



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

---

Instituto de Ciencias  
Centro de Química

Posgrado en Ciencias Químicas  
Laboratorio de Química Inorgánica

“Obtención de compuestos de coordinación a partir del ligante  $H_6peol$  e iones de metales de la primera serie de transición, su caracterización electrónica y magneto-estructural”

TESIS

Para obtener el grado de Maestra en Ciencias Químicas

Presenta

Quím. Gabriela Moreno Martínez (CVU: 785141)

Directora de Tesis

Dra. Yasmi Reyes Ortega (CVU: 21933)

Codirector de Tesis

Dr. Samuel Hernández Anzaldo (CVU: 257237)

Puebla, Pue. México

Noviembre, 2018

## *Índice*

|                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Índice de figuras, tablas y anexos</b>                                             | iii |
| <b>Abreviaturas</b>                                                                   | vi  |
| <b>Resumen</b>                                                                        | vii |
| <b><u>Capítulo 1</u></b>                                                              | 1   |
| 1.1 Introducción.                                                                     | 1   |
| 1.2 Antecedentes generales.                                                           | 2   |
| 1.2.1 Polioles.                                                                       | 2   |
| 1.2.1.1 Dipentaeritritol, derivados y compuestos de coordinación.                     | 3   |
| 1.2.2 Compuestos polimetálicos con polioles.                                          | 6   |
| 1.3 Aspectos generales de la espectroscopia.                                          | 12  |
| 1.3.1 Fundamentos de ultravioleta visible (UV-Vis)                                    | 13  |
| 1.3.2 Fundamentos de reflectancia difusa (RD)                                         | 17  |
| 1.3.3 Fundamentos de infrarrojo (IR)                                                  | 20  |
| 1.3.4 Fundamentos de resonancia paramagnética electrónica (RPE)                       | 23  |
| 1.3.4 Fundamentos de magnetización                                                    | 25  |
| 1.4 Justificación                                                                     | 34  |
| 1.5 Hipótesis                                                                         | 34  |
| 1.6 Objetivos                                                                         | 35  |
| 1.6.1 General                                                                         | 35  |
| 1.6.2 Específicos                                                                     | 35  |
| <b><u>Capítulo 2</u></b>                                                              | 36  |
| 2.1 Metodología                                                                       | 36  |
| 2.1.1 Equipos y reactivos                                                             | 36  |
| 2.2 Síntesis de <b>1-10</b>                                                           | 36  |
| 2.2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de <b>1-5</b> .                     | 36  |
| 2.2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de <b>1-5</b> .                     | 38  |
| <b><u>Capítulo 3</u></b>                                                              | 41  |
| 3.1 Caracterización electrónica por UV-Vis en sólido.                                 | 41  |
| 3.1.1 Caracterización electrónica por UV-Vis, resultados y discusión de <b>1-5</b> .  | 41  |
| 3.1.1.1 Resultados y su discusión de <b>1</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por UV-Vis.        | 42  |
| 3.1.1.2 Resultados y su discusión de <b>2</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por UV-Vis.        | 42  |
| 3.1.1.3 Resultados y su discusión de <b>3</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) por UV-Vis.        | 44  |
| 3.1.1.4 Resultados y su discusión de <b>4</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por UV-Vis.        | 46  |
| 3.1.1.5 Resultados y su discusión de <b>5</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por UV-Vis.        | 47  |
| 3.1.2 Caracterización electrónica por UV-Vis, resultados y discusión de <b>6-10</b> . | 48  |
| 3.1.2.1 Resultados y su discusión de <b>6</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por UV-Vis.        | 48  |
| 3.1.2.2 Resultados y su discusión de <b>7</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por UV-Vis.        | 49  |
| 3.1.2.3 Resultados y su discusión de <b>8</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) por UV-Vis.        | 50  |
| 3.1.2.4 Resultados y su discusión de <b>9</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por UV-Vis.        | 51  |

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1.2.5 Resultados y su discusión de <b>10</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por UV-Vis.                                              | 52 |
| 3.2 Caracterización electrónica por IR.                                                                                      | 54 |
| 3.2.1 Caracterización electrónica por IR, resultados y su discusión de <b>1-5</b> .                                          | 54 |
| 3.2.2 Caracterización electrónica por IR, resultados y su discusión de <b>6-10</b> .                                         | 58 |
| 3.3 Caracterización magnética por resonancia paramagnética electrónica (RPE).                                                | 62 |
| 3.3.1 Caracterización magnética por RPE, resultados y su discusión de <b>1-5</b> .                                           | 62 |
| 3.3.1.1 Resultados y su discusión de <b>1</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por RPE.                                                  | 62 |
| 3.3.1.2 Resultados y su discusión de <b>2</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por RPE.                                                  | 64 |
| 3.3.1.3 Resultados y su discusión de <b>3</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) por RPE                                                   | 66 |
| 3.3.1.4 Resultados y su discusión de <b>4</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por RPE.                                                  | 67 |
| 3.3.1.5 Resultados y su discusión de <b>5</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por RPE.                                                  | 69 |
| 3.3.2 Caracterización magnética por RPE, resultados y su discusión de <b>6-10</b> .                                          | 70 |
| 3.3.2.1 Resultados y su discusión de <b>6</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por RPE.                                                  | 71 |
| 3.3.2.2 Resultados y su discusión de <b>7</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por RPE.                                                  | 72 |
| 3.3.2.3 Resultados y su discusión de <b>8</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) por RPE                                                   | 73 |
| 3.3.2.4 Resultados y su discusión de <b>9</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por RPE.                                                  | 74 |
| 3.3.2.5 Resultados y su discusión de <b>10</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por RPE.                                                 | 74 |
| 3.4 Caracterización magnética por estudios de magnetización <b>1-10</b> .                                                    | 78 |
| 3.4.1 Caracterización magnética por estudios de magnetización <b>1-5</b> .                                                   | 78 |
| 3.4.1.1 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>1</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ).              | 78 |
| 3.4.1.2 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ , $\chi_g T$ vs $T$ y $M$ vs $H$ de <b>2</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ). | 79 |
| 3.4.1.3 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>3</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ).              | 81 |
| 3.4.1.4 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>4</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ).              | 83 |
| 3.4.1.5 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>5</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ).              | 84 |
| 3.4.2 Caracterización magnética por estudios de magnetización <b>6-10</b> .                                                  | 85 |
| 3.4.2.1 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>6</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ).              | 85 |
| 3.4.2.2 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ , $\chi_g T$ vs $T$ y $M$ vs $H$ de <b>7</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ). | 86 |
| 3.4.2.3 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>8</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ).              | 87 |
| 3.4.2.4 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>9</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ).              | 88 |
| 3.4.2.5 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>10</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ).             | 89 |
| 3.5 Caracterización por difracción de rayos X en polvos y SEM de <b>1-10</b> .                                               | 90 |
| <b>Conclusiones</b>                                                                                                          | 92 |
| <b>Apéndice A</b>                                                                                                            | 94 |
| <b>Apéndice B</b>                                                                                                            | 95 |
| <b>Bibliografía</b>                                                                                                          | 96 |

## Índice de figuras, esquemas, tablas y anexos

| Figuras    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1.  | Núcleo del 'Mn <sub>12</sub> ac'.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1  |
| Figura 2.  | Ligantes tripodales: a) 1,1,1-tris (hidroximetil) propano (H <sub>3</sub> tmp), b) 1,1,1-tris(hidroximetil)etano (H <sub>3</sub> thme), c) 1,1,1-tris(hidroximetil)tolueno (H <sub>3</sub> thmt), d) cis, cis-1,3,5-ciclohexanetriol (H <sub>3</sub> cht).                                                                                                                                                                                  | 2  |
| Figura 3.  | Polioles: a) 1,4-butanodiol, b) 1,2,3-propanotriol (glicerina), c) 2,2-dihidroximetil-1,3-propanodiol (pentaeritritol) y d) 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol.                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3  |
| Figura 4.  | Poli(éter-alcoholes): a) 2,2,6,6-tetra(hidroximetil)-4-oxaheptano-1,7-diol (dipentaeritritol, H <sub>6</sub> peol) y b) 2,2,6,6,10,10-hexa(hidroximetil)-4, 8-oxaundeca-1,11-diol.                                                                                                                                                                                                                                                          | 3  |
| Figura 5.  | MOF's de Cu <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup> y Ag <sup>+</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 4  |
| Figura 6.  | Compuesto de Mo con el ligante dipentaeritritolbisbiciclofosfito.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 5  |
| Figura 7.  | Imágenes FESEM de partículas de Ni con pentaeritritol en a) y dipentaeritritol en b) en una concentración de 16 % en peso de Ni.                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 5  |
| Figura 8.  | POMs tipo Anderson modificados: a) POM-L-POM, b) L-POM-L y c) L-POM.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 6  |
| Figura 9.  | Modos de puenteo que presentan los alcoholes tripodales, $\eta$ indica el número de coordinación de cada centro metálico y $\mu$ el número total de centros metálicos.                                                                                                                                                                                                                                                                      | 7  |
| Figura 10. | Cúmulos de Mn a) [Mn <sub>12</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (PhCO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> (thme) <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ] con S=7, b) [Mn <sub>8</sub> O <sub>4</sub> (Me <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> (thme) <sub>2</sub> (py) <sub>2</sub> ] con S=6, y c) [Mn <sub>9</sub> O <sub>7</sub> (O <sub>2</sub> CMe) <sub>11</sub> (thme)(py) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] con S=17/2. | 8  |
| Figura 11. | Cúmulo de [Fe <sub>4</sub> (thme) <sub>2</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> ] con S=5.                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 8  |
| Figura 12. | a) Estructura del compuesto Na <sub>2</sub> [Mn <sub>6</sub> ( $\mu_6$ -O) (thme) <sub>3</sub> (N <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> - (H <sub>2</sub> O)] y b) Cadena polimérica puenteado con iones azido.                                                                                                                                                                                                                                       | 9  |
| Figura 13. | Figura 13. a) Diagrama ORTEP y b) posición espacial de O[Fe(OCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> ] <sub>6</sub> <sup>2-</sup> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 9  |
| Figura 14. | Estructura [OFe <sub>6</sub> {(ino) <sub>6</sub> -21H}] <sup>5-</sup> a) Representación ORTEP, b) Representación geométrica del núcleo Fe <sub>6</sub> O <sub>22</sub> .                                                                                                                                                                                                                                                                    | 10 |
| Figura 15. | a) Estructura Li <sub>8</sub> [Cu <sub>12</sub> (D-SorbH <sub>6</sub> ) <sub>4</sub> (D-Sorb1,2,3,4H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ]ca.46H <sub>2</sub> O y b) Susceptibilidad Magnética vs Temperatura con su ajuste con la ley de Curie-Weiss.                                                                                                                                                                                              | 10 |
| Figura 16. | Propuestas estructurales para las relaciones m/z en los espectros de masa: a) compuesto de Mn <sup>2+</sup> y b) compuesto de Fe <sup>3+</sup> , ambos con el ligante H <sub>6</sub> peol y el ligante puente azido.                                                                                                                                                                                                                        | 12 |
| Figura 17. | Espectro electromagnético.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 12 |
| Figura 18. | Campo magnético y campo eléctrico de una onda electromagnética monocromática.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 13 |
| Figura 19. | Diagrama de niveles energéticos y transiciones electrónicas: flechas en verde transiciones pertenecientes únicamente al ligante, flechas negras transiciones d-d, flechas en azul y rojo posibles transferencias de carga Metal→Ligante o Ligante→Metal en una geometría O <sub>h</sub> .                                                                                                                                                   | 14 |
| Figura 20. | Desdoblamiento de los orbitales d bajo un entorno O <sub>h</sub> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 15 |
| Figura 21. | Configuraciones electrónicas de alto y bajo espín de iones metálicos d en un entorno O <sub>h</sub> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 15 |
| Figura 22. | Reflexión difusa.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 18 |
| Figura 23. | Esquema de un espectrofotómetro de RD con esfera de integración.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 18 |
| Figura 24. | Aproximación Shuster-Kubelka-Munk en la espectroscopia de RD.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 19 |
| Figura 25. | Energía potencial vs distancia a) oscilador armónico y b) oscilador no armónico.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 21 |
| Figura 26. | Tipo de vibraciones moleculares permitidas en IR.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 23 |
| Figura 27. | Efecto Zeeman electrónico.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 24 |
| Figura 28. | Comparación de la representación de un espectro de RPE a) absorción y b) primera derivada.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 25 |
| Figura 29. | Tipos de espectros de RPE para S=1/2.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 25 |
| Figura 30. | Desdoblamiento de iones gaseosos de a) Co <sup>2+</sup> (d <sup>7</sup> ) y b) V <sup>3+</sup> (d <sup>2</sup> ) por un campo cristalino, acoplamiento espín-orbita y un campo magnético.                                                                                                                                                                                                                                                   | 27 |
| Figura 31. | Líneas de flujo de campo magnético para un compuesto a) diamagnético y b) paramagnético.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| Figura 32. | Comportamiento lineal entre $\chi^{-1}$ vs T en materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 30 |
| Figura 33. | Gráfico de $\chi$ vs T.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 30 |
| Figura 34. | Gráfico de $\chi T$ vs T.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 31 |
| Figura 35. | Representación esquemática de los dominios magnéticos en un material ferromagnético.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 32 |

