

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



*“Obtención y estudios de compuestos de
coordinación heterometálicos con ligantes
multidentados y ligantes puente”*

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Presenta: M. en C. Cándida Pastor Ramírez

Asesora de tesis:

Dra. Yasmi Reyes Ortega

Co-asesor de tesis:

Dr. Samuel Hernández Anzaldo

Diciembre 2022



"La vida no es fácil, para ninguno de nosotros. Pero... ¡qué importa! Hay que perseverar y, sobre todo, tener confianza en uno mismo. Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa y que esa cosa hay que alcanzarla, cueste lo que cueste".

-Marie Curie.

DEDICATORIA

A Kailani, mi hija, mi amor, mi todo, quien es fuente de inspiración y motivación para seguir adelante, ser mejor persona, mejor madre y mejor ser humano.

A Luis por su apoyo incondicional en todo momento, por su amor y paciencia.

Agradezco a mis padres Jaime Pastor y Francisca Ramírez que me han apoyado incondicionalmente, por sus consejos y sabiduría.

A mis suegros Martha Delgado y Jesús Méndez quienes me han apoyado incondicionalmente.

A mis hermanos: Yancy, Vianey, Jaime e Israel que me inspiran a ser un gran ejemplo para ellos y por su apoyo en todo momento y demás familiares: abuelos (+), abuelas, tíos, tías, primos, que son lo más valioso que tengo.

A mis asesores de tesis, la Dra. Yasmi Reyes, mi maestra, mi amiga, mi segunda madre y quien me inspira a seguir adelante, a ser mejor persona; el Dr. Samuel Hernández por todo el apoyo que me han brindado, por sus consejos; el Dr. Hugo Vázquez Lima quien siempre me brindó su apoyo y me escuchó.

Al Dr. Sylvain Bernès por compartirme de su conocimiento, por su paciencia, sus regaños que al final me llevaron a mejorar y por su confianza.

A tod@s mis compañer@s del laboratorio de quienes he aprendido mucho a pesar de la pandemia que nos separó físicamente, pero por las alegrías, tristezas y a todas aquellas personas que durante este tiempo me han apoyado.

Al comité revisor de esta tesis y a la comisión del Jurado:

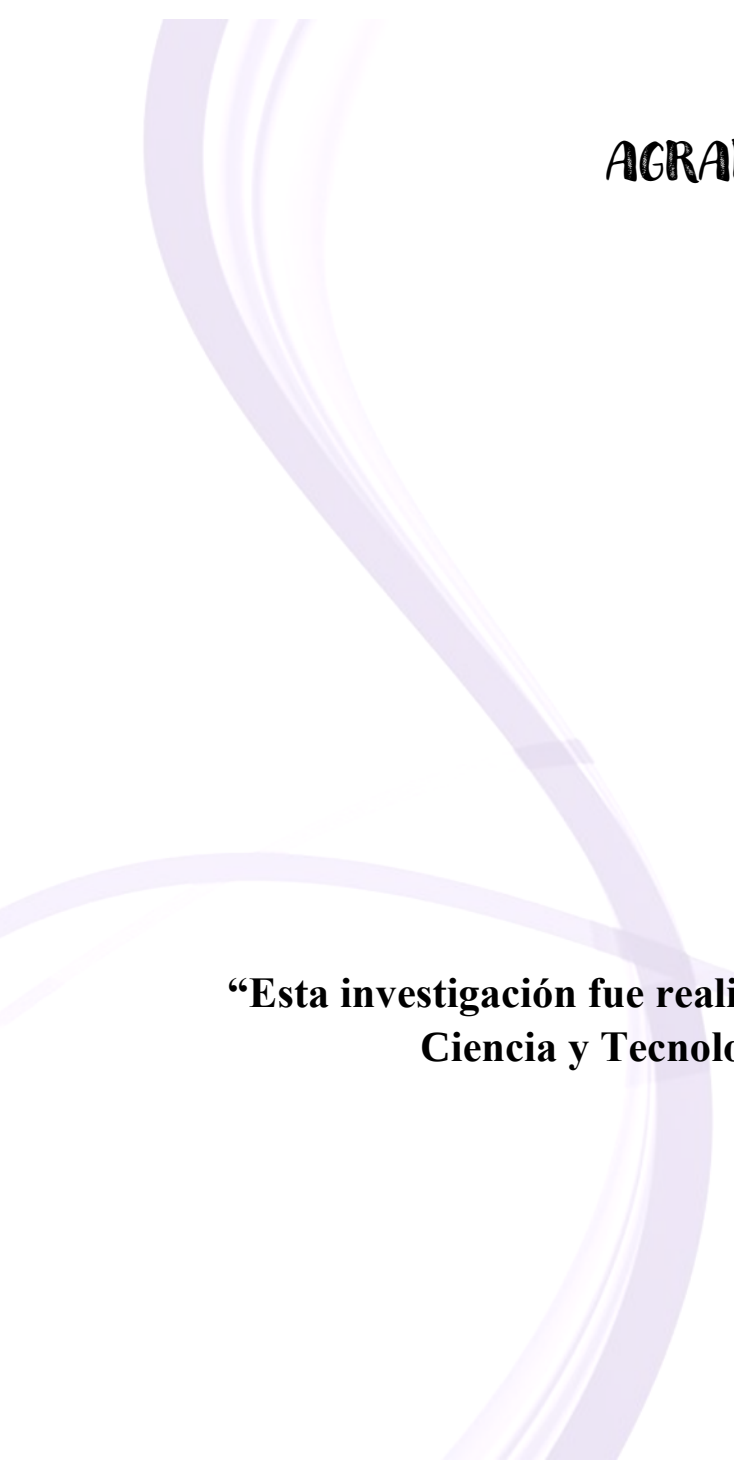
Dr. Rafael Zamorado

Dr. Sylvain Bernès

Dr. Daniel Ramírez Rosales

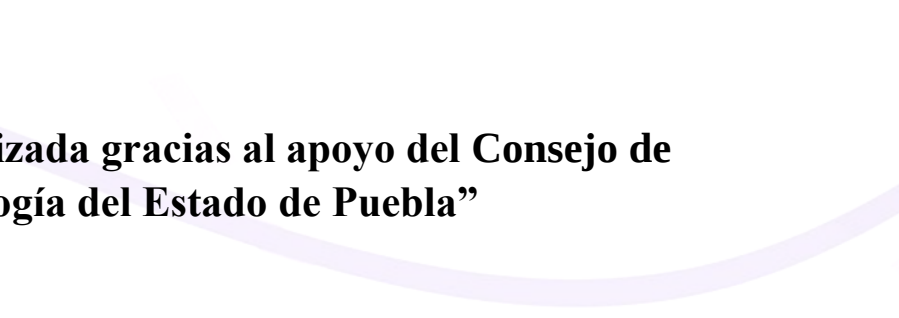
Dra. Alejandra Romero Morán

Y a tod@s los que han contribuido en lograr esta meta en mi vida, muchas gracias.



AGRADECIMIENTOS

**“Esta investigación fue realizada gracias al apoyo del Consejo de
Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla”**



AGRADECIMIENTOS

CONACyT por la beca otorgada con #CVU 784569 y # de apoyo 732788.

Plan de Trabajo, Cuerpo Académico BUAP-CA-261 - Investigación Química Básica Teórica y Experimental su Enseñanza y Divulgación con Propósitos de Sustentabilidad

Proyectos VIEP: 100525750-VIEP2021, 100049155-VIEP2021, 100525750-VIEP2022, 100049155-VIEP2019.

Proyecto CONACyT #268178 por las mediciones en el equipo de difracción de rayos X STOE-Stadivari del IFUAP. Apoyo al fortalecimiento de la infraestructura científica y tecnológica, convocatoria 2016.

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

Agradezco al Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (LNS), perteneciente al padrón de laboratorios nacionales CONACYT, por los recursos computacionales, el apoyo y la asistencia técnica brindados. Proyectos 202202048C y 202004056C.

Dr. Hugo Vázquez Lima por los cálculos teóricos de los compuestos **1** y **2**.

PARTICIPACIONES:

Congreso Internacional de Magnetismo Molecular, Florencia, Italia, septiembre 2019.



Congreso Internacional de Materiales Híbrido, Cancún, México, agosto 2021.



Congreso Internacionales de Magnetismo Molecular, Rennes Francia, julio 2022.



Simposio Virtual Internacional de Química Inorgánica, Irlanda, 2021.



Congreso de Resonancia Magnética Nuclear



La Sociedad Mexicana de Resonancia Magnética Nuclear A. C.

OTORGA LA PRESENTE

Constancia

a:

Cándida Pastor Ramírez, Samuel Hernández Anzaldo, Yasmí Reyes Ortega

por su valiosa participación en la **PRESENTACIÓN DE CARTEL** en la "18ª Reunión de Resonancia Magnética Nuclear Experimental" con el tema:

EFFECTOS EN EL DESPLAZAMIENTO QUÍMICO DE RMN-¹H PARA COMPUESTOS DE COORDINACIÓN CON METALES DE TRANSICIÓN Zn(II) Y Cu(II)

celebrada en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla los días 8 y 9 de septiembre del presente año.

Ciudad de México a 14 de septiembre de 2022.


Dr. Adrián Arce Castañeda
Presidente de la SOMERMN, A.C.


Dr. Ernesto Sánchez Méndez
Secretario de la SOMERMN



BUAP

A QUIEN CORRESPONDA:

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Hugo Vázquez Lima, Dr. Sylvain Bernès, Dr. Rafael Zamorano Ulloa, Dr. Daniel Ramírez Rosales y la Dra. María Alejandra Romero Morán, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada **“Obtención y estudios de compuestos de coordinación heterometálicos con ligantes multidentados y ligantes puente”**, que presenta la alumna **M.C. Cándida Pastor Ramírez** para obtener el grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los quince días del mes de noviembre del año dos mil veintidós.

ATENTAMENTE

Dr. Hugo Vázquez Lima

Dr. Rafael Zamorano Ulloa

Dr. Sylvain Bernès

Dr. Daniel Ramírez Rosales

Dra. María Alejandra Romero Morán

CONTENIDO

	Pág.
Índice de Compuestos.....	III
Índice de Tablas.....	V
Índice de Esquemas y Figuras.....	V
Lista de símbolos y abreviaturas.....	VIII
Resumen.....	1
Introducción.....	3
Antecedentes	
Una perspectiva de los compuestos SMM 3d/4f.....	5
Estrategia sintética para obtener un SMM usando ligante quelato o multidentados.....	6
Modulando el comportamiento de intercambio magnético: Ligante azido como puente molecular.....	8
Justificación.....	10
Marco teórico	
Espectroscopia de UV-Vis.....	11
Espectroscopia de Infrarrojo.....	17
Cristalografía de Rayos X de monocristal.....	19
RMN- ¹ H.....	23
Resonancia paramagnética electrónica.....	28
Magnetismo: Curvas de de χ vs T y M vs H.....	33
Hipótesis.....	36
Objetivo General.....	36
Objetivos específicos.....	36
Reactivos y equipos	37

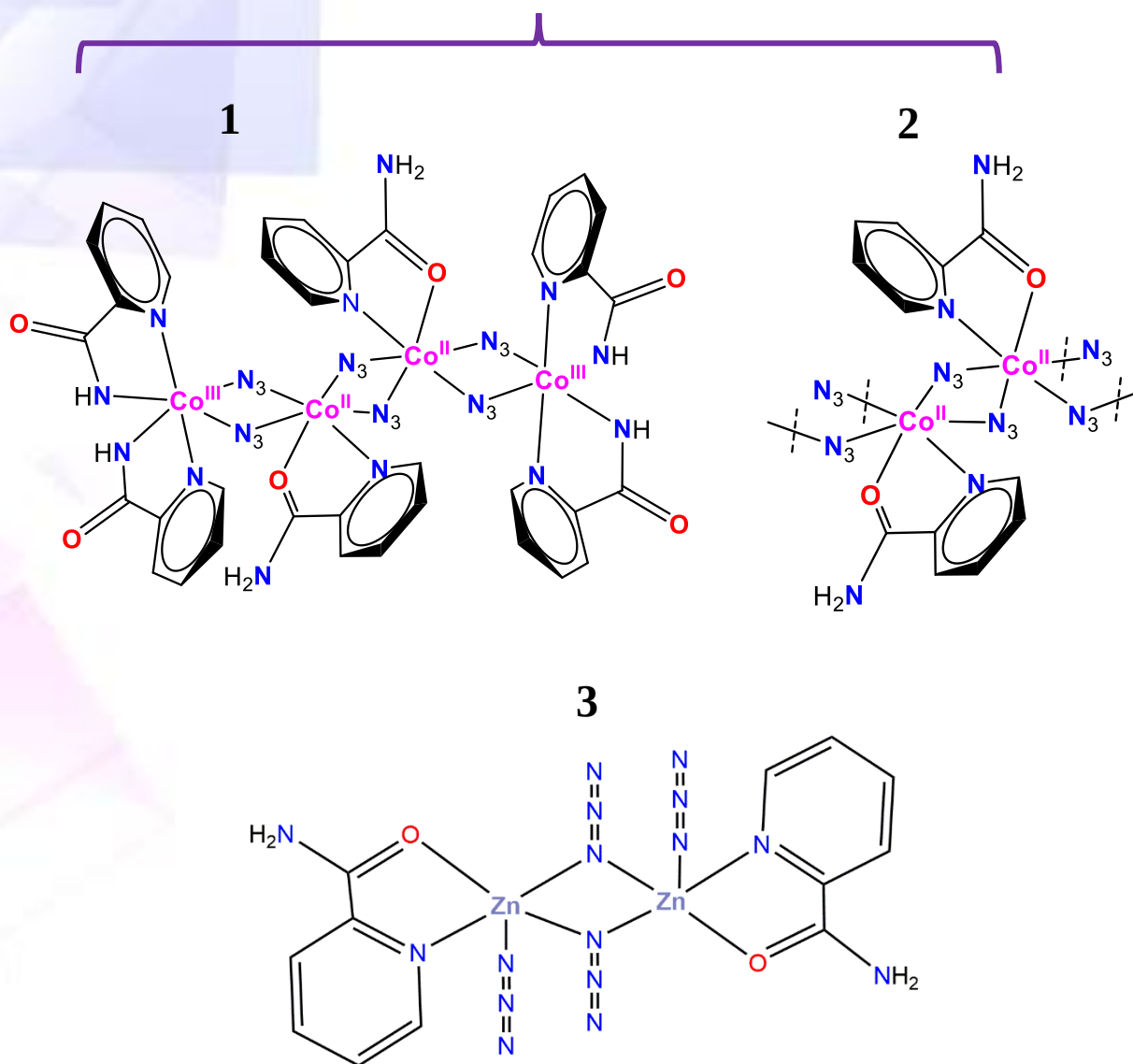
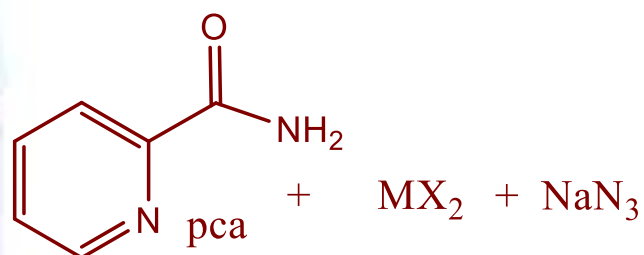
Capítulo I

Abstrac.....	38
Resultados y discusión	
Síntesis de los compuestos de coordinación 1-3.....	39
Discusión de resultados de manera general	40

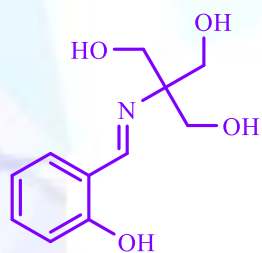
Capítulo II

Abstrac.....	46
Resultados y discusión	
Síntesis de los compuestos de coordinación 4-8	47
Discusión de resultados de manera general	48
Resonancia paramagnética electrónica.....	54
Curvas de χ vs T y χT vs T.....	62
Conclusiones.....	71
Bibliografía	72
Apéndice A.....	80
Apéndice B	86

ÍNDICE DE LOS COMPUESTOS 1-3



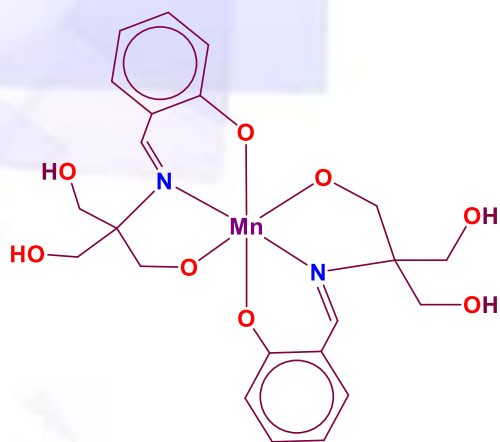
ÍNDICE DE LOS COMPUESTOS 4-8



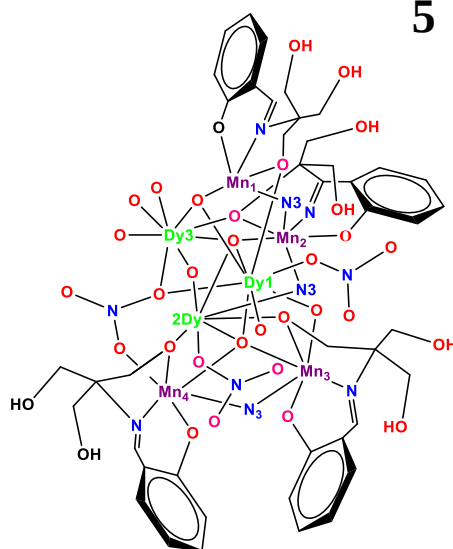
H_4L



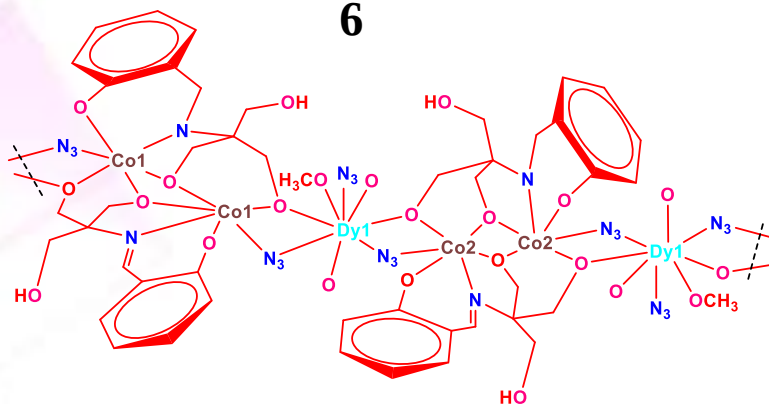
4



5



6



7 $[Mn_nDy_n(H_4L)_n]$

8 $[Mn_nTb_n(H_4L)_n]$

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Resumen de los productos obtenidos y estudios electrónicos.....	40
2. Número de coordinación, geometría y estados de oxidación de los iones metálicos de 5.....	50
3. Resumen de los productos obtenidos y estudios electrónicos.....	51

ÍNDICE DE ESQUEMAS Y FIGURAS

	Pág.
Esquema 1. Esquema general de reacción de los compuestos de coordinación 1-3.....	39
Esquema 2. Esquema general de reacción de los compuestos de coordinación 4-8.....	48
Esquema 3. Arreglos de espín para la interacción de dos iones de Mn^{III} o dos iones de Mn^{IV}	61
Fig. 1. Estructuras de $[NMe_4]_2[Mn^{III}_2Dy^{III}_2(tmp)_2(O_2CMe_3)_4(NO_3)_4] \cdot 2MeCN \cdot 0.5H_2O$ vista desde arriba del plano, en medio vista desde enfrente y abajo las estructuras de los ligantes H_3thme , H_3tmp y H_4peol , respectivamente [20].....	6
Fig. 2. Posibles modos de coordinación del ligante H_4L con los iones metálicos 3d y 4f [22].....	7
Fig. 3. Estructura molecular de $[Co^{III}_3Co^{II}Dy(H_2L)_4(HL)_2] \cdot 4CH_3OH \cdot 2.5H_2O$	8
Fig. 4. Estructura molecular del tetrámero de Mn	8
Fig. 5. Modos de puenteo del ligante puente azido y su comportamiento magnético, a) antiferromagnético, b) ferromagnético.....	9
Fig. 6. a) Estructura del clúster 1. b) Estructura del clúster 2.....	10
Fig. 7. Función de probabilidad radial de una función de onda hidrogenoide para los orbitales 4f, 5d y 6s del Cerio [Permiso de reproducción Dra. Yasmi Reyes y 35].....	15
Fig. 8. Desdoblamientos de los dobletes de Kramers para los iones $Ln(III)$ [37].....	16
Fig. 9. Pozo de potencial para una molécula diatómica con sus niveles de energía discretos cuantizados.....	18

Fig. 10. Interacción de los rayos X con un cristal.....	20
Fig. 11. Experimento de difracción de rayos X con un cristal y patrón de difracción.....	21
Fig.12. Vectores de magnetización de espines nucleares con la aplicación de un campo magnético y un pulso de 90°.....	23
Fig. 13. Izquierda) Vectores de magnetización de espines nucleares con la aplicación de un campo magnético y un pulso de 90°. Derecha) aplicación de un pulso de 180°.....	24
Fig. 14. Decaimiento de la señal después de un pulso de 90° y señal después de la transformada de Fourier.....	24
Fig. 15. Rompimiento de la degeneración de los niveles m_I o m_S por la presencia de un campo magnético, Zeeman nuclear (líneas azul marino), Zeeman electrónico (líneas negras).....	28
Fig. 16. Primera derivada de las curvas de absorción de RPE y consideraciones de simetría en los valores del tensor g para un sistema isotrópico, axial y rómbico	29
Fig. 17. Diagrama de energía de diferentes interacciones que producen los dobletes de Kramers para el ion Tb^{3+} [52].....	32
Fig. 18. Curvas $1/c$ vs T y los tipos de comportamientos magnéticos con base en la ley de Curie-Weiss [30].....	34
Fig. 19. Izquierda) Curva de M vs H y los tipos de comportamiento magnético, Derecha) Bucle de histéresis típica de un compuesto ferromagnético.....	35
Fig. 20. Estructuras cristalinas de los compuestos 1-3	40
Fig. 21. RMN- 1H de los compuestos 1-2 en la zona diamagnética y el ligante <i>pca</i> en DMSO- d_6	43
Fig. 22. RMN- 1H de 3 y el ligante <i>pca</i> en DMSO- d_6	44
Fig. 23. Estructuras cristalinas de los compuestos 4-6	48
Fig. 24. Core de 5	50
Fig. 25 a) Interacción ferromagnética entre $Mn3-N-Mn4$ de 5 , b) Interacción antiferromagnética entre $Co2-O22-Co2$ de 6	54
Fig. 26. a) Ampliación en la zona del ZFS del compuesto 6 y b) Secuencia de perturbaciones y como consecuencia el desdoblamiento de los niveles de energía para el ion Dy^{III}	56
Fig. 27. Ampliación de espectro de RPE del compuesto 6 en DMSO en 90 K.....	57
Fig. 28. Espectro de RPE del compuesto 7 a) 300K y b) 77 K.....	58

Fig. 29. Espectro de RPE del compuesto 8 a 300 K (Izquierda). Ampliación del desdoblamiento hiperfino (Derecha).....	59
Fig. 30. Espectro de RPE del compuesto 8 en diferentes temperaturas desde 90 K hasta 300 K.....	60
Fig. 31. $Mn^{4+}CaO_5$ involucrado en el estado S_0 y S_1 del Fotosistema II.....	61
Fig. 32. Desdoblamiento de los dobletes de Kramers para un $S = 3/2$	62
Fig. 33. a) Curva de M vs H de 5 , b) Lazos de histéresis en forma de moño y ampliación del lazo de histéresis a campos ~ 0.02 T.....	68
Fig. 34. Estudios de magnetización dependientes de la temperatura del compuesto 7	69
Fig. 35. Estudios de magnetización dependientes de la temperatura del compuesto 8	70

LISTA DE SÍMBOLOS Y BREVIATURAS

λ	Longitud de onda (lambda)
ΔG	Energía libre de Gibbs
pH.....	Potencial de Hidrógeno
E°	Potencial redox estándar
Å.....	Ángstrom
A	Constante de acoplamiento hiperfino
hf	Desdoblamiento hiperfino
shf	Desdoblamiento superhiperfino
ACS.....	Sociedad Química Americana
Å.....	Ángstrom
D	Anisotropía axial
dc.....	Corriente directa
DMSO.....	Dimetilsulfóxido
e_g	Doblemente degenerado
t_{2g}	Triplemente degenerado
Et_3N	Trietilamina
f	Fuerza del oscilador
g	Gerade
g	Gramos
G	Gauss
g	factor g
H	Campo magnético externo
H_4L	(<i>E</i>)-2-((2-hidroxibenciliden)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol
I	Espín nuclear
J	Joules
J	Constante de acoplamiento magnético
K	Kelvin

KBr.....	Bromuro de potasio
<i>M</i>	Magnetización
<i>M</i>	Molaridad
mmol.....	Milimol
MHz.....	MegaHertz
mL.....	Mililitro
μL.....	Microlitro
NaN ₃	Azida de sodio
nm.....	Nanómetro
O _h	Octaédrico
Oe.....	Oersterd
PBC.....	Pirámide de base cuadrada
pi.....	Piridina
ppm.....	Partes por millón
QTM.....	Magnetización por túnel cuántico
RMN.....	Resonancia magnética nuclear
RPE.....	Resonancia paramagnética electrónica
<i>U</i>	Barrera de Energía para el cambio de magnetización
<i>s</i>	Espín electrónico
<i>S</i>	Espín total
<i>s</i>	Segundo
SMM.....	Magneto unimolecular
t. a.	Temperatura ambiente
T	Temperatura
T.....	Teslas
<i>t</i> _{2g}	Triplemente degenerado
<i>T_B</i>	Temperatura de bloqueo
TCL→M.....	Transferencia de carga ligante metal
TCM→L.....	Transferencia de carga metal ligante
TMS.....	Tetrametilsilano

u	Ungerade
ZFS.....	Desdoblamiento a campo cero
ν	Frecuencia
$\tilde{\nu}$	Número de onda
χ	Susceptibilidad magnética
δ	Desplazamiento químico (ppm)
ϵ	Absortividad molar
s-o.....	Acoplamiento espín-órbita

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



*“Obtención y estudios de compuestos de
coordinación heterometálicos con ligantes
multidentados y ligantes puente”*

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS

Presenta: M. en C. Cándida Pastor Ramírez

Asesora de tesis:

Dra. Yasmi Reyes Ortega

Co-asesor de tesis:

Dr. Samuel Hernández Anzaldo

Diciembre 2022

RESUMEN

Este trabajo se divide en dos capítulos. En el Capítulo I se presenta la síntesis tradicional de los compuestos con el ligante picolinamido (pca), $[\text{Co}_2(\text{pca})_2(\text{N}_3)_2]_n$ (**1**), $[\text{Co}_4(\text{pca})_6(\text{N}_3)_6]$ (**2**), $[\text{Zn}_2(\text{pca})_2(\text{N}_3)_4]$ (**3**). Los análisis cristalográficos de **1-3** revelaron que **1** es un polímero perteneciente al grupo espacial $P-1$, **2** es un tetrámero de valencia mixta $\text{Co}^{\text{II,III}}$ con un grupo espacial $P2_1/c$, y **3** es un dímero de Zn^{II} con un grupo espacial $P-1$. Los aniones N_3^- actúan como puente entre los iones de cobalto con un modo de coordinación $\mu_{1,1}$, resultando estructuras polinucleares. Los espectros de IR y UV-Vis de **1-3** mostraron bandas pertenecientes a las vibraciones del ligante picolinamido y nuevas bandas vibracionales $\nu_{\text{Co-O}}$, $\nu_{\text{Co-N}}$ y $\nu_{\text{Zn-N}}$. Adicionalmente bandas de TCLM y bandas anchas fueron asignadas a las transiciones $d-d$, informando una hexacoordinación con geometría local para $\text{Co}^{\text{II,III}}$ octaédrica distorsionada, lo cual confirmó la formación de **1-3**. Mediciones de RMN- ^1H y el cálculo computacional de los desplazamientos isotrópicos de **1-3** revelaron que los protones del grupo amida están menos protegidos y aparecen en altas frecuencias debido a la presencia de los iones paramagnéticos. Los estudios por RPE en disolución a 90 K mostraron señales características de interacciones de acoplamiento hiperfino de electrones desapareados con su núcleo ^{59}Co ($I=7/2$), así como líneas de acoplamiento superhiperfino con núcleos de ^{14}N ($I=1$). Mediciones magnéticas dependientes de la temperatura (3-300 K) revelaron la presencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas en **1** y **2** con valores de constantes de acoplamiento, $J_1 = -108 \text{ cm}^{-1}$ y $J_2 = -20 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2$ y $s = 1/2$, para el superintercambio entre el $\text{Co}(2)\text{--N--Co}(2)$. Estudios cristalográficos y magnéticos de **1** y **2** fueron analizados y correlacionados para entender el comportamiento magnético generado por los iones metálicos. **3** al ser un compuesto diamagnético no se le hizo estudio de χ_{MT} vs T.

El Capítulo II se centra en la síntesis y estudio magnetroestructural de los compuestos **4-8** utilizando iones metálicos $3d$ y $3d/4f$ y la Base de Schiff, $(E)\text{-}2\text{-}((2\text{-hidroxibenciliden)amino})\text{-}2\text{-}(\text{hidroximetil})\text{propano-}1,3\text{-diol}$ H_4L , y el ligante puente azido (NaN_3): $[\text{Mn}(\text{H}_4\text{L})_2]$ **4**, $[\text{Mn}_8\text{Dy}_6(\text{H}_2\text{L})_8(\text{N}_3)_6(\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{NO}_3)_4]^{+2}2\text{NO}_3^- \cdot 16\text{H}_2\text{O}, 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ **5**, $[\text{Co}_2\text{Dy}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{N}_3)_3] \cdot (\text{CH}_3\text{OH})(3\text{H}_2\text{O})$ **6**, $[\text{Mn}_n\text{Dy}_n(\text{H}_4\text{L})_n]$ **7** y $[\text{Mn}_n\text{Tb}_n(\text{H}_4\text{L})_n]$ **8**. Los análisis cristalográficos de **4-6** revelaron que, **4** es un monómero de $\text{Mn}(\text{IV})$ con un grupo espacial $C2/c$, **5** es un clúster con iones de $\text{Mn}^{\text{II,III,IV}}$, Dy^{III} $[\text{Mn}_8\text{Dy}_6]$

y grupo espacial $P2_1/n$, **6** es un polímero de $[\text{Co}_2\text{Dy}]$ con grupo espacial $P-1$. En el caso de **5** y **6** los aniones N_3^- actúan como puente con un modo de coordinación $\mu_{1,1}$, resultando estructuras polinucleares. Los espectros de IR y UV-Vis de **4-8** mostraron bandas pertenecientes a las vibraciones del ligante H_4L y nuevas bandas vibracionales $\nu\text{M}-\text{O}$, $\nu\text{M}-\text{N}$. Adicionalmente bandas de LMCT y bandas anchas fueron asignadas a las transiciones $d-d$, informando la hexacoordinación o pentacoordinación en el caso de los iones de Mn y hexacoordinación para los iones de Co^{III} , así como la hepta y octa coordinación en el caso del Dy^{III} , y las geometrías locales alrededor de los iones de Co, Mn y Dy. En RPE a 300 K y 90 K para **4**, **5**, **7** y **8** se observaron espectros axiales y rómbicos típicos de compuestos con iones de Mn^{II} y Mn^{IV} , mientras que para el compuesto **6** se observó un singlete ancho. En disolución se observó la señal con desdoblamiento hiperfino y superhiperfino con un valor de $g \approx 2$. Mediciones magnéticas dependientes de la temperatura (3-300K) revelaron la presencia de interacciones de intercambio ferromagnéticas en **4** y **5**, pero para **6-8** antiferromagnéticas comparado con el valor de *spin-only*.

El resultado más significativo fue la observación de compuestos ferromagnéticos y antiferromagnéticos debido a la modulación del ligante azido, ya que influye en la interacción de intercambio que se da a través del átomo de N y O del ligante tripodal y el ion metálico. También el N_3^- influyó en la síntesis de compuestos heteronucleares y se observó que la geometría alrededor del ion metálico es muy importante para un comportamiento SMM de los iones lantánidos, lo que ha contribuido al conocimiento teórico de los SMM.

