a 57 K, 6.035 a 13 K, 4.318 a 1.8K. Análisis Elemental (%): C (40.0045), H (4.0129), N (13.7182), O (24.6734), Co (13.2076).

Caracterización **10(Cu<sup>2+</sup>)**: Sólido color café. Rendimiento: 80%. Solubilidad: Parcial en DMF. Temperatura de fusión: No determinada. UV-Vis ( $\lambda_{\text{máx}}$  nm, MeOH): 259  $\pi \rightarrow \pi^*$ , 312  $n \rightarrow \pi^*$ , 389 TCML, 512 nm  $d-d$  ( ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ), 712  $d-d$  ( ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) 3533 (O-H)<sub>v</sub>, 3433 (O-H)<sub>v</sub>, 1624 (C=N)<sub>v</sub>, 2070 (N<sub>3</sub>)<sub>v</sub>, 1288 (C-O)<sub>v</sub>, 1045 (C-O)<sub>v</sub>, 526 Ni-N. RPE (300K/77K, polvo policristalino):  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}}$ : 2.146/2.063,  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ : 3.81.  $M_g T$  ( $\text{emu g}^{-1} \text{K}$ ): 0.548 a 300 K, 0.375 a 1.8 K. Análisis Elemental (%): C (41.0587), H (04.8193), N (14.7494), O (20.3671), Cu (12.0236).

## CAPÍTULO 3

## 3.1 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1.1 ESTUDIO TAUTOMÉRICO DEL LIGANTE **H<sub>5</sub>OML** Y DE DOS LIGANTES ANÁLOGOS

Durante la caracterización electrónica, magnética y espacial por espectroscopia de IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C RMN y DRX del nuevo ligante **H<sub>5</sub>OML** (2-(((1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il)imino)metil)benceno-1,4-diol) y de otros dos ligantes también derivados del salicilaldehído: el ligante **A** (2-((2-hidroxibenzilideno)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol) ya reportado pero con el que se trabaja en el laboratorio y el ligante **B** (3-(((1,3-dihidroxi-2-(hidroximetil)propan-2-il)imino)metil)benceno-1,2-diol) nuevo y sintetizado por el equipo de trabajo, *Figura 27*, se detectaron en los espectros señales características de los tautómeros *ei* y *ca* que presentan este tipo de ligantes, debido a una transferencia intramolecular del protón del grupo hidroxilo en la posición *orto* del anillo aromático hacia el átomo de nitrógeno imínico.

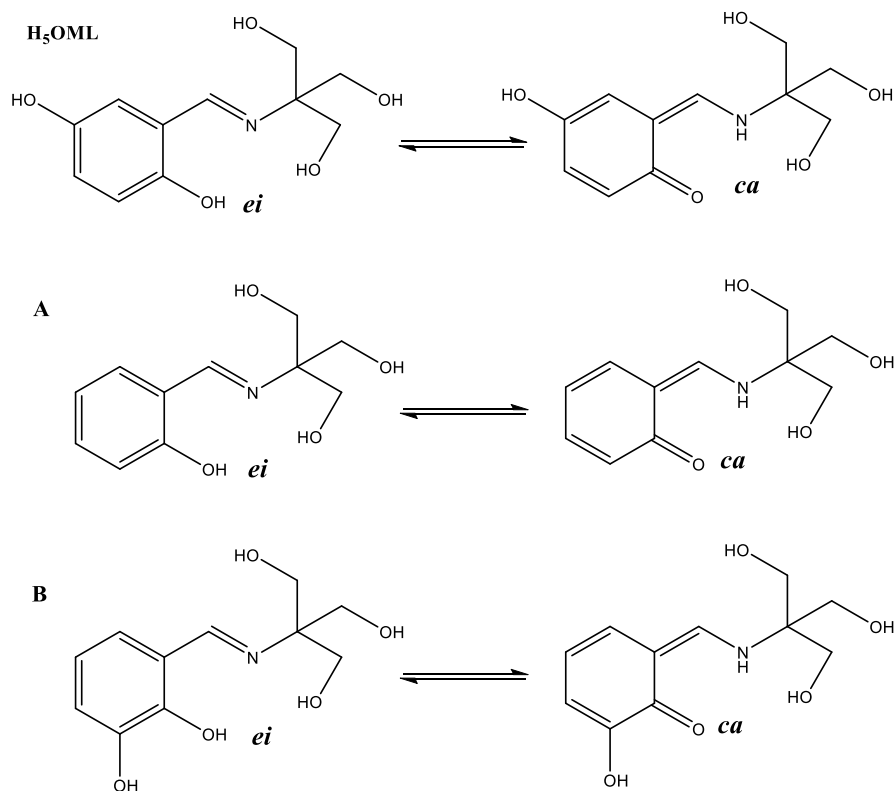
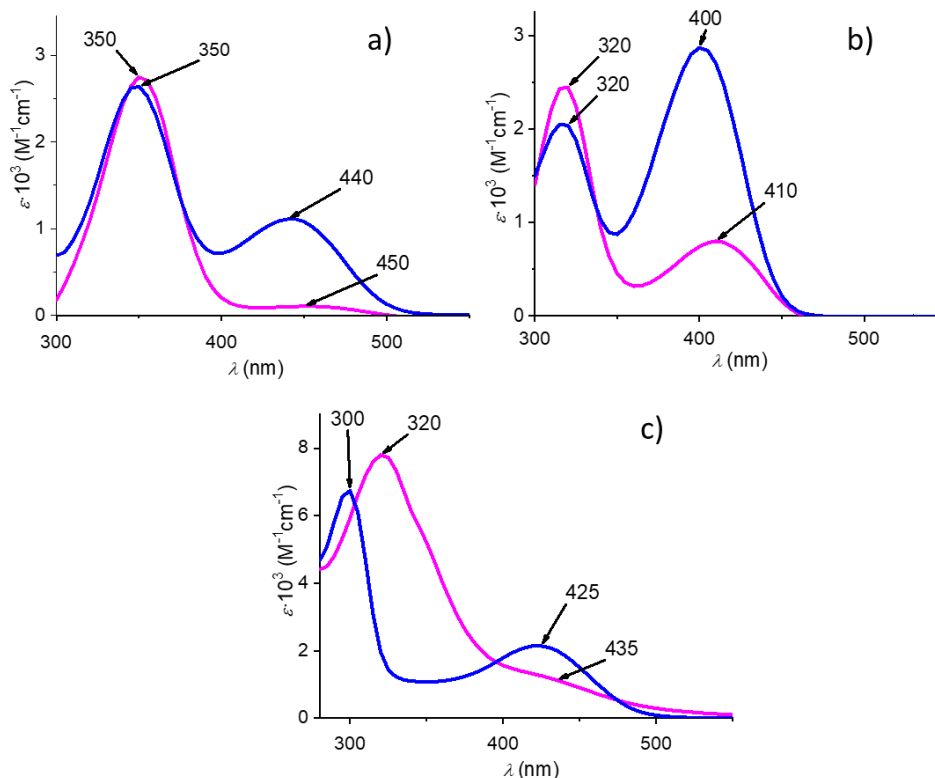


Figura 27. Tautómeros *ei* y *ca* de los ligantes *H<sub>5</sub>OML*, *A* y *B*.

Para obtener información sobre el equilibrio tautomérico de los tres ligantes, se realizó un estudio detallado de sus espectros experimentales de IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C RMN y de sus estructuras cristalinas. Adicionalmente, los espectros experimentales de IR y UV-Vis fueron correlacionados con los espectros obtenidos por cálculos teóricos utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad (o DFT por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*) realizados por el equipo teórico del grupo de trabajo, para realizar una correcta asignación de las bandas de vibración y conocer la proporción de los tautómeros *ei* y *ca* en cada ligante. Los resultados de este trabajo de investigación fueron publicados en un artículo científico (doi: 10.1002/slct.202002398) cuyos resultados serán discutidos a continuación. [43]

### 3.1.1.1 RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS Y POR CÁLCULOS CON TDDFT

Los espectros de UV-Vis de **H<sub>5</sub>OML**, **A** y **B** obtenidos en MeOH y DMSO se presentan en la *Figura 28*.



*Figura 28. Espectros experimentales de UV-Vis de los ligantes: a) H<sub>5</sub>OML, b) A y c) B de la región entre 300-550 nm, MeOH (azul) DMSO (rosa).*

Con base en las simulaciones por la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (o TDDFT por sus siglas en inglés *Time-Dependent Density Functional Theory*) y en la bibliografía, [44-47] las bandas de absorción observadas entre 300-500 nm fueron asignadas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los correspondientes tautómeros *ei* y *ca* de los tres ligantes. Particularmente las bandas de absorción  $\sim 300$  nm se asignaron a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los tautómeros *ei* debido a que las energías HOMO para esos tautómeros fueron las más estables debido a una extensión de la conjugación sobre toda la molécula y las bandas de absorción  $\sim 400$  nm fueron asignadas a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los tautómeros *ca*. [43]

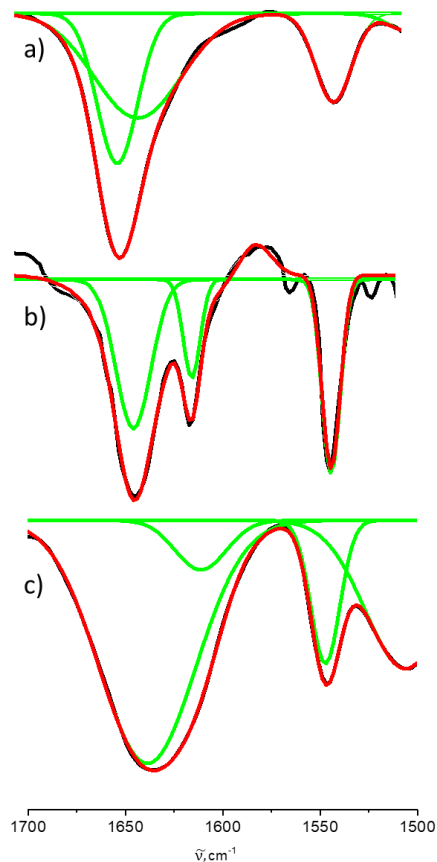
Al comparar los espectros de UV-Vis en MeOH y DMSO de los tres ligantes fue claro que la posición y la intensidad de las bandas de absorción eran dependientes del disolvente y de los grupos OH presentes en los ligantes, pero, al tener dos variables: *i*) la concentración de los tautómeros y *ii*) la permitividad de las transiciones fue necesario fijar una variable para obtener la otra. Por lo anterior, en una primera aproximación se supusieron proporciones iguales de cada tautómero y en este escenario, se estimó una mayor permitividad para el tautómero *ei* en los ligantes **H<sub>5</sub>OML** y **B** debido a la presencia y posición de un grupo hidroxilo adicional en el anillo aromático. Al utilizar DMSO como disolvente se observó un desplazamiento batocrómico en la banda de absorción asignada a los tautómeros *ca* de los tres ligantes que se atribuye a las interacciones dipolo-dipolo entre dicho tautómero y el disolvente. [27]

El porcentaje de cada tautómero presente en disolución se estimó por TDDFT utilizando los valores de la fuerza del oscilador como una aproximación a la absorptividad molar, encontrando que en DMSO el tautómero *ei* era la especie predominante en todos los ligantes, con porcentajes superiores al 90% en **H<sub>5</sub>OML** y **B** y del 80% en **A**. En MeOH, el tautómero *ei* fue la especie predominante en **H<sub>5</sub>OML** y **B** con porcentajes del 75% y 85%, respectivamente, y el tautómero *ca* fue la especie predominante en **A** con un porcentaje del 54 %. [43]

### 3.1.1.2 RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IR Y POR CÁLCULOS CON TDDFT

En los espectros experimentales de IR de los tres ligantes se encontró una banda de vibración común cercana a  $\sim 1625 \text{ cm}^{-1}$  (*Figura 29*, línea negra). Al ser las bandas muy anchas se recurrió a un ajuste mediante una función Gaussiana utilizando el programa OriginPro

2019, encontrando dos bandas de vibración debajo de la envolvente (*Figura 29* línea verde). Mediante cálculos teóricos por TDDFT se detectó que dichas bandas corresponden a los modos normales de vibración del anillo aromático acoplados a los modos normales de vibración de estiramiento del enlace C=N del tautómero *ei* y flexión del enlace N-H del tautómero *ca*. [31,43]



*Figura 29. Espectros experimentales de IR de los ligantes: a) H<sub>5</sub>OML, b) A y c) B que muestran la región entre 1700 – 1500 cm<sup>-1</sup> (línea negra: Espectro experimental, línea verde: gaussianas debajo de la envolvente, línea roja: Ajuste acumulativo).*

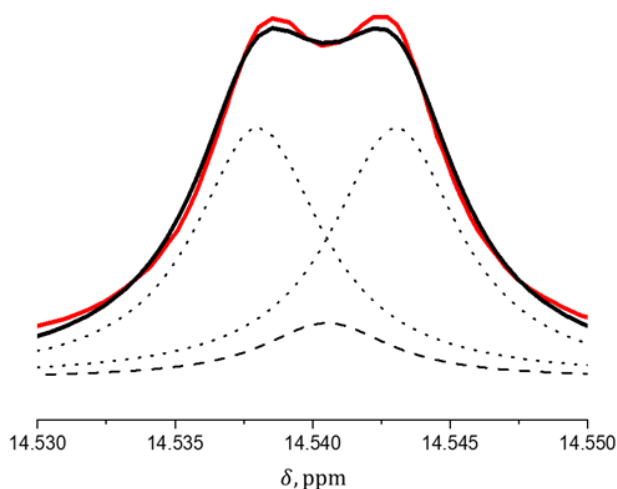
Para el ligante **H<sub>5</sub>OML** en particular, la banda de estiramiento C=N del tautómero *ei* se encontró en 1613 cm<sup>-1</sup> y la banda de flexión N-H del tautómero *ca* en 1625 cm<sup>-1</sup> acoplada a otros modos vibracionales. La diferencia en la energía de estas bandas de vibración entre los diferentes tautómeros se debe a la presencia de los enlaces C-O adicionales que perturban los modos de vibración de estiramiento simétricos y asimétricos del anillo aromático cuando

se acoplan a los modos normales de vibración de estiramiento de la imina y flexión de la amina. [43]

### 3.1.1.3 RESULTADOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE $^1\text{H}$ -RMN

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de ligantes bases de Schiff con una estructura similar a la de los ligantes reportados en este trabajo, el tautómero *ei* puede ser identificado por la presencia de dos singuletes: uno entre 13-16 ppm correspondiente al protón del grupo hidroxilo que forma el enlace intramolecular y otro entre 8.5-9.5 ppm atribuido al protón imínico; mientras que, el tautómero *ca* puede ser identificado por la presencia de dos dobletes acoplados, uno que corresponde al protón unido al átomo de nitrógeno que forma el enlace intramolecular y que aparece entre 14-16 ppm y otro que corresponde al protón de etileno que aparece entre 8.5-10 ppm; aunque los desplazamientos químicos son similares en ambos tautómeros, la multiplicidad de sus señales es el punto clave para poder distinguirlos. [47-49] En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN también es posible encontrar señales características de cada tautómero, el tautómero *ei* presenta una señal  $\sim 155$  ppm y el tautómero *ca* una señal  $\sim 180$  ppm. [47-49] Al analizar los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN en DMSO de los 3 ligantes se encontró que los espectros de **H<sub>5</sub>OML** y **B** presentaban dos singuletes en 13.51 y 8.46 ppm y en 14.56 y 8.41 ppm, respectivamente; indicando que la especie predominante en ambos ligantes era el tautómero *ei*. Al analizar el espectro de **A** se observaron dos dobletes poco resueltos en 14.54 y en 8.55 ppm, su multiplicidad y posición en el espectro sugerían que el tautómero *ca* era la especie predominante en dicho ligante, pero, al calcular su constante de acoplamiento  $^3J(\text{HN}, \text{CH})$  la cual permite estimar la fracción molar de la forma tautomérica *ca*, se obtuvo un valor de 2.1 Hz, un valor pequeño comparado con el valor reportado  $\sim 12$  Hz para el acoplamiento HN, CH en compuestos similares, indicando que el tautómero *ca* no era la

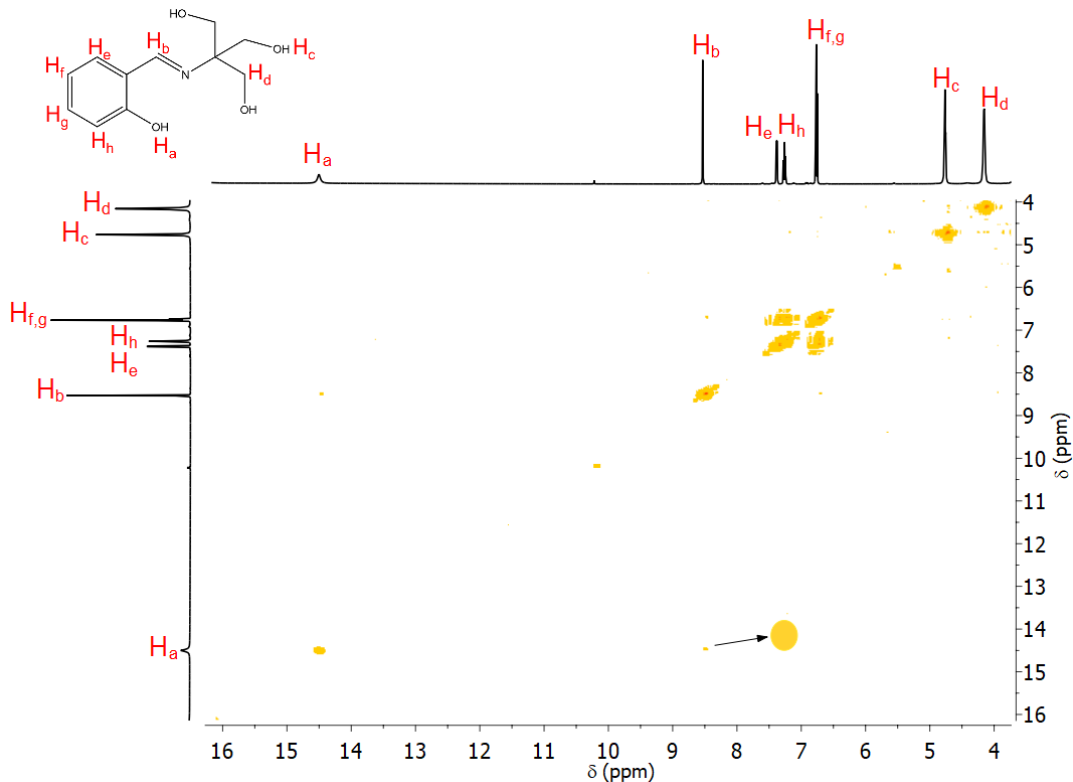
especie predominante en el ligante **A**. Ante la discrepancia de estos resultados, se decidió realizar un ajuste mediante funciones gaussianas sobre los dos dobletes en 14.54 ppm y en 8.55 ppm, encontrando que debajo de la envolvente de la señal en 14.54 ppm (*Figura 30*, línea negra continua) había un singulete (*Figura 30*, línea punteada) y un doblete (*Figura 30*, línea discontinua); por lo que, esta señal no se consideró como la del tautómero *ca* sino como la de un intercambio rápido entre los tautómeros *ei* y *ca*. [43]



*Figura 30. Espectro experimental de  $^1\text{H}$ -RMN de A (Línea negra continua: Espectro experimental, línea punteada: Singulete, línea discontinua: Doblete, línea roja: Ajuste acumulativo).*

Aunque la multiplicidad de las señales en 13.51, 8.46 ppm y 14.56, 8.41 ppm en los espectros de los ligantes **H<sub>5</sub>OML** y **B**, respectivamente, era clara, también se realizó una deconvolución para ver si existía más de una señal que mostrara el intercambio químico entre las formas tautoméricas *ei* y *ca* en estos ligantes; sin embargo, solo se observó un singulete debajo de la envolvente de dichas señales. Al analizar los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de todos los ligantes se observó el intercambio químico entre las especies tautoméricas *ei* y *ca* debido a que los desplazamientos químicos reportados en la bibliografía  $\sim 155$  ppm para el tautómero *ei* y  $\sim 180$  ppm para el tautómero *ca* no se observaron en las zonas esperadas, sino que estos aparecieron  $\sim 164$  ppm. [43]

Los espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY de los ligantes **A** y **B** mostraron señales de acoplamiento entre los protones  $H_{\text{alqueno}}/H_{\text{amina}}$  de muy baja intensidad (*Figura 31*) y en el espectro de  $\text{H}_2\text{OML}$  no se observó esa señal, lo anterior sugiere que el tautómero *ca* se encuentra en menor proporción en los tres ligantes y confirma que los aparentes dobletes observados en 14.54 y en 8.55 ppm en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **A** no pertenecen al tautómero *ca*, sino que muestran el intercambio químico entre las formas tautoméricas *ei* y *ca* de ese ligante. [43]



*Figura 31. Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del ligante A en DMSO, la flecha indica la expansión de la señal del acoplamiento  $H_{\text{alqueno}}/H_{\text{amina}}$ .*

A pesar de que los resultados observados por esta espectroscopia empatan cualitativamente con los resultados obtenidos en UV-Vis; es decir, que la especie predominante en DMSO en todos los ligantes es el tautómero *ei*, el rápido intercambio entre

las formas tautoméricas *ei* y *ca* no permitió cuantificar la proporción de dichos tautómeros por esta espectroscopia. [43]

#### 3.1.1.4 RESULTADOS OBTENIDOS POR DRX

La estructura cristalina del ligante **A** fue reportada por Z. Cungen en 2000, [40] mientras que las estructuras cristalinas de los nuevos ligantes **H<sub>5</sub>OML** y **B** fueron determinadas por difracción de rayos X de monocristal, debido a que se obtuvieron los cristales adecuados para su medición.

La determinación de las especies tautoméricas *ei* y *ca* de los tres ligantes, se realizó comparando las distancias de enlace C-N y C-O donde se forma el enlace intramolecular. Los tautómeros *ca* presentan una distancia de enlace C-O menor que la del tautómero *ei* por la formación de un doble enlace correspondiente al grupo carbonilo y una distancia de enlace C-N mayor que la del tautómero *ei* por la pérdida del doble enlace del grupo imino, *Figura 32*. [50,51] Las distancias de enlace de los ligantes **H<sub>5</sub>OML** y **B** fueron obtenidas de los datos cristalográficos presentados en el *Apéndice A.1* y *A.2* y se encuentran resumidos en la *Tabla 2*, mientras que las distancias de enlace del ligante **A** fueron obtenidas de la bibliografía. [41]

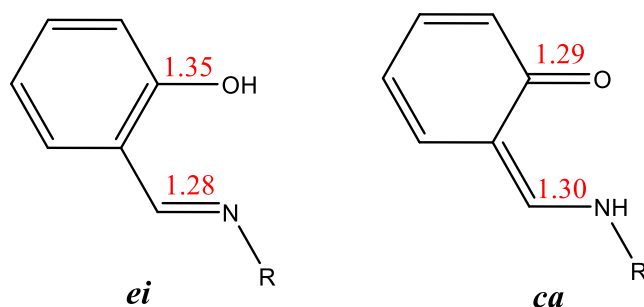


Figura 32. Distancias de enlace promedio reportadas para las formas tautoméricas *ei* y *ca*. (Distancias reportadas en Å.)

Cuando se realizó la comparación entre las distancias de enlace C-N y C-O de los ligantes **H<sub>5</sub>OML**, **A** y **B** (Tabla 1) con las distancias de enlace de las formas tautoméricas *ei* y *ca* reportadas en la bibliografía, [50-52] se observó que para todos los ligantes la distancia de enlace C-O era menor que la distancia de enlace C-O (1.35 Å) reportada para tautómeros *ei* y la distancia de enlace C-N era mayor que la distancia de enlace C-N (1.28 Å) de los tautómeros *ei*, concluyendo que en las estructuras cristalinas de **H<sub>5</sub>OML**, **A** y **B** el tautómero *ca* es el más favorecido. [43]

Tabla 1. Distancias de enlace C-N y C-O de las estructuras cristalinas de los ligantes **H<sub>5</sub>OML**, **A** y **B**.

| Ligante                 | Distancia C-O (Å) | Distancia C-N (Å) |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
| <b>H<sub>5</sub>OML</b> | 1.314(2)          | 1.292(3)          |
| <b>A</b>                | 1.3025(16)        | 1.2952(18)        |
| <b>B</b>                | 1.2919(17)        | 1.3148(16)        |

De este estudio tautomérico se concluye que la naturaleza y la posición de los sustituyentes en el anillo aromático de los ligantes juegan un papel muy importante en la posición e intensidad de las bandas de absorción en los espectros de UV-Vis. La correlación de los espectros experimentales de IR y UV-Vis con los espectros obtenidos por cálculos

teóricos fue una buena combinación ya que permitió identificar las bandas de absorción y de vibración correspondientes a cada tautómero, así como el porcentaje de las especies tautoméricas en diferentes disolventes. Aunque los espectros experimentales de  $^1\text{H}$ -RMN no permitieron calcular la proporción tautomérica en los ligantes debido al intercambio rápido entre los tautómeros *ei* y *ca*, los resultados fueron cualitativamente consistentes con los estimados por UV-Vis y TDDFT. Las estructuras cristalinas de los ligantes mostraron que el empaquetamiento de las moléculas favoreció la forma tautomérica *ca* en todos los ligantes. Como se verá más adelante, el hecho de conocer la proporción de las formas tautoméricas *ei* y *ca* en el ligante **H<sub>5</sub>OML** fue de gran utilidad para este trabajo de tesis ya que al no contar con la estructura cristalina de los compuestos **1-10** ahora se sabe que el ligante **H<sub>5</sub>OML** podría estar coordinado a los correspondientes centros metálicos en ambas formas tautoméricas, pero la forma tautomérica predominante será la del tautómero *ei* porque todas las reacciones de coordinación se realizaron en MeOH. [43]

### 3.1.2 SÍNTESIS DEL LIGANTE **H<sub>5</sub>OML** Y DE LOS COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

El ligante **H<sub>5</sub>OML** se sintetizó con base en las metodologías reportadas por Cungen y Odabasaloglu; [40,41] sin embargo, para llegar a la formación del producto esperado fue necesario realizar modificaciones en las temperaturas, los tiempos de reacción y en los disolventes empleados en dichas metodologías. El tiempo de reacción fue determinado monitoreando la desaparición de los reactivos (aldehído y amina) y la formación del producto mediante cromatografía de placa fina. La temperatura y el disolvente de reacción se determinaron al observar la hidrólisis del ligante en medio acuoso [53-56] y su descomposición a temperaturas mayores que 35°C; por lo anterior, la reacción se llevó a cabo

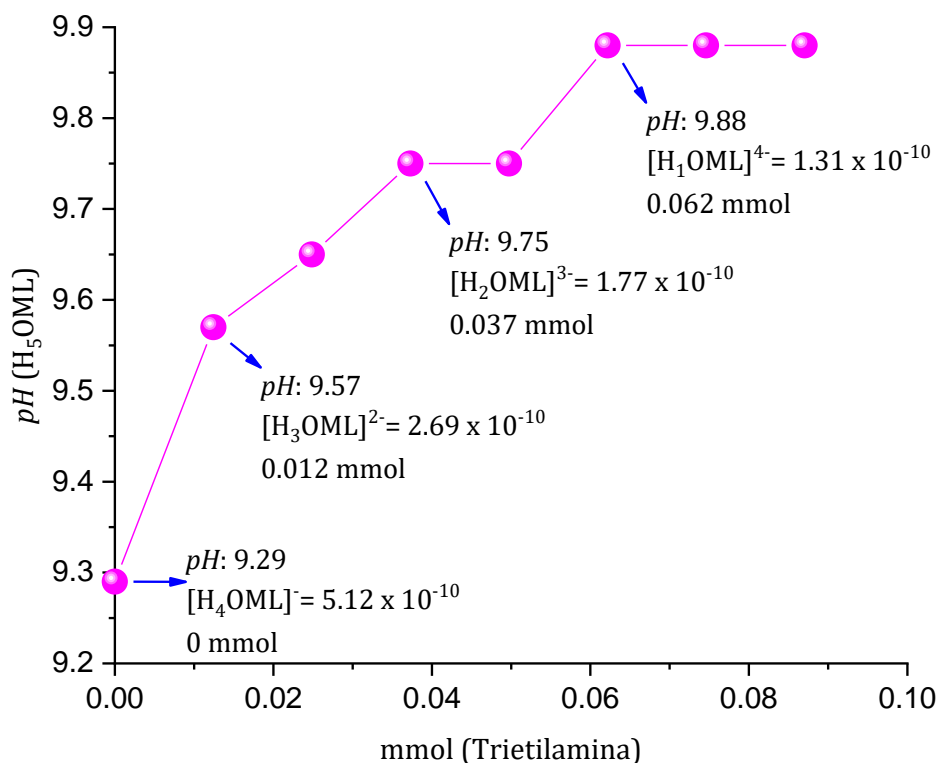
a temperatura ambiente y en etanol. La obtención del monocristal permitió confirmar la estructura espacial del ligante.

La síntesis de los compuestos de coordinación inició con la desprotonación de los protones ácidos de los grupos hidroxilo presentes en el ligante **H<sub>5</sub>OML** para generar sitios donde el ion metálico pudiera coordinarse. Se utilizó trietilamina como base para la desprotonación y para llegar a la estequiometría ideal se realizaron varias reacciones de coordinación variando los equivalentes de dicha base. Como el ligante **H<sub>5</sub>OML** tiene 5 protones posibles de ceder primero se utilizaron 5 equivalentes de trietilamina (0.41 mmol) que generaron compuestos de coordinación completamente insolubles impidiendo su recristalización para la obtención de monocristales que se querían para correlacionar su comportamiento magnético y electrónico con su estructura espacial; por lo anterior, se trabajó con una estequiometría más baja y se utilizaron 3 equivalentes (0.25 mmol) de la base que también llevaron a la formación de compuestos totalmente insolubles. Al emplear 2 equivalentes (0.20 mmol) de trietilamina se obtuvieron los mejores resultados obteniendo productos parcialmente solubles en disolventes polares.

Para conocer el número de protones del ligante **H<sub>5</sub>OML** neutralizados por la base, se realizó una titulación ácido-base, utilizando una disolución  $4.60 \times 10^{-3} M$  del ligante **H<sub>5</sub>OML** en metanol, a la cual le fueron agregados cada 5 minutos  $0.5 \mu L$  de una disolución que contenía 3 equivalentes de trietilamina ( $1.36 \times 10^{-2} M$ ), ya que a partir de ese número de equivalentes se obtuvieron compuestos completamente insolubles.

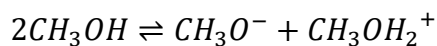
Generalmente las titulaciones ácido-base se realizan en medios acuosos, [57] sin embargo, los ligantes bases de Schiff se descomponen al estar en contacto con agua. [53-56] Por lo anterior y para mantener las mismas condiciones de reacción que se emplearon en la

síntesis de los compuestos de coordinación, la titulación se llevó a cabo en metanol. En la *Gráfica 1* se presenta la curva de titulación del ligante **H<sub>5</sub>OML**. Dicha grafica solo involucra los puntos obtenidos de la adición de 1 equivalente de trietilamina (0.01 mmol) ya que después no se observan otros puntos de inflexión que sugieran la neutralización de otro protón.



*Gráfica 1. Curva de titulación del ligante **H<sub>5</sub>OML** en MeOH.*

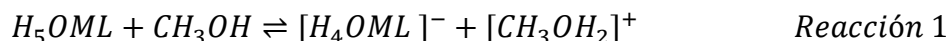
El primer punto de la *Gráfica 1* corresponde a la medición de *pH* del ligante **H<sub>5</sub>OML** disuelto en metanol. Al igual que el agua, el metanol se autoprotoliza como se presenta en la siguiente reacción: [58]



El grado de autoprotólisis y la concentración de iones  $CH_3O^-$  y  $CH_3OH_2^+$  se describe mediante la constante de autoprotólisis  $K_w$ , también conocida como constante de autoionización. Para el metanol dicha constante toma el valor de  $10^{-16.6}$ , *Ecuación 57*: [59]

$$K_w = [CH_3O^-] + [CH_3OH_2^+] = 10^{-16.6} \quad \text{Ecuación 57}$$

El pequeño valor de la constante  $K_w$  indica que solo una pequeña fracción de moléculas de disolvente están presentes como iones, por lo que el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la izquierda. [30,58] Tomando en cuenta lo anterior, que el ligante **H<sub>5</sub>OML** es el ácido a titular y que el metanol es un disolvente anfótero, se presume que el primer punto de la *Gráfica 1* con un  $pH = 9.29$  indica que un protón del ligante **H<sub>5</sub>OML** fue neutralizado por el metanol estableciéndose la siguiente reacción de equilibrio (*Reacción 1*):



Para conocer la concentración del ácido conjugado  $[CH_3OH_2]^+$  se recurrió a la *Ecuación 58*: [57]

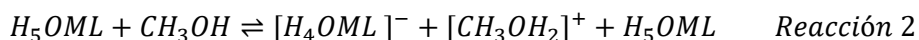
$$pH = -\log[CH_3OH_2]^+ \quad \text{Ecuación 58}$$

Donde:

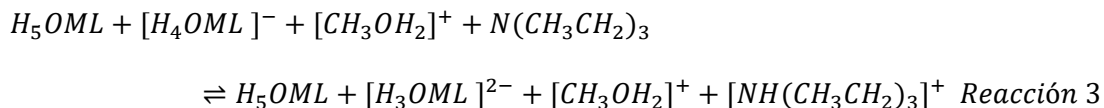
$$[CH_3OH_2]^+ = 10^{-pH} \quad \text{Ecuación 59}$$

Al sustituir el valor de  $pH = 9.29$  en la *Ecuación 59*, la concentración de iones  $[CH_3OH_2]^+$  obtenida fue de  $5.12 \times 10^{-10} M$ . Como cada desprotonación produce un ion  $[CH_3OH_2]^+$  y un ion  $[H_4OML]^-$ , la concentración de iones  $[CH_3OH_2]^+$  es la misma que la de iones  $[H_4OML]^-$ . Por lo tanto, la concentración de  $[H_4OML]^-$  también es  $5.12 \times 10^{-10} M$ . Cuando se comparó la concentración de iones  $[H_4OML]^-$  con la

concentración inicial del ligante  $\mathbf{H}_5\mathbf{OML}$  ( $4.60 \times 10^{-3} M$ ), se observó que solo una pequeña fracción molar del ligante  $\mathbf{H}_5\mathbf{OML}$  fue desprotonada por el disolvente, por lo tanto, se propone que la reacción de equilibrio final para el primer punto en la *Gráfica 1* sea la siguiente:



El segundo punto de la *Gráfica 1*, reporta un  $pH = 9.57$  y corresponde a la medición realizada después de haber agregado los primeros  $0.5 \mu\text{L}$  de trietilamina ( $0.012 \text{ mmol}$ ). Considerando los productos generados en la *Reacción 2*, se propone la siguiente reacción de equilibrio para la primera adición de la base:

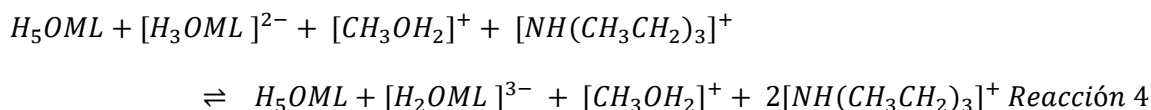


Para conocer la concentración del ácido conjugado  $[NH(CH_3CH_2)_3]^+$  generado por la neutralización de un segundo protón del ligante, se sustituyó el valor de  $pH = 9.57$  en la *Ecuación 59*, [57] obteniendo una concentración de iones  $[NH(CH_3CH_2)_3]^+$  igual a  $2.69 \times 10^{-10} M$ . Considerando que cada desprotonación produce un ion de ácido conjugado  $[NH(CH_3CH_2)_3]^+$  y un ion de la base conjugada  $[H_3OML]^{2-}$ , la concentración de la base conjugada  $[H_3OML]^{2-}$  también es  $2.69 \times 10^{-10} M$ . Al comparar la concentración de iones  $[H_3OML]^{2-}$ , con la concentración del ligante que no fue desprotonado por el disolvente ( $4.59 \times 10^{-3} M$ ) también se observó que solo una pequeña fracción del ligante fue desprotonado por la base.

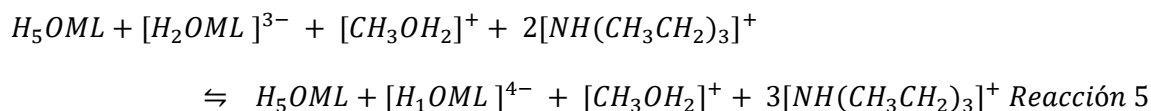
Los mismos cálculos fueron realizados para los puntos de inflexión con valores de  $pH = 9.75$  y  $9.88$ , donde fueron agregados  $1.5 \mu\text{L}$  ( $0.037 \text{ mmol}$ ) y  $2.5 \mu\text{L}$  ( $0.062 \text{ mmol}$ ) de

trietilamina, respectivamente. Las concentraciones obtenidas de las bases conjugadas fueron:  $[H_2OML]^{3-} = 1.77 \times 10^{-10} M$  (Reacción 4) y  $[H_1OML]^{4-} = 1.31 \times 10^{-10} M$  (Reacción 5). Al ser comparadas con las concentraciones del ligante sin desprotonar también resultaron muy pequeñas indicando que a pesar del incremento en la concentración de trietilamina en la disolución existe una mayor concentración de ligante protonado. Las reacciones de equilibrio propuestas para dichos puntos de inflexión son las siguientes:

$$pH = 9.75$$



$$pH = 9.88$$



Con base en los resultados anteriores, se puede concluir que con menos de 1 equivalente de trietilamina (0.1 mmol) se neutralizaron 4 protones de una pequeña fracción molar del ligante **H<sub>5</sub>OML** ya que existe una mayor concentración de ligante sin desprotonar indicando que la trietilamina no fue una base suficientemente fuerte para desprotonar al ligante. Como este estudio se realizó al finalizar el proyecto de investigación, no se pudieron realizar más síntesis de compuestos de coordinación utilizando bases más fuertes. La presencia de una mayor concentración del ligante **H<sub>5</sub>OML** podría explicar la formación de los diferentes subproductos de reacción generados por la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML**, cuyos detalles serán discutidos más adelante.

Después de la desprotonación todas las reacciones continuaron con la adición de la sal metálica en forma de acetato para manganeso y de nitrato para níquel, hierro, cobalto y cobre con diferentes grados de hidratación, su estequiometría se varió con respecto a los equivalentes utilizados de trietilamina por lo tanto se usaron 5, 3 y 2 equivalentes de la sal. Con 2 equivalentes de la correspondiente sal metálica se obtuvieron productos con mayor solubilidad. En el caso de los compuestos **6 – 10** después de la sal metálica se adicionó azida de sodio disuelta en 1 ml de agua y 5 ml de metanol esta proporción de disolventes se utilizó debido a la baja solubilidad de la sal de azida en metanol. También se probaron diferentes estequiometrías de la sal de azida usando 6 y 3 equivalentes; sin embargo, al emplear 6 equivalentes se obtenían demasiados cristales de azida de sodio en las aguas madre porque no se estaba coordinando toda la sal al ion metálico, por ello se trabajó con 3 equivalentes. La coordinación de este ligante a los iones metálicos se confirmó mediante espectroscopia de infrarrojo donde se observó un desplazamiento hacia menores números de onda de las bandas de vibración de estiramiento y de flexión del enlace  $N_3$  de los complejos obtenidos. Los tiempos de reacción de todas las síntesis se establecieron con base en los trabajos reportados por el grupo de trabajo que han sintetizado compuestos parecidos con excelentes resultados. Las temperaturas de reacción fueron determinadas mediante perfiles de temperatura, observando que a temperatura de reflujo del metanol se obtenía mayor cantidad de sólidos necesarios para la caracterización magnética y electrónica trabajando las aguas madre para la obtención de monocristales.

Las aguas madre se filtraron posterior a la aparición de algún sólido para favorecer la obtención de los monocristales; sin embargo, cuando la mayor parte del disolvente se evaporó no se observaron monocristales sugiriendo que el disolvente utilizado (MeOH) no fue un

buen disolvente para su cristalización. Por otro lado, en la disolución del compuesto **3(Fe<sup>3+</sup>)**, se observaron algunos cristales octaédricos color amarillo cuya estructura cristalina fue resuelta por DRX y cuyos datos cristalográficos se pueden encontrar en el *Apéndice A.3* La estructura espacial de este compuesto será discutida más adelante y corresponde a un polímero de hierro hexacoordinado a través de los átomos de oxígeno de ácido oxálico y agua y a través de puentes  $\mu$ -oxo. Se sugiere que la formación de ácido oxálico en el medio de reacción proviene de la parte tripodal del ligante **H<sub>5</sub>OML**; sin embargo, no se ha estudiado el mecanismo de reacción para explicar la formación de dicho compuesto.

Otro punto importante por tratar en este capítulo involucra los resultados obtenidos en el análisis elemental. Al calcular la fórmula empírica a partir de los porcentajes de cada átomo en la muestra se trató de proponer una estructura para cada uno de los compuestos obtenidos (**1-10**); sin embargo, ninguna de las estructuras propuestas a partir del ligante **H<sub>5</sub>OML** coincidía con el número de átomos calculados por este análisis; por lo anterior, no se descarta la presencia de otro tipo de compuestos de coordinación (como el polímero de hierro hexacoordinado obtenido de las aguas madre de la reacción de **3(Fe<sup>3+</sup>)**) o incluso esferas de coordinación con el ligante **H<sub>5</sub>OML** y otro tipo de ligantes, debido a que en diversas publicaciones científicas se ha reportado que los ligantes bases de Schiff pueden presentar reacciones de hidrólisis en presencia de sales metálicas, [60-62] obteniendo compuestos de coordinación donde los ligantes alrededor del ion metálico son los reactivos de partida utilizados en la síntesis de los ligantes bases de Schiff (aldehído y amina). En 2008 Mukherjee y colaboradores reportaron la síntesis de compuestos de coordinación con ligantes bases de Schiff, *Figura 33*, observando que al utilizar tiocianato de níquel (II) se favorecía la formación del complejo X con el ligante sin hidrolizar, pero al utilizar sales de nitrato o perclorato se produjo la hidrólisis del ligante dando lugar a los complejos Y y Z. La

explicación que se da para este comportamiento es que las sales metálicas que contienen aniones de campo débil como  $\text{NO}^{3-}$  y  $\text{ClO}^{4-}$  tienden a producir la hidrólisis de los ligantes para formar ligantes de campo alto que favorezcan la estabilización del campo cristalino. [62]

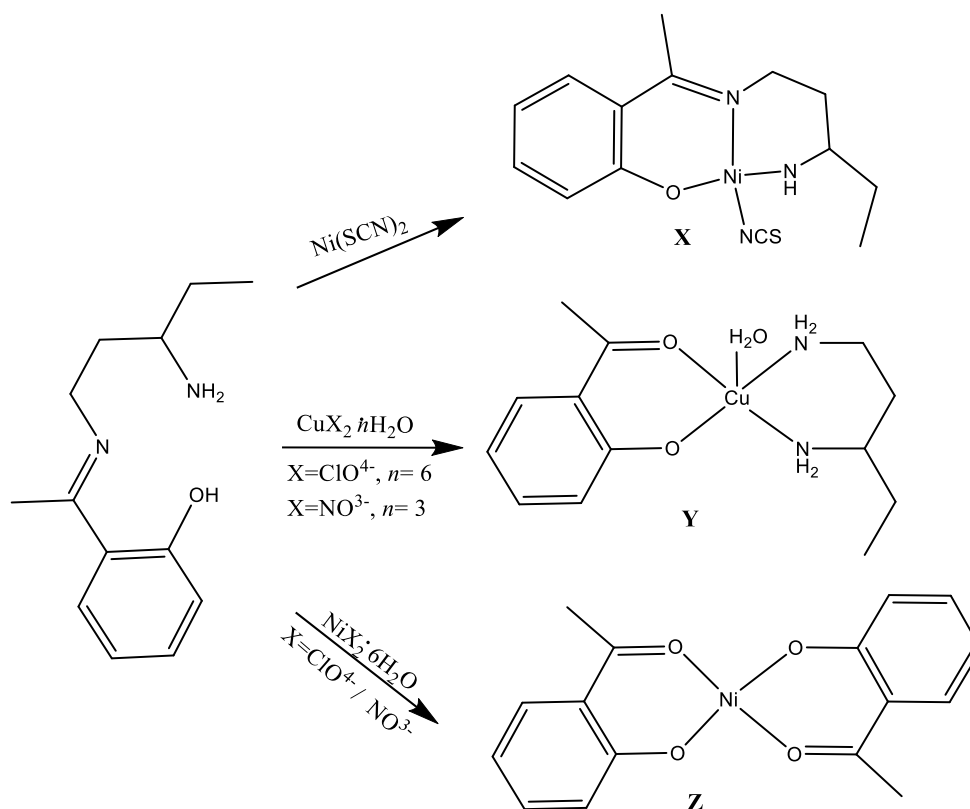


Figura 33. Compuestos de coordinación obtenidos a partir de la hidrólisis de un ligante tipo base de Schiff.

Es por lo anterior que no se descarta la posibilidad de tener este tipo de compuestos en los sólidos de los compuestos **1-10** debido a que en este trabajo se utilizaron sales de nitrato y hay una mayor concentración de ligante sin desprotonar que pudo favorecer su hidrólisis. La caracterización y simulación de los espectros de IR confirman la formación de compuestos de coordinación con el ligante **H<sub>5</sub>OML** sin hidrolizar como se verá más adelante, pero es difícil identificar en los espectros de IR la presencia de otros compuestos de coordinación como los que se forman a partir de la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML** porque las

bandas de vibración de los grupos funcionales que presentan aparecen en las mismas regiones del espectro de IR que las bandas de vibración de los grupos funcionales presentes en el ligante **H<sub>5</sub>OML**.

### 3.1.3 CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML**, del ligante puente azido y de los compuestos **1-10** fueron obtenidos en pastillas de KBr a temperatura ambiente y se presentan en las *Figuras 34 y 35*. Los espectros de los compuestos de coordinación mostraron cambios en la posición, forma, intensidad y ancho de línea de las bandas de vibración, observándose una mayor modificación en las bandas asociadas al ligante **H<sub>5</sub>OML** debido a su coordinación con los iones metálicos. También se observó la aparición de nuevas bandas de vibración correspondientes a los nuevos enlaces metal-oxígeno y metal-nitrógeno, y en el caso de los compuestos **6-10** se observó la aparición de la banda de vibración correspondiente al ligante puente azido. Utilizando la ecuación del oscilador armónico (*Ecuación 8*) [27] se calcularon las constantes de fuerza de los enlaces afectados por la coordinación (*Tabla 2*) y los valores obtenidos fueron comparados con los valores de las constantes de fuerza de los ligantes sin coordinar.

*Tabla 2. Constantes de fuerza (k) calculadas para los compuestos 1-10 (k = 10<sup>5</sup> dyn/cm).*

| Compuesto                 | (O-H) <sub>v</sub><br>Alifático | (C=N) <sub>v</sub> imina | N <sub>3</sub> <sup>-</sup> | (C-O) <sub>v</sub><br>Aromático | (C-O) <sub>v</sub><br>Alifático | M-N/O |
|---------------------------|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------|
| <b>H<sub>5</sub>OML</b>   | 6.610                           | 10.319                   | -                           | 6.413                           | 4.421                           | -     |
| <b>NaN<sub>3</sub></b>    | -                               | -                        | 18.74                       | -                               | -                               | -     |
| <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b> | 6.877                           | 10.082                   | -                           | 6.131                           | 4.212                           | 1.694 |
| <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b> | 6.928                           | 10.269                   | -                           | 6.322                           | 4.229                           | 1.797 |
| <b>3(Fe<sup>3+</sup>)</b> | 7.098                           | 10.610                   | -                           | 5.954                           | 4.421                           | 1.743 |
| <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> | 6.909                           | 10.181                   | -                           | 6.141                           | 4.196                           | 1.775 |
| <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> | 7.074                           | 9.774                    | -                           | 6.454                           | 4.438                           | 1.832 |
| <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b> | 7.007                           | 10.445                   | 18.520                      | 6.112                           | 4.345                           | 1.789 |

|                            |       |        |                   |       |       |       |
|----------------------------|-------|--------|-------------------|-------|-------|-------|
| <b>7(Mn<sup>2+</sup>)</b>  | 6.952 | 10.132 | 20.128,<br>17.742 | 6.181 | 4.312 | 1.643 |
| <b>8(Fe<sup>3+</sup>)</b>  | 6.940 | 10.394 | 20.110,<br>17.776 | 6.072 | 4.212 | 1.743 |
| <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b>  | 6.932 | 10.082 | 20.073,<br>17.810 | 6.112 | 4.196 | 1.775 |
| <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> | 6.928 | 10.057 | 20.110,<br>17.690 | 6.241 | 4.438 | 1.832 |

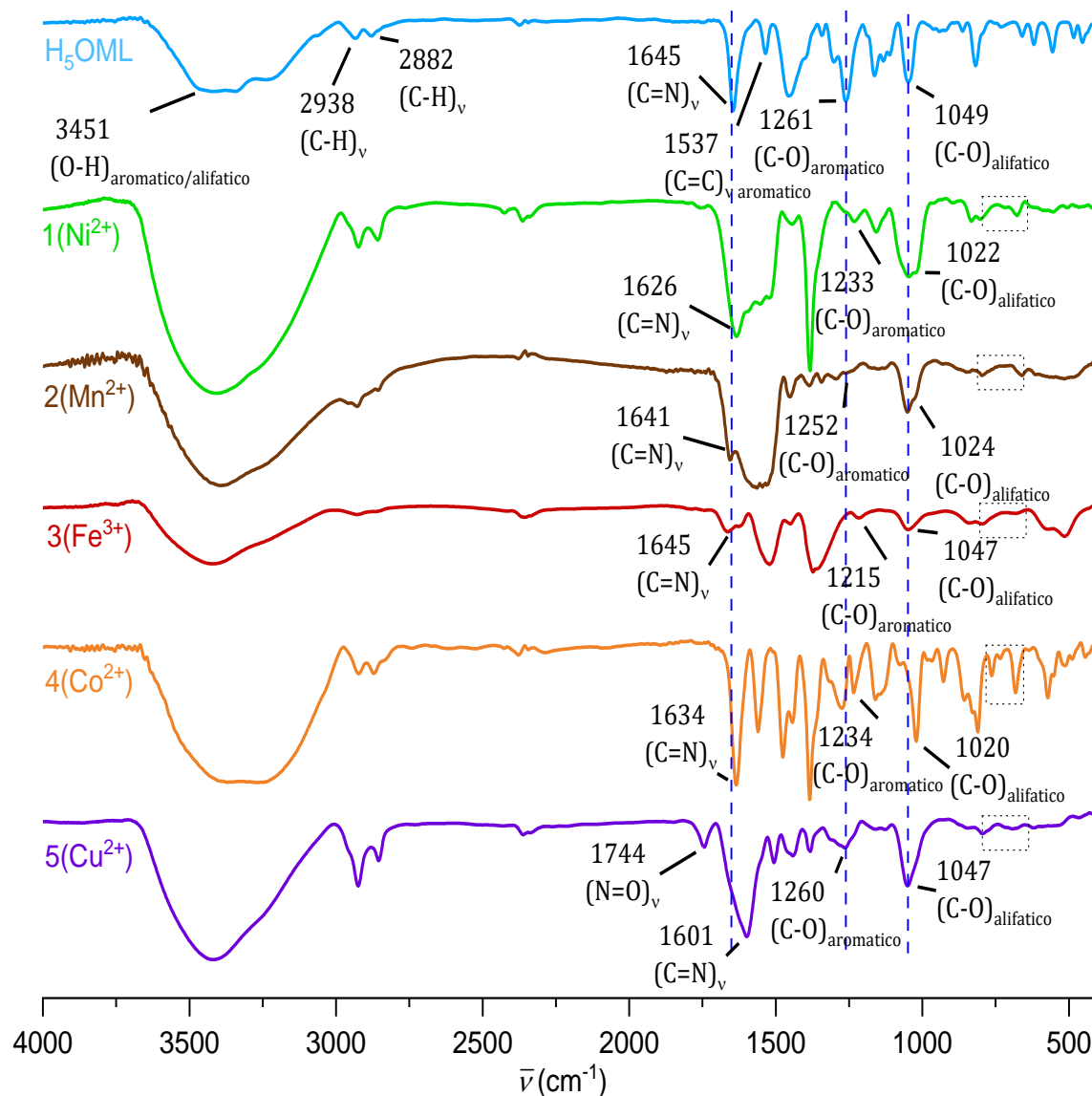


Figura 34. Espectros de IR de  $H_5OML$ ,  $1(Ni^{2+})$ ,  $2(Mn^{2+})$ ,  $3(Fe^{3+})$ ,  $4(Co^{2+})$  y  $5(Cu^{2+})$  en pastilla de KBr. Las líneas punteadas indican las bandas de vibración del ligante  $H_5OML$  afectadas al coordinarse con el ion metálico, los recuadros punteados indican las zonas donde aparecen las posibles bandas de vibración características del agua de coordinación.