|            |                                                                                                                                                                                    |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 36. | Lazo de histéresis característico de un material ferromagnético.                                                                                                                   | 32 |
| Figura 37. | Lazos de histéresis para un material ferromagnético a) blando y b) duro.                                                                                                           | 34 |
| Figura 38. | Espectro de UV-Vis de <b>1</b> ( $Mn^{3+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                               | 42 |
| Figura 39. | Espectro de UV-Vis de <b>2</b> ( $Fe^{3+}$ ) y su diagrama de Tanabe-Sugano.                                                                                                       | 44 |
| Figura 40. | Espectro de UV-Vis de <b>3</b> ( $Co^{2+}$ ).                                                                                                                                      | 45 |
| Figura 41. | Diagramas de Orgel para un ion $d^7$ en un entorno tetraédrico ( $\Delta_T$ ) y octaédrico ( $\Delta_O$ ).                                                                         | 45 |
| Figura 42. | Espectro de UV-Vis de <b>4</b> ( $Ni^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                               | 46 |
| Figura 43. | Espectro de UV-Vis de <b>5</b> ( $Cu^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                               | 47 |
| Figura 44. | Espectro de UV-Vis de <b>6</b> ( $Mn^{3+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                               | 49 |
| Figura 45. | Espectro de UV-Vis de <b>7</b> ( $Fe^{3+}$ ) y su diagrama de Tanabe-Sugano.                                                                                                       | 50 |
| Figura 46. | Espectro de UV-Vis de <b>8</b> ( $Co^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                               | 51 |
| Figura 47. | Espectros de UV-Vis de <b>9</b> ( $Ni^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                              | 52 |
| Figura 48. | Espectros de UV-Vis de <b>10</b> ( $Cu^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.                                                                                             | 53 |
| Figura 49. | Espectros de IR de <b>1-5</b> (compuestos obtenidos con NaOH como base).                                                                                                           | 55 |
| Figura 50. | Acercamiento del IR de <b>1-5</b> de 1000 a 400 $cm^{-1}$ (compuestos obtenidos con NaOH como base).                                                                               | 57 |
| Figura 51. | Espectros de IR de <b>6-10</b> (compuestos obtenidos con TEA como base).                                                                                                           | 59 |
| Figura 52. | Acercamiento del IR de <b>6-10</b> de 1000 a 400 $cm^{-1}$ (compuestos obtenidos con TEA como base).                                                                               | 61 |
| Figura 53. | Espectro de RPE en polvo de <b>1</b> ( $Mn^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 63 |
| Figura 54. | Espectro de RPE a 300 K del trioxomanganato (IV) de calcio ( $CaMnO_3$ ) en banda-X.                                                                                               | 63 |
| Figura 55. | Espectro de RPE en polvo de <b>2</b> ( $Fe^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 65 |
| Figura 56. | Espectro de RPE en polvo de <b>3</b> ( $Co^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 66 |
| Figura 57. | Desdoblamiento del estado basal de un compuesto de coordinación de $Co^{2+}$ ( $S=3/2$ ) en un octaedro y tetraedro con deformación axial para las simetrías $D_{2d}$ y $D_{4h}$ . | 67 |
| Figura 58. | Espectro de RPE en polvo de <b>4</b> ( $Ni^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 68 |
| Figura 59. | Posibles estados singulete y triplete para $Ni^{2+}$ .                                                                                                                             | 68 |
| Figura 60. | Diagrama de niveles de energía y transiciones para un ion o molécula con $S = 1$ . a) no hay DAC, b) DAC débil y c) DAC fuerte.                                                    | 69 |
| Figura 61. | Espectro de RPE en polvo de <b>5</b> ( $Cu^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 70 |
| Figura 62. | Espectro de RPE en polvo de <b>6</b> ( $Mn^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 71 |
| Figura 63. | Espectro de RPE en polvo de <b>7</b> ( $Fe^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 72 |
| Figura 64. | Espectro de RPE en polvo de <b>8</b> ( $Co^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 73 |
| Figura 65. | Espectro de RPE en polvo de <b>9</b> ( $Ni^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                      | 74 |
| Figura 66. | Espectro de RPE en polvo de <b>10</b> ( $Cu^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.                                                                                                     | 75 |
| Figura 67. | Espectro de RPE en polvo de <b>10</b> ( $Cu^{2+}$ ) con variación de potencia en banda-X a 77 K.                                                                                   | 76 |
| Figura 68. | Acercamiento de desdoblamiento hiperfino de <b>10</b> ( $Cu^{2+}$ ) con variación de potencia en banda-X.                                                                          | 76 |
| Figura 69. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>1</b> ( $Mn^{3+}$ ).                                                                                                              | 78 |
| Figura 70. | Gráficas de $M$ vs $T$ , $\chi_g T$ vs $T$ de <b>2</b> ( $Fe^{3+}$ ) y su ajuste por la función Curie-Weiss.                                                                       | 79 |
| Figura 71. | Lazos de histéresis ( $M$ vs $H$ ) a 3 K y 10 K de <b>2</b> ( $Fe^{3+}$ ).                                                                                                         | 81 |
| Figura 72. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>3</b> ( $Co^{2+}$ ).                                                                                                              | 82 |
| Figura 73. | Gráfica de $\chi_g^{-1}$ vs $T$ de <b>3</b> ( $Co^{2+}$ ) y su ajuste con la función de Curie-Weiss.                                                                               | 83 |
| Figura 74. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>4</b> ( $Ni^{2+}$ ).                                                                                                              | 84 |
| Figura 75. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>5</b> ( $Cu^{2+}$ ).                                                                                                              | 85 |
| Figura 76. | Gráficas de $M$ vs $T$ con su ajuste con Curie-Weiss y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>6</b> ( $Mn^{3+}$ ).                                                                                | 86 |
| Figura 77. | Gráficas de $M$ vs $T$ con su ajuste por Curie-Weiss y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>7</b> ( $Fe^{3+}$ ).                                                                                | 87 |
| Figura 78. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>8</b> ( $Co^{2+}$ ).                                                                                                              | 88 |
| Figura 79. | Gráficas de $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>9</b> ( $Ni^{2+}$ ).                                                                                                              | 89 |
| Figura 80. | Gráficas de $M$ vs $T$ con su ajuste por Curie-Weiss y $\chi_g T$ vs $T$ de <b>10</b> ( $Cu^{2+}$ ).                                                                               | 90 |
| Figura 81. | Difractograma de rayos X en polvo del compuesto <b>9</b> ( $Ni^{2+}$ ).                                                                                                            | 90 |
| Figura 82. | Micrografías por SEM de <b>1</b> ( $Mn^{3+}$ ) y <b>6</b> ( $Mn^{3+}$ ) a 50 $\mu m$ .                                                                                             | 91 |

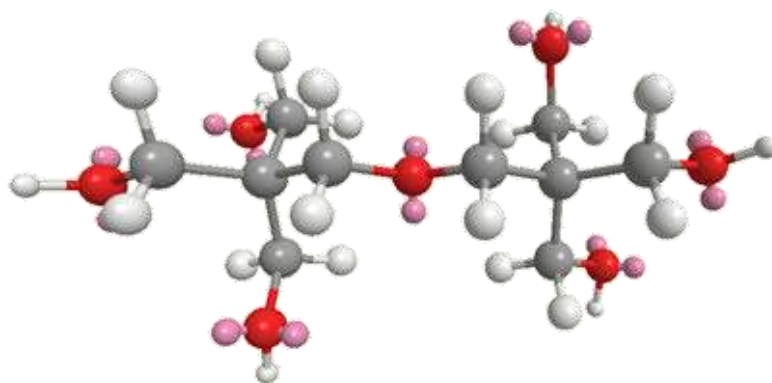
| <i><b>Esquemas</b></i>  |                                                                                                                                                  |    |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Esquema 1.</i>       | <i>Condiciones de reacción para la obtención <b>1-5</b>.</i>                                                                                     | 37 |
| <i>Esquema 2.</i>       | <i>Condiciones de reacción para la obtención de <b>6-10</b>.</i>                                                                                 | 38 |
| <i><b>Tablas</b></i>    |                                                                                                                                                  |    |
| <i>Tabla 1.</i>         | <i>Características físicas de los compuestos <b>1-5</b>.</i>                                                                                     | 37 |
| <i>Tabla 2.</i>         | <i>Características físicas de los compuestos <b>6-10</b>.</i>                                                                                    | 39 |
| <i>Tabla 3.</i>         | <i>Transiciones electrónicas obtenidas a partir de la deconvolución con gaussianas de los espectros de UV-Vis experimentales de <b>1-5</b>.</i>  | 41 |
| <i>Tabla 4.</i>         | <i>Transiciones electrónicas obtenidas a partir de la deconvolución con gaussianas de los espectros de UV-Vis experimentales de <b>6-10</b>.</i> | 48 |
| <i>Tabla 5.</i>         | <i>Constantes de fuerza, <math>k \times 10^5</math> (dina cm<sup>-1</sup>) para <b>1-5</b>.</i>                                                  | 58 |
| <i>Tabla 6.</i>         | <i>Constantes de fuerza, <math>k \times 10^5</math> (dina cm<sup>-1</sup>) para <b>6-10</b>.</i>                                                 | 61 |
| <i><b>Apéndices</b></i> |                                                                                                                                                  |    |
| <i>Apéndice A</i>       | <i>Espectros originales de UV-Vis en sólido de <b>1-5</b> de 250 nm a 2500 nm.</i>                                                               | 97 |
| <i>Apéndice B</i>       | <i>Espectros originales de UV-Vis en sólido de <b>6-10</b> de 250 nm a 2500 nm.</i>                                                              | 98 |

## *Abreviaturas*

|                     |                                                                                                         |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| H <sub>6</sub> peol | 2,2,2,2'-tetrakis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropán-1-ol o dipentaeritritol                                |
| ac                  | Acetatos                                                                                                |
| TEA                 | Trietilamina                                                                                            |
| MOF's               | Metal-organic framework «Estructuras metal-orgánicas»                                                   |
| POMs                | Polioxometalatos                                                                                        |
| FESEM               | Field Emission Scanning Electron Microscopy «Micrografía<br>Electrónica de Barrido de Emisión de Campo» |
| SMM                 | Single Molecule Magnets «Magnetos de una sola molécula»                                                 |
| T. desc.            | Temperatura de descomposición                                                                           |
| ND                  | No determinado                                                                                          |
| UV-Vis              | Ultravioleta-Visible                                                                                    |
| RD                  | Reflectancia Difusa                                                                                     |
| IR                  | Infrarrojo                                                                                              |
| cm <sup>-1</sup>    | Números de onda                                                                                         |
| RPE                 | Resonancia Paramagnética Electrónica                                                                    |
| G                   | Gauss                                                                                                   |
| DAC                 | Desdoblamiento a campo cero                                                                             |
| K                   | Kelvin                                                                                                  |
| <i>T</i>            | Temperatura                                                                                             |
| <i>M</i>            | Magnetización                                                                                           |
| SEM                 | Scanning Electron Microscopy «Microscopía Electrónica de Barrido»                                       |
| XPS                 | X-ray Photoelectron Spectroscopy «Espectroscopia Fotoelectrónica de<br>Rayos X»                         |

## Resumen

En este trabajo de tesis se reportan las metodologías sintéticas, las caracterizaciones electrónicas y magnéticas de diez compuestos de coordinación, **1-10**, obtenidos por síntesis tradicional a partir del ligante poliol 2, 2, 2',2'-tetrakis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropan-1-ol, H<sub>6</sub>peol, NaOH o TEA y cloruros metálicos de la primera serie de transición. Los rendimientos de las reacciones fueron entre el 31% y el 80 %. **1-10** son sólidos insolubles en los disolventes polares y no polares más comunes; tienen temperaturas de descomposición mayores a 220 °C. Por UV-Vis en estado sólido en el intervalo de 250 nm a 2500 nm se observaron las transiciones electrónicas *d-d* características para compuestos con iones de metales *d*. En los espectros de IR de **1-10** se observan las bandas de vibración correspondientes al enlace νM-O en la zona de baja energía. La RPE de **1-10** mostró espectros anchos con valores de *g* entre 1.7-13, los valores de la relación de áreas ( $A_{77K}/A_{300K}$ ) son menores al valor de 3.89 para compuestos paramagnéticos, lo que nos sugiere la existencia de interacciones antiferromagnéticas. Mediante los estudios de *M* vs *T* de **1-10** mostraron interacciones intercambio antiferromagnético. Mediante los estudios difracción de rayos X en polvo y SEM se concluye que **1-10** sólidos amorfos, ya que no poseen una estructura de largo alcance y ninguna morfología característica.



2, 2, 2',2'-tetrakis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropan-1-ol  
Ligante H<sub>6</sub>peol (dipentaeritritol)

## CAPÍTULO 1

### 1.1 Introducción.

La síntesis y caracterización de compuestos polinucleares metálicos paramagnéticos ha llamado la atención de los científicos debido a que funcionan como bloques de construcción de nuevos materiales moleculares y por sus interesantes propiedades magnéticas, ópticas y redox [1]. Sin embargo, el comportamiento magnético de estas moléculas ha sido el enfoque principal de diversos grupos de investigación para su desarrollo porque pueden utilizarse en el almacenamiento magnético de alta densidad de información dentro de la química computacional y recientemente en la espintrónica [2, 3].

El primer SMM («Single Molecule Magnets») es el 'Mn<sub>12</sub>ac' [Mn<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>O<sub>12</sub>]·2CH<sub>3</sub>COOH·4H<sub>2</sub>O (Figura 1) [4, 5]. Este compuesto fue reportado por Lis en 1980 [6], pero su comportamiento magnético fue estudiado 10 años después por Caneschi *et al.* [7], los estudios de magnetización y RPE de alta frecuencia indican un estado basal de espín  $S = 10$ , este estado basal surge de las interacciones antiferromagnéticas de los espines de los iones Mn<sup>4+</sup> ( $S=3/2$ ) y los espines de los iones Mn<sup>3+</sup> ( $S=2$ ).

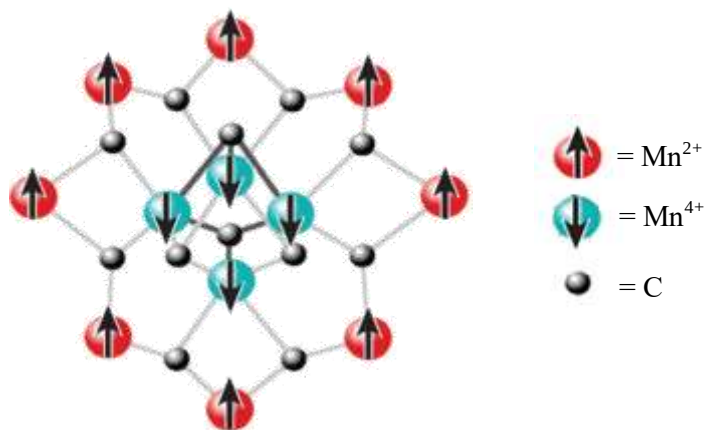


Figura 1. Núcleo del 'Mn<sub>12</sub>ac'.