INTRODUCCIÓN

La síntesis y caracterización de compuestos heterometálicos que contienen iones metálicos $3d$ y $4f$ son el nuevo enfoque de estudio en la química de coordinación desde que se descubrió, a principios de la década de los 90's, que los iones metálicos $3d$ podían retener la magnetización aún después de quitar el campo magnético provocando un gran interés en el campo molecular de estos compuestos de coordinación [1]. La primera molécula que demostró actuar como un imán fue un compuesto dodecanuclear de Mn^{III} y Mn^{IV} con ligantes acetatos, oxo y agua, $[Mn_{12}O_{12}(MeCOO)_{16}(H_2O)_4]$, $Mn_{12}Ac$ [2]. Las moléculas que presentan esas propiedades son llamadas magnetos en una sola molécula (SMM) [2, 3]. Su descubrimiento trajo consigo la posibilidad de su uso en aplicaciones tecnológicas, sustituyendo materiales ferromagnéticos convencionales por SMM. Además, su uso en dispositivos que puedan almacenar una alta densidad de información en una sola molécula, en la espintrónica, computación cuántica, así como materiales multiferroicos y refrigerantes magnéticos [3, 4]. En particular, el objeto principal de estudio para los investigadores ha sido obtener SMM cuya temperatura de bloqueo sea más alta y puedan ser aplicables a temperatura ambiente y así poder utilizarlos en la vida cotidiana. Un parámetro que se reporta en la literatura para este tipo de compuestos es la temperatura de bloqueo, T_b , que es la temperatura máxima a la que una molécula presenta el comportamiento de SMM, pero su valor a temperatura ambiente se ve obstaculizado debido a que depende en gran medida, de la velocidad de barrido del campo magnético durante la medición y el experimento utilizado. Al caracterizar un SMM también existe una barrera de energía ($U_{eff} = DS_z^2$, $D < 0$) para la relajación de la magnetización debido a la combinación de un espín total del estado basal y un significativo desdoblamiento con campo cero, de ese estado basal. Lo anterior genera un efecto de memoria magnética molecular que puede observarse como lazos de histéresis en isothermas dependientes de la velocidad de barrido en estudios de magnetización (M) vs campo (H) de un monocristal o polvo policristalino [5]. Si la reorientación o relajación de la magnetización pudiera ocurrir solo superando la barrera de energía a través de todos los estados excitados, cualquier molécula que muestre una $U_{eff} \sim 298 \text{ K}$ ($\sim 207 \text{ cm}^{-1}$) sería válido para implementarlo en un dispositivo de almacenamiento de información; sin embargo, debido a la naturaleza cuántica de este tipo de compuestos, los mecanismos de relajación son

diversos, complejos y extremadamente sensible a varios factores como la temperatura, campo magnético, interacciones hiperfinas e interacciones intermoleculares [5, 6]. Comúnmente, las dos técnicas usadas para determinar si un compuesto muestra baja relajación de la magnetización es mediante mediciones de susceptibilidad magnética en fase y fuera de fase con un campo magnético alterno. Un SMM generalmente tiene un estado basal con espín grande y una apreciable anisotropía magnética negativa, generando una barrera de energía ($U_{\text{eff}} = DS_z^2$, $D < 0$) para el cambio de la dirección de magnetización entre los estados basales $M_s = \pm S$ y se puede calcular a través de las expresiones $U = -D(S^2 - 1/4)$ y $-DS^2$ para los valores de espín medios y enteros respectivamente [6]. Este conocimiento se ha utilizado para diseñar SMM mejorados basados en dos estrategias, uno en elevar el valor de S y el otro en aumentar la anisotropía de la molécula.

En este contexto, los lantánidos (Ln) comenzaron a evolucionar como candidatos para mejorar las propiedades de un SMM. [7] Esto se debió; en parte, a sus grandes anisotropías de un solo ion, que resultan del acoplamiento espín-órbita presente. En 2003, se reportaron en la literatura los primeros SMM mononucleares y contenían un ion lantánido. Ishikawa y colaboradores sintetizaron compuestos mononucleares de $\text{TBA}[\text{Ln}(\text{Pc})_2]$ [8], que fueron los primeros SMM mononucleares y los primeros SMM de lantánidos. Para estos compuestos homometálicos basados en iones $4f$, se demostró que se favorece una anisotropía magnética de eje principal cuando el campo de los ligantes estabiliza el estado con la mayor proyección del momento angular total [8]. Después de estos avances innovadores, la búsqueda de SMM tomó un nuevo enfoque: combinar centros de iones metálicos $3d$ y $4f$ en el mismo compuesto de coordinación para obtener SMM que tendrían temperaturas de bloqueo más altas que las obtenidas para los SMM con iones de metales $3d$. Estos resultados han llevado a los científicos a preparar grupos de compuestos heterometálicos $3d/4f$, especialmente $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Ln}$, como una forma de combinar grandes valores S con anisotropías magnéticas significativas, logrando así un nivel de control hacia las propiedades de SMM [9]. Hasta ahora se han sintetizado ya miles de compuestos utilizando iones $3d/4f$ y los iones lantánidos más comunes utilizados para obtener un SMM son Tb^{III} y Dy^{III} , aunque también se han utilizado Er^{III} , Sm^{III} , Gd^{III} y Ho^{III} [10].

En esta tesis ocho compuestos se sintetizaron a partir de ligantes multidentados, ligante puente y diferentes sales metálicas $3d$ o $3d/4f$ y se caracterizaron estructuralmente por

difracción de rayos X de monocristal, en el caso donde se obtuvo monocristal, electrónicamente por UV-Vis e IR, magnéticamente por curvas de $\chi_M T$ vs T, RPE y RMN- 1H y se hizo la correlación magneto-estructural de dichos compuestos.

ANTECEDENTES

Una perspectiva de los compuestos SMM 3d/4f

Los primeros SMMs 3d/4f reportados fueron en 2004: $[Cu^{II}Ln^{III}(hfac)_2]_2$, L = 1-(2-hidroxibenzamido)-2-(2-hidroxi-3-metoxi-benzilideneamino)-etano [11]. Otro SMM reportado por Matsumoto y colaboradores con los mismos iones metálicos 3d y 4f en un arreglo alternado [12] y el compuesto $[Dy_6Mn_6(H_2shi)_4(Hshi)_2(shi)_{10}(MeOH)_{10}(H_2O)_2]$ (H_3shi = ácido salicilhidroxámico) reportado por Pecoraro y colaboradores [13]. Todos estos compuestos no presentaron lazos de histéresis hasta 1.8 K que es el límite de la temperatura del magnetómetro, pero estudios de susceptibilidad magnética con corriente alterna (AC) mostraron señales fuera de fase como se esperaba para un comportamiento del SMM. En el mismo año Christou y colaboradores [14] reportaron el primer lazo de histéresis magnética en mediciones de magnetización (M) en función del campo (H) para un SMM con iones 3d y 4f del compuesto $[Mn_{11}Dy_4O_8(OH)_6(OMe)_2(O_2CPh)_{16}(NO_3)_5(H_2O)_3]$, aunque los lazos de histéresis fueron suaves y sin la presencia de QTM característica de los SMM con iones metálicos 3d. Posteriormente los compuestos heterometálicos 3d y 4f se consideraron uno de los paradigmas moleculares para el ensamble de SMM [14-16].

A partir de 2008, el número de artículos reportados cada año aumentó entre 10 y 16 donde se obtenían nuevos compuestos SMM con iones metálicos 3d y 4f pero para el 2014, hubo un crecimiento exponencial en esta área y se reflejó en más de 50 artículos de investigación revisados por pares. A la fecha se han reportado más de 161 SMM 3d-4f [17], donde la mayoría de los SMM 3d-4f contienen Dy^{III} como ion lantánido y, en la mayoría de los casos, el entorno de coordinación puede describirse con ligantes que se encuentran por encima y por debajo del plano xy, lo que proporciona el entorno ideal para las propiedades del SMM oblatos. Cabe mencionar que también hay reportes de compuestos donde el ion 4f es Gd^{III} y La^{III} [18]. Los metales 3d comúnmente utilizados son Co^{II} y Mn^{III} , ambos altamente anisotrópicos, pero también Fe^{III} , Ni^{II} , Cu^{II} o incluso los diamagnéticos como el Co^{III} y Zn^{II} también se han utilizado [18].

Estrategia sintética para obtener un SMM usando ligantes quelatos o multidentados

La síntesis de un SMM sigue en la mayoría de los casos, un procedimiento de auto-ensamble, en el que se han intentado proporcionar las óptimas condiciones de reacción para obtener nuevos SMM. Una forma de combinar el estado basal de alto espín y las propiedades de anisotropía uniaxial requeridas para el comportamiento de SMM es sintetizar agrupaciones heterometálicas. Tal es el caso de los agregados $3d-4f$ utilizando ligantes tripodales como el 1,1,1-tris(hidroximetil)etano (H_3thme) que ha sido ampliamente usado en la síntesis de compuestos de coordinación; ya que, estos ligantes son buenos candidatos para la síntesis de cúmulos paramagnéticos por su habilidad de actuar como ligante quelato o puente, dependiendo de su desprotonación. Principalmente en la química del manganeso, el H_3thme ha sido empleado en la síntesis de cúmulos de $[Mn_{12}]$, $[Mn_{10}]$ [19].

Una combinación de la especie trimetálica $[Mn_3O(O_2CR)_6(py)_3]$ ($R = CH_3, CMe_3, Ph$) con los ligantes tripodales: H_3tmp (a), H_3thme (b), H_4peol (c) (Fig. 1), $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ($Ln = Gd, Dy, Tb$) y NMe_4OH en MeCN, producen las especies tetranucleares $[NMe_4]_2[Mn^{III}_2Ln^{III}_2(trípode)_2(O_2CR)_4(NO_3)_4]$ con buen rendimiento después de 2 días [20]. Mishra A. y colaboradores en 2005 sintetizaron un compuesto tetranuclear $[NMe_4]_2[Mn^{III}_2Dy^{III}_2(tmp)_2(O_2CMe_3)_4(NO_3)_4] \cdot 2MeCN \cdot 0.5H_2O$, ejemplo de un grupo de compuestos $3d-4f$ que muestra ciclos de histéresis dependientes de la velocidad de barrido y la temperatura. Estos ciclos de histéresis también muestran las características escalonadas características de QTM [20].

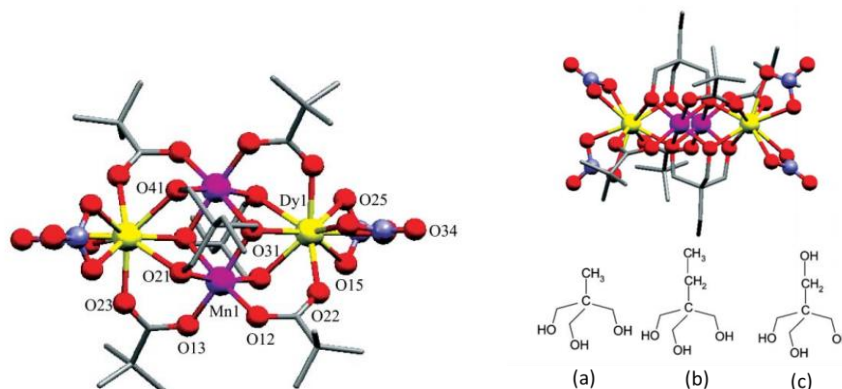


Figura 1. Estructura de $[NMe_4]_2[Mn^{III}_2Dy^{III}_2(tmp)_2(O_2CMe_3)_4(NO_3)_4] \cdot 2MeCN \cdot 0.5H_2O$ vista desde arriba del plano, en medio vista desde enfrente y abajo las estructuras de los ligantes H_3thme (a), H_3tmp (b) y H_4peol (c), respectivamente [20].

Un extenso estudio de compuestos caracterizados estructuralmente de 2-{[(2-hidroxi-3-metoxifenil) metilen]amino}-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol) L, utilizando el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge revela notables preferencias de coordinación a los iones metálicos [21]. Se observó que el ligante parecido al H₄L reaccionó con iones metálicos 4f y 3d produciendo cuatro agrupaciones 3d-4f, donde la coordinación de los átomos de O y N del anillo mostraron preferencia por los metales 3d y su flexibilidad acomodó iones 3d con diferentes tamaños como Mn^{III}, Co^{III}, Cu^{II} mientras que los átomos de O tripodal prefieren la coordinación hacia los iones 4f. Las estructuras del 3d-4f de los compuestos derivados del H₄L no dependen solo de la naturaleza de los iones metálicos sino también de las capacidades quelantes del ligante. Por lo tanto, el uso de este ligante bifuncional es crucial para permitir un buen control del compuesto de coordinación heterometálico final (Fig. 2) [22].

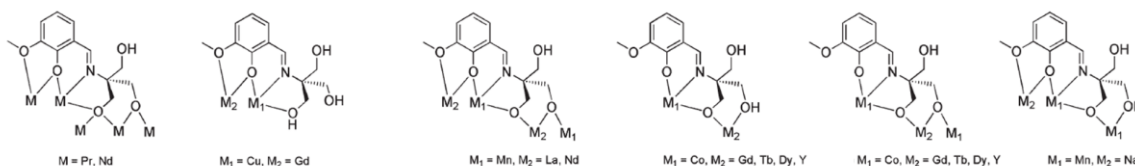


Figura 2. Posibles modos de coordinación del ligante tripodal con los iones metálicos 3d y 4f [22].

Ke Hong Shan y colaboradores [23] también han tenido interés en la síntesis de compuestos heterometálicos a partir de una base de Shift polidentada y han sintetizado un nuevo compuesto pentanuclear heterometálico de valencia mixta Co^{III}₃Co^{II}Dy^{III} con el ligante bifuncional (L = 2-(((2-hidroxi-3-metoxifenil)metilen)amino)-2-(hidroximetil)-1,3-propanediol), Co(OAc)₂ y Dy(OAc)₃ en metanol y en presencia de hidróxido de tetrabutilamonio (Bu₄N⁺OH⁻) que produjo unos cristales negro-rojo de fórmula [Co₃^{III}Co^{II}Dy^{III}(H₂L)₄(HL)₂]·4CH₃OH·2.5H₂O, (Fig. 3). Este grupo heterometálico representa un raro ejemplo de moléculas en forma de T que exhiben una relajación magnética lenta [23].

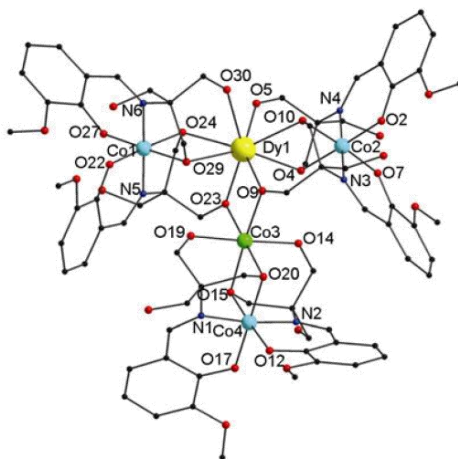


Figura 3. Estructura molecular de $[\text{Co}_3^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Dy}(\text{H}_2\text{L})_4(\text{HL})_2]\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ [23].

En nuestro grupo de investigación se sintetizó un nuevo compuesto tetranuclear de Mn a partir del ligante (*E*)-2-((2-hidroxibenzilideno) amino)-2-(hidroximetil) propano-1,3-diol, H_4L , y diferentes iones de metales de transición 3d presentando propiedades antiferromagnéticas (Fig. 4) [24].

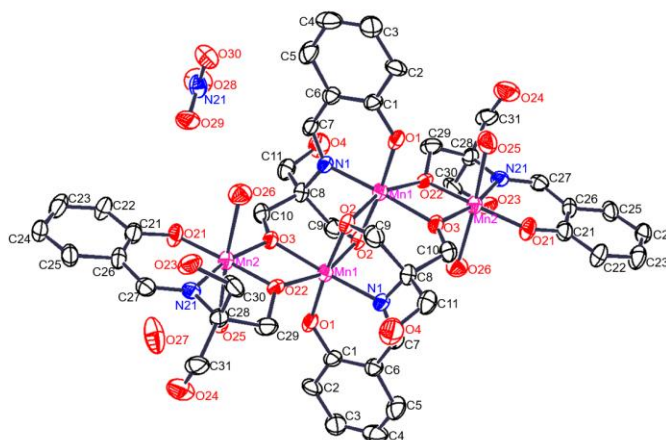


Figura 4. Estructura molecular del tetrámero de Mn [24].

Modulando el acoplamiento de intercambio magnético: Ligante Azido como puente molecular

El anión azido es un ligante versátil ya que puede coordinarse de manera terminal y como ligante puente a los iones metálicos; cuando se coordina de esta manera puede puentear de dos diferentes formas (Fig. 5), permitiendo la construcción de compuestos dinucleares con una amplia gama de comportamientos magnéticos. Cuando el ligante azido actúa como puente con la coordinación final (*end-on* o 1,1), los complejos dinucleares resultantes suelen

mostrar un comportamiento ferromagnético. Cuando se coordina de extremo a extremo (*end-end* o 1,3), el acoplamiento entre los iones metálicos que muestra es antiferromagnético [25].

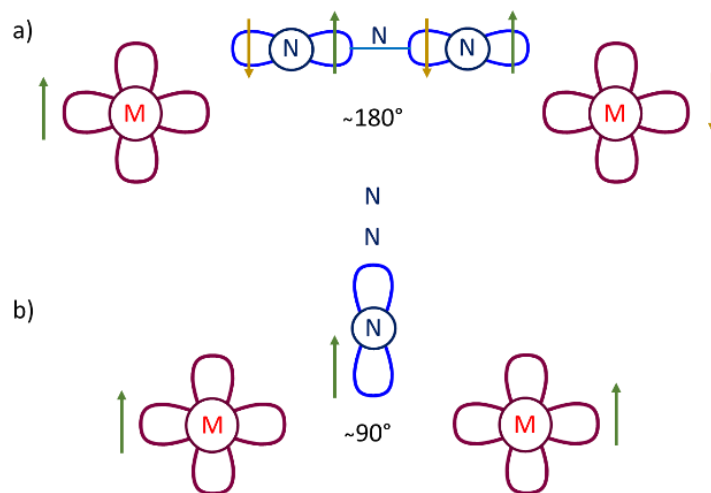


Figura 5. Modos de puenteo del ligante puente azido y su comportamiento magnético.

generalmente, a) antiferromagnético (*end-end* o 1,3), b) ferromagnético (*end-on* o 1,1) [25].

Los compuestos paramagnéticos polinucleares han sido el foco de considerables esfuerzos de investigación debido a su potencial para actuar como imanes de una sola molécula (SMMs), que representan partículas magnéticas nanométricas con un tamaño bien definido. Dado que un estado basal de alto espín es un componente crucial para los imanes unimoleculares (SMM) formados a partir de iones sin fuerte acoplamiento espín-órbita, los ligantes de azido se han utilizado ampliamente en este campo [26]. Especialmente en compuestos heterometálicos 3d/4f, el uso del ligante azido como puente es atractivo porque es una forma controlada de inducir interacciones ferromagnéticas entre los metales de transición [27]. Sin embargo, la síntesis de compuestos de coordinación heterometálicos que contienen azida puente es difícil porque los ligantes puente quelantes usados en estos compuestos compiten con los aniones azida no quelantes, lo que a menudo dan como resultados compuestos con ligantes azido terminales [28].

Annie K. Powell y colaboradores [29] obtuvieron dos compuestos de coordinación estructuralmente diferentes (Fig. 6) con una relación metal/azida de esta manera: TBA₃ [Fe₃Gd₂(N₃)₁₅(OH)₃(tipaH₃)₂] **1** (5:15) (TBA = tetrabutylamonio y tipaH₃ = triisopropanolamina), con un core de [Fe₃Gd₂] *s* = 29/2 y 15 azidas coordinadas, las interacciones entre los centros metálicos son ferromagnéticas y TBA₂ [Mn₄Dy₂(teaH)₄(N₃)₁₂] (teaH₃= trietanolamina) (6:12), fue el primer ejemplo SMM de [Mn^{III}—Dy]

mostrando más de un proceso de relajación de la magnetización. De hecho, estos compuestos tienen el mayor contenido de azida en un grupo discreto visto hasta ahora y donde su coordinación es terminal mayoritariamente y sólo un par de N_3^- se encuentra coordinada del modo *end-on* [29].

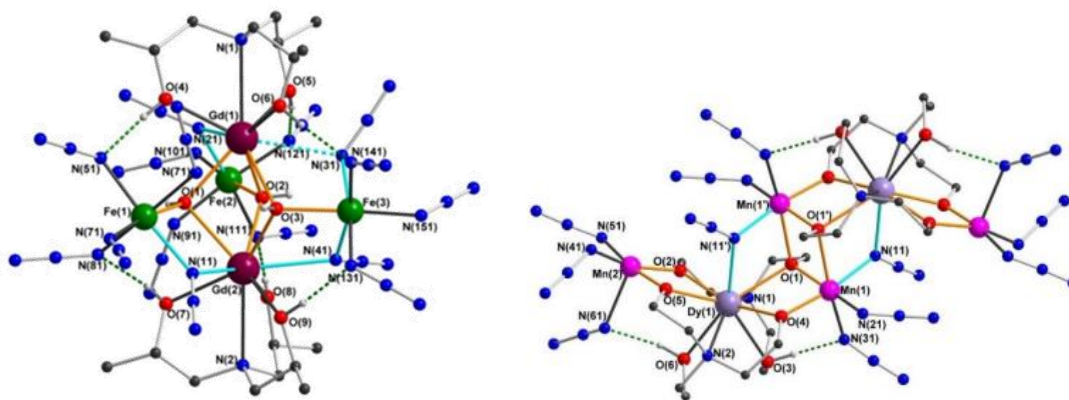


Figura 6. a) Estructura del clúster 1. b) Estructura del clúster 2 [29].

JUSTIFICACIÓN

El interés en la síntesis de nuevos compuestos de coordinación heterometálicos con iones de metales de transición $3d$ y $3d/4f$ se debe al comportamiento magnético de SMM [27]; además, estos compuestos pueden presentar fenómenos actualmente empleados en tecnologías cuánticas, computacionales y en la espintrónica [3, 4]. Debido a que aún no se han encontrado compuestos SMM con dichas características a temperatura ambiente, se propone la síntesis de nuevos compuestos heterometálicos con iones de metales de transición $3d$ y $3d/4f$ y con base en su estudio electromagnético se determine si presentan comportamientos ferromagnéticos o antiferromagnéticos y tener posibles candidatos que presenten características de SMM.

MARCO TEÓRICO

La radiación electromagnética consta de campos magnéticos y eléctricos, que son perpendiculares entre sí e inseparables. El espectro electromagnético se divide en diferentes regiones como la luz ultravioleta, visible, infrarrojo, radiofrecuencias, rayos X y rayos gamma. La espectroscopia electrónica, vibracional y rotacional se basa en la interacción de la componente del campo eléctrico de la radiación electromagnética con un sistema molecular y aunque la materia interactúa; de manera intrínseca, con la parte eléctrica y magnética, depende de la espectroscopia que utilicemos lo que observaremos. En estudios de RPE, RMN y magnetización de la materia, la interacción es con la componente del campo magnético de la radiación electromagnética. Los átomos, moléculas y materiales interaccionan con la radiación electromagnética absorbiendo energía y ocurre una transición que es cuantizada, es decir, la energía incidente en la materia coincide con la diferencia de energía entre los niveles de energía cuantizados de los electrones presentes en el material, que corresponden a los estados basales electrónicos y excitados de una molécula [30]. La diferencia de energía entre los dos estados está representada por la siguiente ecuación (1):

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

Donde λ es la longitud de onda, h la constante de Planck, $6.626070040 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, y c es la velocidad de la luz en el vacío, $3 \times 10^8 \text{ m/s}$.

Estos procesos tanto de absorción como de emisión son utilizados en las diferentes espectroscopias, ya que proveen mucha información sobre el comportamiento de la materia [30].

Espectroscopia de UV-Vis

La espectroscopia de UV-Vis es una técnica muy útil que se basa en la cuantificación de la energía absorbida por una molécula al interaccionar con la radiación UV-Vis o IR cercano del espectro electromagnético. Dicha absorción ocurre cuando los electrones de un estado basal son promovidos a un estado excitado con una energía cuantizada. La luz absorbida UV-Vis - IR cercano está dentro de la zona de 190 a 1200 nm [30]. En los diferentes tipos de orbitales moleculares OM, (σ , π , δ enlazantes, antienlazantes y no

enlazantes) se encuentran los electrones de enlaces y pares de electrones no compartidos que pueden ser excitados hacia OMs de un estado excitado de mayor energía, dando lugar a varias transiciones electrónicas del estado basal al estado excitado [31]. Sin embargo, los orbitales moleculares y su distribución en esa nueva estructura electrónica del estado excitado no se conoce, por lo tanto, se recurre a la estructura electrónica del estado basal, que sí puede ser calculada teóricamente y comparada con la energía experimental de la transición, por lo que se proponen transiciones electrónicas entre orbitales moleculares de menor energía a los de más alta energía.

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

- ★ Condición de transición. Para que en una molécula ocurra una transición electrónica debe existir un cambio en el momento dipolar eléctrico desde su estado basal, mientras ésta pasa a un estado electrónico excitado [30].

- ★ La regla de multiplicidad de espín: Únicamente las transiciones entre estados de la misma multiplicidad son permitidas, éstas implican una promoción de los electrones del estado basal al estado excitado sin que cambie su espín.

- ★ La regla de Laporte o de simetría: Para moléculas con un centro de simetría las transiciones permitidas van de un estado basal u a un estado excitado g o viceversa $u \rightarrow g$ y $g \rightarrow u$, pero transiciones de $g \rightarrow g$; $u \rightarrow u$ son prohibidas porque van de un estado basal a un excitado de la misma simetría.

- ★ Para moléculas sin un centro de simetría, las transiciones permitidas dependen de la simetría de su estado inicial y final [30].

En los compuestos de coordinación, ya que se utilizan iones metálicos $3d$, cuyas transiciones $d-d$ están prohibidas por reglas de selección, en teoría no se deberían observar señales en el

espectro de UV-Vis. Debido a que rompen su degeneración cuando están en materia, esto hace que las transiciones puedan ser visibles; sin embargo, generalmente son bandas muy anchas y de baja intensidad. Existe una herramienta que nos ayuda a conocer la intensidad de una banda de absorción y pueda ser cuantificada por la fuerza del oscilador, el cual es directamente proporcional al área bajo la curva de absorción y es evaluada mediante la siguiente expresión:

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

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

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

Donde $\varepsilon_{\text{máx}}$ es el coeficiente de extinción molar del máximo del pico y $\Delta\nu_{1/2}$ es el ancho de banda a la mitad de la intensidad; por ejemplo, el ancho a $\varepsilon_{\text{máx}}/2$. Este valor ayuda a saber la permitividad de la transición en compuestos de coordinación. Los valores de $\varepsilon_{\text{máx}}$ para compuestos de coordinación son pequeños, del orden de 10^2 o $10^3 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$, de esos valores se cuantifica que las bandas $d-d$ son poco permitidas [30, 31]. Ya que las bandas observadas experimentalmente son anchas y de baja intensidad, se realiza una deconvolución de la banda de absorción experimental y esto se hace mediante un conjunto de operaciones matemáticas basadas en funciones Gaussianas en el programa Origin.

El uso de la espectroscopia de UV-Vis en el análisis e interpretación de compuestos de coordinación se debe también a la naturaleza de los iones metálicos $3d$ con electrones desapareados en esos orbitales, se encuentran desdoblados por la interacción con los orbitales moleculares de los ligantes, llamado campo ligante (CL) o campo cristalino (CC). La diferencia de energía entre los orbitales d corresponde a la energía de la zona visible y del IR cercano del espectro electromagnético [30, 31]. Asimismo, con los diagramas de Tanabe y Sugano se puede tener un aproximado de las posibles transiciones. Las transiciones, desde el

término espectroscópico del estado basal al estado excitado permiten hacer las asignaciones de éstas en el espectro experimental [32].

Para un orbital f con números cuánticos $n = 4$, $l = 3$, $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$; los orbitales f están degenerados siete veces y son ungerade [33]. Los iones $4f$ comúnmente tienen estado de oxidación $3+$, dichos cationes muestran bandas de absorción y emisión que son transiciones $f-f$ prohibidas por Laporte. Dado que los orbitales $4f$ son relativamente insensibles al campo ligante, estas presentan líneas espectrales y son características de cada lantánido. Como consecuencia de la regla de paridad, estas absorciones tienen absorptividades molares bajas ($\epsilon < 1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), lo que hace que la excitación directa de los niveles f sea muy difícil [34].

En los compuestos de coordinación con iones metálicos $4f$ no existe un enlace covalente coordinado formal como en los $3d$, debido a que, el efecto del CC o CL en los iones f es cien veces menor en comparación con los orbitales d ; esto es consecuencia de que, en los orbitales f ocurre la contracción lantánida, que es análoga a la observada en el bloque d . La contracción lantánida se le atribuye al apantallamiento incompleto de un electrón por otro en el mismo subnivel. Sin embargo, el apantallamiento incompleto de un electrón $4f$ por otro $4f$ es menor que el de un electrón d por otro d . Otro efecto es que, al aumentar la carga nuclear del La al Lu, hay una disminución bastante regular en el tamaño del subnivel $4f$; por lo tanto, la carga nuclear efectiva que experimenta cada electrón aumenta produciendo una reducción del tamaño del radio atómico y el radio de los iones Ln^{3+} . Los electrones $4f$ están 'dentro' de los electrones $5s$ y $5p$, estando protegidos de los ligantes. Por último, no participan en el enlace y tiene propiedades espectroscópicas y magnéticas en gran parte independientes de su ambiente químico. Los orbitales $5s$ y $5p$, penetran en la subcapa $4f$ y no están protegidos del aumento de la carga nuclear, entonces debido al aumento de la carga nuclear efectiva se contrae el átomo a medida que aumenta el número atómico y los electrones f acercan su velocidad a la de la luz; por lo que, su tratamiento mecánico-cuántico debe de considerar efectos relativistas (Fig. 7) [33].

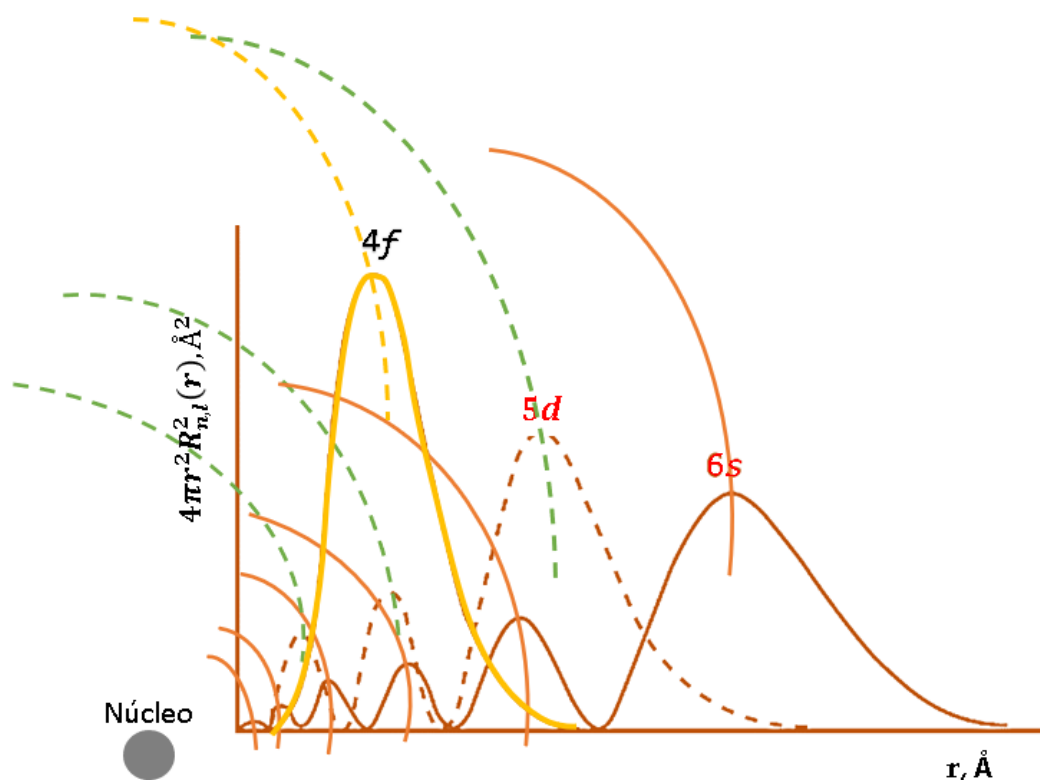


Figura 7. Función de probabilidad radial de una función de onda hidrogenoide para los orbitales 4f, 5d y 6s del Cerio [Permiso de reproducción Dra. Yasmi Reyes y 35].