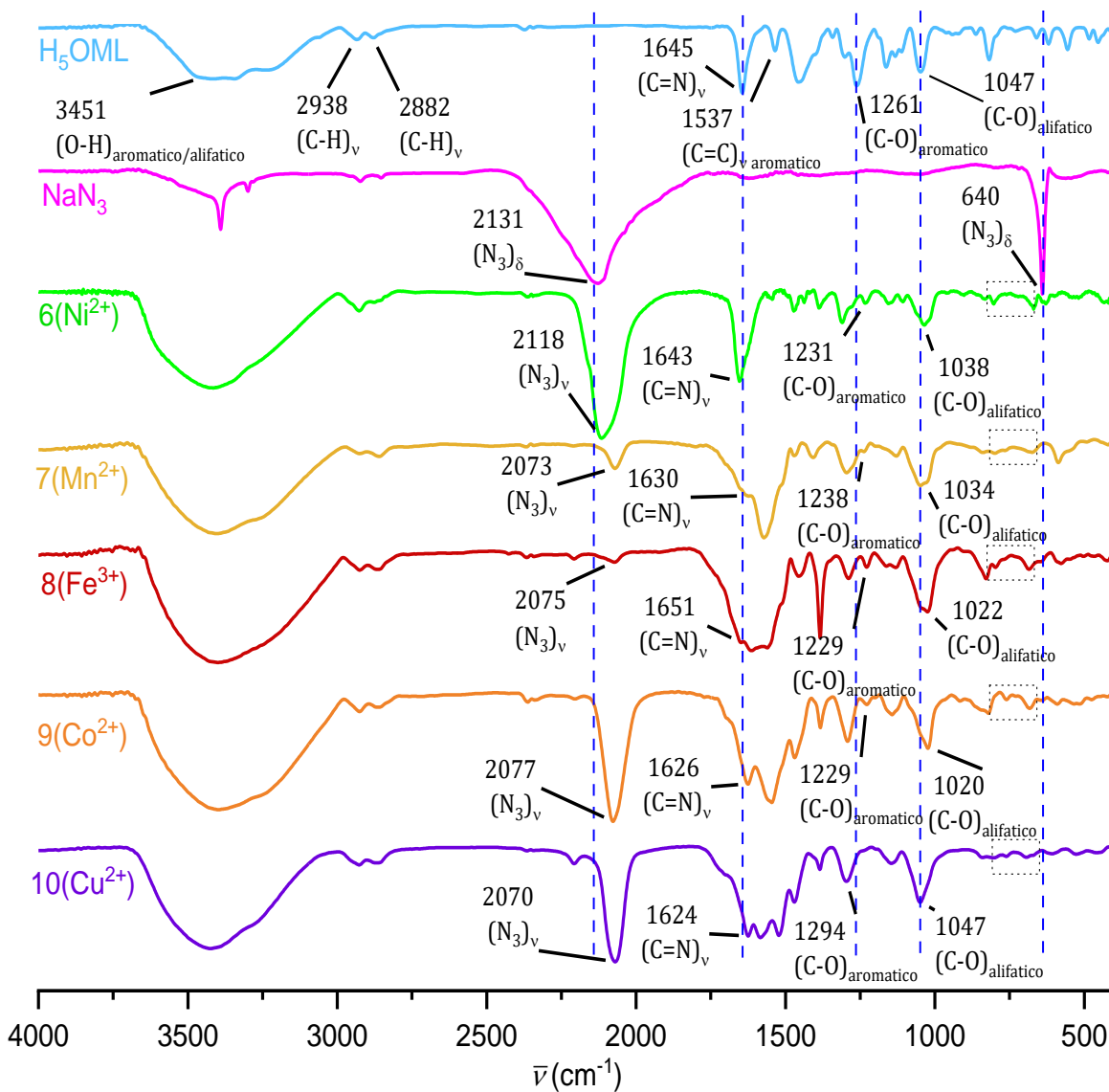
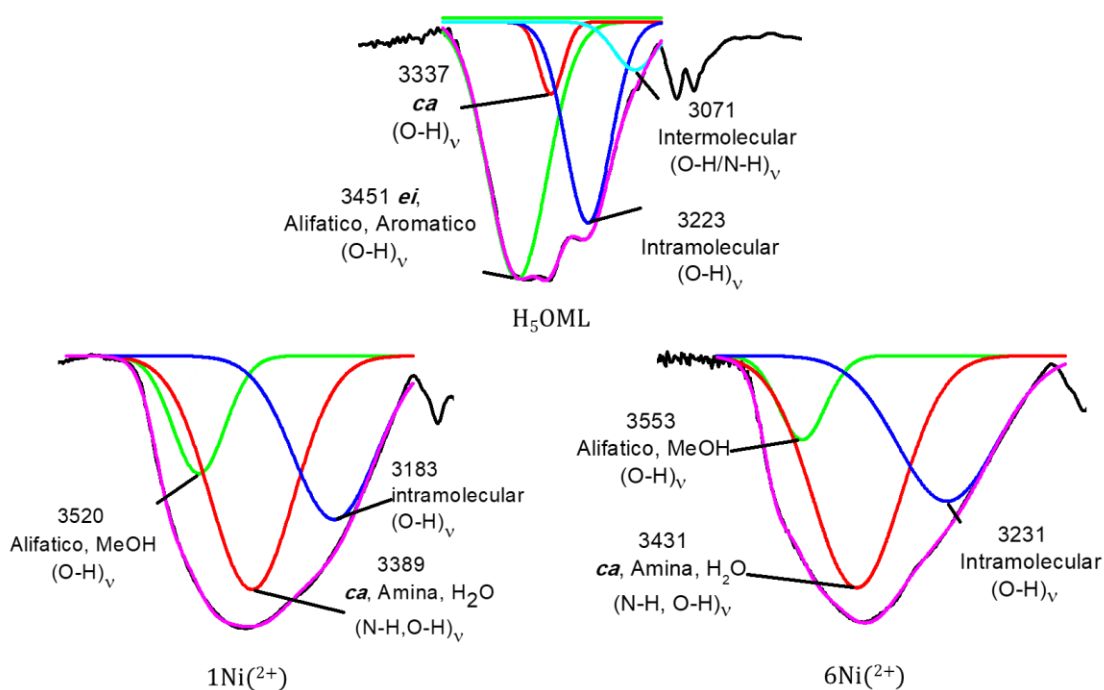


Figura 35. Espectros de IR de  $H_5OML$ ,  $6(Ni^{2+})$ ,  $7(Mn^{2+})$ ,  $8(Fe^{3+})$ ,  $9(Co^{2+})$  y  $10(Cu^{2+})$  en pastilla de KBr. Las líneas punteadas indican las bandas de vibración del ligante  $H_5OML$  afectadas al coordinarse con el ion metálico, los recuadros punteados indican las zonas donde aparecen las posibles bandas de vibración características del agua de coordinación.

## 3.1.3.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS 1-10

En la región que comprende los  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  se observó una banda de vibración muy ancha tanto en el espectro de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** como en los espectros de IR de **1**-**10**, por lo que se recurrió a un ajuste con funciones gaussianas para determinar el número de bandas debajo de la envolvente y de esta manera realizar una correcta asignación. En la *Figura 36*, se presenta el ajuste de los espectros del ligante **H<sub>5</sub>OML**, de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y de **6(Ni<sup>2+</sup>)**, los ajustes de los demás compuestos se pueden encontrar en el *Apéndice B (Figuras B.1 y B.2)*.



*Figura 36. Deconvolución con gaussianas de la región entre  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$  de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** en sólido y de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y de **6(Ni<sup>2+</sup>)**. (Línea negra: espectro experimental, línea rosa: Ajuste acumulativo, líneas roja, verde, azul, turquesa: gaussianas encontradas con el ajuste)*

Por su posición, intensidad y forma de línea, las bandas observadas en la deconvolución del espectro del ligante **H<sub>5</sub>OML** en  $3451\text{ cm}^{-1}$  y en  $3337\text{ cm}^{-1}$  se asignaron a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H y N-H de los tautómeros *ei* y *ca*,

respectivamente, [31] la banda en  $3451\text{ cm}^{-1}$  también fue asignada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H alifáticos y O-H aromáticos. [31,63] La banda en  $3223\text{ cm}^{-1}$  se asignó a la vibración de estiramiento de los enlaces O $\cdots$ H intramoleculares que se forman entre los grupos hidroxilo de la parte tripodal del ligante y la banda que aparece en  $3071\text{ cm}^{-1}$  se asignó a las vibraciones de estiramiento de los enlaces N $\cdots$ H y O $\cdots$ H intermoleculares de los tautómeros *ei* y *ca*. [31]

En la deconvolución de los espectros de **1-10** se observó en primera instancia la desaparición de la banda de vibración asignada a los enlaces intermoleculares de los tautómeros *ei* y *ca* confirmando la coordinación del ligante **H<sub>5</sub>OML** a los correspondientes iones metálicos a través de los enlaces C=N o C-N y C-O o C=O *orto*-aromáticos. Las bandas observadas  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de **1-10** se asignaron a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H alifáticos de los grupos hidroxilo que no fueron desprotonados por la trietilamina; así como, a la vibración de estiramiento del enlace O-H de MeOH ya que las reacciones de coordinación se realizaron en ese disolvente y no se puede descartar la posibilidad de que dicha molécula forme parte de las esferas de coordinación. [31]

La banda asignada en el espectro del ligante **H<sub>5</sub>OML** a la vibración de estiramiento del enlace N-H del tautómero *ca* sigue observándose en los espectros de **1-10** entre  $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ , sugiriendo que una proporción del ligante **H<sub>5</sub>OML** podría estar coordinada a los correspondientes centros metálicos en la forma tautomérica *ca*; sin embargo, como se mencionó en la sección anterior, el hecho de que las estructuras propuestas a partir del ligante **H<sub>5</sub>OML** no coincidieran con el número de átomos calculados por el análisis elemental deja abierta la posibilidad de que en los sólidos obtenidos también existan compuestos de

coordinación como el tris(hidroxiometil)aminometano y el 2,5-dihidroxibenzaldehído derivados de la hidrólisis que el ligante **H<sub>5</sub>OML** puede sufrir en las reacciones de coordinación, [60-62] por lo anterior, esta banda también podría ser asignada a la vibración de estiramiento del enlace N-H del tris(hidroxiometil)aminometano. Aunque la presencia de compuestos de coordinación con la forma tautomérica *ca*, no puede ser descartada, se espera que la especie predominante del ligante **H<sub>5</sub>OML** en los compuestos **1-10** sea el tautómero *ei* porque el estudio tautomérico por UV-Vis y TDDFT reportó una proporción de dicho tautómero del 75% en MeOH, el cual fue el disolvente en el que se realizaron las reacciones de coordinación. Otras bandas de vibración que podrían confirmar la presencia de compuestos de coordinación con la forma tautomérica *ca* del ligante **H<sub>5</sub>OML**, el tris(hidroxiometil)aminometano o el 2,5-dihidroxibenzaldehído son las bandas que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=O y C-N que aparecen entre 1870-1540 cm<sup>-1</sup> y 1250-1020 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, [31,64] así como la banda que corresponde a la vibración de flexión del enlace N-H entre 1650-1580 cm<sup>-1</sup>, [31] pero como todas estas bandas se encuentran en un intervalo de energía muy cercano al de la banda asignada al enlace C=N del tautómero *ei* (1700-1600 cm<sup>-1</sup>) [43] y al de las bandas asignadas a los enlaces C-O aromáticos (1261 cm<sup>-1</sup>) y C-O alifáticos (1047 cm<sup>-1</sup>) [31,65,66] presentes tanto los tautómeros *ei* y *ca*, como en el tris(hidroxiometil)aminometano y en el 2,5-dihidroxibenzaldehído, la detección del tautómero *ca* y de los productos derivados de la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML** en los espectros se complica. Como se verá más adelante el ancho de línea y los desdoblamientos que presentan las bandas de vibración asignadas al estiramiento de los enlaces C-O alifáticos de los compuestos **1-10** no descartan la posibilidad de tener estructuras con la forma tautomérica *ca* o con el tris(hidroxiometil)aminometano, pero tampoco la confirma. Por otro lado, esta banda que aparece entre 3400-3300 cm<sup>-1</sup> en los

espectros de **1-10**, también podría ser asignada a las vibraciones de estiramiento de los enlaces O-H de moléculas de agua provenientes del disolvente de reacción debido a que la síntesis de los compuestos de coordinación no se realizó bajo condiciones anhidras, en algunos compuestos las moléculas de agua podrían formar parte de las esferas de coordinación puesto que algunos espectros presentan bandas de baja intensidad entre 900-600 $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de balanceo del agua coordinada. [67] Las bandas de vibración que aparecen  $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de **1-10**, se asignaron a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{O}\cdots\text{H}$  intramoleculares que se pueden formar entre los grupos hidroxilo alifáticos que no fueron desprotonados o entre estos grupos y las moléculas de agua y/o MeOH presentes en las estructuras. [31]

En los espectros de **1-10** la banda que aparece en el espectro del ligante **H<sub>5</sub>OML** en 1645  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la vibración de estiramiento del enlace C=N del tautómero *ei* y a la vibración de flexión del enlace N-H del tautómero *ca* [43] presentó un aumento considerable en el ancho de línea y en algunos espectros se encuentra desdoblada, sugiriendo la presencia de diferentes esferas de coordinación en los compuestos obtenidos. Para corroborar esta hipótesis, se realizó una simulación de espectros de IR para el compuesto **1(Ni<sup>2+</sup>)**, a partir de tres estructuras etiquetadas como **A**, **B** y **C**, (*Figura 37*) que se propusieron con base en los resultados obtenidos en el estudio tautomérico, [43] en los espectros de UV-Vis e IR y en la estequiometría de la Trietilamina utilizada como base para la desprotonación de los grupos hidroxilo presentes en el ligante **H<sub>5</sub>OML**.

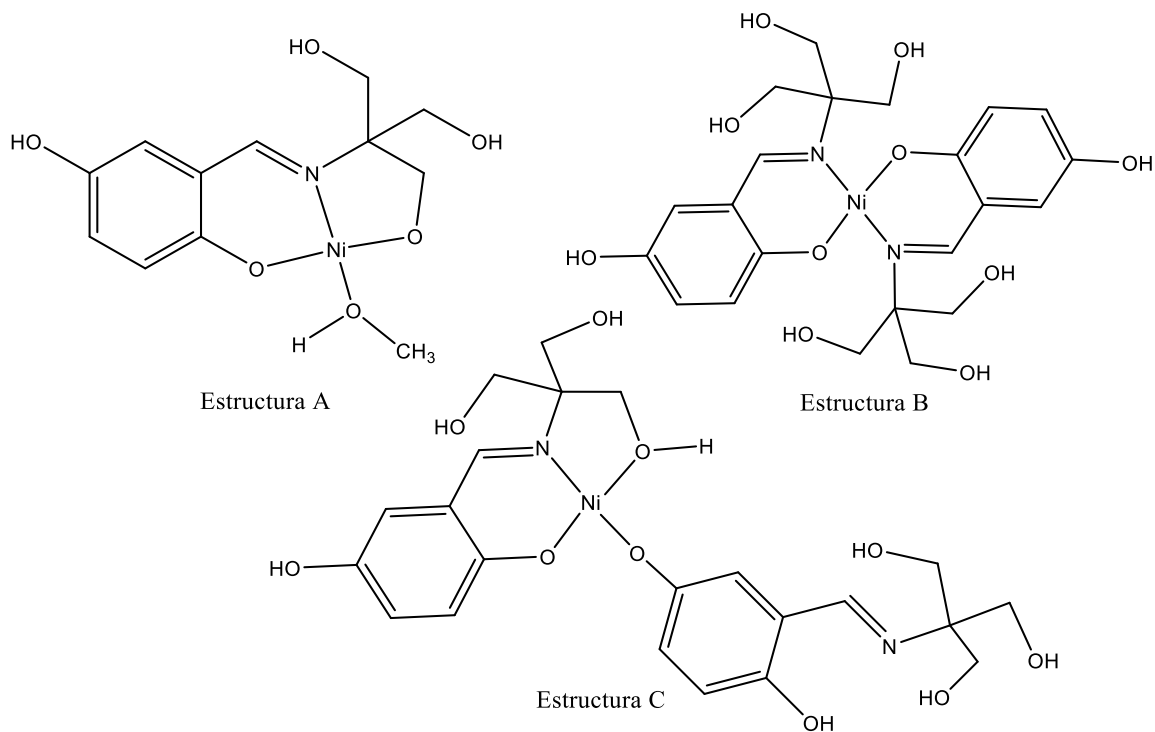


Figura 37. Estructuras propuestas como primera esfera de coordinación para  $\mathbf{1}(\text{Ni}^{2+})$ .

Las estructuras se modelaron considerando a el tautómero *ei* como la especie predominante debido a que el estudio tautomérico de los ligantes así lo sugiere; [43] además, ante la incertidumbre de que la banda de vibración observada  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  perteneciera a la forma tautomérica *ca*, esta forma no se consideró. Se utilizó una geometría cuadrada plana alrededor del centro metálico en las tres estructuras porque el número y la energía de las transiciones *d-d* ( $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$  y  $B_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ) observadas en el espectro de UV-Vis de  $\mathbf{1}(\text{Ni}^{2+})$  corresponden a compuestos de coordinación con dicha geometría. [27] Se consideró la desprotonación de al menos dos grupos hidroxilo ya que se utilizaron dos equivalentes de trietilamina en la síntesis de los compuestos parcialmente solubles y sus modos de coordinación en las estructuras propuestas se basaron en la estabilización de la carga del ion metálico, es importante mencionar que no se consideraron los resultados obtenidos de la

titulación ácido base para modelar estas estructuras ya que dicha titulación se realizó al finalizar este proyecto.

La simulación de los espectros de IR se realizó con DFT utilizando el funcional B3LYP y la base def2tzvpp. [68] Cada una de las estructuras se simuló en su estado de espín electrónico triplete ( $S = 1$ ) y singulete ( $S = 0$ ), que surgen del número de electrones desapareados en el ion metálico. En las estructuras propuestas el ion  $\text{Ni}^{2+}$  tiene una configuración electrónica  $d^8$  y en una geometría cuadrada plana como la que se propuso hay dos formas de acomodar a los espines en los cinco orbitales  $d$  dependiendo de la diferencia de energía que exista entre los orbitales de más alta energía  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$ . [27] Cuando la diferencia de energía es grande se obtiene una configuración electrónica donde todos los electrones están apareados:  $d_{xy}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_{xz}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_{yz}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_z^2(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_{x^2-y^2}(0)$ ; por lo tanto, la suma total de espines electrónicos es 0 dando lugar a un estado singulete. Cuando la diferencia de energía entre los orbitales  $d_z^2$  y  $d_{x^2-y^2}$  es pequeña, se obtiene una configuración electrónica donde hay dos electrones desapareados:  $d_{xy}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_{xz}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_{yz}(\uparrow\downarrow)$ ,  $d_z^2(\uparrow)$ ,  $d_{x^2-y^2}(\uparrow)$  de tal modo que la suma total de espines electrónicos es 1, dando lugar a un estado triplete. [27] Cuando se calcularon las energías de los estados de espín electrónicos de cada una de las estructuras, se encontró que el estado singulete era el más estable para la estructura **A** y el estado triplete el más estable para las estructuras **B** y **C**. Las bandas de vibración de estas estructuras se obtuvieron de los espectros simulados (*Tabla 3*) y corresponden a los modos normales de vibración del enlace C=N acoplados a diferentes modos normales de vibración del anillo aromático del ligante **H<sub>5</sub>OML** (*Figura 38*).

Tabla 3. Bandas de vibración experimentales y teóricas y estados de espín más estables para cada estructura.

| Estructura            | Bandas de vibración ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------|--|
| 1( $\text{Ni}^{2+}$ ) | 1644, 1586, 1539, 1512                   |
| A Singulete           | <b>1669</b> , 1592, 1520                 |
| B Triplete            | <b>1670</b> , 1660, 1599, 1595           |
| C Triplete            | <b>1695</b> , 1656, 1586, 1526           |

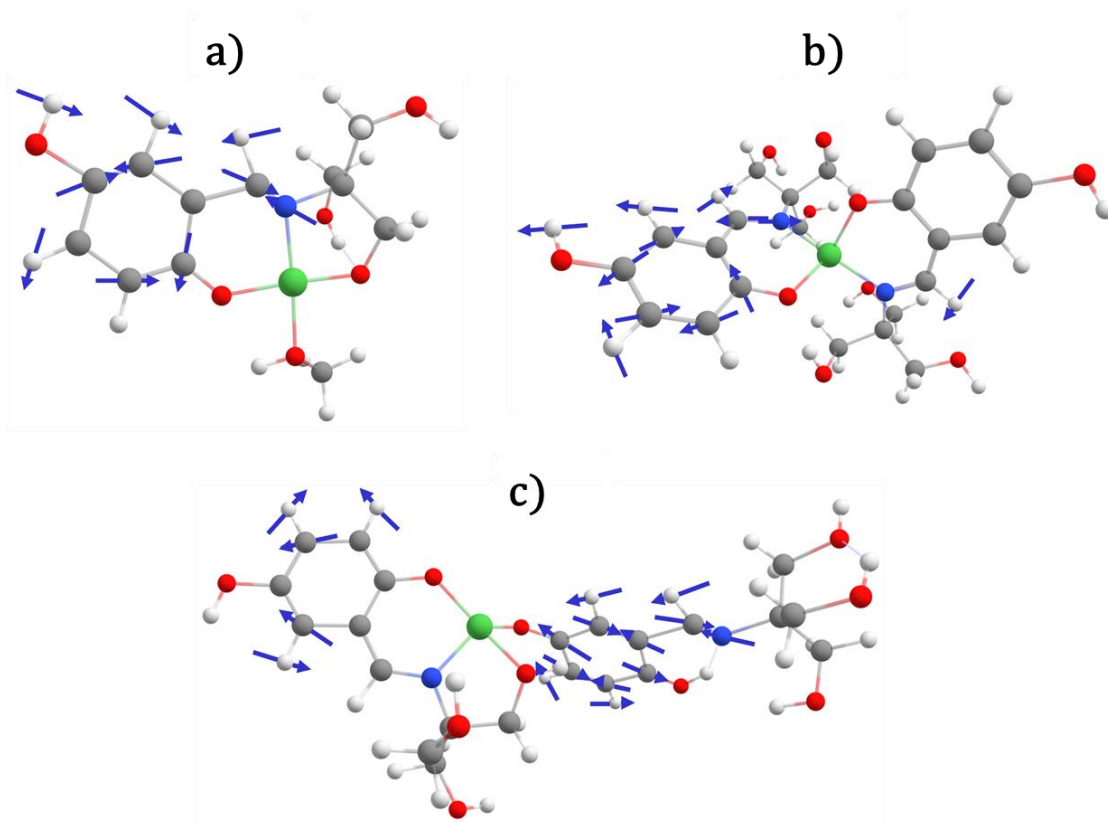


Figura 38. Modos normales de vibración de las bandas de vibración de mayor energía de: a) Singulete A,  $1669 \text{ cm}^{-1}$ , b) Triplete B,  $1670 \text{ cm}^{-1}$  y c) Triplete C,  $1695 \text{ cm}^{-1}$ . Los modos normales de vibración de las bandas de menor energía de las estructuras A, B y C se pueden encontrar en el Apéndice C, Figuras C.1 y C.2.

Para poder correlacionar los resultados experimentales con los resultados teóricos, se realizó un ajuste con gaussianas sobre la banda del espectro experimental de  $1(\text{Ni}^{2+})$  asignada a la vibración de estiramiento del enlace C=N, encontrando cuatro bandas debajo de la envolvente en:  $1644, 1586, 1539$  y  $1512 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 39).

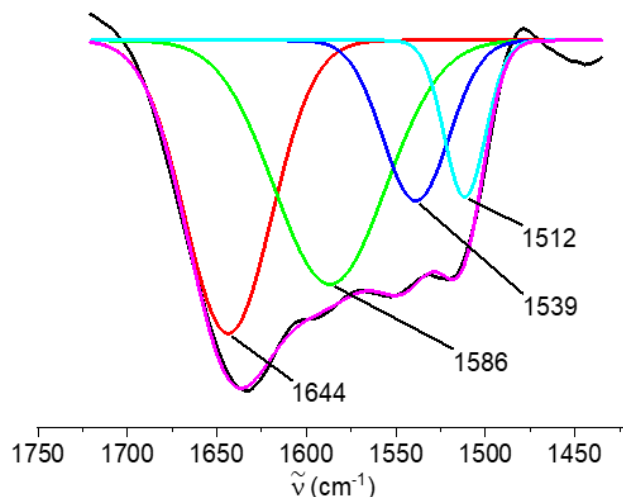


Figura 39. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración C=N del espectro experimental de  $1(\text{Ni}^{2+})$ . (Línea negra: espectro experimental, línea rosa: Ajuste acumulativo, líneas roja, verde, azul, turquesa: gaussianas encontradas con el ajuste).

Al comparar los resultados obtenidos, se observó que las 4 bandas de vibración del espectro experimental de  $1(\text{Ni}^{2+})$  (Tabla 3, Figura 39) se encontraban en un intervalo de energía cercano al de las 4 bandas de vibración de los espectros simulados de las estructuras **A**, **B** y **C** ( $1695\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabla 3). Pero, como ninguna de las bandas de vibración obtenidas mediante la simulación pudo reproducir el espectro experimental, se confirmó que en los compuestos **1-10** existen diferentes esferas de coordinación. Se esperarían resultados similares si se realizara la simulación de espectros de los compuestos **2-10** puesto que todas las bandas de vibración C=N que presentan son muy anchas. La disminución en las constantes de fuerza,  $k$ , de las bandas de vibración C=N en todos los espectros indica la disminución del carácter de doble enlace. [27]

Las bandas asignadas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O aromáticos y C-O alifáticos en el espectro del ligante  $\text{H}_5\text{OML}$  aparecen en  $1261\text{ cm}^{-1}$  y  $1047\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. [31,65,66] En los espectros de los compuestos **1-10** la banda asignada a la vibración de los enlaces C-O aromáticos se desplazó a menores números de onda debido a la

coordinación, con constantes de fuerza,  $k$ , menores que las del ligante sin coordinar, indicando un alargamiento en la distancia de dichos enlaces debido a la donación de densidad electrónica por parte del átomo de oxígeno al ion metálico necesitando menor energía para realizar la transición vibracional, otra característica observada en esta banda fue una disminución en su intensidad, que se atribuye a un cambio en la energía de los niveles vibracionales debido a la presencia del ion metálico. La banda asignada a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O alifáticos en los espectros de **1-10** presentó un aumento en el ancho de línea sugiriendo la existencia de más de una banda de vibración, por lo que se recurrió a un ajuste con gaussianas, donde se encontraron dos bandas debajo de la envolvente, una entre 1058-1039  $\text{cm}^{-1}$  y otra entre 1030-1009  $\text{cm}^{-1}$  (*Figura 40, Apéndice D Figuras D.1 y D.2*).

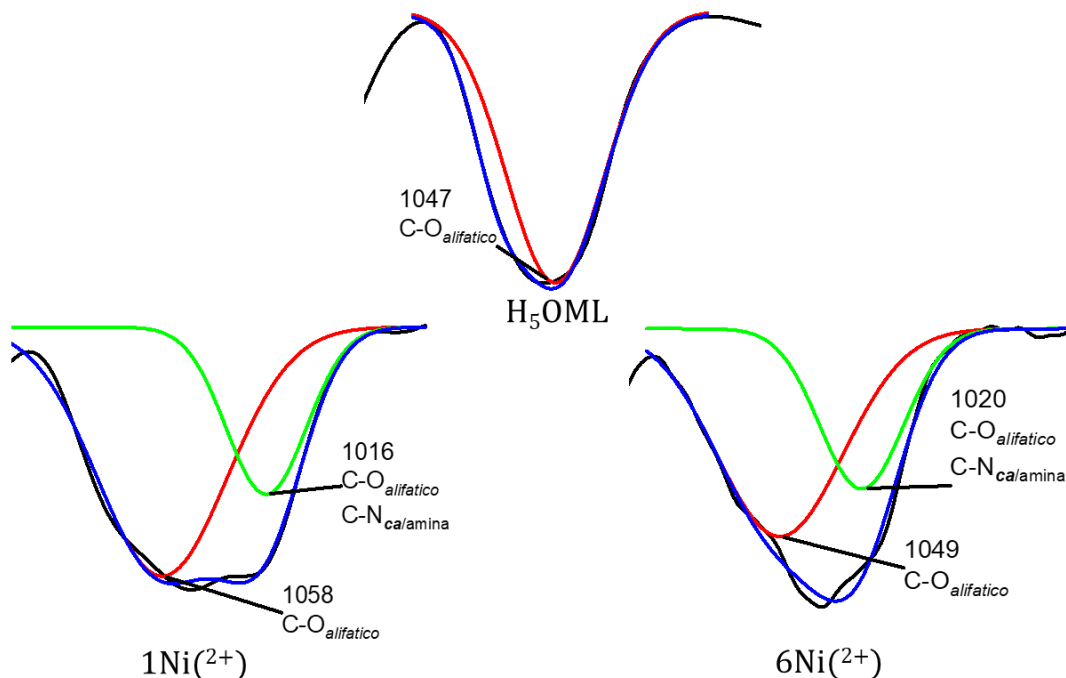


Figura 40. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración asignada al estiramiento de los enlaces C-O alifáticos de los espectros experimentales del ligante **H<sub>5</sub>OML** y **I(Ni<sup>2+</sup>)**. (Línea negra: espectro experimental, línea azul: Ajuste acumulativo, líneas roja y verde: gaussianas encontradas con el ajuste).

La asignación de las bandas encontradas debajo de la envolvente depende de dos posibles escenarios: *i*) Si en los sólidos obtenidos además de compuestos de coordinación con la forma tautomérica *ei* del ligante **H<sub>5</sub>OML** existieran algunos compuestos de coordinación con la forma tautomérica *ca* del mismo ligante o con el tris(hidroximetil)aminometano entonces las bandas observadas entre 1030-1009 cm<sup>-1</sup> corresponderían a la vibración de estiramiento del enlace C-N y las bandas entre 1058-1039 cm<sup>-1</sup> a la vibración de estiramiento de los enlaces C-O alifáticos que tienen en común los tres compuestos. *ii*) Considerando que en los sólidos obtenidos solo existieran compuestos de coordinación con el ligante **H<sub>5</sub>OML** coordinado exclusivamente en la forma tautomérica *ei* las dos bandas de vibración observadas debajo de la envolvente corresponderían a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O alifáticos de diferentes esferas de coordinación.

El espectro de IR de la sal de azida (*Figura 35*) presenta dos bandas de vibración en  $2131\text{ cm}^{-1}$  y  $640\text{ cm}^{-1}$  que fueron asignadas a las vibraciones de estiramiento y de flexión del enlace  $\text{N}_3$ , respectivamente. [69,70] La coordinación de este ligante puente a los correspondientes iones metálicos se confirmó al observar en los espectros de **6-10** el desplazamiento hacia menores números de onda de la banda de vibración de estiramiento del enlace  $\text{N}_3$  ( $2118\text{ cm}^{-1}$  en **6**( $\text{Ni}^{2+}$ ),  $2073\text{ cm}^{-1}$  en **7**( $\text{Mn}^{2+}$ ),  $2075\text{ cm}^{-1}$  en **8**( $\text{Fe}^{3+}$ ),  $2077\text{ cm}^{-1}$  en **9**( $\text{Co}^{2+}$ ) y  $2070\text{ cm}^{-1}$  en **10**( $\text{Cu}^{2+}$ )) y la desaparición de la banda asignada a la vibración de flexión del mismo enlace. [71-74] La disminución en las constantes de fuerza,  $k$ , de las bandas de vibración de estiramiento del enlace  $\text{N}_3$  informan sobre una disminución en el orden de enlace debido a la coordinación del átomo de nitrógeno al ion metálico. [27]

Como se mencionó en el *Capítulo 1*, el ligante puente azido presenta diferentes modos de coordinación que pueden ser identificados en los espectros de IR por la posición de la banda de vibración  $\text{N}_3$ , el modo *end-on* ( $\mu-1,1$ ) aparece en energías mayores que  $2060\text{ cm}^{-1}$ , el modo *end-end* ( $\mu-1,3$ ) en energías menores que  $2060\text{ cm}^{-1}$  y el modo de coordinación terminal en energías menores que  $2040\text{ cm}^{-1}$ . [75-81] Para conocer los posibles modos de coordinación que el ligante puente azido presenta en cada uno de los compuestos obtenidos se realizó un ajuste con gaussianas sobre la banda de estiramiento del enlace  $\text{N}_3$  de los espectros de la sal de azida y de los compuestos **6-10** (*Figura 41*).

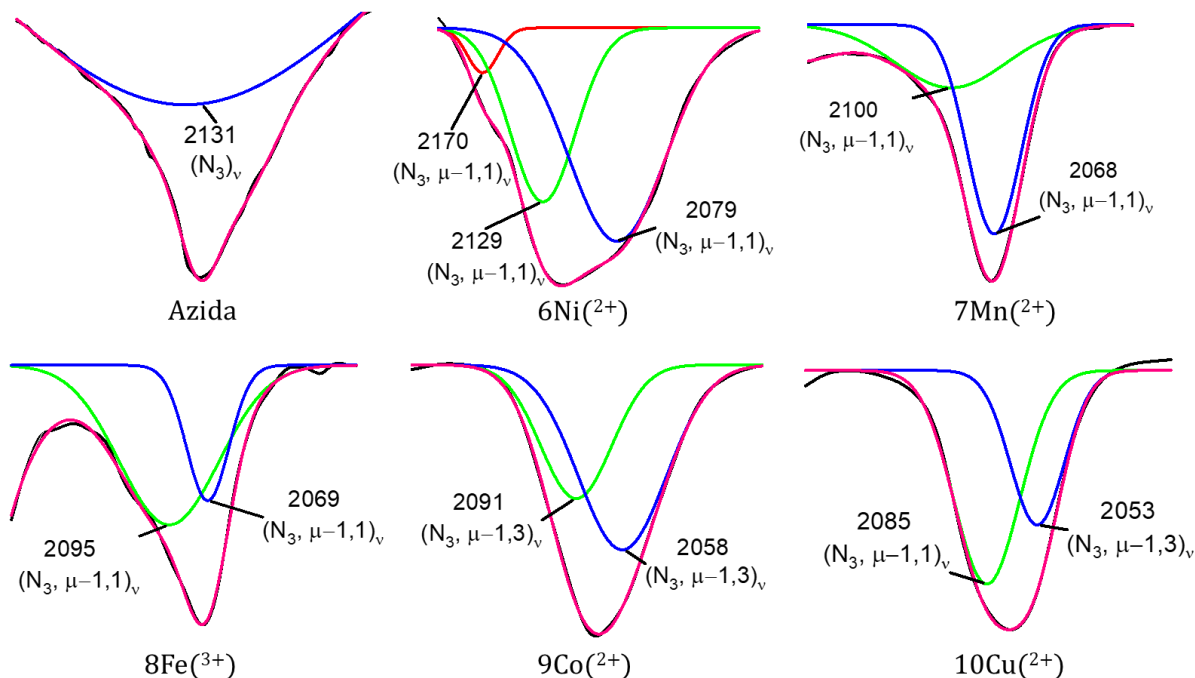


Figura 41. Deconvolución con gaussianas de la banda de vibración correspondiente al enlace  $N=N$  de la sal de azida de sodio y de los compuestos **6**( $Ni^{2+}$ ), **7**( $Mn^{2+}$ ), **8**( $Fe^{3+}$ ), **9**( $Co^{2+}$ ) y **10**( $Cu^{2+}$ ).

Por la posición de las bandas obtenidas en la deconvolución se propone que en los compuestos **6-8** el ligante puente se encuentra coordinando con el modo *end-on* ( $\mu-1,1$ ) y en los compuestos **9**( $Co^{2+}$ ) y **10**( $Cu^{2+}$ ) además del modo *end-on* ( $\mu-1,1$ ) el ligante puente también se encuentra coordinado con el modo *end-end* ( $\mu-1,3$ ). [75-81] En todas las deconvoluciones se observa más de una banda de vibración sugiriendo que el ligante puente puede estar coordinado en diferentes esferas de coordinación, se descarta la posibilidad de tener azida terminal debido a que no se observa ninguna banda debajo de los  $2040\text{ cm}^{-1}$ . [75-81]

Generalmente los compuestos de coordinación presentan bandas de vibración poco permitidas en la región del IR lejano entre  $600-400\text{ cm}^{-1}$  características de las vibraciones de estiramiento de los nuevos enlaces O-Metal y N-Metal que confirman la coordinación de los

ligantes. [82] En los espectros de **1-10** se observaron dichas bandas en: 509 y 422  $\text{cm}^{-1}$  para **1(Ni<sup>2+</sup>)**, 471 y 426  $\text{cm}^{-1}$  para **2(Mn<sup>2+</sup>)**, 583 y 515  $\text{cm}^{-1}$  para **3(Fe<sup>3+</sup>)**, 517 y 444  $\text{cm}^{-1}$  para **4(Co<sup>2+</sup>)**, 474 y 417  $\text{cm}^{-1}$  para **5(Cu<sup>2+</sup>)**, 600 y 434  $\text{cm}^{-1}$  para **6(Ni<sup>2+</sup>)**, 586 y 420  $\text{cm}^{-1}$  para **7(Mn<sup>2+</sup>)**, 577 y 422  $\text{cm}^{-1}$  para **8(Fe<sup>3+</sup>)**, 590 y 422  $\text{cm}^{-1}$  para **9(Co<sup>2+</sup>)** y 608 y 413  $\text{cm}^{-1}$  para **10(Cu<sup>2+</sup>)**, Figuras 42 y 43

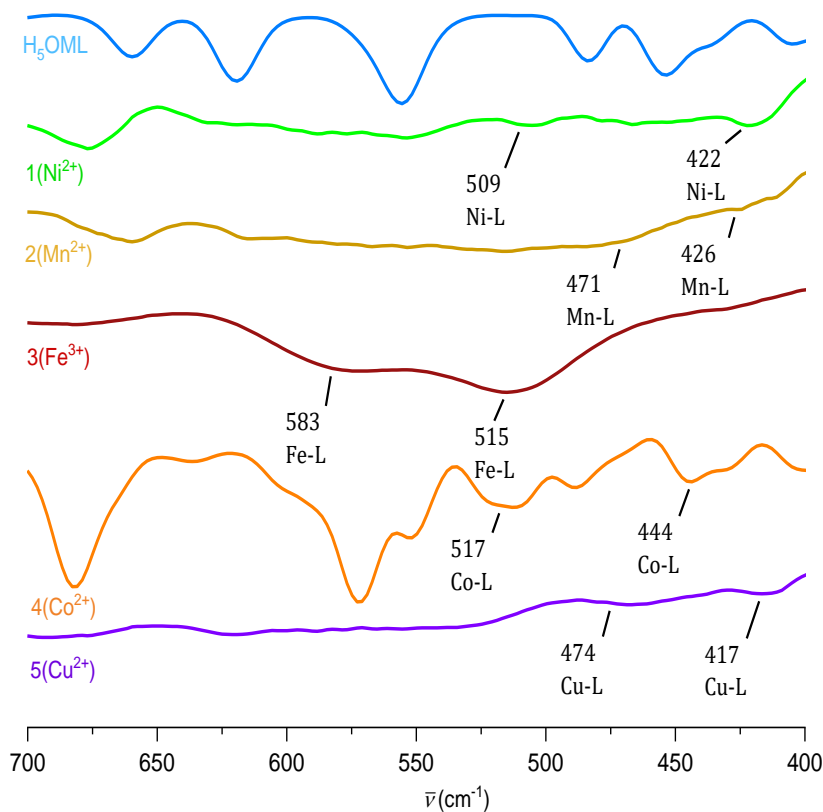


Figura 42. Acercamiento de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** en la región que comprende los 700-400  $\text{cm}^{-1}$ .

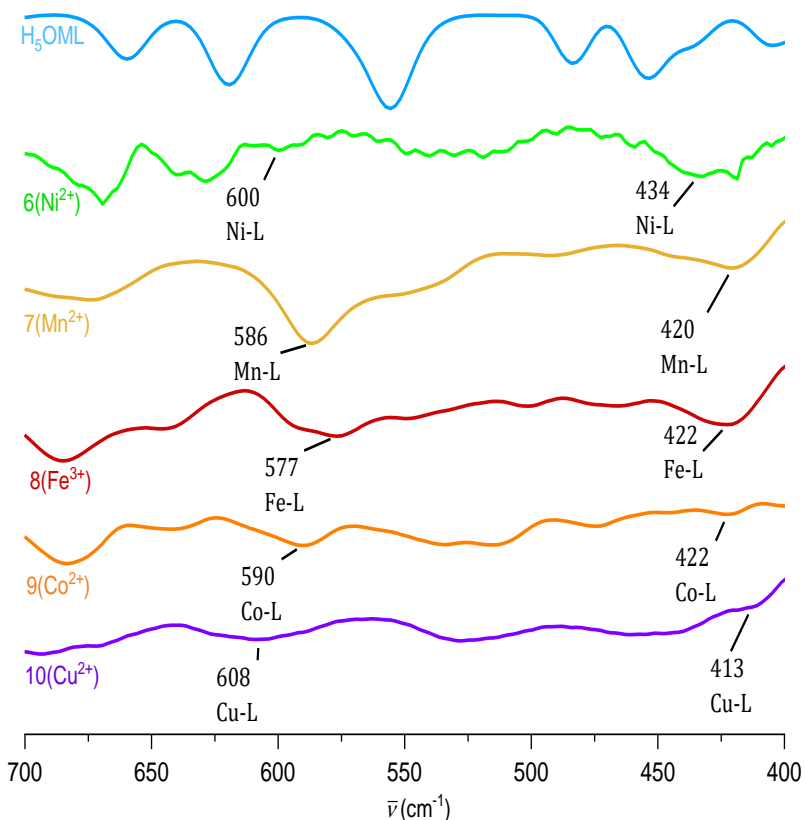


Figura 43. Acercamiento de los espectros de IR del ligante  $H_5OML$  y de los compuestos  $6(Ni^{2+})$ ,  $7(Mn^{2+})$ ,  $8(Fe^{3+})$ ,  $9(Co^{2+})$  y  $10(Cu^{2+})$  en la región que comprende los 700-400  $cm^{-1}$ .

En el espectro del compuesto  $5(Cu^{2+})$  se observó la aparición de una nueva banda en 1744  $cm^{-1}$  correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace N=O del ion nitrato cuando actúa como contraión en la estructura molecular. [83] La presencia de este ion en el compuesto se atribuye al uso de nitrato de cobre como sal metálica para la síntesis de este compuesto.

Con base en la discusión anterior, se propone que la forma tautomérica *ei* del ligante  $H_5OML$  es la especie predominante en **1-10** porque las bandas de vibración observadas en todos los espectros corresponden a los enlaces presentes en dicho tautómero. Los enlaces C-O alifáticos y aromáticos, O-H alifáticos que no fueron desprotonados y el enlace C=N imínico participan en la coordinación de los compuestos **1-5** y en los compuestos **6-10**

además de los enlaces mencionados anteriormente también participa en la coordinación el enlace N<sub>3</sub> del ligante puente azido con el modo de coordinación *end-on* ( $\mu-1,1$ ) en **6-8** y con los modos *end-on* ( $\mu-1,1$ ) y *end-end* ( $\mu-1,3$ ) en **9** y **10**. No se puede descartar la posibilidad de tener compuestos y/o esferas de coordinación con la forma tautomérica *ca* o con los productos de descomposición (aldehído y amina) del ligante **H<sub>5</sub>OML** debido a que las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-N, C=O y N-H que tienen en común dichos compuestos presentan energías cercanas a las de las bandas de vibración de los enlaces presentes en el tautómero *ei*, además de que los resultados obtenidos del análisis elemental sustentan esta posibilidad.

### 3.1.4 CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA POR ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA VISIBLE

La caracterización electrónica del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1-10** también se realizó mediante espectroscopia de UV-Vis. Los espectros de los compuestos parcialmente solubles fueron obtenidos en metanol (MeOH), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y agua (H<sub>2</sub>O), dichos espectros son presentados en términos de Absorbancia/gramo (A/g) puesto que no se cuenta con la fórmula molecular de los compuestos para poder calcular la concentración de la muestra y de esta forma transformar los espectros en términos de absorptividad molar ( $\zeta$ ). Los espectros de los compuestos insolubles se obtuvieron a partir de las aguas madre por lo anterior se presentan en términos de absorbancia. Mediante una deconvolución con gaussianas se ajustaron los espectros experimentales para conocer el número de transiciones debajo de la envolvente. A partir de sus  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se calcularon las energías de las transiciones y se construyeron diagramas de OM (*Apéndice E, Figuras E.1 y E.2*). Con base en lo anterior, en la bibliografía y en los diagramas de Orgel, Tanabe y Sugano se propusieron las posibles geometrías alrededor del centro metálico para cada uno de los compuestos obtenidos. [27] En la *Tabla 4* se resumen las transiciones electrónicas del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1-10**.

Tabla 4. Transiciones electrónicas de los espectros experimentales del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1-10**.

| Compuesto                 | Configuración electrónica | $\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm) | Energía (cm <sup>-1</sup> ) | Transición        | Geometría            |
|---------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| <b>H<sub>5</sub>OML</b>   | -                         | 215                          | 46 511                      | $n-\sigma^*$      | -                    |
|                           |                           | 233                          | 42 918                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 260                          | 38 461                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 281                          | 35 587                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 350                          | 28 571                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 440                          | 22 727                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
| <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b> | $d^8$                     | 219                          | 45 662                      | $\pi-\pi^*$       | Cuadrada plana (CP)  |
|                           |                           | 224                          | 44 642                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 243                          | 41 152                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 308                          | 32 467                      | TCLM              |                      |
|                           |                           | 414                          | 24 154                      | $d-d$             |                      |
|                           |                           | 540                          | 18 518                      | $d-d$             |                      |
| <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b> | $d^5$                     | 202                          | 49 504                      | $\sigma-\sigma^*$ | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 307                          | 32 573                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 447                          | 22371                       | $n-\pi^*$         |                      |
| <b>3(Fe<sup>3+</sup>)</b> | $d^5$                     | 223                          | 44 843                      | $\pi-\pi^*$       | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 237                          | 42 194                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 321                          | 31 152                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 360                          | 27 777                      | TCLM              |                      |
| <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b> | $d^7$                     | 224                          | 44 642                      | $\pi-\pi^*$       | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 246                          | 40 650                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 270                          | 33 037                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 411                          | 24 330                      | TCML              |                      |
|                           |                           | 520                          | 19 230                      | $d-d$             |                      |
|                           |                           | 1055                         | 9 478                       | $d-d$             |                      |
| <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b> | $d^9$                     | 307                          | 32 573                      | $\pi-\pi^*$       | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 398                          | 25 125                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 441                          | 22 675                      | TCLM              |                      |
|                           |                           | 508                          | 19 685                      | $d-d$             |                      |
| <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b> | $d^8$                     | 267                          | 37 453                      | $\pi-\pi^*$       | Cuadrada plana (CP)  |
|                           |                           | 277                          | 36 101                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 295                          | 33 898                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 374                          | 26 737                      | TCLM              |                      |
|                           |                           | 532                          | 18 796                      | $d-d$             |                      |
| <b>7(Mn<sup>2+</sup>)</b> | $d^5$                     | 223                          | 44 843                      | $\pi-\pi^*$       | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 295                          | 33 898                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 317                          | 31 545                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 433                          | 23 094                      | TCLM              |                      |
| <b>8(Fe<sup>3+</sup>)</b> | $d^5$                     | 226                          | 44 247                      | $\pi-\pi^*$       | Octaédrica ( $O_h$ ) |
|                           |                           | 268                          | 37 313                      | $\pi-\pi^*$       |                      |
|                           |                           | 313                          | 31 948                      | $n-\pi^*$         |                      |
|                           |                           | 409                          | 24 449                      | TCLM              |                      |

|                            |                      |        |            |                    |   |
|----------------------------|----------------------|--------|------------|--------------------|---|
| <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b>  | <i>d<sup>7</sup></i> | 269    | 37 174     | $\pi\text{-}\pi^*$ | Bipirámide<br>trigonal<br>( <i>BPT</i> )          |
|                            |                      | 305    | 32 786     | $\pi\text{-}\pi^*$ |   |
|                            |                      | 420    | 23 809     | <i>TCML</i>        |   |
|                            |                      | 541    | 18 484     | <i>d-d</i>         |   |
|                            |                      | 614    | 16 286     | <i>d-d</i>         |   |
|                            |                      | 677    | 14 771     | <i>d-d</i>         |   |
| <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b> | <i>d<sup>9</sup></i> | 726    | 13 774     | <i>d-d</i>         | Pirámide de<br>base<br>cuadrada<br>( <i>PBC</i> ) |
|                            |                      | 259    | 38 610     | $\pi\text{-}\pi^*$ |   |
|                            |                      | 312    | 32 051     | $n\text{-}\pi^*$   |   |
|                            |                      | 389    | 25 706     | <i>TCLM</i>        |   |
|                            |                      | 512    | 19 531     | <i>d-d</i>         |   |
|                            | 712                  | 14 044 | <i>d-d</i> |                    |   |

### 3.1.4.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS 1-10

En la *Figura 44* se presenta el espectro de UV-Vis del ligante **H<sub>5</sub>OML** con seis gaussianas debajo de la envolvente con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  entre 210-440 nm asignadas de la siguiente manera: Las bandas de absorción observadas en 215 y 281 nm fueron asignadas a las transiciones  $n\rightarrow\sigma^*$  y  $n\rightarrow\pi^*$  de los pares de electrones libres de los heteroátomos, las bandas en 233 y 260 nm se asignaron a las transiciones  $\pi\rightarrow\pi^*$  de la parte insaturada y aromática del ligante [27,31] y con base en el estudio tautomérico de los ligantes las bandas en 350 y 440 nm se asignaron a las transiciones  $\pi\rightarrow\pi^*$  de los tautómeros *ei* y *ca*, respectivamente. [43]

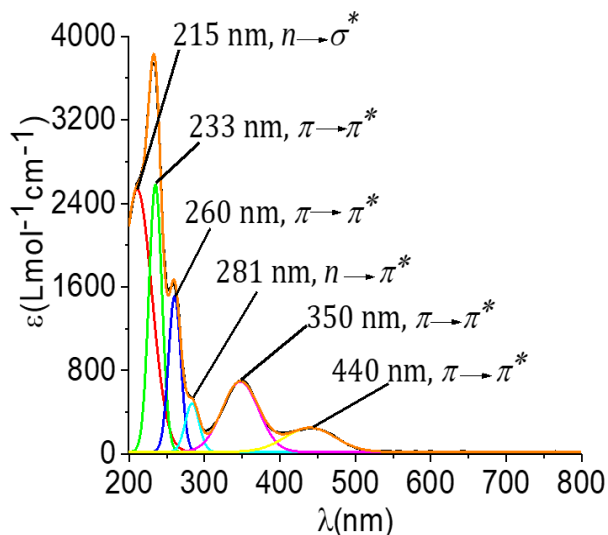
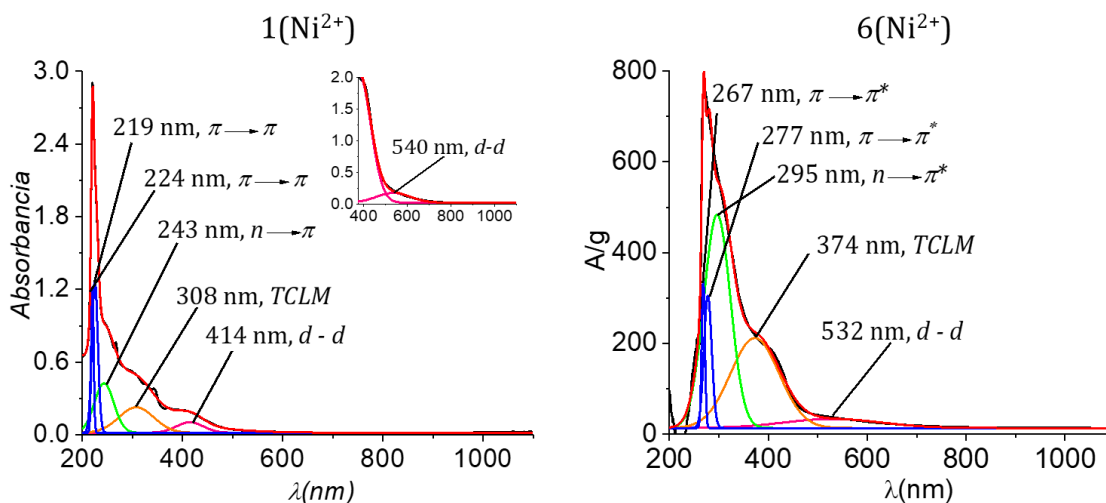


Figura 44. Espectro de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-600 nm del ligante **H<sub>5</sub>OML**.