Con el uso de ligantes tripodales (Figura 2) se han sintetizado compuestos polinucleares de oxo-vanadio y oxo-molibdeno, pero recientemente se han empleado para la síntesis de compuestos polinucleares con metales paramagnéticos *3d* de transición, teniendo comportamiento de magnetos unimoleculares con altos estados de espín ( $S > 10$ ) [8].

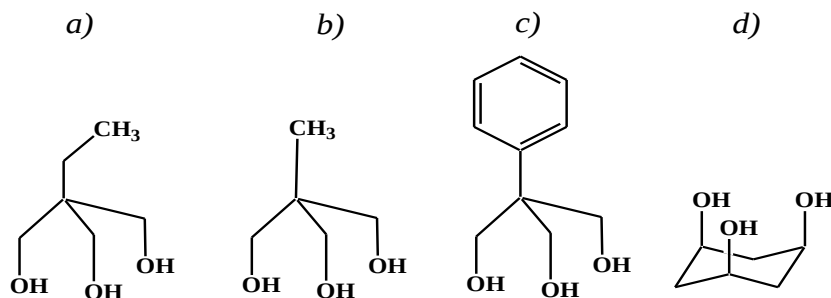


Figura 2. Ligantes tripodales: a) 1,1,1-tris(hidroxiometil)propano ( $H_3tmp$ ), b) 1,1,1-tris(hidroxiometil)etano ( $H_3hme$ ), c) 1,1,1-tris(hidroxiometil)tolueno ( $H_3thmt$ ), d) *cis*-1,3,5-ciclohexanetriol ( $H_3cht$ ).

La preparación de compuestos polinucleares metálicos ha sido un desafío para los químicos, debido a que es difícil sintetizar sistemáticamente compuestos con estados de espín grandes por ejemplo con  $S = 5/2$  [9], por esto se han desarrollado estrategias sintéticas, tal como el denominado «serendipitous self-assembly» (autoensamble fortuito) [3, 10] o el uso de cúmulos metálicos preformados [8, 11]. De acuerdo a la literatura, algunos compuestos polinucleares metálicos están puenteados por átomos de oxígeno ( $O^{2-}$ ), grupos hidroxilo ( $OH^-$ ), alcóxido ( $OR^-$ ) o la combinación de dos o más de esas unidades [5].

En este trabajo de investigación se enfocó en la síntesis y caracterización de diez compuestos de coordinación, a partir de un ligante que posee seis grupos  $-OH$ , usando una de dos bases y cloruros de  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

## 1.2 Antecedentes generales.

### 1.2.1 Polioles.

Los alcoholes con varios grupos hidroxilo ( $-OH$ ) a lo largo de su estructura reciben el nombre de polioles, alcoholes polihídricos o polialcoholes (Figuras 2 y 3). Las propiedades físicas de estos compuestos están determinadas por los grupos hidroxilo ( $-OH$ ) ya que al formar puentes de hidrógeno aumenta la estabilidad de los compuestos y resultan compuestos con temperaturas de ebullición altas, alta viscosidad y en la disminución de su solubilidad. También los grupos  $-OH$  influyen en su comportamiento químico, los polioles ramificados que posean carbonos cuaternarios muestran una mayor resistencia a la eliminación debido a la falta de hidrógenos  $\beta$  [12].

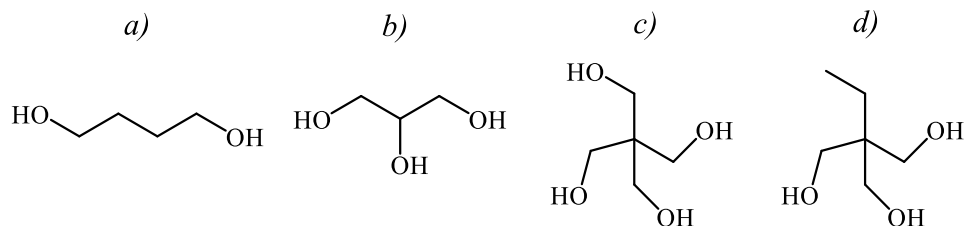


Figura 3. Polioles: a) 1,4-butanodiol, b) 1,2,3-propanotriol (glicerina), c) 2,2-dihidroxiometil-1,3-propanodiol (pentaeritritol) y d) 2-etil-2-hidroxiometil-1,3-propanodiol.

Los polioles se clasifican en dioles, trioles y tetroles por el número de grupos  $\text{-OH}$  en la estructura, pero también se encuentran los llamados polioles superiores, dentro de esta clasificación se encuentran a los poli-(éter-alcoholes) (Figura 4) y a los poli-(éster-alcoholes) [12].

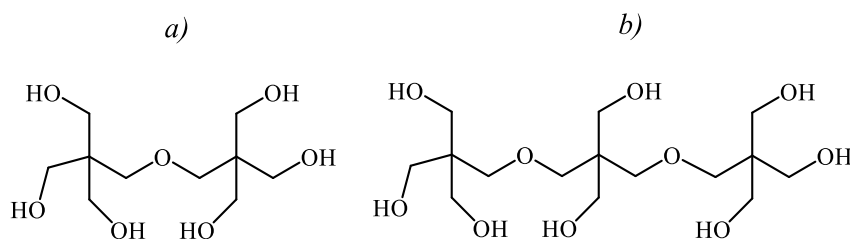


Figura 4. Poli(éter-alcoholes): a) 2,2,6,6-tetra(hidroxiometil)-4-oxaheptano-1,7-diol (dipentaeritritol,  $H_6peol$ ) y b) 2,2,6,6,10,10-hexa(hidroxiometil)-4, 8-oxaundeca-1,11-diol.

Las reacciones de estos compuestos son muy parecidas a la de los alcoholes monovalentes, porque los grupos  $\text{-OH}$  pueden ser eterificados, esterificados y transformados en alcóxidos [13]. En química inorgánica, la síntesis y caracterización estructural de compuestos de coordinación metálicos que contienen puentes alcóxido ha recibido gran atención porque son precursores en la preparación de nuevos materiales [14]. De esta forma, los polioles son buenos candidatos para ser usados como ligantes dentro de la química de coordinación ya que proveen una gran cantidad de sitios de coordinación.

#### 1.2.1.1 Dipentaeritritol, derivados y compuestos de coordinación.

El dipentaeritritol es un tipo de éter polialcohol (Figura 4a), es un sólido de color blanco y de baja solubilidad (0.22 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$  a 20 °C) que se obtiene como subproducto de la producción del pentaeritritol (Figura 3c) [12]. La molécula del dipentaeritritol posee dos tipos grupos hidroxilo en su estructura (Figura 4a). Al poseer seis grupos hidroxilo en su estructura es considerado como el núcleo o punto de partida para la formación de dendrímeros o

cúmulos [15]. Diversos grupos de investigación han modificado la periferia del dipentaeritritol para la obtención de nuevos compuestos. En 2003 Nättinen *et al.* reportaron la funcionalización de la periferia del pentaeritritol y dipentaeritritol con derivados del ácido nicotínico e isonicotínico, generando familias de poliésteres dendríticos [16], posteriormente reportaron la síntesis de compuestos de coordinación porosos denominados «MOF's» con iones  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$  (Figura 5). Los MOF's se forman por la unión de centros metálicos a través de ligantes orgánicos y la importancia de la síntesis de MOF's reside en su aplicación dentro de los materiales ferroeléctricos, la óptica no lineal, en la adsorción de gases y en la catálisis heterogénea [17, 18].

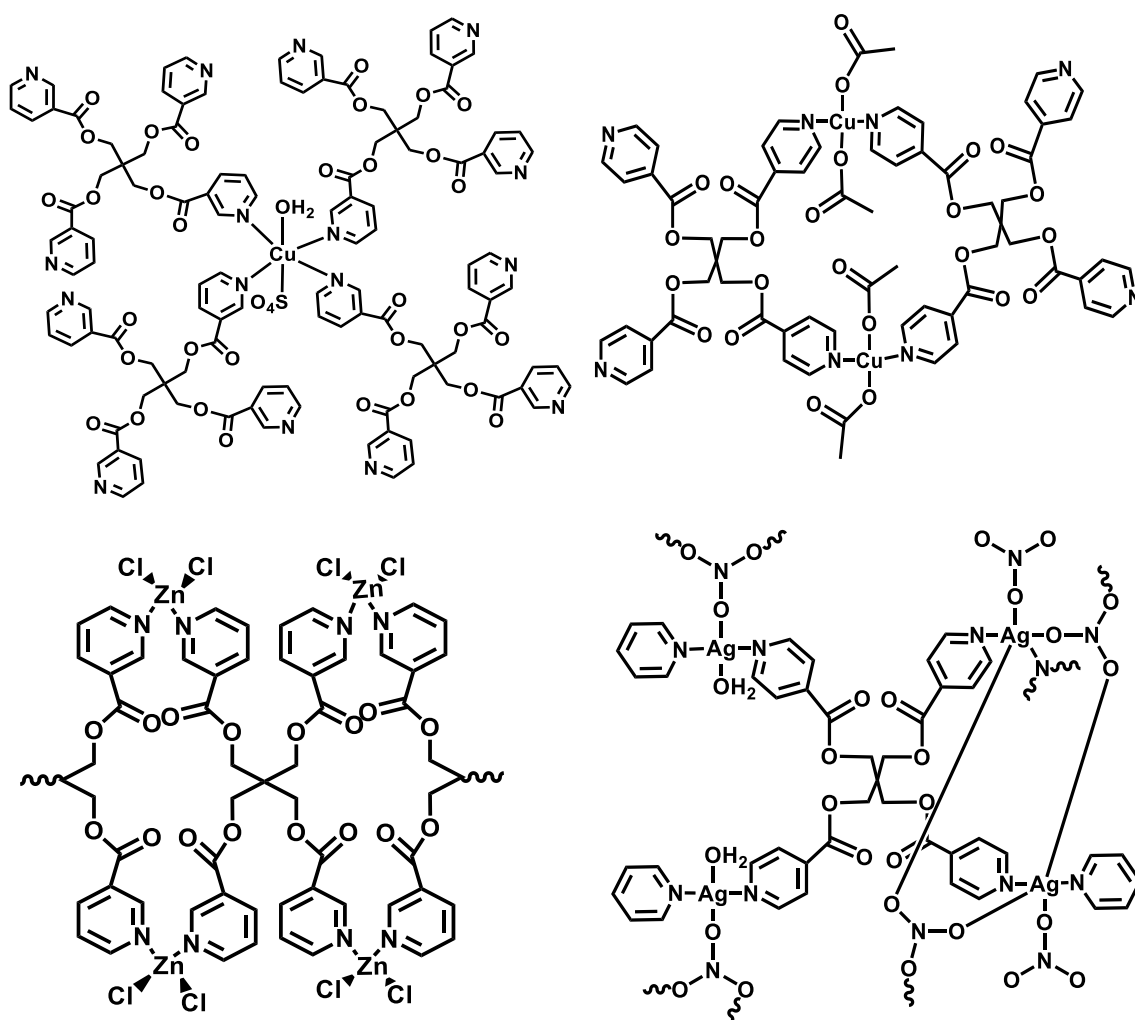


Figura 5. MOF's de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ag}^+$ .

En 2006 Predvoditelev y colaboradores, sintetizaron macrociclos de fósforo [19] y en 2007 el primer bis(biciclo) llamado dipentaeritritolbisbiciclofosfito [20], todos ellos los

obtuvieron por el uso de reactivos de fósforo mediante ciclaciones con el dipentaeritritol. Posteriormente en 2009 se reportó un dímero de molibdeno (Figura 6) donde cada átomo de molibdeno está coordinado a cinco ligantes carbonilo y un fosfabiciclo [21].

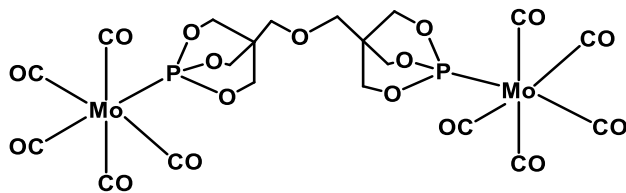


Figura 6. Compuesto de Mo con el ligante dipentaeritritolbisbiciclofosfito.

Por otra parte, Pike y colaboradores reportaron la síntesis de ésteres de fosfito por reacciones de transesterificación del pentaeritritol y dipentaeritritol; estos compuestos pueden actuar como ligantes puente bidentados permitiendo la formación de redes con centros metálicos de baja valencia, por ejemplo, con Mn (I) y Cu (I) [22].

En 2014 Pal *et al.* reportaron la obtención de partículas de Ni con tamaños de 0.1 a 1.2  $\mu\text{m}$  por el método poliol, utilizando  $\text{PdCl}_2$  y  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  en presencia del dipentaeritritol como agente dispersante. Las imágenes de FESEM muestran que las partículas de Ni son uniformes y altamente dispersas (Figura 7). Estudios previos de FESEM demostraron que en presencia de pentaeritritol se mejoraba la dispersión de partículas metálicas de Ni a una concentración de metal del 5% en peso; sin embargo, el dipentaeritritol es un mejor agente dispersante que el pentaeritritol porque al ser más voluminoso disminuye las fuerzas de atracción entre las partículas metálicas cuando hay una concentración de metal del 15 al 20% en peso. Por lo tanto, los polioles ramificados son efectivos para mantener a las partículas de níquel dispersas cuando hay una alta concentración de metal [23].

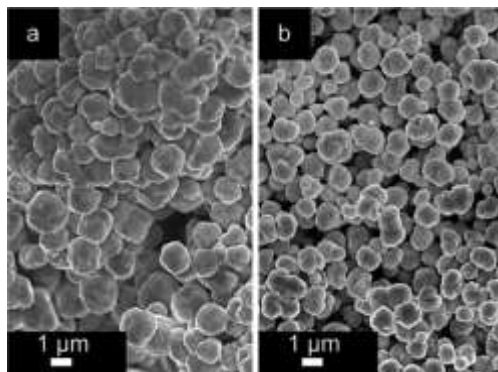


Figura 7. Imágenes FESEM de partículas de Ni con pentaeritriol en a) y dipentaeritritol en b) en una concentración de 16 % en peso de Ni.