En los compuestos con iones metálicos 4f encontramos que el desdoblamiento del conjunto de orbitales *f* degenerados por el campo cristalino es muy pequeño ($\Delta_o \approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). En los lantánidos, el acoplamiento espín-órbita es más importante que el desdoblamiento de campo cristalino; por lo tanto, las preferencias entre los diferentes números de coordinación y geometrías suelen estar controladas por efectos estéricos [33, 34]. Como se mencionó es muy difícil observar transiciones electrónicas *f-f* que en principio son prohibidas por reglas de selección; sin embargo, aunque son prohibidas por dipolo eléctrico, son permitidas por dipolo magnético [33, 34]. Al estar los electrones *f* muy apantallados y no afectados por el entorno del ion, las bandas originadas por transiciones *f-f* son finas (y no anchas como las transiciones *d-d*) y su posición en el espectro se ve poco afectada con la formación del compuesto de coordinación [33].

Como hemos visto hasta ahora, ocurre un desdoblamiento en los niveles espectroscópicos de los iones 4f cuando forman un compuesto de coordinación. Pero los efectos del campo electrostático del ligante no eliminan por completo la degeneración de estos niveles; es decir,

todos los subniveles del CL son al menos doblemente degenerados y son conocidos como dobletes de Kramers (Fig. 8) y su degeneración sólo puede ser removida por un campo magnético observándolo en la espectroscopia de RPE [36]. Un diagrama de energía parcial, incluyendo desdoblamientos por campo cristalino se observan en la Figura 8 para todos los iones Ln^{3+} (Dobletes de Kramers).

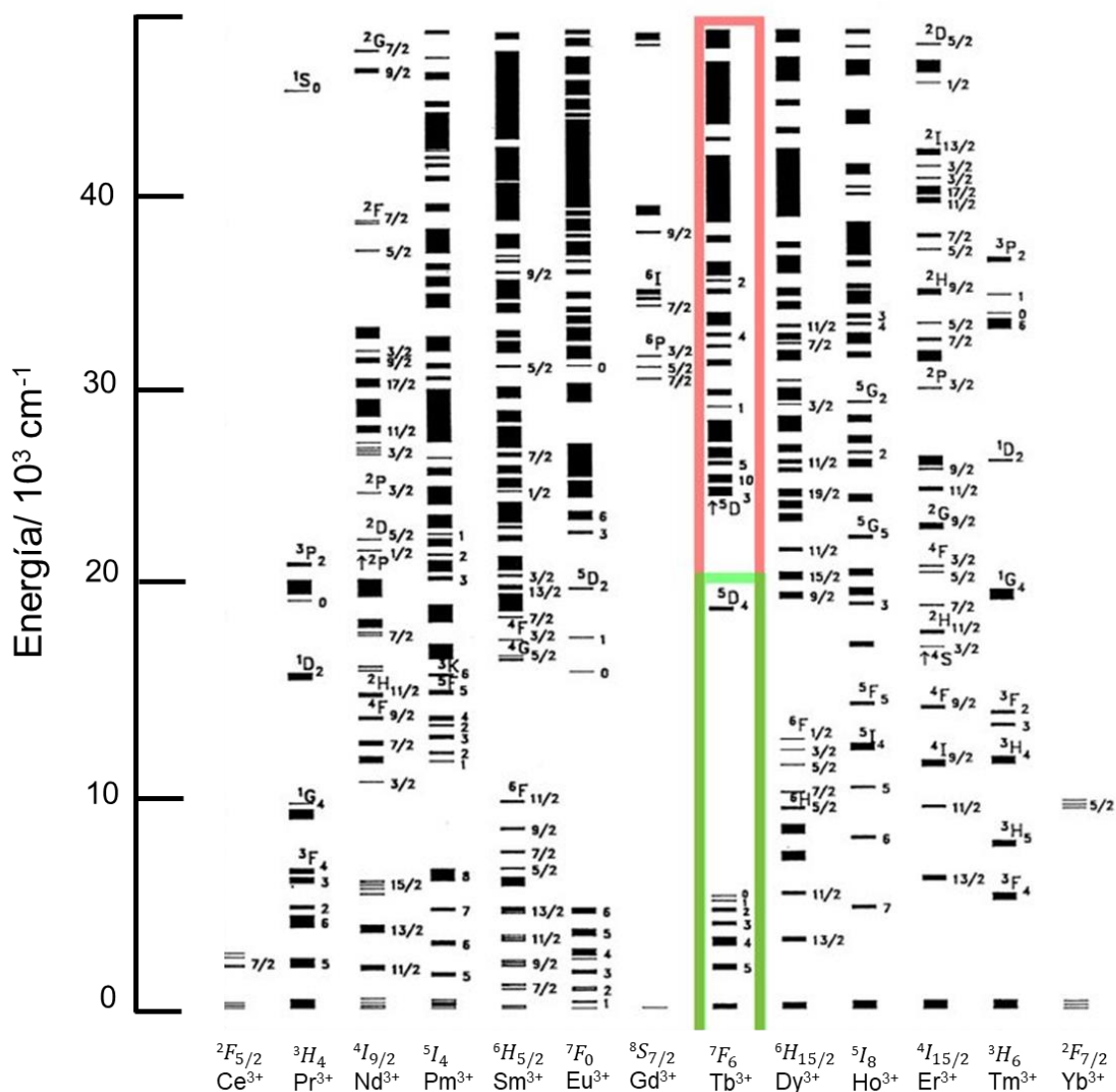


Figura 8. Desdoblamientos de los dobletes de Kramers para los iones $\text{Ln}(\text{III})$ [37].

Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la movilidad interatómica de las moléculas con frecuencias de rotación, traslación y vibración interatómica con niveles de energía discretos, los cuales son llamados modos normales vibracionales. Los modos normales de vibración son un conjunto de movimientos interatómicos de una molécula y están acoplados entre sí, se repiten y se mantienen con frecuencias características e independientes. Todos los movimientos vibracionales que puede experimentar una molécula se pueden resolver en un modo normal o en una combinación de estos. [30]. Los átomos de una molécula presentan transiciones vibracionales que se llevan a cabo desde un estado vibracional basal y uno excitado al absorber energía infrarroja. Una molécula de N átomos no combinados y con libertad para moverse en el espacio tridimensional posee $3N$ grados de libertad, de los cuales seis son traslaciones y rotaciones de la molécula como cuerpo rígido. Esto da para moléculas no lineales $3N-6$ modos normales de vibración y $3N-5$ en moléculas lineales; ya que, un movimiento de rotación está contemplado en el $3N$ que corresponde a una flexión del enlace.

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

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

donde μ es la masa reducida de los dos átomos para un oscilador diatómico.

La materia presenta modos normales de vibración que vibran anarmónicamente y con energías cuantizadas aún en el estado basal. Un tratamiento mecánico-cuántico del sistema molecular está expresado en la ecuación (5) para los estados de energía vibracionales permitidos en los enlaces de una molécula:

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

donde $\nu = 1, 2, 3, \dots$, son los números cuánticos vibracionales, ν = frecuencia de oscilación y h = constante de Planck. Por lo tanto, en un enlace químico la curva de energía potencial no es una parábola ya que dicha energía es más negativa cuando se disminuye la distancia entre los dos átomos y el enlace se estabiliza. Esto implica que los niveles de energía vibracional permitidos para un enlace, no están espaciados energéticamente de manera equidistante, a medida que es menos negativo el pozo de potencial es más grande la distancia interatómica del enlace (Fig. 9) [38].

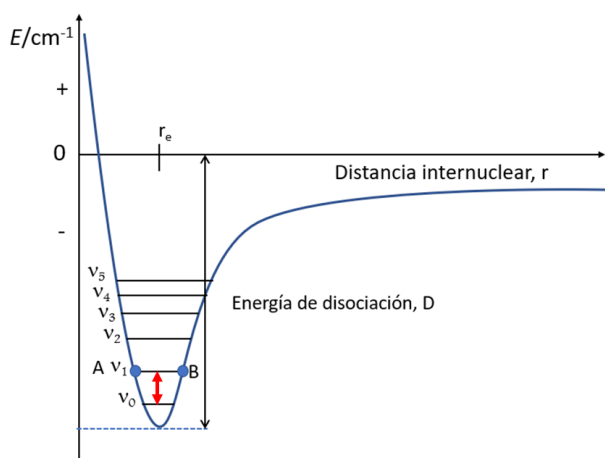


Figura 9. Pozo de potencial para una molécula diatómica con sus niveles de energía discretos cuantizada.

La energía de la transición, es decir la diferencia de energía, ΔE , entre los dos niveles adyacentes, E_ν y $E_{\nu+1}$, está dado por la ecuación (6):

$$\Delta E = \Delta E_{v_0-v_1}$$

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right)\left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2} \quad \text{Ec. (6)}$$

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

Existe una regla de selección para dicha espectroscopia:

- Sólo son permitidas las transiciones entre estados vibracionales consecutivos: $\Delta \nu = \pm 1$. Al ser el infrarrojo una espectroscopia de absorción y no de emisión, $\Delta \nu = +1$. La banda más importante de un modo vibracional es debida a la transición entre el estado

más poblado y el primer estado excitado $v_0 = 0 \rightarrow v_1 = 1$ y recibe el nombre de banda fundamental [30].

Muchas sustancias presentan espectros de infrarrojo muy particulares; por lo que, la frecuencia del infrarrojo es una buena región de la radiación para la identificación de compuestos no conocidos mediante las "huellas dactilares", al igual que la huella humana, el patrón de picos de absorbancia en el espectro es única para cada molécula o enlace. La información obtenida de esta región ($1300 - 400 \text{ cm}^{-1}$) de la radiación se usa junto con otras espectroscopias para confirmar la identidad del compuesto. La evidencia de la presencia de grupos funcionales se puede obtener mediante la comparación de los espectros obtenidos con los datos tabulados para grupos funcionales, y son usadas para describir la absorción de bandas de un compuesto desconocido. También se puede observar la aparición de nuevas bandas debidas a la formación de nuevos enlaces tal como $M^{n+}-L$ (donde M^{n+} = ion metálico) [39].

Cristalografía de Rayos X de monocristal

La difracción de Rayos X es una de las técnicas para determinar la estructura espacial de las moléculas que forman monocristales. Se basa en la interacción de los rayos X con los electrones de los átomos que conforman una estructura cristalina. Comencemos entendiendo el fenómeno de difracción, la difracción es el resultado de la interacción de radiaciones coherentes con una distribución periódica de centros dispersores, donde las dimensiones características del sistema de dispersores son del orden de la longitud de onda de la señal incidente, esto produce una distribución no uniforme de las intensidades dispersadas, tanto en sus intensidades como en la distribución espacial de las mismas y se conoce como patrón de difracción. Este patrón de difracción contiene información sobre la estructura de la muestra. Los rayos X al ser difractados por los planos de la red cristalina pueden experimentar interferencias constructivas o destructivas; si ocurre una interferencia constructiva se suman dos ondas "en fase" y se cumple la Ley de Bragg (Fig. 10) [40]. La difracción de rayos X muestra el ordenamiento regular de las moléculas en el cristal y la posición en el espacio que ocupa cada átomo en la molécula [40].

La Ley de Bragg consiste en pensar en la naturaleza repetitiva del cristal, en donde los planos estarían separados entre sí por distancias constantes d . En la Figura 10, los dos haces de rayos

X, de longitud de onda λ , inciden en fase sobre sendos "espejos" imaginarios (líneas negras horizontales y paralelas), con un ángulo de incidencia θ , formando un frente de ondas (línea verde de la izquierda). Por lo tanto, para que exista interferencia constructiva es necesario que tras la difracción ambos haces sigan estando en fase (línea verde de la derecha), situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por los frentes de onda FG y GH corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. Entonces, la expresión matemática usada para describir cómo los rayos X interactúan con la red cristalina para producir los patrones de difracción está dada por la ley de Bragg Ec. (7):

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

Donde n es número entero no nulo, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia perpendicular entre planos adyacentes y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano difractado [30, 40].

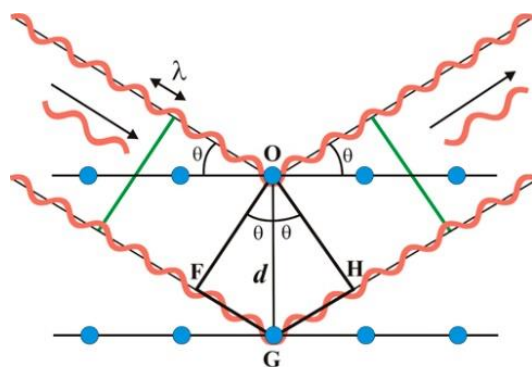


Figura 10. Interacción de los rayos X con un cristal.

Cada compuesto o molécula que puede ser resuelta por medio de la difracción de rayos X de monocristal es identificada por su celda unidad. Una celda unidad se designa por seis parámetros de red, a , b , c , α , β y γ . Éstos corresponden a las longitudes de la celda y los ángulos. El volumen de la celda unidad para cualquier sistema cristalino se puede obtener mediante la siguiente ecuación (8):

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

También existen siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, romboédrico, tetraédrico, ortorrómbico, monoclinico, triclinico y existen sistemas simples, centrado en el cuerpo y centrado en las caras, estos sistemas cristalinos dan lugar a catorce redes de Bravais, si en estas estructuras los operadores de simetría son compatibles con la simetría de la celda unidad, se tienen 230 conjuntos de operadores de simetría conocidos como grupos espaciales

que caracterizan a los sistemas cristalinos. Pero cuando se estudian propiedades físicas macroscópicas, los operadores de translación pierden sentido y se obtiene entonces 32 grupos de operadores de simetría conocidos como grupos puntuales [41].

El experimento de difracción (Fig. 11) tiene como objetivo la obtención de un patrón de difracción; el cual refleja las características estructurales de la muestra, así como el efecto del instrumento de medición. La interpretación del patrón de difracción la podemos entender como una proyección del espacio recíproco de monocristal, el operador de proyección es la óptica del instrumento específico. Para el análisis de los patrones de difracción de rayos X es indispensable considerar la posición de los máximos, las intensidades y la geometría de los perfiles. El espacio recíproco es la transformada de Fourier del espacio directo (el cristal) y el operador de proyección dependerá de la disposición geométrica del experimento de difracción (equipo).

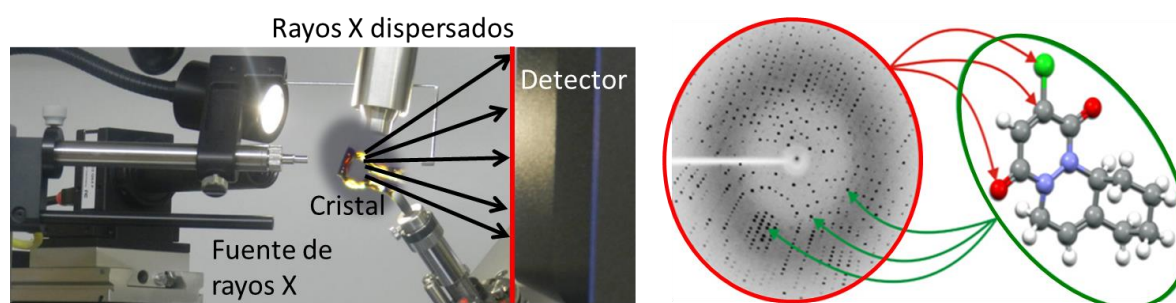


Figura 11. Experimento de difracción de rayos X con un cristal y patrón de difracción.

La información de la estructura molecular que se obtiene de esta técnica sean los átomos que están presentes, distancias y ángulos de enlace, permiten establecer la simetría, geometría, interacciones, caminos de comunicación electrónica y magnética, así como un posible arreglo de orbitales moleculares y magnéticos. Todo esto junto con la información de otros estudios ayudan a entender y explicar las propiedades de los compuestos en el estado sólido [40]. En general para lograr una buena estrategia de refinamiento se deben tomar en cuenta los siguientes puntos:

- Seleccionar el método de refinamiento: El modelo debe ser lo más cercano posible a la realidad. En un principio, se debe tener el correcto grupo espacial, parámetros de red cercanos a los reales y coordenadas de los átomos, así como valores aproximados del factor térmico y de ocupación.

- Uso de gráficos: Es importante tener alguna interfase gráfica disponible para poder observar las diferencias entre el patrón calculado y el experimental durante el ajuste. Así, conforme avanza el refinamiento, la gráfica puede revelarnos varios tipos de errores o parámetros mal ajustados.
- Llevar a cabo una secuencia en la selección de parámetros durante el refinamiento, ya que la selección prematura de un parámetro no lineal e inestable puede llevar a un resultado erróneo; además, llevar a cabo estos pasos nos ayuda a identificar qué parámetro es el causante del problema y una forma de evaluar el resultado del refinamiento es mediante el valor de R_{wp} ; si éste se incrementa quiere decir que se hizo una mala selección de parámetros y se tiene que corregir.
- Falsos mínimos: Lo que se busca es un mínimo global, pero normalmente existen muchos mínimos locales, por lo que se debe tener cuidado de no sólo observar un mínimo local sino ir variando de diferentes formas el modelo inicial [42]

La condición general de difracción es una ecuación vectorial que impone dos condiciones; una con respecto a las direcciones, de modo que la diferencia vectorial entre el vector de propagación del haz difractado $\vec{k}$ y el vector correspondiente al haz incidente $\vec{k}_0$, sea paralelo al vector de la red recíproca $\vec{r}_{hkl}$ de los planos que difractan (ecuaciones de Laue); la otra es con respecto a los módulos de los vectores y es la ley de Bragg [43].

Una limitante de esta espectroscopia, desde el punto de vista para solución de una estructura cristalina en sistemas con iones metálicos; ya sean $3d$ o $4f$, es que los átomos de hidrógeno dentro de la estructura cristalina y cuando no se tiene un monocristal adecuado, no se puede observar la densidad electrónica perteneciente a un átomo de hidrógeno, esto es porque al tener densidades electrónicas con número atómico grande (como átomos de Dy), esas señales no se pueden integrar porque se encuentran dentro de la relación señal-ruido; por lo tanto, la asignación de cargas o estados de oxidación para algunos iones metálicos se ayuda de la RPE para dicha asignación. En el caso cuando el cristal crece como una macla, existen modelos de desorden que podemos utilizar para la resolución de la estructura cristalina de monocristal [44].

RMN- ^1H

En presencia de un campo magnético permanente H_0 , la magnetización longitudinal M_z , (en el eje z) crece progresivamente desde cero hasta un valor máximo M_0 . En ese momento el sistema habrá alcanzado el equilibrio termodinámico y la ocupación de los niveles de energía estará gobernada por la estadística de Boltzmann, el estado de espín $-\frac{1}{2}$ (es decir, aquel orientado como el campo H_0) estará más poblado que el estado de espín $+\frac{1}{2}$, por lo que aparecerá una magnetización M_0 (Fig. 12). Si se aplica un pulso de radiofrecuencia de 90° con un tiempo t a la frecuencia de resonancia, la muestra se verá afectada por la acción de un nuevo campo magnético dependiente del tiempo, $H_1(t)$. El sistema absorberá energía provocando un aumento de población de espines en el estado $-\frac{1}{2}$ y una disminución en la población de espines en el estado $\frac{1}{2}$. Es decir, se produce una pérdida de la magnetización longitudinal y un incremento de la magnetización transversal M_t (Fig. 12) [30, 45].

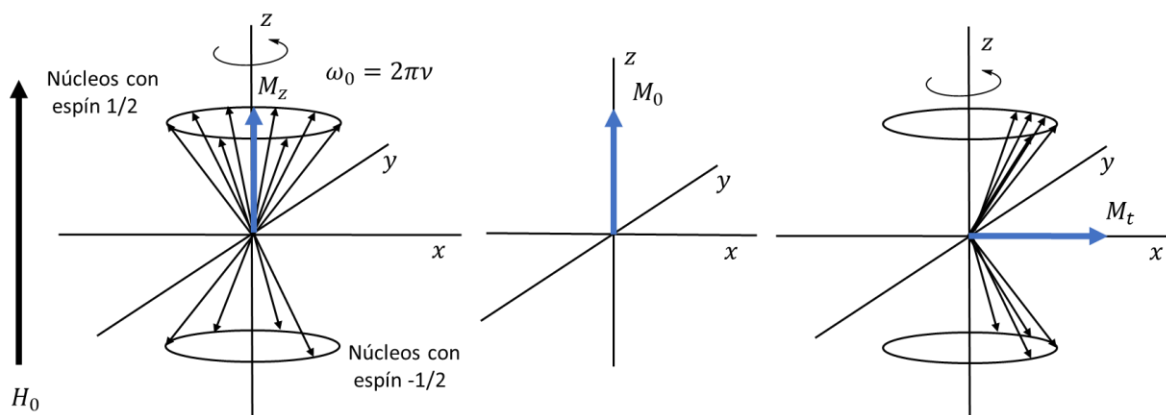


Figura 12. Vectores de magnetización de espines nucleares con la aplicación de un campo magnético y un pulso de 90° .

Después de aplicar un pulso de 90° , el extremo del vector de magnetización desciende hacia el plano transversal xy describiendo una espiral y los núcleos adquieren la misma fase apareciendo la magnetización transversal M_t (Fig. 13 izquierda). Si se aplica un pulso de 180° , los núcleos no se detienen en el plano xy , continúan su movimiento en espiral desfasándose y aparece el vector de la magnetización negativa en $-z$ (Fig. 13 derecha) [30, 45].

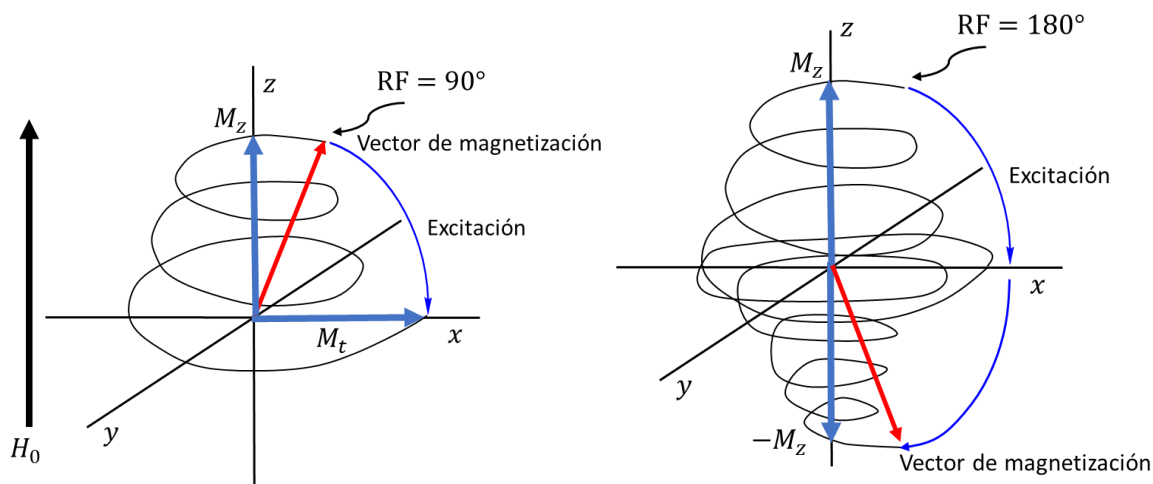


Figura 13. Izquierda) Vectores de magnetización de espines nucleares con la aplicación de un campo magnético y un pulso de 90° . Derecha) aplicación de un pulso de 180° .

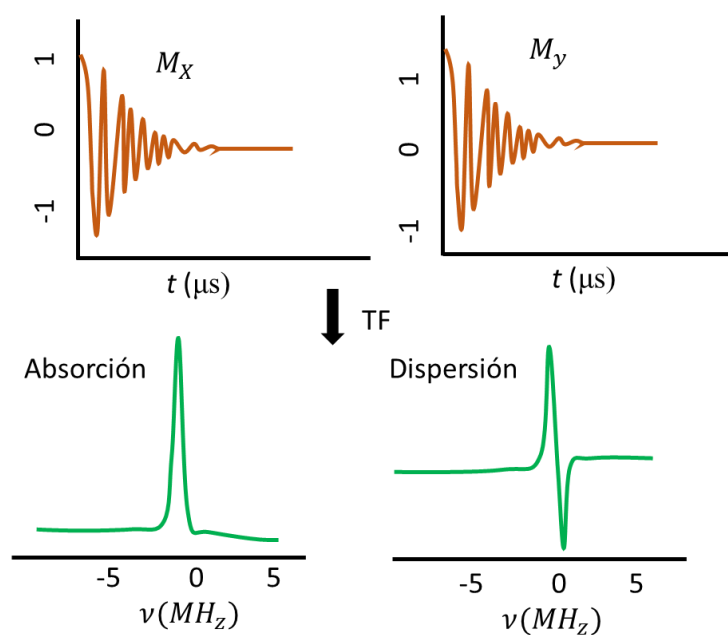


Figura 14. Decaimiento de la señal después de un pulso de 90° y señal después de la transformada de Fourier.

Cuando finaliza el pulso de radiofrecuencia hay un tiempo en el que el vector de magnetización vuelve a alcanzar el equilibrio (Fig. 14). En RMN la emisión espontánea es muy poco efectiva, el retorno al equilibrio se logra a través de dos procesos de relajación que abordaremos más adelante.

Cuando se tienen iones metálicos $3d$ o $4f$ en un compuesto se puede tener un acoplamiento de espines nuclear con un espín electrónico que da lugar a una contribución del

desplazamiento químico en el espectro de RMN, cuya magnitud es proporcional a la naturaleza y alcance del acoplamiento, Ec. (9). La magnitud del acoplamiento puede ser anisotrópica dependiendo de la orientación de la molécula con respecto al campo magnético externo aplicado [46].

$$\delta_{isotrópico} = \delta_{paramagnético} - \delta_{diamagnético} \quad \text{Ec. (9)}$$

El desplazamiento paramagnético representa la contribución del acoplamiento hiperfino entre los electrones desapareados y el núcleo resonante al desplazamiento químico. Éste a su vez puede provenir de dos tipos de interacciones diferentes en función del tipo de acoplamiento; por lo tanto, la contribución paramagnética es la suma de la contribución de contacto o Fermi y se da a través de enlaces químicos más la contribución dipolar o de pseudocontacto, esta interacción es a través del espacio. La contribución de contacto se transmite mediante dos mecanismos: por transferencia de densidad electrónica directa (deslocalización de espín) y por polarización de espín [47].

La energía de la resonancia magnética nuclear depende del ambiente electrónico y magnético alrededor del núcleo que se estudia. Los electrones que rodean al núcleo lo protegen del H_0 si están cerca de él o lo desprotegen del H_0 si son atraídos por el núcleo vecino, haciendo que la misma potencia del campo magnético H_0 sea percibida diferente por el núcleo, H_N ; por lo tanto, la Ec. (10) que expresa lo anterior es:

$$H_N = H_0(1 - \sigma) \quad \text{Ec. (10)}$$

donde σ es la constante de protección electrónica. Por esta razón los protones del mismo tipo de átomos en una molécula tienen diferentes desplazamientos químicos y desdoblamientos [30, 45, 46].

En el experimento de RMN hay una ecuación que describe la probabilidad de una transición Ec. (11):

$$P = 2\pi\gamma_N^2 H_1^2 |\langle \varphi^{ex} | \hat{I}_x | \varphi \rangle|^2 g(\omega) \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde γ_N es la constante giromagnética, H_1 campo magnético perpendicular a H_0 , φ y φ^{ex} son las funciones de onda del estado inicial y excitado del núcleo, $\hat{I}_x$ es el operador de espín nuclear en la dirección x , $g(\omega)$ es la función de la forma de línea Lorentziana, Gaussiana o una mezcla de éstas, la cual es una función empírica que describe cómo la absorción varía cerca de la resonancia [30, 45].

Existe una regla de selección que se tiene que cumplir para que ocurra una transición en RMN, para $I = 1$, las transiciones son permitidas entre los niveles adyacentes cuyo $\Delta m_I = \pm 1$ [30].

La influencia de los efectos de relajación en la forma de línea del espectro de RMN conduce a algunas importantes aplicaciones de la espectroscopia de RMN. Por lo tanto; el tiempo de vida de un estado de espín dado, influye en el ancho de línea espectral a través del principio de incertidumbre de Heisenberg y está determinado por la Ec. (12):

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad \text{Ec. (12)}$$

Donde $\Delta E = h\Delta\nu$ y $\Delta t = T_2$; el tiempo de vida del estado excitado, el intervalo de frecuencias está dado por $\Delta\nu \approx 1/T_2$, T_2 es el tiempo necesario para que los protones se relajen de su dirección transversal 90° (Tiempo de relajación transversal) y T_1 es el tiempo necesario para que los espines nucleares que han sido rotados 180° fuera del campo magnético retornen a su plano de equilibrio (tiempo de relajación longitudinal). La cantidad $1/T_2$ empleada aquí agrupa todos los factores que influyen en el ancho de línea y es simplemente el ancho de la línea espectral a la altura media. Normalmente, T_2 condiciona la anchura de la señal; sin embargo, en ciertos casos las señales se ensanchan de forma marcada al producirse un descenso particularmente de T_1 , como es el caso de la presencia de electrones desapareados. En líquidos, los valores de T_1 son generalmente entre 10^{-1} y 10^{-2} s, pero los valores son aproximados a 10^{-4} s si están presentes iones paramagnéticos. Los iones paramagnéticos tienen campos magnéticos mucho más intensos asociados a ellos y son muy eficientes para causar la relajación [47]; por lo tanto, los espines nucleares en compuestos diamagnéticos se relajan con tiempos de vida del orden de segundos y debido a la presencia de electrones desapareados, los tiempos de vida disminuyen hasta 10^{-5} - 10^{-6} segundos con radicales y 10^{-7} - 10^{-13} segundos por iones metálicos [47].

La investigación de los espectros de RMN de compuestos paramagnéticos con frecuencia se vuelve difícil por el hecho de que las interacciones dipolo-dipolo intramoleculares (o intermoleculares en estudios sobre sólidos) influyen en la magnitud y el signo de los desplazamientos químicos de las señales [47].

En compuestos con una gran deslocalización de electrones, la contribución del pseudocontacto o dipolar al desplazamiento químico total de las señales de resonancia debería ser pequeña, ya que el modelo de pseudocontacto se basa en la suposición de una carga puntual localizada en el ion metálico central. Esto todavía no se sabe; sin embargo, cuanto mayor es la separación del desdoblamiento con campo cero, que es una propiedad de todos los complejos con más de un electrón desapareado, mayormente se contribuye a la componente del desplazamiento de pseudocontacto. La información sobre este punto se obtiene a partir de experimentos RPE en temperaturas muy bajas [45, 47].

La interpretación acerca del desplazamiento químico es complicada debido a efectos de protección local y efectos anisotrópicos de átomos vecinos. Los efectos de protección local surgen de la circulación de los electrones inducida por el campo magnético en el átomo que experimenta la transición. Esta protección es una cantidad tensorial con σ_{zz} dando la contribución paralela al campo cuando el eje z de la molécula está alineado con el campo magnético permanente. Usando teoría de perturbación y tratando al campo magnético como una perturbación sobre la función de onda del estado basal; $|0\rangle$, llegamos a la ecuación de Ramsey [48] (Ecuación 13), la cual fue construida análogamente a la teoría de magnetismo de van Vleck:

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \left\langle 0 \left| \frac{x^2+y^2}{r^3} \right| 0 \right\rangle - \frac{e^2}{2mc^2} \sum_n \left\{ \frac{\langle 0 | \hat{L}_z | n \rangle \langle n | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | 0 \rangle}{E_n - E_0} + \frac{\langle 0 | \frac{2\hat{L}_z}{r^3} | n \rangle \langle n | \hat{L}_z | 0 \rangle}{E_n - E_0} \right\} \quad \text{Ec. (13)}$$

La primera parte de la ecuación se debe a contribuciones diamagnéticas y el segundo término se debe a contribuciones paramagnéticas. Ramsey discutió los desplazamientos químicos de una molécula poliatómica general o un sólido. Además, se demostró que el término paramagnético que surge de los electrones estrechamente unidos en un átomo distante, L , puede desaparecer al establecer la función de guage $R_{kL} = 0$. También se discutieron las posibles contribuciones de los estados excitados térmicamente accesibles [30, 48].

Resonancia Paramagnética Electrónica

En la figura de abajo se representa el efecto Zeeman electrónico (línea negra) y el efecto Zeeman nuclear (línea roja) al aplicar un campo magnético externo (Fig. 15).