En todos los espectros de UV-Vis de los compuestos **1-10** se observaron las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  del ligante **H<sub>5</sub>OML**, así como la aparición de bandas de transferencia de carga y transiciones  $d-d$ , confirmando la presencia y la coordinación del ligante **H<sub>5</sub>OML** a los correspondientes iones metálicos. En los espectros de UV-Vis de **1-10** no se puede diferenciar que tautómero (*ei* o *ca*) es el que se encuentra coordinado debido a que las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  que originalmente aparecían en 350 y 440 nm ya no se observan en los espectros debido a la coordinación, pero con base en el estudio tautomérico se espera que el tautómero más favorecido en las esferas de coordinación sea el *ei*. Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  observadas en los espectros de UV-Vis de **1-10**, también podrían corresponder a las transiciones de los pares de electrones libres de los heteroátomos y de la parte aromática presentes en los productos de la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML** (aldehído y amina), [60-62] por lo tanto, no se puede descartar la presencia de dichos compuestos en las esferas de coordinación. Las transiciones del ligante puente azida no se observan en los

espectros de **6-10** debido a que estas aparecen en longitudes de onda menores a 200 nm, pero su coordinación se confirmó con los espectros de IR. [27]

Los espectros de UV-Vis de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y **6(Ni<sup>2+</sup>)** se presentan en la *Figura 45*. Con base en sus diagramas de OM (*Apéndice E, Figuras E.1 y E.2*) las bandas observadas en 308 nm para **1(Ni<sup>2+</sup>)** y en 374 nm para **6(Ni<sup>2+</sup>)** fueron asignadas a bandas de *TCLM* [30] y las bandas en 414 y 540 nm para **1(Ni<sup>2+</sup>)** y en 532 nm para **6(Ni<sup>2+</sup>)** se asignaron a transiciones *d-d* que con base en su energía y en la bibliografía sugieren una geometría cuadrada plana alrededor del centro metálico, para ambos compuestos [84,85].



*Figura 45. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1100 nm de 1(Ni<sup>2+</sup>) y 6(Ni<sup>2+</sup>).*

El ion níquel Ni<sup>2+</sup> tiene una configuración electrónica *d<sup>8</sup>* y un término espectroscópico <sup>3</sup>*F* como ion libre, en un campo ligante con geometría cuadrada plana y simetría *D<sub>4h</sub>* los orbitales degenerados *E<sub>g</sub>* (*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>*, *d<sub>z<sup>2</sup></sub>*) y *T<sub>2g</sub>* (*d<sub>xy</sub>*, *d<sub>xz</sub>*, *d<sub>yz</sub>*) correspondientes a una simetría octaédrica (*O<sub>h</sub>*) se desdoblan en los orbitales *E<sub>g</sub>*(*d<sub>xz</sub>*, *d<sub>yz</sub>*), *B<sub>2g</sub>*(*d<sub>xy</sub>*), *B<sub>1g</sub>*(*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>*) y *A<sub>1g</sub>*(*d<sub>z<sup>2</sup></sub>*) debido a la ausencia de ligantes axiales y a la fuerza de campo ligante (*Figura 46a*). [27] Por lo

anterior, las bandas de absorción observadas en el espectro de  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  en 414 y 540 nm se asignan a las transiciones  $B_{1g} \rightarrow A_{1g}$  y  $B_{2g} \rightarrow A_{1g}$ , respectivamente. [85,86]

En el espectro de UV-Vis del compuesto  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$  no se observa la transición  $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$  esperada para una geometría cuadrada plana como la que se propone para este compuesto, mostrando un estado triplete anómalo del ion  $Ni^{2+}$ , [27] debido a que los orbitales  $B_{2g}$  y  $B_{1g}$  se encuentran muy cercanos en energía y los electrones están desapareados, uno en cada orbital (*Figura 46b*). Lo anterior es congruente con una alta distorsión en el plano  $xy$  de la molécula que genera la desestabilización del orbital  $B_{2g}(d_{xy})$  con una energía cercana a la del orbital  $B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ . [27] Por todo lo anterior, la única transición  $d-d$  observada en el espectro de este compuesto en 532 nm es asignada a la transición  $A_{1g} \rightarrow B_{1g}$ . [85,86]

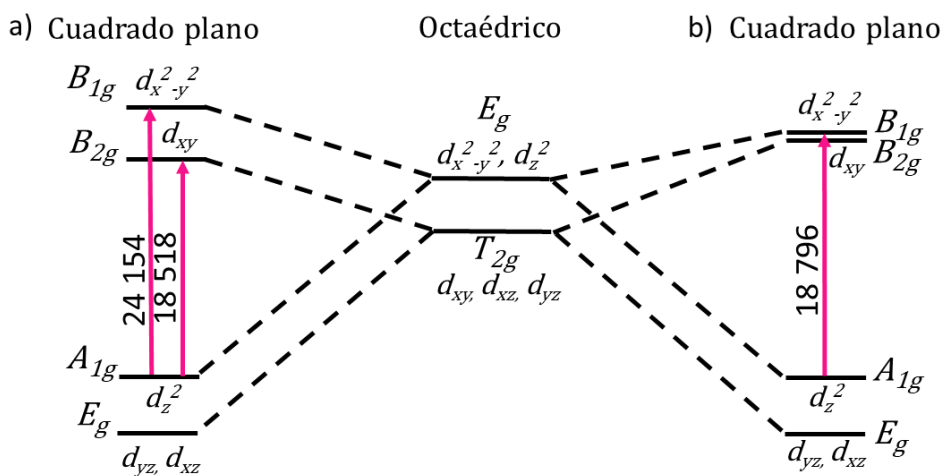
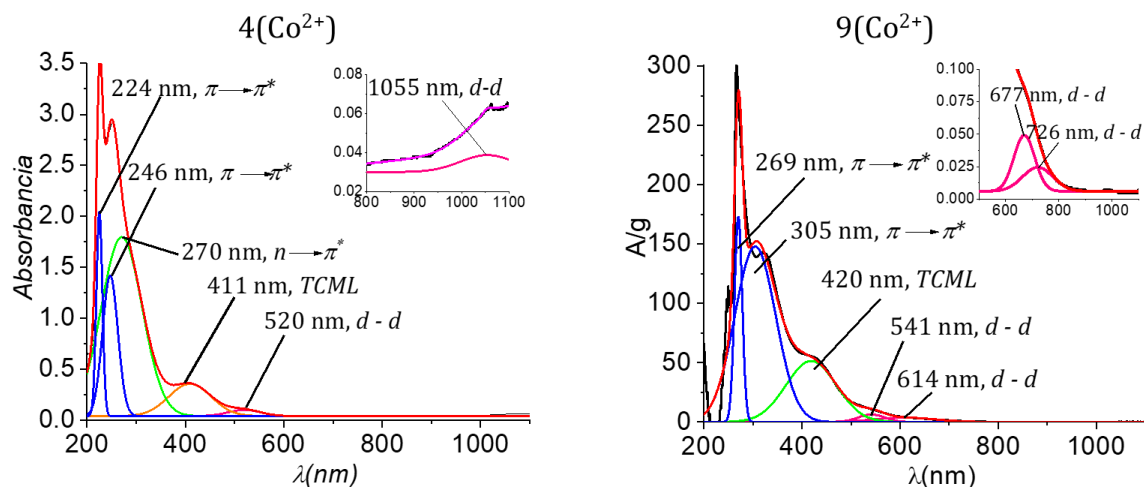


Figura 46. Diagrama de orbitales moleculares propuesto para la geometría CP de: a)  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y b)  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$ .

Los espectros de UV-Vis de  $\mathbf{2,7(Mn^{2+})}$  y  $\mathbf{3,8(Fe^{3+})}$  se presentan en el Apéndice F, *Figura F.1*. Estos espectros tienen en común la ausencia de transiciones  $d-d$  informándonos que los compuestos son de alto espín  $s = 5/2$  y campo ligante bajo con una estructura electrónica,  $T_{2g}^3 E_g^2$ , por lo que las transiciones se encuentran doblemente prohibidas por reglas de selección (multiplicidad de espín y Laporte). [27,86] Con base en lo anterior se

concluye una geometría octaédrica alrededor del centro metálico para los 4 compuestos, donde las transiciones  $d-d$  observadas en los espectros se asignan a la transición  ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ . [87,88] Las bandas de TCLM en los espectros de **2**(Mn<sup>2+</sup>), **3**(Fe<sup>3+</sup>), **7**(Mn<sup>2+</sup>) y **8**(Fe<sup>3+</sup>) en 447, 360, 433 y 409 nm, confirman la coordinación del ligante con los correspondientes iones metálicos. [30]

Los espectros de **4**(Co<sup>2+</sup>) y **9**(Co<sup>2+</sup>) se presentan en la *Figura 47*. En ambos espectros es clara la diferencia en el número de transiciones  $d-d$  y en sus energías debido a efectos de campo cristalino y al tipo de ligantes que forman la esfera de coordinación.



*Figura 47. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1100 nm de **4**(Co<sup>2+</sup>) y **9**(Co<sup>2+</sup>).*

Las transiciones  $d-d$  observadas en el espectro de **4**(Co<sup>2+</sup>) en 520 y 1055 nm corresponden a una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. [86,89] El ion Co<sup>2+</sup> libre de alto espín, con configuración electrónica  $d^7$ , presenta los términos espectroscópicos  ${}^4F$ ,  ${}^4P$  y  ${}^2G$  en su estado basal. [27] Pero, en un entorno octaédrico con simetría  $O_h$ , el término  ${}^4F$  rompe su degeneración en dos estados triplemente degenerados  $T_1(F)$  ( $T_{2g}{}^5E_g{}^2$ ) y  $T_2(F)$  ( $T_{2g}{}^4E_g{}^3$ ) y en un estado monodegenerado  $A_2$ , mientras que el término  ${}^4P$  rompe su

degeneración en un estado triplemente degenerado  $T_1(P)$  ( $T_{2g}^4E_g^3$ ) tal y como se observa en el diagrama de Orgel para compuestos con esta geometría y configuración electrónica (Figura 48). [27] Con base en lo anterior, la asignación de las transiciones electrónicas observadas en el espectro de este compuesto es:  ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$  520 nm y  ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$  1055 nm [27,86,99].

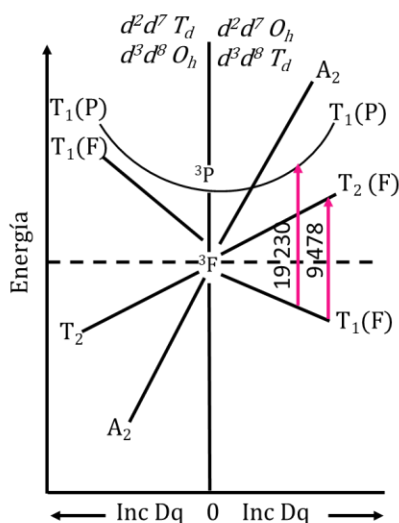


Figura 48. Diagrama de Orgel propuesto para el compuesto  $4(\text{Co}^{2+})$ . [27]

Por otro lado, el número y la energía de las transiciones  $d-d$  del compuesto  $9(\text{Co}^{2+})$  sugieren una geometría bipirámide trigonal alrededor del centro metálico con simetría  $D_{3h}$ . [86,90] En un campo ligante bajo y una simetría  $D_{3h}$ , el término espectroscópico  ${}^4F$  se desdobra en los términos  ${}^4A_2'$ ,  ${}^4A_1''$ ,  ${}^4A_2''$ ,  ${}^4E''$ ,  ${}^4E'$ . El término  ${}^4P$  se desdobra en los términos  ${}^4A_2'$  y  ${}^4E''$  y el término  ${}^2G$  rompe su degeneración en el término  ${}^2E'$  (Figura 49). Por lo anterior, la banda en 541 nm se asigna a la transición  ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4E''({}^4P)$ , en 614 nm a la transición  ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4A_2'({}^4P)$  en 677 nm a la transición  ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^4E'({}^4F)$  y en 726 nm a la transición  ${}^4A_2'({}^4F) \rightarrow {}^2E'({}^2G)$  [86,90]. Con base en los diagramas de OM (Apéndice E, Figuras E.1 y E.2) para estos compuestos, las bandas de absorción observadas en 411 nm

para  $4(\text{Co}^{2+})$  y en 420 nm para  $9(\text{Co}^{2+})$  fueron asignadas a bandas de TCML, confirmando la coordinación con el ion metálico.

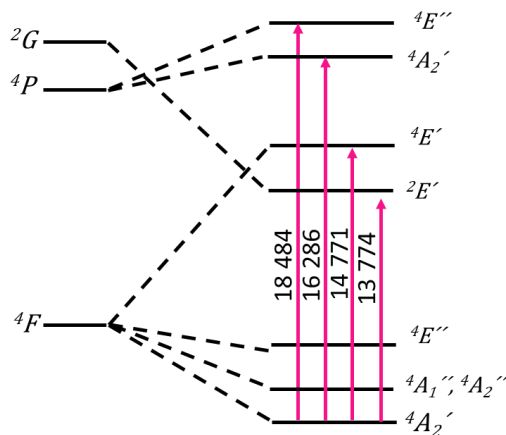


Figura 49. Diagrama de OM para un ion de  $\text{Co}^{2+}$  de alto espín con geometría BPT. [93]

En la Figura 50 se presentan los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$ , al igual que en los compuestos de cobalto, el número de bandas y su posición en el espectro indican que ambos compuestos presentan diferentes geometrías. En el espectro de  $5(\text{Cu}^{2+})$  solo se observa una banda  $d-d$  en 508 nm que corresponde a una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. [86,91] El ion  $\text{Cu}^{2+}$  tiene una configuración electrónica  $d^9$  con un electrón desapareado y un término espectroscópico  $^2D$  como ion libre. [27] En un entorno octaédrico con simetría  $O_h$ , los OA  $d$  se desdoblan en los estados  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) y  $E_g$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_z^2$ ) donde solo existe una transición asignada como  $^2T_{2g} \rightarrow ^2E_g$  y corresponde a la transición en 508 nm observada en el espectro de este compuesto. [86,91]

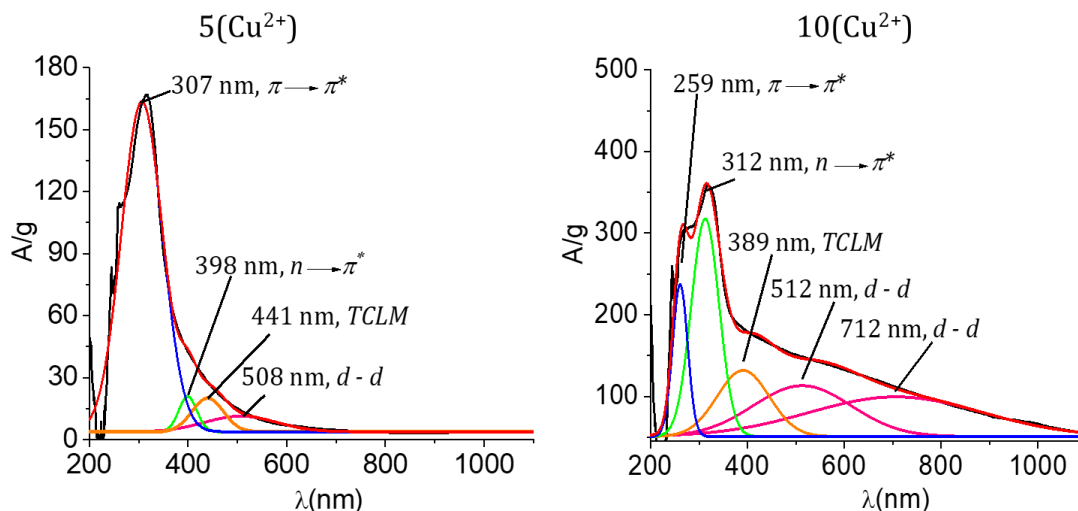


Figura 50. Espectros de UV-Vis con deconvolución con gaussianas en la región entre 200-1000 nm de **5(Cu<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)**.

En espectro del compuesto **10(Cu<sup>2+</sup>)** dos bandas  $d-d$  en 512 y 712 nm son observadas y corresponden a una geometría pirámide de base cuadrada alrededor del centro metálico. [86,92] En este caso el término espectroscópico  $^2D$  del ion  $\text{Cu}^{2+}$  libre en un campo ligante con simetría  $C_{4v}$  rompe su degeneración en los términos  $^2B_{1g}(d_x^2-y^2)$ ,  $^2A_{1g}(d_z^2)$ ,  $^2E_g(d_{xz}, d_{yz})$  y  $^2B_{2g}(d_{xy})$ ; por lo tanto, las absorciones observadas en 553 y 740 nm se asignan a las transiciones  $^2B_{1g} \rightarrow ^2E_g$  y  $^2A_{1g} \rightarrow ^2E_g$ , respectivamente. [86,92]

Con base en los resultados obtenidos en la caracterización electrónica por espectroscopia de UV-Vis de **1-10** se concluye que en todos los compuestos el ligante **H<sub>5</sub>OML** forma parte de las esferas de coordinación, pero no se puede descartar la presencia de otro tipo de ligantes como los productos de la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML** porque tienen en común las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$  observadas en todos los espectros de UV-Vis. En la mayor parte de los compuestos sintetizados a partir del ligante **H<sub>5</sub>OML** se favorecieron esferas de coordinación con una geometría octaédrica (**2-5**) a excepción del compuesto **1(Ni<sup>2+</sup>)** donde la esfera de coordinación presenta una geometría cuadrada plana. Las esferas

de coordinación de los compuestos sintetizados a partir del ligante puente azido y del ligante  $\text{H}_3\text{OML}$  presentaron diferentes geometrías como: cuadrada plana en **6**( $\text{Ni}^{2+}$ ), octaédrica en **7**( $\text{Mn}^{2+}$ ) y **8**( $\text{Fe}^{2+}$ ), bipirámide trigonal en **9**( $\text{Co}^{2+}$ ) y pirámide de base cuadrada en **10**( $\text{Cu}^{2+}$ ).

### 3.1.4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS POSIBLES GEOMETRÍAS DE **1-10**

Al no contar con la estructura cristalina de los compuestos **1-10**, se trató de obtener más información sobre la estructura de las esferas de coordinación a partir de los espectros de UV-Vis, por lo anterior, se realizó un estudio sistemático basado en la literatura científica para establecer una correlación entre las longitudes de onda de las transiciones  $d-d$  y los parámetros de distorsión reportados para las geometrías propuestas en este trabajo.

Los complejos pentacoordinados pueden describirse estructuralmente como pirámides de base cuadrada ( $pbq$ ) o bipirámides trigonales ( $bpt$ ), ambas estructuras pueden ser regulares, distorsionadas o pueden existir como estructuras intermedias entre dichas geometrías. [93] Una estructura con geometría pirámide de base cuadrada perfecta está asociada a los ángulos  $\alpha$  y  $\beta = 180^\circ$ , donde  $\alpha$  es el ángulo formado por los átomos DMC y  $\beta$  es el ángulo formado por los átomos BAE (*Figura 51a*). Por otro lado, en una estructura con geometría bipirámide trigonal perfecta el ángulo  $\alpha = 120^\circ$  y está formado por los átomos EMD mientras que el ángulo  $\beta = 180^\circ$  y está formado por los átomos BMC (*Figura 51b*). [94]

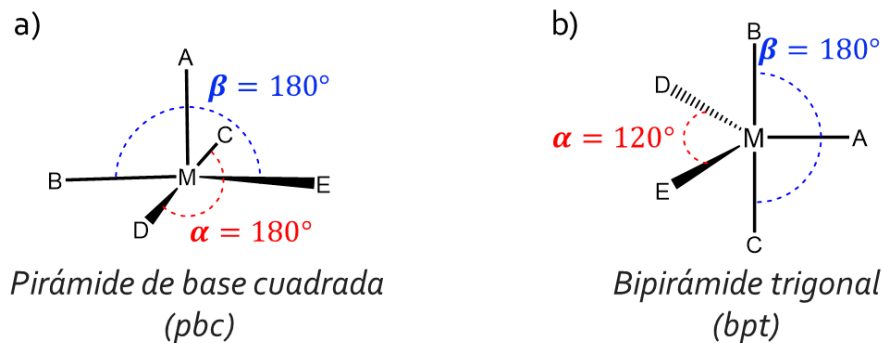


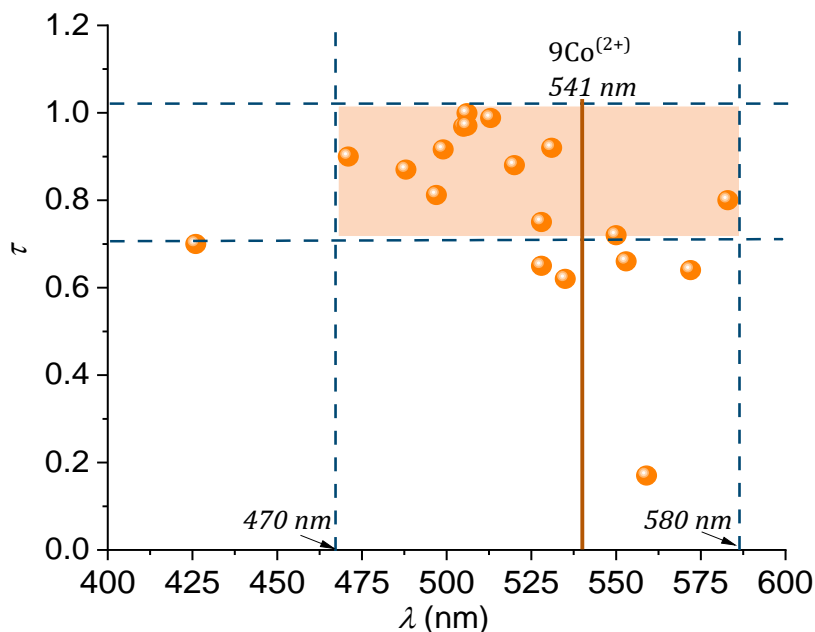
Figura 51. Estructura pirámide de base cuadrada con la representación de los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$ . [97]

Un parámetro geométrico que da información sobre el grado de trigonalidad dentro del continuo estructural entre bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada es el parámetro  $\tau$ , propuesto por Addison en 1984 cuya fórmula es:

$$\tau = \frac{\beta - \alpha}{60} \quad \text{Ecuación 60}$$

donde  $\tau = 1$  para una geometría bipirámide trigonal perfecta y  $\tau = 0$  para una geometría pirámide base cuadrada perfecta. [94]

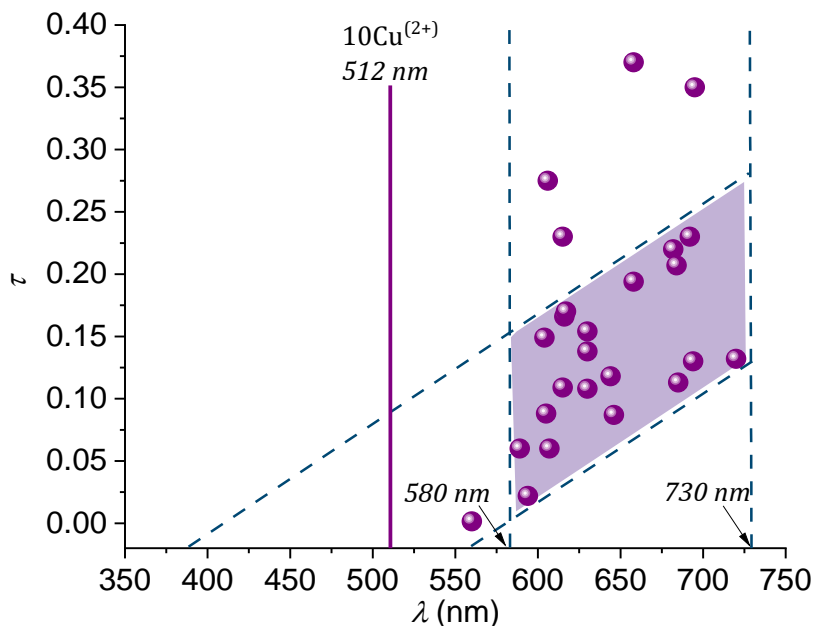
Para  $9(\text{Co}^{2+})$  se propuso una geometría bipirámide trigonal alrededor del centro metálico, para conocer su grado de distorsión se calcularon los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  de 19 estructuras cristalinas de  $\text{Co}^{2+}$  sintetizadas a partir de ligantes bases de Schiff con dicha geometría, [95-104] los valores obtenidos fueron sustituidos en la Ecuación 60 y los resultados obtenidos se resumen en la Gráfica 2.



Gráfica 2. Correlación entre las  $\lambda$  de las bandas de absorción  $d-d$  y el parámetro  $\tau$  en compuestos de  $\text{Co}^{2+}$  con geometría bipirámide trigonal a partir de ligantes similares al  $\text{H}_5\text{OML}$ .

Como se puede observar en la *Gráfica 2*, es clara la tendencia de que en longitudes de onda entre 470 y 580 nm la mayoría de los compuestos presentan valores de  $\tau$  entre 0.7-1, indicando una ligera distorsión en la geometría bipirámide trigonal. Como la banda  $d-d$  para  $9(\text{Co}^{2+})$  aparece en 541 nm, se propone que existe una alta posibilidad de tener una baja simetría en la estructura de dicho compuesto. [94]

Para conocer el grado de distorsión en la geometría pirámide de base cuadrada propuesta para  $10(\text{Cu}^{2+})$ , se calculó el parámetro  $\tau$  de 18 estructuras cristalinas de  $\text{Cu}^{2+}$  [25,105-122] y los resultados obtenidos se presentan en la *Gráfica 3*.



Gráfica 3. Correlación entre las  $\lambda$  de las bandas de absorción  $d-d$  y el parámetro  $\tau$  en compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  con geometría pirámide de base cuadrada y ligantes tipo bases de Schiff.

En la Gráfica 3 se observó que la mayoría de los compuestos estudiados presentan valores de  $\tau$  de 0.03-0.25, entre 580 y 730 nm, indicando una ligera distorsión en su geometría. Solo un compuesto presentó un valor de  $\tau$  cercano a cero ( $\tau = 0.0015$ ) debajo de los 580 nm aproximándose a la pirámide de base cuadrada perfecta. Con base en los resultados anteriores y en la transición  $d-d$  observada en el espectro de UV-Vis de **10**( $\text{Cu}^{2+}$ ) en 520 nm se concluye que este compuesto presenta una estructura casi perfecta.

Para los compuestos **2**( $\text{Mn}^{2+}$ ), **3**( $\text{Fe}^{3+}$ ), **4**( $\text{Co}^{2+}$ ), **5**( $\text{Cu}^{2+}$ ), **7**( $\text{Mn}^{2+}$ ) y **8**( $\text{Fe}^{3+}$ ) se sugirió una geometría octaédrica alrededor del centro metálico. Un efecto que influye en la estructura electrónica de los complejos hexacoordinados con geometría octaédrica es la distorsión tetragonal que se divide en: *i*) elongación tetragonal, cuando los orbitales  $e_g$  se desdoblan en el orbital desestabilizado  $b_{1g}(d_x^2-y^2)$  y en el orbital estabilizado  $a_{1g}(d_z^2)$  (Figura 52, derecha);

y en ii) compresión tetragonal, cuando el orbital  $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$  está estabilizado y el orbital  $a_{1g}(d_z^2)$  desestabilizado (Figura 52, izquierda). [27]

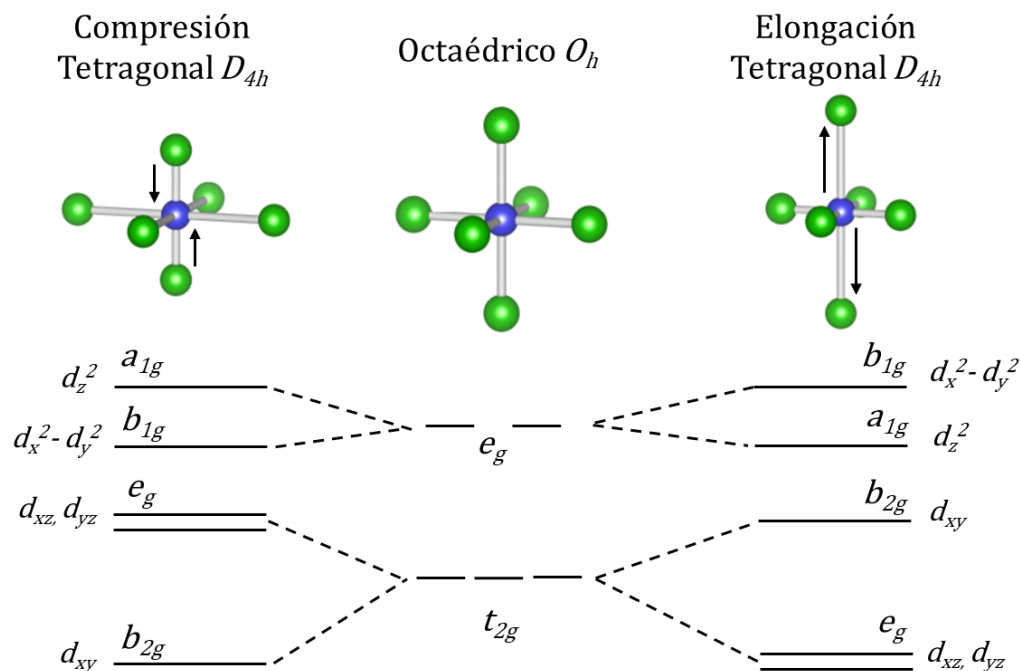


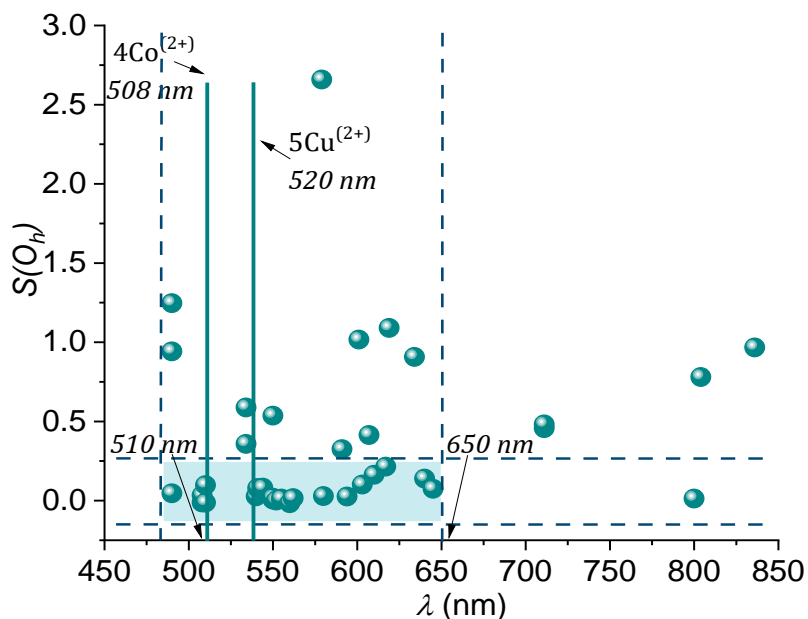
Figura 52. Desdoblamiento de los estados electrónicos del doblete  $e_g$  y del triplete  $t_{2g}$  debido a un desplazamiento tetragonal alargado (derecha) y comprimido (izquierda) de los ligantes.

El grado de distorsión tetragonal en una estructura puede ser medido mediante la diferencia entre las distancias de enlace más largas y cortas en un octaedro,  $\Delta$ , adoptando un signo positivo para una elongación tetragonal y un signo negativo para una compresión tetragonal. La dependencia de la simetría octaédrica con el parámetro de distorsión  $S(O_h)$  reportado por Álvarez S se puede conocer mediante la Ecuación 61: [123]

$$S(O_h) = 5.39 \cdot \Delta^2 - 0.33 \cdot |\Delta| \quad \text{Ecuación 61}$$

donde  $S(O_h) = 0$  para una geometría octaédrica perfecta y  $S(O_h) \neq 0$  para una geometría octaédrica distorsionada. [123] Para conocer el grado de distorsión en la geometría octaédrica que presentan los compuestos **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)**, **5(Cu<sup>2+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)** y **8(Fe<sup>3+</sup>)** también se realizó un estudio sistemático en la literatura científica calculando  $\Delta$  a partir de

las distancias de enlace de 38 compuestos octaédricos con estructuras cristalinas resueltas. [124-145] Posteriormente se calcularon los valores de  $S(O_h)$  a partir de la *Ecuación 61* para correlacionarlos con el valor de las longitudes de onda de las bandas de absorción  $d-d$  de los compuestos que presentan esta geometría, encontrando el comportamiento que se presenta en la *Gráfica 4*.



*Gráfica 4. Correlación entre las  $\lambda$  de las bandas de absorción  $d-d$  y el parámetro  $S(O_h)$  en compuestos de coordinación octaédricos con ligantes tipo bases de Schiff.*

En el intervalo entre 510 y 650 nm se observó que la mayoría de los compuestos de coordinación reportados en la bibliografía presentan una baja distorsión en su simetría presentando valores de  $S(O_h) < 0.25$ ; mientras que a  $\lambda_{m\acute{a}x} > 650$  nm se observaron estructuras más distorsionadas. Por lo tanto, se concluye que por la posición de sus bandas en 541 y 512 nm en este grafico los compuestos **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** presentan una ligera distorsión octaédrica. Los compuestos **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)** y **8(Fe<sup>3+</sup>)** no se pueden correlacionar

con este análisis ya que sus espectros no presentan transiciones  $d-d$  debido a que son compuestos de alto espín;  $s = 5/2$ ; que no cumplen con las reglas de selección. [27]

Para los compuestos  $1(\text{Ni}^{2+})$  y  $6(\text{Ni}^{2+})$  se propuso una geometría cuadrada plana alrededor del centro metálico. La desviación de la geometría cuadrada plana hacia la tetraédrica se puede expresar por el ángulo  $\theta$  que se forma entre dos planos definidos por el metal (M) y los átomos donantes  $D_1$  y  $D_2$  por un lado y  $D_3$  y  $D_4$  por el otro (Figura 53). [149]

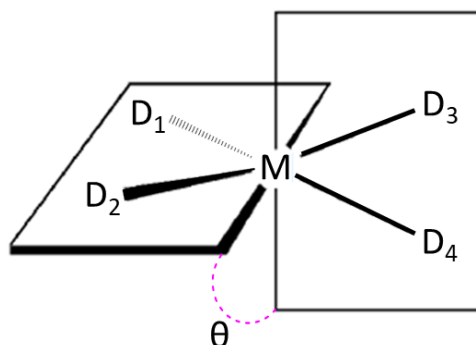
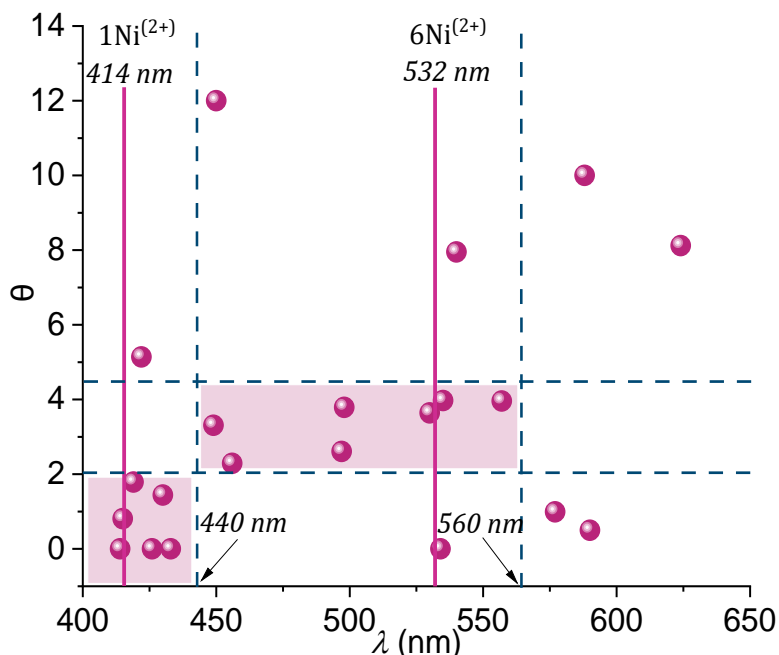


Figura 53. Ángulo  $\theta$  que se forma a partir de los planos de los átomos dadores. [149]

Para una geometría cuadrada plana  $\theta = 0$  y para una geometría tetraédrica  $\theta = 90$ . Este parámetro además de dar información sobre la geometría molecular también nos informa sobre el grado de desviación de la planaridad de un compuesto cuadrado plano. [146] En este caso también se realizó un estudio sistemático en la literatura científica midiendo el ángulo  $\theta$  de 21 compuestos cuadrados planos con estructura cristalina resuelta [147-163] para correlacionarlos con el valor de las longitudes de onda de las bandas de absorción  $d-d$  de los compuestos que presentan esta geometría, encontrando el comportamiento que se presenta en la Gráfica 5.



Gráfica 5. Correlación entre las  $\lambda$  de las bandas de absorción *d-d* y el parámetro  $\theta$  en compuestos cuadrado-planos de  $\text{Ni}^{2+}$  con ligantes tipo bases de Schiff.

Los compuestos con bandas *d-d* debajo de 440 nm muestran una ligera distorsión en el plano *xy* de su estructura cristalina porque se observan valores de  $\theta$  entre 0 y 2; sin embargo, entre 440 y 560 nm las estructuras presentan una mayor distorsión, por lo anterior, se sugiere que el compuesto **1**( $\text{Ni}^{2+}$ ) con una banda de absorción en 414 nm presenta una baja simetría y el compuesto **6**( $\text{Ni}^{2+}$ ) con una banda de absorción en 532 nm presenta una asimetría mayor debido a una distorsión en el plano *xy* tal como se sugirió en la sección anterior, sustentando el argumento de que la transición  $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$  esperada para esta geometría no se observa en el espectro de este compuesto debido a una desestabilización del orbital  $B_{2g}$  ( $d_{xy}$ ) producida por una distorsión en el plano *xy* (Figura 46). [27,85,86]

Con base en el estudio sistemático de los parámetros de distorsión de los compuestos **1-10**, se puede concluir que los compuestos **1**( $\text{Ni}^{2+}$ ), **4**( $\text{Co}^{2+}$ ), **5**( $\text{Cu}^{2+}$ ) y **9**( $\text{Co}^{2+}$ ) presentan estructuras distorsionadas. El compuesto **6**( $\text{Ni}^{2+}$ ) presenta una distorsión mayor en su

estructura reflejando el estado triplete anómalo del ion  $\text{Ni}^{2+}$  en los espectros de UV-Vis y en los espectros de RPE, como se verá más adelante. El compuesto **10**( $\text{Cu}^{2+}$ ) es el único que tiene una estructura casi perfecta. Los compuestos **2**( $\text{Mn}^{2+}$ ), **3**( $\text{Fe}^{3+}$ ), **7**( $\text{Mn}^{2+}$ ) y **8**( $\text{Fe}^{3+}$ ) no pudieron ser correlacionados por este estudio debido a que no se observan transiciones *d-d* sus espectros de UV-Vis, sugiriendo que las geometrías octaédricas que presentan son casi perfectas. [27]

### 3.1.5 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.

Como se verá a continuación, los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de compuestos diamagnéticos y paramagnéticos son apreciablemente diferentes, las diferencias entre ellos residen principalmente en el ancho de línea espectral y en los desplazamientos químicos.

Los anchos de línea dependen de los tiempos de relajación longitudinal  $T_1$  y transversal  $T_2$  los cuales a su vez están dominados por los mecanismos de relajación conocidos como espín-red y espín-espín, respectivamente. Los tiempos de relajación en los compuestos diamagnéticos son largos mientras que los tiempos de relajación de los compuestos paramagnéticos son cortos porque los electrones desapareados del ion metálico producen campos magnéticos fluctuantes que afectan la relajación de los núcleos por tres mecanismos principales: 1) relajación del electrón, 2) intercambio químico y 3) rotación del marco molecular. [27,164]

Los desplazamientos químicos en los compuestos diamagnéticos se deben a los efectos de protección y desprotección causados por el movimiento de los electrones en la molécula en presencia de un campo magnético externo. Los desplazamientos químicos en los compuestos paramagnéticos son llamados desplazamientos isotrópicos. Esos desplazamientos isotrópicos están dominados por el momento magnético de espín electrónico asociado a las contribuciones del desplazamiento por interacciones de contacto de Fermi y por el desplazamiento de pseudocontacto. [27,164]

El espectro de RMN- $^1\text{H}$  del ligante **H<sub>5</sub>OML** fue obtenido en DMSO- $d_6$  a temperatura ambiente y se presenta en la *Figura 54*. En 3.60 ppm se observa un doblete asignado a los protones de los grupos metileno etiquetados como **1**, dicha señal integra para seis protones.

En 4.68 ppm se observa un triplete que integra para tres protones y corresponde a los grupos hidroxilo de la parte tripodal del ligante etiquetados como **2**. Las señales asignadas a los protones aromáticos aparecen en 6.67, 6.74 y 6.79 ppm, corresponden a los protones etiquetados como **c**, **b** y **a**, respectivamente (Apéndice G, Figuras G.1 y G.2) y cada señal integra para un protón. En 8.46, 8.94 y 13.51 ppm se observan tres singuletes que integran para un protón, estas señales fueron asignadas al protón del grupo metino etiquetado como **3**, al protón del grupo hidroxilo *meta* a la imina etiquetado como **4** y al protón del grupo hidroxilo *orto* a la imina etiquetado como **5**, respectivamente. [165-167]

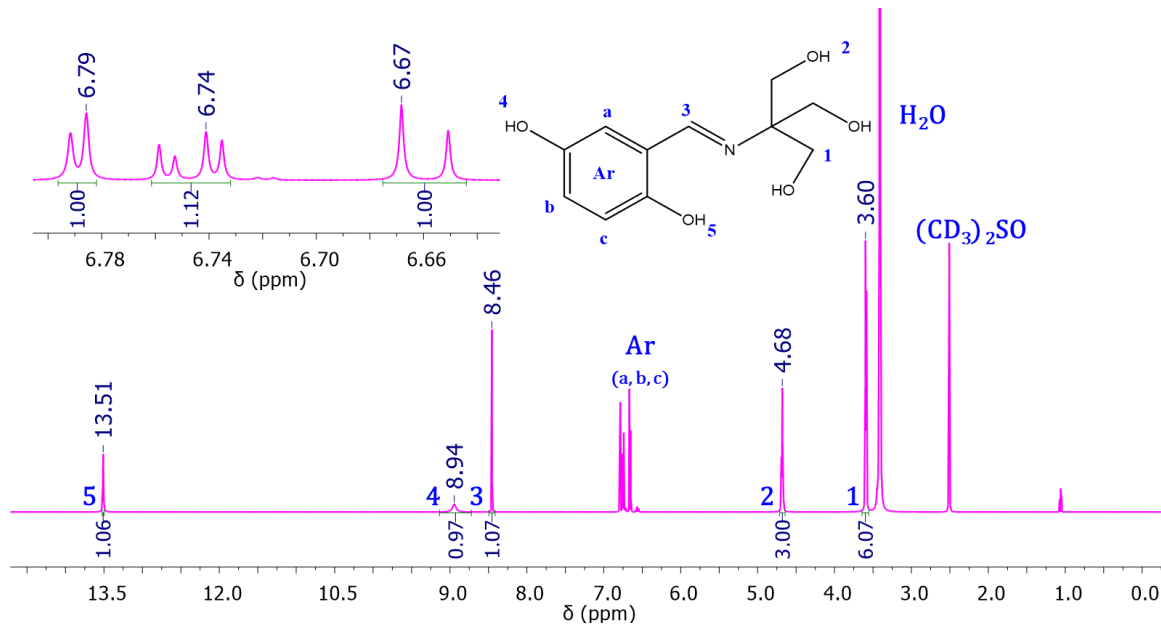
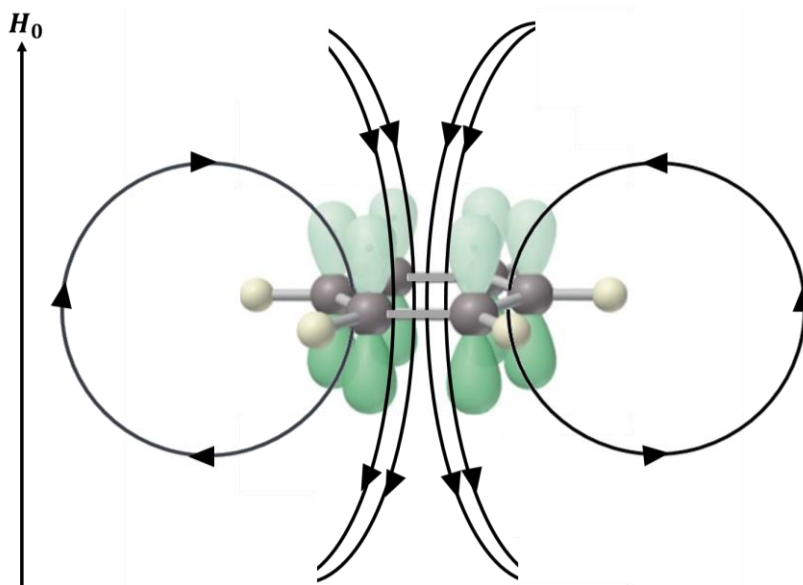


Figura 54. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligante **H<sub>5</sub>OML** en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

Las señales de los protones unidos al átomo de oxígeno electronegativo aparecen en altas frecuencias por la electronegatividad del oxígeno, dejando a los protones desprotegidos. [27,56] Las señales de los protones del anillo aromático también aparecen en altas frecuencias debido al fenómeno conocido como “*corriente del anillo*”, donde la circulación de electrones sobre los orbitales  $p_{\pi z}$  produce un campo magnético inducido en el centro del

anillo que es opuesto al campo magnético aplicado, en el extremo del anillo las líneas de campo inducido se curvan reforzando el campo magnético externo lo que produce un efecto de desprotección en los protones del anillo, *Figura 55*. [27,56]



*Figura 55. Efecto de desprotección en los protones del anillo aromático.*

La señal del protón correspondiente al grupo imino también aparece en altas frecuencias debido al mismo efecto que ocurre en el anillo aromático solo que en este caso el movimiento de electrones  $\pi$  llega hasta el enlace C=N, [27,56] esta señal se encuentra en mayores frecuencias que las señales de los protones aromáticos debido al efecto adicional de la anisotropía diamagnética del enlace C=N. [56] Por otro lado, se puede observar que las señales de los protones de los grupos metileno del ligante aparecen en bajas frecuencias debido a que dichos protones se encuentran más protegidos. [27,56]

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de los compuestos paramagnéticos solubles se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando 4096 barridos y una ventana espectral de -90 a 200 ppm en cada una de las mediciones. El espectro de  $2(\text{Mn}^{2+})$  fue obtenido en  $\text{MeOH-}d_4$ , el espectro

de **4(Co<sup>2+</sup>)** en D<sub>2</sub>O, el espectro de **5(Cu<sup>2+</sup>)** en DMSO-*d*<sub>6</sub> y los espectros de **4(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** en una mezcla de DMF no deuterada y MeOH-*d*<sub>4</sub> debido a su baja solubilidad y a la falta del disolvente deuterado. Los espectros completos se pueden encontrar en el *Apéndice H*.

Para calcular los tiempos de relajación de las señales del espectro del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los espectros de los compuestos paramagnéticos se recurrió a la *Ecuación 62*:

$$T_2 = \frac{1}{\pi(\Delta\nu)} \quad \text{Ecuación 62}$$

Donde  $\Delta\nu$  es el ancho de línea a la altura media de la señal espectral y contiene todos los factores que influyen en el ancho de línea; es decir todos los mecanismos de relajación. [27] Los tiempos de relajación calculados para los protones del ligante **H<sub>5</sub>OML** presentaron un orden de magnitud de  $\sim 10^{-7}$  s; mientras que los tiempos de relajación de los protones de los compuestos paramagnéticos presentaron un orden de magnitud de  $\sim 10^{-7}$  y  $\sim 10^{-10}$  s, definiendo dos zonas en los espectros, una diamagnética y una paramagnética.

La zona diamagnética de los espectros paramagnéticos se encuentra en un intervalo de 0-8 ppm (*Figura 56*) con tiempos de relajación,  $T_2, \sim 10^{-7}$  s. Comparando estos tiempos de relajación con los del ligante libre ( $T_2 = \sim 10^{-7}$  s) se observa que son del mismo orden de magnitud; correspondiendo a la zona en la que se encuentran los protones menos afectados por los centros paramagnéticos ya que se encuentran en distancias mayores que 5 Å. [27] Ninguna de las señales pudo ser asignada debido a que son asimétricas.

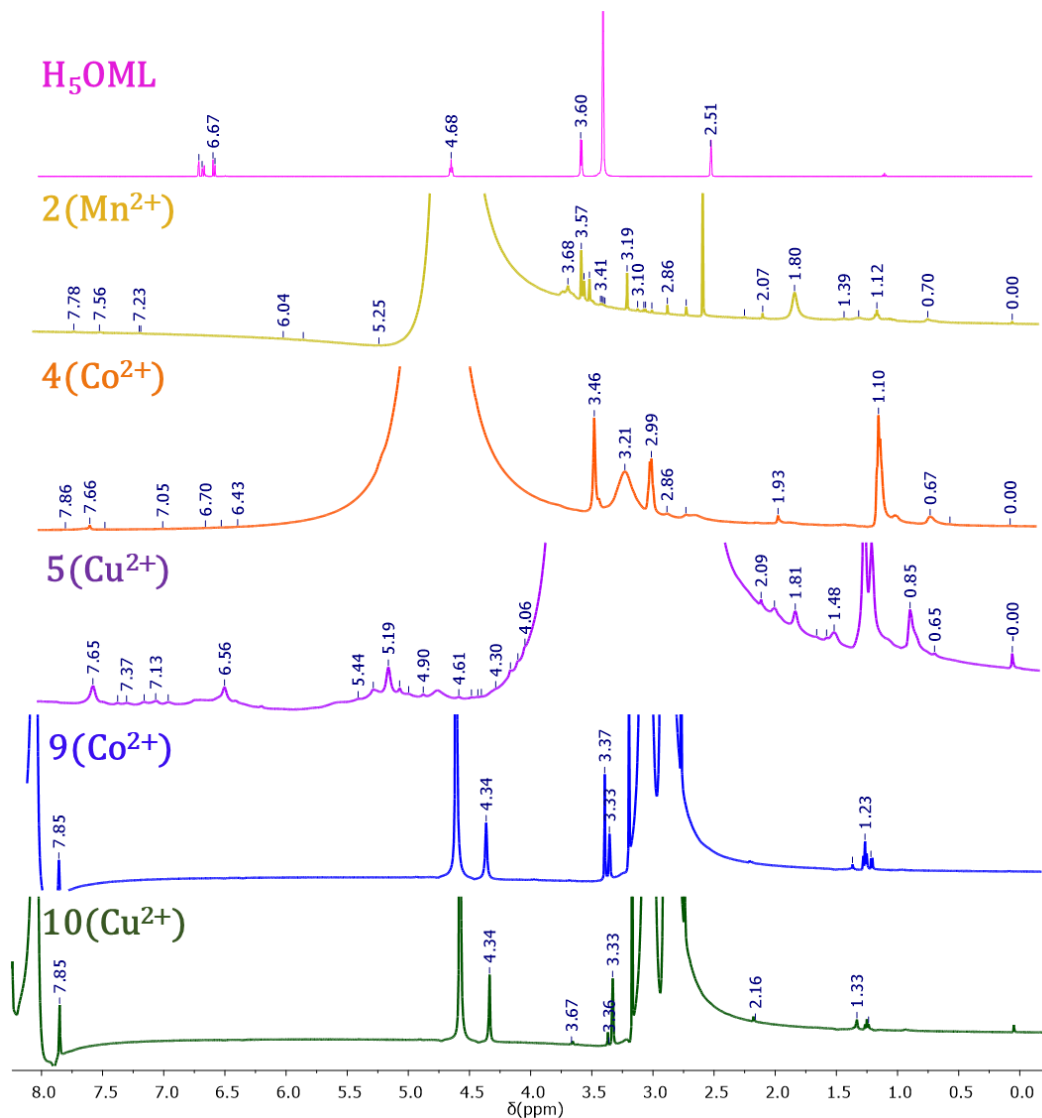


Figura 56. Zona diamagnética de los espectros de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  de los compuestos  $2(\text{Mn}^{2+})$ ,  $4(\text{Co}^{2+})$ ,  $5(\text{Cu}^{2+})$ ,  $9(\text{Co}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$ .