En 2017 Xu y colaboradores reportaron la síntesis y caracterización de cúmulos de óxidos metálicos mejor conocidos como POMs con el dipentaeritritol (Figura 8) y estos compuestos funcionan como sintones para la obtención de cadenas orgánico-inorgánicas [20].

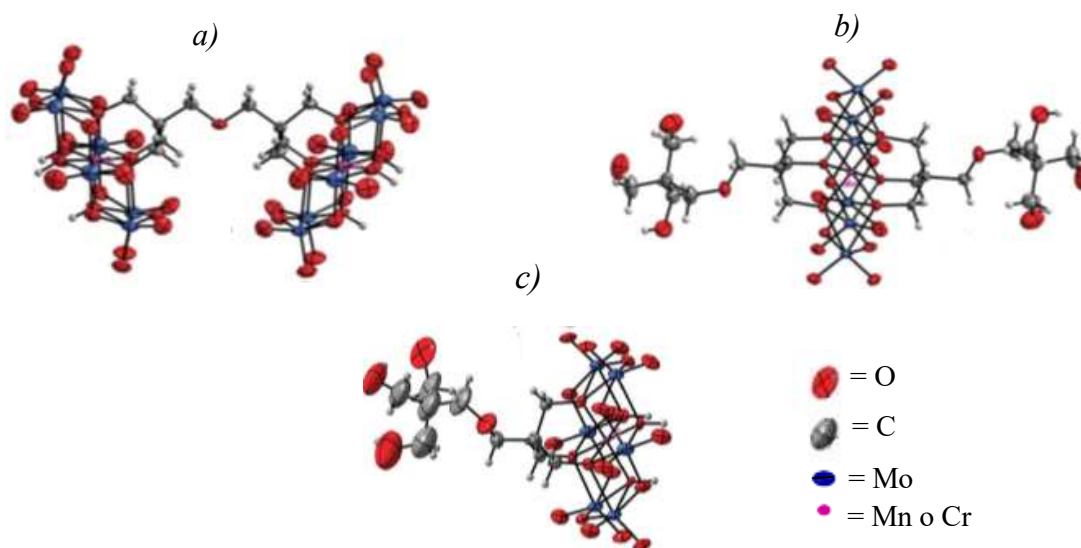


Figura 8. POMs tipo Anderson modificados: a) POM-L-POM, b) L-POM-L y c) L-POM.

Los POMs han recibido gran atención dado a sus propiedades térmicas, redox, magnéticas y ópticas; también sirven como bloques de construcción para materiales multifuncionales [25].

### 1.2.2 Compuestos polimetálicos con polioles.

En las últimas décadas se ha puesto un especial interés en la síntesis y caracterización de compuestos de coordinación polinucleares metálicos paramagnéticos porque llegan a presentar magnetismo de una sola molécula (SMM). Los SMM se utilizan en el almacenamiento de información en la química computacional y recientemente en la espintrónica [2, 26].

Con el fin de obtener compuestos polimetálicos que posean estados de espín grandes ( $S > 10$ ) y que presenten comportamiento de SMM se han desarrollado dos metodologías de síntesis [27, 28]:

- 1) El diseño racional («rational design»), en esta estrategia de síntesis se utilizan ligantes rígidos como el cianuro, que dirigen la formación de complejos cuyas estructuras pueden predecirse total o parcialmente [29].

2) El autoensamble fortuito (« serendipitous self-assembly»), aquí se utilizan ligantes que pueden tener diversos sitios de coordinación en donde la disposición espacial de los átomos donantes hace imposible que todos se coordinen a un solo centro metálico, un ejemplo son los policarboxilatos, éstos pueden formar puentes entre los centros metálicos observándose una diversidad de geometrías alrededor de los centro metálicos, de tal forma que no se pueden predecir las estructuras de los compuestos a obtener [30].

De acuerdo a la literatura, el uso de los alcoholes tripodales es una estrategia sintética para la obtención de compuestos polimetálicos siempre y cuando haya una desprotonación de los grupos  $-OH$ , este conlleva a que presenten diversos modos de coordinación y de puenteo entre los centros metálicos (Figura 9) [8, 14, 31].

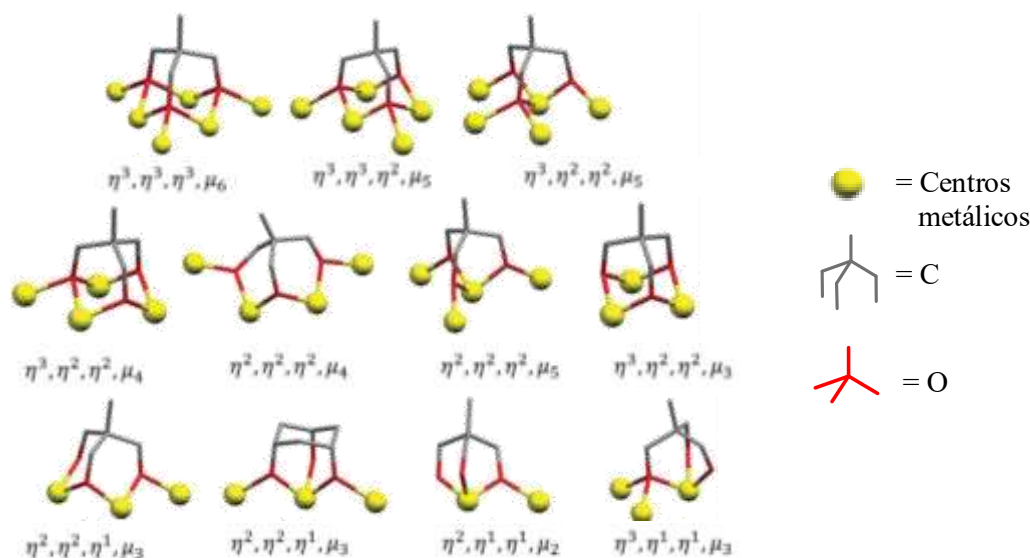


Figura 9. Modos de puenteo que presentan los alcoholes tripodales,  $\eta$  indica el número de coordinación de cada centro metálico y  $\mu$  el número total de centros metálicos.

Brechin en 2005 reportó la síntesis de cúmulos de Mn con propiedades de magneto unimolecular, al hacer reaccionar al ligante  $H_3thme$  (véase Figura 2) con triángulos oxo centrados prefabricados como  $[Mn_3O(O_2CR) L_3]^{0/+}$  ( $R = Me, Ph, L = py, MeCN$ ) con  $S = 7$ ,  $S = 6$  y  $S = 17/2$  (Figura 10).

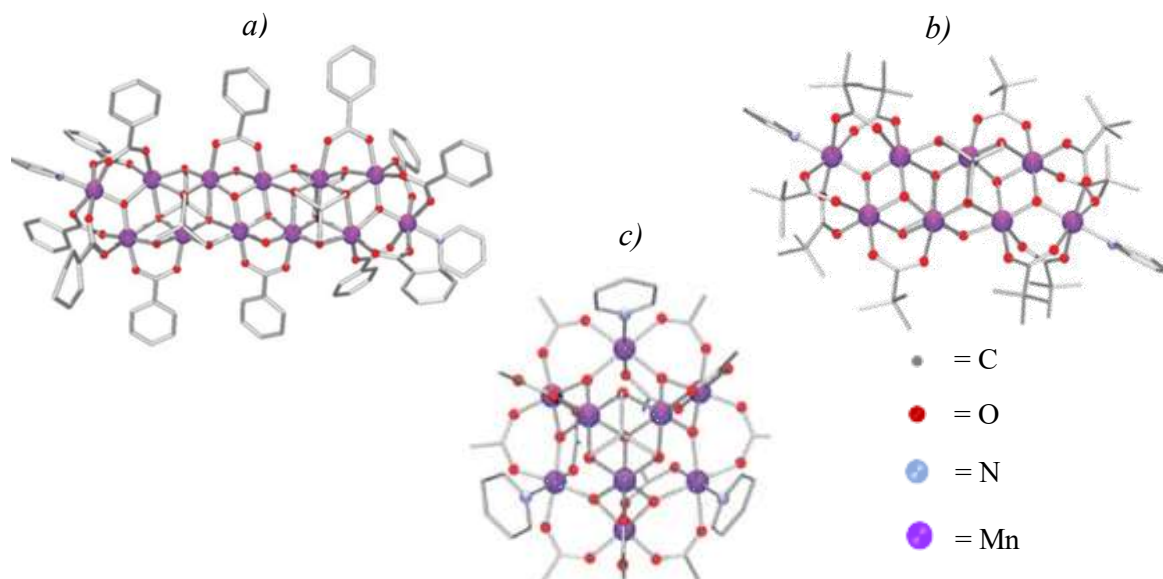


Figura 10. Cúmulos de Mn a)  $[Mn_{12}O_4(OH)_2(PhCO_2)_{12}(thme)_4(py)_2]$  con  $S=7$ , b)  $[Mn_8O_4(Me_3CCO_2)_{10}(thme)_2(py)_2]$  con  $S=6$ , y c)  $[Mn_9O_7(O_2CMe)_{11}(thme)(py)_3(H_2O)_2]$  con  $S=17/2$ .

También reportó cúmulos de Fe sintetizados a partir del  $FeCl_3$  con el ligante  $H_3thme$  obteniendo un compuesto tetranuclear  $[Fe_4(thme)_2(ROH)_6Cl_6]$  donde  $R = C_3H_7OH$  con  $S=5$  (Figura 11).

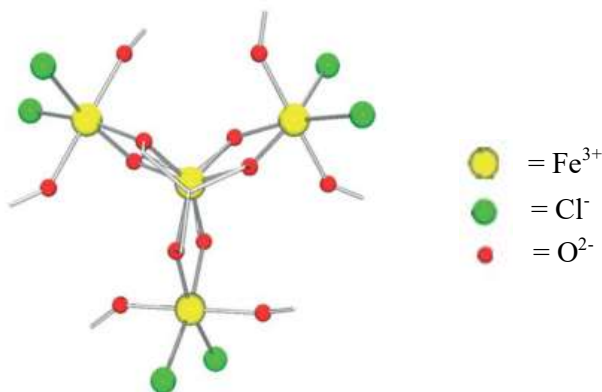


Figura 11. Cúmulo de  $[Fe_4(thme)_2(C_3H_7O_2H)_6Cl_6]$  con  $S=5$ .

En 2007 Mondal *et al.* reportaron la síntesis de un compuesto polinuclear de  $Mn_6$  que tiene un centro  $\mu_6$ -oxo y su polímero quiral; la cadena polimérica está puenteada por iones azido manteniendo el núcleo  $Mn_6$  (Figura 12), los estudios de magnetización indican una interacción de intercambio antiferromagnético [31].

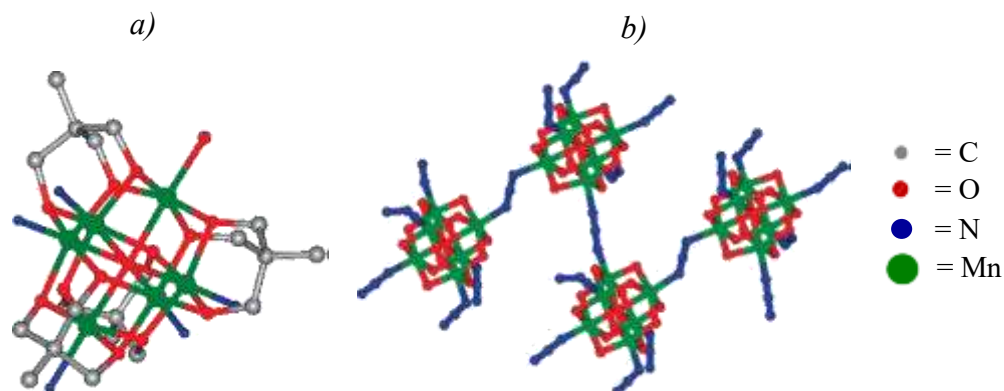


Figura 12. a) Estructura del compuesto  $\text{Na}_2[\text{Mn}_6(\mu_6\text{-O})(\text{thme})_3(\text{N}_3)_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$  y b) Cadena polimérica puenteado con iones azido.

Por otro lado, se encuentran los poliometalatos sólidos. Para su síntesis es necesario agregar una base a una disolución de una sal metálica en presencia de un poliol bajo condiciones selectas. Si la reacción se lleva a cabo en presencia de agua, la polimerización hidrolítica conduce a óxidos o hidróxidos sólidos, así como a la formación de compuestos de coordinación solubles y la formación de complejos multinucleares con enlaces alcoxo-oxo y alcoxo-hidroxo [14].

Hegetschweiler *et al.* reportaron la síntesis y la estructura del compuesto hexanuclear de  $\text{Fe}^{3+}$  (Figura 13) que contiene: un puente  $\mu_6$ -oxo y dieciocho grupos alcoxo, donde seis de ellos son terminales y los otros doce son puentes [32].

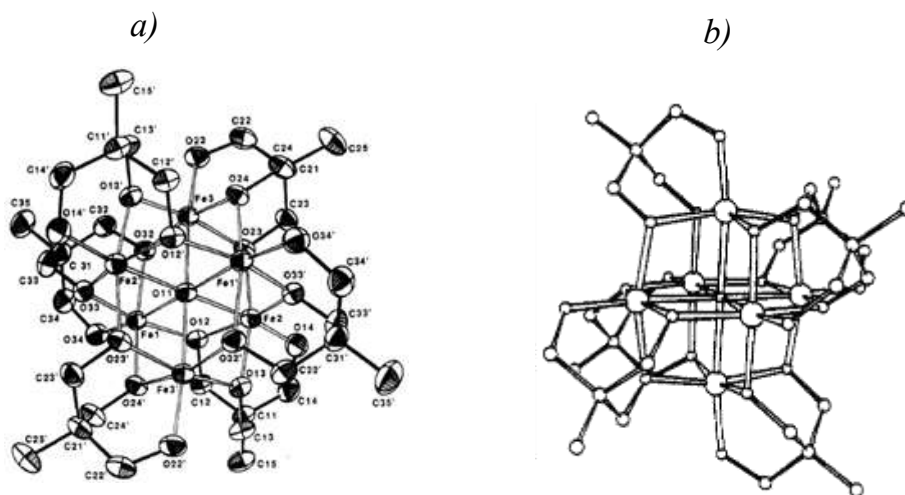


Figura 13. a) Diagrama ORTEP y b) posición espacial de  $\text{O}[\text{Fe}(\text{OCH}_2)_3\text{CCH}_3]_6^{2-}$ .