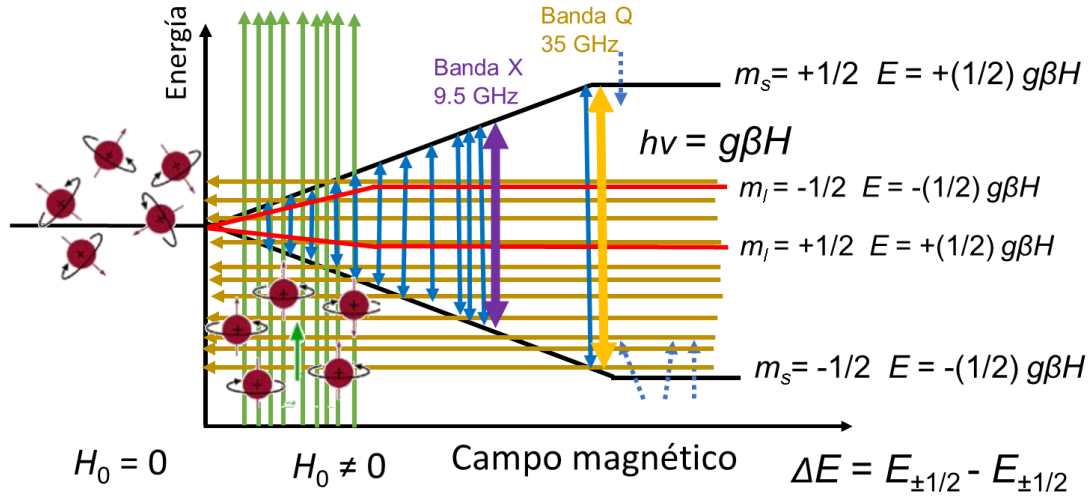


Figura 15. Rompimiento de la degeneración de los niveles m_l o m_s por la presencia de un campo magnético, efecto Zeeman nuclear (línea roja), efecto Zeeman electrónico (línea negra).

La conservación del momento angular impone una regla de selección para la RPE; por lo tanto, para que ocurra una transición se debe cumplir que $\Delta m_s = \pm 1$ y $\Delta m_l = 0$ [30, 48b].

El espectro de RPE generalmente se trabaja graficando la primera derivada de la curva de absorción. El valor de g está reportado como una cantidad adimensional y se determina usando la Ec. (14), que es la condición de resonancia del espín electrónico cuando la absorción de energía ocurre y se puede despejar g :

$$h\nu = g_e\beta_e H m_s, \quad g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad \text{Ec. (14)}$$

Donde ν es la frecuencia fija de las microondas y H es el campo en el que aparece la señal obtenida del espectro. El valor de g contiene información sobre la estructura magnética de la molécula, así como de sus primeros átomos vecinos. Se pueden tener varios valores de g dependiendo de la anisotropía de la molécula, esta anisotropía en g surge del acoplamiento del momento de espín angular y el momento de espín orbital. En la Figura 16 se observan las diferentes formas de línea de un espectro de RPE y con base en el valor de g se puede interpretar [30, 49].

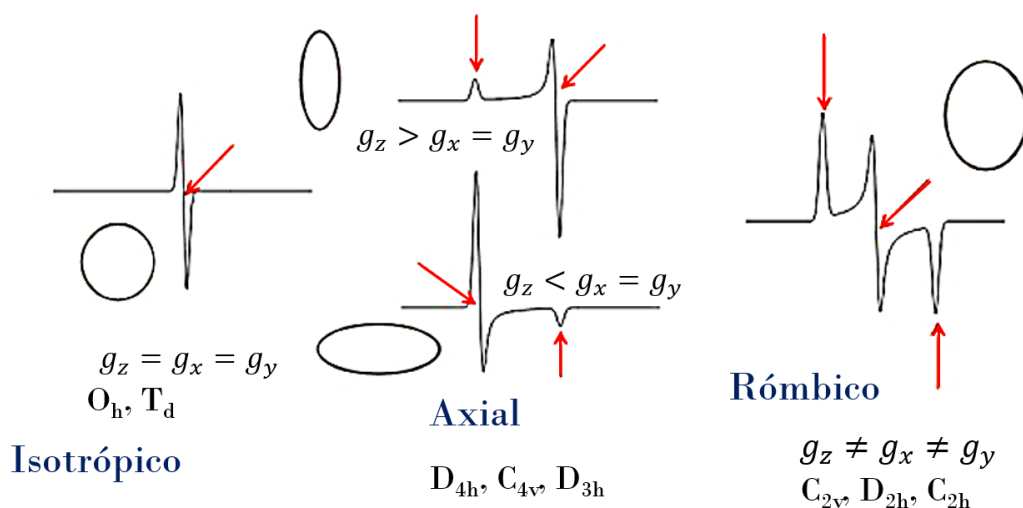
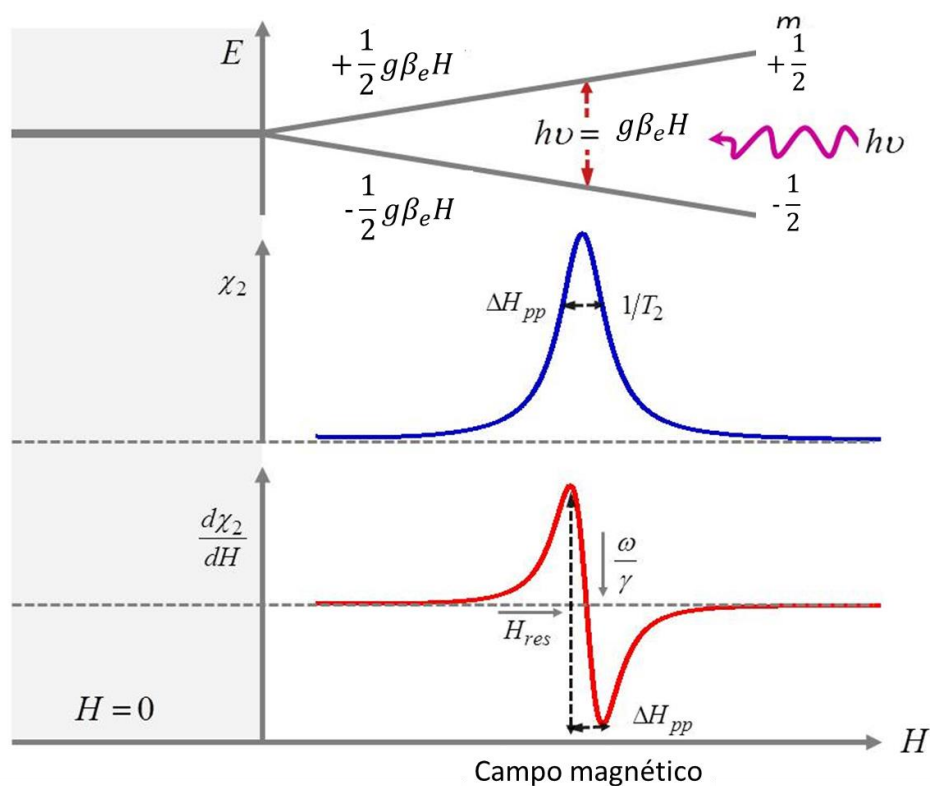


Figura 16. Primera derivada de las curvas de absorción de RPE ideales y consideraciones de simetría en los valores del tensor g para un sistema isotrópico, axial y rómbico.

La interpretación de un espectro de RPE de un sistema está dada en términos de un Hamiltoniano de espín efectivo. El Hamiltoniano de espín para un átomo de hidrógeno está dado por la ecuación (15):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S} - g_N\beta_N\vec{H} \cdot \hat{I} + a\hat{I} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (15)}$$

El primer término es el efecto Zeeman electrónico, el segundo término es el efecto Zeeman nuclear y el último término es la interacción hiperfina, este término describe el acoplamiento del momento de espín electrónico con el espín nuclear. La constante a indica la magnitud de la interacción y tiene dimensiones de energía. El desdoblamiento hiperfino que se representa en el último término del Hamiltoniano de la Ec. (15) en sistemas isotrópicos, involucrando más de un núcleo se explica de la siguiente manera: cuando un espectro de absorción es desdoblado por n núcleos equivalentes de espines iguales I_i , el número de líneas está dado por $2nI_i + 1$. Cuando el desdoblamiento es causado por un conjunto de n núcleos equivalentes de espín I_i y un conjunto de m núcleos equivalentes de espín I_j , el número de líneas está dado por $(2nI_i + 1)(2mI_j + 1)$. Cabe mencionar que se aplica el mismo procedimiento para calcular el número de señales esperadas en núcleos con $I > \frac{1}{2}$ o si el electrón desapareado se deslocaliza sobre varios núcleos no equivalentes, entonces, el número total de señales esperadas se obtendrá tomando el producto del número esperado para cada núcleo [30].

También hay que tomar en cuenta cuando hay más de un electrón desapareado en la molécula y es muy común en compuestos de coordinación $3d$, provoca una anisotropía en el sistema y surge de la interacción espín electrón-electrón, es descrito por el siguiente Hamiltoniano de espín:

$$\hat{H} = g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \quad \text{Ec. (16)}$$

Donde $\vec{r}$ es el vector de los dos electrones etiquetados como 1 y 2. La magnitud de la contribución al espectro de RPE de estos efectos depende del grado de interacción entre los dos espines. Ya que la interacción electrón - electrón es dipolar se describe con el tensor de simetría, llamado tensor de desdoblamiento con campo cero:

$$\hat{H}_D = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. (17)}$$

Y puede reescribirse en términos de dos constantes independientes, D y E .

$$\hat{H}_{DCC} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad \text{Ec. (18)}$$

Por lo tanto, $x \equiv y$ en un sistema de simetría axial, entonces el último término desaparece. Si la molécula tiene una simetría cúbica no se observará el desdoblamiento con campo cero [30, 49, 48b].

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

$$\Delta t \cdot \Delta E \approx \frac{h}{2\pi} \quad \text{Ec. (19)}$$

Donde t es el tiempo de vida del estado excitado y ΔE es el ancho efectivo de la banda de energía involucrada [50]. La relajación espín-red predice un ancho de línea de $\sim \frac{1}{2\pi T_1}$, donde la forma de línea para este tipo de relajación es Lorentziana. En el caso del mecanismo de relajación espín-espín se puede dar por medio de interacciones dipolares, acoplamiento de intercambio y otros efectos, la forma de línea para este tipo de relajación es Gaussiana. El ancho de línea de un espectro de RPE depende de la interacción entre el momento magnético del electrón y los del núcleo, así como de electrones vecinos, lo que conduce a una disminución al tiempo de relajación y, por lo tanto, al aumento en el ensanchamiento de la línea del espectro de RPE. Sin embargo, el ancho de línea de un espectro de RPE se puede determinar por la relajación del espín electrónico mediante la siguiente ecuación que relaciona el ancho de línea entre pico y pico derivado, ΔH , y los tiempos de relajación del espín electrónico, Ec. (20):

$$\Delta H = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma T_2} = \frac{6.56 \times 10^{-8}}{T_2} G \quad \text{Ec. (20)}$$

Donde $\gamma = 1.7608 \times 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ G}^{-1}$ [51].

La RPE de compuestos con iones de metales de transición contiene una gran cantidad de información muy específica sobre sus estructuras electrónicas y magnéticas. Un importante teorema que resume las propiedades de un sistema multielectrónico es la regla de Kramers. Esta regla establece que si un ion tiene un número impar de electrones, la degeneración de

cada nivel debe permanecer al menos dos veces en ausencia de un campo magnético [51]. Con un número impar de electrones, los números cuánticos m_J serán dados por $\pm 1/2$ a $\pm J$. Además, cualquier ion con un número impar de electrones tendrá siempre en su nivel de más baja energía al menos un doblete, llamado doblete de Kramers. Esta degeneración puede ser eliminada por un campo magnético y se debe observar en el espectro de RPE, es decir observamos señal en el espectro aún antes de aplicar el campo magnético. En la Figura 17 observamos un diagrama de energía para el ion de Tb^{3+} con interacciones que producen los dobletes de Kramers, donde los iones con número impar de electrones, la degeneración mínima debida al desdoblamiento por campo cristalino es doblemente degenerada [30, 52].

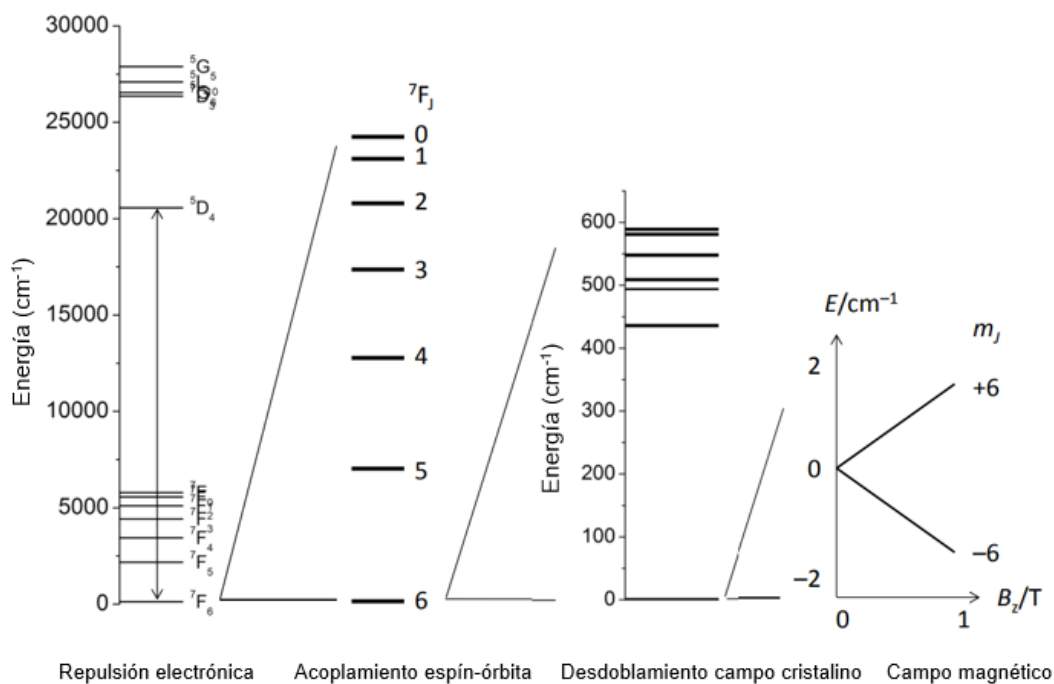


Figura 17. Diagrama de energía de diferentes interacciones que producen los dobletes de Kramers para el ion Tb^{3+} [52].

Magnetismo: Curvas de χ vs T y M vs H

Paramagnetismo

El paramagnetismo surge de la interacción del momento angular magnético de espín y el momento magnético orbital de los electrones con el campo magnético aplicado, por lo tanto, bajo la acción de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los átomos tienden a alinearse en la dirección del campo, resultando así una magnetización $M \neq 0$. El momento magnético, $\vec{\mu}$, está definido por la Ecuación (21):

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad \text{Ec. (21)}$$

donde $\vec{S}$ es el vector del momento angular de espín, g es el factor g del electrón libre y β es el magnetón de Bohr del electrón. El Hamiltoniano que describe la interacción de ese momento con el campo aplicado, $\vec{H}$, está dado por Ec. (22a, b) [30, 53]:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \text{Ec. (22a)}$$

$$\hat{H} = g\beta\vec{S} \cdot \vec{H} \quad \text{Ec. (22b)}$$

Pierre Curie propuso una ecuación empírica basada en experimentos de susceptibilidad magnética, obteniendo que la susceptibilidad de compuestos paramagnéticos es inversamente proporcional a la temperatura, Ley de Curie (Ec. (23)):

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{y} \quad \chi T = C \quad \text{Ec. (23)}$$

A T ambiente o bajo la acción de un campo magnético H , la magnetización o polarización del material es relativamente pequeña, ya que existe en la estructura atómica de éste un efecto de agitación térmica que predomina y que impide el alineamiento completo de los momentos magnéticos, sin embargo, a bajas T , los efectos de desorden debidos a oscilaciones térmicas son menores, dándose así un mayor alineamiento de los momentos magnéticos y, por lo tanto, una magnetización mayor [53].

La ecuación (23) al ser lineal, es la ecuación de una línea recta, $y = mx + b$, que intercepta al origen donde $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \cdot T$ y puede ser comparada con otros gráficos reportados.

Los cálculos teóricos muestran que la constante de Curie; C , para un ion metálico cuya contribución orbital magnética es nula, es independiente del número de electrones desapareados y del valor de g del compuesto. En muchos compuestos se presentan interacciones entre los momentos magnéticos vecinos, cuando esta interacción es débil se puede tratar como una perturbación. Esta perturbación ahora se puede expresar reemplazando la temperatura de la ecuación anterior por $T - \theta$, dando lugar a la ley de Curie-Weiss con la siguiente ecuación (24):

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{y} \quad \chi(T - \theta) = C \quad \text{Ec. (24)}$$

Donde θ es la constante de Weiss o corrección de la temperatura en Kelvin. Si se tiene un compuesto paramagnético puro el valor de θ es cero, si se tiene $\theta > 0$ se tiene un comportamiento ferromagnético, pero si $\theta < 0$ el comportamiento es antiferromagnético (Fig. 18).

Combinando la ecuación 23 con la ecuación 24, llegamos a la ecuación de una línea recta que no intercepta al origen, ya que $\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \cdot T - \theta$; siendo $y = \frac{1}{\chi}$, $m = \frac{1}{C}$, $x = T$ y $b = -\theta$ [53, 54].

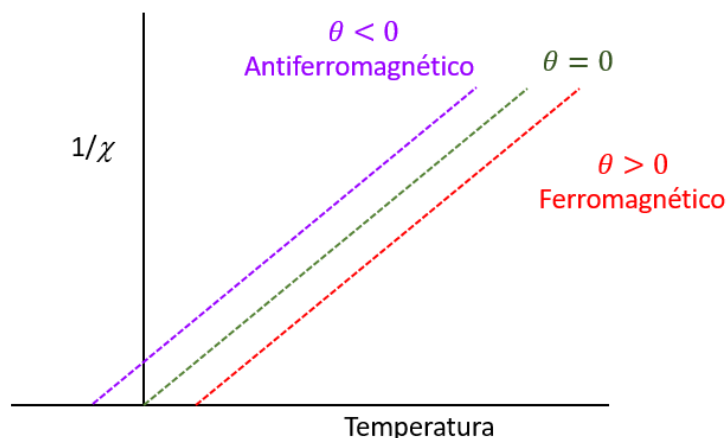


Figura 18. Curvas $1/\chi$ vs T y los tipos de comportamientos magnéticos con base en la ley de Curie-Weiss [30].

Los compuestos presentados en este trabajo presentaron comportamientos antiferromagnéticos y ferromagnéticos. De manera particular ahondaré el tema del ferromagnetismo.

Como se observa en la Figura 19 cuando se realiza un estudio de magnetización (M) en función del campo (H) se observan diferentes tipos de curvas dependiendo de la respuesta magnética del propio material. En materiales ferromagnéticos, cuando se reduce el campo magnético aplicado a cero, no se reduce la magnetización a cero y presenta una curva llamada lazo de histéresis (Fig. 19). La curva comienza en el origen en un estado desmagnetizado y la magnetización aumenta poco a poco conforme se incrementa el campo en la dirección positiva, sin embargo, poco a poco la magnetización llega a un punto donde se vuelve constante y se le llama magnetización de saturación (M_s). Luego cuando el campo es reducido a cero, después de la saturación, la magnetización decrece de M_s a la magnetización remanente (M_r), que es la cuando el material se queda magnetizado aun estando apagado el campo magnético. Después, el campo magnético requerido es inverso para reducir la magnetización a cero y se llama campo magnético coercitivo (H_c). Dependiendo de su valor de coercitividad, los materiales ferromagnéticos son clasificados como duros o suaves. Un material duro necesita un campo magnético muy grande para reducir su magnetización a cero (o de manera inversa, llegar a saturar la magnetización). Un material suave, es aquel que es fácilmente saturado, pero también desmagnetizado [55, 56].

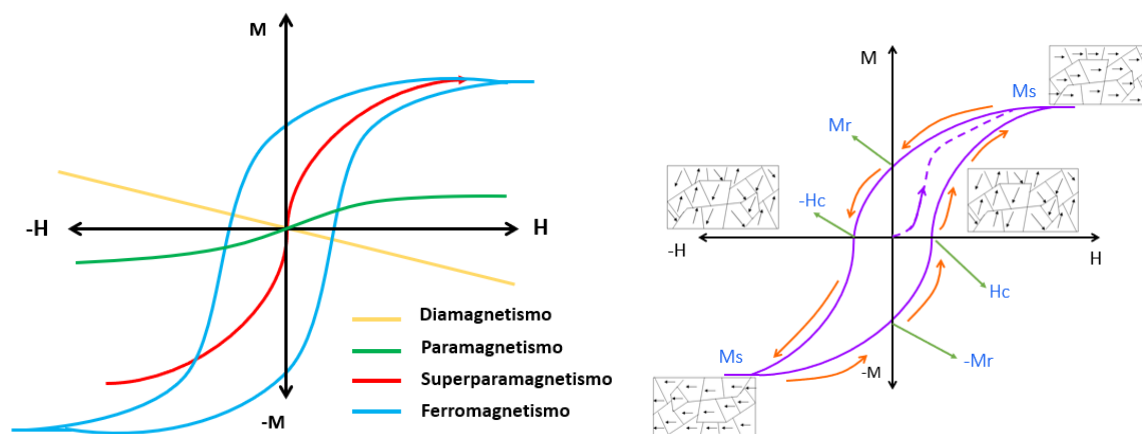


Figura 19. (Izquierda) Curva de M vs H y los tipos de comportamiento magnético, (derecha) lazo de histéresis típica de un material ferromagnético [30].

Las correlaciones magneto-estructurales son importantes para proponer los patrones de comunicación magnética entre los espines y el tipo de interacciones que generan. Los acoplamientos magnéticos pueden darse entre los centros metálicos a través de enlaces, a

través del espacio o directamente entre espines pudiendo aportar conocimiento para el diseño y síntesis de nuevos materiales magnéticos moleculares de interés.

HIPÓTESIS

A partir del ligante H_4L o el ligante pca , ligante puente N_3^- , e iones de metales de transición $3d$ y $4f$ (Mn^{2+} , Co^{2+} , Tb^{3+} y Dy^{3+}) es posible obtener nuevos compuestos de coordinación heterometálicos que presenten estructuras, comportamientos electrónicos y magnéticos relevantes para su aplicación en el campo del magnetismo molecular.

OBJETIVO GENERAL

Establecer las condiciones reproducibles de reacción con la metodología clic [57] se propone usar iones de metales de transición $3d$ y $4f$, ligantes multidentados y ligante puente azido; caracterizarlos electrónicamente por UV-Vis, IR, magnéticamente por RMN 1H , RPE, M vs T, M vs H y difracción de rayos X de monocristal.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Encontrar las condiciones reproducibles de reacción para la obtención de compuestos de coordinación con iones de metales de transición $3d$ y $4f$, el ligante H_4L o pca y el ligante puente N_3^- .
2. Caracterizar las estructuras espacialmente por cristalografía de rayos X de monocristal o polvos.
3. Purificar y caracterizar los compuestos obtenidos mediante su temperatura de fusión, UV-Vis, IR, RMN- 1H , RPE, M vs T y M vs H.
4. Analizar, discutir e integrar los resultados del comportamiento estructural, magnético y electrónico que presenten los compuestos obtenidos.

REACTIVOS Y EQUIPOS

Los reactivos que se ocuparon fueron adquiridos con el proveedor Sigma-Aldrich y usados sin previa purificación. Los disolventes que se utilizaron en el laboratorio fueron grado ACS y se emplearon sin previa filtración. En la determinación de la temperatura de fusión se utilizó el fusímetro marca SEV en un intervalo de 20–300 °C. Para la caracterización electrónica por IR se empleó un espectrofotómetro Nicolet-Magna-IR 750 con pastillas comprimidas de KBr en la zona media de 4000 - 400 cm^{-1} . Los espectros de UV-Vis en disolución se obtuvieron en un espectrofotómetro HACH DR-4000, en la zona de 200 – 1100 nm y mediante funciones Gaussianas en el programa Origin se realizaron las deconvoluciones para conocer número de absorciones debajo de la envoltente, es importante tener en cuenta que se toman en consideración el número mínimo de picos que ajusten los datos experimentales con un $r^2 = 0.999$. Los estudios de RPE se realizaron en el espectrómetro Bruker Eleksys-500-II del laboratorio de la ESFM-IPN para muestras en polvo y en disolución con una concentración aproximada (ca) 10^{-4} M, a 300 K y 77 K, también algunas muestras se midieron en el equipo Varian E-109 Century Series Spectrometer (Medical College of Wisconsin, USA). Las simulaciones se realizaron en el programa de MatLab a través del software de EasySpin [90]. Las mediciones de magnetización se realizaron en el magnetómetro Physical Property Measurement System (PPMS®) de la compañía Quantum Design, las muestras fueron colocadas en cápsulas y envueltas en una matriz diamagnética. Los datos cristalográficos se obtuvieron del equipo de difracción de rayos X del IF-UAP marca STOE (Darmstadt, Alemania), modelo Stadivari, la fuente de rayos X es una micro-fuente de marca AXO (Dresden, Alemania), con un ánodo de plata. El monocromador selecciona la radiación Ag-K α (longitud de onda $\lambda = 0.56083$ Å como mezcla de las radiaciones Ag-K α_1 y Ag-K α_2) y es un doble espejo multicapa de geometría elíptica, modelo *Astix-f-110/320*. Los datos de difracción se colectan con el programa X-Area 1.88 y se utilizan los programas SHEXTL y OLEX² para el refinamiento de las estructuras. Las mediciones de RMN-¹H se realizaron en el equipo Bruker de 500 MHz del ICUAP, con DMSO-*d*₆ y usando TMS como referencia.

CAPÍTULO I

ABSTRACT

Three new complexes $[\text{Co}_2(\text{pca})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ (**1**), $[\text{Co}_4(\text{pca})_6(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6]$ (**2**), $[\text{Zn}_2(\text{pca})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$ (**3**) (pca = picolinamide) were obtained and structurally studied by single crystal X-ray diffraction, electronically by IR and UV-Vis, magnetically by $^1\text{H-NMR}$ and χ_{MT} vs T . Crystallographic analysis of **1-3** revealed that **1** is a polymer belonging to the space group $P-1$, **2** is a tetramer of mixed-valence Co(II, III) with a space group $P2_1/c$, and **3** is a dimeric Zn(II) compound with a space group $P-1$. The N_3^- anions act as bridges between cobalt ions in the $\mu_{1,1}\text{-N}_3$ coordination mode, resulting polynuclear structures. The IR and UV-Vis spectra of **1-3** showed the bands arising from vibrations picolinamido ligand, and new vibrational bands $\nu_{\text{Co-O}}$, $\nu_{\text{Co-N}}$ and $\nu_{\text{Zn-N}}$ for **1-3**. Additionally LMCT bands and wide bands assigned to the $d-d$ transitions, informed that the local geometry around the Co(II,III) ions are distorted octahedral, which confirmed formation of the coordination compounds. NMR- ^1H measurements and chemical shift calculations indicated that the protons of the amide group are less shielded, and their chemical shift occurs at higher frequencies, this is because paramagnetic ions are present. Temperature-dependent (3-300K) magnetic measurements revealed the presence of antiferromagnetic exchange interactions in **1** and **2** with exchange coupling constants, $J_1 = -108 \text{ cm}^{-1}$ and $J_2 = -20 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2$ and $S = \frac{1}{2}$, for the Co(2) and Co(2) exchange pathways.

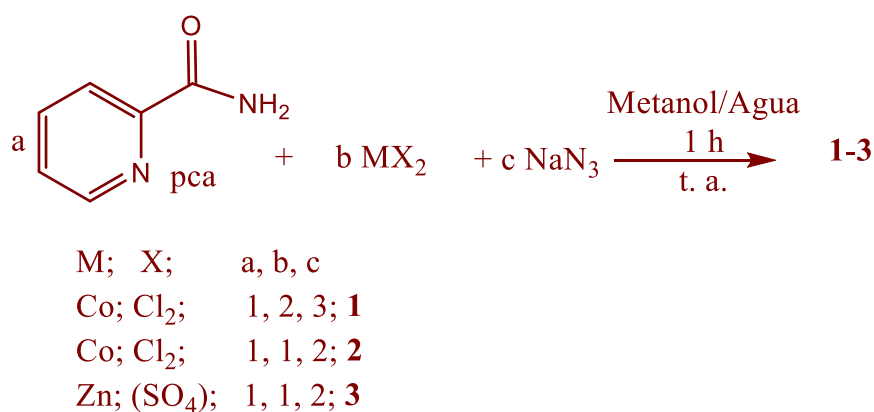
Crystallographic and magnetic studies of **1** and **2** were analyzed and integrated which will contribute to the understanding of the magnetic communication pathways generated by metal ions.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los compuestos de coordinación (1-3)

La síntesis y discusión de los compuestos de coordinación obtenidos mediante la síntesis clic se discutieron a profundidad en los artículos [58, 59]. Para la síntesis clic se requieren ciertas características que incluyen condiciones de reacción muy simple; es decir los reactivos deben estar disponibles fácilmente, el uso de ningún disolvente o un disolvente que sea benigno (como el agua) y de fácil eliminación. La purificación, si es que se requiere debe realizarse por métodos no cromatográficos, como cristalización o destilación y el producto debe ser estable en condiciones ambientales y fisiológicas. Además, deben dar rendimientos de reacción muy altos, generar la menor cantidad de subproductos inofensivos, que se puedan eliminar por métodos no cromatográficos y ser estereoespecífica [57].

En la síntesis de $[\text{Co}_3(\text{pca})(\mu_{1,1}\text{-N}_3)]_n$ **1** se utilizó un matraz de bola de 50 ml y se agrega el ligante pca (0.122 g; 1.0 mmol) disuelto en 10 ml de metanol, posteriormente se le agrega la sal de CoCl_2 (0.129 g; 1.0 mmol) disuelta en 10 ml de metanol, inmediatamente la disolución se torna color rosa y se deja en agitación por media hora, después se le agrega el ligante puente azido (0.195 g; 3.0 mmol) disueltos en 5 ml de agua y se deja media hora en agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se filtra la reacción por gravedad y se deja evaporar lentamente a temperatura ambiente. Después de cuatro días se observan unos cristales color rosa. El mismo procedimiento se utilizó para los compuestos **2** y **3** con sus respectivas sales metálicas (Esquema 1).



Esquema 1. Esquema general de reacción y estructuras cristalinas de los compuestos **1-3**.

Análisis estructural de rayos X revelan que **1**, **2** y **3** cristalizaron en una celda triclinica con grupo espacial $P-1$, $P2_1/c$ y $P-1$, respectivamente. Los datos cristalográficos y refinamiento de las estructuras están en el Apéndice B. Un diagrama etiquetado parcialmente de los compuestos **1-3** se observa en la Figura 20.

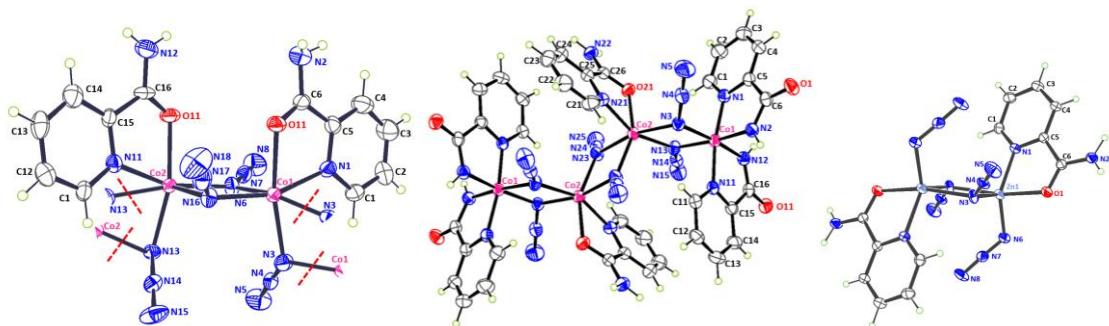


Figura 20. Estructuras cristalinas de los compuestos **1-3**.

En la Tabla 1 se presentan las características fisicoquímicas.

Tabla 1. Resumen de compuestos obtenidos y estudios electrónicos.