En la *Figura 57* se presenta una ampliación de la zona diamagnética entre 6-8 ppm. No se esperarían cambios en la forma y posición de los desplazamientos isotrópicos; sin embargo, es evidente un aumento en el número de señales y un cambio en las frecuencias comparadas con las del espectro del ligante sin coordinar. Lo anterior se debe a la presencia del centro paramagnético, que hace que estos protones ya no sean magnéticamente equivalentes. [27]

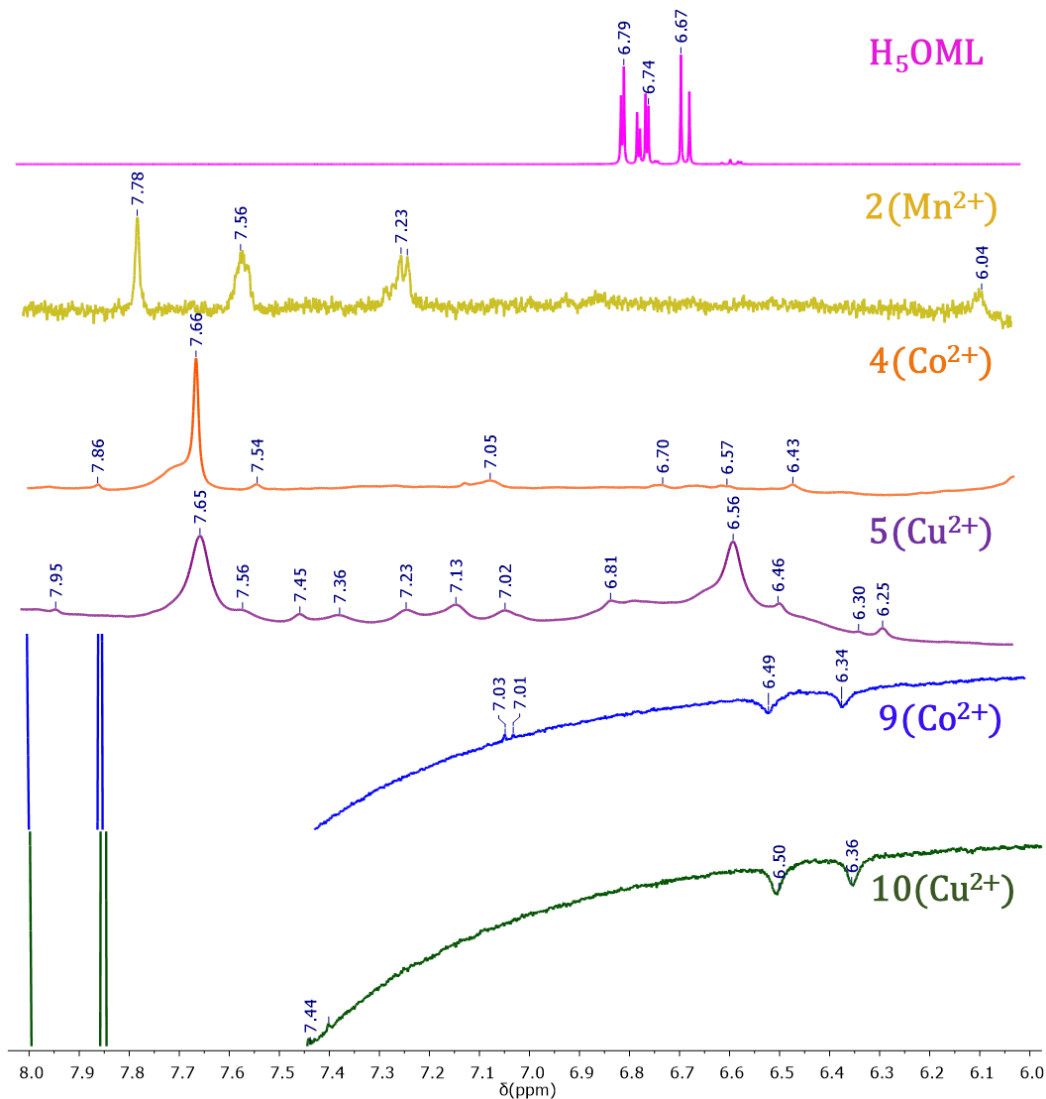


Figura 57. Ampliación de la zona de 6-8 ppm de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)**, **5(Cu<sup>2+</sup>)**, **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)**.

En la zona paramagnética aparecen las señales de los protones más cercanos al centro metálico, es decir los que se encuentran a una distancia  $< 5 \text{ \AA}$ . Se divide en una zona de alta energía donde aparecen las señales de los protones menos protegidos (Figura 58) y en una zona de baja energía donde aparecen las señales de los protones más protegidos (Figura 59) dependiendo de la orientación del momento magnético de espín electrónico respecto al campo magnético externo. [27] Los espectros de **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** presentan señales muy anchas con tiempos de relajación,  $T_2$ , cortos  $\sim 10^{-10}$  s comparados con los del ligante sin

coordinar ( $T_2 = \sim 10^{-7}$  s). Al realizar un acercamiento en las zonas de baja y alta energía de los espectros de **2**(Mn<sup>2+</sup>), **9**(Co<sup>2+</sup>) y **10**(Cu<sup>2+</sup>) no se detectaron señales, sugiriendo que los tiempos de relajación de los protones son tan cortos que no se observan. En el caso particular de los espectros **9**(Co<sup>2+</sup>) y **10**(Cu<sup>2+</sup>) se pueden observar señales invertidas debido al paramagnetismo del centro metálico.

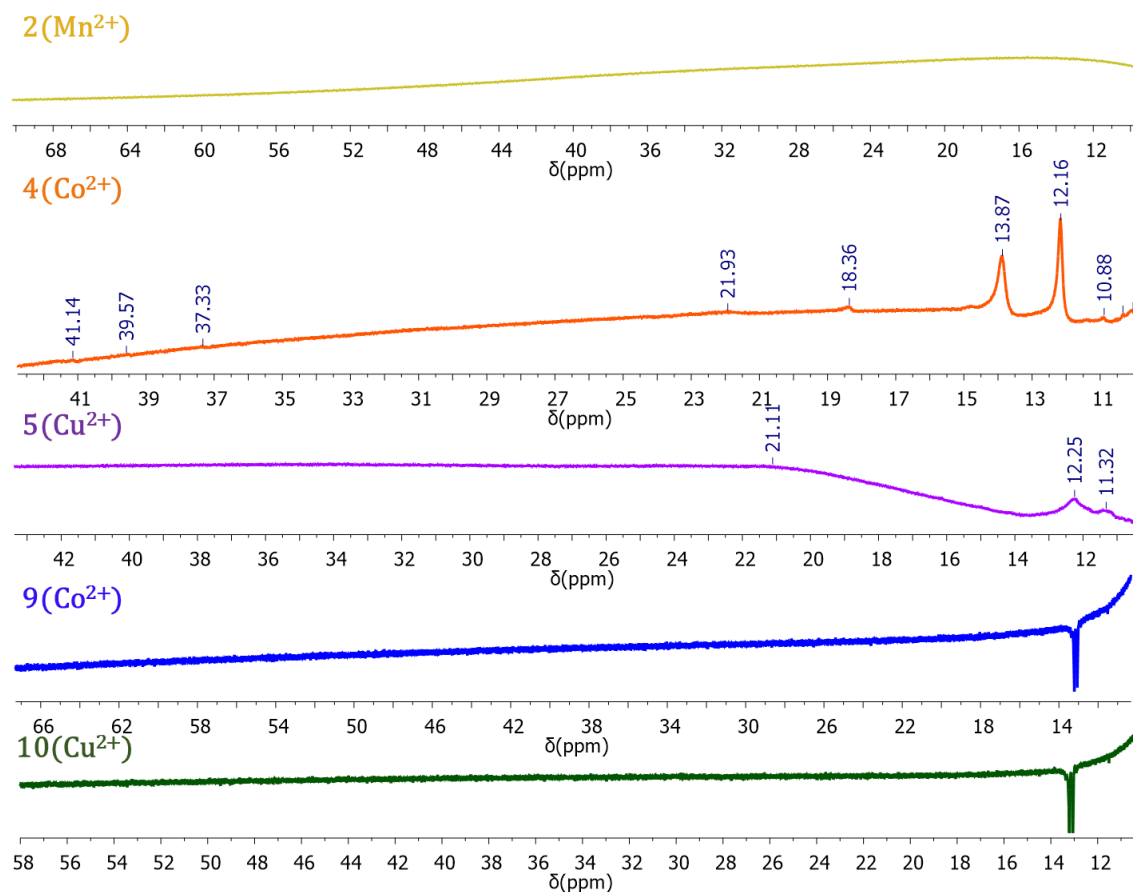


Figura 58. Zona de alta energía del espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ligante **HsOML** y de los compuestos **2**(Mn<sup>2+</sup>), **4**(Co<sup>2+</sup>), **5**(Cu<sup>2+</sup>), **9**(Co<sup>2+</sup>) y **10**(Cu<sup>2+</sup>).

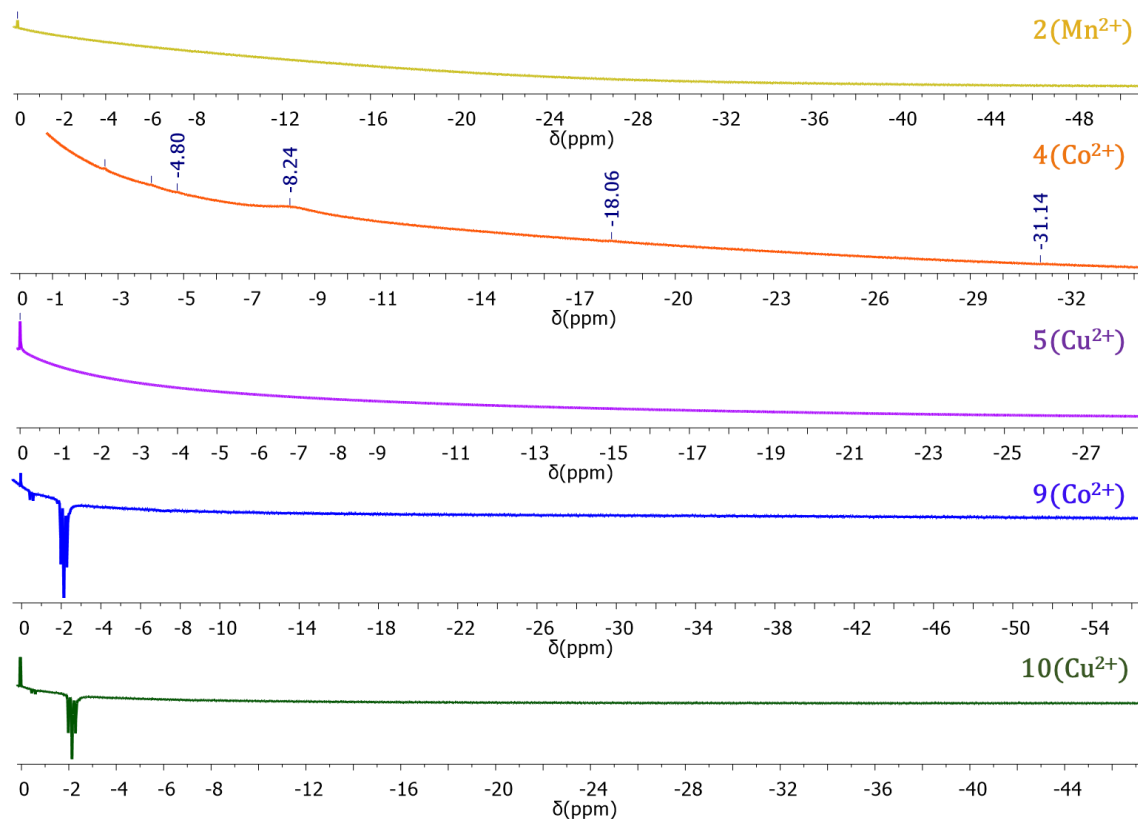


Figura 59. Zona de baja energía del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del ligante  $\text{H}_5\text{OML}$  y de los compuestos  $4(\text{Co}^{2+})$ ,  $5(\text{Cu}^{2+})$ ,  $9(\text{Co}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$ .

Los desplazamientos isotrópicos observados en los espectros de los compuestos paramagnéticos se deben a dos tipos de interacciones: contacto de Fermi y pseudocontacto. [27,164] La contribución por contacto de Fermi o directa, surge porque la densidad del momento magnético de espín electrónico, de los electrones desapareados, se transmite al núcleo resonante a través de los orbitales atómicos  $s$ , porque tienen un valor finito en el núcleo. La contribución de pseudocontacto surge por el acoplamiento del momento magnético orbital de espín electrónico con el momento magnético orbital de espín nuclear a través del espacio. En ambos casos la densidad de momento magnético de espín electrónico en presencia de un campo magnético externo da lugar a un campo magnético adicional que se suma o resta al campo magnético fijo. Por lo tanto, el núcleo siente un mayor o menor

campo magnético aplicado produciendo un desplazamiento positivo o negativo de las señales del espectro en la frecuencia de resonancia. [27,167]

También existe un mecanismo de deslocalización indirecta conocido como polarización de espín [27] que explica los desplazamientos isotrópicos alternados (frecuencias positivas y negativas) encontrados para los protones aromáticos de los ligantes tipo bases de Schiff coordinados a iones paramagnéticos. [168] El átomo de oxígeno con hibridación  $sp^2$  tiene un par de electrones libres en su orbital  $p_{\pi_z}$  que se pueden deslocalizar en los orbitales  $p_{\pi_z}$  de los átomos de carbono del anillo aromático con hibridación  $sp^2$  porque son no ortogonales, dando lugar a densidad de espín en todo el anillo (Figura 60). [27]

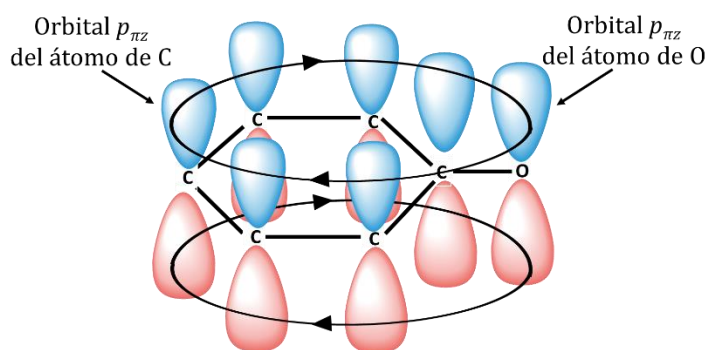


Figura 60. Deslocalización de la densidad de espín en el fenol.

La polarización de espín induce densidad de espín tanto en los átomos de carbono a través de los orbitales  $1s$  y  $2s$ , como en los átomos de hidrógeno ortogonales a través del enlace covalente  $\sigma$ . Es importante considerar que la densidad de espín inducida en el átomo de carbono es de signo contrario a la densidad de espín inducida en los átomos de hidrógeno unidos a ellos. [27,169] Debido a la presencia de densidad de espín negativa (*espín electrónico*,  $m_s = +1/2$ ) en el átomo de hidrógeno y densidad de espín positiva (*espín electrónico*,  $m_s = -1/2$ ) en el átomo de carbono, las señales de los protones *orto* y *para* en los ligantes tipo bases de Schiff aromáticos son desplazadas a frecuencias negativas (Figura 61).

Las señales de los protones *meta* son desplazadas a frecuencias positivas debido a la presencia de densidad de espín positiva (*espín electrónico*,  $m_s = -1/2$ ) en el átomo de hidrogeno y densidad de espín negativa (*espín electrónico*,  $m_s = +1/2$ ) en el átomo de carbono (Figura 61). [27,169] Con base en lo anterior se sugiere que algunas de las señales observadas en frecuencias positivas y negativas corresponden a los protones *orto*, *meta* y *para*, del ligante **H<sub>5</sub>OML** coordinado a un ion paramagnético; sin embargo, no pueden ser asignadas.

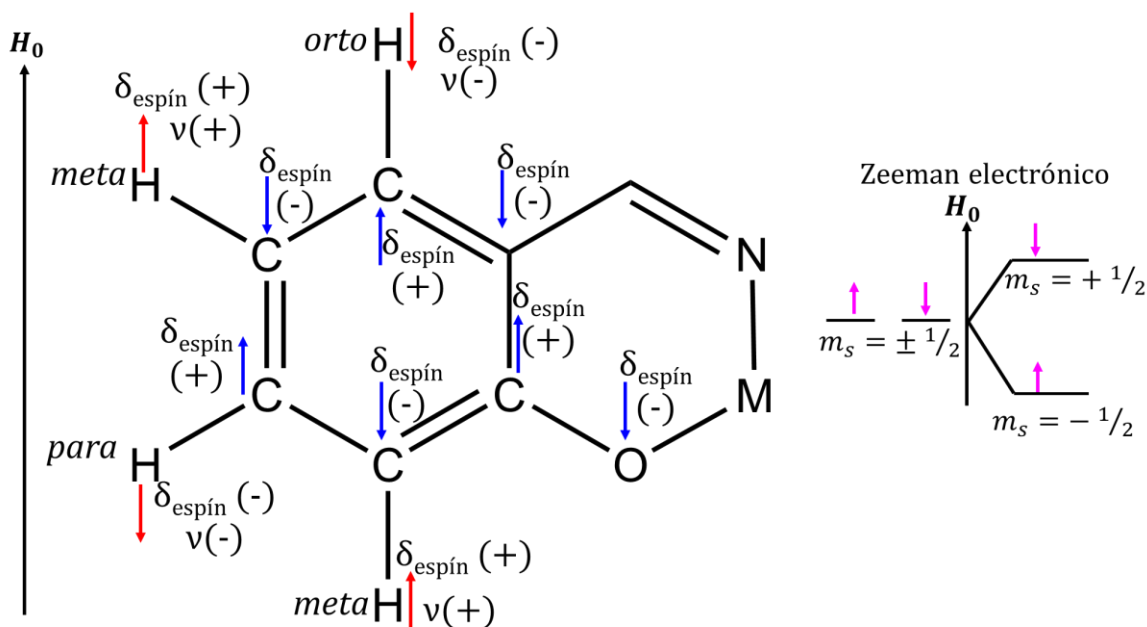
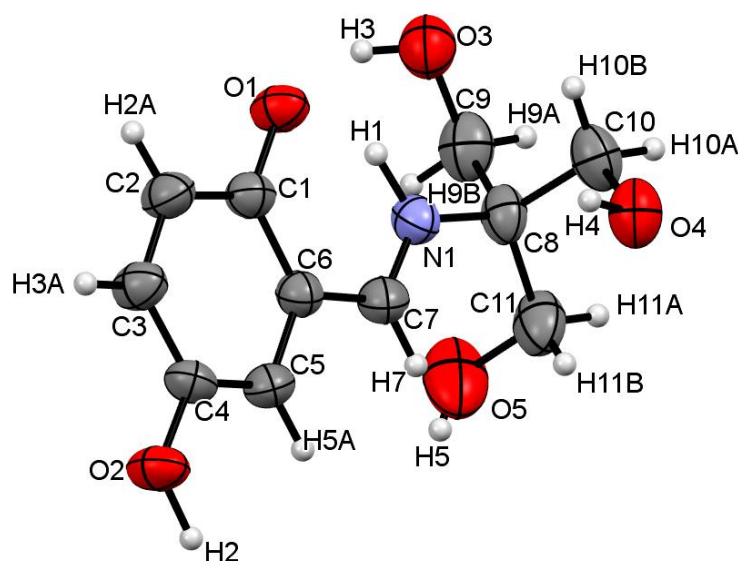


Figura 61. Representación del efecto de polarización de espín mostrando los desplazamientos a frecuencias positivas y negativas.

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que los compuestos **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)**, **5(Cu<sup>2+</sup>)**, **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** son paramagnéticos, porque sus espectros presentan señales muy anchas debido a que los electrones desapareados del ion metálico promueven tiempos de relajación cortos y eficientes. Los desplazamientos isotrópicos observados en estos espectros también son característicos de compuestos paramagnéticos reflejando las interacciones de contacto de Fermi y de pseudocontacto entre el momento magnético de espín electrónico y el momento magnético de espín nuclear.

## 3.1.6 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN RAYOS-X DE MONOCRISTAL

La estructura espacial del ligante **H<sub>5</sub>OML** y del compuesto derivado del ácido oxálico obtenido en la síntesis de **3(Fe<sup>3+</sup>)** fue determinada por difracción de rayos-X de monocristal debido a que se obtuvieron los cristales adecuados para su medición. Los cristales color naranja del ligante **H<sub>5</sub>OML** fueron obtenidos de EtOH y su estructura molecular se presenta en la *Figura 62*. Cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial  $P2_1/c$  cuyos parámetros de celda se resumen en la *Tabla 5*, la colección de datos cristalográficos se encuentra en el *Apéndice A.1*.



*Figura 62. Estructura molecular del ligante **H<sub>5</sub>OML** en vista ORTEP. Código de colores: Rojo = O, Azul = N, Gris = C y Blanco = H.*

Tabla 5. Parámetros de celda del ligante **H<sub>5</sub>OML**.

| Fórmula                         | <b>C<sub>11</sub> H<sub>15</sub> N O<sub>5</sub></b>                      |
|---------------------------------|---|
| Grupo espacial                  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c  |
| Parámetros de celda Å           | <i>a</i> = 6.9000(10)<br><i>b</i> = 11.8926(13)<br><i>c</i> = 14.1074(19) |
| Ángulos de celda (°)            | <i>α</i> = 90<br><i>β</i> = 92.38<br><i>γ</i> = 90                        |
| Volumen de celda Å <sup>3</sup> | 1156.64   |
| Z, Z'                           | <b>Z: 4 Z':0</b>  |
| Factor R (%)                    | 4.12  |

El anillo formado por los átomos C(1)–C(6)–C(7)–N(1) (*Figura 62*) es casi plano y se encuentra acoplado al anillo de ciclohexadieno, mostrando un ángulo de torsión de  $-2.0(3)^\circ$  (*Anexo H*). Las longitudes de enlace C(1)–O(1) = 1.314(2) Å y N(1)–C(7) = 1.292(3) Å (*Apéndice A.1*) muestran que en estado sólido se favorece la forma tautomérica **ca** del ligante **H<sub>5</sub>OML**, porque los enlaces C–O reportados para los tautómeros **ei** son más largos  $\sim 1.360$  y los enlaces C=N son más cortos  $\sim 1.270$ , el alargamiento del enlace N(1)–C(7) se debe a la transferencia del átomo de hidrógeno fenólico al átomo de nitrógeno del grupo C=N conduciendo a la pérdida de carácter de doble enlace. [40,43] El ligante **H<sub>5</sub>OML** tiene un enlace intramolecular N(1)–H(1)...O(1) con una distancia de enlace N...O de 2.559(2) Å (*Tabla 6, Figura 63*) y cuatro enlaces intermoleculares (*Tabla 6*) de los cuales es mostrado el enlace O(4)–H(4)...O(2)#3 en la *Figura 63*, donde se puede observar que el átomo de O(2) acepta un átomo de hidrogeno del enlace O–H de una molécula adyacente O(1)...O(4)#3 [código de simetría:  $-x+1, -y+1, -z+1$ ].

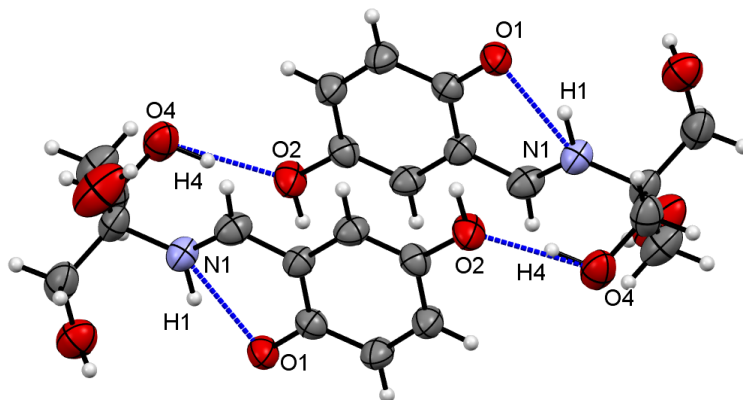


Figura 63. Estructura molecular del ligante **H<sub>5</sub>OML** en vista ORTEP. Las líneas punteadas representan: a) enlace intramolecular N(1)-H(1)...O(1); b) el enlace intramolecular O(4)-H(4)...O(2).

Tabla 6. Parámetros geométricos de los enlaces de hidrógeno del ligante **H<sub>5</sub>OML**.

| D-H...A            | d(D-H)  | d(H...A) | d(D...A) | <(DHA)    |
|--------------------|---------|----------|----------|-----------|
| O(2)-H(2)...O(1)#1 | 1.02(3) | 1.50(3)  | 2.507(2) | 172(2)    |
| O(3)-H(3)...O(4)#2 | 0.83(3) | 1.92(3)  | 2.755(2) | 175(3)    |
| O(4)-H(4)...O(2)#3 | 0.99(3) | 1.69(3)  | 2.674(2) | 169(2)    |
| O(5)-H(5)...O(3)#1 | 0.81    | 2.57     | 3.369(3) | 169.9     |
| N(1)-H(1)...O(1)   | 0.99(2) | 1.71(2)  | 2.559(2) | 140.4(19) |

Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1  $x+1, y, z$ , #2  $-x, y+1/2, -z+3/2$ , #3  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

En la *Figura 64* se presenta el empaquetamiento cristalino del ligante **H<sub>5</sub>OML** a lo largo del eje *a*, donde se puede observar que las moléculas se encuentran unidas a través de puentes de hidrógeno intermoleculares.

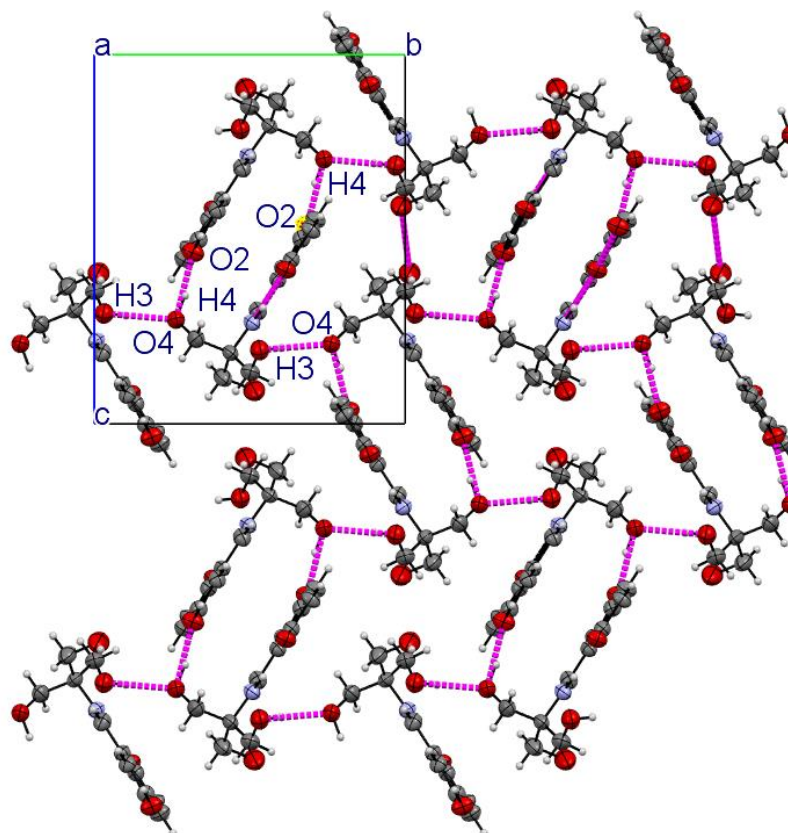


Figura 64. Empaquetamiento cristalino del ligante  $H_5OML$  a lo largo del eje  $a$ .

Los cristales del compuesto de  $Fe^{3+}$  derivado del ácido oxálico son cristales octaédricos color amarillo. Fueron obtenidos de MeOH y su estructura molecular se presenta en la *Figura 65*. La molécula cristaliza en una celda triclínica con un grupo espacial  $I4_1/a$  cuyos parámetros de celda se presentan en la *Tabla 7*, en el *Apéndice A.3* se puede encontrar la colección de todos los datos cristalográficos de dicho compuesto.

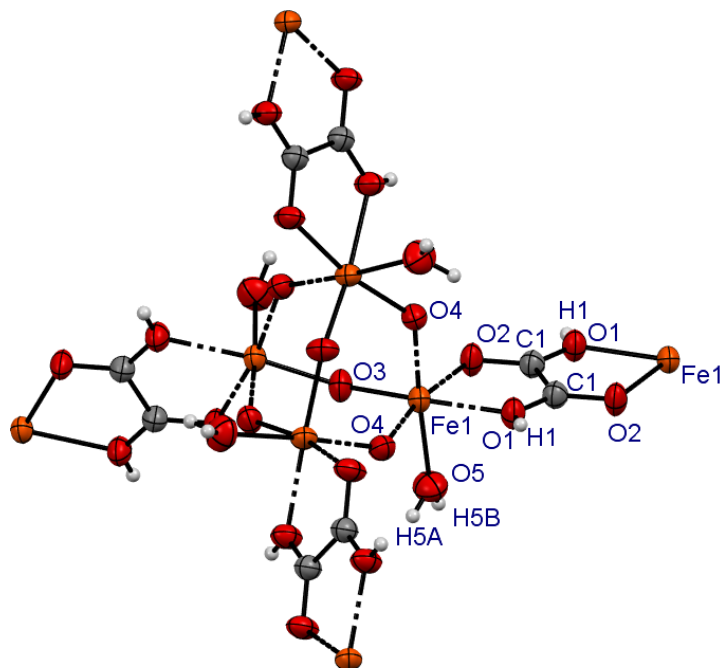


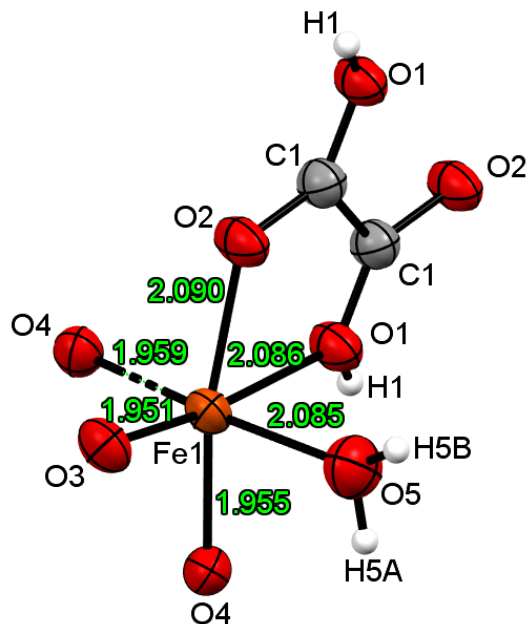
Figura 65. Estructura molecular del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico en vista ORTEP. Código de colores: Rojo = O, Naranja = Fe, Gris = C, Blanco = H.

Tabla 7. Parámetros de celda del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico.

| Fórmula                         | <b>C<sub>11</sub> H<sub>15</sub> N O<sub>5</sub></b>                    |
|---------------------------------|---|
| Grupo espacial                  | <i>I</i> 41/ <i>a</i>   |
| Parámetros de celda Å           | <i>a</i> = 16.9553(4)<br><i>b</i> = 16.9553(4)<br><i>c</i> = 17.8014(5) |
| Ángulos de celda (°)            | <i>α</i> = 90<br><i>β</i> = 90<br><i>γ</i> = 90                         |
| Volumen de celda Å <sup>3</sup> | 5117.59   |
| <i>Z</i> , <i>Z</i> '           | <b><i>Z</i>: 4 <i>Z</i>':0.25</b>                                       |
| Factor R (%)                    | 4.11  |

En su estructura molecular, el átomo de Fe<sup>3+</sup> se encuentra hexacoordinado por dos átomos de oxígeno del ácido oxálico, un átomo de oxígeno de una molécula de agua y la

esfera de coordinación se completa con 3 átomos de oxígeno que forman puentes  $\mu$ -oxo con otros 3 átomos de hierro. Las posiciones axiales están ocupadas por un átomo de oxígeno del ácido oxálico etiquetado como O(2) y por un átomo de oxígeno que forma uno de los puentes  $\mu$ -oxo etiquetado como O(4), cuyas distancias de enlace son Fe(1)-O(2) = 2.090(2) Å y Fe(1)-O(4) = 1.955(2) Å, respectivamente. Las posiciones ecuatoriales son ocupadas por el átomo de oxígeno protonado del ácido oxálico etiquetado como O(1), por el átomo de oxígeno de una molécula de agua etiquetado como O(5) y por dos oxígenos que forman los puentes  $\mu$ -oxo restantes etiquetados como O(3) y O(4) cuyas distancias de enlace son Fe(1)-O(1) = 2.086(2) Å, Fe(1)-O(5) = 2.085 Å, Fe(1)-O(3) = 1.9509(14) Å y Fe(1)-O(4)#1 = 1.959(2) Å, respectivamente, características de Fe<sup>3+</sup>, [170] *Figura 66, Tabla 8.*



*Figura 66. Primeros vecinos en la esfera de coordinación del átomo de hierro.*

Tabla 8. Distancias de enlace [Å] y ángulos [°] seleccionados del compuesto de hierro.

|                   |            |
|-------------------|------------|
| O(4)-Fe(1)-O(2)#2 | 169.89(9)  |
| O(4)#1-Fe(1)-O(5) | 176.66(10) |
| O(3)-Fe(1)-O(1)   | 166.98(11) |
| Fe(1)-O(2)        | 2.090(2)   |
| Fe(1)-O(4)        | 1.955(2)   |
| Fe(1)-O(1)        | 2.086(2)   |
| Fe(1)-O(5)        | 2.085      |
| Fe(1)-O(3)        | 1.9509(14) |
| Fe(1)-O(4)#1      | 1.959(2)   |

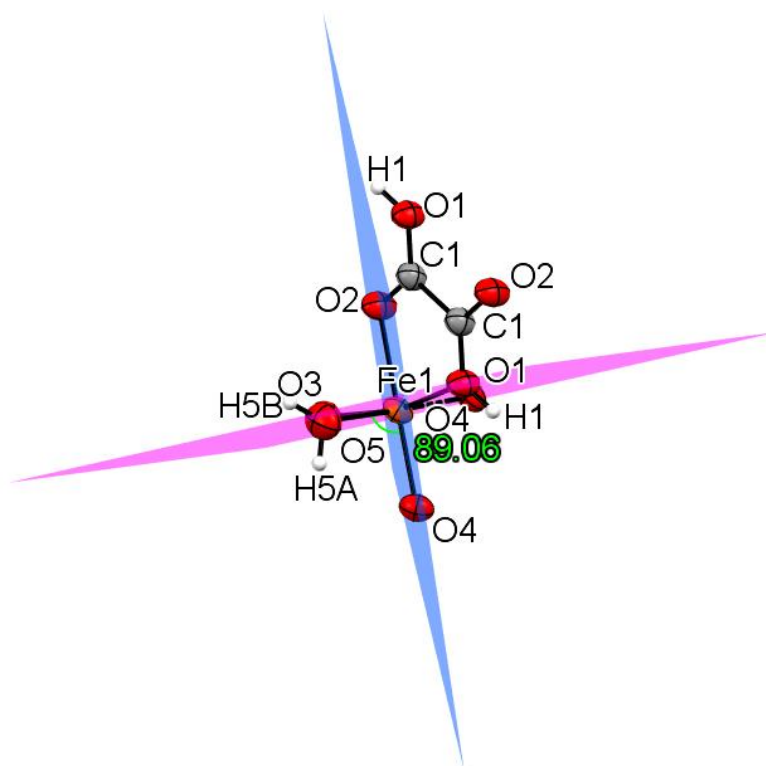
Transformaciones de simetría para generar átomos equivalentes: #1  $y+3/4, x+5/4, -z+5/4$ , #2  $-x+2, -y+1, -z+1$ , #3  $-x+2, -y+1/2, z+0$ , #4  $-y+5/4, x-3/4, -z+5/4$

Como se mencionó anteriormente, el grado de distorsión de la geometría octaédrica puede ser medido con el parámetro de distorsión  $S(O_h)$  reportado por Álvarez S, Ecuación 61: [123]

$$S(O_h) = 5.39 \cdot \Delta^2 - 0.33 \cdot |\Delta| \quad \text{Ecuación 61}$$

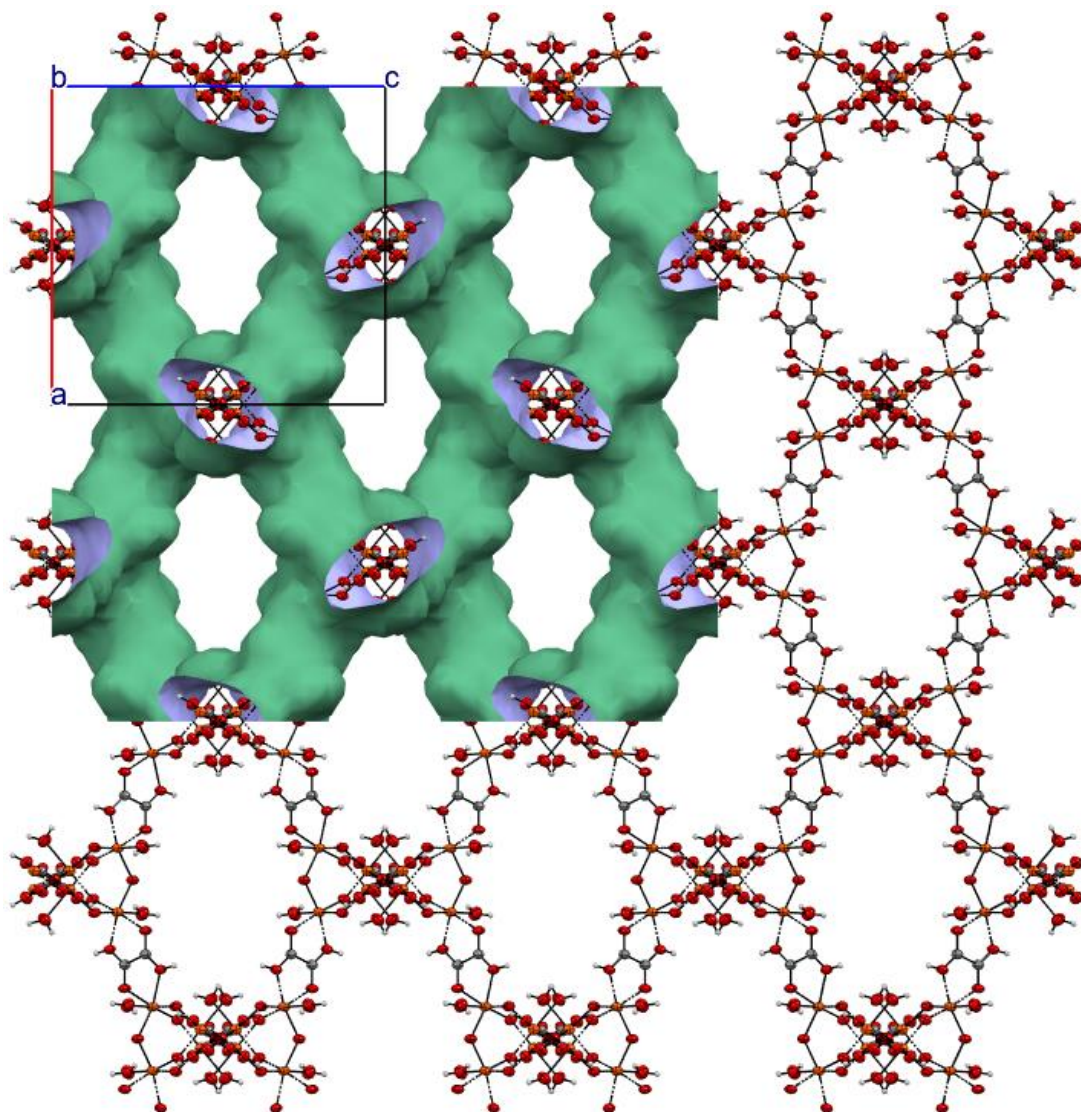
donde  $S(O_h) = 0$  para una geometría octaédrica perfecta y  $S(O_h) \neq 0$  para una geometría octaédrica distorsionada, y  $\Delta$  es la diferencia entre las distancias de enlace más largas y cortas en el octaedro, adoptando un signo positivo para una elongación octaédrica y un signo negativo para una compresión octaédrica. En el cálculo se obtuvo un valor de  $\Delta = 0.139$  sugiriendo una elongación octaédrica y un valor de  $S(O_h) = 0.0624$  que al ser diferente de 0 sugiere que la geometría octaédrica de esta molécula está distorsionada. [123] Lo anterior se confirma al observar que los tres ángulos diagonales del poliedro metálico O(4)#1-Fe(1)-O(5) = 176.66(10)°, O(4)-Fe(1)-O(2)#2 = 169.89(9)° y O(3)-Fe(1)-O(1) = 166.98(11)° se desvían del valor de 180° esperado para un octaedro perfecto, Tabla 8. Además, el ángulo

diedro formado entre los planos de los átomos que ocupan la posición axial y ecuatorial presenta una desviación de  $0.94^\circ$  con respecto al ángulo ideal de  $90^\circ$  *Figura 67*. [171]



*Figura 67. Ángulo diedro entre los planos de los átomos que conforman la posición axial (azul) y ecuatorial (rosa) del octaedro de hierro.*

El compuesto de hierro presenta una estructura polimérica de tres dimensiones formada por cúmulos metálicos y ligantes orgánicos, con cavidades vacías en su estructura cristalina conocidas como poros, cuyo volumen de espacio vacío calculado mediante el programa Mercury 2021.3.0 es de  $3.646 \text{ \AA}^3$  y que en esta estructura representa el 71.2% (*Figura 68*). Dichas características hacen de este compuesto un excelente candidato como MOF (*Metal-Organic Framework* por sus siglas en inglés) que puede ser aplicado en una gran diversidad campos como en el almacenamiento de gases y disolventes, separación de moléculas, catálisis, encapsulación de biomoléculas, administración de fármacos y conductividad, por citar algunos ejemplos. [172]



*Figura 68. Empaquetamiento cristalino del compuesto de hierro derivado del ácido oxálico a lo largo del eje b, mostrando el volumen disponible de los poros en color verde*

La característica más importante de este cristal poroso de hierro es el porcentaje de volumen vacío que presenta, ya que el volumen de la mayoría de los compuestos reportados en la bibliografía oscila en un 50 %. [173] Otro punto importante por mencionar es que durante la difracción de Rayos X del monocristal se observaron picos de difracción que no pudieron resolverse al refinar la estructura sugiriendo que dentro de los poros del cristal de hierro se encontraban moléculas de disolvente que por las condiciones de reacción podrían corresponder a metanol y/o agua. Por lo anterior, se decidió trabajar en la reproducibilidad

de la reacción para tratar de obtener más cristales de este compuesto y realizar los estudios correspondientes para su posible aplicación en el almacenamiento y separación de gases y/o disolventes. [174]

## 3.1.7 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

La caracterización magnética de los compuestos **1-10** que tienen electrones desapareados se realizó por RPE. Los espectros fueron obtenidos en muestras sólidas, polvos, utilizando banda X a 300 K y 77 K. De los diez compuestos sintetizados, cinco presentan espín  $S = 1/2$  con valores de  $g \sim 2$ . Ocho compuestos muestran que las interacciones dipolo-dipolo predominan sobre las de intercambio con valores de  $\Gamma_{77K} > \Gamma_{300K}$ . Seis compuestos presentan interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes con valores de  $A_{77K}/A_{300K} < 3.89$  (Tabla 9)

Tabla 9. Información obtenida de los espectros de RPE de los compuestos **1-10**.

| Compuesto espín                                     | $g$ (300 K)             | $g$ (77 K)                                      | Relación áreas $A_{77K}/A_{300K}$ | Interacción de intercambio | Ancho de línea (G) $\Gamma_{300K}$ | Ancho de línea (G) $\Gamma_{77K}$ | Interacción predominante |
|---|-------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| <b>1(Ni<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 1$                | 2.319                   | 2.071   | 3.79                              | AF                         | 1249                               | 2814                              | Dipolar                  |
| <b>2(Mn<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 3/2$              | 1.996                   | 1.997   | 2.60                              | AF                         | 594                                | 618                               | Dipolar                  |
| <b>3(Fe<sup>3+</sup>)</b><br>$S = 1/2$              | 2.772<br>2.289<br>2.002 | 3.012<br>2.669<br>2.046                         | 0.13                              | AF                         | 715                                | 1175                              | Dipolar                  |
| <b>4(Co<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 1/2$              | 2.158                   | 2.170   | 4.52                              | F                          | 371                                | 380                               | Dipolar                  |
| <b>5(Cu<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 1$                | 2.054                   | 2.070   | 3.84                              | AF                         | 153                                | 297                               | Dipolar                  |
| <b>6(Ni<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 1$                | 2.071                   | 2.140   | 5.35                              | F                          | 565                                | 2536                              | Dipolar                  |
| <b>7(Mn<sup>2+</sup>)</b><br>$S = 1/2$<br>$S = 3/2$ | 2.007                   | 2.007<br>  4.020<br>⊥1.733<br>  2.947<br>⊥1.894 | 5.44                              | F                          | 627                                | 650                               | Dipolar                  |
| <b>8(Fe<sup>3+</sup>)</b><br>$S = 5/2$<br>$S = 1/2$ | 5.365<br>2.319<br>1.963 | 5.940<br>2.249<br>2.036                         | 12.59                             | F                          | 1128                               | 745                               | Intercambio              |

|   |       |       |      |    |     |     |             |
|---|-------|-------|------|----|-----|-----|-------------|
|   | 1.675 | 1.800 |      |    |     |     |             |
| <b>9(Co<sup>2+</sup>)</b><br><i>S</i> = 1/2 | 2.135 | 2.106 | 1.49 | AF | 603 | 318 | Intercambio |
| <b>10(Cu<sup>2+</sup>)</b><br><i>S</i> = 1  | 2.146 | 2.063 | 3.81 | AF | 336 | 432 | Dipolar     |

F: Ferromagnética, AF: Antiferromagnética

### 3.1.7.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS **1-10**

En la caracterización magnética de compuestos de Ni<sup>2+</sup>, con configuración electrónica *d*<sup>8</sup>, se ha observado un comportamiento anómalo para este ion metálico, ya que en RMN-<sup>1</sup>H presenta un comportamiento diamagnético [176-178] y en RPE un comportamiento paramagnético. [179-181] Este comportamiento se debe a un equilibrio entre un estado de espín singlete y un estado de espín triplete. [182] En el estado de espín singlete para una geometría cuadra plana y simetría *D*<sub>4h</sub> como la que se propuso por UV-Vis para **1(Ni<sup>2+</sup>)** y **6(Ni<sup>2+</sup>)**, el arreglo de los 8 electrones del ion Ni<sup>2+</sup> en los cinco orbitales *d* da lugar a una configuración sin electrones desapareados *E*<sub>g</sub>(*d*<sub>xz</sub>, *d*<sub>yz</sub>)<sup>4</sup>, *A*<sub>1g</sub>(*d*<sub>z</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>, *B*<sub>2g</sub>(*d*<sub>xy</sub>)<sup>2</sup>, *B*<sub>1g</sub>(*d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)<sup>0</sup> cuando la diferencia de energía entre los orbitales *B*<sub>2g</sub> y *B*<sub>1g</sub> es muy grande, dando lugar a un espín total *S* = 0 con *m*<sub>s</sub> = 0 (*Figura 69a*). [27] Lo anterior permite observar señales bien definidas en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H y espectros silenciosos en RPE. Por otro lado, cuando la diferencia de energía entre los orbitales *B*<sub>2g</sub> y *B*<sub>1g</sub> es menor, un electrón del orbital *B*<sub>2g</sub> puede ocupar el orbital *B*<sub>1g</sub> dando lugar a un estado triplete con un espín total *S* = 1 con *m*<sub>s</sub> = 1, 0, -1 con configuraciones electrónicas con electrones desapareados *E*<sub>g</sub>(*d*<sub>xz</sub>, *d*<sub>yz</sub>)<sup>4</sup>, *A*<sub>1g</sub>(*d*<sub>z</sub><sup>2</sup>)<sup>2</sup>, *B*<sub>2g</sub>(*d*<sub>xy</sub>)<sup>1</sup>, *B*<sub>1g</sub>(*d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>)<sup>1</sup> (*Figura 69b*). Debido a este estado triplete es que se pudieron observar transiciones en los espectros de RPE de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y **6(Ni<sup>2+</sup>)**. [27,183]

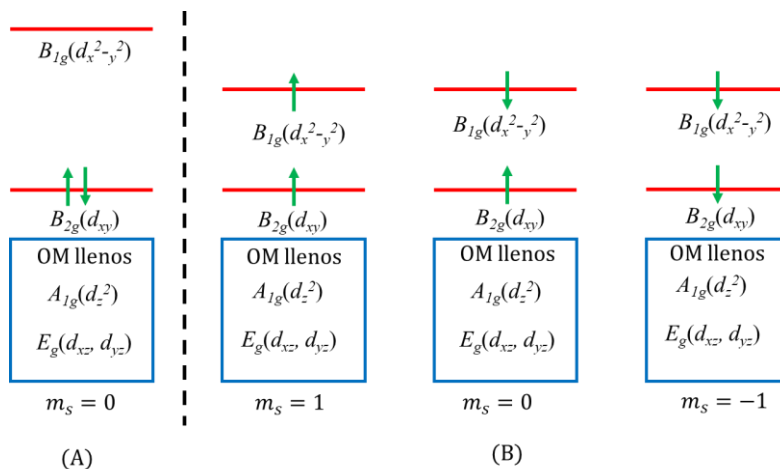


Figura 69. (A) Termino del estado basal singulete ( $s=0$ ), (B) componentes  $m_s=1,0,-1$  del estado de espín  $s=1$  con dos estados tripletes y un estado singulete. [27]

En la Figura 70 se presentan los espectros de RPE de  $1(\text{Ni}^{2+})$  y  $6(\text{Ni}^{2+})$  a 300 K y 77K.

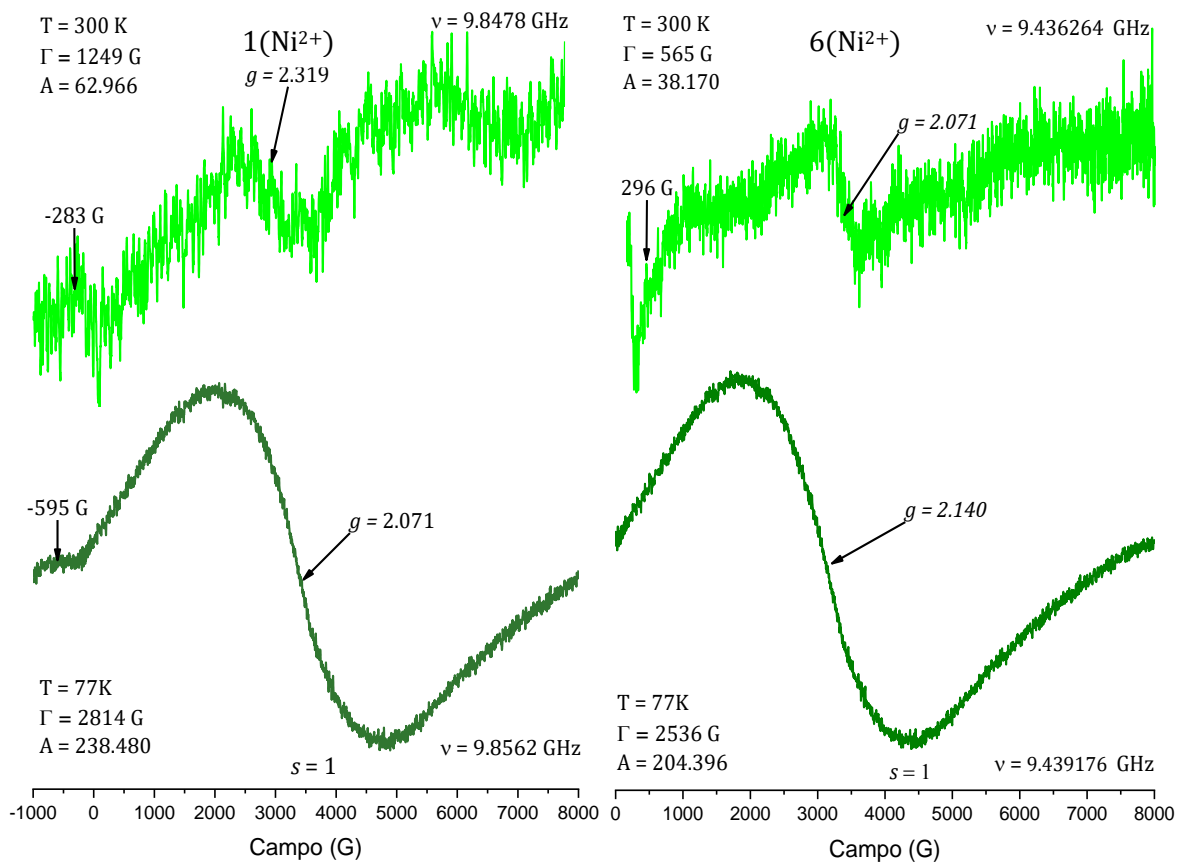


Figura 70. Espectros de RPE en polvo de  $1(\text{Ni}^{2+})$  izquierda y  $6(\text{Ni}^{2+})$  derecha, a 300 K y 77 K en banda X.