Posteriormente este mismo grupo de investigación reportó un hexámero de  $\text{Fe}^{3+}$  con *cis*-inositol (Figura 14), obteniendo cristales de la sal de potasio con una composición  $\text{K}_5[\text{OFe}_6\{(\text{ino})_6\cdot 21\text{H}\}] \cdot 14.5 \text{ H}_2\text{O}$  (ino = *cis*-inositol) [33].

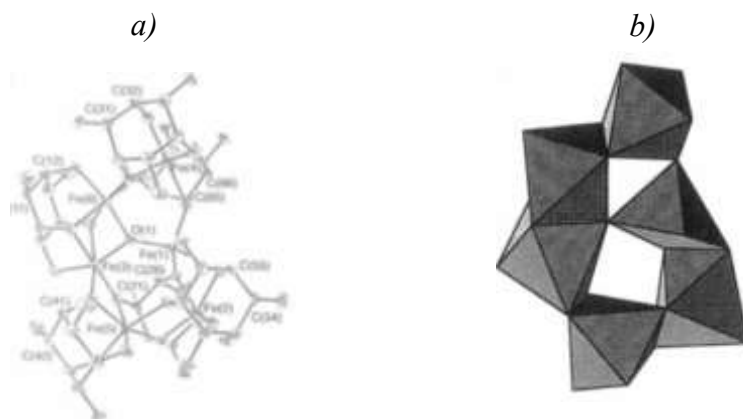


Figura 14. Estructura  $[\text{OFe}_6\{(\text{ino})_6\cdot 21\text{H}\}]^{5-}$  a) Representación ORTEP, b) Representación geométrica del núcleo  $\text{Fe}_6\text{O}_{22}$ .

Cuando el complejo aniónico contiene al ligante sorbitol se obtienen complejos de  $\text{Fe}^{3+}$  multinucleares que sirven como compuestos modelo para proteínas, tal como la ferritina. Por otra parte, Klüfer *et al.* reportaron un poliometalato hexadecanuclear de  $\text{Cu}^{2+}$  con *D*-sorbitol en donde el átomo central tiene una geometría de plano cuadrado (Figura 15a).

Mediante los estudios magnéticos y el ajuste con la ecuación de la ley de Curie-Weiss determinaron la existencia de interacciones del tipo antiferromagnético [34].

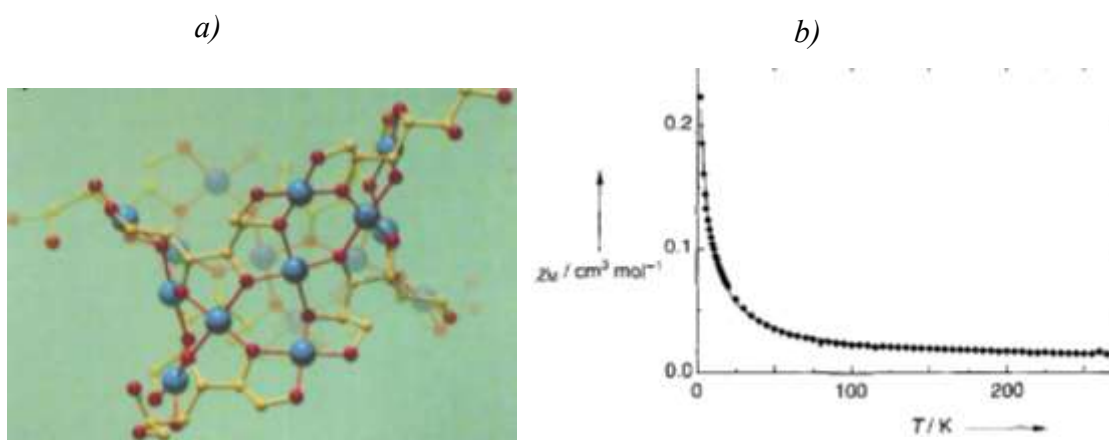


Figura 15. a) Estructura  $\text{Li}_8[\text{Cu}_{12}(\text{D-SorbH}_6)_4(\text{D-Sorb1,2,3,4H}_4)_4] \cdot \text{ca.}46\text{H}_2\text{O}$  y b) Susceptibilidad Magnética vs Temperatura con su ajuste con la ley de Curie-Weiss.

Klüfer y colaboradores se enfocaron en el estudio de los acoplamientos antiferromagnéticos a lo largo de las cadenas de cobre ya que éstos pueden usarse para construir ferrimagnetos por la adición de cationes paramagnéticos [34]. Cabe señalar que las estructuras de los poliolatos no son del todo conocidas, ya que son compuestos amorfos, sin embargo, estos compuestos son de gran interés, en particular en la síntesis de nuevos materiales [33].

En nuestro grupo de investigación se han enfocado en la síntesis de compuestos de coordinación a partir de los ligantes polioles: pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, denominados como ( $H_4peol$ ), ( $H_8peol$ ) y ( $H_6peol$ ), respectivamente, para la obtención de compuestos de coordinación que puedan presentar propiedades de magneto unimolecular.

En 2009 Hernández [35] sintetizó tres compuestos de coordinación de  $Mn^{2+}$  a partir de ligantes polioles, ligante puente aziduro de sodio, mediante la metodología reportada por Mondal *et al.* [31] obteniendo sólidos poco solubles. Mediante UV-Vis se propuso que los tres compuestos poseen una geometría octaédrica distorsionada alrededor del centro metálico, por RPE presentan anisotropía magnética, desdoblamiento a campo cero e interacciones dipolares entre los centros metálicos. Adicionalmente, Caballero [36] en 2014 sintetizó cuatro compuestos de coordinación, dos de  $Fe^{3+}$  y dos de  $Mn^{2+}$  a partir del ligante  $H_6peol$ , utilizando como ligantes puente al aziduro de sodio e isoticianato de potasio; los sólidos obtenidos fueron insolubles. Sus estudios electrónicos (UV-Vis e IR) y magnéticos (RPE y estudios de magnetización) indican que hay una alta concentración de iones metálicos unidos mediante puentes oxo, con un  $S = \frac{1}{2}$  con tiempos de relajación muy cortos resultado de mecanismos de relajación magnética eficientes y presentando interacciones de intercambio antiferromagnético.

Con la integración de resultados espectroscópicos propusieron las siguientes estructuras con base en la espectrometría de masas,  $FAB^+$  (Figura 16) [36].

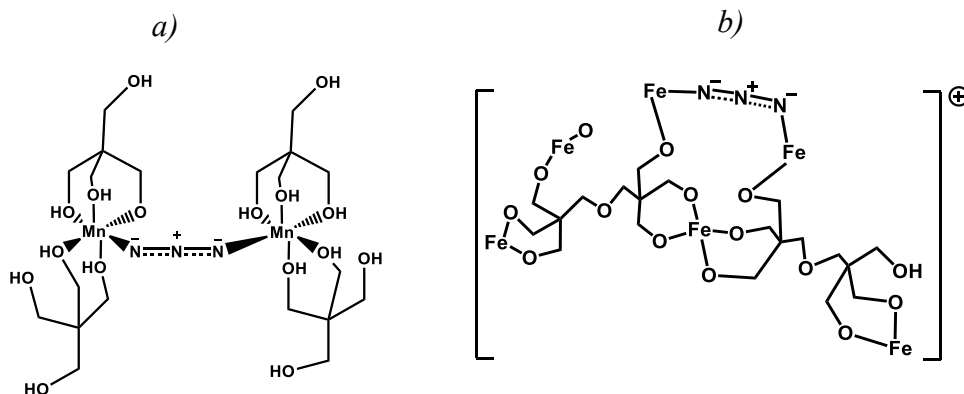


Figura 16. Propuestas estructurales para las relaciones  $m/z$  en los espectros de masa: a) compuesto de  $Mn^{2+}$  y b) compuesto de  $Fe^{3+}$ , ambos con el ligante  $H_6peol$  y el ligante puente azido.

### 1.3 Aspectos generales de la espectroscopia.

Existen diferentes tipos de radiación tal como la luz visible, ondas de radio, infrarrojo, rayos X y rayos  $\gamma$ , todas ellas son ondas electromagnéticas con una energía característica, y se clasifican dentro del espectro electromagnético (Figura 17).

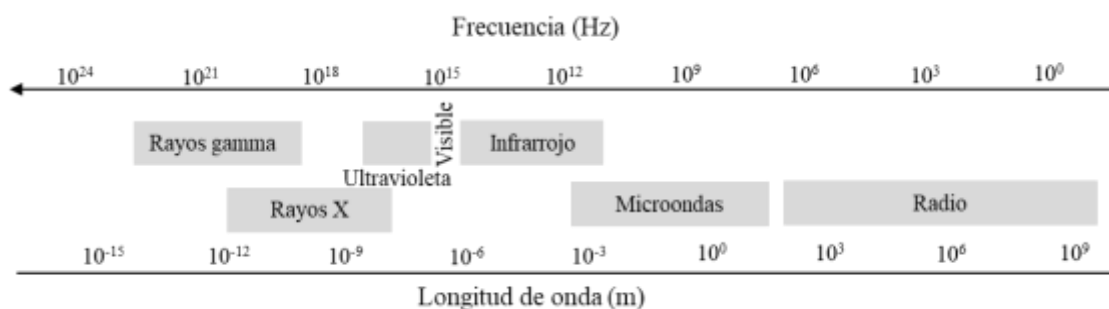


Figura 17. Espectro electromagnético.

De acuerdo al modelo ondulatorio de la luz, todos los tipos de radiación están descritos por la oscilación de campos magnéticos y eléctricos que son perpendiculares entre sí como lo muestra la Figura 18 [37].

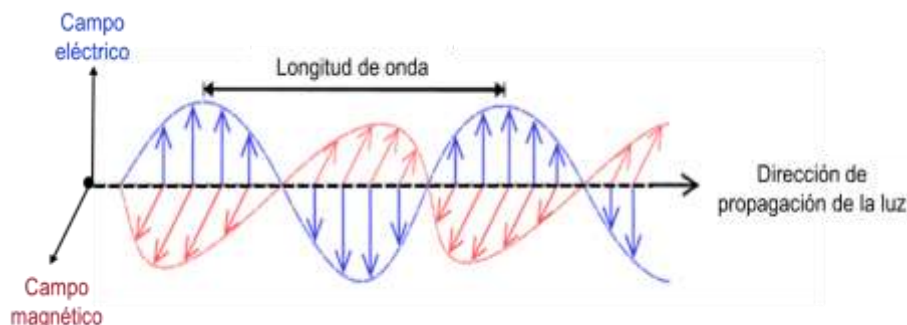


Figura 18. Campo magnético y campo eléctrico de una onda electromagnética monocromática.

De acuerdo al modelo corpuscular de la luz, la radiación consiste de paquetes de energía llamados fotones que viajan a la velocidad de la luz ( $c = 2.997 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ). Un sistema molecular puede interaccionar con la componente eléctrica y/o magnética de la radiación; sin embargo, el sistema va a absorber la radiación que coincida con el gap de energía que exista entre los niveles de energía que hay en la molécula. De esta forma la materia se puede estudiar a través de las diferentes espectroscopias por la interacción de la materia con las diferentes formas de radiación, lo que conlleva a obtener información valiosa sobre la estructura electrónica y/o magnética [37].

### 1.3.1 Fundamentos de ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia de ultravioleta visible (UV-Vis) es una técnica fundamentada en la interacción de la materia con la radiación electromagnética en el intervalo de los 190 nm a 1100 nm ( $52631 \text{ cm}^{-1}$  a  $9090 \text{ cm}^{-1}$ ). Cuando una molécula absorbe energía de UV-Vis, sus electrones son promovidos desde un estado basal de menor energía a un estado excitado de alta energía; la energía absorbida es exactamente la diferencia de energías entre el estado basal y el estado excitado. Para los compuestos orgánicos, los electrones de los orbitales moleculares  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$  son aquellos que pueden ser promovidos a orbitales de antienlace como  $\pi^*$  y  $\sigma^*$  que son de mayor energía [38].

Dentro de la química de inorgánica, la técnica de UV-Vis se utiliza para caracterizar electrónicamente a los compuestos de coordinación que posean iones metálicos  $d$ , porque se pueden llegar a observar a las transiciones de transferencias de carga (TC) y las transiciones  $d-d$  en la región Vis [39] (Figura 19).

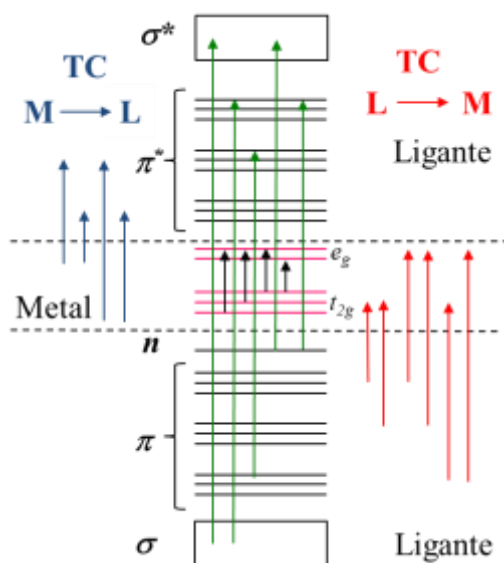


Figura 19. Diagrama de niveles energéticos y transiciones electrónicas: flechas en verde transiciones pertenecientes únicamente al ligante, flechas negras transiciones d-d, flechas en azul y rojo posibles transferencias de carga Metal  $\rightarrow$  Ligante o Ligante  $\rightarrow$  Metal en una geometría  $O_h$ .

Las TC son aquellas transiciones que ocurren entre dos orbitales moleculares, uno de estos orbitales posee mayor carácter del ligante a otro orbital molecular con mayor carácter del metal o viceversa, por ello existen dos tipos de TC: Ligante  $\rightarrow$  Metal (TCLM) y Metal  $\rightarrow$  Ligante (TCML) [39].