Compuesto	Color cristal	Solubilidad	T. fusión (°C)	UV-Vis (λ , nm)	IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm^{-1})
Co²⁺ 1	Cristales rosas	H ₂ O, DMSO y Metanol	190	214 $\pi \rightarrow \pi^*$ 262 $n \rightarrow \pi^*$ 545, 626 $d-d$	3413 NH ₂ , 1681 C=O, 2075 N ₃ , 1618 C=N, 1292 C-N, 572 Co-N
Co^{2+, 3+} 2	Cristales marrones	DMSO, H ₂ O y parcialmente en Metanol	209	209 $\pi \rightarrow \pi^*$ 240 $n \rightarrow \pi^*$ 314 TCLM 508, 573 $d-d$	3250 NH ₂ , 1629 C=O, 2081, 2059 N ₃ , 1269 C-N, 567 Co-N
Zn²⁺ 3	Cristales transparentes	H ₂ O, DMSO y DMF, Etanol	198	214 $\pi \rightarrow \pi^*$ 264 $n \rightarrow \pi^*$	3391 NH ₂ , 1674 C=O, 2083, 2063 N ₃ , 1610 C=N, 1293 C-N

De la reacción del ligante pca con la respectiva sal metálica ya sea Co o Zn y aziduro de sodio en una relación molar 1:2:3 y 1:1:2 resultan dos compuestos con Co(II), un polímero $[\text{Co}_2(\text{pca})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2]_n$ **1** y un compuesto tetranuclear de valencia mixta Co(II)/Co(III) $[\text{Co}_4(\text{pca})_6(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_6]$ **2**. La formación de estos compuestos depende de dicha relación

estequiométrica, ya sea para obtener el tetrámero o el polímero. Observamos que cuando se emplea una relación estequiométrica mayor específicamente de aziduro de sodio; propicia la polimerización, ya que el modo de coordinación del ligante y el azido es el mismo en ambas estructuras. Sin embargo, los iones de Co(II) tienen una preferencia estructural por los átomos de N y O del ligante pca, tanto en el compuesto **1** como en **2** [58]; mientras que los iones de Co(III) en **2**, prefieren coordinarse con dos los átomos de N del ligante pca [58]. Esto se comprobó con un análisis detallado en el refinamiento de ambas estructuras para los átomos de O y N que tienen una densidad electrónica muy similar. Lo interesante en este tipo de síntesis clic es que, aunque dicha síntesis se ha utilizado más en la química orgánica o química supramolecular [60]; también en la síntesis de compuestos de coordinación están involucradas las características específicas para la formación de un compuesto y cumple con las características de un diseño con facilidad de síntesis experimental, reproducibilidad de los compuestos, además de que se realiza en poco tiempo de reacción, disolventes como agua y metanol, no se generan subproductos ya que se obtienen cristales y tienen un alto rendimiento [57].

En el caso del compuesto **3** se utilizó una relación estequiométrica 1:1:2, que es igual a la relación estequiométrica que se utilizó en el compuesto **2**; sin embargo, se obtuvo un compuesto dimérico $[\text{Zn}_2(\text{pca})_2(\mu_{1,1}\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]$, confirmando la hipótesis de que el aziduro de sodio en este tipo de reacciones es el que determina, ya sea, la formación de compuestos diméricos, tetrámeros o polímeros.

También, con base en el estudio de UV-Vis y difracción de Rayos X de monocristal se pudo conocer que la esfera de coordinación para los compuestos con iones de cobalto son hexacoordinadas con geometrías octaédricas. Para el compuesto de Zn^{II} la estructura es pentacoordinada con una geometría preferencial de bipirámide trigonal. Además, el ligante azido siempre se coordinó de manera *end-on* en todos los compuestos y era lo que se esperaba desde un principio, con base en la literatura la coordinación de manera *end-on* del ligante azido a más de un ion metálico favorece la interacción de superintercambio ferromagnética, sin embargo, cada compuesto tuvo sus particularidades que no dependían sólo de dicho modo de coordinación [61].

Además, se observó por Rayos X que los ángulos que se forman entre los iones de cobalto no son ortogonales; son mayores de 90° , lo que se correlaciona con los resultados de magnetismo donde los caminos de comunicación magnética a través del átomo de nitrógeno puenteando (*end-on*) son de superintercambio, favoreciendo el arreglo antiparalelo de los espines del ion cobalto (antiferromagnetismo). En el Capítulo II abordaremos con detalle este tipo de interacciones de superintercambio.

En la caracterización electrónica por la espectroscopia de IR y UV-Vis observamos muchas coincidencias en el espectro ya que las estructuras son muy similares y tienen enlaces iguales; por lo tanto, las transiciones electrónicas que esperamos observar aparecen en ambos compuestos, con la diferencia en energía de las bandas *d-d* debido a que se tiene un estado de oxidación diferente. Mientras que en el IR los espectros son muy parecidos y en la Tabla 1 se enlista el desplazamiento de las bandas con respecto al número de onda en el que aparece el de los ligantes y esto es debido a la formación de un enlace coordinado con los iones metálicos y el artículo se discuten con mayor profundidad dichos resultados [58, 59].

Los datos de RMN- ^1H del pca en DMSO- d_6 están reportados en la literatura [62] y se compararon con los compuestos **1-3** (Fig. 21). Se observó que los compuestos **1** y **2** tienen uno o más electrones desapareados debido a la aparición de señales anchas y en frecuencias altas ~ 120 ppm (Figs. A1 y A2). Es decir, los protones cercanos al ion paramagnético se desprotegen ya que el ion es altamente electronegativo y esto hace que la densidad electrónica alrededor de los protones sea menor y como consecuencia aparezcan con desplazamientos químicos en frecuencias altas. Por otro lado, los protones alejados del ion paramagnético, es decir, los protones protegidos, tienen una densidad electrónica mayor, lo que hace que los electrones apantallen a los núcleos y éstos perciban un campo magnético menor que el aplicado (H_0), como consecuencia, aparecen señales con desplazamientos químicos en ppm incluso negativas [46, 63]. De esta manera, también observamos tiempos de relajación de las señales de protón en la zona diamagnética muy cortos en **1** y **2** comparados con los tiempos de relajación del ligante antes de ser coordinado; es decir, las señales son mucho más anchas en los compuestos de coordinación que las señales que se observan del ligante (Fig. 21).

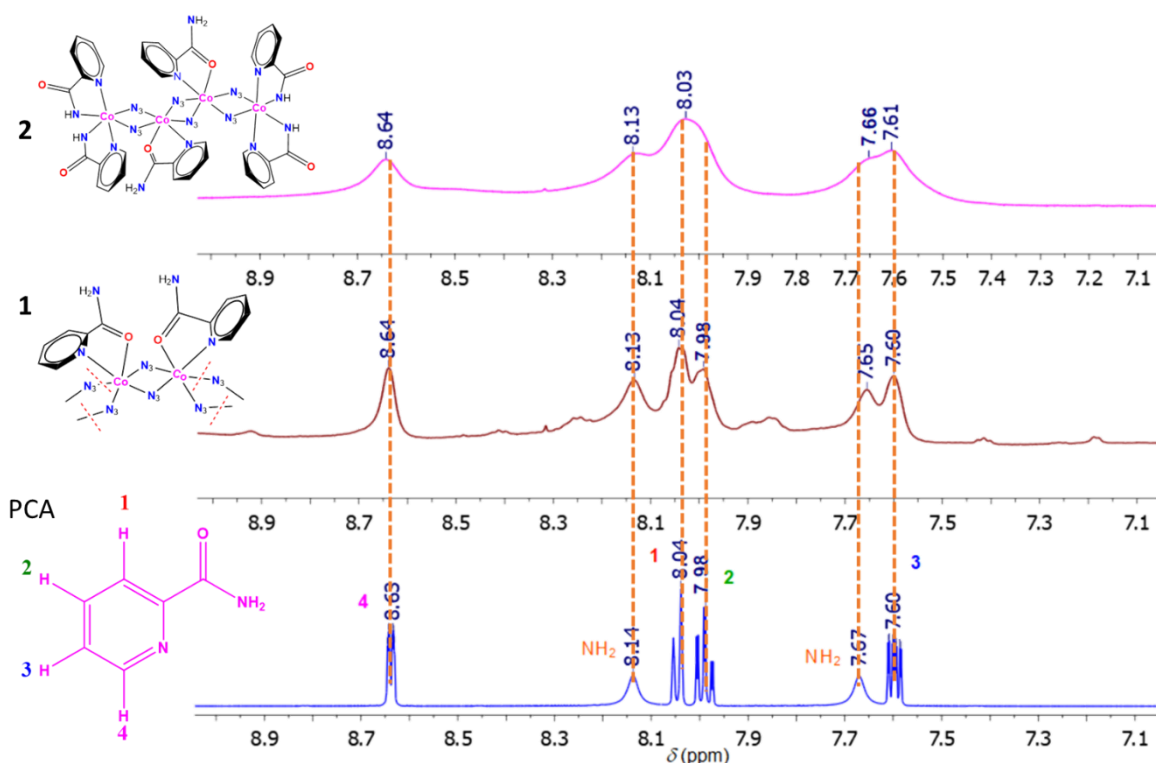


Figura 21. RMN- ^1H de los compuestos 1-2 en la zona diamagnética y el ligante pca en $\text{DMSO}-d_6$.

El compuesto 3, se sintetizó con la finalidad de ser un estándar en RMN- ^1H por ser un ion diamagnético y así poder asignar las señales pertenecientes a los protones del anillo aromático del ligante pca; sin embargo, no se observaron desplazamientos químicos significativos de dichos protones por lo que no se pudieron comparar con las señales observadas en el compuesto 1, 2 por lo tanto, no se pudieron asignar las señales de 1 y 2 en la zona diamagnética (Fig. 22) [59].

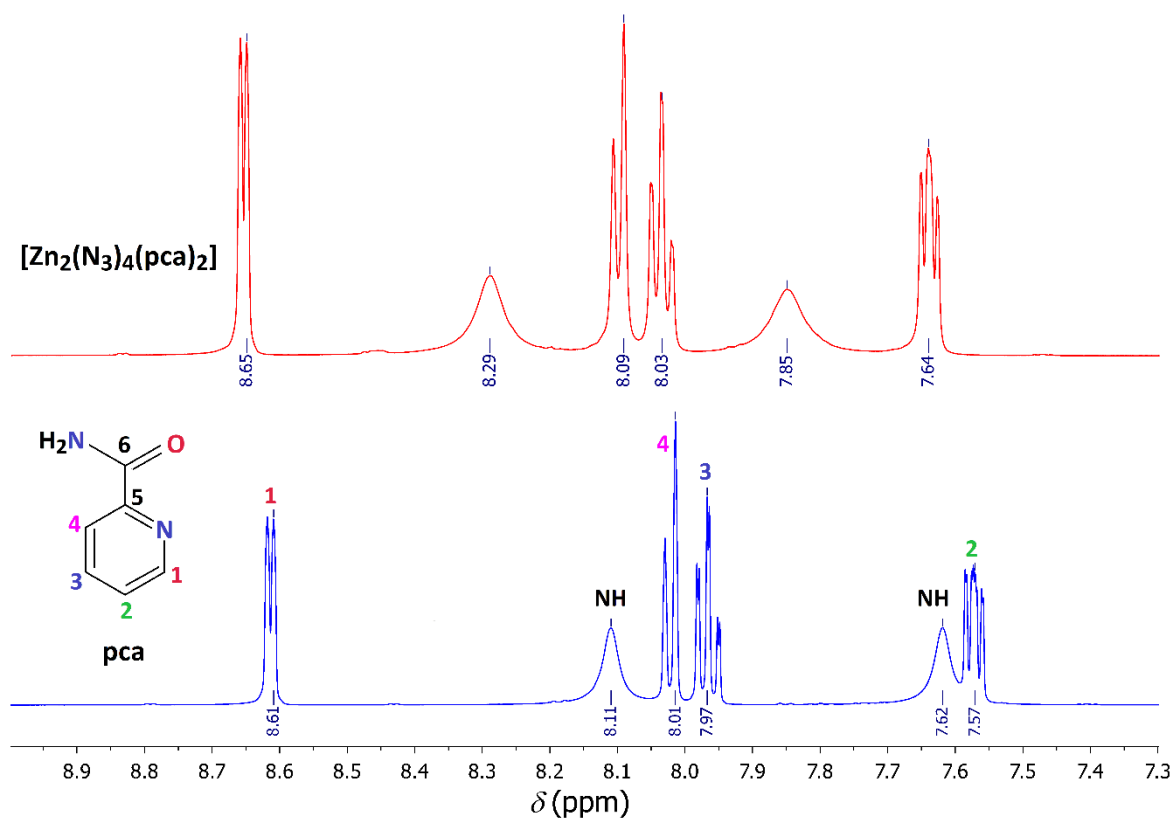


Figura 22. RMN- ^1H del *pca* y **3** en $\text{DMSO}-d_6$.

Dentro del estudio de RMN- ^1H para **1** y **2** se observaron señales muy cercanas a las señales pertenecientes al anillo aromático; es decir, estos compuestos presentaron señales en la zona diamagnética y en la zona paramagnética, esto es porque al tener interacciones antiferromagnéticas entre los espines desapareados, los protones experimentan la electronegatividad de los iones paramagnéticos, ya sea Co^{II} o Mn^{II} y como consecuencia los protones cercanos a estos iones aparecen a mayores frecuencias. Sin embargo, cuando tenemos interacciones de tipo ferromagnéticas, a parte de la electronegatividad de los iones paramagnéticos, los protones sienten mayormente el momento magnético de los espines electrónicos orientados a favor del campo magnético; por lo tanto, sus mecanismos de relajación son muy eficientes, observando un ensanchamiento mayor en las señales comparadas con los espectros de RMN- ^1H de compuestos que presentan interacciones antiferromagnéticas. En el caso del compuesto **2** donde el tetrámero tiene un ion metálico de Co^{III} y al ser de un campo ligante fuerte, su configuración es de bajo espín donde tiene todos

sus electrones apareados, por lo que se considera ser un ion diamagnético y en teoría se esperaría un espectro de RMN- ^1H con señales en la zona diamagnética. En nuestro grupo de investigación se han obtenido espectros con compuestos que tienen iones diamagnéticos como el Co^{III} y los espectros se pueden asignar muy bien [64].

Al ser **1** y **2** compuestos que presentan interacciones de intercambio antiferromagnéticas, se pudieron conocer y analizar los comportamientos magnéticos y electrónicos en compuestos homometálicos, antes de estudiar compuestos heterometálicos.

CAPÍTULO II

ABSTRACT

The field of molecular magnetism has focused on the synthesis and design of new compounds that have properties of molecular magnets and the interest is due to their applications in high-density information storage, molecular spintronics, quantum computing, and transition metal/lanthanide compounds are seen as the route to better SMMs. In this work we present the syntheses, structures, and magnetic properties of two 3d-4f heterometallic and one 3d homonuclear, compounds containing $H_4L = 2-\{[(2\text{-hydroxy-3-methoxyphenyl)methylene]amino}\}-2\text{-(hydroxymethyl)-1,3-propanediol}$ ligand and, the azide ligand as a bridge. **4** $[Mn(H_2L)_2]$ is a monomer of Mn^{IV} , **5** is $[Mn_8Dy_6(H_2L)_8(N_3)_6(O)_{10}(H_2O)_8(NO_3)_4]^{+2}2NO_3^- \cdot 16H_2O, 4C_2H_5OH$, consists of a tetradecanuclear $[Mn^{II,III,IV}_8Dy^{III}_6]$ cluster, and **6** is $[Co_2Dy(HL)_2(H_2O)_2(CH_3OH)(N_3)_3] \cdot (CH_3OH)(3H_2O)$ consists of polymeric $[Co^{III}_2Dy^{III}]$. Their complex structures give rise to interesting magnetic properties showing that in compounds **4** and **5** are exchange interactions ferromagnetic ($J = 88 \text{ cm}^{-1}$ in **4**; $J = 138 \text{ cm}^{-1}$ in **5**), in **6** exchange interaction is antiferromagnetic ($J_1 = -246 \text{ cm}^{-1}$) between the magnetic-spins. The ESR spectrum of **4** shows an axial signal for Mn^{IV} with g values of ~ 4 and ~ 2 for an octahedral complex having 4A_2 ground state, **5** shows an axial spectrum with a mixed spin of species of Mn^{II} , $s = 1/2$ and rhombic spectrum with Mn^{IV} , $s = 3/2$, **6** shows a typical signal of Dy^{III} associated with an $s = 5/2$ ground state, and a pattern of hyperfine (hf) and superhyperfine (shf) splitting due to nuclei of ^{163}Dy ($I = 5/2$), ^{59}Co ($I = 7/2$), and ^{14}N ($I = 1$), respectively. The magneto-structural analysis shows an increase of the Metal-Metal antiferromagnetic exchange interaction with the increasing angle $M_{3d}\text{-O-}M_{4f}$, $M_{3d}\text{-O-}M_{3d}$. Thus, **4** and **5** are good candidates for studies SMMs.

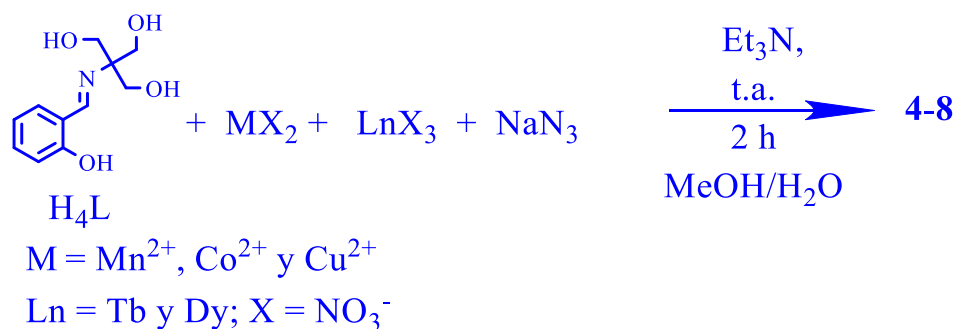
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los compuestos de coordinación 4-8

La síntesis del ligante 2-((2-hidroxi-bencilideno)-amino)-2-hidroximetil-propano-1,3-diol, H₄L fue reportado por Cungen y colaboradores [65] y también en mi trabajo de investigación realicé la síntesis del ligante en etanol cuyos resultados se incluyeron en un artículo publicado donde se discutieron aspectos de reactividad de ligantes similares [66].

En la obtención de los compuestos de coordinación se utilizó la metodología de síntesis clic [57] donde se obtuvieron monocristales para su estudio por cristalografía de rayos X; por lo que, ya no se buscó otro método de síntesis (Esquema 2) y los resultados están discutidos en el artículo en preparación de nuestro grupo de investigación y colaboradores [67].

En un matraz de bola de 50 mL se agregó el ligante H₄L disuelto en 5 mL de metanol y posteriormente se agregó la base trietilamina para desprotonar los -OH del ligante y se dejó con agitación; después de 0.5 h se adicionaron las sales M²⁺(NO₃)₂·nH₂O disueltas previamente en 5 mL de metanol. Posteriormente se dejó con agitación por media hora y se agregó el ligante azido, previamente disueltos en 3 mL de agua, se dejó 0.5 h con agitación a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo se filtró la disolución por gravedad y se dejó evaporar a temperatura ambiente. El mismo procedimiento se utilizó para la obtención de todos los compuestos.



Esquema 2. Esquema general de reacción de los compuestos de coordinación 4-8.

Se resolvieron las estructuras de monocristal de los compuestos 4, 5 y 6 (Fig. 23). El análisis estructural de rayos X revela que cristalizaron en una celda monoclinica para 4 y 6, triclínica para 5 con grupo espacial *C2/c*, *P2₁/n* y *P-1*, respectivamente. Los datos cristalográficos y

detalles del refinamiento de las estructuras están en el Apéndice B. Para los compuestos **7** y **8** no se pudieron resolver las estructuras de rayos X de monocristal y se propone una fórmula general para cada uno: $[\text{Mn}_n\text{Dy}_n(\text{H}_4\text{L})_n]$ **7** y $[\text{Mn}_n\text{Tb}_n(\text{H}_4\text{L})_n]$ **8**.

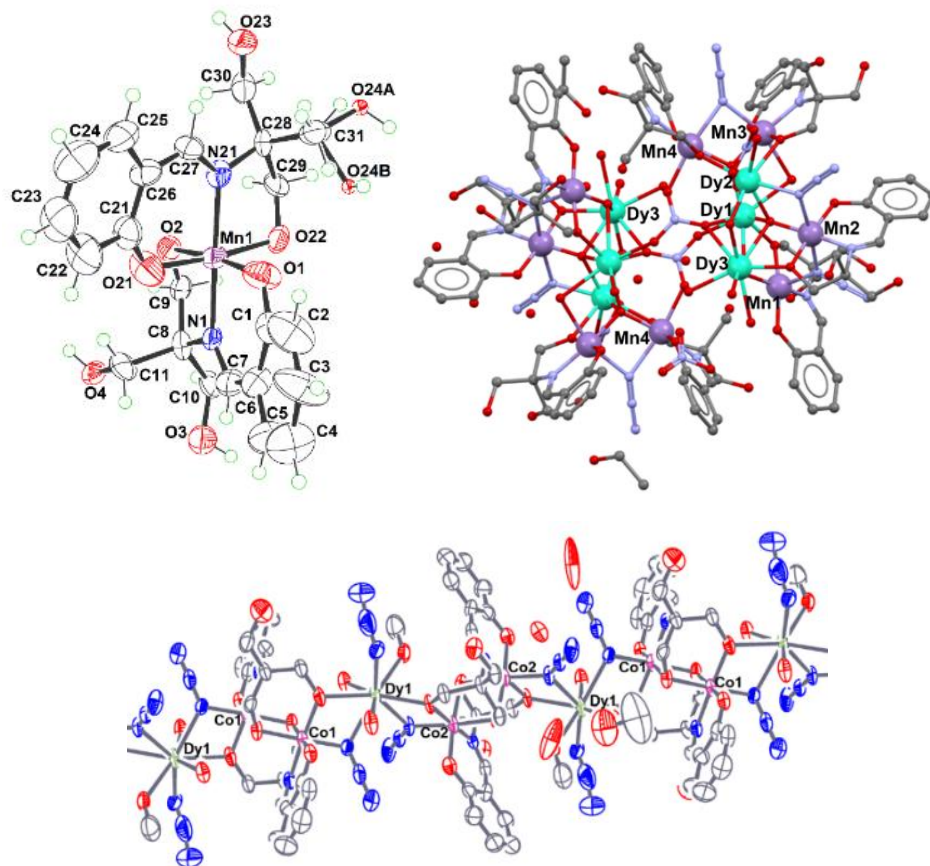
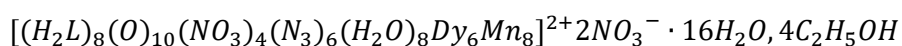


Figura 23. Estructura cristalina de **4-6**.

4-8 presentaron estados de oxidación de 2+ a 3+ y 4+ para los iones, ya sea de Mn o de Co. El valor del potencial redox de $\text{Mn}^{3+}\text{O}/\text{Mn}^{2+}$ en $\text{pH} = 8$ es $E^\circ = +1.79 \text{ V}$ y con $\Delta G = -173 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, para $\text{Mn}^{4+}\text{O}_2/\text{Mn}^{2+}$ en $\text{pH} = 8$, $E^\circ = +0.99 \text{ V}$ y con $\Delta G = -191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, y para el $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ en $\text{pH} = 8$, $E^\circ = +1.92 \text{ V}$ y con $\Delta G = -185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando que la reacción de oxidación es espontánea bajo esas condiciones [68]. Sin embargo, en los compuestos donde se coordinó el átomo de Dy, la sal que se utilizó fue el $\text{Dy}^{3+}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y no se observó una reducción u oxidación de dicho ion; ya que, el potencial redox de $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}^{2+}$ en $\text{pH} = 8$ es $E^\circ = -2.6 \text{ V}$ y con $\Delta G = 250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [68], observando que la reacción de oxidación no se lleva a cabo de manera espontánea bajo esas condiciones. Las reacciones se realizaron al menos 10 veces y los productos (así como los cristales, en el caso donde se obtuvieron)

siempre fueron los mismos; por lo que, la reacción es reproducible y estable bajo esas condiciones. Algo que mencionar en el proceso de síntesis es que todos los iones metálicos utilizados; a excepción del Dy^{III} , tendieron a aumentar su estado de oxidación inicial, y como se mencionó anteriormente, el potencial redox también permitió que bajo esas condiciones los compuestos lograran estabilizarse. En la Tabla 4 se presentan las características fisicoquímicas y electrónicas principales de los compuestos **4-8**.

Para el compuesto **5**, se realizó un análisis exhaustivo de cargas mediante la fórmula molecular proporcionada por el refinamiento en SHELX:



Por lo tanto, para la unidad asimétrica se tiene:

a) $4 H_2L \times 2- = 8-$				b) $4 H_2L \times 2- = 8-$			
$3 N_3 \times 1- = 3-$				$3 N_3 \times 1- = 3-$		$1 Mn \times 2+ = 2+$	
$3 NO_3 \times 1- = 3-$		$1 Mn \times 3+ = 3+$		$3 NO_3 \times 1- = 3-$		$1 Mn \times 3+ = 3+$	
$3 O \times 2- = 6-$		$3 Mn \times 4+ = 12+$		$3 O \times 2- = 6-$		$2 Mn \times 4+ = 8+$	
$2 O \times 2- = 4-$		$3 Dy \times 3+ = 9+$		$2 OH \times 1- = 2-$		$3 Dy \times 3+ = 9+$	
Total	24-	Total	24+	Total	22-	Total	22+

En donde se proponen dos posibilidades para los átomos de oxígeno: por Rayos X no se sabe si tienen o no un átomo de H. En el inciso a) se toman en cuenta dos oxígenos que aportan una carga de 2- dando una carga 4- para tener un total de 24 cargas negativas; por lo tanto, sólo se toman en cuenta un ion de Mn^{3+} y tres iones de Mn^{4+} , resultando un total de 24 cargas positivas y queda el balance de cargas. Sin embargo, en el inciso b) ahora se toman en cuenta dos oxígenos de OH que dan una carga 2-, para dar un total de 22 cargas negativas; entonces, ahora se proponen dos iones de Mn^{4+} , un ion de Mn^{3+} y un ion de Mn^{2+} para dar un total de 22 cargas positivas quedando balanceadas las cargas. Por medio de la espectroscopia de RPE se observaron señales con valores de g que pueden corresponder a iones de Mn^{2+} o Mn^{3+} , ya que en la literatura existen dichos valores de g para ambos [69].

La mayoría de los iones de Mn presentan una geometría octaédrica distorsionada y uno de ellos pirámide de base cuadrada, pero los iones de Dy^{III} son octacoordinados y

heptacoordinados, éstos presentan geometrías de dodecahedron, DD-8 y prisma trigonal de cara cuadrada monocapitada, TPRS-7 [70]. En **5** cabe mencionar que el core de los dieciséis iones de Mn y doce iones de Dy presentan una estructura de cubanos incompletos o “butterfly” y son muy raros en la química del Mn, hay pocos reportados (Figura 24 y Tabla 2) [71].

Tabla 2. Número de coordinación, geometría y estados de oxidación de los iones metálicos de **5**.

Ion metálico	Número de coordinación	Geometría	Estado de oxidación más probable
Mn1	5	C _{4v}	2+
Mn2	6	O _h	4+
Mn3	6	O _h	3+
Mn4	6	O _h	4+
Dy1	8	Dodecaedro (DD-8)	3+
Dy2	7	Prisma trigonal, cara cuadrada monocapitada (TPRS-7)	3+
Dy3	8	Dodecaedro (DD-8)	3+

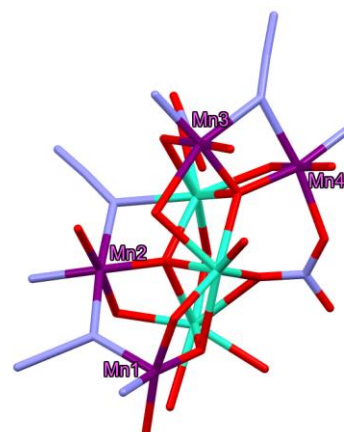


Figura 24. Core de **5**.

La separación intermolecular más corta entre los iones Mn3···Mn4 es 3.170(5) Å, y la más larga es 7.149(5) Å entre Mn1···Mn4, la distancia promedio entre los iones Mn···Dy es 3.555(4) Å, mientras que la distancia promedio entre los iones de Dy···Dy es 3.614(3) Å en la celda unidad. Tomando en cuenta estas distancias no podemos proponer un mecanismo de superintercambio directo ya que, mediante cálculos teóricos de distancias en este tipo de iones reportados, la distancia a la que se puede dar este tipo de interacción es a una distancia menor a 3.5 Å [72]. La separación entre Mn1···Mn4' en el clúster es 5.235(5) Å, y la distancia Dy1···Dy1 es 5.919(1) Å indicando que las moléculas están muy separadas como para proponer interacciones magnéticas de forma directa intraclúster, pero no descartamos otro tipo de interacciones [73]. Hay interacciones supramoleculares que estabilizan el clúster mediante moléculas de agua que forman puentes de hidrógeno vía O–H···N, involucrando

moléculas de agua coordinadas y átomos de N de los grupos de azido coordinada en modo *end-on* y terminal para formar una estructura en dos dimensiones en forma de hoja [71].

En la Tabla 3 se reportan las propiedades fisicoquímicas de **4-8** y su caracterización electrónica.

Tabla 3. Resumen de compuestos obtenidos y estudios electrónicos.

Compuesto	Color	Solubilidad	T. de fusión(°C)	UV-Vis (λ , nm)	IR (KBr, $\tilde{\nu}$, cm ⁻¹)
Mn²⁺ 4	Cristales marrones	H ₂ O, DMSO	200	203 $n \rightarrow \sigma^*$ 236 $\pi \rightarrow \pi^*$ 254 $n \rightarrow \pi^*$ 372 TCLM	3271, 3055 OH, 1604 C=N, 1539 C=C, 1307 C-O, 501 Mn-O
Mn²⁺, Dy³⁺ N₃ 5	Cristales oscuros	H ₂ O, MeOH	260	261 $\pi \rightarrow \pi^*$ 243 $\pi \rightarrow \pi^*$ 291 $n \rightarrow \pi^*$ 324 TCLM 380 TCLM	3365 OH, 2073 N ₃ , 1612 C=N, 1544 C=C, 1290 C-O, 563 Co-N, 453 Dy-O
Co³⁺, Dy³⁺ N₃ 6	Cristales marrones	H ₂ O, Etanol, Metanol, Butanol, DMSO y DMF	280	217 $n \rightarrow \sigma^*$ 244 $\pi \rightarrow \pi^*$ 299 $n \rightarrow \pi^*$ 387 TCLM 561, 631 $d-d$	3363 OH, 2073 N ₃ , 1622 C=N, 1541C=C 1298 C-O, 547 Co-N, 495 Dy-N
Mn²⁺, Dy³⁺ 7	Cristales cafés muy delgados	Acetonitrilo, hexano, etanol	217	278 $\pi \rightarrow \pi^*$ 312 $\pi \rightarrow \pi^*$ 377 TCLM 502 $d-d$	3275, 3045 OH 1604 C=N, 1541C=C, 1305 C-O, 497 Mn-O
Mn²⁺, Tb³⁺ 8	Cristales guindas muy pequeños	H ₂ O, parcialmente en éter, acetona, isopropanol	107	270 $\pi \rightarrow \pi^*$ 289 $\pi \rightarrow \pi^*$ 322 $\pi \rightarrow \pi^*$ 382 TCLM 482 $d-d$	3348, 3288 OH, 1604 C=N, 1541C=C, 1305 C-O, 578 Co-N, 445 Dy-O

En la Tabla 3 se muestran las transiciones electrónicas del espectro de UV-Vis de los ligantes H_4L y NaN_3 [68]. Para los compuestos **4-8** se pudo observar un desplazamiento de las bandas de los ligantes que interactúan con los iones metálicos. También se observó la aparición de bandas de transferencia de carga L–M. Se hizo un análisis mediante los diagramas de Tanabe y Sugano [74], así como los de Orgel [75] para la asignación de las bandas $d-d$, estas bandas son características de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición y específicamente para los compuestos **4, 5, 7 y 8** donde se tienen iones de Mn^{II} con una configuración $3d^5$, no se observan señales ya que están doblemente prohibidas por reglas de selección, pero también hay presencia de iones de Mn^{III} y Mn^{IV} que con base en los espectro de UV-Vis, no mostraron señales características de éstos [76]. Para los compuestos con iones de Mn^{IV} , tres transiciones $d-d$ son permitidas ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$, y ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$, para el Mn^{III} , se espera una transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_g$; sin embargo, no se observó absorción en un intervalo de 400-900 nm [77]. Para el ion Co^{III} ($3d^6$) de alto espín y en una geometría octaédrica tiene un símbolo del término 5D en el estado basal y de acuerdo con los valores de energía las dos transiciones que se observan en el espectro de **6** son asignadas a ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ y debido a la distorsión del octaedro se espera otra transición [78].

En los compuestos **5 y 6** donde el ligante azido está coordinado a los iones de Mn^{II} , Co^{III} y Dy^{III} de manera *end-on*, se observó en el espectro de infrarrojo el desplazamiento alrededor de 2073 cm^{-1} de dicha banda, el cual es indicativo del modo de coordinación del ligante azido y es congruente con su estructura de rayos X. En los demás compuestos no se observa en el espectro de IR la banda del ligante azido por lo que pudimos concluir que no se coordina a los iones metálicos.