Como se observa en la *Figura 70*, los trazos de los espectros de  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$  a 300 K parecen estar a nivel de ruido, por lo que antes de asignar el valor de  $g$  se midió la relación señal/ruido obteniendo una proporción del 67%/33% para el espectro de  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y una proporción del 64%/36% para  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$ , ya que las señales se encuentran en mayor proporción que el ruido se consideraron como transiciones de RPE. Los cuatro espectros son singuletes anchos de colas abiertas con valores de  $g_{300K}/g_{77K} = 2.319/2.071$  para  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y  $g_{300K}/g_{77K} = 2.071/2.140$  a 77 K para  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$  que con base en la bibliografía corresponden a  $Ni^{2+}$ ,  $d^8$ , de alto espín con  $S = 1$ . [180] Los valores de  $g$  obtenidos difieren del valor de  $g$  para el electrón libre ( $g = 2.0023$ ) debido a acoplamiento espín-órbita. [27] El cambio en el valor de  $g$  en los espectros de  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$  al disminuir la temperatura informa de un cambio en la estructura magnética de los compuestos; es decir, a medida que la temperatura disminuye, la molécula cambia de conformación, por lo tanto, hay un cambio en el ordenamiento magnético de los espines [27]

En los espectros también se observa desdoblamiento a campo cero en  $H_{300K}/H_{77K} = -283 \text{ G}/-595 \text{ G}$  para  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y en  $H_{300K} = 296 \text{ G}$  para  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$ . El desdoblamiento a campo magnético cero surge por interacciones magnéticas de intercambio y dipolo-dipolo entre electrones desapareados así como por acoplamiento espín-órbita, originando que los niveles magnéticos  $m_s = 1, 0, -1$  de un sistema con  $S = 1$  como el de  $Ni^{2+}$  rompan su degeneración aún en ausencia del campo magnético externo (*Figura 71a*), al aplicar el campo magnético externo dos transiciones permitidas ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) con diferentes energías ( $-1 \leftrightarrow 0$  y  $0 \leftrightarrow +1$ ) son esperadas; sin embargo, en los espectros de  $\mathbf{1(Ni^{2+})}$  y  $\mathbf{6(Ni^{2+})}$  solo se observa una transición debido a que son muy anchos y no permiten observar la segunda transición. [27,184,185]. En ausencia de desdoblamiento a campo cero, los niveles magnéticos  $m_s = 1, 0, -1$  permanecen

degenerados y solo al aplicar el campo magnético externo dichos niveles rompen su degeneración produciéndose dos transiciones con la misma energía ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) mostrando una señal en el espectro de RPE (Figura 71b). [27]

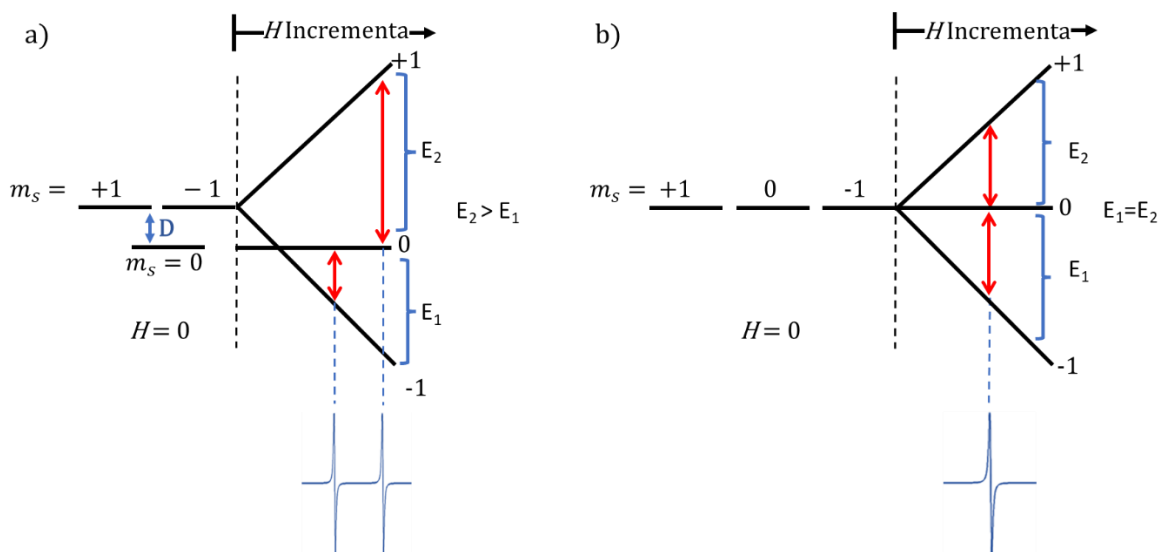


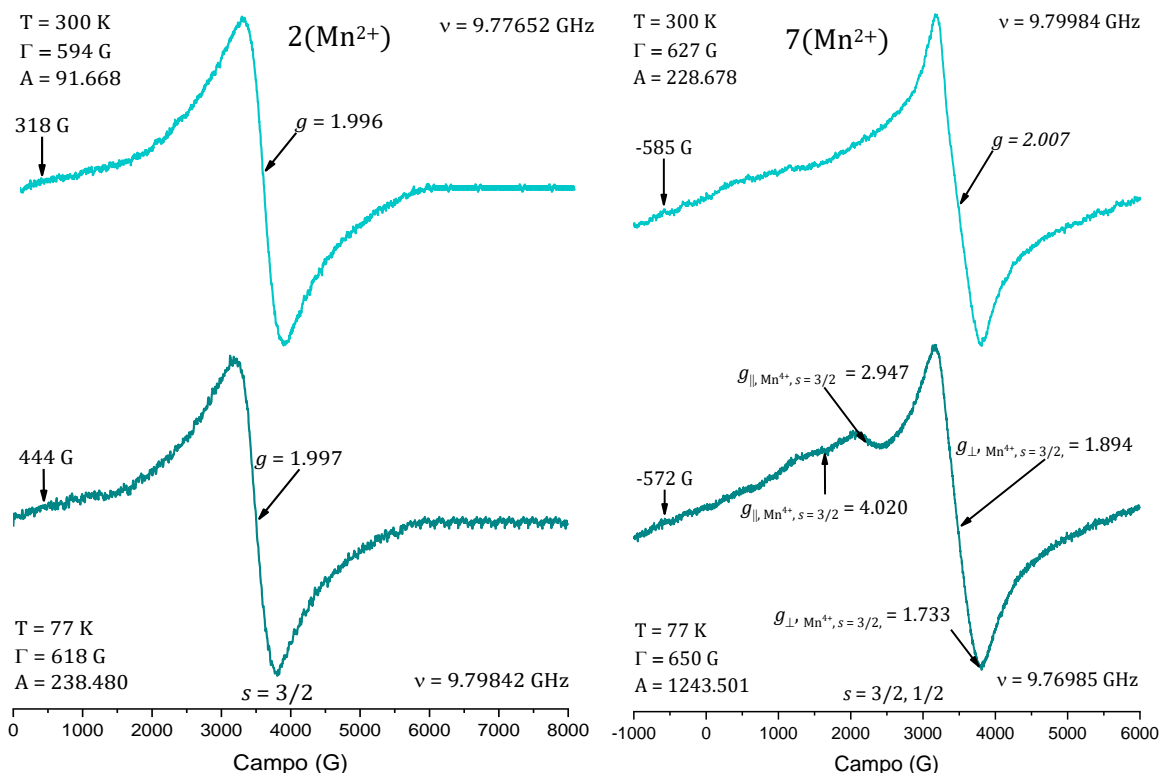
Figura 71. (a) Desdoblamiento a campo cero ( $H=0$ ), mostrando las transiciones permitidas por las reglas de selección del RPE ( $\Delta m_s = \pm 1$ ) cuando el campo magnético externo ya ha sido aplicado. (b) Ausencia de desdoblamiento a campo cero ( $H=0$ ). [27]

El ancho de línea ( $\Gamma$ ) en los espectros de RPE da información sobre los tiempos de relajación longitudinal  $T_1$  y transversal  $T_2$ , dominados por los mecanismos de relajación espín-red y espín-espín, respectivamente, así como información sobre las interacciones magnéticas que predominan en los compuestos. [27] Para  $\mathbf{1}(\text{Ni}^{2+})$  se obtuvo un  $\Gamma_{300\text{K}}/\Gamma_{77\text{K}} = 1249 \text{ G}/2814 \text{ G}$  y para  $\mathbf{6}(\text{Ni}^{2+})$  un  $\Gamma_{300\text{K}}/\Gamma_{77\text{K}} = 565 \text{ G}/2536 \text{ G}$  informando que las interacciones dipolares predominan sobre las interacciones de intercambio en ambos compuestos, debido a que el espectro se hizo más ancho al disminuir la temperatura y que los tiempos de relajación son más eficientes al disminuir la temperatura. [27]

La relación de áreas de los espectros a 300 K y 77 K informa sobre la población de espines desapareados; por lo tanto, indica el tipo de interacciones de intercambio presentes

en un compuesto.[186] La relación de áreas para un compuesto puramente paramagnético es 3.89, un valor  $< 3.89$  sugiere interacciones de intercambio antiferromagnéticas y un valor  $> 3.89$  sugiere interacciones de intercambio ferromagnéticas. [186] Para  $1(\text{Ni}^{2+})$  se obtuvo una relación de áreas  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}} = 3.79$  sugiriendo la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes; es decir, que la población de espines a favor del campo magnético disminuye al bajar la temperatura porque se ordenan apareados. Mientras que para  $6(\text{Ni}^{2+})$  se obtuvo una relación de áreas  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}} = 5.35$  sugiriendo la existencia de interacciones de intercambio ferromagnéticas dominantes. [186] En 1993 Mabbbs estableció una correlación entre el tipo de espectro de RPE (isotrópico, axial y rómbico) y la simetría local alrededor del ion metálico. [187] Para una estructura cuadrada plana con simetría  $D_{4h}$  como la que se propone a partir de los espectros de UV-Vis para estos compuestos, se esperarían espectros axiales con dos valores de  $g$  que corresponderían a las transiciones propuestas a partir del desdoblamiento a campo cero, pero como los espectros son muy anchos no se resuelven completamente las señales y solo se observa un singulete ancho, lo que es congruente con el estado triplete anómalo.

Los espectros de los compuestos  $2(\text{Mn}^{2+})$  y  $7(\text{Mn}^{2+})$  a 300 K y 77 K se presentan en la *Figura 72*. Son singletes anchos de colas abiertas debido a interacciones magnéticas entre los electrones desapareados en el compuesto. [27]



*Figura 72.* Espectros de RPE en polvo de  $2(\text{Mn}^{2+})$  izquierda y  $7(\text{Mn}^{2+})$  derecha, a 300 K y 77 K en banda X.

Con base en la bibliografía, los valores de  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}} = 1.996/1.997$  observados en los espectros de  $2(\text{Mn}^{2+})$  corresponden a  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $d^3$ , de bajo espín  $S = 3/2$ , [188-190] aunque no se descartan otros estados de espín y de oxidación como  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $d^5$ , de alto espín  $S = 5/2$  observado en el espectro de UV-Vis para este compuesto debido a que los espectros son muy anchos y no permiten ver otras señales que podrían estar presentes. El valor de  $g$  no varía significativamente al disminuir la temperatura mostrando que no hay cambio en la estructura magnética de  $2(\text{Mn}^{2+})$  al quitar energía y grados de libertad al sistema. [27] El espectro de  $7(\text{Mn}^{2+})$  a 300 K presenta un valor de  $g = 2.007$  que corresponde a  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $d^5$ , de bajo espín,

$S = 1/2$ . [187-189] Al disminuir la temperatura a 77 K se observa un espectro axial con dos valores de  $g_{\parallel} = 4.020, 2.947$  y dos valores de  $g_{\perp} = 1.733, 1.894$ , que con base en la bibliografía corresponden a  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $d^3$ , de bajo espín,  $S = 3/2$ . Las  $g_{\parallel}$  se asignan a las transiciones  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  y las  $g_{\perp}$  a las transiciones  $1/2 \leftrightarrow -1/2$ . [191] Lo anterior confirma la presencia de dos especies de  $\text{Mn}^{4+}$  en el compuesto **7(Mn<sup>2+</sup>)** cuyas transiciones no se resuelven en el espectro a 300 K así como la presencia de una especie de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $d^5$ , con  $S = 1/2$  que solo se observa en el espectro a 300 K.

En los cuatro espectros se observa desdoblamiento a campo cero en  $H_{300K}/H_{77K} = 318 \text{ G}/444 \text{ G}$  para **2(Mn<sup>2+</sup>)** y en  $H_{300K}/H_{77K} = -585 \text{ G}/-572 \text{ G}$  para **7(Mn<sup>2+</sup>)**. Dicho desdoblamiento surge por interacciones magnéticas entre las especies de  $\text{Mn}^{4+}$  presentes en ambos compuestos produciendo que el estado basal  $^4A_2$  característico de complejos octaédricos como se propone por UV-Vis para **2(Mn<sup>2+</sup>)** y **7(Mn<sup>2+</sup>)** rompa su degeneración en dos estados de espín doblemente degenerados llamados *dobletes de Kramers*:  $\pm 3/2$  y  $\pm 1/2$ , *Figura 73*. [27] Dichos dobletes surgen de la regla de *Kramers* que establece que para un ion con un número impar de electrones la degeneración de cada nivel debe permanecer doblemente degenerada en ausencia de un campo magnético externo. [27]

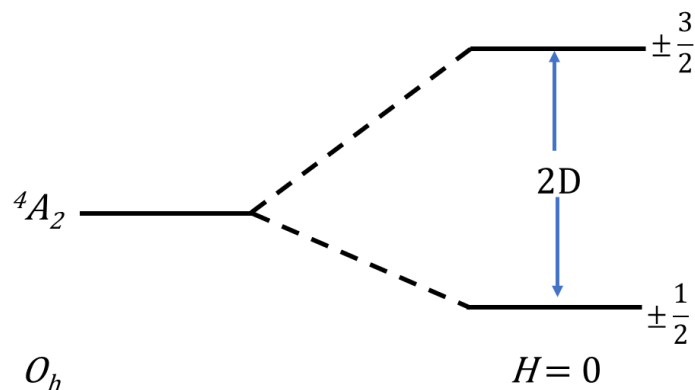
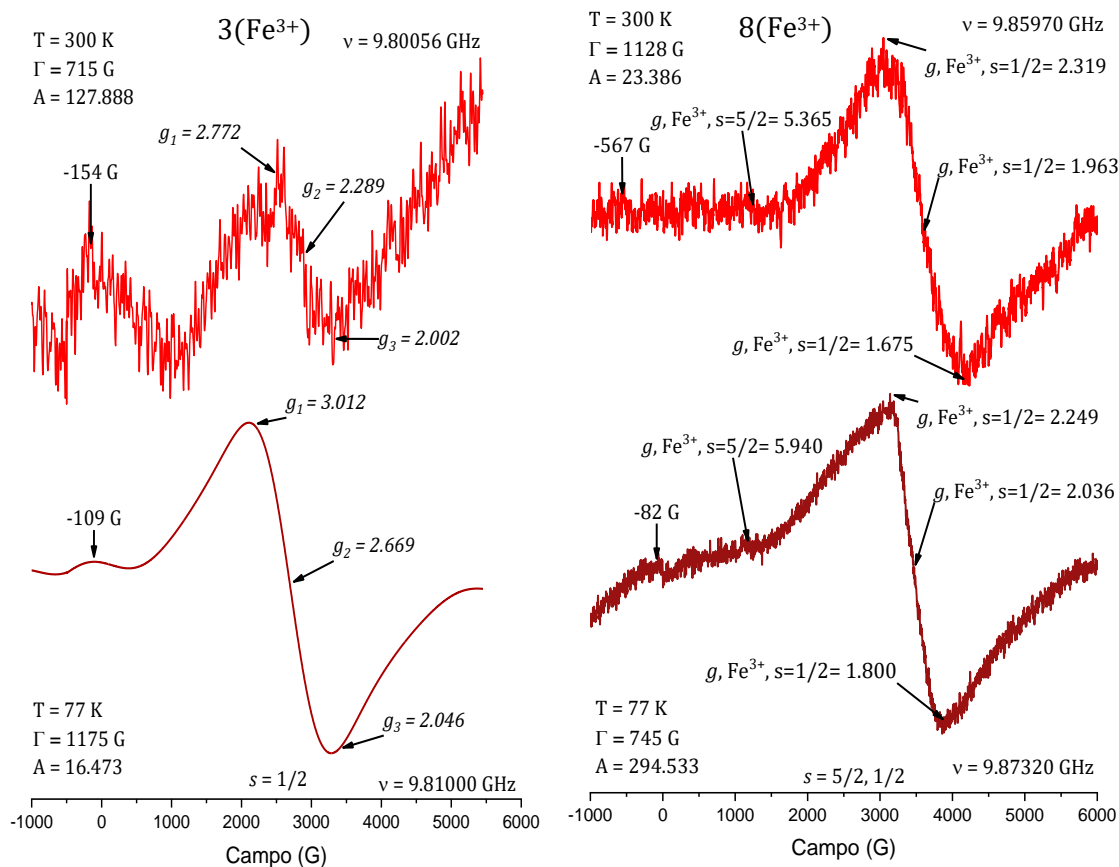


Figura 73. Desdoblamiento a campo cero del estado  ${}^4A_2$  de un complejo de  $Mn^{2+}$  octaédrico. [27]

Los anchos de línea calculados en los espectros de  $2(Mn^{2+})$  fueron  $\Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 594$  G/618 G y para  $7(Mn^{2+})$   $\Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 627$  G/650 G. Como en ambos espectros el ancho de línea aumenta al disminuir la temperatura informan que las interacciones dipolares predominan sobre las de intercambio y que los tiempos de relajación son más cortos al bajar la temperatura ya que las interacciones dipolares amarran a los espines haciendo que las transiciones magnéticas sean menos frecuentes. [27]

El cálculo de la relación de áreas para  $2(Mn^{2+})$   $A_{77K}/A_{300K} = 2.60$ , este valor es menor que 3.89 para compuestos puramente paramagnéticos lo que sugiere la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético dominantes; es decir, que los espines se están apareando al bajar la temperatura y de esta forma disminuye la población de espines que responden al campo magnético aplicado. [186] Por otro lado, la relación de áreas para  $2(Mn^{2+})$   $A_{77K}/A_{300K}$  dio un valor de 5.44 sugiriendo la existencia de interacciones ferromagnéticas dominantes en este compuesto.

En la *Figura 74* se presentan los espectros de RPE de  $3(\text{Fe}^{3+})$  y  $8(\text{Fe}^{3+})$  a 300 K y 77 K. Como se puede observar los espectros son singuletes anchos poco resueltos de colas abiertas debido a interacciones magnéticas. [27]



*Figura 74. Espectro de RPE en polvo de  $3(\text{Fe}^{3+})$  izquierda y  $8(\text{Fe}^{3+})$  derecha, a 300 K y 77 K en banda X.*

Como se observa en la *Figura 74*, el trazo del espectro de  $3(\text{Fe}^{3+})$  a 300 K parece encontrarse a nivel de ruido, por lo que antes de asignar los valores de  $g$  se midió la relación señal/ruido obteniendo una proporción del 60%/40%, como la señal se encuentra una proporción mayor que la del ruido se consideró como transición de RPE. Los valores de  $g_1 = 2.772$ ,  $g_2 = 2.289$  y  $g_3 = 2.002$  a 300 K, así como los valores de  $g_1 = 3.012$ ,  $g_2 = 2.669$  y  $g_3 = 2.046$  a 77 K observados en los espectros de  $3(\text{Fe}^{3+})$  corresponden a los reportados para compuestos octaédricos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $d^5$ , de bajo espín  $S = 1/2$ . La presencia de tres valores

de  $g$  en los espectros nos habla de una baja simetría en el compuesto que se ve reflejada en el desdoblamiento a campo cero observado en ambos espectros. [192-195] En los espectros de  $\mathbf{8(Fe^{3+})}$  se sugiere la existencia de una transición con  $g = 5.365$  a 300 K y  $g = 5.940$  a 77 K que con base en la bibliografía corresponde a  $Fe^{3+}, d^5$ , de alto espín  $S = 5/2$ . Los tres valores de  $g_1 = 2.319$ ,  $g_2 = 1.963$  y  $g_3 = 1.675$  a observados en el espectro a 300 K y  $g_1 = 2.249$ ,  $g_2 = 2.036$  y  $g_3 = 1.800$  observados a 77 K corresponden a  $Fe^{3+}, d^5$ , de bajo espín  $s = 1/2$ . [192-195]

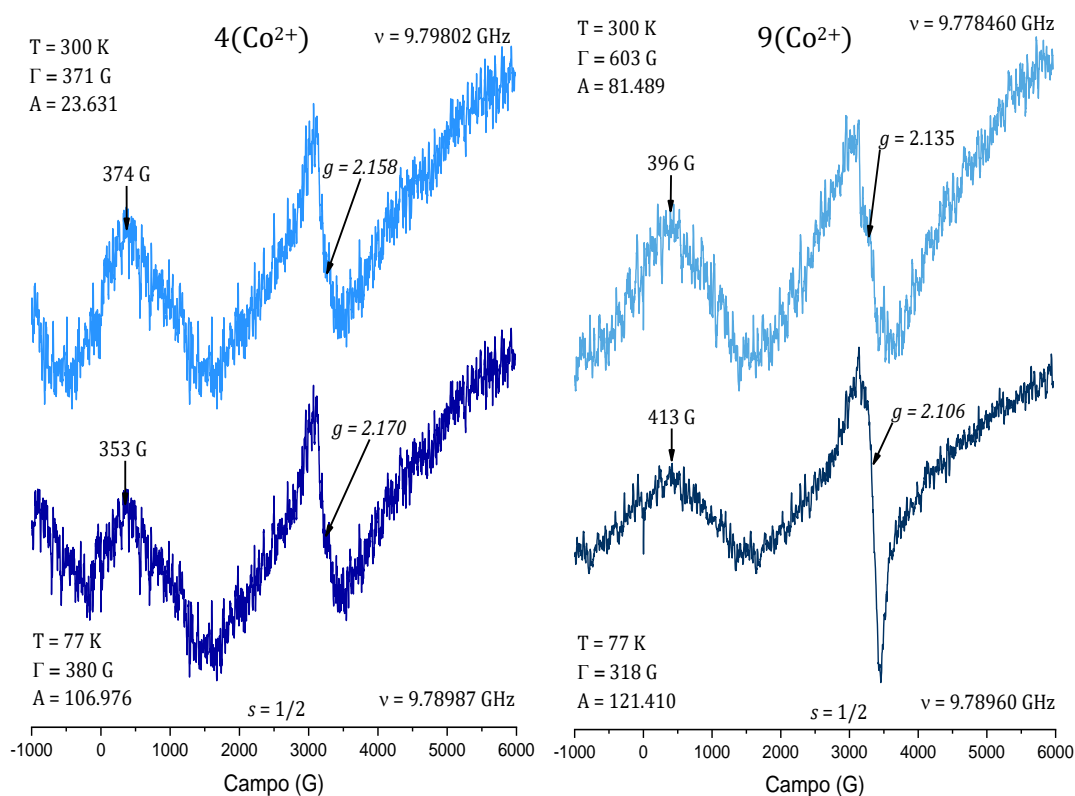
Todos los espectros presentan desdoblamiento a campo cero en  $H_{300K}/H_{77K} = -154$  G/-109 G para  $\mathbf{3(Fe^{3+})}$  y en  $H_{300K}/H_{77K} = -567$  G/-82 G para  $\mathbf{8(Fe^{3+})}$  debido a una transición entre los dobletes de Kramers, cuyo origen puede provenir de las interacciones magnéticas entre espines con  $S = 1/2$ , por acoplamiento espín-orbita o en el caso particular de  $\mathbf{8(Fe^{3+})}$  por la ruptura de la degeneración del estado  ${}^6S$  para especies  $d^5$ , de alto espín  $s = 5/2$  como las que posiblemente presenta dicho compuesto. [27]

El ancho de línea calculado para  $\mathbf{3(Fe^{3+})}$   $\Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 597$  G/1175 G indica que las interacciones dipolares predominan sobre las interacciones de intercambio porque el espectro se hizo más ancho al disminuir la temperatura con tiempos de relajación más eficientes a bajas temperaturas. Para  $\mathbf{8(Fe^{3+})}$  el ancho de línea  $\Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 1128$  G/745 G indica que las interacciones de intercambio predominan sobre las dipolares y que los tiempos de relajación a bajas temperaturas son más largos para este compuesto. [27]

La relación de áreas  $A_{77K}/A_{300K} = 0.28$  para  $\mathbf{3(Fe^{3+})}$  presenta un valor menor que 3.89, característico de compuestos puramente paramagnéticos, sugiriendo interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes; es decir, que la población de espines a favor

del campo magnético disminuye al bajar la temperatura porque los espines se aparean. Para  $3(\text{Fe}^{3+})$  la relación de áreas  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}} = 12.59$ , al presentar un valor mayor que 3.89 sugiere que las interacciones de intercambio ferromagnéticas son las que dominan. [186]

En la *Figura 75* se presentan los espectros de RPE de  $4(\text{Co}^{2+})$  y  $9(\text{Co}^{2+})$  a 300 y 77 K, con valores de  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}} = 2.158 / 2.170$  para  $4(\text{Co}^{2+})$  y  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}} = 2.135/2.106$  para  $9(\text{Co}^{2+})$ , estos valores coinciden con los reportados para compuestos de cobalto,  $d^7$ , de bajo espín  $S = 1/2$ . [196-198] La anisotropía en el valor de  $g$  se debe al acoplamiento espín-órbita sugiriendo una baja simetría en la molécula, cuya estructura magnética cambia al quitar energía al sistema ya que el valor de  $g$  cambia al disminuir la temperatura. [27]

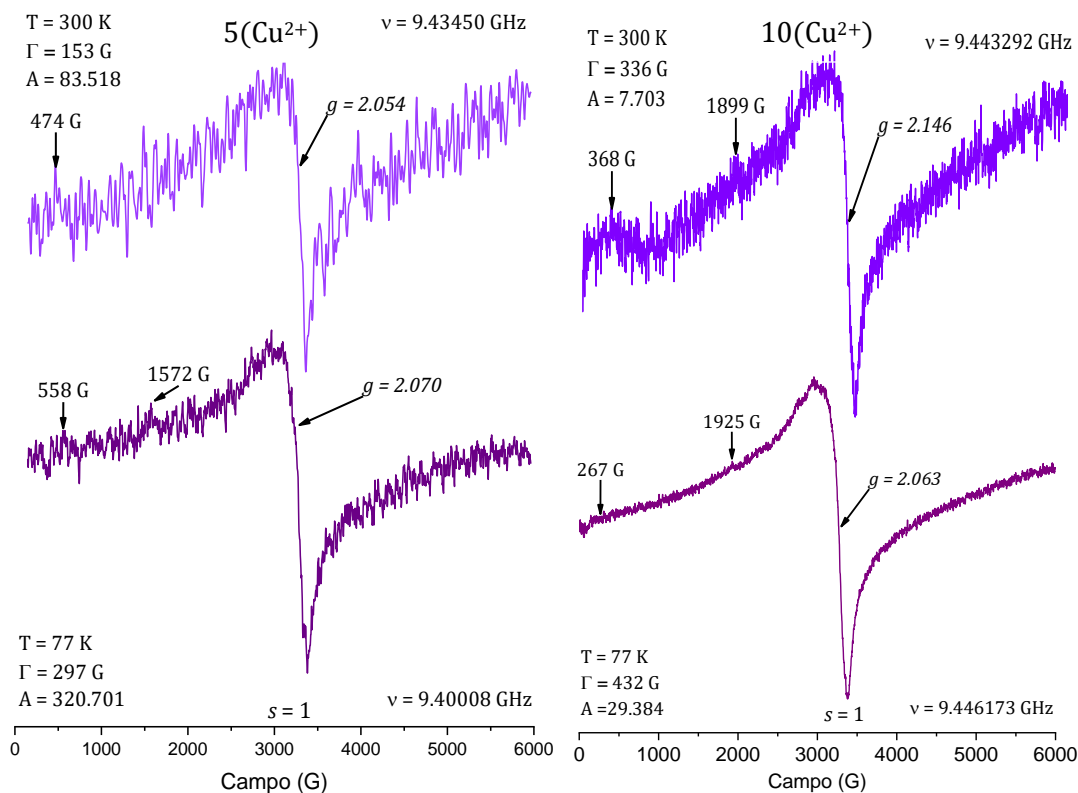


*Figura 75. Espectro de RPE en polvo de  $4(\text{Co}^{2+})$  izquierda y  $9(\text{Co}^{2+})$  derecha, a 300 K y 77 K en banda X.*

Los espectros presentan desdoblamiento a campo cero en  $H_{300\text{K}}/H_{77\text{K}} = 374$  G/353 G para  $4(\text{Co}^{2+})$  y en  $H_{300\text{K}}/H_{77\text{K}} = 374$  G/353 G para  $9(\text{Co}^{2+})$  debido a una transición entre los dobletes de Kramers que se encuentran desdoblados antes de aplicar el campo magnético externo, debido a la interacción magnética entre electrones con  $s = 1/2$ . [27] El ancho de línea para  $4(\text{Co}^{2+})$   $\Gamma_{300\text{K}}/\Gamma_{77\text{K}} = 371$  G/380 G aumenta al disminuir la temperatura, indicando

que las interacciones dipolares predominan sobre las de intercambio. El cálculo de la relación de áreas  $A_{77K}/A_{300K} = 4.52$ , proporciona un valor mayor que 3.89 para compuestos puramente paramagnéticos, sugiriendo la existencia de interacciones de intercambio ferromagnéticas dominantes. [186] Para  $9(\text{Co}^{2+})$  el ancho de línea  $\Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 603 \text{ G}/318 \text{ G}$  disminuye al aumentar la temperatura indicando que las interacciones de intercambio predominan sobre las dipolares. [27] La relación de áreas reporta un valor  $A_{77K}/A_{300K} = 1.49$  menor que 3.89, sugiriendo la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas dominantes. [186]

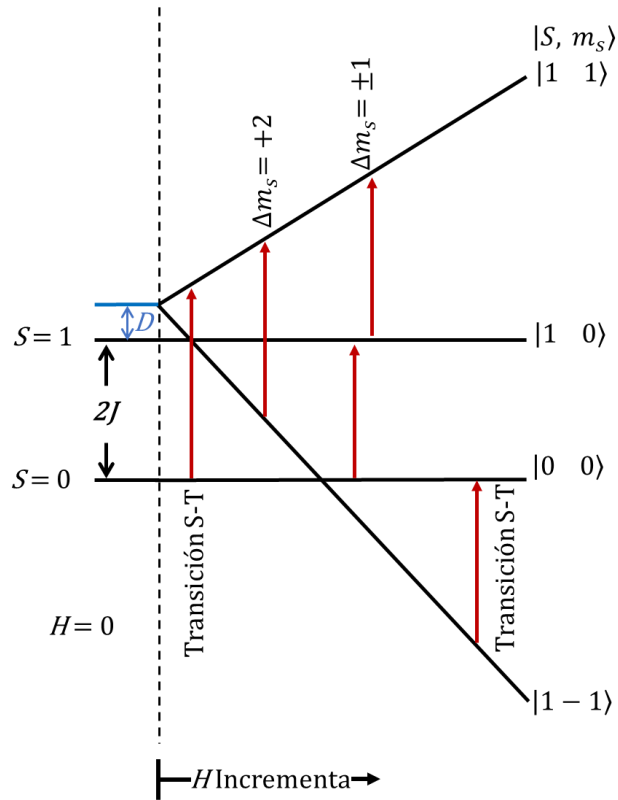
En la *Figura 76* se presentan los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$  a 300 K y 77 K.



*Figura 76.* Espectro de RPE en polvo de  $5(\text{Cu}^{2+})$  izquierda y  $10(\text{Cu}^{2+})$  derecha, a 300 K y 77 K en banda X.

Los espectros son singletes anchos de colas abiertas debido a interacciones magnéticas dipolares y de intercambio. Los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  presentan valores de  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}} = 2.054/2.070$  mientras que los de  $10(\text{Cu}^{2+})$  presentan valores de  $g_{300\text{K}}/g_{77\text{K}} = 2.154/2.063$ . En los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  a 77K y  $10(\text{Cu}^{2+})$  a 300 K y 77 K se puede observar una transición prohibida de campo medio en 1572 G, 1889 G y 1925 G, respectivamente, con un  $\Delta m_s = \pm 2$  característico de compuestos diméricos de  $\text{Cu}^{2+}$  con espines electrónicos  $S_1 = 1/2$  y  $S_2 = 1/2$  que dan lugar a los estados magnéticos  $S = 0$  y  $S = 1$ . [199,200] Las interacciones de intercambio entre los espines electrónicos  $S_1$  y  $S_2$  rompen la degeneración de los estados magnéticos  $m_s = 1, 0, +1$  del sistema  $S = 1$  en ausencia de un campo magnético externo dando lugar a los estados magnéticos singlete  $S = 0$  y triplete  $S = 1$  con una constante

de intercambio  $2J$ , *Figura 77*. [201,202] Las interacciones dipolo-dipolo rompen la degeneración del estado triplete  $S=1$  en los estados  $|1\ 1\rangle$  y  $|1\ -1\rangle$ . Por acoplamiento espín-órbita surge un estado mezclado  $|1\ 0\rangle$ , *Figura 77*. [25] Lo anterior produce el desdoblamiento a campo cero  $D$  observado en los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  en  $H_{300K}/H_{77K} = 474\text{ G}/558\text{ G}$  y en los espectros de  $10(\text{Cu}^{2+})$  en  $H_{300K}/H_{77K} = 368\text{ G}/267\text{ G}$ .



*Figura 77. Diagrama de niveles de energía para dos espines que interactúan, mostrando dos transiciones permitidas  $\Delta m_s = \pm 1$ , una transición prohibida de campo medio  $\Delta m_s = +2$  y dos transiciones prohibidas singlete-triplete (S-T). [202]*

Al aplicar el campo magnético externo, se producen 2 transiciones prohibidas que van del estado Singlete al estado Triplete ( $|0\ 0\rangle \leftrightarrow |1\ 1\rangle$  y  $|1\ -1\rangle \leftrightarrow |0\ 0\rangle$ ) las cuales son difíciles de visualizar en los espectros porque son de baja intensidad. También se produce una transición prohibida  $|1\ -1\rangle \leftrightarrow |1\ 1\rangle$  con un  $\Delta m_s = \pm 2$  que da lugar a la transición de

campo medio observada en los espectros de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$  y dos transiciones permitidas  $|1 - 1\rangle \leftrightarrow |1 0\rangle$  y  $|1 0\rangle \leftrightarrow |1 1\rangle$  con un  $\Delta m_s = \pm 1$  con energías muy cercanas que da lugar a las transiciones observadas con  $g_{300K}/g_{77K} = 2.054/2.070$  en  $5(\text{Cu}^{2+})$  y con  $g_{300K}/g_{77K} = 2.154/2.063$  en  $10(\text{Cu}^{2+})$ . [201]

Los anchos de línea calculados para  $5(\text{Cu}^{2+}) \Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 153 \text{ G}/297 \text{ G}$  y para  $10(\text{Cu}^{2+}) \Gamma_{300K}/\Gamma_{77K} = 336 \text{ G}/432 \text{ G}$  sugieren que las interacciones dipolares predominan sobre las interacciones de intercambio en ambos compuestos porque el ancho de línea aumenta al disminuir la temperatura. [27] El cálculo de la relación de áreas para  $5(\text{Cu}^{2+}) A_{77K}/A_{300K} = 3.84$  y para  $10(\text{Cu}^{2+}) A_{77K}/A_{300K} = 3.81$ , ambos valores son menores que 3.89, valor exacto para compuestos puramente paramagnéticos sugiriendo la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético dominantes entre los espines electrónicos vecinos  $s_1$  y  $s_2$ . [186]

Tomando en cuenta las interacciones observadas en los espectros de RPE de **1-10**, se propone el siguiente Hamiltoniano para describir a todos los sistemas (*Ecuación 63*):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} + \left[ g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ecuación 63}$$

donde  $g\beta\vec{H} \cdot \hat{S}$  es el desdoblamiento Zeeman electrónico,  $\hat{S} \cdot D \cdot \hat{S}$  es el desdoblamiento a campo cero,  $\left[ g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right]$  es la interacción dipolar entre momentos magnéticos electrónicos introducida en el magnetismo clásico [203] y  $J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  es la interacción de intercambio entre dos espines electrónicos y es de origen cuántico. [27, 203]

Todos los espectros de RPE presentan desdoblamiento a campo cero lo que nos habla de anisotropía magnética en todos los compuestos. El estudio sistemático de los parámetros de distorsión de las geometrías propuestas para **1-10** mostraron que las estructuras obtenidas tienen baja simetría por lo que la anisotropía magnética observada en RPE se puede atribuir a una distorsión en la estructura de **1-10**. En el caso particular de **1(Ni<sup>2+</sup>)** y **6(Ni<sup>2+</sup>)** se pudo observar señal en los espectros de RPE debido a la distorsión en el plano  $x^2-y^2$  de las moléculas pronunciándose como un estado triplete anómalo. En el caso de **7(Mn<sup>2+</sup>)** el espectro axial prolata obtenido a 77 K también nos habla de anisotropía en el eje  $z$  de la molécula y por lo tanto de distorsión en la estructura. Aunque por UV-Vis se asignó una geometría octaédrica perfecta para este compuesto correspondiente a  $Mn^{2+}$ ,  $d^5$ ,  $s = 5/2$ , el espectro de RPE reveló la presencia de dos especies de  $Mn^{4+}$ ,  $d^3$ ,  $s = 3/2$ , por lo que posiblemente la geometría de las moléculas pertenecientes a estas especies se encuentre distorsionada y puede o no ser octaédrica, además de que tienen diferentes esferas de coordinación, lo que es congruente con los resultados obtenidos en el análisis elemental y en los espectros de IR que sugieren la presencia de diferentes productos de coordinación generados por la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML**. Otro parámetro que confirma la distorsión en las estructuras de los compuestos obtenidos es el factor  $g$ . Todos los valores de  $g$  obtenidos en los espectros de RPE de **1-10** se alejan del valor de  $g$  para el electrón libre ( $g = 2.0023$ ) debido al acoplamiento espín-orbita y este acoplamiento está relacionado directamente con una distorsión en las estructuras. Mediante esta espectroscopia se pudieron conocer los estados de espín y de oxidación de los iones metálicos de los compuestos **1-10**. La ausencia de transiciones  $d-d$  en los espectros de UV-Vis de **2,7(Mn<sup>2+</sup>)** y **3,8(Fe<sup>3+</sup>)** sugirieron la presencia de  $Fe^{3+}$  y  $Mn^{2+}$ ,  $d^5$ ,  $s = 5/2$ , estas especies fueron difíciles de identificar debido a que los espectros de RPE eran muy anchos; sin embargo, no se puede descartar su presencia en los compuestos. Esta variedad de estados

de oxidación y de espín sugiere que dentro de los compuestos puede haber diferentes esferas de coordinación tal y como lo sugieren los espectros de IR, las esferas pueden formadas por los tautómeros *ei* o *ca* del ligante **H<sub>5</sub>OML** o por otros ligantes como los que se han mencionado anteriormente.

### 3.1.8 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA POR ESTUDIOS DE MAGNETIZACIÓN

Los estudios de magnetización respecto a la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) de **1-10** se realizaron en muestras sólidas (polvos), aplicando un campo magnético de 1000 Oe en un intervalo de temperatura de  $\sim 2-300$  K.

Generalmente las interacciones magnéticas en los compuestos con estructura cristalina resuelta se determinan en términos de la susceptibilidad magnética analizando las curvas de  $\chi_M$  vs  $T$ ,  $\chi_M T$  vs  $T$  o  $1/\chi_M$  vs  $T$ . [204] Dichas curvas se obtienen a partir de las curvas de magnetización, ya que como se mencionó en el *Capítulo 1*, la susceptibilidad magnética está relacionada con la magnetización por la *Ecuación 37* ( $\chi = \frac{M}{H_0}$ ). [27]

Sin embargo, como en este trabajo de investigación no se obtuvieron las estructuras cristalinas de **1-10** y solo se tienen las fórmulas mínimas calculadas a partir del análisis elemental que indican la presencia de diferentes compuestos en las muestras no se pudieron calcular los pesos moleculares de cada uno de los compuestos obtenidos para así conocer las susceptibilidades magnéticas molares  $\chi_M$ . Por lo anterior, la interpretación de los resultados se realizó con base en las curvas de  $M_g$  vs  $T$ ,  $1/M_g$  vs  $T$  y  $M_g T$  vs  $T$  considerando a los compuestos **1-10** como materiales.

La ley de Curie (*Ecuación 50*,  $\chi = \frac{C}{T}$ ) describe un comportamiento paramagnético ideal, que surge de la interacción entre el momento magnético de espín con el campo magnético aplicado, sin contribución del momento orbital. [27] Sin embargo; la mayoría de los compuestos paramagnéticos reales no siguen la ley de Curie, sino que obedecen la ley de Curie-Weiss (*Ecuación 51*,  $\chi = \frac{C}{T-\theta}$ ), ya que en la mayoría de los compuestos existen

interacciones entre los momentos magnéticos vecinos donde los espines se pueden ordenar de forma paralela ( $\uparrow\uparrow$ ) o antiparalela ( $\uparrow\downarrow$ ). [27, 36]

En este caso, la ley de Curie se modifica agregando en la *Ecuación 50* el parámetro  $\theta$ , también conocido como constante de Curie-Weiss que informa sobre la naturaleza de las interacciones de intercambio magnético. [27,36]

Al graficar el inverso de la *Ecuación 51* versus la  $T$ , se obtiene una gráfica lineal (*Figura 78*) donde la magnitud y el signo del parámetro  $\theta$  se puede extraer de la intersección de la gráfica con el eje  $x$  y de la pendiente se puede obtener el valor de la constante de Curie. [27,36] Los compuestos puramente paramagnéticos presentan un valor de  $\theta = 0$ , los antiferromagnéticos  $\theta < 0$  y los ferromagnéticos  $\theta > 0$

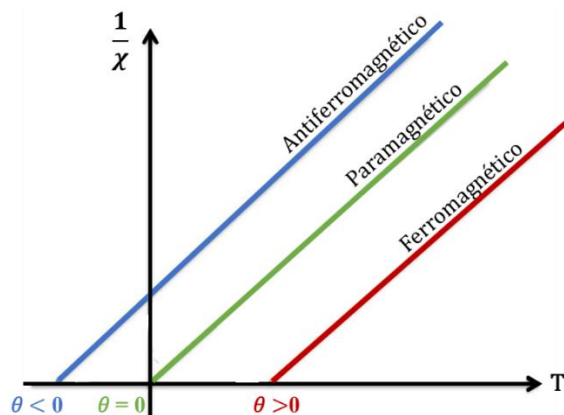


Figura 78. Gráfica del inverso de la susceptibilidad ( $1/\chi$ ) vs  $T$  de materiales antiferromagnéticos (azul), paramagnéticos (verde) y ferromagnéticos (rojo). [36]

Como la  $\chi$  está relacionada a la  $M$  por la *Ecuación 50*, [27] se pudieron ajustar las gráficas  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss en términos de  $M_g$  para conocer las interacciones magnéticas de los materiales obtenidos (**1-10**) obteniendo con base en el signo y la magnitud de  $\theta$  el tipo de interacciones magnéticas presentes en **1-10**. En **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4,9(Co<sup>2+</sup>)** y **6(Ni<sup>2+</sup>)** se encontraron interacciones ferromagnéticas y en **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)** y **5,10(Cu<sup>2+</sup>)** interacciones antiferromagnéticas. Como se verá más adelante, dichas

interacciones coinciden con los comportamientos observados en las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$ . Para conocer la calidad de los ajustes; es decir la diferencia entre el valor observado de la variable dependiente ( $I/M_g$ ) y el valor proyectado por la ecuación de ajuste [205] se recurrió al cálculo del error residual ( $R$ ) utilizando la *Ecuación 64*: [206]

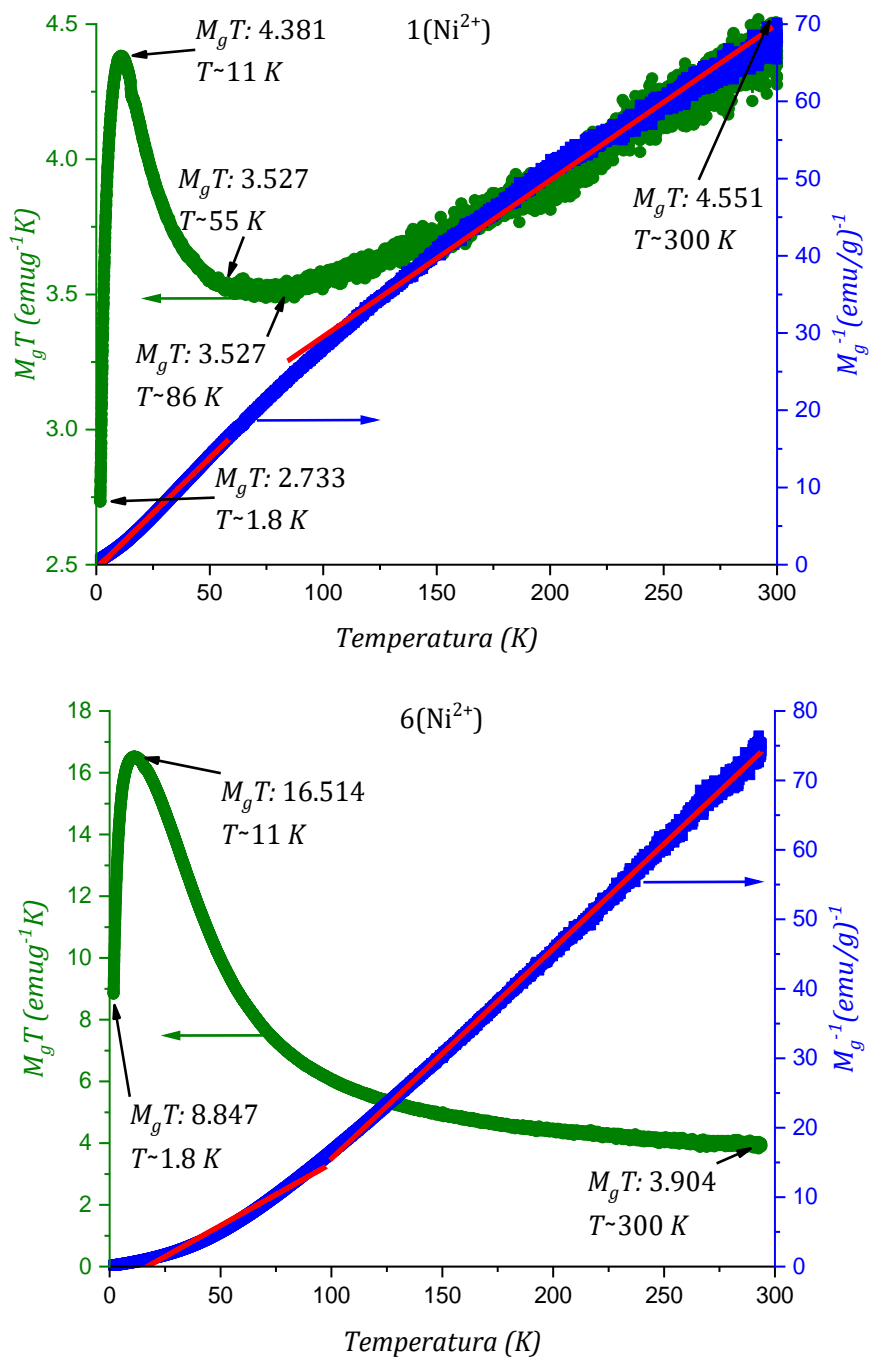
$$R = \frac{\sum (M_{gobs} - M_{gcalc})^2}{\sum M_{gobs}^2} \quad \text{Ecuación 64}$$

El mejor ajuste para las gráficas  $I/M_g$  vs  $T$  de **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)** y **8(Fe<sup>3+</sup>)** se obtuvo ajustando por partes, debido a que se obtuvo un valor de  $R$  más cercano a cero que el obtenido al ajustar la gráfica completa. En el caso de **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** el ajuste de las gráficas  $I/M_g$  vs  $T$  se realizó únicamente en las zonas donde la dispersión de los datos era menor, para obtener resultados más confiables.

De manera general, en las gráficas  $M_g$  vs  $T$  de **1-10** (*Apéndice I, Figuras I.1 e I.2*) se observó un cambio de fase magnética entre 16-36 K, después de esta temperatura la magnetización subió abruptamente indicando el inicio de una interacción magnética de largo alcance en todos los compuestos. [207] En la mayoría de las curvas  $M_g T$  vs  $T$  se observó una gran dispersión de los datos entre 100-300 K que se puede atribuir al desorden de espines ya que el campo magnético al cual se realizó la medición (1000 Oe) no fue suficiente para ordenarlos o bien a una mala manipulación de las muestras o del equipo. El comportamiento magnético observado en las curvas  $M_g T$  vs  $T$  de algunos materiales difiere de las interacciones calculadas por la relación de áreas en RPE debido a que las condiciones en las que se llevaron a cabo las mediciones fueron diferentes. En RPE se utilizó una temperatura de 300 y 77 K y un barrido de campo de 0-8000 G, mientras que la temperatura utilizada en magnetización fue en un intervalo de 0-300 K y se utilizó un campo fijo de 1000 Oe.

3.1.8.1 RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS COMPUESTOS 1-10

En la *Figura 79* se presentan las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$  y  $1/M_g$  de  $1(\text{Ni}^{2+})$  y  $6(\text{Ni}^{2+})$ .