Las transiciones *d-d* son características de los compuestos de coordinación y mediante la espectroscopia UV-Vis se pueden identificar, debido a que la energía que se necesita para llevar a cabo estas transiciones es del mismo orden de magnitud que la energía de un fotón de la zona visible.

El estudio de las estructuras electrónicas de los compuestos de coordinación se desarrolló por la teoría de campo cristalino (TCC). La TCC supone que la única interacción entre un ion metálico y los ligandos que lo rodean es de tipo electrostático; generando el desdoblamiento de los orbitales *d-d* pertenecientes al ion metálico. En una geometría octaédrica, se considera la interacción entre un ion metálico y seis ligandos que están posicionados sobre los ejes de un sistema de coordenadas cartesianas. Esto provoca una repulsión electrostática generando el desdoblamiento de los orbitales *d* en dos conjuntos:  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ ) y  $e_g$  ( $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ ). Los orbitales  $t_{2g}$  son de menor energía que los orbitales  $e_g$ , porque hay una mayor repulsión entre los lóbulos de los orbitales *d* dirigidos sobre los ejes y los ligandos que están dirigidos hacia estos (Figura 20). La diferencia entre los orbitales  $t_{2g}$  y

$e_g$  se denomina «Parámetro de desdoblamiento de campo ligante» y se representa como  $10Dq$  o  $\Delta_o$  (el subíndice “o” significa octaédrico) [40]. De acuerdo con la configuración electrónica de los compuestos de coordinación dependerá la magnitud del  $10Dq$ .

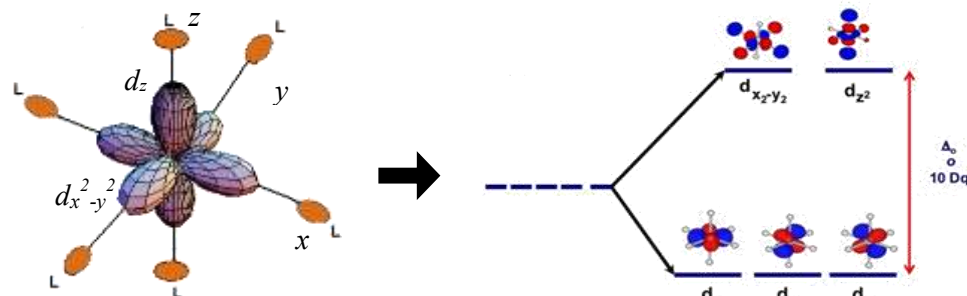


Figura 20. Desdoblamiento de los orbitales  $d$  bajo un entorno  $O_h$ .

El acomodo de los electrones  $d$  sigue la regla de Hund; sin embargo, cuando se tienen configuraciones con  $d^4$  a  $d^7$  existen dos posibilidades en el acomodo de los electrones  $d$ . Si la magnitud del  $10Dq$  es mayor a la energía de apareamiento de los espines, entonces se genera una configuración de espín bajo (campo fuerte) y cuando la magnitud del  $10Dq$  es menor a la energía de apareamiento de los espines se genera una configuración de espín alto (campo débil). Las configuraciones electrónicas posibles para algunos iones metálicos bajo una geometría octaédrica se encuentran en la Figura 21. Para las configuraciones  $d^8$  y  $d^9$  no se utilizan los términos alto o bajo espín [39, 40].

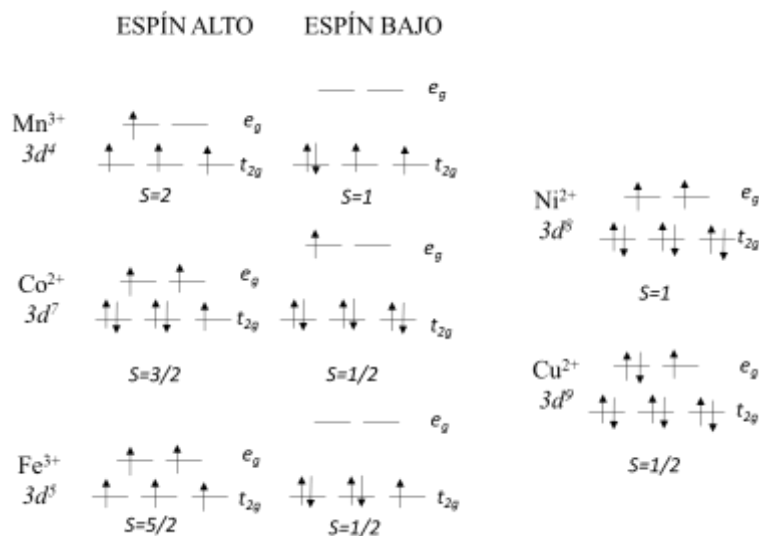


Figura 21. Configuraciones electrónicas de alto y bajo espín de iones metálicos  $d$  en un entorno  $O_h$ .

El modelo de TCC se puede aplicar a compuestos de coordinación con simetrías tetraédricas y planos cuadrados, no obstante, el ordenamiento de las energías de los orbitales  $d$  en estos compuestos de coordinación es diferente de los compuestos octaédricos. Por ello, el número de bandas y la posición de ellas en el espectro de UV-Vis son diferentes para cada ion metálico debido al desdoblamiento de los orbitales  $d$  y dependen directamente del tipo de ligantes, número de ligantes y de cómo están rodeando al ion metálico [39].

La intensidad de las bandas en UV-Vis está relacionada con la probabilidad de la transición y la absorptividad molar o coeficiente de extinción molar, que de acuerdo con la ley de Beer (Ec. 1) está relacionada con la concentración y la absorbancia como

$$A = \varepsilon cb \quad \text{Ec. 1}$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $\varepsilon$  es la absorptividad molar,  $c$  la concentración de la muestra y  $b$  es la longitud del paso óptico que contiene la muestra.

Un importante modelo clásico es la llamada intensidad integrada de la transición electrónica,  $f$ , definida matemáticamente como (Ec. 2)

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

donde  $d\bar{\nu}$  es el diferencial de frecuencia expresada números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). La Ec. 2 depende directamente de su permitividad. La cuantificación teórica de la permitividad de las transiciones está dada por la fuerza del oscilador armónico de intensidad integrada,  $f$ , obteniéndose mediante la denominada integral de momento de transición (Ec. 3):

$$f \propto D = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_{el} \hat{M} \psi_{el}^{ex} dv \right|^2 \quad \text{Ec. 3}$$

donde  $D$  es la fuerza del dipolo eléctrico,  $\psi_{el}$  y  $\psi_{el}^{ex}$  son las funciones de onda para el estado basal y el estado excitado,  $\hat{M}$  es el operador de momento dipolar eléctrico. Así cuando  $f = 0$  la transición es prohibida pero cuando  $f = 1$  es totalmente permitida; sin embargo, no todas las transiciones son posibles, debido a que existen ciertas restricciones cuánticas denominadas reglas de selección [37].

Las reglas de selección en el UV-Vis son las siguientes:

1) La regla de Laporté que corresponde a aspectos de simetría indica que para aquellas moléculas que posean un centro de inversión ( $i$ ) las transiciones permitidas son de  $g \rightarrow u$  y  $u \rightarrow g$  ( $g = \text{gerade}$ ,  $u = \text{ungerade}$ ); es decir, que la transición estará permitida cuando el estado

basal y el estado excitado tengan simetrías diferentes, lo que significa que las transiciones electrónicas  $d-d$  son prohibidas por simetría, debido a que los orbitales  $d$  son *gerade* al igual que los orbitales  $s$  y los orbitales  $p$  son *ungerade*. Sin embargo, esta regla se rompe cuando la molécula pierde simetría espacial, electrónica y magnética, por lo que las transiciones  $d-d$  se vuelven permitidas y pueden tener una  $\varepsilon_{\text{máx}}$  alrededor de  $20\text{-}100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

2) Cualquier transición para la cual  $\Delta S \neq 0$  está prohibida; es decir, la transición será permitida siempre y cuando no haya un cambio en la multiplicidad de espín electrónico ( $S = 2S + 1$ ). Esto indica que el campo eléctrico de la radiación incidente no puede modificar la orientación relativa de los espines porque eso requiere de más energía. Por ejemplo, un estado singulete ( $S = 0, \uparrow\downarrow$ ) no puede cambiar a un estado triplete ( $S = 1, \uparrow\uparrow$ ) durante la transición, así que la transición es prohibida por la regla de Laporte y por regla de multiplicidad de espín. Esta regla se llega a violar cuando hay un acoplamiento espín-orbita ( $\lambda L \cdot S$ ). La intensidad de las bandas prohibidas por multiplicidad de espín se incrementa cuando incrementa el número atómico porque el acoplamiento espín-orbita es mayor para átomos pesados que para átomos ligeros. En la primera serie  $d$  de los metales de transición el acoplamiento espín-orbita es débil y por eso las bandas prohibidas tienen una  $\varepsilon_{\text{máx}} = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

3) Las transiciones en moléculas sin un centro de inversión ( $i$ ) dependen de la simetría de los estados electrónicos inicial y final. Para determinar la simetría de estos estados podemos utilizar la integral de momento de transición. Si al hacer el producto directo de las simetrías de la integral  $\int \Psi \hat{\mu} \Psi^* d\tau$  de los estados inicial y final con alguna de las componentes del operador de momento dipolar eléctrico ( $\hat{\mu}_x, \hat{\mu}_y$  o  $\hat{\mu}_z$ ) y da una componente con simetría  $A_1$  la transición es permitida. Si todas las integrales son impares las transiciones son prohibidas.

### 1.3.2 Fundamentos de reflectancia difusa (RD)

La reflectancia difusa (RD) es una técnica espectroscópica correspondiente al intervalo del UV-Vis del espectro electromagnético, que permite la caracterización electrónica de muestras en estado sólido. La RD se usa en la caracterización electrónica de semiconductores [41] y catalizadores hechos a base de óxidos metálicos [42], debido a que se observan las transiciones de TC y  $d-d$  que proporcionan información acerca del ambiente de los iones metálicos de transición. Sin embargo, este método tiene la desventaja de que se obtienen

espectros difíciles de interpretar, ya que por lo general los espectros tienen diversas bandas anchas y superpuestas [41, 43]. La RD está fundamentada en la reflexión de la luz en las regiones del UV, Vis e IR cercano por una muestra en estado sólido. La relación entre la luz dispersada de una capa infinitamente gruesa y la luz dispersada de una muestra de referencia ideal que no absorbe se mide como una función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) [41]. La absorción de la radiación incidente por la muestra en sólido genera la reflectancia especular y la reflectancia difusa; por lo que la radiación incidente es parcialmente absorbida y parcialmente dispersa, tal como se observa en la Figura 22.

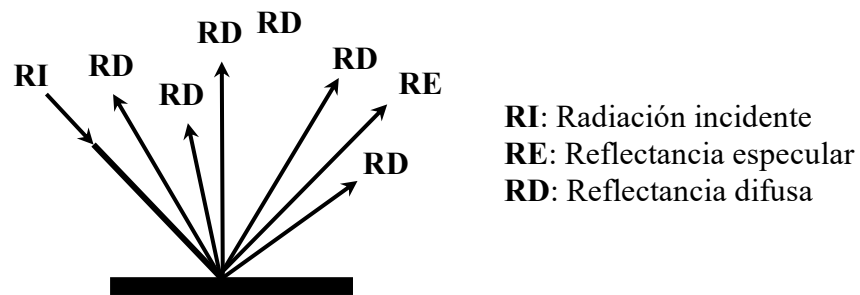


Figura 22. Reflexión difusa.

La radiación dispersa que se emite de las muestras la colecta una esfera de integración y es detectada, tal como se muestra en la Figura 23.

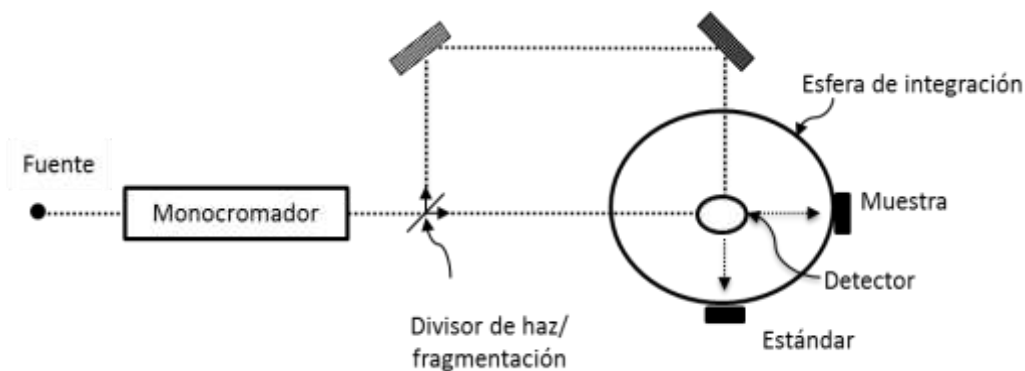


Figura 23. Esquema de un espectrofotómetro de RD con esfera de integración.

La ecuación de transferencia de radiación describe la reflexión difusa como (Ec. 4)

$$-\frac{1}{\kappa\rho} \frac{dI}{dS} = I - \frac{j}{k} \quad \text{Ec. 4}$$

donde  $I$  es la intensidad de la luz incidente de una longitud de onda dada;  $\frac{dI}{dS}$  es el cambio de la intensidad con la longitud de la trayectoria  $dS$ ;  $\rho$  es la densidad del medio;  $\kappa$  es el coeficiente de atenuación correspondiente a la pérdida total de radiación debida a la absorción-dispersión y  $j$  es la función de dispersión. La Ec. 4 se pudo resolver introduciendo simplificaciones que están relacionadas con el experimento; esto fue sugerido por Schuster pero desarrollado por Kubelka y Munk en 1931 [41, 44].

La propuesta de K-M es que el flujo de luz incidente y dispersa se aproximan mediante dos flujos  $I$  y  $J$  en dirección opuesta perpendicular, donde  $I$  es el flujo de la iluminación difusa monocromática mientras que  $J$  es el flujo de la luz difusa dispersada tal como se observa en la Figura 24 [41].