Ya que existe una tendencia de coordinación del ligante azido de manera *end-on* y una correlación con los resultados de magnetismo, se propone un mecanismo que nos lleva a tener interacciones de superintercambio a través del átomo de oxígeno o de nitrógeno. El mecanismo de superintercambio propuesto por Anderson [79] vía el orbital $p\sigma$, donde el orbital $2p_z$ forma un enlace covalente parcialmente con $3d_{z^2}$ del catión (ion metálico) y el orbital $2p_y$ con el orbital $3d_{xy}$. El signo es + para estos enlaces; es decir, el espín desapareado producido en el anión es paralelo al espín del catión. Ya que $2p_z$ está ortogonal

a $3d_{xy}$ y $2p_y$ es ortogonal a $3d_{z^2}$, la interacción de intercambio entre el espín desapareado del anión y el del catión es ferromagnética (Fig. 25a). Por otro lado, el mecanismo propuesto por Goodenough y Kanamori [80] dan lugar a una interacción de intercambio entre orbitales no ortogonales antiferromagnética y por el principio de exclusión de Pauli, solo el electrón con espín opuesto al de los electrones t_{2g} puede transferirse de orbitales aniónicos de tipo π a orbitales t_{2g} . Por lo tanto, la interacción de intercambio entre los demás electrones y los orbitales t_{2g} del otro lado es antiferromagnética (Fig. 25b) [81]. Para concluir se enumeran las reglas de Goodenough y Kanamori:

- ✚ El traslape de los orbitales magnéticos de dos centros metálicos con una integral de traslape $S \neq 0$ da lugar a interacciones antiferromagnéticas.
- ✚ Cuando ocurre una superposición ortogonal de los orbitales magnéticos, el traslape $S = 0$ y la interacción magnética es ferromagnética.
- ✚ El traslape no ortogonal del orbital magnético de un centro metálico con un orbital lleno o vacío del otro centro metálico produce una interacción ferromagnética [80].

En **5**; por ejemplo, los ángulos que se forman Mn3–N68–Mn4 son muy cercanos a 90° , esto indica y se correlaciona con los resultados de magnetismo donde se propone que los caminos de comunicación magnética a través del átomo de oxígeno y nitrógeno puenteando (*end-on*) son de superintercambio favoreciendo el arreglo ferromagnético de los espines del Mn [82]; sin embargo, se propone un arreglo de espines canteados al observar la gráfica de M vs H [83]. En **6**; por ejemplo, los ángulos que se forman entre el Co2–O22–Co2 es aproximadamente 98° mostrando una interacción de superintercambio antiferromagnética [53, 84].

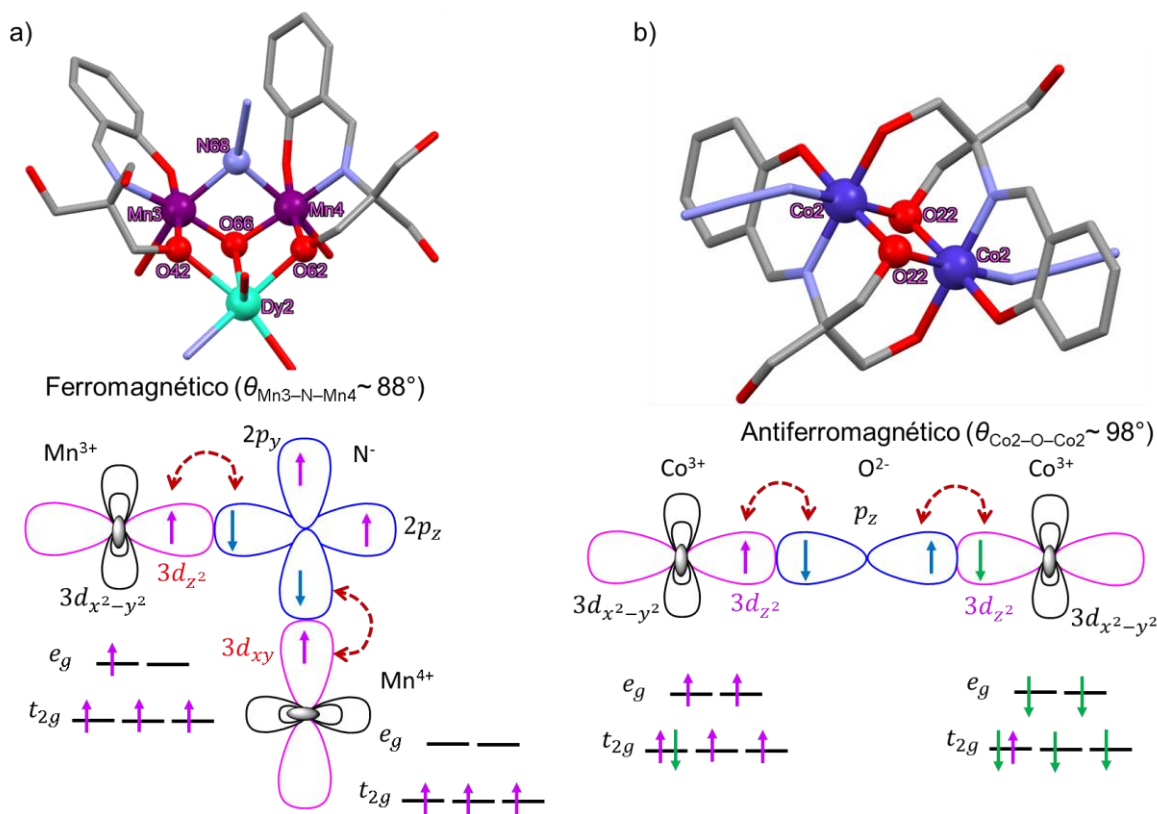


Figura 25. a) Interacción ferromagnética entre Mn3–N–Mn4 de 5, b) Interacción antiferromagnética entre Co2–O22–Co2 de 6.

En las interacciones de intercambio con iones metálicos 4f, se proponen nuevos modelos de interacción como el de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida o interacción RKKY [85]. Este modelo es muy usado para explicar las interacciones que se llevan a cabo entre espines de tierras raras mediados por electrones 4s [86]. Sin embargo, al ser un clúster de Mn₈Dy₆, es complicado descifrar el tipo de interacciones presentes, ya que debemos reconocer que la selección y el método adecuado para calcular el acoplamiento magnético entre dos espines es a veces muy difícil y sólo podemos proponer interacciones magnéticas microscópicas entre dos iones metálicos o modelo de dímeros [87].

Resonancia paramagnética electrónica

El Hamiltoniano de espín fenomenológico ampliamente aplicado en la química cuántica, a menudo también conocido como el Hamiltoniano de Dirac-Heisenberg-van Vleck [88], trata las interacciones de los espines electrónicos efectivos y se remonta al trabajo de Dirac, Heisenberg y van Vleck [89]. Dirac demostró que la energía potencial de dos espines de

electrones interactúan en un marco no relativista y depende de sus operadores de espín S_1 y S_2 .

En la actualidad el Hamiltoniano de espín de Heisenberg es muy utilizado debido a la descripción del acoplamiento magnético en clusters metálicos.

El Hamiltoniano que describe este tipo de sistemas es el siguiente Ec. (25):

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S}_z + \lambda\hat{L} \cdot \hat{S} - g\beta g_N \beta_N \left[\frac{\hat{S} \cdot \hat{I}}{r^3} - \frac{3(\hat{S} \cdot \vec{r})(\hat{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] + \hat{D} \left[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \hat{I}_z + A\hat{I}_z \cdot \hat{S}_z - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (25)}$$

Se realizaron simulaciones de RPE utilizando el software EasySpin (90), se propuso un sistema de espines $S = 3/2$ y $S = 1/2$, considerando sus interacciones hf con el núcleo de manganeso y espín nuclear $I = 5/2$, ZFS e interacciones dipolares, como se describe en el Hamiltoniano de la Ec. (25). Todas las simulaciones reproducen la posición del valor de g experimental y la forma de línea de la banda. En conjunto con los estudios de rayos X se asumen los estados de oxidación para los iones de manganeso dados en esta espectroscopia. Donde observamos el desdoblamiento de campo cero, el efecto Zeeman electrónico, interacciones dipolares e interacciones de intercambio.

6 mostró un espectro donde se pudo observar el desdoblamiento de campo cero. El desdoblamiento en campo cero se observa en una ampliación del espectro (Fig 26a), éste se da debido al ion Dy^{III} cuyo estado basal J tiene 16 estados degenerados ($2J_{\text{Dy}} + 1$) y está compuesto de subestados magnéticos, $m_J = \pm \frac{15}{2}, \pm \frac{13}{2}, \pm \frac{11}{2}, \pm \frac{9}{2}, \pm \frac{7}{2}, \pm \frac{5}{2}, \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ ($+J, J-1, J-2, \dots, -J$). Estas proyecciones del momento angular orbital total pueden ser afectadas por campo cristalino; por lo tanto, removerían la degeneración del estado basal en combinación con un fuerte acoplamiento s-o, reorientando el momento magnético de espín con la fuerza y la simetría del campo ligante. Si el campo ligante estabiliza los subniveles de m_J más grandes, el ion Dy^{III} exhibirá una anisotropía magnética sobre el eje fácil (Fig. 26b) [91].

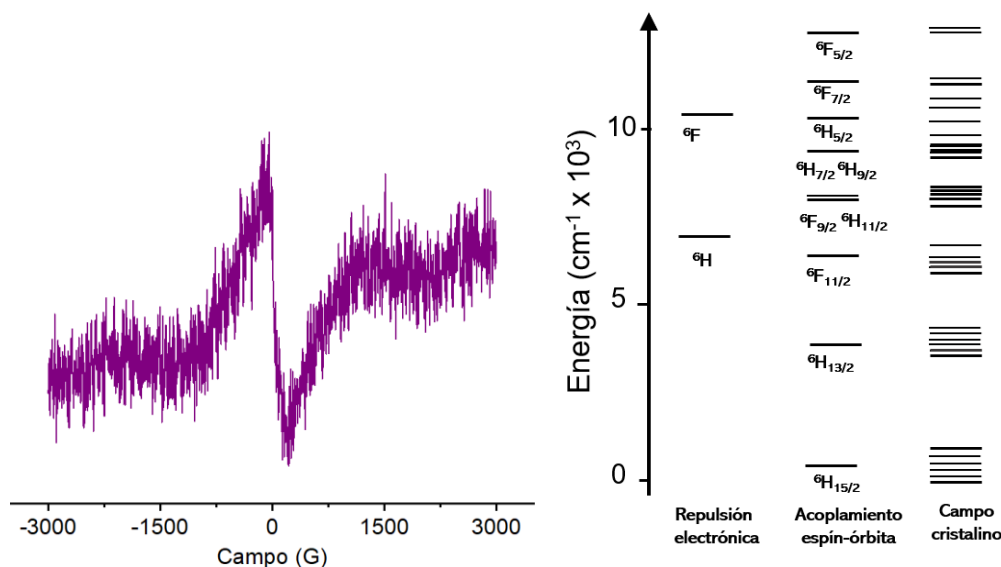


Figura 26. a) Ampliación en la zona del ZFS del compuesto **6** y b) Secuencia de perturbaciones y como consecuencia el desdoblamiento de los niveles de energía para el ion Dy^{III} .

A través del software EasySpin [90] se propusieron una serie de simulaciones para el espectro de **6** con la finalidad de reproducir las interacciones hf y shf que se presentan. Se esperan seis grupos principales de líneas debidas al acoplamiento de los electrones desapareados del Dy^{III} con su núcleo ^{163}Dy ($I = 5/2$); por lo tanto, aplicamos $(2nI + 1) = 6$. En cada señal encontramos tres señales más, y éstas son debidas al acoplamiento con tres nitrógenos no equivalentes que están coordinados al ion Dy^{III} . También se reproducen las interacciones shf debidas a la presencia del núcleo de ^{59}Co ($I = 7/2$). El número total de picos esperados son 24; $(2nI+1)(2nI+1) = 8 \times 3 = 24$. Los tres picos en cada grupo de las 6 líneas del espectro presentan un traslape con los 24 picos. Las líneas por el desdoblamiento del primer núcleo son mostradas en (A). El desdoblamiento por átomo de nitrógeno no equivalentes es indicado en (B), el siguiente desdoblamiento es debido al núcleo de cobalto y es indicado en (C). El espectro simulado se aproxima mucho al espectro experimental con las siguientes simulaciones.

1. El núcleo ^{163}Dy ($(2nI+1) = 6$) produce un espectro de RPE con seis líneas son observadas en la Fig. 27 (A).

2. Cuando el núcleo de ^{14}N ($I = 1$) se acopla con los electrones desapareados, observamos la estructura hiperfina hf donde cada una de las seis líneas principales tiene tres líneas por dicho acoplamiento y está en la Fig. 27 (B).
3. Después, cuando el acoplamiento es entre los electrones desapareados y dos núcleos de átomos de nitrógenos no equivalentes es indicado en la Fig. 27 (C).
4. Adicionamos el núcleo de ^{59}Co ($I = 7/2$) con el subsecuente desdoblamiento debido al acoplamiento shf , es demasiado pequeño para ser detectado; por lo tanto, las constantes de acoplamiento son muy pequeñas, debido a que la distancia del núcleo de Co es mayor, ver Fig. 27 (D).

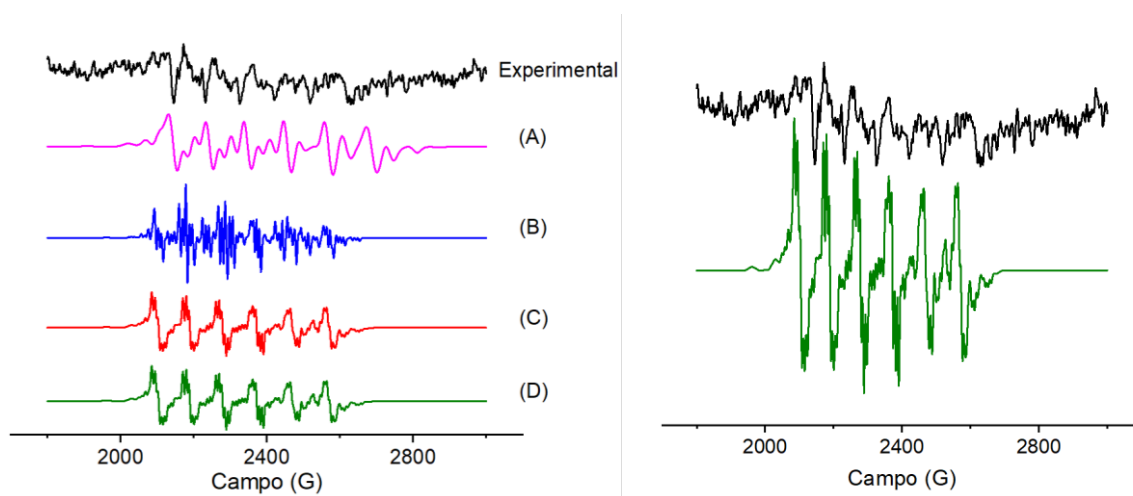


Figura 27. Zoom de espectro de RPE del compuesto **6** en DMSO a 90 K.

En **7** observamos un espectro axial e isotrópico para dos especies de Mn en 300 K con señales en $g \sim 2.138$ y 1.829 , que con base en la literatura son típicas de $s = 3/2, s = 1/2$, correspondientes a iones de Mn^{II} y Mn^{IV} . Cuando se mide a 77 K se observa un pequeño cambio en la estructura magnética del compuesto observándose señales con valores de $g \sim 4.055, 2.243$ y 1.903 (Fig. 28). En baja temperatura el espectro nos da una mayor información acerca de los sistemas de espín que se encuentran en la molécula, observando señales con valores de $g_{\perp} = 4.055$ y $g_{\parallel} = 2.243$, típicas de un espectro axial para Mn^{IV} , $s = 3/2$; mientras que la señal con $g = 1.903$, es característica de un espectro isotrópico para un Mn^{II} , $s = 1/2$. En un campo cristalino con simetría octaédrica, un ion $3d^3$ tiene un estado basal $^4A_{2g}$ que siempre da una resonancia en $g \sim 2.0$. La distorsión y acoplamiento s-o provocan desdoblamientos en el estado basal cuarteto en dos dobletes de Kramers separados por $2(D^2 + E^2)$, donde D y E

son parámetros de desdoblamiento de campo cero, axial y rómbico. Cuando $E/D = 0$ en un campo axial el espectro es dependiente de la magnitud del desdoblamiento de campo cero [92]. Cuando $2D$ es mucho mayor que $h\nu$ (0.31 cm^{-1} , banda X), la señal en campo bajo es intensa y la señal con $g \sim 2$ es pequeña. Pero cuando $2D$ es pequeña, la señal con $g \sim 2$ es más intensa con una señal relativamente pequeña en la región de campo bajo. Esto se observa en el espectro de **7**. Por lo tanto, se presenta el caso con distorsión axial donde $2D \ll h\nu$ [93]. El ambiente electrónico de los ligantes provocan una distorsión del octaedro perfecto para la geometría alrededor de los iones de Mn.

La relación de áreas es $A_{300\text{K}}/A_{77\text{K}} = 0.05 < 3.89$, valor típico para un compuesto paramagnético; por lo que, sugiere una interacción de intercambio antiferromagnético [94].

Tomando en cuenta lo anterior el Hamiltoniano que describe el espectro es igual al de la Ec. (25).

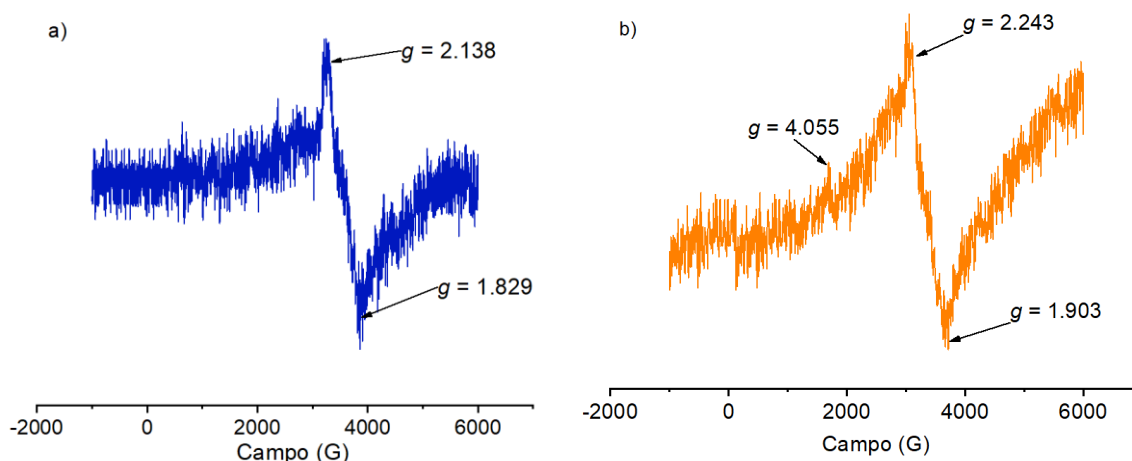


Figura 28. Espectro de RPE del compuesto **7** a) 300 K y b) 77 K.

En **8** se realizó el estudio a 300 K dando un espectro con señales en $g \sim 4.937$, 3.057 y 2.002 , que con base en la literatura se propone que son valores de g para sistemas de $s = \frac{3}{2}$ y $s = 1/2$, correspondientes a iones de Mn^{II} y Mn^{IV} . La señal con $g \sim 2$ presenta desdoblamiento hf debidas a la interacción de los electrones desapareados con su núcleo ^{55}Mn ($I = 5/2$) y con una constante de acoplamiento $A_{hf} = 96 \text{ G}$ (269 MHz) que corresponde a núcleos con iones de Mn^{+2} (Fig. 29) [95]. La relación de áreas es $A_{300\text{K}}/A_{90\text{K}} = 8.25 > 3.33$, valor típico para un

compuesto paramagnético bajo esas condiciones; que sugiere una interacción de intercambio ferromagnético [94].

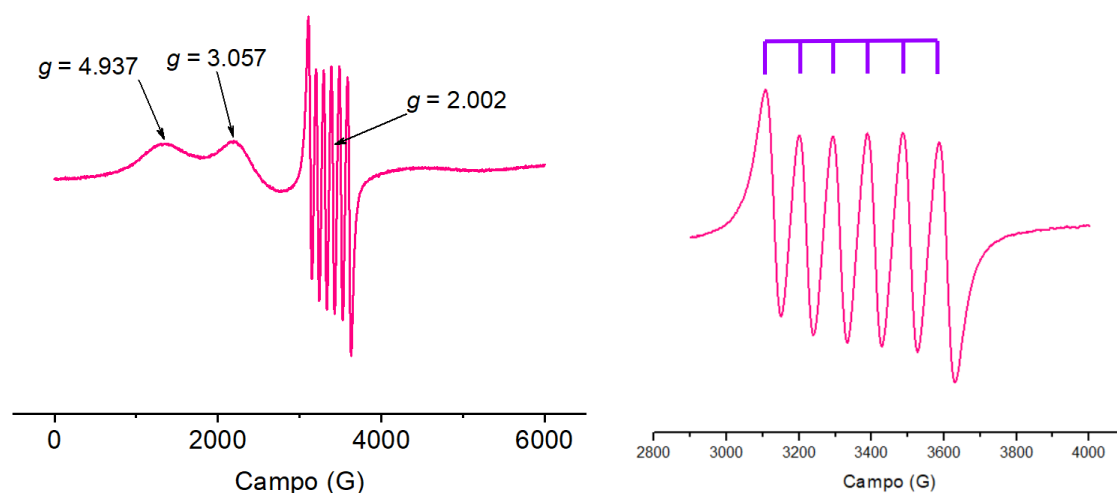


Figura 29. Espectro de RPE del compuesto **8** a 300 K (Izquierda). Ampliación del desdoblamiento hiperfino (Derecha).

Se hizo un estudio de RPE variando la temperatura desde 90 K hasta 300 K y se observa un cambio en la estructura magnética del compuesto con valores a 90 K de $g = 4.837$, 3.252 y 1.935 y a 300 K los valores son $g = 5.009$, 3.100 y 2.167 (Fig. 30). Se observó que disminuye el valor de g al disminuir la temperatura indicando que la molécula al tener menos grados de libertad cambia su estructura magnética; y por lo tanto, aumenta la probabilidad de las transiciones. El Hamiltoniano que describe las posibles interacciones presentes en el espectro es el mismo descrito en la Ec. (25).

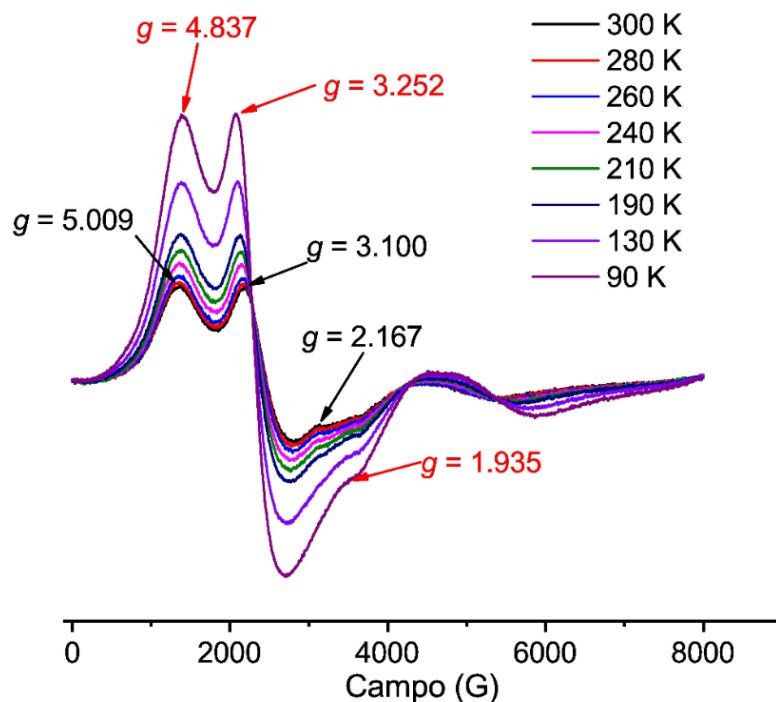


Figura 30. Espectro de RPE del compuesto **8** en diferentes temperaturas desde 90 K hasta 300 K.

La señal con $g \sim 4.9$ se ha observado en el estudio de RPE de un compuesto involucrado en el proceso de fotosistemas. En plantas, las reacciones que son dependientes de la luz usan energía lumínica para formar moléculas necesarias para la siguiente etapa de la fotosíntesis. Hay una reacción fotosintética que es catalizada por un grupo de Mn_4CaO_5 ubicado dentro del complejo protéico de membrana del fotosistema II (PSII) y es primordial en el proceso. Este grupo experimenta cuatro estados redox consecutivos conocidos como estados S_i ($i = 1$ a 4) por la absorción consecutiva de cuatro fotones por el centro de reacción PS II (ciclo Kok) [96a]. La energía acumulada se utiliza para la oxidación del agua y el catalizador vuelve al estado S_0 en el ciclo de Kok (Fig. 31). El estudio de RPE propone una interacción dimérica entre dos iones de Mn^{III} y Mn^{IV} en el estado S_1 [96b].

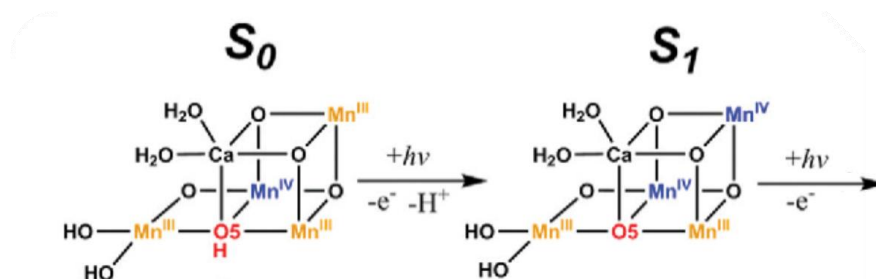
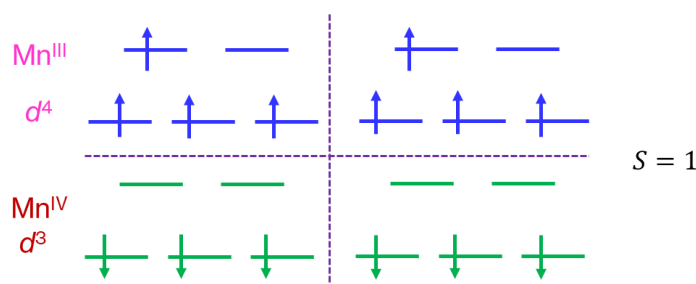


Figura 31. Mn_4CaO_5 involucrado en el estado S_0 y S_1 del Fotosistema II.

En el clúster se observa que se tienen dos iones de Mn^{III} , $s = 2$, y dos de Mn^{IV} , $s = 3/2$ y es posible considerar una interacción dimérica entre ambos iones. Por lo tanto, el $S = 1$, y con base en estudios teóricos, el arreglo queda de la siguiente manera (Esquema 3):



Esquema 3. Arreglos de espín para la interacción de dos iones de Mn^{III} o dos iones de Mn^{IV} .

En **8**, la señal de RPE con $g \sim 4.9$ y ancho de línea a la altura media de $\Gamma = 647 \text{ G}$, es consecuencia de la interacción dimérica entre ambos iones de Mn^{II} y Mn^{IV} que se encuentran puenteados a través de átomos de oxígeno y está acorde con el valor reportado de $\Gamma = 600 \text{ G}$ para la señal encontrada en S_1 del fotosistema II [97]. Por lo tanto, para este compuesto se propone que existe más de un ion de Mn.

El ion de Mn^{IV} , $s = 3/2$, puede presentar desdoblamiento de su estado basal en dos dobletes de Kramers debidos a distorsiones en la geometría de la molécula o por acoplamiento s-o. Cuando se aplica el campo magnético esos estados magnéticos pueden ser desdoblados y pueden dar lugar a transiciones EPR (Fig. 32). Con base en la literatura la señal alrededor de $g \sim 3$ se debe a una transición intra doblete del estado $m_s = \pm 1/2$, donde $D > 0$ (Fig. 32) [98].

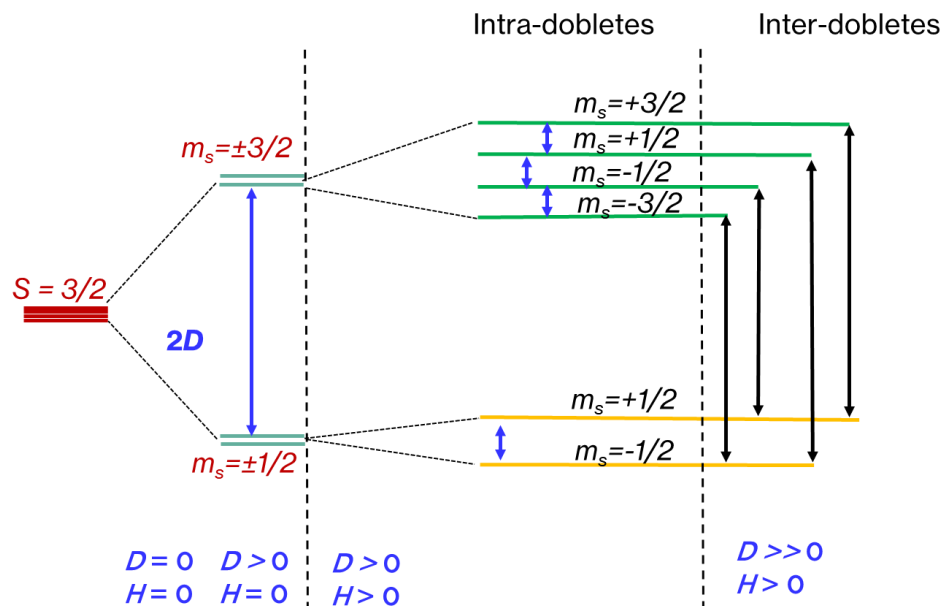


Figura 32. Desdoblamiento de los dobletes de Kramers para un $S = 3/2$.

Entonces, aunque aún no se tiene la estructura de rayos X con la que podamos hacer una correlación, se proponen los estados de oxidación de los iones de Mn y las posibles interacciones entre ellos.

Curvas de χ vs T y χT vs T

Como hemos visto anteriormente la respuesta magnética de los compuestos de coordinación con iones de metales de transición es debida a los electrones desapareados que se encuentran en una molécula al aplicar un campo magnético [53, 54]. Se ha explicado anteriormente la correlación que se establece entre la estructura espacial y la estructura magnética en los compuestos de coordinación. Las interacciones entre los centros metálicos son:

- i. A través del espacio y son interacciones dipolares espín-espín $< 1 \text{ cm}^{-1}$ separados por una distancia $\sim 5 \text{ \AA}$.
- ii. A través del enlace metal-ligante con carácter covalente coordinado y es $\sim 1\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$. Éste se clasifica como superintercambio (a través de un traslape de los orbitales d del ion metálico con los orbitales del ligante puente).
- iii. El llamado intercambio directo (a través de un traslape directo de los orbitales d del ion metálico) [99].

El origen de las interacciones de intercambio nos ayuda a pensar en el análisis mecano-cuántico de un sistema de dos electrones. El modelo que más utilizamos en magnetismo es el llamado modelo de Heisenberg, este modelo describe la interacción entre espines en una red con N sitios donde generalmente $N \rightarrow \infty$. Este es un problema como la ecuación de Schrödinger, donde no se puede resolver exactamente para el cálculo de energía. Sin embargo, se han utilizado varias teorías como la de perturbación para llegar a un valor de energía más próximo al valor de una energía experimental.

Derivamos el modelo de Heisenberg [54, 86] comenzando con un sistema de dos electrones que tienen coordenadas espaciales $\vec{r}_1$ y $\vec{r}_2$, asumimos que las dos partículas no interaccionan entre ellas y se encuentran en estados que pueden ser representados por funciones de onda de un solo electrón, $\varphi_a(\vec{r}_1)$ y $\varphi_b(\vec{r}_2)$.

Por lo tanto, la función de onda total del sistema para un estado con espín total, S . Donde puede tomar dos valores:

$S = 0, m_S = 0$ un estado singlete y la función es simétrica.

$S = 1, m_S = \{-1, 0, +1\}$ un estado triplete y la función es antisimétrica.

Las funciones de onda están dadas por:

$$\psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) + \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)] \quad \text{Ec. (26)}$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_a(\vec{r}_1)\varphi_b(\vec{r}_2) - \varphi_a(\vec{r}_2)\varphi_b(\vec{r}_1)] \quad \text{Ec. (27)}$$

Y las energías de los dos posibles estados son:

$$E_S = \int \psi_S^* \hat{H} \psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Ec. (28)}$$

$$E_T = \int \psi_T^* \hat{H} \psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Ec. (29)}$$

las funciones de onda están normalizadas.