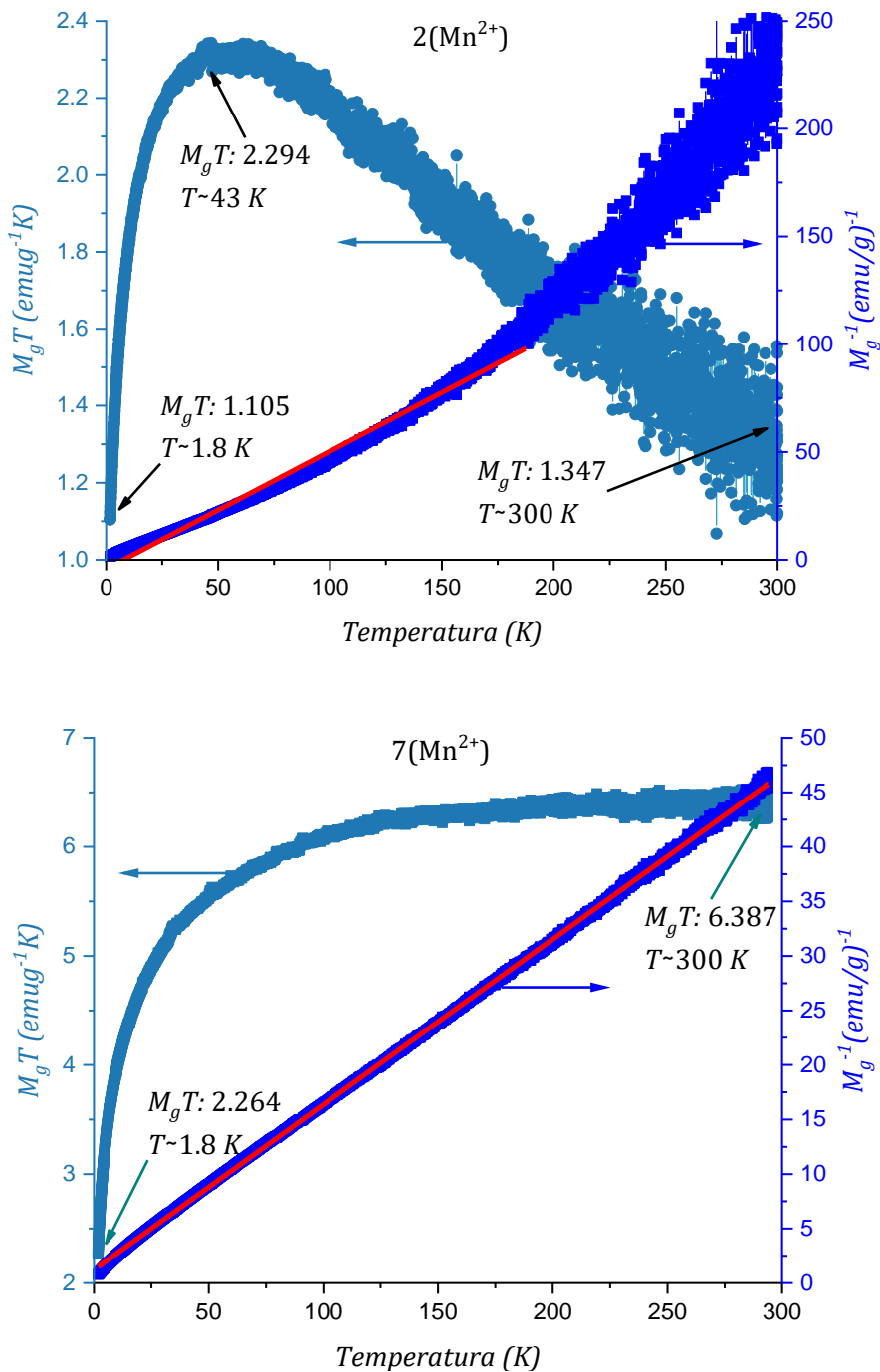


*Figura 79.* Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (verde) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $1(\text{Ni}^{2+})$  y  $6(\text{Ni}^{2+})$  a un  $H = 1000$  Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste por partes con la ecuación de Curie-Weiss.

Para **1(Ni<sup>2+</sup>)** el valor del producto  $M_gT$  a 300 K es igual a  $4.551 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ . Al disminuir la temperatura el producto  $M_gT$  disminuye linealmente alcanzando un mínimo a 86 K igual a  $3.527 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  sugiriendo la presencia de interacciones antiferromagnéticas. [36] Conforme la temperatura disminuye, el valor de  $M_gT$  permanece constante hasta 55 K donde se observa un cambio de fase magnética ya que el producto  $M_gT$  comienza a aumentar hasta alcanzar un valor máximo a 10 K (Temperatura de Néel) igual a  $4.381 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  indicando la existencia de interacciones ferromagnéticas a partir de esa temperatura, debido a que algunos de los espines que estaban orientados en contra del campo magnético aplicado se empiezan a orientar a favor del campo. Abajo de esta temperatura el producto  $M_gT$  disminuye rápidamente hasta llegar a un valor de  $2.733 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K por interacciones de intercambio antiferromagnético. El comportamiento anteriormente descrito indica la existencia de dos tipos de interacciones magnéticas en el material las cuales fueron confirmadas por el ajuste de la gráfica  $1/M_g \text{ vs } T$  con la ecuación de Curie-Weiss ya que entre 92-300 K se obtuvo un valor del parámetro  $\theta = -46.096 \text{ K}$  ( $R = 1.40 \times 10^{-9}$ ) característico de interacciones antiferromagnéticas y entre 2-116 K ( $R = 5.92 \times 10^{-8}$ ) se obtuvo un valor del parámetro  $\theta = +1.721 \text{ K}$  característico de interacciones ferromagnéticas. [36] Para **6(Ni<sup>2+</sup>)** se obtiene un valor de  $M_gT$  igual a  $3.904 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 300 K. Al disminuir la temperatura, se observa un aumento gradual del producto  $M_gT$  alcanzando un máximo de  $16.514 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 11 K que es la temperatura de Curie, mostrando un comportamiento ferromagnético del material debido a que una gran población de espines se encuentra orientada a favor del campo magnético. [27,36] Después de esta temperatura el producto  $M_gT$  disminuye rápidamente hasta llegar a un valor de  $8.847 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  a 1.8 K, por interacciones de intercambio antiferromagnético. El comportamiento antes descrito es claramente ferromagnético y es

confirmado con los valores de  $\theta$  obtenidos del ajuste por partes de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  utilizando la ecuación de Curie-Weiss. En el intervalo de temperatura de 100-300 K  $\theta = +48.542$  K ( $R = 2.16 \times 10^{-5}$ ) y en el intervalo de 11-100 K  $\theta = +16.913$  K ( $R = 3.99 \times 10^{-3}$ ), valores característicos de interacciones ferromagnéticas. [36]

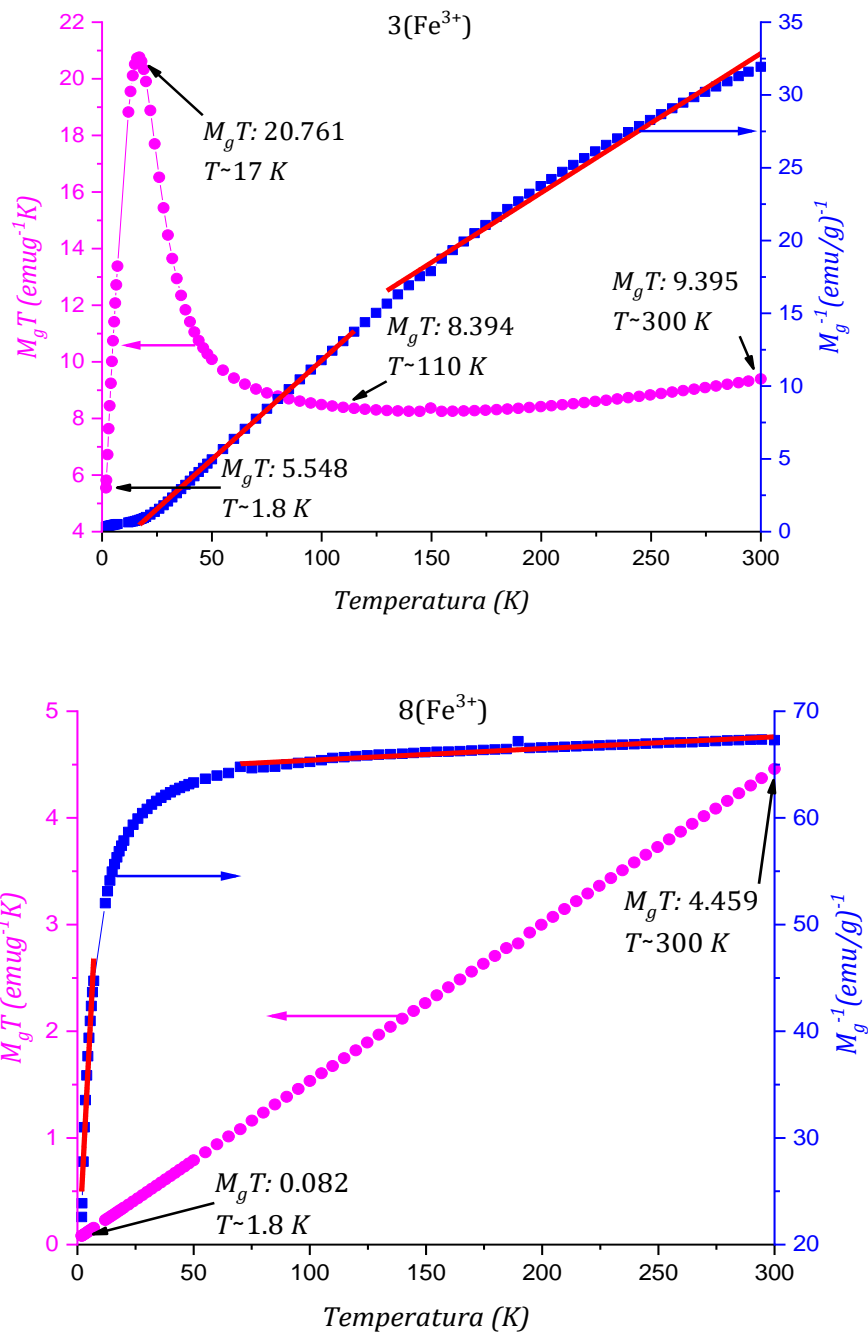
En la *Figura 80* se presentan las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$  y  $1/M_g$  de  $2(\text{Mn}^{2+})$  y  $7(\text{Mn}^{2+})$ .



*Figura 80.* Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (azul claro) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $2(\text{Mn}^{2+})$  y  $7(\text{Mn}^{2+})$  a un  $H = 1000$  Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss.

A 300 K el producto  $M_g T$  de  $2(\text{Mn}^{2+})$  presenta un valor de  $1.347 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ . Conforme la temperatura del sistema va disminuyendo el valor de  $M_g T$  aumenta linealmente alcanzando un valor máximo igual a  $2.294 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  cerca de los 43 K, que es la temperatura de Curie sugiriendo una orientación de los espines a favor del campo magnético externo. [27,36] Abajo de esta temperatura se observa un descenso en el valor de  $M_g T$  hasta llegar a un mínimo de  $1.105 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a una temperatura  $\sim 1.8$  K. El comportamiento descrito para  $2(\text{Mn}^{2+})$  indica que las interacciones de tipo ferromagnético predominan en el material. [36] Debido a la gran dispersión de los datos que se observa entre 185-300 K, el ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss se realizó únicamente en el intervalo de temperatura entre 2-185 K, obteniendo un valor de  $\theta = +7.734 \text{ K}$  ( $R = 8.73 \times 10^{-2}$ ), que confirma las interacciones ferromagnéticas observadas en el comportamiento de la curva  $M_g T$  vs  $T$ . [36] Para  $7(\text{Mn}^{2+})$  el valor de  $M_g T$  es igual a  $6.387 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 300 K. Al disminuir la temperatura el producto  $M_g T$  también disminuye llegando a un mínimo de  $2.264 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K. Este comportamiento indica que las interacciones de tipo antiferromagnético predominan en el material. El ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss proporcionó un valor de  $\theta = -7.953 \text{ K}$  ( $R = 1.32 \times 10^{-8}$ ) característico de interacciones antiferromagnéticas confirmando el comportamiento observado en la curva  $M_g T$  vs  $T$ .

En la *Figura 81* se presentan las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$  y  $1/M_g$  de  $3(\text{Fe}^{2+})$  y  $8(\text{Fe}^{2+})$ .

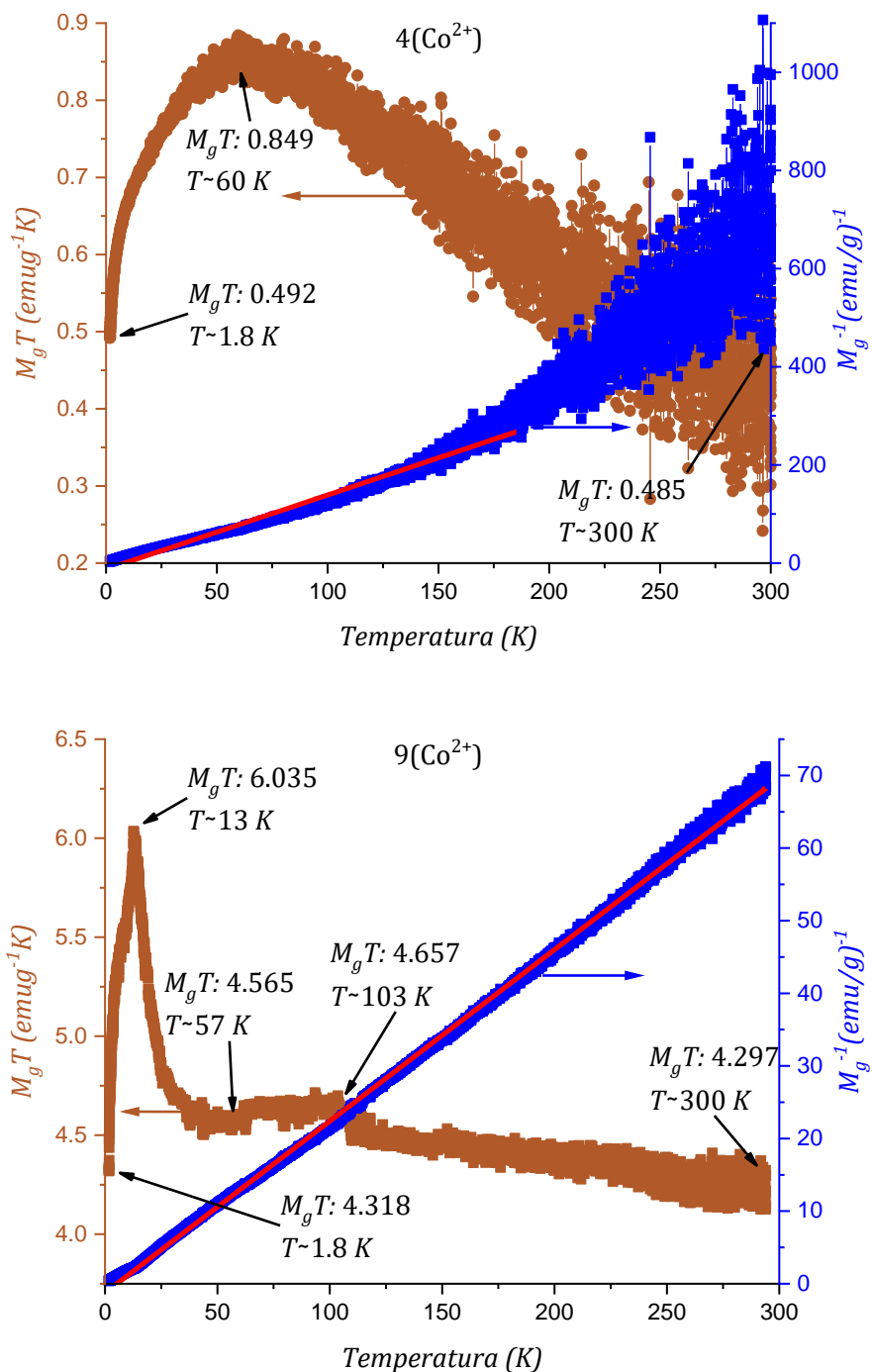


*Figura 81.* Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (rosa) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $3(\text{Fe}^{3+})$  y  $8(\text{Fe}^{3+})$  a un  $H = 1000$  Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste por partes con la ecuación de Curie-Weiss.

Para  $3(\text{Fe}^{2+})$ , se obtiene un valor de  $M_g T$  de  $9.395 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 300 K. Al disminuir la temperatura se observa un comportamiento paramagnético; sin embargo, mediante un análisis minucioso del producto  $M_g T$ , se observa que este disminuye gradualmente hasta llegar a un mínimo igual a  $8.394 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 110 K indicando que las interacciones antiferromagnéticas predominan en el intervalo de temperatura de 110-300 K. Después de esa temperatura, el producto  $M_g T$  aumenta hasta alcanzar un valor máximo igual a  $20.761 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 17 K que es la temperatura de Curie, mostrando que el ordenamiento de espines desapareados es ferromagnético. [36] Debajo de 17 K, el producto  $M_g T$  disminuye rápidamente hasta llegar a un valor de  $5.548 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K debido a la presencia de interacciones de tipo antiferromagnético. Este comportamiento indica la presencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas en el material. El ajuste por partes de la gráfica  $1/M_g \text{ vs } T$  con la ecuación de Curie-Weiss confirma las interacciones observadas en la curva  $M_g T$  ya que se obtiene un valor de  $\theta = -43.203 \text{ K}$  ( $R = 5.72 \times 10^{-6}$ ) en un intervalo de temperatura de 131-300 K característico de interacciones antiferromagnéticas y un valor de  $\theta = +13.566 \text{ K}$  ( $R = 4.33 \times 10^{-3}$ ) en un intervalo de temperatura de 17-114 K característico de interacciones ferromagnéticas. [27,36] Para  $8(\text{Fe}^{2+})$  se obtiene un valor de  $M_g T$  igual a  $4.459 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 300 K. Conforme la temperatura disminuye se observa que el valor de  $M_g T$  disminuye linealmente hasta 1.8 K alcanzando un valor del producto  $M_g T$  igual a  $0.082 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ , informando que las interacciones de intercambio antiferromagnético predominan en el material ya que conforme la temperatura disminuye los espines se van apagando. [36] El ajuste de la gráfica  $1/M_g \text{ vs } T$  con la ecuación de Curie-Weiss se realizó por partes, obteniendo un valor de  $\theta = -5849.589 \text{ K}$  ( $R = 9.94 \times 10^{-9}$ ) en el intervalo de

temperatura entre 300-70 K y un valor de  $\theta = -4.067$  K ( $R = 3.60 \times 10^{-6}$ ) entre 7-1.8 K confirmando que las interacciones antiferromagnéticas predominan en el material. [27,36]

En la *Figura 82* se presentan las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$  y  $1/M_g$  de  $4(\text{Co}^{2+})$  y  $9(\text{Co}^{2+})$ .

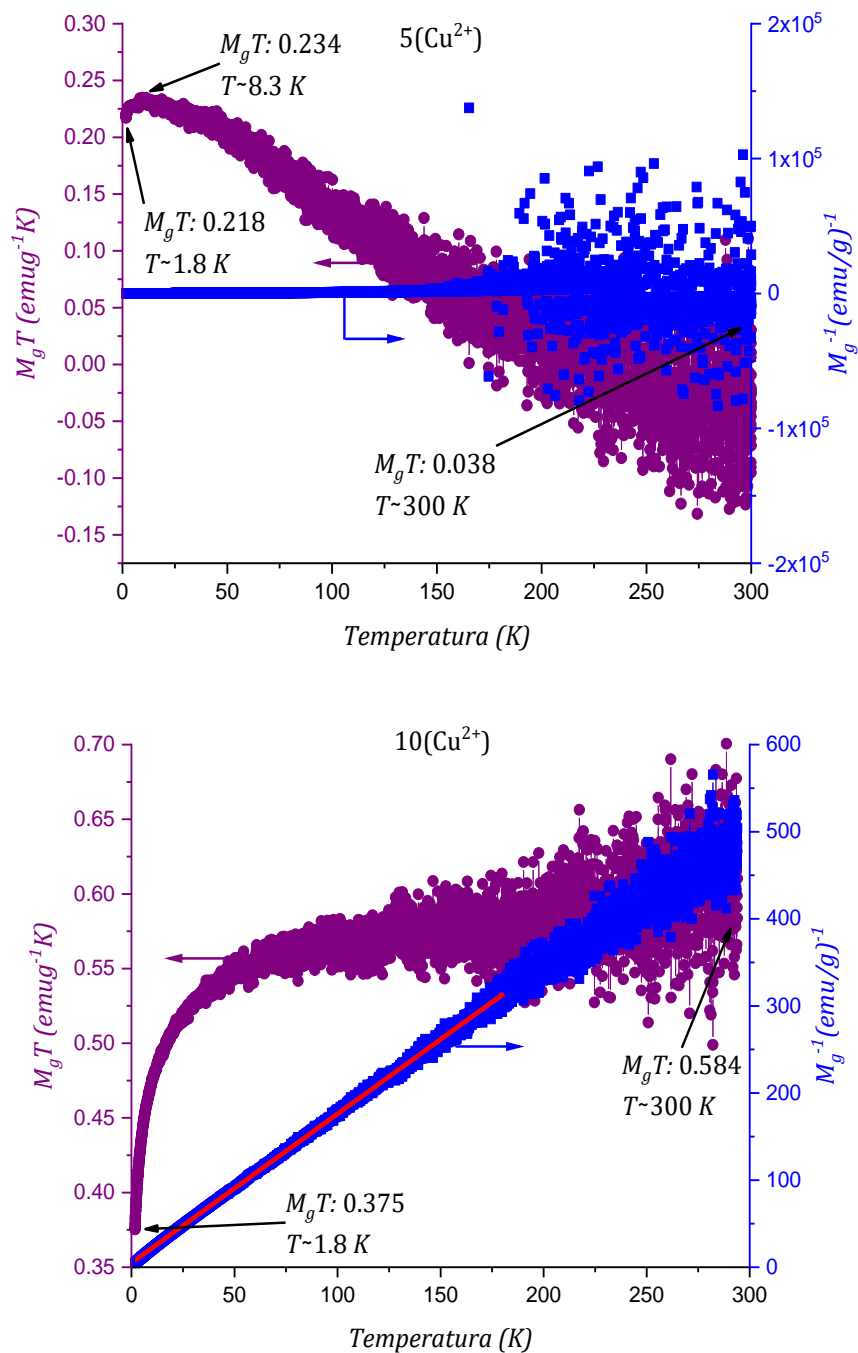


*Figura 82.* Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (café) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $4(\text{Co}^{2+})$  y  $9(\text{Co}^{2+})$  a un  $H = 1000 \text{ Oe}$ , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss.

El análisis de la curva de  $M_g T$  vs  $T$  de  $4(\text{Co}^{2+})$  muestra que el valor del producto  $M_g T$  a 300 K es igual a  $0.485 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ . Al ir disminuyendo la temperatura dicho valor aumenta gradualmente hasta llegar a un máximo igual a  $0.849 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 60 K que es la temperatura de Curie. Este comportamiento indica que las interacciones ferromagnéticas dominan en el material ya que los espines se están orientando a favor del campo magnético aplicado al ir disminuyendo la temperatura. [36] Después de los 60 K se observa una disminución en el valor del producto  $M_g T$  llegando a un mínimo igual a  $0.492 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K debido a interacciones antiferromagnéticas. El ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss se realizó en el intervalo de temperatura de 2-180 K debido a la gran dispersión de datos que se observa en temperaturas  $>180$  K obteniendo un valor de  $\theta = +8.298 \text{ K}$  ( $R = 1.03 \times 10^{-4}$ ) confirmando que las interacciones ferromagnéticas dominan en el material. [27,36] La curva de  $M_g T$  vs  $T$  de  $9(\text{Co}^{2+})$  presenta un valor del producto  $M_g T$  a 300 K igual a  $4.297 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ . Al disminuir la temperatura el valor de este producto se mantiene casi constante alcanzando un valor máximo a 103 K igual a  $4.657 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ , debido a interacciones ferromagnéticas entre los espines desapareados. [36] Después de esa temperatura se observa un cambio de fase magnética ya que el valor del producto  $M_g T$  disminuye hasta llegar a un valor mínimo de  $4.565 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 57 K informando que en el intervalo de temperatura de 57-103 K algunos de los espines orientados a favor del campo magnético aplicado se empiezan a apagar por interacciones de tipo antiferromagnético. Después de los 57 K se observa un aumento del valor del producto  $M_g T$  llegando a un valor máximo de  $6.035 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 13 K (Temperatura de Curie) informando de interacciones de tipo ferromagnéticas. Después de esa temperatura el valor del producto  $M_g T$  disminuye hasta llegar a un mínimo igual a  $4.318 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K por interacciones de tipo antiferromagnéticas. El comportamiento anteriormente descrito indica que las interacciones

ferromagnéticas dominan en el material y el valor de  $\theta = +5.257$  K ( $R = 1.02 \times 10^{-8}$ ) obtenido mediante el ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss confirma la presencia de dichas interacciones. [27,36]

En la *Figura 83* se presentan las gráficas de  $M_g T$  vs  $T$  y  $1/M_g$  de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$ .



*Figura 83.* Curvas  $M_g T$  vs  $T$  (morado) y  $1/M_g$  vs  $T$  (azul) de  $5(\text{Cu}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$  a un  $H = 1000$  Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss.

La curva  $M_g T$  vs  $T$  y la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  de  $5(\text{Cu}^{2+})$  presentan valores negativos de la  $M_g$  característicos de compuestos diamagnéticos, sugiriendo la presencia de compuestos orgánicos en el material. El valor del producto  $M_g T$  correspondiente a la parte paramagnética del material es igual a  $0.038 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 300 K. Conforme disminuye la temperatura el valor del producto  $M_g T$  aumenta hasta alcanzar un máximo igual a  $0.234 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 8.3 K indicando la presencia de interacciones ferromagnéticas, al disminuir la temperatura, el producto  $M_g T$  disminuye hasta alcanzar un mínimo igual a  $0.218 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K debido a interacciones de intercambio antiferromagnéticas, el comportamiento descrito es claramente ferromagnético. [36] Para realizar el ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  de  $5(\text{Cu}^{2+})$  con la ecuación de Curie-Weiss se eliminaron los datos diamagnéticos dando como resultado la recta de la *Figura 84*. Debido a la gran dispersión de los datos en temperaturas  $>100$  K el ajuste se realizó en el intervalo de temperatura entre 1.8-100 K obteniendo un valor de  $\theta = +5.257$  K ( $R = 1.16 \times 10^{-5}$ ) confirmando que las interacciones ferromagnéticas predominan en el material.

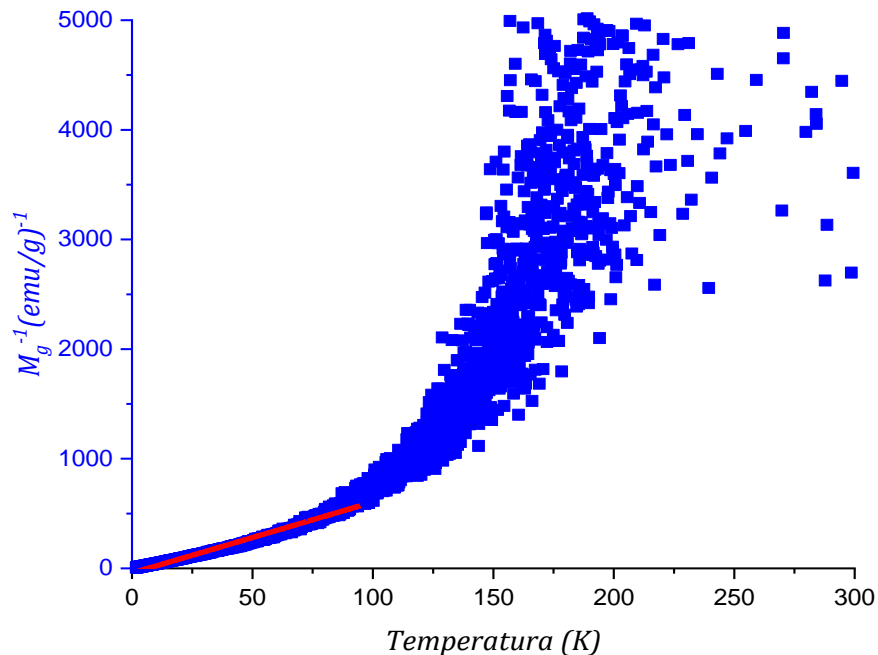


Figura 84. Gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  de  $5(\text{Cu}^{2+})$  sin la presencia de los datos diamagnéticos, a un  $H = 1000 \text{ Oe}$ , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K, la línea roja corresponde al ajuste con la ecuación de Curie-Weiss.

La curva de  $M_g T$  vs  $T$  de  $10(\text{Cu}^{2+})$  Figura 83, muestra un valor del producto  $M_g T$  a 300 K igual a  $0.584 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$ . Al disminuir la temperatura dicho valor disminuye gradualmente hasta llegar a un mínimo igual a  $0.375 \text{ emu g}^{-1} \text{ K}$  a 1.8 K indicando que las interacciones antiferromagnéticas dominan en el material. [36] El ajuste de la gráfica  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss se realizó en el intervalo de temperatura de 2-180 K debido a la gran dispersión de los datos observada a temperaturas mayores que 180 K obteniendo un valor de  $\theta = -2.921 \text{ K}$  ( $R = 1.40 \times 10^{-6}$ ) característico de compuestos antiferromagnéticos, confirmando el comportamiento observado en la curva  $M_g T$  vs  $T$ .

## CAPÍTULO 4

## 4.1 CONCLUSIONES

Se sintetizó el nuevo ligante **H<sub>5</sub>OML** mediante una reacción de condensación entre el 2,5- dihidroxibenzaldehído y el tris(hidroximetil)aminometano en etanol a temperatura ambiente, obteniendo un rendimiento del 90%. A partir de cálculos computacionales y de su caracterización magnética, electrónica y espacial se pudo estudiar el equilibrio tautomérico de dicho ligante en diferentes disolventes cuyos resultados permitieron la publicación de un artículo científico. [53]

Mediante una síntesis tradicional se sintetizaron los compuestos **1-10**, a partir del ligante **H<sub>5</sub>OML**, sales de los metales de la primera serie de transición y en el caso particular de los compuestos **5-10** además del ligante base de Schiff se utilizó el ligante puente azido, todas las reacciones se llevaron a cabo en metanol a temperatura de reflujo.

Con base en los resultados de la titulación del ligante **H<sub>5</sub>OML** se pudo concluir que la TEA no fue una base suficientemente fuerte para la neutralización de los protones ácidos presentes en el ligante ya que existe una mayor concentración de ligante protonado, lo anterior favoreció la hidrólisis del ligante **H<sub>5</sub>OML** en las reacciones de coordinación, generando diversos productos de reacción que se confirmaron con los resultados obtenidos en el análisis elemental, en los espectros de IR y en la obtención de los cristales de oxalato derivados de la reacción de **3(Fe<sup>3+</sup>)**.

La caracterización electrónica por UV-Vis permitió proponer la geometría alrededor del centro metálico con base en la posición y energía de las bandas de absorción *d-d*, concluyendo que **2-5**, **7** y **8** presentan una geométrica octaédrica, **1** y **6** una geometría

cuadrada plana, **9** una geometría bipirámide trigonal y **10** una geometría pirámide de base cuadrada. Se observó que el ligante **H<sub>5</sub>OML** favoreció la formación de compuestos de coordinación con geometría octaédrica a excepción del compuesto **1(Ni<sup>2+</sup>)**, y el uso del ligante puente azido generó compuestos de coordinación con diferentes geometrías. Los resultados del estudio sistemático en la bibliografía para conocer el grado de distorsión de las geometrías propuestas con base en los parámetros  $\tau$ ,  $S(Oh)$  y  $\theta$  demuestran que las geometrías de **1-10** están distorsionadas; por lo tanto, presentan una baja simetría reflejada en la forma de línea axial y rómbica de algunos espectros de RPE y en el desdoblamiento a campo cero observado en todos los espectros.

A partir de la caracterización electrónica por espectroscopia de IR se sugiere la presencia de diferentes esferas de coordinación en los compuestos **1-10**, formadas por el ligante **H<sub>5</sub>OML** en la forma tautomérica *ei*; sin embargo, no se descarta la presencia de compuestos de coordinación con la forma *ca* debido a la presencia de la banda de vibración correspondiente al enlace N-H. Tampoco se descarta la presencia de esferas de coordinación formadas a partir de los productos de la hidrólisis del ligante (aldehído y amina) ya que tienen en común los mismos enlaces presentes en el ligante **H<sub>5</sub>OML**. De manera general se puede concluir que los enlaces C=N, C-N, O-H y C-O, C=O de la parte alifática y aromática ligante **H<sub>5</sub>OML** forman la primera esfera de coordinación debido a que sus bandas de vibración presentaron cambios significativos en sus constantes de fuerza, posición, intensidad y forma de línea. Por la posición de las bandas obtenidas de la deconvolución con funciones gaussianas, se propone que en los compuestos **6-8** el ligante puente azido se encuentra coordinando con el modo *end-on* ( $\mu-1,1$ ) y en los compuestos **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** por los modos *end-on* ( $\mu-1,1$ ) y *end-end* ( $\mu-1,3$ ), como en todas las deconvoluciones se

observó más de una banda de vibración se sugiere la presencia de diferentes esferas de coordinación con el ligante puente.

Debido a la baja solubilidad de **1-10**, la caracterización magnética por RMN-<sup>1</sup>H solo pudo realizarse para **2-5**, cuyos espectros presentaron desplazamientos isotrópicos a frecuencias muy altas y señales anchas debido a los cortos tiempos de relajación producidos por la presencia del centro paramagnético, las señales de los protones más cercanos al ion metálico con una distancia menor que 5 Å se encontraron en la zona paramagnética mientras que las señales de los protones más lejanos se encontraron en la zona diamagnética. Como consecuencia del mecanismo de polarización de espín, se sugiere que algunas de las señales observadas en frecuencias negativas pertenecen a los protones de la parte aromática del ligante **H<sub>5</sub>OML** o del 2,5 – dihidroxibenzaldehído (producto de la hidrólisis del ligante).

La caracterización magnética por RPE dio información sobre los estados de oxidación y de espín de **1-10**, el desdoblamiento a campo cero observado en todos los espectros habla de anisotropía en las estructuras magnéticas de todos los compuestos por interacciones de intercambio y dipolares, así como por acoplamiento espín-orbita debido a una distorsión en la geometría de los compuestos que se ha sugerido en la discusión de los espectros de UV-Vis. En los espectros de los compuestos **5** y **10** se puede observar una transición prohibida de campo medio ~1572 G con  $\Delta m_s = +2$  característica de compuestos diméricos. Los anchos de línea  $\Gamma$  sugieren que en los compuestos **1-7** y **10** las interacciones dipolares predominan sobre las de intercambio mientras que en los compuestos **8** y **9** las interacciones de intercambio predominan sobre las dipolares.

Los estudios de magnetización permitieron conocer el ordenamiento magnético de los materiales **1-10** en un intervalo de temperatura de 2-300 K observando que los compuestos

**6(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4,7(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** presentan interacciones ferromagnéticas dominantes mientras que los compuestos **7(Mn<sup>2+</sup>)**, **8(Fe<sup>3+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)** presentan interacciones antiferromagnéticas. En **1(Ni<sup>2+</sup>)** y **8(Fe<sup>3+</sup>)** se observó la presencia de interacciones antiferromagnéticas y ferromagnéticas. Dichas interacciones magnéticas fueron confirmadas por el ajuste de las gráficas  $1/M_g$  vs  $T$  con la ecuación de Curie-Weiss. Aunque **6(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **4,7(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)** presentan desdoblamiento a campo cero y comportamiento ferromagnético que son algunas de las características que presentan los SMM no se consideraron como candidatos debido a que no se cuenta con la estructura espacial de los compuestos y con base en el análisis elemental en las muestras existe más de un compuesto de coordinación.

Con base en los resultados anteriores, como perspectivas de este trabajo se plantea realizar modificaciones en las condiciones de reacción de los compuestos **1-10**, iniciando por la elección de una base más fuerte que la trietilamina que favorezca la desprotonación de una mayor concentración del ligante **H<sub>5</sub>OML**, monitoreando el comportamiento mediante titulaciones ácido-base para generar sitios de coordinación donde el ion metálico pueda coordinarse y de esta manera evitar la hidrólisis del ligante que favorece la formación de diferentes productos de coordinación. También se propone utilizar diferentes mezclas de disolventes en las reacciones de coordinación y diferentes métodos de cristalización para favorecer la formación de cristales y de esta manera poder correlacionar la estructura espacial con su estructura magnética y electrónica. Por otro lado, se propone trabajar en la reproducibilidad de la reacción de **3(Fe<sup>3+</sup>)** donde se obtuvieron cristales porosos de oxalato de hierro o trabajar en la síntesis de dicho compuesto ya que por las características que presenta tiene aplicaciones potenciales en el almacenamiento de gases y disolventes,

separación de moléculas, catálisis, encapsulación de biomoléculas, administración de fármacos e incluso en magnetoquímica.

Debido a la insolubilidad de la mayoría de los productos **1-10** se sugiere la existencia de algunos óxidos metálicos en las muestras; por lo anterior, se propone su futura caracterización como nanopartículas de óxidos metálicos que podrían aplicarse como agentes microbianos, detectores de gases o como catalizadores, por citar algunos ejemplos. [208,209]

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow. *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 247.
- [2] C. Palopoli, J. Ferreyra, A. Conte-Daban, M. Richezzi, A. Foi, F. Doctorovich, E. Anxolabéhère-Mallart, C. Hureau, S. R. Signorella. *ACS Omega.*, **2019**, *4*, 48-57.
- [3] N. De la Pinta, M. Luz Fidalgo, L. Lezama, G. Madariaga, L. Callejo, R. Cortes. *Cryst. Growth Des.*, **2011**, *11*, 1310-1317.
- [4] U. Basu, I. Pant, A. Hussain, P. Kondaiiah, A. R. Chakravarty. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 3748-3758.
- [5] M. Murrie. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 1986-1995.
- [6] R. Herchel, I. Nemeč, M. Machata, Z. Trávníček. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 18622-18634.
- [7] I. Nemeč, R. Herchel, M. Machata. Z. Trávinec. *New J. Chem.*, **2017**, *41*, 11258-11267
- [8] C. Boskovic, R. Bircher, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. U. Gudel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A. L. Barra, E. Khatsko, A. Neels, H. Stoeckli-Evans *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 14046-14058.
- [9] T. Lis. *Acta Cryst.*, **1980**, *B36*, 2042-2046.
- [10] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5874-5876.
- [11] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi & M. A. Novak. *Nature.*, **1993**, *365*, 141-143.
- [12] R. Sessoli, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1995**, *274*, 145-157.
- [13] L.F. Zou, L. Zhao, Y.N. Guo, G. M. Yu, Y. Guo, J. Tang. Y. H. Li. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 8659-8661.
- [14] B. Yang, J. Pan, X. Meng, J. Cao, Y. Li, F. Xiao, D. Li., *Polyhedron.*, **2016**, *110*, 182-187.
- [15] D.F. Back, G.M. de Oliveira, C.M. Canabarro, B.A. Iglesias., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, *641*, (5), 941-947.
- [16] J. Long. *Front. Chem.*, **2019**, *7*, (63), 1-7.
- [17] Z. L. Chen, C. F. Jiang, W. H. Yan, F. P. Liang, S. R. Batten., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 4674-4684.
- [18] Y. Jia, J. Li. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 1597-1621.
- [19] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 46-79.
- [20] E. K. Brechin. *Chem. Commun.*, **2005**, 5141-5153.
- [21] C. J. Milios, M. Manoli, G. Rajaraman, A. Mishra, L. E. Budd, F. White, S. Parsons, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin. *Inorganic Chemistry.*, **2006**, *45*, 6782-6793.
- [22] X. Ma, Y. Liu, W. Song, Z. Wang, X. Liu, G. Xie, S. Chen, Shengli Gao. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 12092-12104
- [23] S. Naiya, C. Biswas, M.G.B. Drew, C.J. Gomez-Garcia, J.M. Clemente-Juan, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6616-6627.
- [24] R. Biswas. S. Mukherjee. P. Kar. A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 8150-8160.
- [25] C. Pastor-Ramírez., R. Zamorano-Ulloa., D. Ramírez-Rosales., H. Vázquez-Lima., S. Hernández-Anzaldo., Y. Reyes-Ortega. *Crystals.*, **2018**, *8*, 447-468.
- [26] M. Davies. *Journal of Chemical Education.*, **1954**, *31*, 2, 89-91.
- [27] R.S Drago, *Physical Methods in Chemistry*. 1st ed; Saunders College Publishing: Ft. Worth, **1992**.
- [28] R. Chang. Química. Séptima Edición. Ed. Mc Graw Hill. Colombia. **2002**.
- [29] J. M. Hornback, B. Murugaverl. Organic Chemistry. 2nd Edition. Ed. Thomson. **2006**.
- [30] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong, M. Hagerman. *Shiver & Atkins Inorganic Chemistry*. 5th Edition. Oxford University Press. **2010**.

- [31] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. John Willey and Sons. **2005**.
- [32] E. P. Kathleen, J. W. Charles. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, *217*, 1573-1585.
- [33] C. Coulon, R. Clérac. *Chemical Reviews.*, **2004**, *104*, 5655-5687.
- [34] M. Chiesa, E. Giamello. *Catal Lett.*, **2021**, *151*, 3417-3436.
- [35] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Séptima edición. Wiley. **1996**.
- [36] O. Kahn. *Molecular Magnetism*. Wiley-VCH. 1st Edition. **1993**.
- [37] E. S. Ameh. *Int J Adv Manuf Technol.*, **2019**, *105*, 3289-3302.
- [38] G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **2008**, *A64*, 112-122.
- [39] G. M. Sheldrick. *Acta Cryst.*, **2015**, *C71*, 3-8.
- [40] Z. Cungen, Z. Peizi, W. Dan, Y. Kaibei. *J. Chem. Res.*, **2000**, *8*, 402-403.
- [41] M. Odabasoglu, C. Albayrak, O. Buyukgungor, P. Lonneck. *Acta Cryst.*, **2003**, *C59*, o616-o619.
- [42] C. P Raptopoulou, Y. Sanakis, V. Psycharis, M. Pissas. *Polyhedron.*, **2013**, *64*, 181-188.
- [43] C.M. Atzin-Macedo., C. Pastor-Ramírez., R. González - Peláez., F.J. Pérez-Flores., S. Hernández-Anzaldo., H. Vázquez-Lima., Y. Reyes-Ortega. *ChemSelect.*; **2020**, *5*, 11120-11126.
- [44] H. H. Tang, L. Zhang, L. L. Zeng, X. M. Fang, L. R. Lin, H. A. Zhang. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 36813-36819.
- [45] F. S. Santos, T. M. H. Costa, V. Stefani, P. F. B. Goncalves, R. R. Descalzo, E. V. Benvenuti, F. F. Rodembusch. *J. Phys. Chem. A.*, **2011**, *115*, 13390-13398.
- [46] M. Rocha, D. M. Gil, G. A. Echeverría, O. E. Piro, J. L. Jios, S. E. Ulic. *J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 11042-11053.
- [47] E. Matamoros, P. Cintas, M. E. Light, J. C. Palacios. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 10209-10222.
- [48] E. Matamoros, P. Cintas, M. E. Light, J. C. Palacios. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 6229-6250.
- [49] R. F. Martínez, M. Ávalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, M. E. Light, J. C. Palacios. *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 3137-3145.
- [50] A. Ozek, O. Buyukgungor, C. Albayrakb, M. Odabasoglu. *Acta Cryst.*, **2008**, *E64*, o1613-o1614.
- [51] M. Zbacnik, K. Piculjan, J. Parlov-Vukovic, P. Novak, A. Roodt. *Crystals.*, **2017**, *7*, 1-22.
- [52] A. Blagus, D. Cinčić, T. Friščić, B. Kaitner, V. Stilinović. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, **2010**, *29*, 117-138.
- [53] E. H. Cordes, W. P. Jencks. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2843-2848.
- [54] H. B. Hassib, N. S. Abdel-Kader, Y. M. Issa. *J Solution Chem.* **2012**, *41*, 2036-2046.
- [55] R. S. Obach, A. S. Kalgutkar. *Comprehensive Toxicology*. (Second Edition), Elsevier, **2010**, 309-347.
- [56] L. C. Wade. *Química Orgánica*. Quinta Edición. Editorial Pearson, **2009**.
- [57] D. C. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo*. Tercera Edición. Editorial Reverté, **2003**, 188-230.
- [58] G. Miessler, P. J. Fiescher, D. A. Tarr. *Inorganic Chemistry*. Pearson Education, Inc. 5th Edición. **2013**.
- [59] G. W. Tindall. *LCGC North America.*, **2002**, *20*, 11, 1028-1032.
- [60] B. Sarkar, M. S. Ray, M. G. B. Drew, A. Figuerola, C. Diaz, A. Ghosh. *Polyhedron*. **2006**, *25*, 3084-3094.

- [61] D. Mandal, V. Bertolasi, J. Ribas-Ariño, G. Aromí, D. Ray. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3465-3467.
- [62] P. Mukherjee, M.G. B. Drew, A. Ghosh. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *21*, 3372-3381.
- [63] Z. Li, R. Tang, G. Li. *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 9745-9751.
- [64] J. Adhikary, A. Chakraborty, S. Dasgupta, S. K. Chattopadhyay, R. Kruszynski, A. T. Kruszynska, S. Stepanović, M. G. Pavlović, M. Swart, D. Das. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 12409-12422.
- [65] Z. L. You, H. L. Zhu. *Z. Anorg- Allg. Chem.*, **2004**, *630*, 2754-2760.
- [66] S. A. Abdel-Latif, H. B. Hassib, Y. M. Issa. *Spectrochimica Acta Part A.*, **2007**, *67*, 950-957.
- [67] J. Fujita, K. Nakamoto, Masahisa Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 16, 3963-3965.
- [68] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry Theories and Models*, 2nd Edition, John Wiley & Sons Ltd, **2002**.
- [69] R. R. Vernooij, T. Joshi, E. Shaili, M. Kubeil, D. R. T. Appadoo, E. I. Izgorodina, B. Graham, P. J. Sadler, B. R. Wood, L. Spiccia. *Inorg Chem.*, **2016**, *55*, 5983-5992.
- [70] J. H. Choi. *Spectrochimica Acta Part A.*, **2000**, *56*, 1653-1660.
- [71] I. Agrell. *Acta Chem. Scand* **25.**, **1971**, *8*, 2965-2974.
- [72] T. Ramachandramoorthy, A. P. Raj, V. Sivasankar, S. Rajam. *Asian Journal of Chemistry.*, **2007**, *19*, 4415-4419.
- [73] I. E. A. Azis. *Indian J. Chem.*, **1979**, *18 A*, 79-80.
- [74] T. A. Taher, W. K. Mahdi, F. H. Musa. *Jour. for Pure & Appl. Sci.*, **2017**, *30*, 77-90.
- [75] M. Sarkar, R. Clerac, C. Mathoniere, N. G. R. Hearn, V. Bertolasi, D. Ray. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3922-3933.
- [76] S. Koner, S. Saha, K. I. Okamoto, J. P. Tuchagues. *Inorganic Chemistry.*, **2003**, *42*, 4668-4672.
- [77] S. S. Tandon, S. D. Bunge, J. Sanchiz, L. K. Thompson. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3270-3282.
- [78] C. Adhikary, R. Sen, G. Bocelli, A. Cantoni, M. Solzi, S. Chaudhuri, S. Koner. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2009**, *62*, 3573-3582.
- [79] S. Mukherjee, P. S. Mukherjee. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 4019-4030.
- [80] A. Ray, G. M. Rosair, G. Pilet, B. Dede, C. J. Gómez-García, S. Signorella, S. Bellú, S. Mitra. *Inorganica Chimica Acta.*, **2011**, *375*, 20-30.
- [81] S. S. Tandon, L. K. Thompson, M. E. Manuel, J. N. Bridson. *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5555-5570.
- [8582] K, Nakamoto. *Coordination Compounds in Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York, USA, John Wiley and Sons, Inc. **1986**.
- [83] A. B. P. Lever, E. Mantovanain, D B. S. Ramaswamy. *Canadian Journal of Chemistry.*, **1971**, *49*, 1957-1964.
- [84] H. Ünver, Z. Hayvali. *Spectrochimica Acta Part A.*, **2010**, *75*, 782-788.
- [85] M. M. Rashad, A. M. Hassan, A. M. Nassar, N. M. Ibrahim, A. Mourtada. *Applied Physics A.*, **2014**, *117*, 877 – 890.
- [86] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2nd Edition. Elsevier, **1997**.
- [87] I. Syiemlieh, A. Kumar, S.D. Kurbah, A.K. De, R.A. Lal. *Journal of Molecular Structure.*, **2018**, *1151*, 343-352.

- [88] L. A. Saghatforoush, A. Aminkhani, F. Chalabian. *Transition Met Chem.*, **2009**, *34*, 899–904.
- [89] G. B. Bagihalli, P.G. Avaji, S.A. Patil, P.S. Badami. *European Journal of Medicinal Chemistry.*, **2008**, *43*, 2639-2649.
- [90] M. J. Hossain, H. Sakiyam. *Inorganica Chimica Acta.*, **2002**, *338*, 255-259.
- [91] S. Shit, G. Rosair, S. Mitra. *J. Mol. Struct.*; **2011**, *991*, 79-83.
- [92] H. Kurosaki, K. Hayashi, Y. Ishikawa, M. Goto, K. Inada, I. Taniguchi, M. Shionoya, E. Kimura. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2824-2832.
- [93] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter. *Química Inorgánica Principios de Estructura y Reactivad.* Pearson Education, Inc. **1997**.
- [94] A. W. Addison, T. N. Rao. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
- [95] P. Comba, C. Haaf, H. Wadepohl. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6604-6614.
- [96] M. P. Suh, J. Lee, M. Y. Han, T. S. Yoon. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5651-5654.
- [97] A. Solanki, S. B. Kumar. *Polyhedron.* **2014**, *81*, 323-328.
- [98] S. S. Massoud, R. C. Fischer, F. A. Mautner, M. M. Parfait, R. Herchel, Z. Trávníček. *Inorganica Chimica Acta.*, **2018**, *471*, 630-639.
- [99] S. B. Kumar, Z. Mahendrasinh, S. Ankita, R. Mohammedayaz, P. Pragna, E. Suresh. *Polyhedron.*, **2012**, *36*, 15-20.
- [100] A. K. Patra, M. Ray, R. Mukherjee. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2461-2466.
- [101] U. K. Das, J. Bobak, C. Fowler, S. E. Hann, C. F. Petten, L. N. Dawe, A. Decken, F. M. Kerton, C. M. Kozak. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 5462-5477.
- [102] A. Sachse, S. Demeshko, F. Meyer. *Dalton Trans.*, **2009**, 7756-7764.
- [103] J. W. Lim, M. Mikuriya, H. Sakiyama. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, *74*, 2131-2132.
- [104] M. H. Sadhu, S. B. Kumar. *Journal of Molecular Structure.*, **2018**, *1164*, 239-247.
- [105] R. K. Lin, C. I. Chiu, C. H. Hsu, Y. J. Lai, P. Venkatesan, P. H. Huang, P. S. Lai, C. C. Lin. *Chemistry-A European Journal.*, **2018**, *24*, 16, 4111-4120.
- [106] S. S. Tandon, S. D. Bunge, J. Sanchiz, L. K. Thompson. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 3270-3282.
- [107] A. Bhattacharyya, A. Bauzá, S. Sproules, L. S. Natrajan, A. Frontera, S. Chattopadhyay. *Polyhedron.*, **2017**, *137*, 332-346.
- [108] S. Naiya, C. Biswas, M. G. B. Drew, C. J. Gomez-Garcia, J. M. Clemente-Juan, A. Ghosh. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 6616-6627.
- [109] S. Khan, S. Herrero, R. González-Prieto, M. G. B. Drew, S. Banerjee, S. Chattopadhyay. *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 13512-13519.
- [110] S. Jana, B. K. Shaw, P. Bhowmik, K. Harms, M. G. B. Drew, S. Chattopadhyay, S. Kumar. Saha. *Inorg. Chem.*, **2014**, *53*, 16, 8723–8734.
- [111] C. Adhikary, R. Sen, G. Bocelli, A. Cantoni, M. Solzi, S. Chaudhuri, S. Koner. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2009**, *62*, 22, 3573–3582.
- [112] P. Bhowmik, L. K. Das, S. Chattopadhyay, A. Ghosh. *Inorganica Chimica Acta.*, **2015**, *430*, 24-29.
- [113] S. Pal, A. K. Barik, S. Gupta, A. Hazra, S. K. Kar, S. M. Peng, G. H. Lee, R. J. Butcher, M. S. E. Fallah, J. Ribas. *Inorganic Chemistry.*, **2005**, *44*, 11, 3880-3889.
- [114] P. Pandey, A. Verma, K. Bretosh, J. P. Sutter, S. S. Sunkari. *Polyhedron.*, **2019**, *164*, 80-89.
- [115] S. Shit, G. Rosair, S. Mitra. *Journal of Molecular Structure.*, **2011**, *991*, 79-83.
- [116] C. R. Choudhury, S. K. Dey, R. Karmakar, C. D. Wu, C. Z. Lu, M. S. E. Fallah, S. Mitra. *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1360-1366.