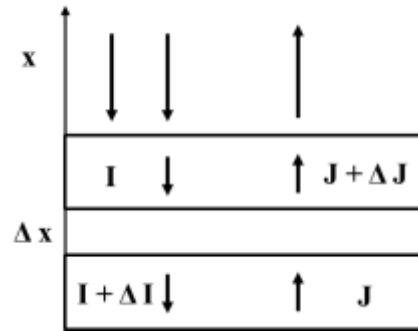


Figura 24. Aproximación Shuster-Kubelka-Munk en la espectroscopia de RD.

Si la muestra es infinitamente gruesa, la reflexión difusa de la muestra ( $R_\infty$ ) está relacionada con una absorción molar ( $K$ ) y un coeficiente de dispersión ( $S$ ) mediante la función denominada Kubelka-Munk o Schuster- Kubelka-Munk (Ec. 5) [42, 45].

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S} \quad \text{Ec. 5}$$

La Ec. 5 se utiliza para la parametrización de los datos experimentales, en donde el factor  $(1-R)^2$  convierte la reflectancia difusa medida en la absorción de la muestra. Mientras que el factor  $2R$  en el denominador es por el hecho de que es imposible absorber más que el total de la luz incidente, incluso cuando se tenga una mayor cantidad de muestra. Cabe señalar que el coeficiente de dispersión está en función del tamaño de partícula, por esto es que las

muestras deben ser molidas uniformemente para obtener mediciones cuantitativas válidas. Finalmente, la ecuación solo será válida cuando se mida una capa de muestra “infinitamente gruesa”. Los factores que pueden afectar principalmente sobre la forma y la intensidad relativa/absoluta de las bandas son [41]:

- 1) El índice de refracción de la muestra y del blanco.
- 2) El tamaño de partícula.
- 3) La homogeneidad y la concentración de la muestra.

### 1.3.3 Fundamentos de infrarrojo (IR)

La radiación en la región del infrarrojo (IR) medio ( $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ ) tiene la energía que se requiere para que se lleven a cabo transiciones vibracionales en las moléculas [38]. Recordando el modelo clásico del movimiento vibracional de una molécula diatómica con masas; A y B conectadas por un resorte. Entre las masas A y B existe un punto de equilibrio, pero si se lleva a cabo un desplazamiento de las masas A y B hacia las posiciones A' y B' habrá una fuerza ( $f$ ) que lleve al sistema a la posición de equilibrio. Si la fuerza de recuperación ejercida por el resorte,  $f$ , es proporcional al desplazamiento ( $\Delta r$ ) tenemos que (Ec. 6):

$$f = -k\Delta r \quad \text{Ec. 6}$$

el movimiento resultante que se lleva a cabo cuando A' y B' son liberados estará descrito por un movimiento armónico simple. La Ec. 6 es la denominada Ley de Hooke, donde  $k$  es la constante de fuerza. Para el oscilador armónico de dos átomos conectados por un enlace, su energía potencial ( $V$ ) esta dado por (Ec.7)

$$V = \frac{1}{2} kX^2 \quad \text{Ec. 7}$$

donde  $X$  es el desplazamiento de los dos átomos de la posición en equilibrio. Si se gráfica la energía potencial del sistema en función de la distancia  $x$  entre los átomos obtendremos una parábola simétrica (Figura 25) con la distancia internuclear de equilibrio,  $r_i$ , como mínimo. Sin embargo, este modelo clásico no es válido para una molécula debido a que un sistema molecular no puede ocupar estados de energía continuos, pero si niveles de energía discretos y cuantizados; además de que es un oscilador no armónico [37].

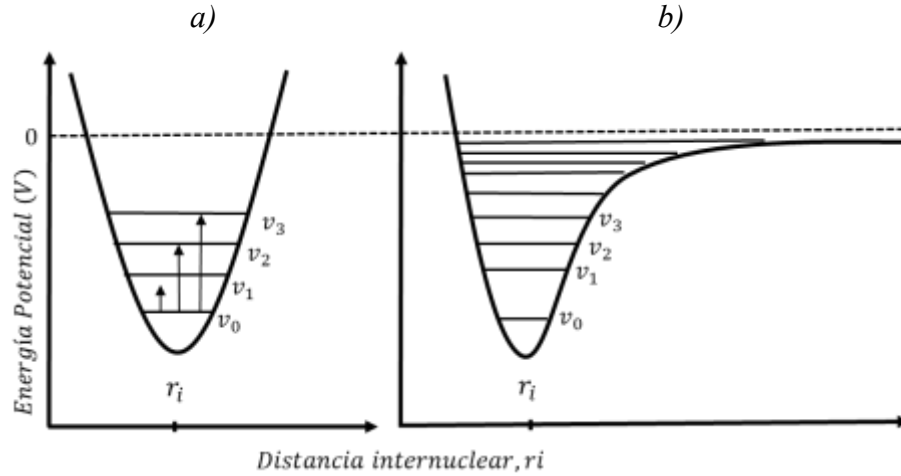


Figura 25. Energía potencial vs distancia a) oscilador armónico y b) oscilador no armónico.

Mediante un tratamiento mecánico-cuántico en sistemas moleculares se obtiene la Ec. 8 donde los estados de energía permitidos de una molécula que es un oscilador armónico simple (Ec. 8):

$$E_v = h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) \quad \text{Ec. 8}$$

donde  $v$  puede tener valores de  $0, 1, 2, \dots$ , que representa el número cuántico vibracional de varios estados,  $E_v$  es la energía del estado  $v$ -ésimo,  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  es la frecuencia de vibración fundamental. Por ejemplo, la frecuencia para las transiciones del estado  $v = 0$  al  $v = 1$  están indicados en la Figura 36a para el oscilador armónico [37]. La curva real de energía potencial para una molécula real es una parábola no simétrica (Figura 36b). Se puede observar que los niveles de energía vibracionales no están igualmente espaciados, ya que la Ec. 8 lo requiere, así los niveles convergen porque la molécula es sometida a un oscilador no armónico, es decir, que a grandes desplazamientos la fuerza de restauración es menor a la predicha por la Ec. 7.

La diferencia de energía  $\Delta E$  entre dos niveles adyacentes como  $E_v$  y  $E_{v+1}$  esta dada por la ecuación para un oscilador armónico cuántico (Ec. 9):

$$\Delta E = \left(\frac{h}{2\pi}\right) \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)} \quad \text{Ec. 9}$$

donde  $k$  es la constante de fuerza de estiramiento y  $\mu$  es la masa reducida para una molécula diatómica A-B. Una  $k$  grande es un indicativo de una fuerza de enlace grande, pero hay que tener en cuenta que no hay una relación entre la energía de disociación de enlace y la constante de fuerza [37]. Se puede definir a la constante de fuerza como una medida de la

curvatura del pozo de potencial cerca de configuración internuclear de equilibrio. De este modo, la curvatura es el cambio de la pendiente; así la constante de fuerza  $k$  es la segunda derivada de la energía potencial en función de la distancia (Ec. 10)

$$k = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r \rightarrow 0} \quad \text{Ec. 10}$$

La interacción de la radiación IR con las moléculas involucra la interacción entre el campo eléctrico oscilante de la radiación con el dipolo eléctrico oscilante de la molécula, por lo que debe haber un cambio en el momento dipolar cuando vibran las moléculas, siendo esta la condición para que exista una transición vibracional. Así, la única regla de selección proviene de la aproximación del oscilador armónico, estableciendo que las transiciones solo ocurren para  $\Delta v = +1$  (Figura 36) [37].

La posición y el movimiento de  $N$  átomos en una molécula puede ser descrito por un conjunto de coordenadas cartesianas y sus coordenadas de desplazamiento, por eso se dice que las moléculas tienen  $3N$  grados de libertad. Algunas combinaciones de los grados de libertad corresponden al movimiento traslacionales de las moléculas [37]. Hay tres combinaciones de este tipo que representan las componentes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . Para una molécula no lineal existen tres combinaciones que corresponden a la rotación alrededor de los tres ejes principales de la molécula sin cambios en las dimensiones interatómicas. Por lo tanto, para moléculas no lineales existen  $3N-6$  modos normales de vibración y  $3N-5$  para una molécula lineal. Podemos definir a un modo normal de vibración como aquellos movimientos que son auto repetitivos e independientes en una molécula [37].

En un espectro de IR se consideran dos zonas: La región de  $4000$  a  $1500 \text{ cm}^{-1}$  es la zona donde aparecen vibraciones características para los diversos grupos funcionales y la zona de  $1500$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$  es la huella dactilar, que es característica para cada compuesto. Cuando el movimiento de vibración entre los átomos cambia a lo largo de su eje, ya sea que aumente o disminuya, es una vibración de estiramiento; mientras que si es hay un cambio en los ángulos entre enlaces es una vibración de flexión (Figura 26) [37, 38].

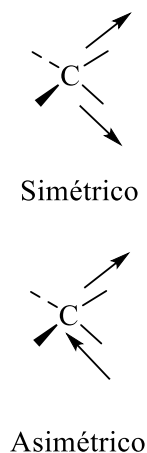
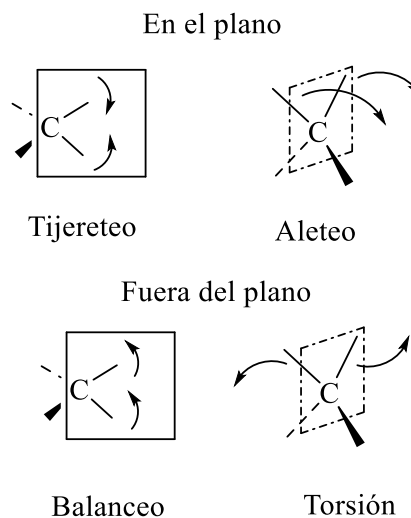
**Vibraciones de estiramiento****Vibraciones de flexión**

Figura 26. Tipo de vibraciones moleculares permitidas en IR.

### 1.3.4 Fundamentos de resonancia paramagnética electrónica (RPE).

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica análoga a la RMN, ambas están fundamentadas en la interacción de la radiación electromagnética con los momentos magnéticos de la materia. La RPE se utiliza para estudiar compuestos que contengan electrones desapareados, tal como radicales libres, compuestos de coordinación con metales de transición, lantánidos, entre otros [46]. Por medio de este estudio podemos conocer la deslocalización de los electrones desapareados en una molécula y el grado de deslocalización o covalencia de los electrones desapareados hacia los ligantes [37, 47].

Cuando el momento magnético de un espín electrónico ( $m_s = \pm 1/2$ ) interactúa con un campo magnético aplicado ( $H$ ) hay un desdoblamiento de estados energéticos denominado efecto Zeeman electrónico (Figura 27), que consiste en que los electrones desapareados tenderán a orientar su momento magnético de espín en dirección a la del campo magnético aplicado, que es el estado de más baja energía.

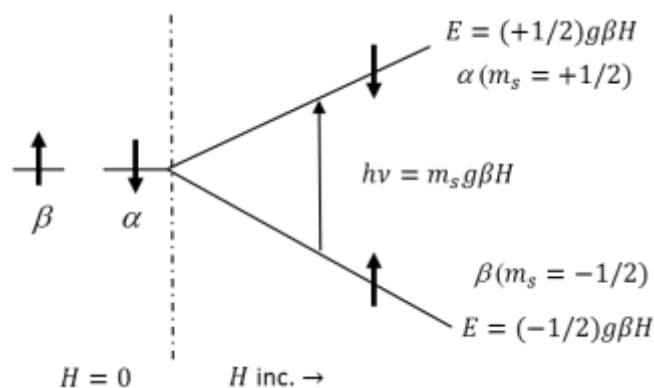


Figura 27. Efecto Zeeman electrónico.

El Hamiltoniano que describe al efecto Zeeman electrónico es

$$\hat{H} = g\beta\vec{H} \cdot \hat{S}_z \quad \text{Ec. 11}$$

en donde  $g$  es el factor espectroscópico medido por esta técnica, cuyo valor para el electrón libre es 2.0023193,  $\beta$  es el magnetón de Bohr electrónico ( $\beta = 9.27401 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ ),  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado y  $\hat{S}_z$  es el operador de momento magnético de espín electrónico. Este Hamiltoniano opera sobre las funciones de onda del espín electrónico,  $\alpha$  y  $\beta$ , correspondientes a los estados de espín (orientación del momento magnético de espín) con respecto al campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) [37].

La energía de transición está dada por

$$\Delta E = g\beta H \quad \text{si} \quad \Delta E = h\nu \quad \text{entonces} \quad h\nu = g\beta H \quad \text{por lo tanto} \quad g = h\nu/\beta H \quad \text{Ec. 12}$$

La diferencia de energías entre los estados de espín  $\beta(-1/2, \uparrow)$  y  $\alpha(+1/2, \downarrow)$  cuando un campo magnético es aplicado corresponde a frecuencias en la región de microondas, que es la energía justa para cambiar la orientación del momento magnético de espín,  $m_s = -1/2, (\uparrow)$  a  $m_s = +1/2, (\downarrow)$ . La  $\Delta E$  de las transiciones en RPE en diferentes sistemas moleculares están determinadas por el valor de  $g$ , así la variante del valor de  $g$  para el electrón libre puede deberse al acoplamiento espín-orbita, a interacciones de intercambio inter o intramoleculares, interacción cuadrupolar eléctrica, grandes distorsiones, desdoblamiento de campo cero, acoplamiento hiperfino, superhiperfino, polarización dipolar, etc [37].

Un espectro de RPE puede ser representado graficando la intensidad ( $I$ ) con respecto a un barrido campo magnético aplicado ( $H$ ), pero la señal RPE comúnmente se muestra como la primera derivada de la absorción respecto al campo magnético aplicado, porque es más fácil

discernir las características del espectro en una primera derivada que con una banda de absorción ancha (Figura 28) [37].