Formalmente estamos hablando de una interacción espín-espín; por lo tanto, la diferencia entre las dos energías es:

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a^*(\vec{r}_1) \psi_b^*(\vec{r}_2) \hat{H} \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{Ec. (30)}$$

La diferencia de energía entre el estado singlete y el estado triplete puede ser parametrizada usando:

$$\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$$

Considerando el acoplamiento entre dos espines, el Hamiltoniano está dado por:

$$\hat{H} = A\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. (31)}$$

Donde $\hat{S}_1$ es el operador de espín del electrón 1 y $\hat{S}_2$ es el operador de espín del electrón 2.

El espín total puede ser representado por el operador: $\hat{S}_{Total} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$

Por lo tanto, el cuadrado de estos operadores es: $(\hat{S}_{Total})^2 = (\hat{S}_1)^2 + (\hat{S}_2)^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$

Los eigenvalores de $(\hat{S}_{Total})^2$ están dados por $s(s + 1)$,

$$(\hat{S}_{Total})^2 = \begin{cases} 2 & \text{para } s = 1 \\ 0 & \text{para } s = 0 \end{cases} \text{ respectivamente.}$$

El eigenvalor de $(\hat{S}_1)^2$ y $(\hat{S}_2)^2$ es $3/4$

Ya que $\hat{H} = A\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$

$$\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{si } s = 1 \\ -\frac{3}{4} & \text{si } s = 0 \end{cases}$$

Entonces, ya que $\hat{H} = A\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$

$$E = \begin{cases} \frac{A}{4} & \text{si } s = 1 \\ -\frac{3A}{4} & \text{si } s = 0 \end{cases}$$

El Hamiltoniano se puede escribir como un Hamiltoniano Efectivo:

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{Ec. (32)}$$

Este Hamiltoniano es la suma de un término que es constante y un término que depende del espín; por lo tanto, se puede definir la constante de intercambio (o integral de intercambio) como:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} = \int \psi_a^*(\vec{r}_1)\psi_b^*(\vec{r}_2)\hat{H}\psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)d\vec{r}_1d\vec{r}_2 \quad \text{Ec. (33)}$$

El término dependiente de espín en el Hamiltoniano Efectivo se puede escribir como:

$$\hat{H}_{espín} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad \text{Ec. (34)}$$

Si $J > 0$, $E_S > E_T$ y el estado triplete es favorecido, $S = 1$; pero si $J < 0$, $E_S < E_T$ y el estado singlete es favorecido, $S = 0$.

El desarrollo de interacciones entre espines anteriormente descrito es la teoría canónica desde la mecánica cuántica que se reconoce que las interacciones entre los espines vecinos aplican a todos de la misma manera en toda la molécula.

Esto motivó a proponer el Hamiltoniano del Modelo de Heisenberg:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Ec. (35)}$$

Donde J_{ij} es la constante de acoplamiento entre los espines i^{th} , j^{th} , el factor de 2 es omitido porque la suma incluye cada par de espines dos veces. También se puede escribir como:

$$\hat{H} = -2\sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{Ec.(36)}$$

El factor de 2 aparece porque la suma sobre $i > j$ evita el doble conteo.

- Si los dos electrones están en el mismo átomo, la integral de intercambio es usualmente positiva, $J > 0$. Esto estabiliza es estado triplete y asegura un estado espacial antisimétrico que minimiza la repulsión de Coulomb entre los dos electrones manteniéndolos separados. Esto es consistente con la primera regla de Hund.
- Si los dos electrones están en átomos vecinos, la integral de intercambio es negativa, $J < 0$. Un sistema en conjunto es una combinación de un estado centrado en un átomo y un estado centrado en el otro. Por lo tanto, los electrones pueden ahorrar energía cinética formando enlaces porque esto les permite estar en un espacio mayor. Los estados correctos a considerar ahora no son los orbitales atómicos sino los orbitales moleculares. Estos pueden ser de enlace (espacialmente simétricos) o antienlazantes (espacialmente antisimétrico), los orbitales antienlazantes son más energéticos y esto se debe a que el orbital antienlazante tiene una mayor energía cinética y favorece es estado singlete, $S = 0$ [86].

En los compuestos **4-8** las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en un intervalo de temperatura de 2-300 K con un campo aplicado de 1000 Oe. El tratamiento de

los datos de magnetización es mediante el ajuste de los datos probando una serie de ecuaciones que se basan en modelos de comportamientos magnéticos. En la práctica se prueban ecuaciones donde se contemplan arreglos de espines tanto ferromagnético como antiferromagnético y los modelos que muchas veces ajustan este orden magnético son: Modelo de Curie [53], Curie-Weiss [53, 54], Ising [100], Hatfield y Hodgson [101], Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada [102], Bonner-Fisher, Myers entre otros.

El modelo de Ising (ferromagnético) es un modelo simple de ferromagnetismo que proporciona información sobre cómo las transiciones de fase magnéticas y el comportamiento no analítico de las cantidades termodinámicas a través de las transiciones de fase ocurren en la física. Consideramos una red que contiene un giro en cada sitio que puede apuntar hacia arriba (+1) o hacia abajo (-1). El Hamiltoniano de Ising para este sistema es:

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - h \sum_{i=1}^N S_i \quad \text{Ec. (37)}$$

Donde J es la constante de acoplamiento positiva, $\langle ij \rangle$ denota la suma sobre el vecino más cercano, $S_i = +1$ o -1 , es el valor del espín sobre el i th sitio, h es el campo magnético externo en la dirección z y N es número de sitios sobre la red [100].

Por otro lado, Bleaney y Bowers [102] proponen que la interacción de intercambio magnético entre dos centros metálicos se da a través del traslape de la función de onda de los orbitales del ion metálico vecino y es muy sensible a cambios en su posición (Ec. (38)).

$$\chi_M T = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{3k_B T} \left[\frac{1}{3 + \exp\left(-\frac{2J}{k_B T}\right)} \right] \quad \text{Ec. (38)}$$

Sin embargo, con el paso de los años hubo correcciones a la ecuación de Bleaney-Bowers donde se agregó el paramagnetismo independiente de la temperatura, cuyo valor es del orden de $10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, es siempre positivo. Este TIP surge debido a una mezcla de la función de onda del estado basal y del estado excitado que no están térmicamente poblados. Después de dicha modificación a la ecuación agregando el paramagnetismo independiente de la temperatura (TIP o $N\alpha$) y un factor ρ , que es una fracción de especies no acopladas, denominadas impurezas paramagnéticas [102], se obtuvo un mejor ajuste en los datos de susceptibilidad dando la siguiente ecuación:

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{3(T-\theta)} \left[1 + \frac{1}{3} \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1} (1 - \rho) + \frac{(N\beta^2 g^2)\rho}{4kT} + N\alpha \quad \text{Ec. (39)}$$

En los compuestos reportados en esta tesis el modelo que mejor se ajusta a los datos es el de Bleaney-Bowers [102]. En dicha ecuación se contempla una interacción de acoplamiento de intercambio intramolecular para sistemas diméricos. Entonces, los datos de susceptibilidad magnética de los compuestos fueron ajustados con base en el Hamiltoniano de Heisenberg; $\mathcal{H} = -2JS_1 \cdot S_2$ [53,54, 103], con la ecuación de Bleaney-Bowers (Ec. (38)).

Debido a interacciones como acoplamiento s-o, para un sistema $s = 3/2$ se tienen dos dobletes de Kramers; por lo que, la despoblación de los dobletes de Kramers de mayor energía provocan la disminución del producto $\chi_M T$. También está asociada a la presencia de anisotropía magnética y una débil interacción antiferromagnética en el clúster [102].

Se utilizó el Hamiltoniano de Heisenberg donde describe el acoplamiento entre dos sistemas de espín, $\hat{H} = -2J (\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2)$ [56, 103], respecto a la correlación y análisis con la estructura de rayos X se discute a profundidad en el artículo [67], teniendo en cuenta que los ángulos $\sim 90^\circ$, que se forman entre Mn–O–Dy o Mn–O–Mn dan lugar a interacciones ferromagnéticas y los ángulos $> 90^\circ$ promueven una interacción de intercambio antiferromagnética [104].

Los estudios de M vs H a 3 K nos llevaron a confirmar las posibles interacciones ferromagnéticas; sin embargo, la curva de magnetización no satura en un intervalo de -5 a 5 T, esto nos indicó un posible arreglo de espines cantedos; es decir, que bajo esas condiciones los espines no logran alinearse completamente con la aplicación de campo magnético en la dirección z y con la restricción del sistema con temperatura baja. La magnetización dependiente del campo a bajas temperaturas muestra que la magnetización incrementa ligeramente con el campo directo aplicado sin llegar a la saturación. Este comportamiento indica la presencia de anisotropía magnética o la pérdida de estados basales bien definidos sugiriendo la presencia de estados excitados de baja energía que pueden estar poblados con una corriente directa aplicada [105].

En el clúster Mn_8Dy_6 mediciones de susceptibilidad con corriente directa (DC) nos pueden dar una hipótesis de la existencia de baja relajación magnética y se pudiera comprobar con mediciones de susceptibilidad con corriente alterna (AC) (Fig. 33a). La histéresis que se observa es inusual debido a que presenta un campo coercitivo de ~ 28 Oe y ~ -22 Oe y la

magnetización remanente es ~ 0.0014 emu y ~ -0.0016 emu, relativa a la posición cero del campo, pero aparece una discontinuidad alrededor de 0.10 T, 0.34 T y 0.50 T (Fig. 33b). Esta discontinuidad puede ser debida a la superposición del eje difícil de la anisotropía uniaxial con el eje fácil del compuesto medido en bulk [100]. Los efectos de la anisotropía magnética están directamente relacionados con la forma de los lazos de histéresis y controla la coercitividad y la remanencia. Existen muchos efectos que pueden combinarse para observar ese comportamiento, tales como una pequeña anisotropía de barrera intrínseca de cada unidad del clúster, interacciones inter-unidad, campo magnético no homogéneo, entre otras [106].

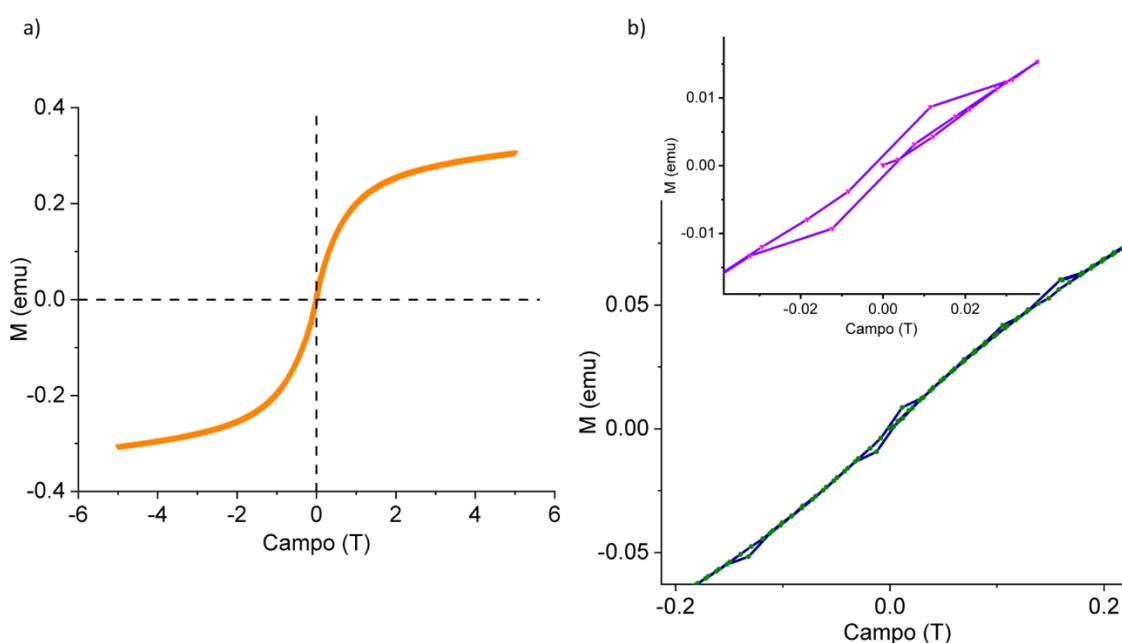


Figura 33. a) Curva de M vs H de 5, b) Lazos de histéresis en forma de moño y ampliación del lazo de histéresis a campos ~ 0.02 T.

Por lo tanto, en los compuestos **4** y **5**, los ángulos entre Mn–O–Dy, Mn–N–Dy son $\sim 90^\circ$, acoplamiento ferromagnético ocurre entre los iones de $\text{Mn}^{\text{II/IV}}$ o $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}$. Además, las interacciones magnéticas en esta serie de compuestos surgen de la suma de interacciones que ocurren entre M-Dy^{III} (μ^2 -O y el ligante puente de manera *syn-syn* N_3), también $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ (puenteando $\mu^3\text{-OH}$) adicionalmente a las propiedades magnéticas intrínsecas de los iones Ln^{III} [107].

Para **6**, se utilizó el modelo de Bleaney-Bowers (Ec. 38) [102] y se ajustaron los datos experimentales obteniendo un valor de $J = -246 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2$. Estos valores indican que las interacciones que existen son antiferromagnéticas y es consistente con la estructura de rayos X ya que los ángulos que se forman entre Co–O–Dy y Co–N–Dy son mayores a 90° .

Para el compuesto **7**, el producto $\chi_g T$ es $0.003 \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$ y $0.01 \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$ a temperatura ambiente y se compara con el valor esperado para un ion de Dy^{III} ($s = 5/2$) ($14.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) y un ion de Mn^{II} ($S = 1/2$) ($0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), conforme disminuye la temperatura el valor de $\chi_M T$ a 2 K es $0.003 \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$ y $0.0082 \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$ (Fig. 34), menor al valor esperado proponiendo que sólo está presente un ion de Mn y un ion de Dy, por lo tanto, las interacciones que se observan son antiferromagnéticas [108].

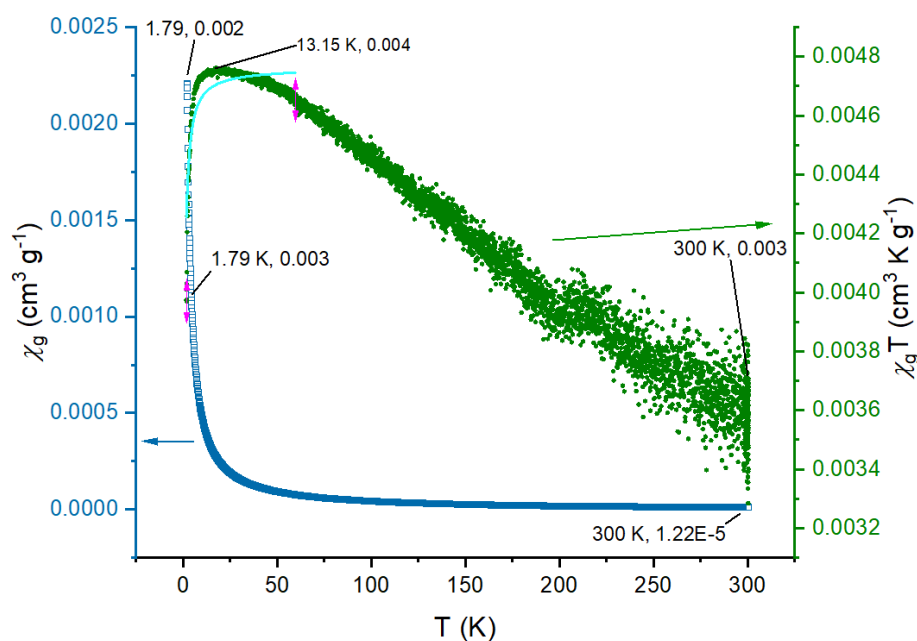


Figura 34. Estudios de magnetización dependientes de la temperatura del compuesto **7**.

Para el compuesto **8** el producto $\chi_g T$ es $0.01 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ a temperatura ambiente y se compara con el valor esperado para un ion de Tb^{III} ($s = 3$, 7F_6) ($11.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) y un ion de Mn^{2+} ($s = 1/2$) ($0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), conforme disminuye la temperatura el valor de $\chi_g T$ a 2 K es $0.0082 \text{ cm}^3 \text{ K g}^{-1}$ (Fig. 35), menor al valor esperado presentando interacciones antiferromagnéticas, aunque aún no se tiene un peso molecular con el que se pueda comparar directamente se proponen dichas interacciones [109].

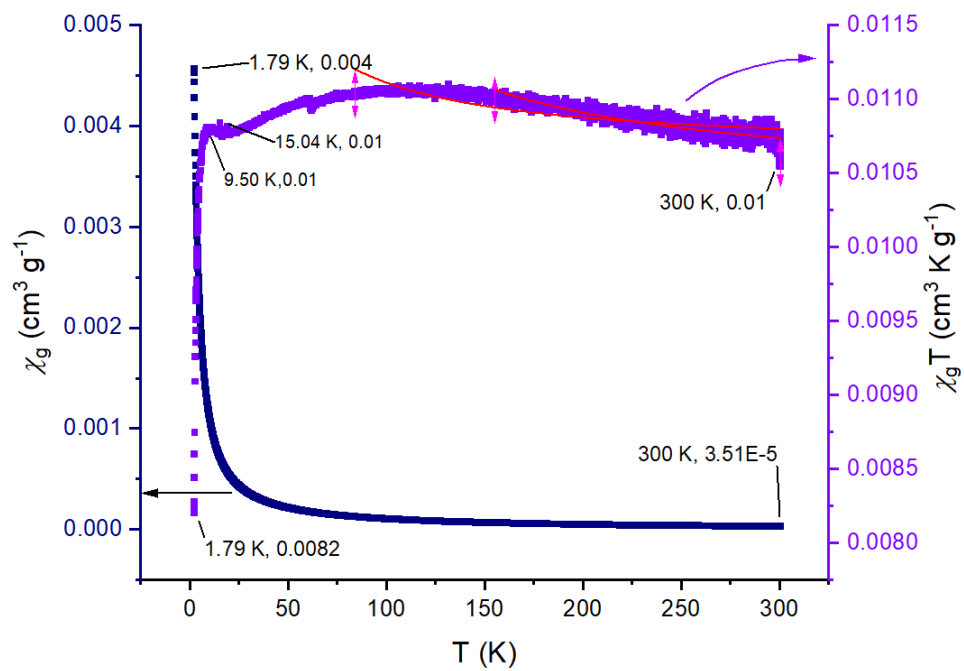


Figura 35. Estudios de magnetización dependientes de la temperatura del compuesto **8**.

CONCLUSIONES

Mediante la síntesis de los compuestos **1-8** se pudo entender que existen varios factores para la formación de dichos compuestos, incluyendo la disposición de los grupos funcionales en los ligantes quelatos o multidentado, el ion metálico y principalmente la relación estequiométrica para que se coordinara o no el ligante puente azido. Fue importante analizar, discutir e integrar previamente los resultados de los tres primeros compuestos con iones *3d* para poder después analizar los compuestos obtenidos con iones *3d* y *4f*.

Es primordial realizar estudios espectroscópicos ya que proporcionan mucha información antes de obtener la estructura cristalina, posteriormente al hacer la correlación de todas las espectroscopías y con los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, nos llevó a proponer interacciones de superintercambio antiferromagnéticas o ferromagnéticas entre los centros metálicos, observando que la respuesta magnética depende mucho del ángulo que se forme entre $M-N/O-M < 90^\circ$, favorece el intercambio ferromagnético y $> 90^\circ$ favorece la interacción de superintercambio antiferromagnético.

Entonces no hay una regla o instrucción que nos dicte si el usar un ion metálico *3d* o combinación de ellos, incluso el utilizar iones *4f* que tengamos un compuesto con propiedades magnéticas de SMM. Se puede llegar a tener una diversidad de comportamientos magnéticos que se pueden seguir analizando, pero estos resultados muestran la importancia del acoplamiento entre *3d-4f*; por lo tanto, el estudio y la síntesis de compuestos heterometálicos *3d-4f* dan un preámbulo para conocer y mejorar interacciones de intercambio y puedan ser una vía importante en la búsqueda de un SMM que cumpla los requisitos para ser utilizado como material a temperatura ambiente.

Finalmente realizar el análisis de todos los compuestos obtenidos me permitió hacer y entender la correlación de todas las espectroscopías y hacer un análisis de todas las posibles interacciones magnéticas que me llevaron a la investigación y entendimiento de todas las espectroscopias.

Bibliografia

- [1] a) M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822–1829; b) J. L. Sanz, R. Ruiz, A. Gleizes, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, J. J. Borrás-Almenar, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7384–7393; c) C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2388.
- [2] a) Lis. T. *Acta Crystallogr.* 1980, B36, 2042; b) Sessoli R., Gatteschi D., Caneschi A., Novak M., *Nature*. **1993**, 365.
- [3] a) R. Sessoli, H-L. Tsai, A. Schake, S. Wang, J. Vicent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou y D. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804; b) A. Bencini, C. Benelli, A. Caneschi, R. L. Carlin, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8128–8136.
- [4] a) L. Ouahab, “Multifunctional Molecular Materials”, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd. **2013**; b) R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro, *Nature*, **2012**, *488*, 357; c) M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J.-P. Cleuziou, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 502; d) M. Evangelisti, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Affronte, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2534.
- [5] a) R. E. P. Winpenny, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 447–452; b) S. Tanase, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2501–2510.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, y J. Villain, *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, U.K., **2006**.
- [7] a) Kido, T.; Nagasato, S.; Sunatsuki, Y.; Matsumoto, N. *Chem. Commun.* **2000**, 2113–2114. b) J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2078; c) R. Layfield, M. Murugesu, *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, Wiley, **2015**; d) J. Tang, P. Zhang, *Lanthanide Single Molecule Magnets*, Springer, **2015**.
- [8] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- [9] a) Ke Liu, Wei Shi, Peng Cheng, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 74–122; b) T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, H. Nojiri, G. N. Newton, N. Hoshino y H. Oshio, *Chem. Commun.* **2009**, 3568–3570.
- [10] a) M. Andruh, J-P. Costes, C. Diaz y S. Gao, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3342–3359; b) Feng Shao, Jia-Jia Zhuang, Ming-Guang Chen, Ning Wang, Hai-Yan Shi, Jia-Ping Tong, Gang Luo, Jun Tao y Lan-Sun Zheng, *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 16850.
- [11] S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420–421.
- [12] Kido, T.; Ikuta, Y.; Sunatsuki, Y.; Ogawa, Y.; Matsumoto, N.; Re, N. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 398–408.

- [13] C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, and V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2004**, 43, 3912–3914.
- [14] A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, and G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15648–15649.
- [15] E. C. Sañudo, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, and G. Christou, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4137–4144.
- [16] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson and A. K. Powell, *Chem. Commun.*, **2009**, 544–546.
- [17] Lidia Rosado Piquer, E. Carolina Sañudo. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 8771.
- [18] (a) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny y R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5110–5148; (b) P. Zhang, Y.-N. Guo y J. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 1728–1763; (c) P. Zhang, L. Zhang y J. Tang, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 3923–3929; d) S. T. Abtab, M. C. Majee, M. Maity, J. Titis, R. Boca y M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 1295–1306.
- [19] a) Brechin, E. K.; Soler, M.; Davidson, J.; Hendrickson, D. N.; Parsons, S. y Christou, G. *Chem Commun.*, **2002**, 2252–2253; b) G. Rajaraman, M. Murugesu, M. Soler, W. Wernsdorfer, M. Helliwell, S. J. Teat, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 15445.
- [20] A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou y E. K. Brechin. *Chem. Commun.*, **2005**, 2086–2088.
- [21] a) M. Andruh, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 3025–3042; b) E. Colacio, J. Ruiz-Sanchez, F. J. White y E. K. Brechin, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 7268–7273.
- [22] H. Ke, Y. Guo, L. Zhao and J. Tang, *Sci. China. Chem.*, **2012**, 55, 906–909.
- [23] Hongshan Ke, Lang Zhao, Yang Guo y Jinkui Tang. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 9760.
- [24] C. Pastor-Ramírez, R. Zamorano Ulloa, D. Ramírez-Rosales, H. Vázquez-Lima, S. Hernández-Anzaldo y Y. Reyes-Ortega. *Crystals*, **2018**, 8, 447.
- [25] a) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 195, 1027–1068; b) F. Meyer, y H. Kozlowski. In *Comprehensive Coordination Chemistry*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Pergamon: New York, **2004**; pp 247–276.
- [26] (a) A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson y A. K. Powell, *Chem. Commun.*, **2009**, 544–546; (b) A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson and A. K. Powell, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 4926–4929.
- [27] a) S. Schmidt, D. Prodius, G. Novitchi, V. Mereacre, G. E. Kostakis y A. K. Powell, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 9825–9827; b) S. Schmidt, D. Prodius, V. Mereacre, G. E. Kostakis y A. K. Powell, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1696–1698.

- [28] S. F. M. Schmidt, C. Koo, V. Mereacre, J. Park, D. W. Heermann, V. Kataev, C. E. Anson, D. Prodius, G. Novitchi, R. Klingeler y A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 4796–4806.
- [29] S. F. M. Schmidt, M. P. Merkel, G. E. Kostakis, G. Buth, C. E. Anson y A. K. Powell. *Dalton Trans.*, **2017**, 46,15661-15665.
- [30] a) R. S. Drago. “*Physical Methods in Chemistry*” EUA, W. B. Saunders Co., **1992**. b) S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Cap 11, pág. 238, **1996**.
- [31] a) E. I. Solomon. y A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy: Applications and Case Studies*. Vol II, Wiley-Interscience, **2006**. b) A. V. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Vol 33, Elsevier, **1984**, 863 págs.
- [32] a) L. E. Orgel, An introduction to transition-metal chemistry: ligand-field theory. 2nd Ed. London, Methuen; New York, Wiley. **1966**. b) Y. Tanabe y S. Sugano *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 766-779.
- [33] S. Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, **2006**, Jhon Wiley & Sons, Ltd, UK.
- [34] Z. Ahmed y K. Iftikhar. *Inorganica Chim. Acta*, **2012**, 392, 165–176.
- [35] H. G. Friedman, G. R. Choppin y D. G. Feuerbacher. *J. Chem. Educ.* **1964**, 41, 357.
- [36] P. Hänninen y H. Härmä. *Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Vol. 7, **2011**.
- [37] W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak y R. S. Rana. *J Chem Phys*, **1989**, 90, 3443–3457.
- [38] J. E. Huheey, E. Keiter y R. L. Keiter. *Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad*. 4ta Edición, Oxford, **2003**. S. F. A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, Cap 11, pág. 238, **1996**.
- [39] a) J. Feng, L. Zhou, S. Shu-Yan, L. Zhe-Feng, F. Wei-Qiang, S. Li-Ning, Y. Ying-Ning y Z. Hong-Jie. *Dalton Trans.*, **2009**, 6593–6598; b) K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 6a edition, John Wiley & Sons, **2009**; c) K. Nakanishi. *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo, **1962**.
- [40] a) W. L. Bragg. *The Crystalline State: Volume I*. New York: The Macmillan Company, **1934**. b) D. A. McQuarrie, J. D. Simon. *Physical Chemistry: A molecular Approach*. University Science Books, Sausalito, Calif., **1997**.
- [41] Y. Waseda y E. M. K. Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, **2011**.
- [42] C. Giacovazo. *Fundamentals of Crystallography*. Edit. Oxford Science Publication. **1992**. ISBN 0- 19-8555784.
- [43] a) F. C. Gandarilla, G. C. Moreno, M. O. Avilés. *Aplicaciones de la difracción de rayos X a materiales policristalinos*, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C. **2005**, ISBN 970-9888-00-5;

b) C. Giacovazo. *Fundamentals of Crystallography*. Edit. Oxford Science Publication. **1992**, ISBN 0- 19-8555784.

[44] H. P. Klug y L. E. Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons. 2nd Edition. **1974**.

[45] a) R. S. Drago, J. I. Zink, R. M. Richman y W. D. Perry. *Journal of Chemistry Education*. **1974**; 51:371–376, 464–467; b) L. Emsley, I. Bertini, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1912–1913; c) I. I. Rangel-Salas y A. Ariza-Castolo. *Educación Química*. **1997**, 8:4, 231-240.

[46] a) F. H. Köhler. *Encyclopedia of Magnetic Resonance*. **2011**, John Wiley & Sons, Ltd; b) N. Li, R. García-Rodríguez, P. D. Matthews, L. He-Kuan y D. S. Wright. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 4287-4295.

[47] a) G. N. La Mar, W. D. Horrocks, y R. H. Holm, ‘*NMR of Paramagnetic Molecules. Principles and Applications*’, Academic Press: New York, **1973**; b) Bleaney B. *J. Magn. Reson.* **1972**, 8, 91–100.

[48] a) P. Pyykkö. *Theor Chem Acc.* **2000**, 103, 214-216; b) N. F. Ramsey. *Phys. Rev.* **1951**, 83:3, 540-541; b) A. J. Pell, G. Pintacuda, C. P. Grey. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, 111, 1–271.

[49] a) F. Mabbs. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 313-324; b) J. E. Wertz, J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications*, McGraw-Hill, **1972**.

[50] a) W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1927**, 43, 172-198; b) Heisenberg, W. *The Physical Principles of the Quantum Theory*. Chicago University Press, **1930**, 183.

[51] a) A. Abragam y B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metals*, Clarendon Press, Oxford, **1970**; b) Alessandro Bencini, Dante Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.

[52] S. Lee y T. Ogawa. *Chem. Lett.* **2016**, 1-8.

[53] a) A. H. Morrish. *The physical principles of magnetism*, IEEE Press Editorial Board, John Wiley & Sons, Inc. **1965**; b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, **1993**; c) H. P. Myers. *Introductory Solid State Physics*. 2a Edición. Taylor & Francis e-Library, **2009**.

[54] C. Kittel. *Introduction to solid state Physics*, 8 Ed. John Wiley & Sons, Inc. **2005**, Hoboken N. J. USA ISBN 0-471-41526-X, pp 297-355.

[55] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism, For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*, 1a Edición, Academic Press, **1998**.

[56] H. C. Kolb, M. G. Finn y K. B. Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.

[57] a) J. E. Moses y A. D. Moorhouse. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 1249–1262; b) H. C. Kolb, M. G. Finn y K. B. Sharpless. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.

- [58] C. Pastor-Ramírez, R. Zamorano-Ulloa, H. Vazquez-Lima, S. Hernández-Anzaldo y Y. Reyes-Ortega. *ChemistrySelect*, **2021**, 6, 1394-1403
- [59] C. Pastor Ramírez, S. Bernès, Anzando y Y. Reyes Ortega. *Acta Cryst.* **2021**. E77, 111–11.
- [60] a) D. D. Diaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, M. G. Finn, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 4392; b) R. A. Evans, *Aust. J. Chem.* **2007**, 60, 384–395.
- [61] A. Escuer y G. Aromí. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 4721–4736; b) V. Tangoulis, D. Panagoulis, C. P. Raptopoulou y C. Dendrinou-Samara. *Dalton Trans.*, 2008, 1752–1760; c) M. A. M. Abu-Youssef, V. Langer, A. Barakat, M. Haukka y S. M. Soliman. *Symmetry*. **2021**, 13, 2026.
- [62] Daković M., Popović Z., Giester G. and Rajić-Linarić M. (2008). *Polyhedron*. **27**, 210–222.
- [63] Daković M., Jaźwiński J. and Popović Z. (2015). *Acta Chim. Slov.* **62**, 328–336.
- [64] A. K. Girón Moreno, S. Hernández Anzaldo, Y. Reyes Ortega. “*Síntesis y caracterización electrónica, magnética y estructural de compuestos de coordinación a partir de ligante dendrítico, ligante puente con iones metálicos de la primera serie de transición*”. Tesis de Maestría, **2018**.
- [65] Z. Cungen, Z. Peizei, W. Dan, Y. Kaibei. *J. Chem. Research (S)*, **2000**, 402–403.
- [66] C. M. Atzin-Macedo, C. Pastor-Ramírez, R. González-Peláez, F. J. Pérez-Flores, S. Hernández-Anzaldo, H. Vazquez-Lima y Y. Reyes-Ortega. *ChemistrySelect*, **2020**, 5, 11120– 11126.
- [67] Artículo en preparación
- [68] S. G. Bratsch. *J. Phys. Chern.* **1989**, 18, 1-21.
- [69] I. A. Kühne, A. Ozarowski, A. Sultan, K. Esien, A. B. Carter, P. Wix, A. Casey, M. Heerah-Booluck, T. D. Keene, H. Müller-Bunz, S. Felton, S. Hill y G. G. Morgan. *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 3458–3471.
- [70] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton. *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC RECOMMENDATIONS 2005*, RSC Publishing, **2005**.
- [71] J. Feuersenger, D. Prodius, V. Mereacre, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**, 14, 1851–1854.
- [72] P. Jun-Bo, K. Xiang-Jian, R. Yan-Ping, L. La-Sheng, H. Rong-Bin y Z. Lan-Sun. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 2186–2190.
- [73] V. Mereacre, M. N. Akhtar, Y. Lan, A. M. Ako, R. Clérac, C. E. Anson y A. K. Powell. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 4918–4927.
- [74] Sugano S, Tanabe Y, Kamimura H (1970) Multiplets of transition metal ion in crystals. Academic, New York.