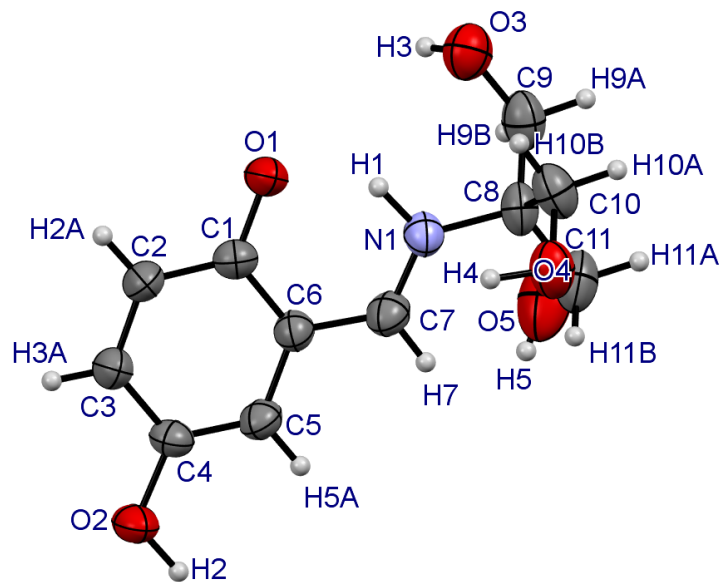
- [117] H. Kurosaki, K. Hayashi, Y. Ishikawa, M. Goto, K. Inada, I. Taniguchi, M. Shionoya, E. Kimura. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2824-2832.
- [118] Z. Puterova, J. Valentova, Z. Bojkova, Jozef Kozisek, F. Devinsky. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 1484-1490.
- [119] A. Ray, G. M. Rosair, G. Pilet, B. Dede, C. J. Gómez-García, S. Signorella, S. Bellú, S. Mitra. *Inorganica Chimica Acta.*, **2011**, *375*, 20-30.
- [120] C. M. Canabarro, J. Ceolin, J. D. Siqueira, B. A. Iglesias, G. Manzoni de Oliveira, D. F. Back, P. T. Campos. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2016**, *642*, 21, 1192-1197.
- [121] M. Sarkar, R. Clerac, C. Mathoniere, N. G. R. Hearn, V. Bertolasi, D. Ray. *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 3922-3933.
- [122] L. L. Koh, J. O. Ranford, W. T. Robinson, J. O. Svensson, A. L. C. Tan, D. Wu. *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 6466-6472.
- [123] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky. *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 996-1009.
- [124] P. Mukherjee, C. Biswas, M. G. B. Drew, A. Ghosh. *Polyhedron.*, **2007**, *26*, 3121-3128.
- [125] M. R. Bermejo, M. I. Fernández, E. Gómez-Fórneas, A. González-Noya, M. Maneiro, R. Pedrido, M. J. Rodríguez. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, *24*, 3789-3797.
- [126] T. K. Karmakar, M. Ghosh, M. Fleck, G. Pilet, D. Bandyopadhyay. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2012**, *65*, 2612-2622.
- [127] O. Rotthaus, V. Labet, C. Philouze, O. Jarjayes, F. Thomas. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *27*, 4215-4224.
- [128] S. H. Rahaman, H. Chowdhury, D. Bose, R. Ghosh, C. H. Hung, B. K. Ghosh. *Polyhedron.*, **2005**, *24*, 1755-1763.
- [129] M. M. Lalović, L. S. Jovanović, L. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. I. Češljević, M. V. Rodić, V. Divjaković. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2012**, *65*, 4217-4229.
- [130] K. Das, A. Datta, P. H. Liu, J. H. Huang, C. L. Hsu, W. T. Chang, B. Machura, C. Sinha. *Polyhedron.*, **2014**, *71*, 85-90.
- [131] B. Samanta, J. Chakraborty, S. Shit, S. R. Batten, P. Jensen, J. D. Masuda, S. Mitra. *Inorganica Chimica Acta.*, **2007**, *360*, 2471-2484.
- [132] S. Thakurta, R. J. Butcher, G. Pilet, S. Mitra. *Journal of Molecular Structure.*, **2009**, *929*, 112-119.
- [133] M. A. Ali, M. Nazimuddin, R. Shaha, R. J. Butcher, J. C. Bryand. *Polyhedron.*, **1998**, *17*, 3955-3961.
- [134] I. Ketata, L. Mechi, T. B. Ayed, M. Dusek, V. Petricek, R. B. Hassen. *Open Journal of Inorganic Chemistry.*, **2012**, *2*, 33-39.
- [135] A. A. Khandar, S. A. Hosseini-Yazdi, M. Khatamian, S. A. Zarei. *Polyhedron.*, **2010**, *29*, 995-1000.
- [136] R. W. Handel, H. Willms, G. B. Jameson, K. J. Berry, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, *21*, 3317-3327.
- [137] S. Mandal, R. Modak, Y. Sikdar, B. Naskar, S. Goswami. *Journal of Molecular Structure.*, **2014**, *1074*, 271-278.
- [138] M. Kalitaa, P. Gogoia, P. Barmana, B. Sarmab. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2014**, *67*, 2445-2454.
- [139] S. Roy, T. N. Mandal, A. K. Barik, S. Pal, S. Gupta, A. Hazra, R. J. Butcher, A. D. Hunter, M. Zeller, S. K. Kar. *Polyhedron.*, **2007**, *26*, 2603-2611.

- [140] S. Mukhopadhyay, D. Mandal, D. Ghosh, I. Goldberg, M. Chaudhury. *Inorganic Chemistry.*, **2003**, *42*, 8439-8445.
- [141] R. N. Patel, A. Singh, K. K. Shukla, V. P. Sondhiya, D. K. Patel, Y. Singh, R. Pandey. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2012**, *65*, 1381-1397.
- [142] A. Majumder, G. M. Rosair, A. Mallick, N. Chattopadhyay, S. Mitra. *Polyhedron.*, **2006**, *25*, 1753-1762.
- [143] S. Roy, T. N. Manda, A. K. Barik, S. Gupta, R. J. Butcher, M. Nethaji, S. K. Kar. *Polyhedron.*, **2008**, *27*, 593-601.
- [144] D. Saha, T. Maity, R. Bera, S. Koner. *Polyhedron.*, **2013**, *56*, 230-236.
- [145] M. A. Ali, A. H. Mirza, M. Nazimuddin, H. Rahman, R. J. Butcher. *Polyhedron.*, **2001**, *20*, 2431-2437.
- [146] G. Sciortino, G. Lubin, J. D. Maréchal, E. Garribba. *Magnetochemistry.*, **2018**, *4*, 55, 2-19.
- [147] S. Blanchard, F. Neese, E. Bothe, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 3636-3656.
- [148] S. Bag, P. K. Bhaumik, S. Jana, M. Das, P. Bhowmik, S. Chattopadhyay. *Polyhedron.*, **2013**, *65*, 229-237
- [149] M. Enamullah, M. A. Quddus, M. R. Hasan, G. Pescitelli, R. Berardozi, G. Makhloufi, V. Vasylyevac, C. Janiak. *Dalton Trans.*, **2016**, *45*, 667-680.
- [150] N. Novoa, T. Roisnel, V. Dorcet, O. Cadot, C. Manzur, D. Carrillo, J. R. Hamon. *New J. Chem.*, **2016**, *40*, 5920-5929.
- [151] Q. L. Zhang, B. X. Zhu. *Journal of Coordination Chemistry.*, **2008**, *61*, 2340-2346.
- [152] A. Mukhopadhyay, G. Padmaja, S. Pal, S. Pal. *Inorganic Chemistry Communications.*, **2003**, *6*, 381-386.
- [153] H. Ünvera, Z. Hayvalib. *Spectrochimica Acta Part A.* **2010**, *75*, 782-788.
- [154] O. Rotthaus, O. Jarjays, C. Philouze, C. Perez Del Valle, F. Thomas. *Dalton Trans.*, **2009**, 1792-1800.
- [155] S. Kundu, S. Biswas, A. S. Mondal, P. Roy, T. K. Monda. *Journal of Molecular Structure.*, **2015**, *1100*, 27-33.
- [156] S. Kundu, A. K. Pramanik, A. S. Mondal, T. K. Mondal. *Journal of Molecular Structure.*, **2016**, 1-35.
- [157] I. Al-Qadisy, A. Basit, A. Odayni, W. S. Saeed, A. Alrabie, A. Al-Adhrai, L. A. S. Al-Faqeeh, P. Lama, A. A. Alghamdi, M. Farooqui. *Crystals.*, **2021**, *11*, 1-16.
- [158] N. Novoa, T. Roisnel, P. Hamon, S. Kahlal, C. Manzur, H. M. Ngo, I. Ledoux-Rak, J. Y. Saillard, D. Carrillo, J. R. Hamon. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 18019-18037.
- [159] A. Ourari, I. Bougossa, S. Bouacida, D. Aggoun, R. Ruiz-Rosas, E. Morallon, H. Merazig. *Journal of the Iranian Chemical Society.*, **2017**, *14*, 703-715.
- [160] H. Barfeia, G. Grivania, V. Eignerb, M. Dusekb, A. D. Khalajic. *Polyhedron.*, **2018**, *146*, 19-25.
- [161] A. Trujillo, M. Fuentealba, D. Carrillo, C. Manzur, I. Ledoux-Rak, J. R. Hamon, J. Y. Saillard. *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 2750-2764.
- [162] B. Agraharia, S. Layeka, R. Gangulyb, D. D. Pathak. *New J. Chem.*, **2018**, *42*, 13754-13762.

- [163] F. A. Mautner, R. C. Fischer, M. Spell, A. R. Acevedo, D.H. Tran, S. S. Massoud. *Crystals.*, **2016**, *6*, 91, 1-17.
- [164] I. Bertini, P. Turano, A. J. Vila. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 2833-2932.
- [165] R. F. Martínez, M. Ávalos, R. Babiano, P. Cintas, J.L. Jiménez, M. E. Light, J. C. Palacios. *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *17*, 3137-3145.
- [166] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. Editorial Tomson Learning., **2001**.
- [167] D. Ortegón-Reyna, C. Garcías-Morales, I. Padilla-Martínez, E. García-Báez, A. Arízaca-Castolo, A. Peraza-Campos, F. Martínez-Martínez. *Molecules.*, **2014**, *19*, 459-48
- [168] R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 379-387.
- [169] P. E. Hansen, Z. Rozwadowski, T. Dziembowska. *Current Organic Chemistry*. **2009**, *13*, 194-215.
- [170] O. C. Gagné, F. C. Hawthorne. *Cryst. Eng.*, **2020**, *7*, 581-629.
- [171] J. Abdelhak, E. Badiia, T. Nourchene, A. Naouar, R. Hanene, M. F. Zid, N. Sadfi-Zouaoui. *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences.*, **2014**, *04*, 225-230.
- [172] J.H. Yoon, S.B. Choi, Y.J. Oh, M.J. Seo, Y.H. Jhon, T.B. Lee, D. Kim, S.H. Choi, J. Kim. *Catalysis Today.*, **2007**, *120*, 324-329.
- [173] X. Zhang, Z. Chen, X. Liu, S.L. Hanna, X. Wang, R. Taheri-Ledari, A. Maleki, P. Li, O.K. Farha. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 7406-7427.
- [174] M.H. Villegas-Fernández, M. Carpio-Granillo, E. Vargas-Hernández, F.J. Zuno-Cruz, G. Sánchez-Cabrera. *Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica*. Boletín Científico De Ciencias Básicas e Ingenierías Del ICBI. **2021**, *8(16)*, 18-29.
- [176] S. Chandra, A. K. Sharma. *Spectrochimica Acta Part A*. **2009**, *72*, 851-857.
- [177] P. K. Bhattacharya, H. J. Lawson, J. K. Barton. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8811-8817.
- [178] D. N. Huh, J. B. Gibbons, R. S. Haywood, C. E. Moore, A. L. Rheingold, M. J. Ferguson, C. J. A. Daley. *Inorganica Chimica Acta*. **2014**, *423*, 290-297.
- [179] R. Srinivasan, I. Sougandi, R. Venkatesan, P. S. Rao. *Journal of Chemical Sciences*. **2003**, *115*, 91-102.
- [180] K. Das, A. Datta, S. Nandi, S.B. Mane, S. Mondal, C. Massera, C. Sinha, C.H. Hung, T. Askun, P. Celikboyun, Z. Cantürk, E. Garribba, T. Akitsu. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 749-762.
- [181] J. Braz. *Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1139-1157.
- [182] E. K. Barefield, D. H. Busch, S. M. Nelson. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, *22*, 457-498
- [183] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538-542.
- [184] J. Lu, X.Li, G. Skorupskii, L. Sun, B. K. Ofori-Okai, M. Dincă, K. A. Nelson. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7312-7323.
- [185] R. Boca. *Coordination Chemistry Reviews*. **2004**, *248*, 757-815.
- [186] G. Feher. *Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology*. Gordon & Beach, New York, **1970**.
- [187] F. E. Mabbs. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 313-324.
- [188] I. Syiemlieh, A. Kumar, S. D. Kurbah, A. K. De, R. A. Lal. *Journal of Molecular Structure*. **2018**, *1151*, 343-352.
- [189] A. Saha, P. Majumdar, S. Goswami. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **2000**, 1703-1708.
- [190] P. Huang, N. Shaikh, M. F. Anderlund, S. Styring, L. Hammarstrom. *Journal of Inorganic Biochemistry*. **2006**, *100*, 1139-1146.

- [191] D. Ramírez-Rosales, R. Zamorano-Ulloa, O. Pérez-Martínez. *Solid State Communications*. **2001**, *118*, 371-376.
- [192] J. C. Noveron, R. Herradora, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak. *Inorganica Chimica Acta*. **1999**, *285*, 269-276.
- [193] M. S. Shongwe, S. H. Al-Rahbi, M. A. Al-Azani, A. A. Al-Muharbi, F. Al-Mjeni, D. Matoga, A. Gismelseed, I. A. Al-Omari, A. Yousif, H. Adams, M. J. Morrisid, M. Mikuriya. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2500-2514.
- [194] E. Bletsa, M. Solakidou, M. Louloudi, Y. Deligiannakis. *Chemical Physics Letters*. **2016**, *649*, 48-52.
- [195] M. Bawn, F. MacMillan. Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Nitrite Binding in Myoglobin. *bioRxiv*. **2018**.
- [196] B. K. Santra, G. K. Lahiri. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 139-145.
- [197] J. Zhao, Q. Peng, Z. Wang, W. Xu, H. Xiao, Q. Wu, H. L. Sun, F. Ma, J. Zhao, C. J. Sun, J. Zhao, J. Li. *Nat Commun.* **2019**, *10*, 1-8.
- [198] D. M. Jenkins, A. J. Di Bilio, M. J. Allen, T. A. Betley, J. C. Peters. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15336-15350.
- [199] M. V. Fedin, E. F. Zhilina, D. L. Chizhov, I. A. Apolonskaya, G. G. Aleksandrov, M. A. Kiskin, A. A. Sidorov, A. S. Bogomyakov, G. V. Romanenko, I. L. Eremenko, V. M. Novotortsev, V. N. Charushin. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 4513-4521.
- [200] P. D. Smith, D. G. Smith, C. C. Curtain, J. F. Boas, J. R. Pilbrow, G. D. Ciccotosto, T. L. Lau, D. J. Tew, K. Perez, J. D. Wade, A. I. Bush, S. C. Drew, F. Separovic, C. L. Masters, R. Cappai, K. J. Barnham. *Journal of Biological Chemistry*. **2006**, *281*, 15145-15154.
- [201] B. Kozlevcar, P. Segedin. *Croat. Chem. Acta*. **2008**, *81*, 369-379.
- [202] J. Svorec, M. Valko, J. Moncol, M. Mazúr, M. Melník, J. Telser. *Transition Met Chem.*, **2009**, *34*, 129-134.
- [203] A. H. Morrish. *The Physical Principles of Magnetism*. Wiley-IEEE Press, New York, **2001**.
- [204] Z. Wang, U. Wille, E. Juaristi. *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New Jersey, **2017**.
- [205] S. Fernández-Fernández, A. Córdoba-Lago, J. M. Cordero-Sánchez. *Estadística Descriptiva*. ESIC, Madrid, **2002**.
- [206] M. G. Quintero-Téllez, M. J. Rosales-Hoz, S. Bernès, R. Zamorano-Ulloa, D. Ramírez-Rosales, J. L. Alcántara-Flores, Y. Reyes-Ortega. *Journal of Molecular Structure.*, **2013**, *1034*, 183-188.
- [207] C. S. Hong, Y. Do. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 193-195.
- [208] A. Azam, A. S. Ahmed, M. Oves, M. S. Khan, S. S. Habib, A. Memic. *International Journal of Nanomedicine.*, **2012**, *7*, 6003-6009.
- [209] M. S. Chavali, M. P. Nikolova. *SN Appl. Sci.*, **2019**, *1*, 607, 1-30.

## APÉNDICE A

A.1. Datos cristalográficos del ligante **H<sub>5</sub>OML**Table 1. Crystal data and structure refinement for **H<sub>5</sub>OML**.

|                                 |  |                  |
|---------------------------------|--|------------------|
| Identification code             | YCL2A  |                  |
| Empirical formula               | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N O <sub>5</sub> |                  |
| Formula weight                  | 241.24   |                  |
| Temperature                     | 295(2) K   |                  |
| Wavelength                      | 0.56083 Å  |                  |
| Crystal system                  | Monoclinic                                       |                  |
| Space group                     | P2 <sub>1</sub> /c                               |                  |
| Unit cell dimensions            | a = 6.9000(10) Å                                 | α = 90°.         |
|                                 | b = 11.8926(13) Å                                | β = 92.380(11)°. |
|                                 | c = 14.1074(19) Å                                | γ = 90°.         |
| Volume                          | 1156.6(3) Å <sup>3</sup>                         |                  |
| Z                               | 4  |                  |
| Density (calculated)            | 1.385 Mg/m <sup>3</sup>                          |                  |
| Absorption coefficient          | 0.067 mm <sup>-1</sup>                           |                  |
| F(000)                          | 512  |                  |
| Crystal size                    | 0.178 x 0.098 x 0.063 mm <sup>3</sup>            |                  |
| Theta range for data collection | 2.280 to 20.994°.                                |                  |
| Index ranges                    | -8 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18           |                  |
| Reflections collected           | 26027  |                  |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Independent reflections           | 2529 [R(int) = 0.1240]                      |
| Completeness to theta = 19.664°   | 100.0 %                                     |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters    | 2529 / 0 / 167                              |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.778                                       |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0412, wR2 = 0.0870                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1068, wR2 = 0.1018                   |
| Extinction coefficient            | 0.041(4)                                    |
| Largest diff. peak and hole       | 0.244 and -0.158 e.Å <sup>-3</sup>          |

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for  $\text{H}_5\text{OML}$ .

---

|              |          |
|--------------|----------|
| O(1)-C(1)    | 1.314(2) |
| O(2)-C(4)    | 1.377(3) |
| O(2)-H(2)    | 1.02(3)  |
| O(3)-C(9)    | 1.415(3) |
| O(3)-H(3)    | 0.83(3)  |
| O(4)-C(10)   | 1.430(3) |
| O(4)-H(4)    | 0.99(3)  |
| O(5)-C(11)   | 1.414(3) |
| O(5)-H(5)    | 0.8052   |
| N(1)-C(7)    | 1.292(3) |
| N(1)-C(8)    | 1.471(3) |
| N(1)-H(1)    | 0.99(2)  |
| C(1)-C(2)    | 1.409(3) |
| C(1)-C(6)    | 1.418(3) |
| C(2)-C(3)    | 1.374(3) |
| C(2)-H(2A)   | 0.9300   |
| C(3)-C(4)    | 1.393(3) |
| C(3)-H(3A)   | 0.9300   |
| C(4)-C(5)    | 1.363(3) |
| C(5)-C(6)    | 1.407(3) |
| C(5)-H(5A)   | 0.9300   |
| C(6)-C(7)    | 1.428(3) |
| C(7)-H(7)    | 0.9300   |
| C(8)-C(11)   | 1.519(3) |
| C(8)-C(10)   | 1.530(3) |
| C(8)-C(9)    | 1.534(3) |
| C(9)-H(9A)   | 0.9700   |
| C(9)-H(9B)   | 0.9700   |
| C(10)-H(10A) | 0.9700   |
| C(10)-H(10B) | 0.9700   |
| C(11)-H(11A) | 0.9700   |
| C(11)-H(11B) | 0.9700   |

|                  |            |
|------------------|------------|
| C(4)-O(2)-H(2)   | 115.1(14)  |
| C(9)-O(3)-H(3)   | 104(2)     |
| C(10)-O(4)-H(4)  | 110.6(15)  |
| C(11)-O(5)-H(5)  | 109.6      |
| C(7)-N(1)-C(8)   | 128.3(2)   |
| C(7)-N(1)-H(1)   | 112.5(13)  |
| C(8)-N(1)-H(1)   | 119.1(13)  |
| O(1)-C(1)-C(2)   | 122.23(19) |
| O(1)-C(1)-C(6)   | 121.0(2)   |
| C(2)-C(1)-C(6)   | 116.8(2)   |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 121.5(2)   |
| C(3)-C(2)-H(2A)  | 119.3      |
| C(1)-C(2)-H(2A)  | 119.3      |
| C(2)-C(3)-C(4)   | 121.0(2)   |
| C(2)-C(3)-H(3A)  | 119.5      |
| C(4)-C(3)-H(3A)  | 119.5      |
| C(5)-C(4)-O(2)   | 123.55(19) |
| C(5)-C(4)-C(3)   | 119.4(2)   |
| O(2)-C(4)-C(3)   | 117.1(2)   |
| C(4)-C(5)-C(6)   | 120.86(19) |
| C(4)-C(5)-H(5A)  | 119.6      |
| C(6)-C(5)-H(5A)  | 119.6      |
| C(5)-C(6)-C(1)   | 120.5(2)   |
| C(5)-C(6)-C(7)   | 119.4(2)   |
| C(1)-C(6)-C(7)   | 120.0(2)   |
| N(1)-C(7)-C(6)   | 123.1(2)   |
| N(1)-C(7)-H(7)   | 118.4      |
| C(6)-C(7)-H(7)   | 118.4      |
| N(1)-C(8)-C(11)  | 112.7(2)   |
| N(1)-C(8)-C(10)  | 107.97(17) |
| C(11)-C(8)-C(10) | 109.8(2)   |
| N(1)-C(8)-C(9)   | 106.94(18) |
| C(11)-C(8)-C(9)  | 110.7(2)   |
| C(10)-C(8)-C(9)  | 108.6(2)   |
| O(3)-C(9)-C(8)   | 112.87(19) |
| O(3)-C(9)-H(9A)  | 109.0      |

|                     |          |
|---------------------|----------|
| C(8)-C(9)-H(9A)     | 109.0    |
| O(3)-C(9)-H(9B)     | 109.0    |
| C(8)-C(9)-H(9B)     | 109.0    |
| H(9A)-C(9)-H(9B)    | 107.8    |
| O(4)-C(10)-C(8)     | 113.0(2) |
| O(4)-C(10)-H(10A)   | 109.0    |
| C(8)-C(10)-H(10A)   | 109.0    |
| O(4)-C(10)-H(10B)   | 109.0    |
| C(8)-C(10)-H(10B)   | 109.0    |
| H(10A)-C(10)-H(10B) | 107.8    |
| O(5)-C(11)-C(8)     | 111.1(2) |
| O(5)-C(11)-H(11A)   | 109.4    |
| C(8)-C(11)-H(11A)   | 109.4    |
| O(5)-C(11)-H(11B)   | 109.4    |
| C(8)-C(11)-H(11B)   | 109.4    |
| H(11A)-C(11)-H(11B) | 108.0    |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 3. Torsion angles [°] for **H<sub>5</sub>OML**.

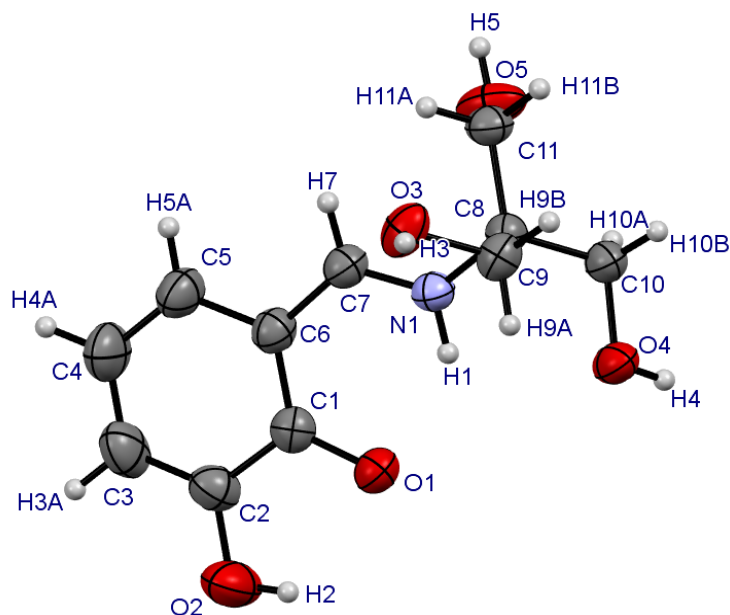
---

|                     |            |
|---------------------|------------|
| O(1)-C(1)-C(2)-C(3) | -178.8(2)  |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | 1.9(3)     |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | -0.3(4)    |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | -1.2(3)    |
| C(2)-C(3)-C(4)-O(2) | 179.2(2)   |
| O(2)-C(4)-C(5)-C(6) | -179.4(2)  |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | 1.0(3)     |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | 0.6(3)     |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | 178.8(2)   |
| O(1)-C(1)-C(6)-C(5) | 178.60(19) |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | -2.0(3)    |
| O(1)-C(1)-C(6)-C(7) | 0.4(3)     |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(7) | 179.8(2)   |
| C(8)-N(1)-C(7)-C(6) | 176.2(2)   |
| C(5)-C(6)-C(7)-N(1) | 179.8(2)   |

|                       |            |
|-----------------------|------------|
| C(1)-C(6)-C(7)-N(1)   | -2.0(3)    |
| C(7)-N(1)-C(8)-C(11)  | 17.4(3)    |
| C(7)-N(1)-C(8)-C(10)  | -104.0(3)  |
| C(7)-N(1)-C(8)-C(9)   | 139.3(2)   |
| N(1)-C(8)-C(9)-O(3)   | 53.8(3)    |
| C(11)-C(8)-C(9)-O(3)  | 176.8(2)   |
| C(10)-C(8)-C(9)-O(3)  | -62.5(2)   |
| N(1)-C(8)-C(10)-O(4)  | 62.9(3)    |
| C(11)-C(8)-C(10)-O(4) | -60.3(3)   |
| C(9)-C(8)-C(10)-O(4)  | 178.54(19) |
| N(1)-C(8)-C(11)-O(5)  | 59.0(3)    |
| C(10)-C(8)-C(11)-O(5) | 179.4(2)   |
| C(9)-C(8)-C(11)-O(5)  | -60.7(3)   |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

A.2. Datos cristalográficos del ligante **B**Table 1. Crystal data and structure refinement for **B**.

|                                 |  |                 |
|---------------------------------|--|-----------------|
| Identification code             | YSL-AN   |                 |
| Empirical formula               | C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> N O <sub>5</sub> |                 |
| Formula weight                  | 241.24   |                 |
| Temperature                     | 295(2) K   |                 |
| Wavelength                      | 0.56083 Å  |                 |
| Crystal system                  | Monoclinic                                       |                 |
| Space group                     | P2 <sub>1</sub> /c                               |                 |
| Unit cell dimensions            | a = 6.8158(3) Å                                  | α = 90°.        |
|                                 | b = 19.8288(14) Å                                | β = 99.064(4)°. |
|                                 | c = 8.5376(4) Å                                  | γ = 90°.        |
| Volume                          | 1139.44(11) Å <sup>3</sup>                       |                 |
| Z                               | 4  |                 |
| Density (calculated)            | 1.406 Mg/m <sup>3</sup>                          |                 |
| Absorption coefficient          | 0.068 mm <sup>-1</sup>                           |                 |
| F(000)                          | 512  |                 |
| Crystal size                    | 0.437 x 0.321 x 0.070 mm <sup>3</sup>            |                 |
| Theta range for data collection | 2.388 to 22.499°.                                |                 |
| Index ranges                    | -9 ≤ h ≤ 9, -27 ≤ k ≤ 27, -11 ≤ l ≤ 11           |                 |
| Reflections collected           | 31132  |                 |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Independent reflections           | 3029 [R(int) = 0.0543]                      |
| Completeness to theta = 19.664°   | 99.9 %                                      |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters    | 3029 / 0 / 166                              |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.995                                       |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0414, wR2 = 0.1079                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0600, wR2 = 0.1160                   |
| Extinction coefficient            | n/a   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.245 and -0.178 e.Å <sup>-3</sup>          |

Table 2. Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ] for **B**.

---

|                |            |
|----------------|------------|
| O(1)-C(1)      | 1.3148(16) |
| O(2)-C(2)      | 1.3600(19) |
| O(2)-H(2)      | 0.81(3)    |
| O(3)-C(9)      | 1.4207(17) |
| O(3)-H(3)      | 0.91(2)    |
| O(4)-C(10)     | 1.4181(15) |
| O(4)-H(4)      | 0.86(2)    |
| O(5)-C(11)     | 1.4116(18) |
| O(5)-H(5)      | 0.8154     |
| N(1)-C(7)      | 1.2919(17) |
| N(1)-C(8)      | 1.4741(16) |
| N(1)-H(1)      | 0.890(18)  |
| C(1)-C(6)      | 1.4140(18) |
| C(1)-C(2)      | 1.427(2)   |
| C(2)-C(3)      | 1.366(2)   |
| C(3)-C(4)      | 1.390(3)   |
| C(3)-H(3A)     | 0.9300     |
| C(4)-C(5)      | 1.367(2)   |
| C(4)-H(4A)     | 0.9300     |
| C(5)-C(6)      | 1.4169(19) |
| C(5)-H(5A)     | 0.9300     |
| C(6)-C(7)      | 1.4292(19) |
| C(7)-H(7)      | 0.9300     |
| C(8)-C(10)     | 1.5221(19) |
| C(8)-C(11)     | 1.5277(17) |
| C(8)-C(9)      | 1.5312(18) |
| C(9)-H(9A)     | 0.9700     |
| C(9)-H(9B)     | 0.9700     |
| C(10)-H(10A)   | 0.9700     |
| C(10)-H(10B)   | 0.9700     |
| C(11)-H(11A)   | 0.9700     |
| C(11)-H(11B)   | 0.9700     |
| C(2)-O(2)-H(2) | 105.8(19)  |
| C(9)-O(3)-H(3) | 105.9(13)  |

|                  |            |
|------------------|------------|
| C(10)-O(4)-H(4)  | 108.0(13)  |
| C(11)-O(5)-H(5)  | 107.3      |
| C(7)-N(1)-C(8)   | 127.10(11) |
| C(7)-N(1)-H(1)   | 115.9(11)  |
| C(8)-N(1)-H(1)   | 116.6(11)  |
| O(1)-C(1)-C(6)   | 123.81(12) |
| O(1)-C(1)-C(2)   | 119.17(12) |
| C(6)-C(1)-C(2)   | 116.99(12) |
| O(2)-C(2)-C(3)   | 120.96(14) |
| O(2)-C(2)-C(1)   | 117.77(13) |
| C(3)-C(2)-C(1)   | 121.25(14) |
| C(2)-C(3)-C(4)   | 121.07(15) |
| C(2)-C(3)-H(3A)  | 119.5      |
| C(4)-C(3)-H(3A)  | 119.5      |
| C(5)-C(4)-C(3)   | 119.91(15) |
| C(5)-C(4)-H(4A)  | 120.0      |
| C(3)-C(4)-H(4A)  | 120.0      |
| C(4)-C(5)-C(6)   | 120.45(15) |
| C(4)-C(5)-H(5A)  | 119.8      |
| C(6)-C(5)-H(5A)  | 119.8      |
| C(1)-C(6)-C(5)   | 120.32(13) |
| C(1)-C(6)-C(7)   | 121.61(12) |
| C(5)-C(6)-C(7)   | 117.92(13) |
| N(1)-C(7)-C(6)   | 124.19(12) |
| N(1)-C(7)-H(7)   | 117.9      |
| C(6)-C(7)-H(7)   | 117.9      |
| N(1)-C(8)-C(10)  | 107.02(10) |
| N(1)-C(8)-C(11)  | 111.77(10) |
| C(10)-C(8)-C(11) | 110.36(10) |
| N(1)-C(8)-C(9)   | 107.52(10) |
| C(10)-C(8)-C(9)  | 110.43(10) |
| C(11)-C(8)-C(9)  | 109.69(11) |
| O(3)-C(9)-C(8)   | 108.69(10) |
| O(3)-C(9)-H(9A)  | 110.0      |
| C(8)-C(9)-H(9A)  | 110.0      |
| O(3)-C(9)-H(9B)  | 110.0      |

|                     |            |
|---------------------|------------|
| C(8)-C(9)-H(9B)     | 110.0      |
| H(9A)-C(9)-H(9B)    | 108.3      |
| O(4)-C(10)-C(8)     | 109.17(10) |
| O(4)-C(10)-H(10A)   | 109.8      |
| C(8)-C(10)-H(10A)   | 109.8      |
| O(4)-C(10)-H(10B)   | 109.8      |
| C(8)-C(10)-H(10B)   | 109.8      |
| H(10A)-C(10)-H(10B) | 108.3      |
| O(5)-C(11)-C(8)     | 109.43(11) |
| O(5)-C(11)-H(11A)   | 109.8      |
| C(8)-C(11)-H(11A)   | 109.8      |
| O(5)-C(11)-H(11B)   | 109.8      |
| C(8)-C(11)-H(11B)   | 109.8      |
| H(11A)-C(11)-H(11B) | 108.2      |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 3. Torsion angles [°] for **B**.

---

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| O(1)-C(1)-C(2)-O(2) | -1.7(2)     |
| C(6)-C(1)-C(2)-O(2) | -179.45(13) |
| O(1)-C(1)-C(2)-C(3) | 176.58(14)  |
| C(6)-C(1)-C(2)-C(3) | -1.2(2)     |
| O(2)-C(2)-C(3)-C(4) | 178.96(16)  |
| C(1)-C(2)-C(3)-C(4) | 0.7(3)      |
| C(2)-C(3)-C(4)-C(5) | 0.1(3)      |
| C(3)-C(4)-C(5)-C(6) | -0.4(3)     |
| O(1)-C(1)-C(6)-C(5) | -176.82(13) |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(5) | 0.8(2)      |
| O(1)-C(1)-C(6)-C(7) | -1.3(2)     |
| C(2)-C(1)-C(6)-C(7) | 176.38(13)  |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(1) | -0.1(2)     |
| C(4)-C(5)-C(6)-C(7) | -175.77(15) |
| C(8)-N(1)-C(7)-C(6) | -172.07(12) |
| C(1)-C(6)-C(7)-N(1) | 3.5(2)      |
| C(5)-C(6)-C(7)-N(1) | 179.17(14)  |

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| C(7)-N(1)-C(8)-C(10)  | -146.58(13) |
| C(7)-N(1)-C(8)-C(11)  | -25.65(18)  |
| C(7)-N(1)-C(8)-C(9)   | 94.77(14)   |
| N(1)-C(8)-C(9)-O(3)   | -62.65(13)  |
| C(10)-C(8)-C(9)-O(3)  | -179.08(10) |
| C(11)-C(8)-C(9)-O(3)  | 59.08(14)   |
| N(1)-C(8)-C(10)-O(4)  | -51.88(13)  |
| C(11)-C(8)-C(10)-O(4) | -173.70(11) |
| C(9)-C(8)-C(10)-O(4)  | 64.86(14)   |
| N(1)-C(8)-C(11)-O(5)  | -58.20(15)  |
| C(10)-C(8)-C(11)-O(5) | 60.77(15)   |
| C(9)-C(8)-C(11)-O(5)  | -177.35(12) |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

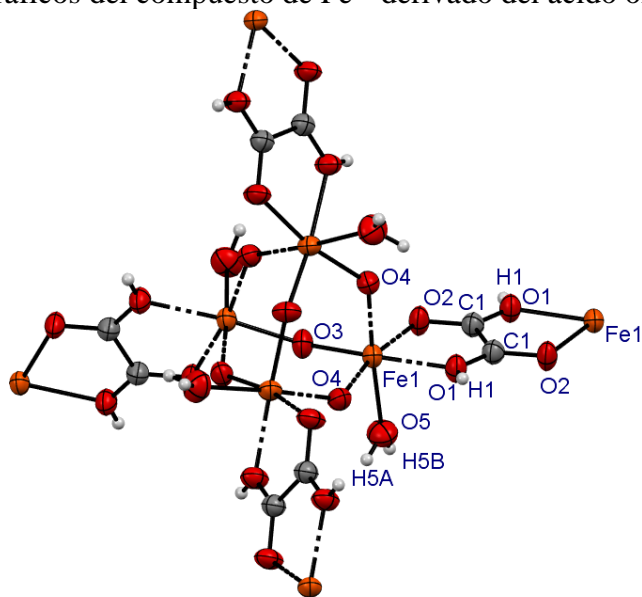
A.3. Datos cristalográficos del compuesto de Fe<sup>3+</sup> derivado del ácido oxálico.

Table 1. Crystal data and structure refinement for YCMFe-3rombo.

|                                 |  |          |
|---------------------------------|--|----------|
| Identification code             | YCMFe-3rombo   |          |
| Empirical formula               | C <sub>4</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>18</sub> |          |
| Formula weight                  | 571.54   |          |
| Temperature                     | 295(2) K   |          |
| Wavelength                      | 0.56083 Å  |          |
| Crystal system                  | Tetragonal   |          |
| Space group                     | I4 <sub>1</sub> /a   |          |
| Unit cell dimensions            | a = 16.9557(4) Å   | α = 90°. |
|                                 | b = 16.9557(4) Å   | β = 90°. |
|                                 | c = 17.8013(5) Å   | γ = 90°. |
| Volume                          | 5117.8(3) Å <sup>3</sup>                                       |          |
| Z                               | 4  |          |
| Density (calculated)            | 0.742 Mg/m <sup>3</sup>  |          |
| Absorption coefficient          | 0.587 mm <sup>-1</sup>   |          |
| F(000)                          | 1136   |          |
| Crystal size                    | 0.206 x 0.165 x 0.107 mm <sup>3</sup>                          |          |
| Theta range for data collection | 2.249 to 20.998°.  |          |
| Index ranges                    | -21 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 21, -22 ≤ l ≤ 22                       |          |
| Reflections collected           | 85958  |          |
| Independent reflections         | 2797 [R(int) = 0.0589]   |          |
| Completeness to theta = 19.664° | 99.7 %   |          |

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup> |
| Data / restraints / parameters    | 2797 / 5 / 69                               |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.027                                       |
| Final R indices [I>2sigma(I)]     | R1 = 0.0410, wR2 = 0.1408                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0513, wR2 = 0.1623                   |
| Extinction coefficient            | n/a   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.690 and -0.582 e.Å <sup>-3</sup>          |

Table 2. Bond lengths [Å] and angles [°] for YCMFe-3rombo.

|                     |            |
|---------------------|------------|
| Fe(1)-O(3)          | 1.9509(14) |
| Fe(1)-O(4)          | 1.955(2)   |
| Fe(1)-O(4)#1        | 1.959(2)   |
| Fe(1)-O(5)          | 2.085(3)   |
| Fe(1)-O(1)          | 2.086(2)   |
| Fe(1)-O(2)#2        | 2.090(2)   |
| C(1)-O(1)           | 1.257(4)   |
| C(1)-O(2)           | 1.270(4)   |
| C(1)-C(1)#2         | 1.523(6)   |
| O(1)-H(1)           | 0.842(10)  |
| O(5)-H(5A)          | 0.848(10)  |
| O(5)-H(5B)          | 0.844(10)  |
| O(3)-Fe(1)-O(4)     | 97.97(9)   |
| O(3)-Fe(1)-O(4)#1   | 94.46(9)   |
| O(4)-Fe(1)-O(4)#1   | 93.99(8)   |
| O(3)-Fe(1)-O(5)     | 88.20(11)  |
| O(4)-Fe(1)-O(5)     | 87.64(11)  |
| O(4)#1-Fe(1)-O(5)   | 176.66(10) |
| O(3)-Fe(1)-O(1)     | 166.98(11) |
| O(4)-Fe(1)-O(1)     | 93.35(9)   |
| O(4)#1-Fe(1)-O(1)   | 91.14(10)  |
| O(5)-Fe(1)-O(1)     | 85.85(11)  |
| O(3)-Fe(1)-O(2)#2   | 89.28(9)   |
| O(4)-Fe(1)-O(2)#2   | 169.89(9)  |
| O(4)#1-Fe(1)-O(2)#2 | 92.46(10)  |
| O(5)-Fe(1)-O(2)#2   | 85.54(11)  |
| O(1)-Fe(1)-O(2)#2   | 78.73(9)   |
| O(1)-C(1)-O(2)      | 127.1(3)   |
| O(1)-C(1)-C(1)#2    | 117.2(3)   |
| O(2)-C(1)-C(1)#2    | 115.7(3)   |
| C(1)-O(1)-Fe(1)     | 114.1(2)   |
| C(1)-O(1)-H(1)      | 124.5(15)  |
| Fe(1)-O(1)-H(1)     | 120.7(15)  |

|                    |            |
|--------------------|------------|
| C(1)-O(2)-Fe(1)#2  | 114.2(2)   |
| Fe(1)-O(3)-Fe(1)#3 | 131.42(18) |
| Fe(1)-O(4)-Fe(1)#4 | 133.78(12) |
| Fe(1)-O(5)-H(5A)   | 109(3)     |
| Fe(1)-O(5)-H(5B)   | 144(3)     |
| H(5A)-O(5)-H(5B)   | 105(2)     |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $y+3/4, -x+5/4, -z+5/4$  #2  $-x+2, -y+1, -z+1$  #3  $-x+2, -y+1/2, z+0$   
 #4  $-y+5/4, x-3/4, -z+5/4$

Table 3. Torsion angles [°] for YCMFe-3rombo.

---

|                          |          |
|--------------------------|----------|
| O(2)-C(1)-O(1)-Fe(1)     | 177.9(3) |
| C(1)#2-C(1)-O(1)-Fe(1)   | -1.7(5)  |
| O(1)-C(1)-O(2)-Fe(1)#2   | 178.2(3) |
| C(1)#2-C(1)-O(2)-Fe(1)#2 | -2.2(4)  |

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1  $y+3/4, -x+5/4, -z+5/4$  #2  $-x+2, -y+1, -z+1$  #3  $-x+2, -y+1/2, z+0$   
 #4  $-y+5/4, x-3/4, -z+5/4$

## APÉNDICE B

Deconvolución con funciones gaussianas utilizando el programa Origin 2019b de la región entre 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros experimentales del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1-10**.

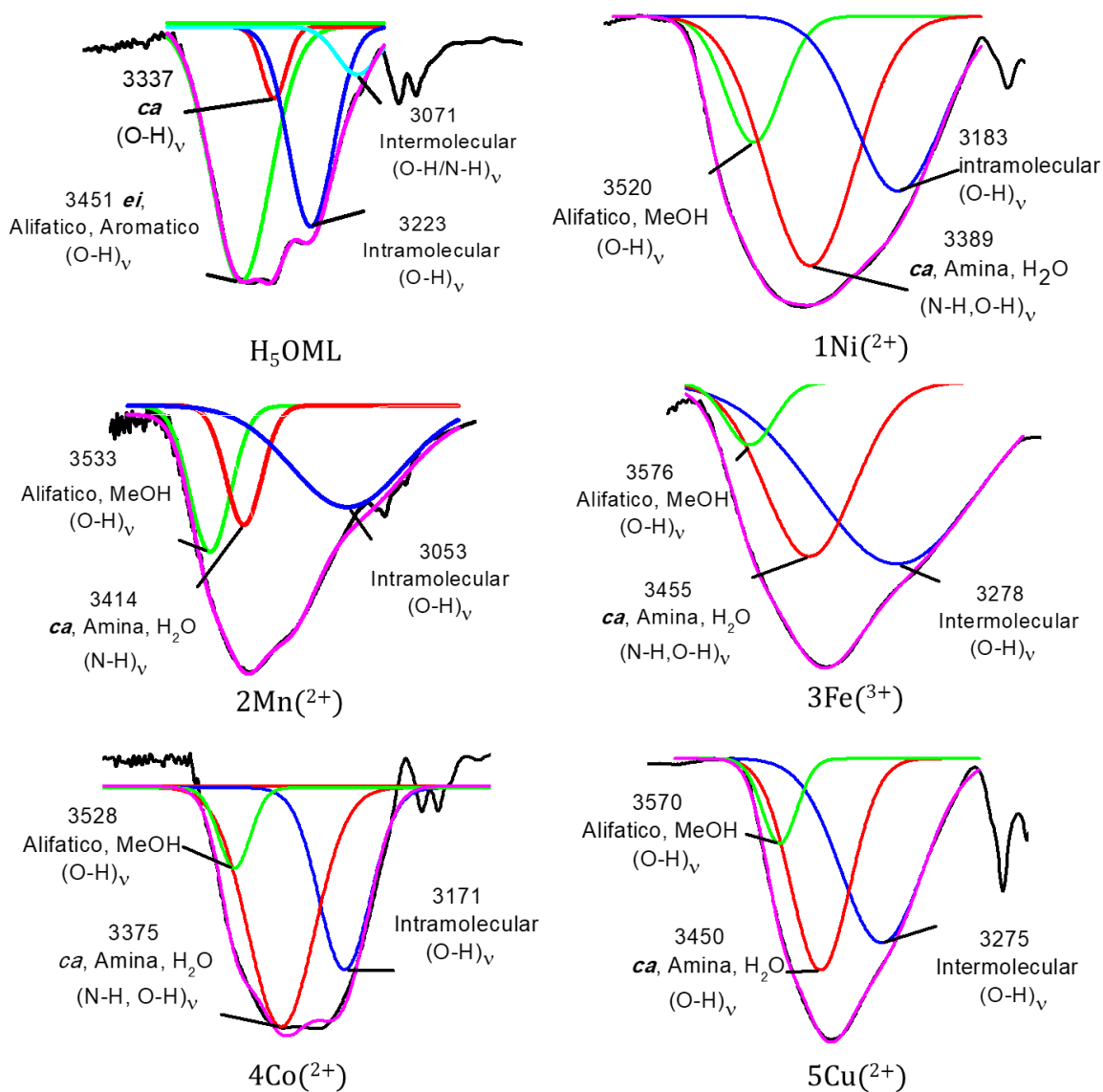


Figura B.1. Deconvolución con gaussianas de la región entre 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)**.

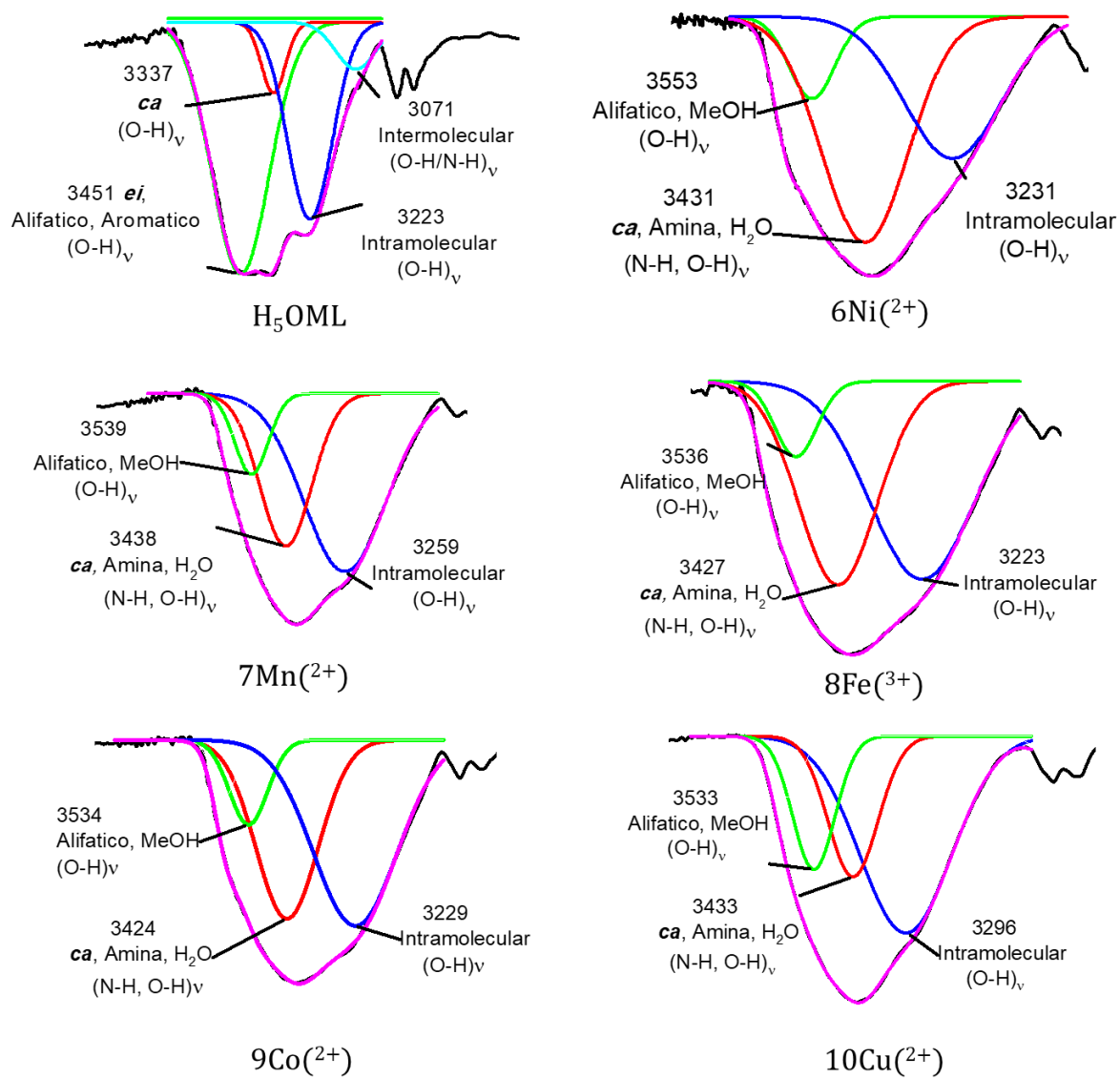
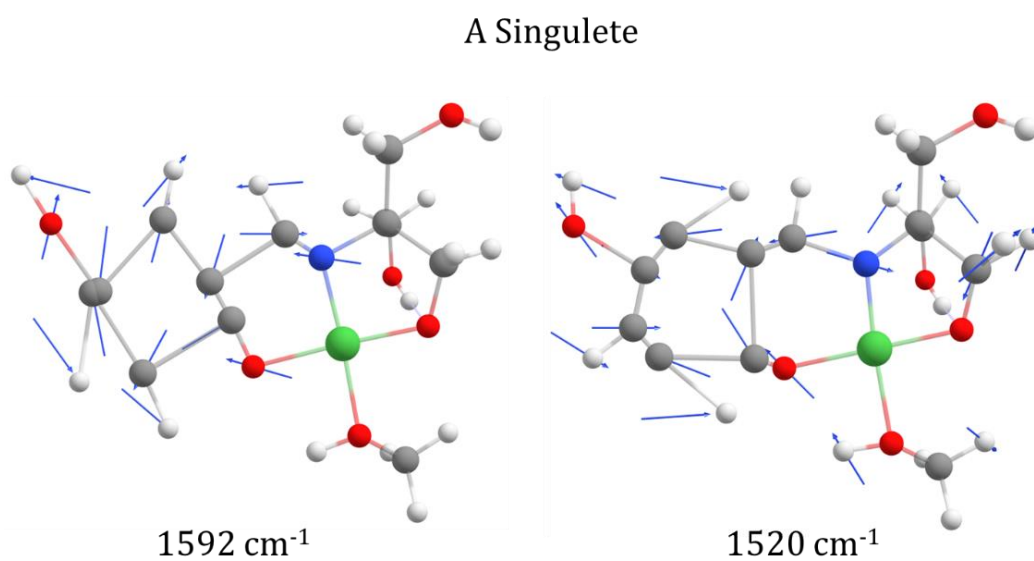


Figura B.2. Deconvolución con gaussianas de la región entre 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de IR del ligante  $\text{H}_5\text{OML}$  y de los compuestos  $6(\text{Ni}^{2+})$ ,  $7(\text{Mn}^{2+})$ ,  $8(\text{Fe}^{3+})$ ,  $9(\text{Co}^{2+})$  y  $10(\text{Cu}^{2+})$ .

## APÉNDICE C

Modos normales de vibración de la banda de vibración correspondiente al enlace C=N del ligante **H<sub>5</sub>OML** ubicado en la región entre 1700 y 1500 cm<sup>-1</sup> del espectro de infrarrojo, obtenidos a partir de cálculos computacionales utilizando el funcional B3LYP y la base def2tzvp.



*Figura C.1. Modos normales de vibración de las bandas de vibración de mayor energía del A Singulete.*

## B Triplete

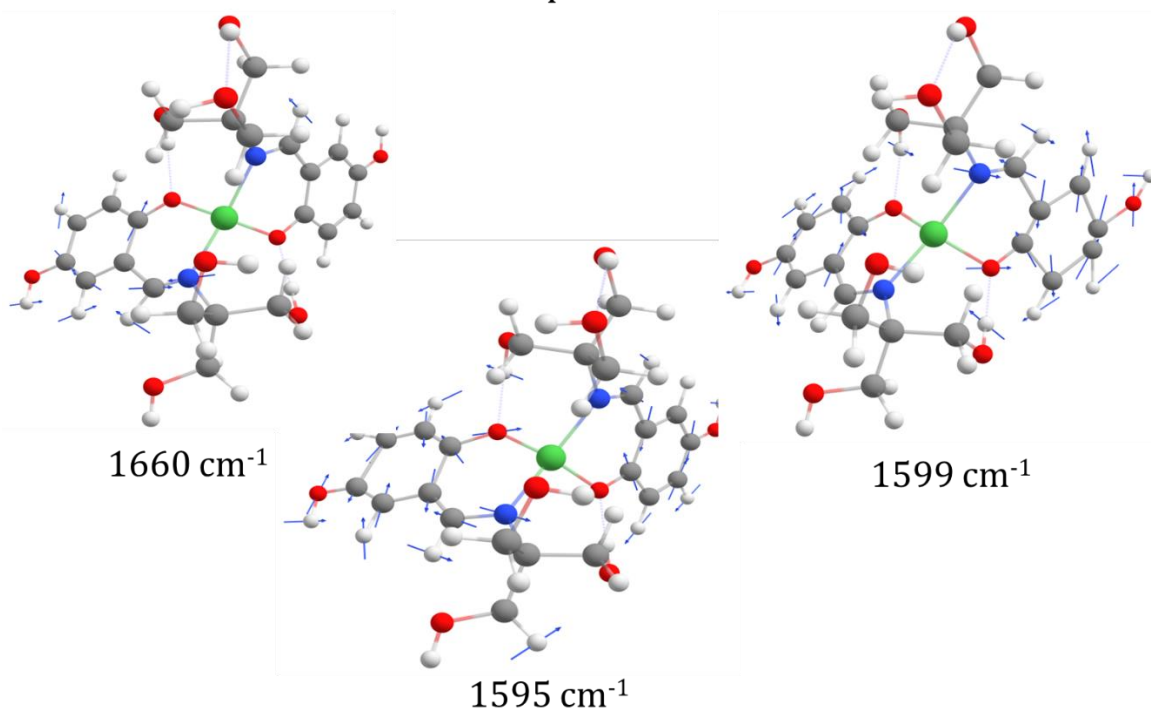


Figura C.2. Modos normales de vibración de las bandas de vibración de mayor energía del B Triplete.

## C TRIPLETE

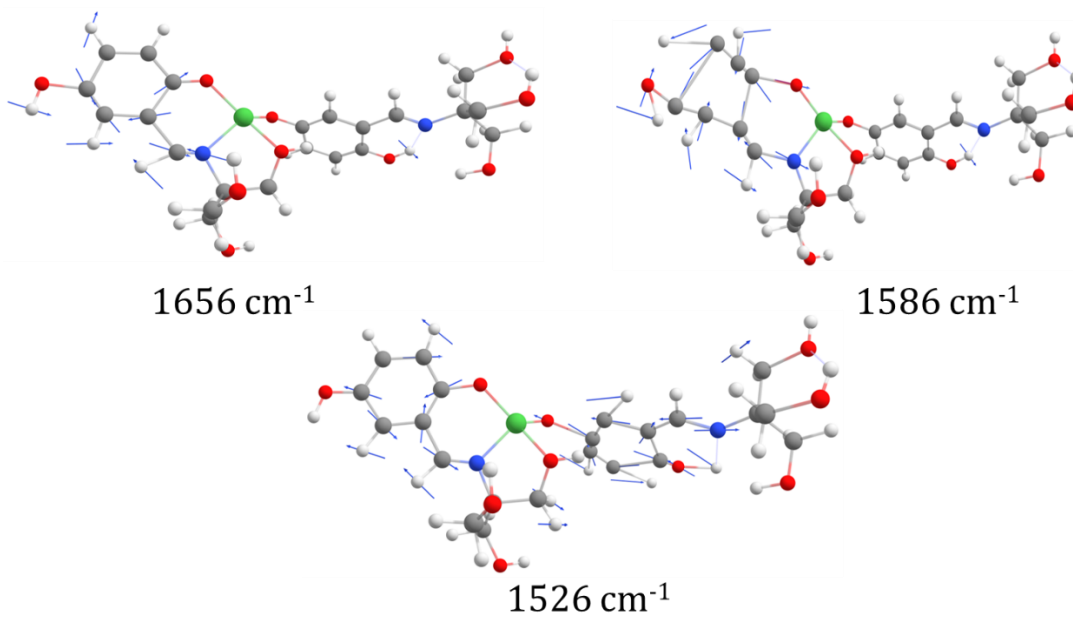


Figura C.3. Modos normales de vibración de las bandas de vibración de mayor energía del C Triplete.

## APÉNDICE D

Deconvolución utilizando una función Gaussiana con el programa Origin 2019b, de la región entre 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros experimentales del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1-10**.

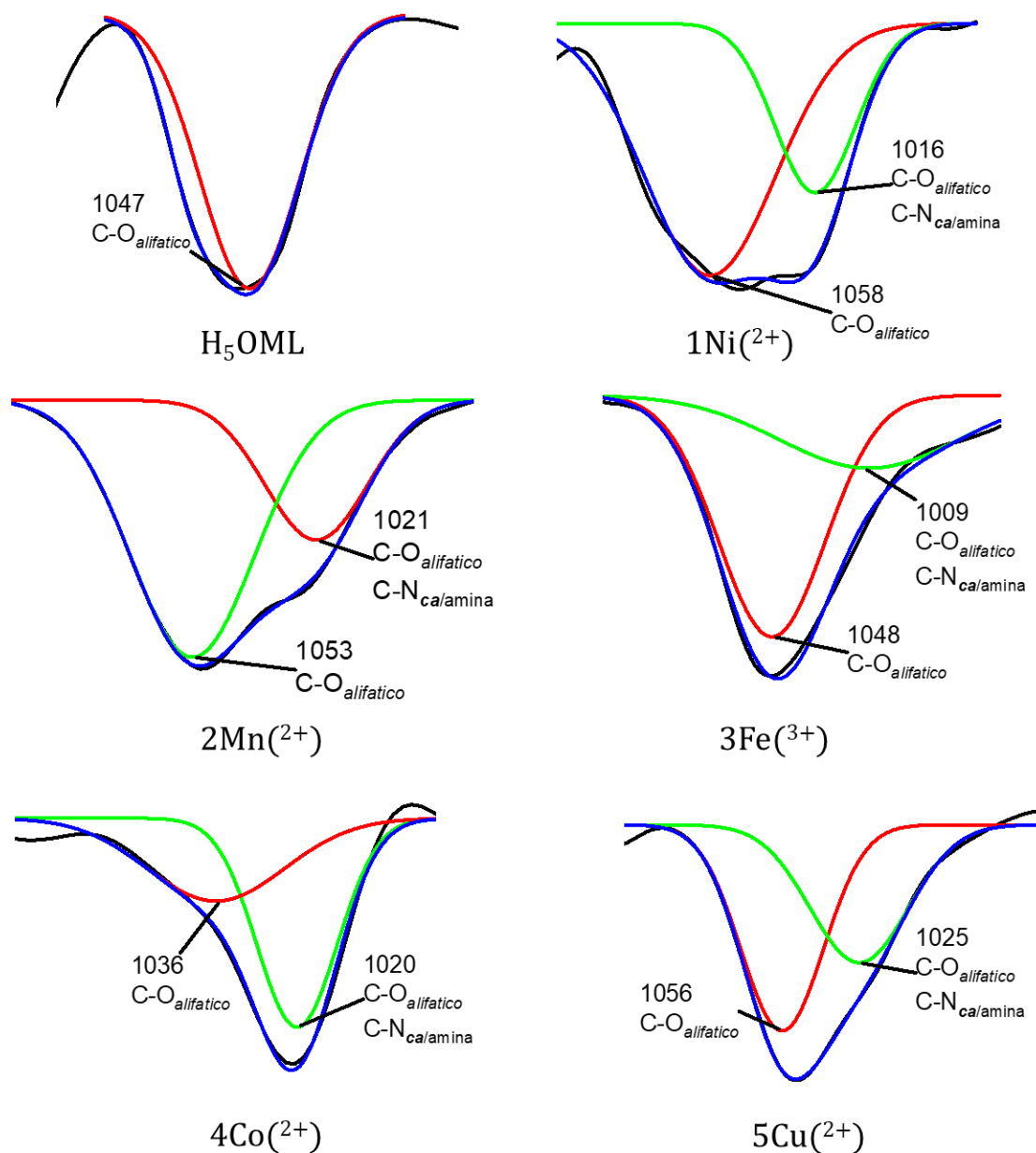


Figura D.1. Deconvolución con gaussianas de la región entre 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **1(Ni<sup>2+</sup>)**, **2(Mn<sup>2+</sup>)**, **3(Fe<sup>3+</sup>)**, **4(Co<sup>2+</sup>)** y **5(Cu<sup>2+</sup>)**.

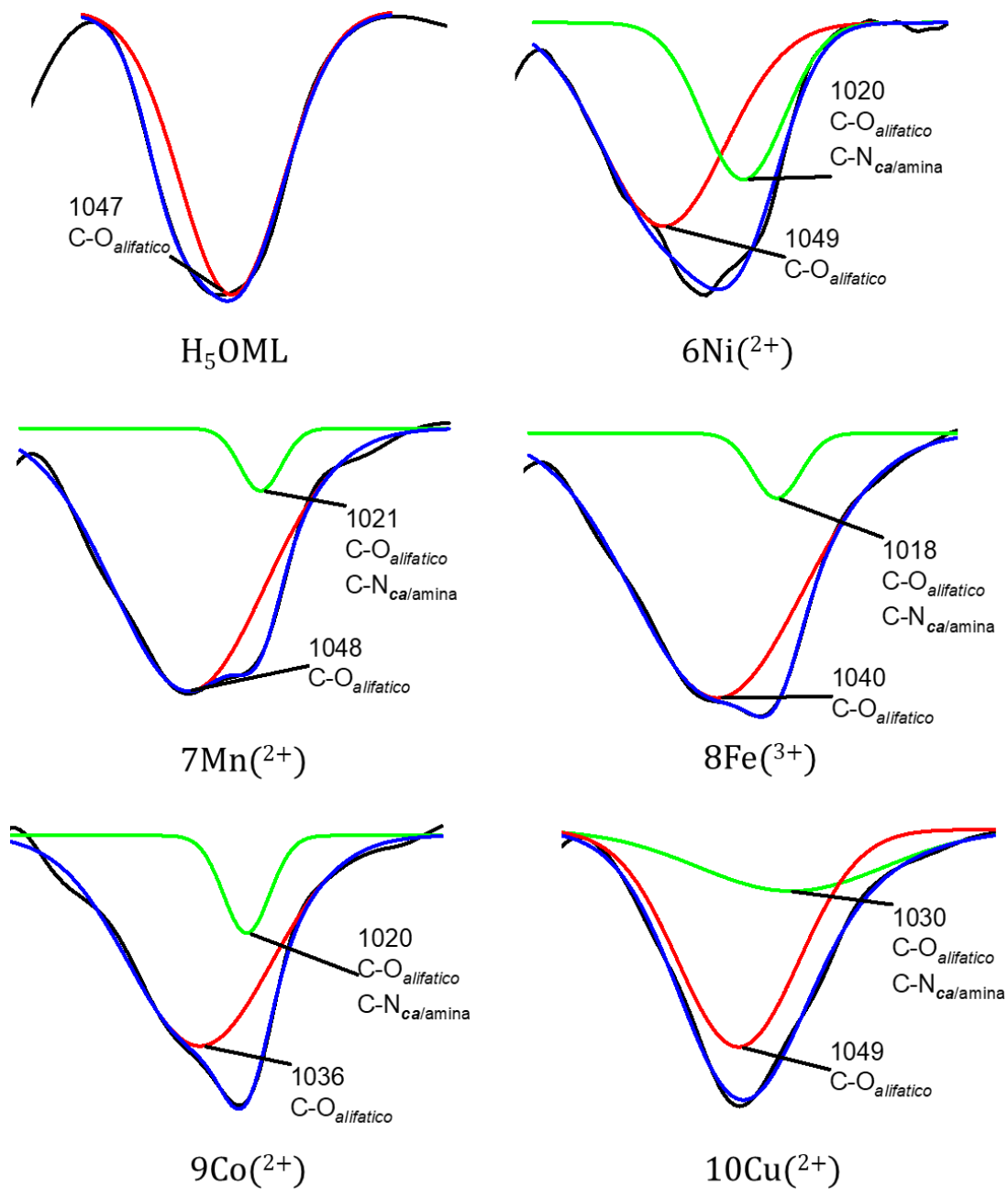


Figura D.2. Deconvolución con gaussianas de la región entre 1100-1000 cm<sup>-1</sup> de los espectros de IR del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de los compuestos **6(Ni<sup>2+</sup>)**, **7(Mn<sup>2+</sup>)**, **8(Fe<sup>3+</sup>)**, **9(Co<sup>2+</sup>)** y **10(Cu<sup>2+</sup>)**.

APÉNDICE E

Diagramas de OM del ligante **H<sub>5</sub>OML** y de **1-5**

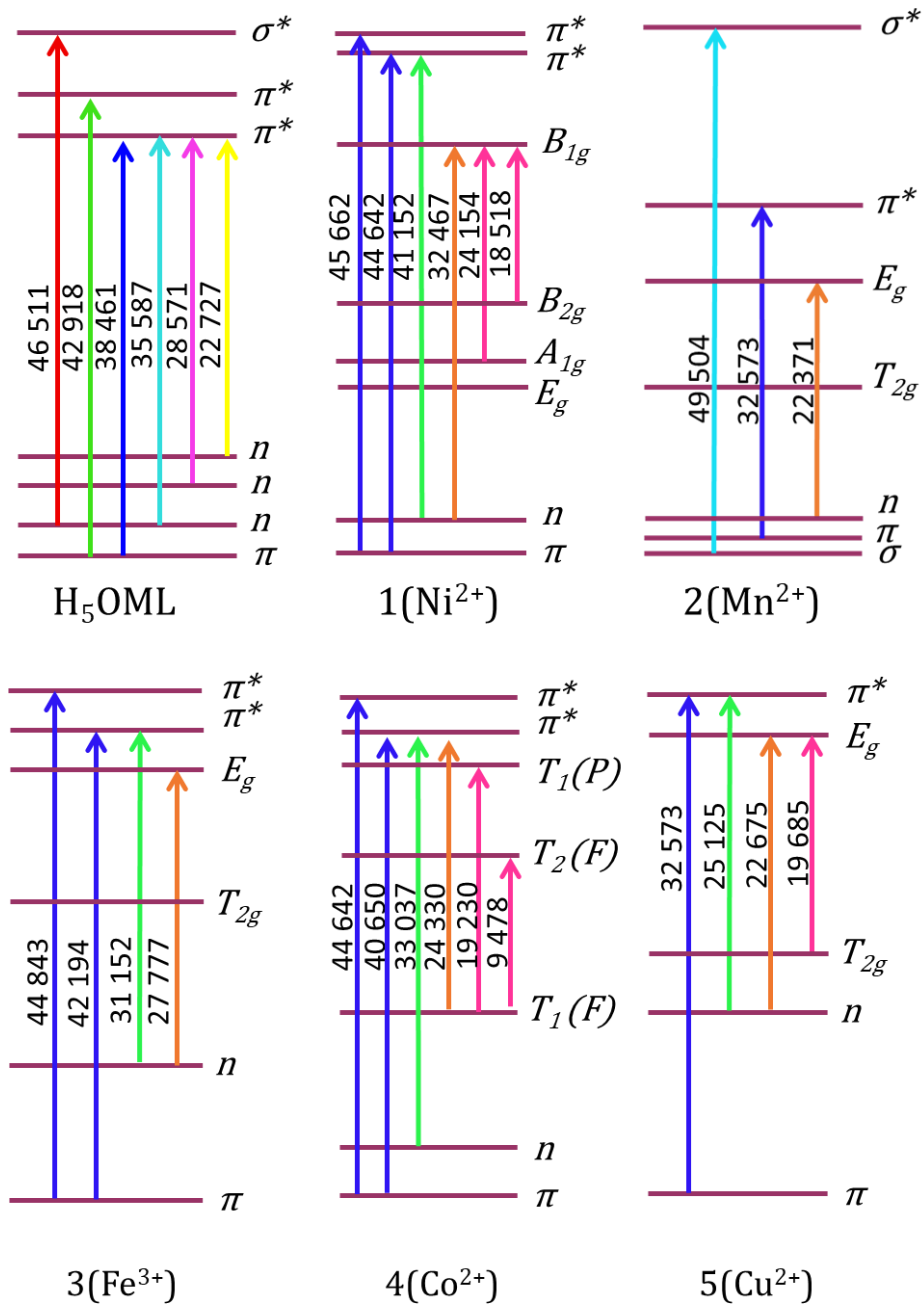


Figura E.1. Diagramas de OM de **H<sub>5</sub>OML** y de **1-5**.

Diagramas de OM de 6-10

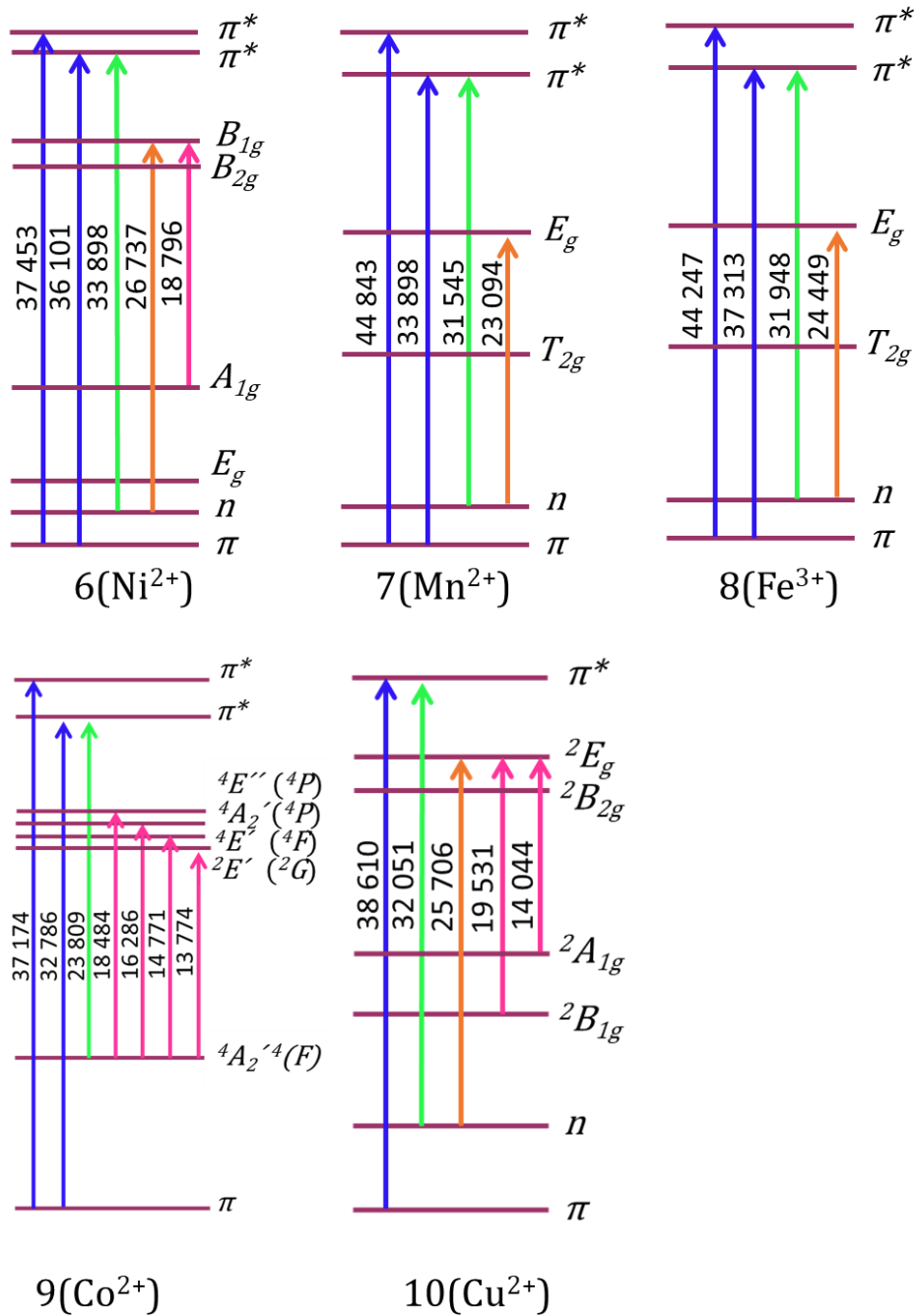


Figura. E.2. Diagrama de OM de 6-10.

APÉNDICE F

Espectros de UV-Vis de **2,7(Mn<sup>2+</sup>)** y **3,8(Fe<sup>3+</sup>)**

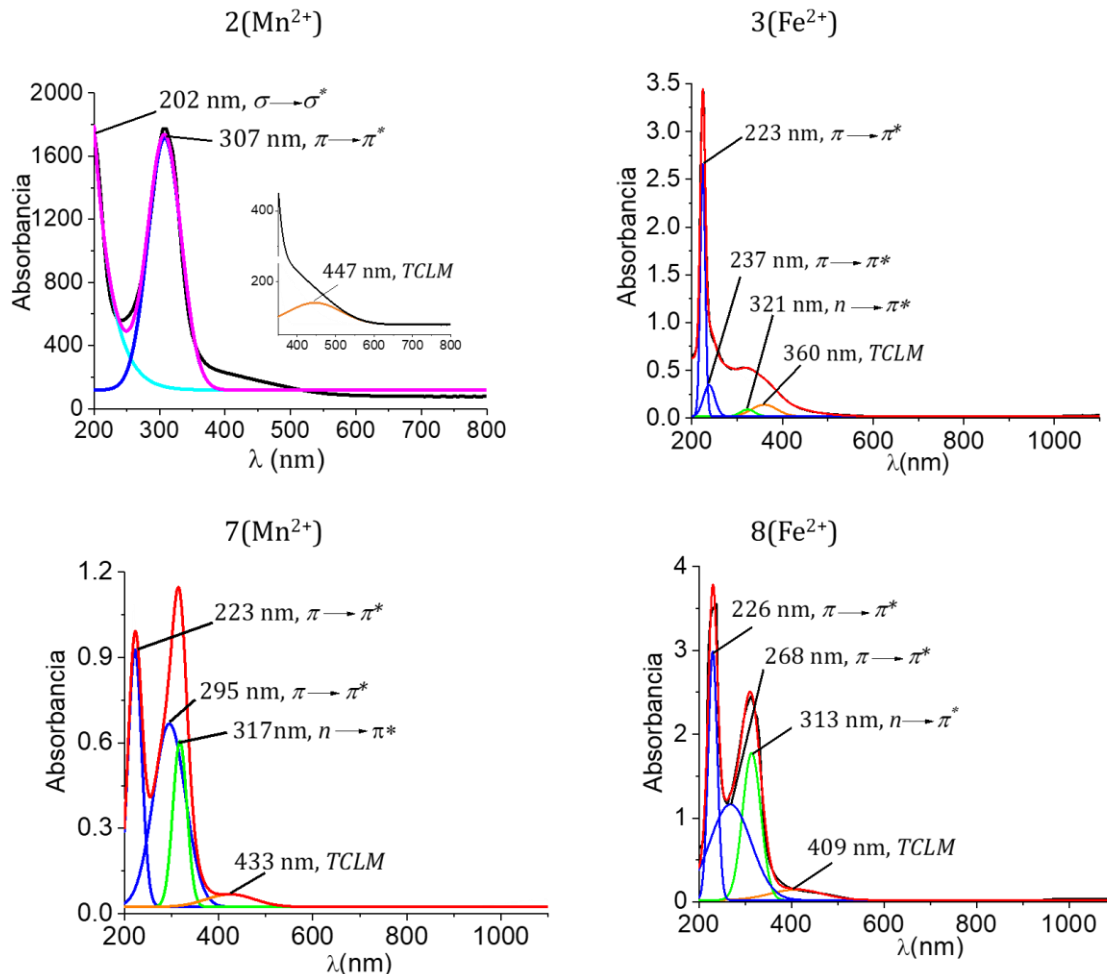


Figura F.1. Espectros de UV-Vis de **2,7(Mn<sup>2+</sup>)** y **3,8(Fe<sup>3+</sup>)**.

## APÉNDICE G

Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY del ligante **H<sub>5</sub>OML** obtenido en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

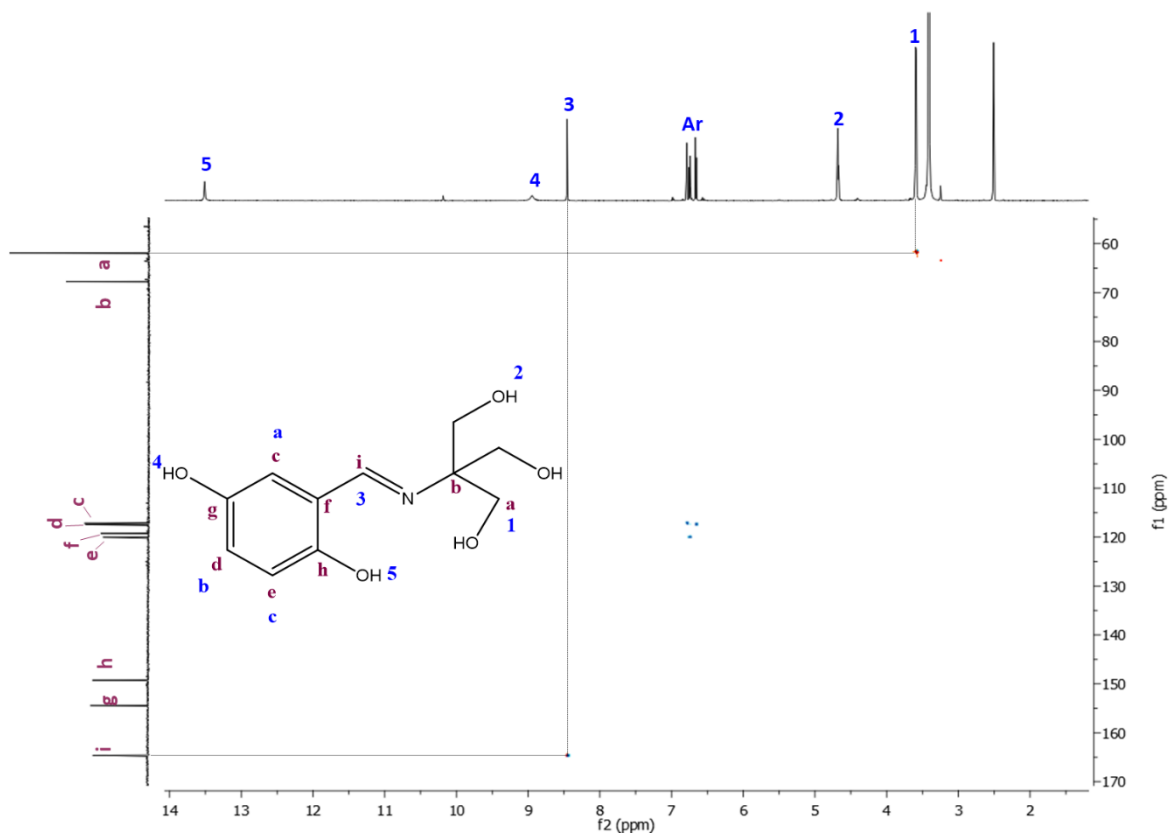


Figura G.1. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  COSY del ligante **H<sub>5</sub>OML** en DMSO-*d*<sub>6</sub>.

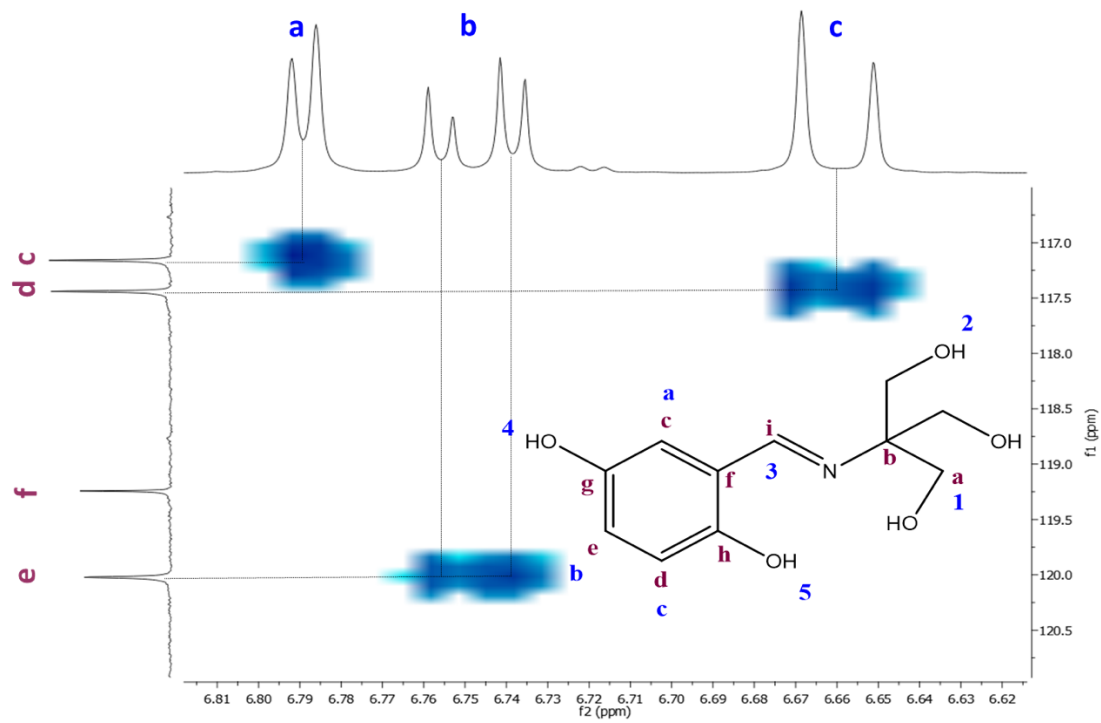


Figura. G.2. Ampliación de la zona donde aparecen los protones aromáticos en el espectro de  $RMN^{13}C-^1H$

$COSY$  del ligante  $H_3OML$  en  $DMSO-d_6$ .

## APÉNDICE H

Espectros completos de RMN-<sup>1</sup>H de los compuestos **2**(Mn<sup>2+</sup>), **4**(Co<sup>2+</sup>) y **5**(Cu<sup>2+</sup>).

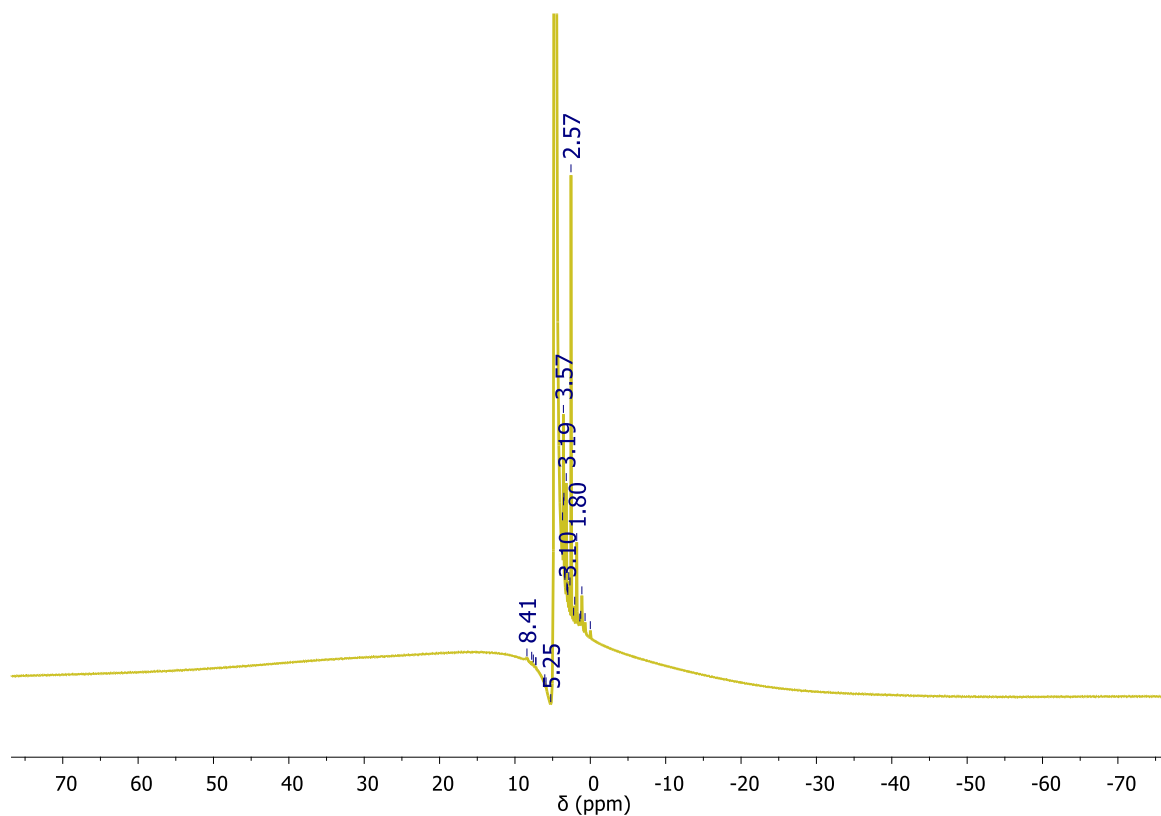


Figura H.1. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **2**(Mn<sup>2+</sup>) en MeOH-d<sub>4</sub>.

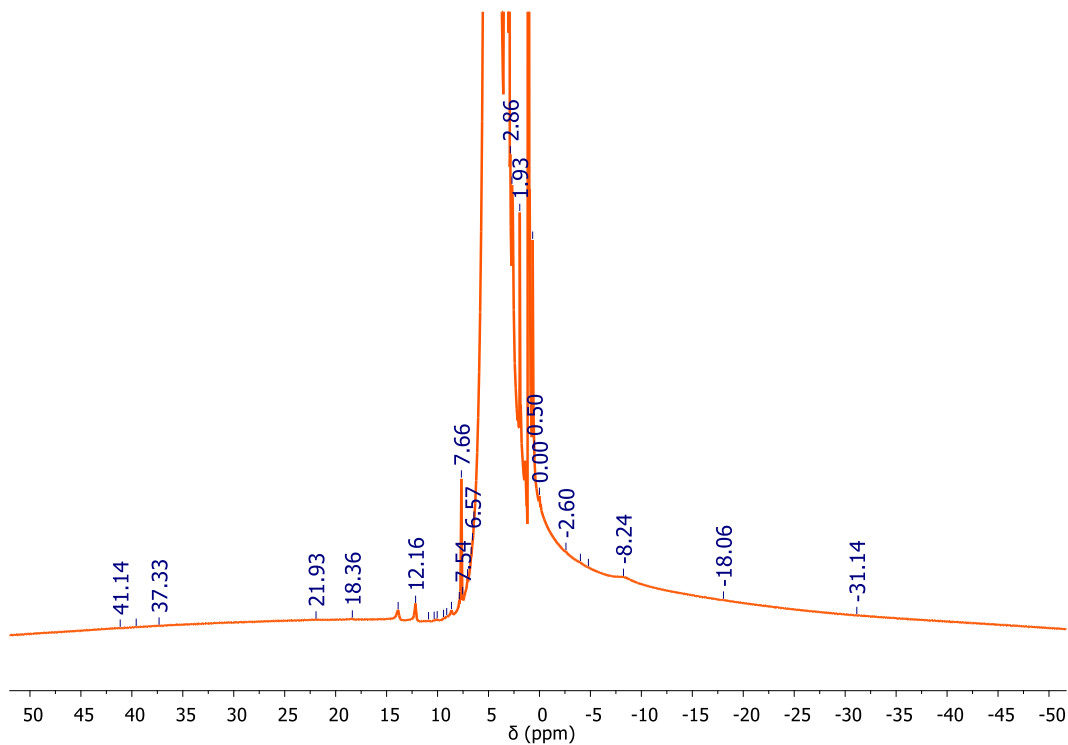


Figura H.2. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **4** ( $\text{Co}^{2+}$ ) en  $\text{D}_2\text{O}$ .

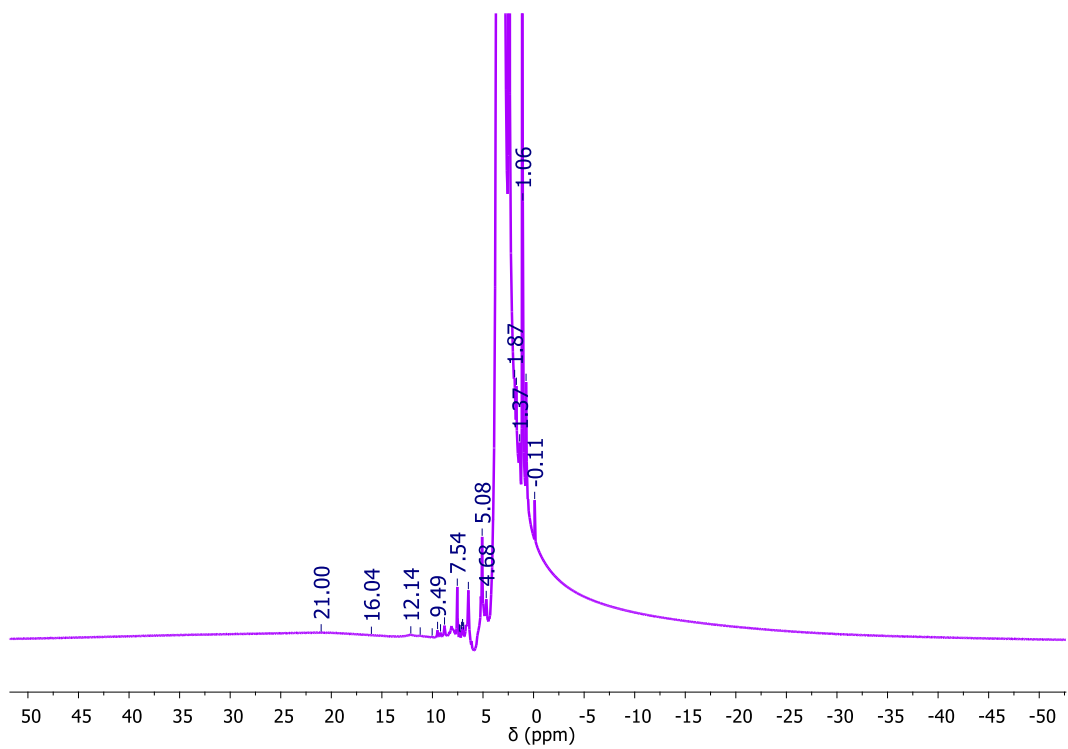


Figura. H.3. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del compuesto **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en  $\text{DMSO-d}_6$ .

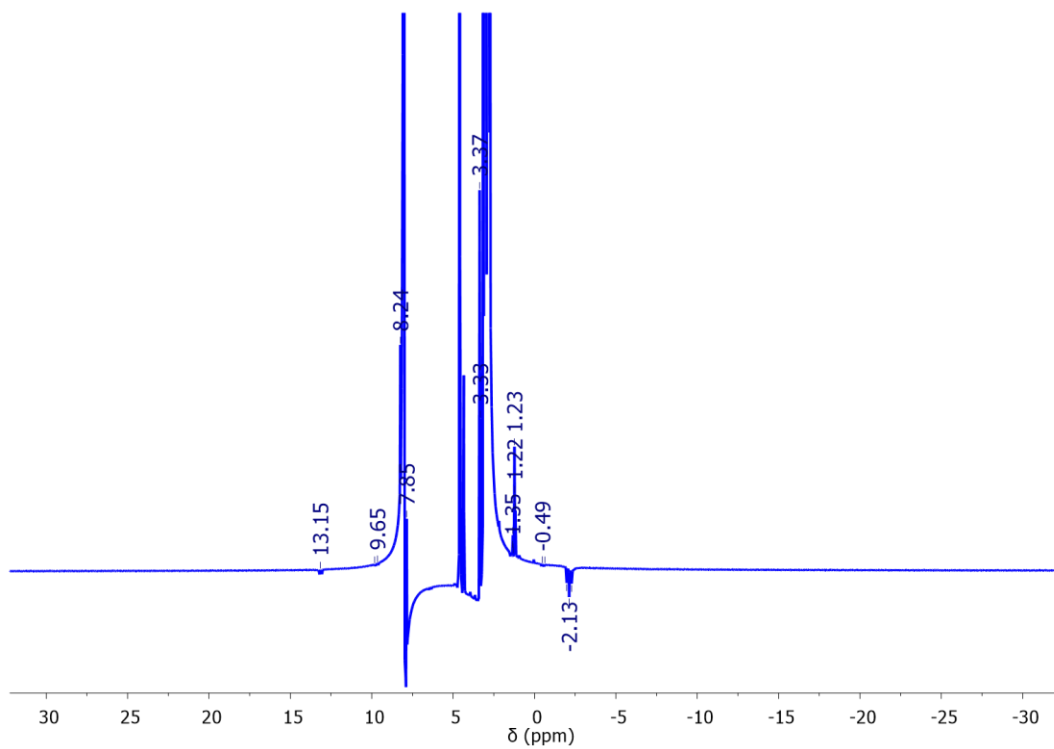


Figura H.4. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **9**(Co<sup>2+</sup>) en DMF y MeOH-d<sub>4</sub>.

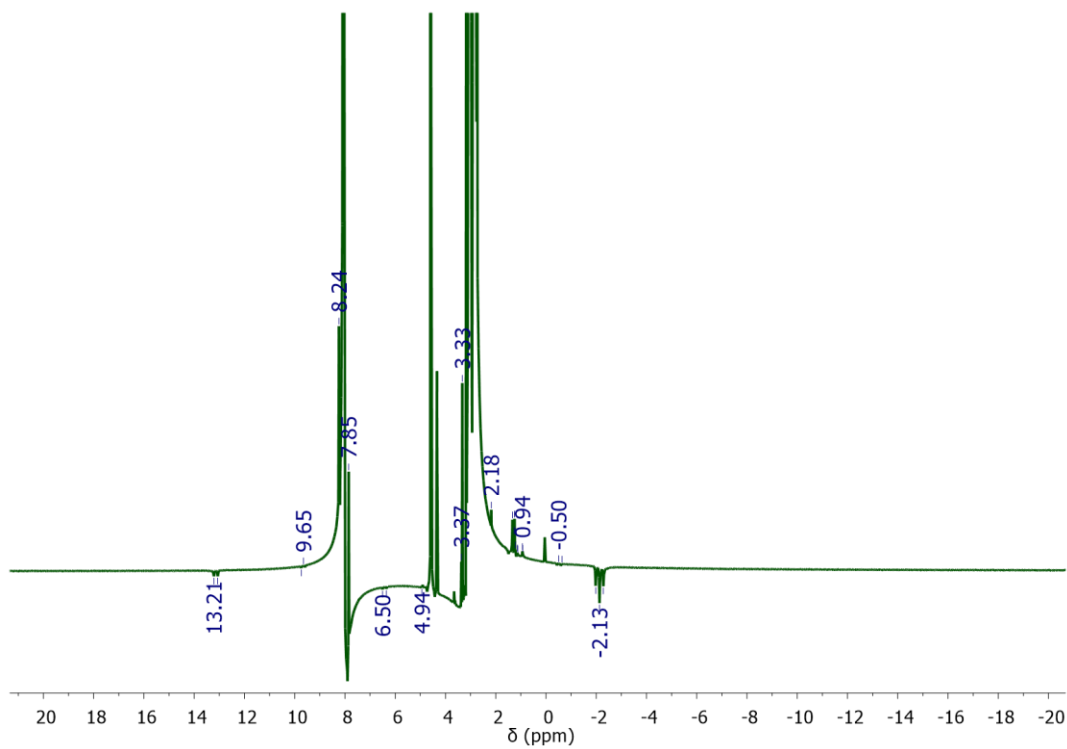


Figura H.5. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del compuesto **10**(Cu<sup>2+</sup>) en DMF y MeOH-d<sub>4</sub>.

APÉNDICE I

Graficas de  $M_g$  vs  $T$  DE 1-10, en un campo aplicado de 1000 Oe en un intervalo de temperatura de 2-300 k.

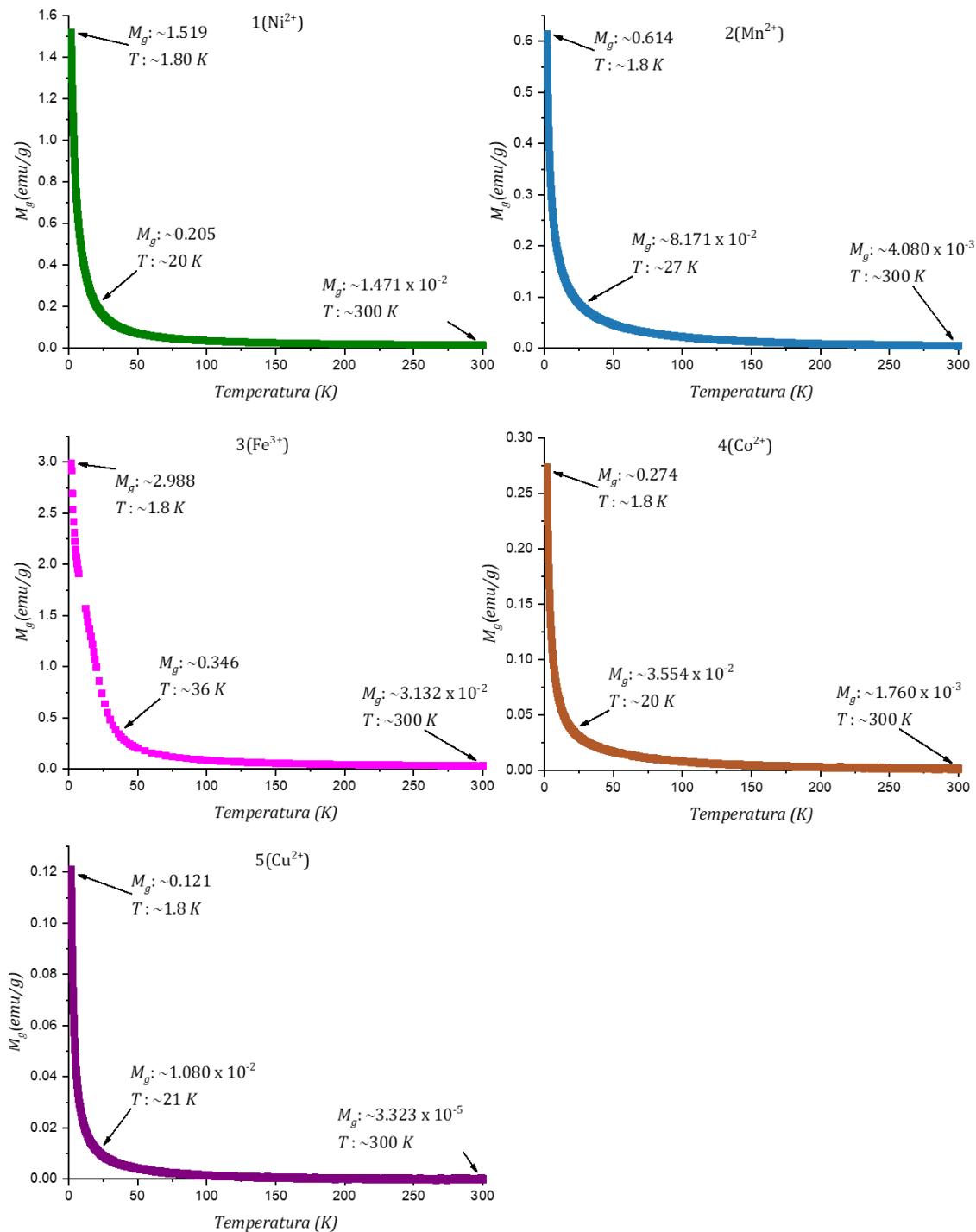


Figura I.1. Curvas  $M_g$  vs  $T$  de los compuestos 1-5 a un  $H = 1000$  Oe, en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K.

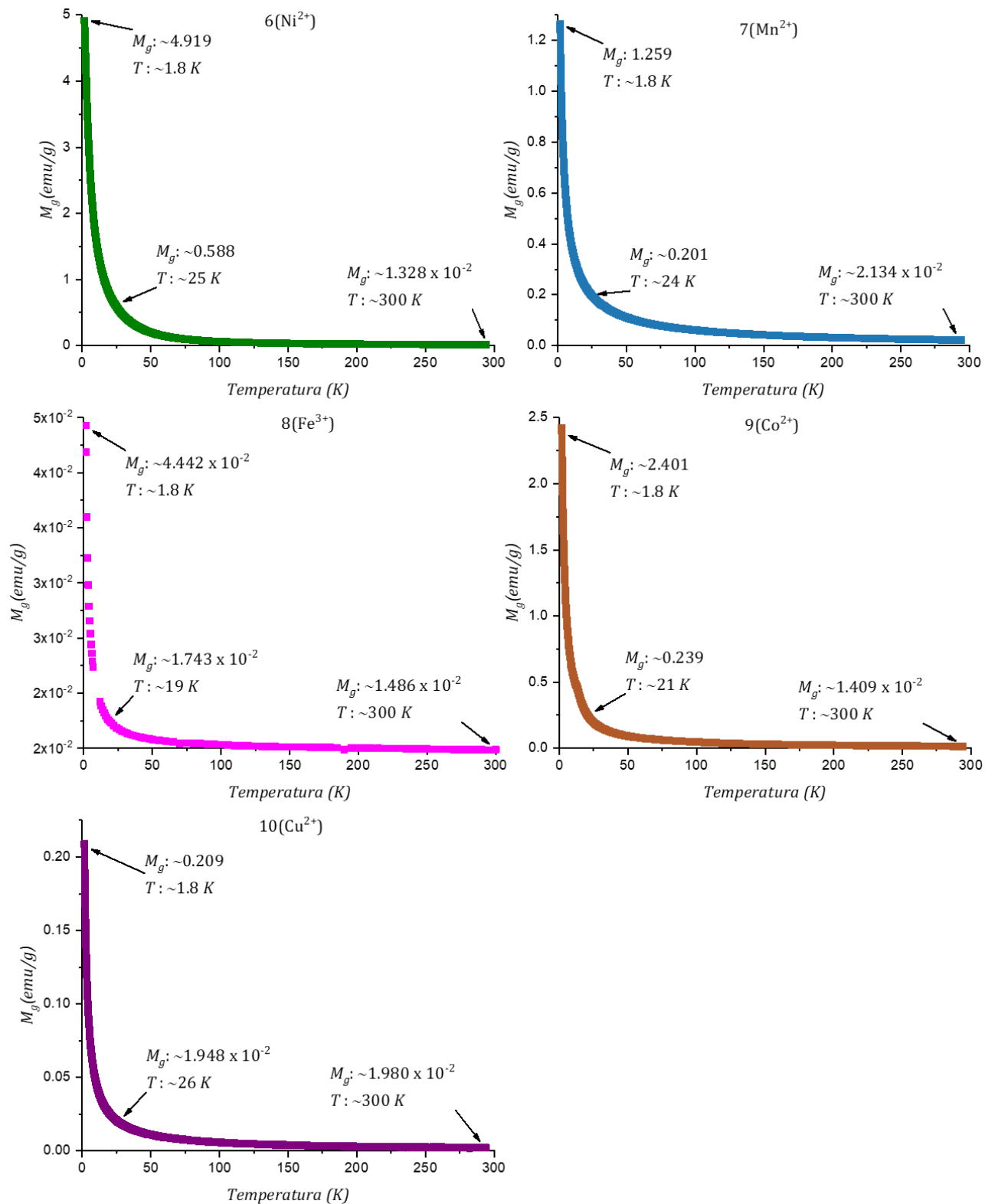


Figura I.2. Curvas  $M_g$  vs  $T$  de los compuestos 6-10 a un  $H = 1000 \text{ Oe}$ , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K.