- [75] a) F.A.Cotton, G.Wilkinson y P.L.Gaus, *Basic Inorganic Chemistry*, 3rd edition, John Wiley and Sons, Inc. New York, **1995**; b) K.F. Purcell y J.C. Kotz, *Inorganic Chemistry*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, USA, **1977**.
- [76] a) R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, J.L. Rao, J. Ramakrishna, *J. Phys. Chem. Solids*, **2003**, 64, 641–650; b) J. Wang, S. Wang, Q. Su, *J. Solid-State Chem.* **2004**, 177, 895–900.
- [77] S. I. Klokishner, O. Reu, C. E. Chan Thaw, F. C. Jentoft, R. Schlögl. *J. Phys. Chem.* **2011**, A 115, 8100-8112.
- [78] J. Ndalamo, A.F. Mulaba-Bafubiandi y B.B. Mamba. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **2011**, 18, 3.
- [79] a) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, **1959**, 115, 2; b) J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **1959**, 10, 87-98.
- [80] a) J. Goodenough y A. Loeb, *Phys. Rev.*, **1955**, 98, 391; b) J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, **1959**, 10, 87; c) J. B. Goodenough, *Magnetism and Chemical Bond*. Wiley, New York, N. Y., **1963**.
- [81] a) W. Meng-Chien Wang y C. Ching-Ray. *J. Electrochem. Soc.*, **2022**, 169, 053507; b) R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press Inc., N. Y., **2008**.
- [82] M. Fukuzawa, D. Ootsuki y T. Mizokawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, 82, 074708, 1-5.
- [83] a) C. Dendrinou-Samara, J. P. S. Walsh, C. A. Muryn, D. Collison, R. E. P. Winpenny y F. Tuna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 485–492; b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**, p. 322.
- [84] H. Singh, H. Ghosh, T. Rao, A. Sinha, *Physics*, **2014**, arXiv:1404.1658, Materials Science.
- [85] R. Skomski, *Simple Models of Magnetism*. Oxford University Press Inc., N. Y., **2008**.
- [86] S. Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press; 1st edition, **2001**, p. 256.
- [87] M. Fumanal, J. Jornet-Somoza, S. Vela, J. J. Novoa, J. Ribas-Arino, J. Ribas-Arino y M. Deumal. *J. Mater. Chem. C*, **2021**, 9, 10647.
- [88] F. E. Orlenko, G. G. Zegrya, y E. V. Orlenko. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki*, **2012**, 82, 2, pp. 10–16.
- [89] a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.* **1926**, A 112, 661; b) W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, 38, 411; c) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (University Press, Oxford, **1932**.
- [90] S. Stefan, A. Schweiger, *J. Magn. Reson.* **2006**, 178(1), 42-55.
- [91] D. Parker, E. A. Suturina, I. Kuprov y N. F. Chilton. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 1520–1534.
- [92] C. Duboc. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5834-5847.
- [93] L. Chien-Ming Lee, C. Chi-He, C. Ching-Hui, H. Cho-Chun, C. Ming-Hsi, T. Yu-

- Jan, H. Ching-Han y L. Gene-Hsiang. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1–5
- [94] J. L. Alcántara-Flores, J. J. Vázquez-Bravo, R. Gutiérrez-Pérez, D. Ramírez-Rosales, S. Bernès, J. G. Ramírez Bokhimi, R. Zamorano-Ulloa, Y. Reyes-Ortega. *Journal of Molecular Structure*, **2003**, *657*, 137–143.
- [95] K. Keller, M. Zalibera, M. Qi, V. Koch, J. Wegner, H. Hintz, A. Godt, G. Jeschke, A. Savitsky y M. Yulikov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 25120-25135.
- [96] a) J. Yano, V. Yachandra, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1711-1726; b) T. Yamauchi, H. Mino, T. Matsukawa, A. Kawamori y T. Ono. *Biochemistry*, **1997**, *36*, 7520-7526.
- [97] S. L. Dexheimer y M. P. Klein. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2821-2826.
- [98] M. L. Kirk, M. K. Chan, W. H. Armstrong y E. I. Solomon, *J. Am. Chem. SOC.* **1992**, *114*, 10432-10440.
- [99] J. S. Miller y M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials IV*. **2002**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA ISBNs: 3-527-30429-0.
- [100] Franz Utermohlen. *Mean Field Theory Solution of the Ising Model*. **2018**.
- [101] a) J. W. Hall, W. E. Marsh, R. R. Weller y W. E. Hatfield. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1033-1037; b) D. Nelson y L. W. ter Haar. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 182-188.
- [102] a) B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. Lond.* **1952**, A214, 451; b) S. M. Aldoshin, E. B. Feldman, and M. A. Yurishchev; c) P. Stachová, D. Valigura, M. Koman, M. Melník, M. Korabik, J. Mroziński, T. Glowiak. *Polyhedron*. **2004**, *23*, 1303-1308.
- [103] a) R. L. Carlin, *Magnetochemistry* (Springer, New York, **1986**; Mir, Moscow, 1989; b) W. Heisenberg. "Zur Theorie des Ferromagnetismus" [On the theory of ferromagnetism]. *Zeitschrift für Physik*. 1928, **49** (9), 619–636.
- [104] a) C. Hui, Ma Cheng-Bing, H. Ming-Qiang, W. Hui-Min y C. Chang-Neng. *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 16737; b) A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, I. J. Hewitt, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson y A. K. Powell. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 6713–6723.
- [105] J. Feuersenger, D. Prodius, V. Mereacre, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell. *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, *14*, 1851–1854.
- [106] I. J. Hewitt, T. Jin-Kui, N. T. Madhu, R. Clérac, G. Buth, C. E. Anson y A. K. Powell. *Chem. Commun.*, **2006**, 2650–2652.
- [107] L. Po-Heng, E. Y. Tsui, F. Habib, M. Murugesu y T. Agapie. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, *12*, 6095–6099.
- [108] a) L. R. Piquer, E. C. Sañudo. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 8771-8780; b) K. Liua, W. Shi, P. Cheng. *Coord. Chem. Rev.*, **2015**, 289–290, 74–122.

[109] a) T. Shiga, T. Onuki, T. Matsumoto, H. Nojiri, G. N. Newton, N. Hoshino y H. Oshio. *Chem. Commun.*, **2009**, 3568–3570; b) J.W. Sharples, D. Collison. *Coord, Chem. Rev.*, **2014**, 260, 1–20.

Apéndice A

Espectros de RMN- ^1H de los compuestos **1-2**

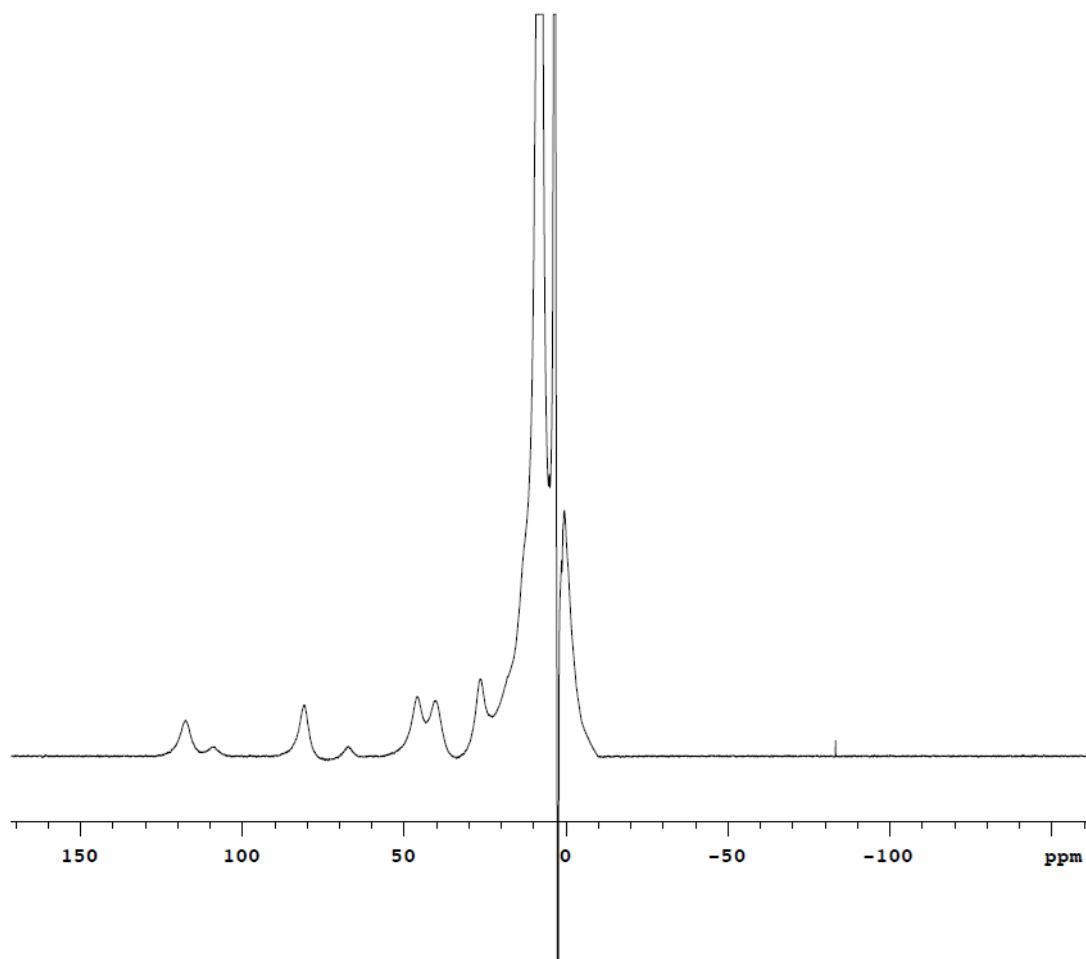


Figura A1. Espectro de RMN- ^1H de **1** en $\text{DMSO}-d_6$.

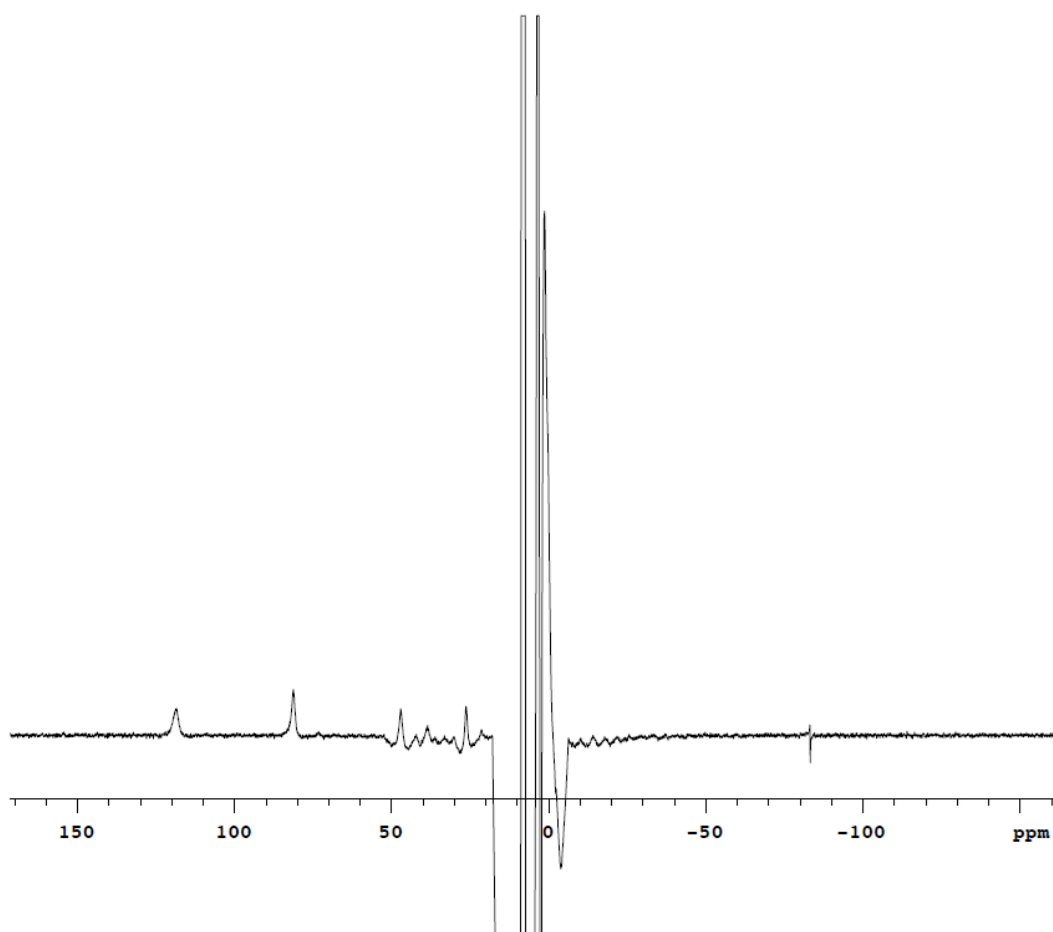


Figura A2. Espectro de RMN- ^1H de **2** en DMSO- d_6 .

Espectros de RMN- ^1H de los compuestos **4-8**

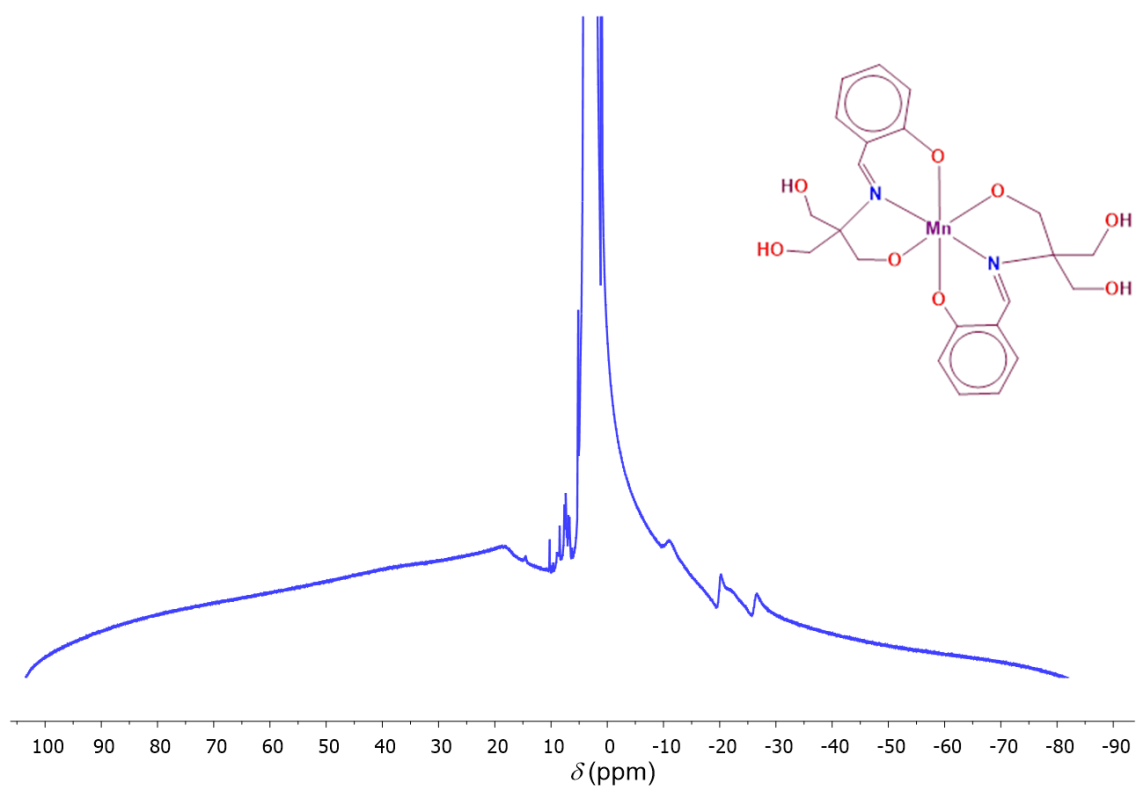


Figura A3. Espectro de RMN- ^1H de **4** en $\text{DMSO-}d_6$.

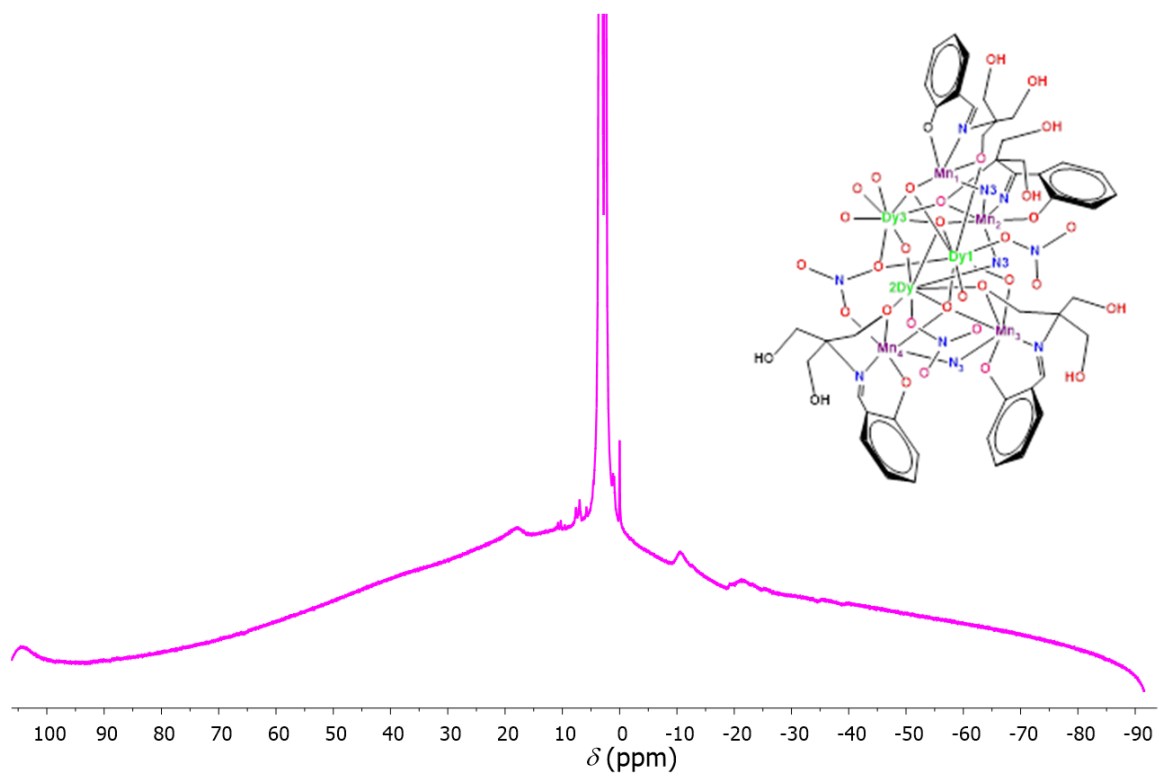


Figura A4. Espectro de RMN- ^1H de **5** en $\text{DMSO}-d_6$.

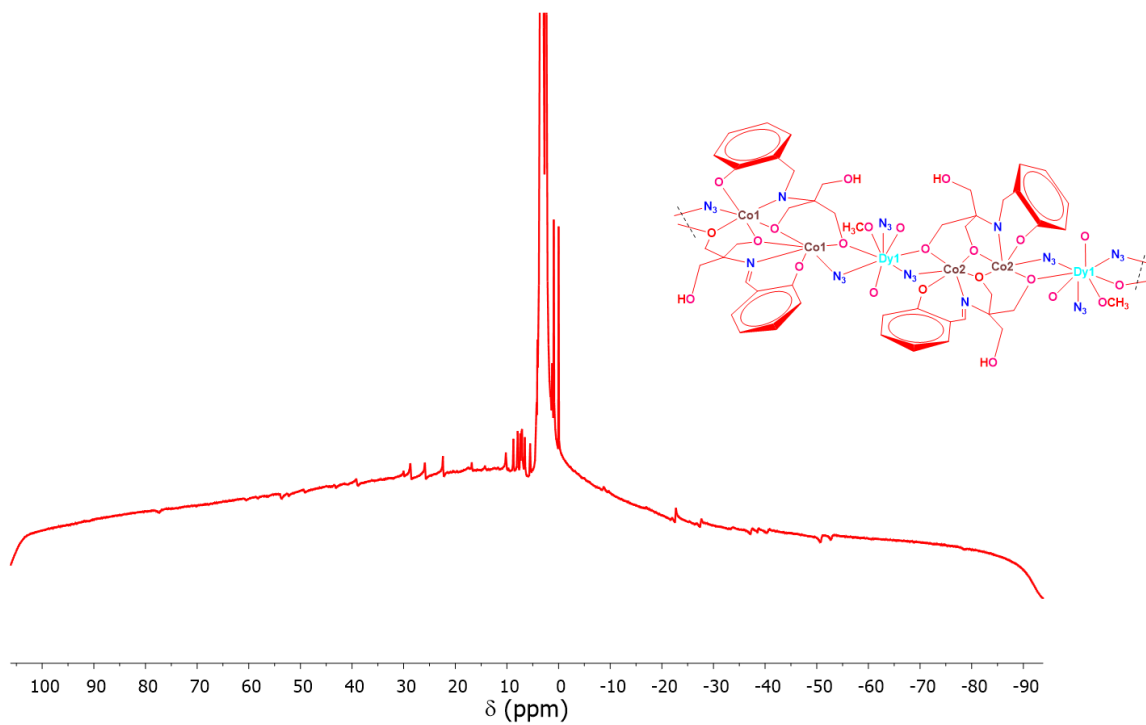


Figura A5. Espectro de RMN- ^1H de **6** en $\text{DMSO}-d_6$.

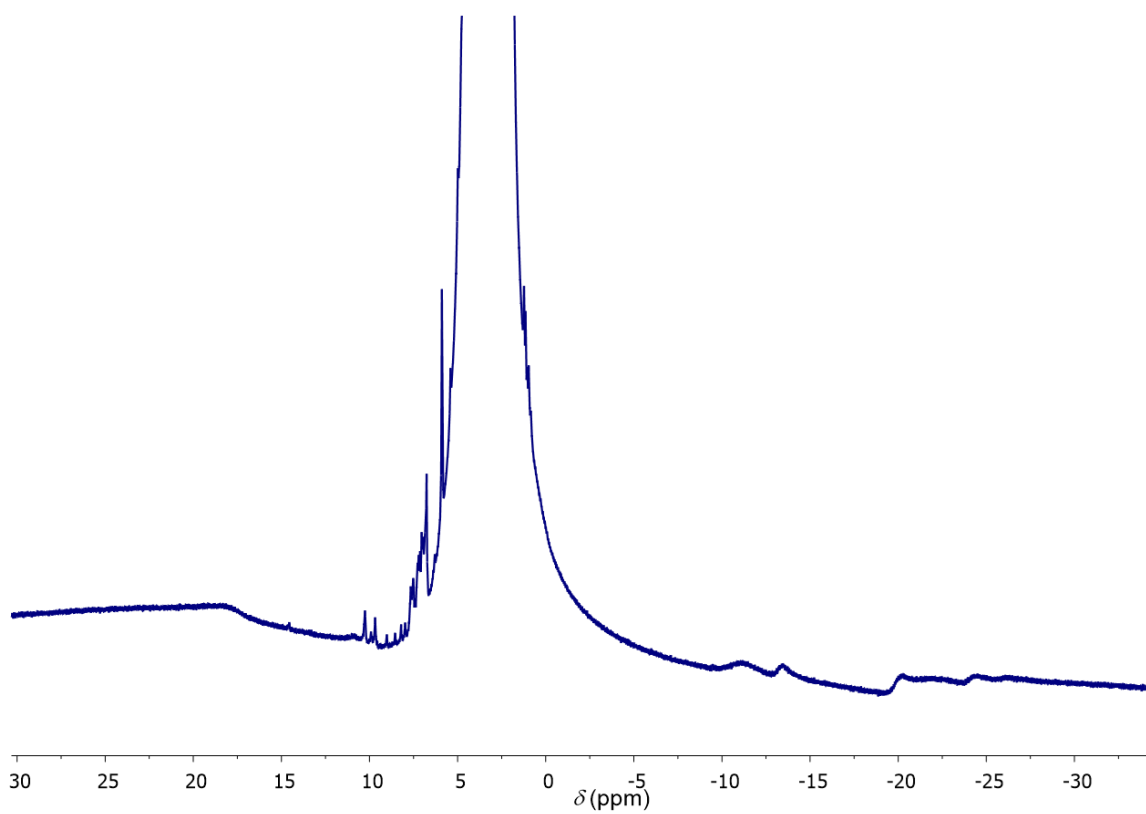


Figura A6. Espectro de RMN- ^1H de 7 en $\text{DMSO-}d_6$.

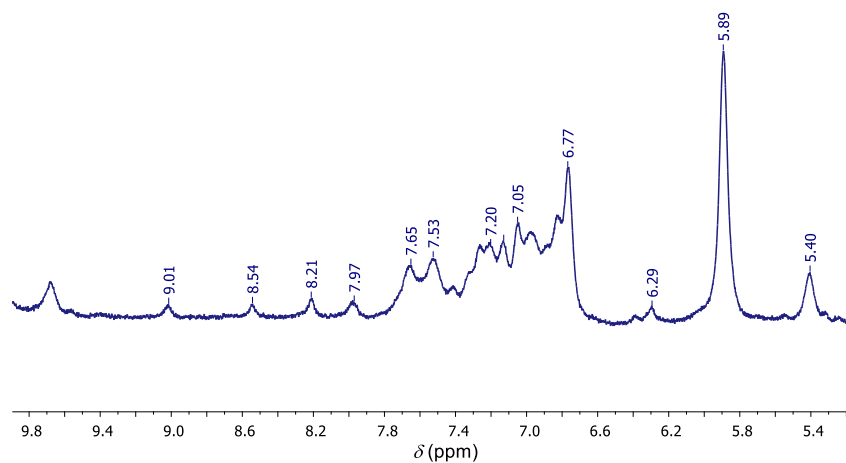


Figura A7. Ampliación del espectro de RMN- ^1H de 7 en $\text{DMSO-}d_6$.

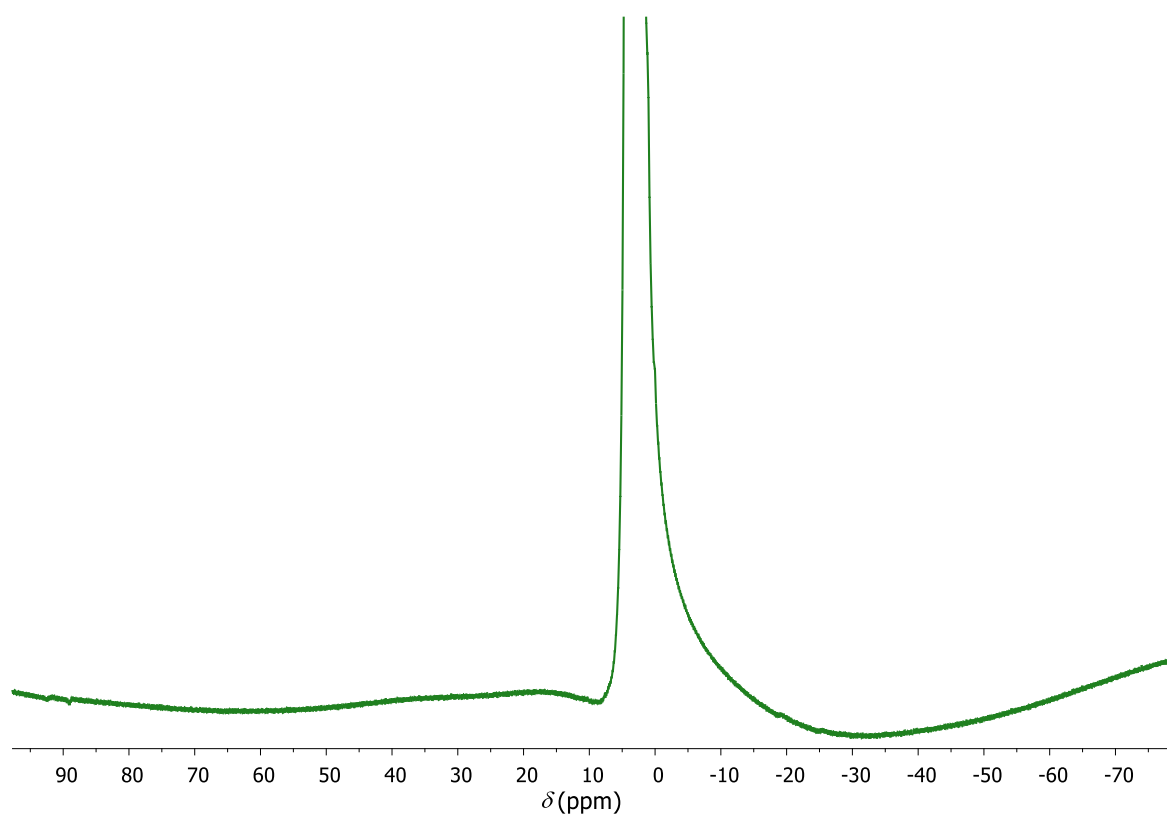


Figura A8. Espectro de RMN- ^1H de **8** en DMSO- d_6 .

Apéndice B

Compuesto	1 [Co ₂ (pa) ₂ (μ-N ₃) ₄] _n	2 [Co ₄ (pa) ₆ (μ-N ₃) ₆]	3 [Zn ₂ (pa) ₂ (N ₃) ₄]
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ Co ₂ N ₁₆ O ₂	C ₃₆ H ₃₂ Co ₄ N ₃₀ O ₆	C ₁₂ H ₁₂ Zn ₂ N ₁₆ O ₂
Peso de la fórmula	530.24	1216.63	543.12
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	9.9138(12), 10.0521(15), 10.5372(16)	9.9544(7), 18.661 12.6977(10)	6.7694(7), 8.3290 9.4851(10)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	100.050(12), 92.884(11), 103.606(10)	90, 92.985(6), 90	69.939(9), 75.456 75.897(9)
<i>V</i> [Å ³], <i>Z</i>	1000.4(3), 2	2355.6(3)	478.89(10), 1
<i>D</i> _{calc.} [g/cm ³]	1.760	1.715	1.883
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.892	0.767	1.349
Reflecciones	31118	79330 [R(int) = 0.1229 for 6269 data]	11193[R(int) = 0.0999 for 2089 data]
Parametros/restricciones	291/0	359/0	151/0
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0652, 0.1321	0.0346, 0.0654	0.0428, 0.0817
R ₁ , wR ₂ [all data]	0.2374, 0.2016	0.0793, 0.0742	0.0708, 0.0867
Goodness-of-fit on F ²	0.554	0.810	0.811

Compuesto	4 [Mn((H ₂ L) ₄)]	5 [Mn ₈ Dy ₆ (H ₂ L) ₈ (N ₃) ₆ (O) ₁₀ (H ₂ O) ₈ (NO ₃) ₄] ⁺² 2NO ₃ ⁻ · 16H ₂ O, 4C ₂ H ₅ OH	6 [[Co ₂ Dy(HL) ₂ (H ₂ O) ₂ (CH ₃ OH)(μ-N ₃) ₃] · (CH ₃ OH)(3H ₂ O)] _n
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₂ MnN ₁₆ O ₂	C ₃₆ H ₃₂ Mn ₈ Dy ₆ N ₃₀ O ₆	C ₂₄ H ₄₀ Co ₂ DyN ₁₁ O ₁₄
Peso de la fórmula	501.39	1216.63	987.03
Grupo espacial	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> [Å]	35.437(5), 7.091(1), 18.197(3)	9.9544(7), 18.6615(11), 12.6977(10)	10.3037(5), 11.1598(8), 16.8505(9)
<i>α</i> , <i>β</i> , <i>γ</i> [°]	90, 104.188(12), 90	90, 92.985(6), 90	102.622(5), 101.940(4), 97.887(5)
<i>V</i> [Å ³], <i>Z</i>	4433.0(11), 8	2355.6(3)	1815.77(19), 2
<i>D</i> _{calc.} [Mg/M ³]	1.502	1.715	1.805
<i>μ</i> [mm ⁻¹]	0.341	0.767	1.606
Reflecciones	34032[R(int) = 0.2870 para 3860 datos]	79330 [R(int) = 0.1229 para 6269 datos]	69021
Parámetros/restraints	300/0	359/0	482/12
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.0779, 0.1721	0.0346, 0.0654	0.0610, 0.1468

R ₁ , wR ₂ [all data]	0.1981, 0.2038	0.0793, 0.0742	0.1264, 0.1750
Goodness-of-fit on F ²	0.780	0.810	0.928