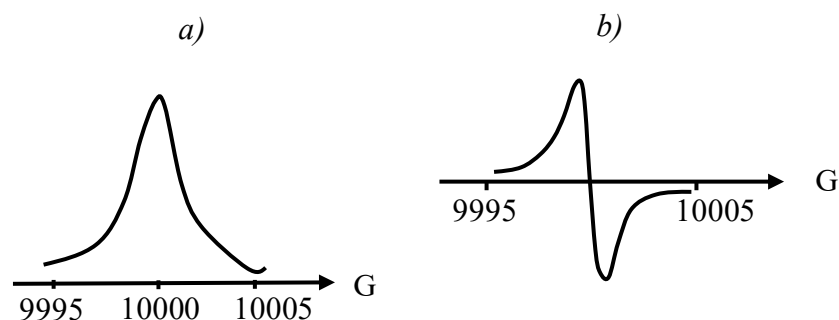


Figura 28. Comparación de la representación de un espectro de RPE a) absorción y b) primera derivada.

Existen diferentes tipos de espectros de EPR dependiendo los valores de  $g$  que tenga la molécula estos son: a) isotrópico con  $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$  observándose una sola transición, b) axial prolata y oblata con  $g_{xx} = g_{yy} < g_{zz}$  ( $g_{\parallel} < g_{\perp}$ ) y  $g_{xx} = g_{yy} > g_{zz}$  ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) respectivamente, con dos transiciones y c) rómbicos con  $g_{xx} \neq g_{yy} \neq g_{zz}$  observándose tres transiciones (Figura 29) [48, 49]. Las reglas de selección de la resonancia paramagnética electrónica son  $\Delta m_S = \pm 1$  y si se tiene un núcleo con espín nuclear,  $I$ , diferente de cero entonces, la transición entre los estados  $m_I = 0$  [37, 49].

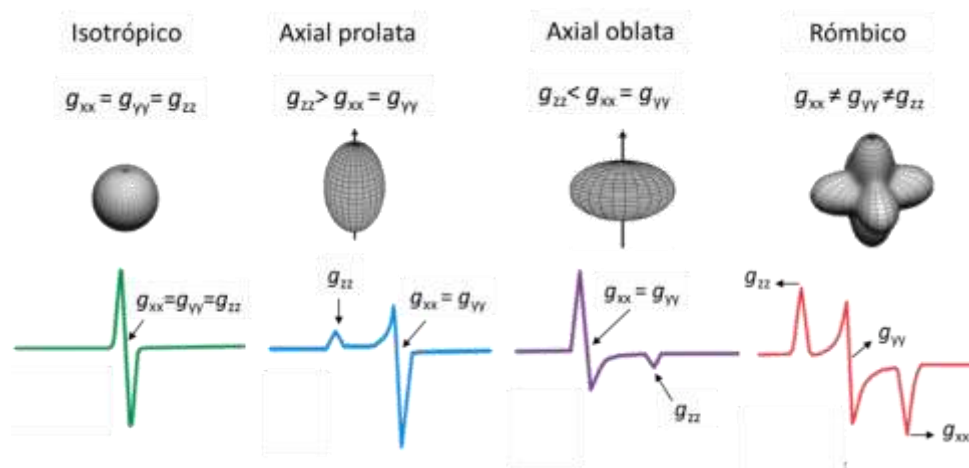


Figura 29. Tipos de espectros de RPE para  $S=1/2$ .

Existen diversos factores que afectan los anchos de línea de los espectros de RPE; uno de ellos es causado por las interacciones espín-red y espín-espín. El ensanchamiento debido a la relajación espín-red resulta de la relajación o pérdida de energía de los iones

paramagnéticos excitados transferida o absorbida por las vibraciones térmicas de la red. La variación en las temperaturas afecta los tiempos de relajación espín-red, los que en diferentes sistemas son bastante largos, en algunos casos son lo suficientemente largos para permitir que se observe la señal a temperatura ambiente. Sin embargo, dado que los tiempos de relajación usualmente incrementan a medida que incrementa la temperatura muchas veces se necesita enfriar a temperaturas de N<sub>2</sub> o He líquido [37]. Esto es porque la población de espines en el estado excitado es grande comparada con la población de espines en el estado basal y permanecen mucho tiempo en el estado excitado, por lo que la señal RPE es débil. Para incrementar el número de transiciones se disminuye la temperatura y se reducen los tiempos de decaimiento de los espines excitados haciendo que la señal incremente su intensidad. Recordemos que la interacción espín-espín resulta de los campos magnéticos pequeños que generan los iones paramagnéticos vecinos; esos campos magnéticos alteran al campo magnético resultante y la energía de los niveles magnéticos son desplazados, de forma que una redistribución de la población de espín en los niveles genera un ensanchamiento de la señal [37]. Este efecto cambia matemáticamente como  $(1/r^3) (1-3\cos^2\theta)$ , que es la interacción dipolar. Este efecto puede ser reducido si se incrementa la distancia entre las especies paramagnéticas si se diluye la muestra en un sistema isomorfo diamagnético, por ejemplo, el ZnSO<sub>4</sub>.

Los experimentos de RPE generalmente se llevan a cabo usando frecuencias de microondas fijas, como banda-L (1.5 GHz - 2.9 GHz), banda-S (3.5 GHz), banda-X (9.5 GHz), banda-Q (35 GHz) y banda-W (95 GHz) [50]. Cuando se utilizan las microondas de mayor energía se obtiene una mayor resolución de los espectros de RPE porque el desdoblamiento Zeeman electrónico es más grande. Sin embargo, es difícil mantener la homogeneidad del campo magnético a mayor frecuencia [37].

Los espectros de RPE de compuestos de coordinación con iones metálicos de la serie de transición contienen mucha información acerca de la estructura electrónica y de las características de los sistemas de iones metálicos de transición debido a la degeneración de los orbitales *d*. Dado que muchos iones contienen más de un electrón desapareado, esto último da lugar a contribuciones del momento magnético orbital y efectos a campo cero. Así que los valores de *g* para muchos compuestos de coordinación con iones metálicos de transición son muy anisotrópicos, y si existe un acoplamiento espín-órbita pueden dar lugar

a grandes desdoblamientos a campo cero y dan posibilidad a la mezcla de estados basales y estados excitados [37]. El teorema que resume las propiedades de sistemas multielectrónicos es la Regla de Kramers que establece que, para un ion con un número impar de electrones, la degeneración de sus niveles debe ser doblemente degenerado en la ausencia del campo magnético (Figura 30) [51].

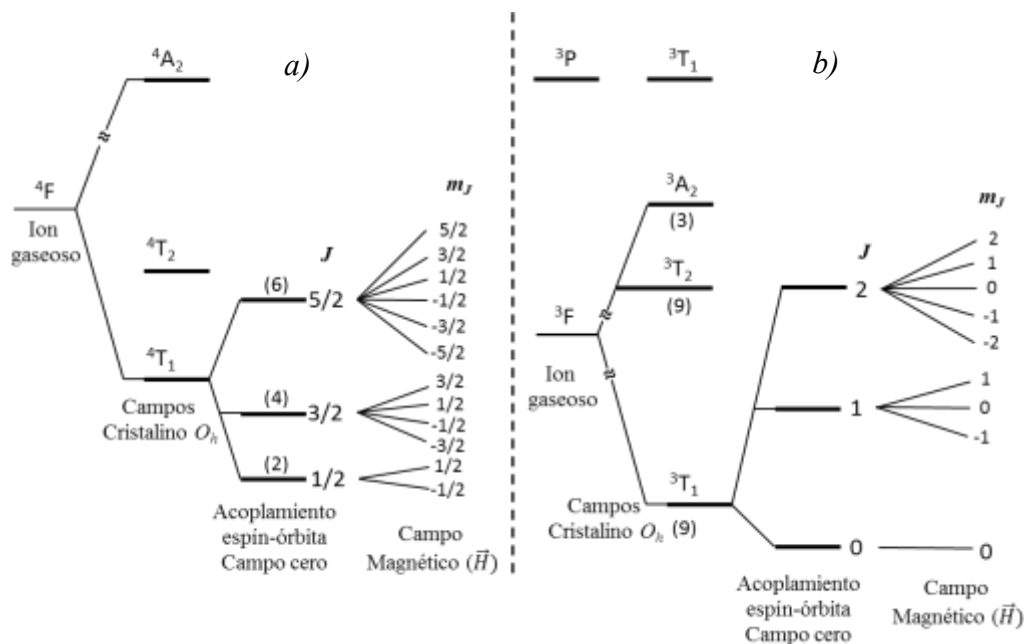


Figura 30. Desdoblamiento de iones gaseosos de a)  $Co^{2+}(d^7)$  y b)  $V^{3+}(d^2)$  por un campo cristalino, acoplamiento espín-órbita y un campo magnético.

De esta forma un sistema con un número impar de electrones el nivel de más baja energía debe ser un doblete denominado doblete de Kramers. Esta degeneración puede observarse cuando se apliquen las microondas y será visible una señal cerca de campo cero en un espectro de RPE. Entonces para sistemas con un número par de electrones el estado de más baja energía es un singulete ( $M_S=2S+1$ , con  $S=0$ , espines apareados da una multiplicidad de espín de  $M_S=2(0)+1=1$ , un singulete). La degeneración de sus niveles magnéticos puede ser removida por una baja simetría del campo cristalino. Por lo tanto, los niveles singulete están separados del estado triplete ( $S=1$ , electrones con espines desapareados,  $M_S=2S+1$ ,  $M_S=2(1)+1=3$ , estado triplete) y la transición solo se daría por energías tan grandes, que no corresponden a la región de las microondas [37].

### 1.3.5 Fundamentos de magnetización

Las sustancias pueden clasificarse dependiendo de sus propiedades magnéticas; estas propiedades dependen principalmente de los electrones desapareados los cuales poseen un momento magnético de espín y por lo tanto tienen respuesta cuando se les aplica un campo magnético externo (Efecto Zeeman Magnético).

El comportamiento magnético de una sustancia es descrito mediante la inducción magnética,  $\vec{B}$ , cuando se le aplica un campo magnético externo, y se define como (Ec. 13)

$$\vec{B} = \vec{H}_0 + 4\pi\vec{M} \quad \text{Ec. 13}$$

donde  $\vec{H}_0$  es el campo magnético externo y  $\vec{M}$  es la magnetización por unidad de volumen, al dividir la magnitud de la inducción magnética entre  $\vec{H}_0$  obtenemos  $1 + 4\pi \frac{M'}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v$ , donde  $\frac{M'}{H_0}$  es la susceptibilidad magnética volumétrica, dividiendo a  $\chi_v$  entre la masa de la muestra usada en la medición obtenemos la susceptibilidad gramal,  $\chi_g$  (emu/g), y multiplicando por el peso molecular del compuesto obtenemos la susceptibilidad molar  $\chi_M$  (emu/mol) [37].

De manera general, la  $\chi_M$  se define como la suma algebraica de dos contribuciones asociadas con dos fenómenos diferentes (Ec. 14).

$$\chi_M = \chi_D + \chi_P \quad \text{Ec. 14}$$

donde  $\chi_D$  es la susceptibilidad diamagnética y  $\chi_P$  es la susceptibilidad paramagnética. El primer término es negativo y el segundo es positivo. Cuando  $\chi_D$  domina, se dice que la muestra es diamagnética y es repelida por el campo magnético. Si domina la contribución  $\chi_P$  se dice que la muestra es paramagnética y será atraída por el campo magnético (Figura 31) [52].

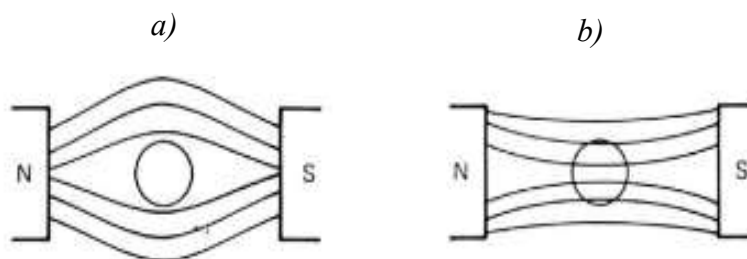


Figura 31. Líneas de flujo de campo magnético para un compuesto a) diamagnético y b) paramagnético.

Existen diferentes tipos de comportamiento magnético:

#### ❖ Diamagnetismo

El diamagnetismo está presente en todos los compuestos y su contribución a la susceptibilidad magnética total es negativa del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  emu/g. La contribución diamagnética es originada por la circulación de pares de electrones apareados en una molécula inducida por el campo magnético aplicado que generan un campo magnético orientado en sentido contrario al campo magnético aplicado [53]. La susceptibilidad magnética diamagnética,  $\chi_D$ , de una molécula o de ion complejo puede ser calculada por la suma de las contribuciones diamagnéticas de todos los átomos,  $\chi_{A_i}$ , y todos los enlaces en un grupo funcional,  $\chi_{B_j}$  (Ec. 15):

$$\chi_D = \sum_i \chi_{A_i} + \sum_j \chi_{B_j} \quad \text{Ec. 15}$$

donde los valores de  $\chi_{A_i}$  y  $\chi_{B_j}$  son datos empíricos recopilados en tablas y son conocidas como constantes de Pascal [37].

#### ❖ Paramagnetismo

El paramagnetismo se genera por la tendencia de la orientación del momento angular con el campo magnético. A temperatura ambiente el paramagnetismo tiene un orden de magnitud de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  emu/g y resulta una contribución positiva a la susceptibilidad magnética [53]. Pierre Curie propuso una ecuación a partir de experimentos de susceptibilidad magnética de muestras paramagnéticas, en donde obtuvo que la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura (Ec. 16), esto se conoce como la Ley de Curie

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{T} = \frac{C}{T} \quad \text{Ec. 16}$$

donde  $N$  es el número de Avogadro ( $6.023 \times 10^{22}$ ),  $g$  es el factor espectroscópico para el electrón libre y  $\beta$  es el magnetón de Bohr.

Sin embargo, este tipo de comportamiento no es observado experimentalmente y cuando la intersección en el eje  $y$  no es en cero se aplica la ley de Curie-Weiss (Ec. 17)

$$\chi = \frac{C}{T-\theta} \quad \text{Ec. 17}$$

donde  $C$  es la constante de Curie-Weiss y  $\theta$  representa la corrección de la temperatura; es decir, la magnitud de la temperatura necesaria para que la susceptibilidad se haga cero. Al graficar el inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ) vs  $T$  para un sistema que obedece la Ley de Curie-Weiss se obtienen líneas rectas como las mostradas en la Figura 32 [53].

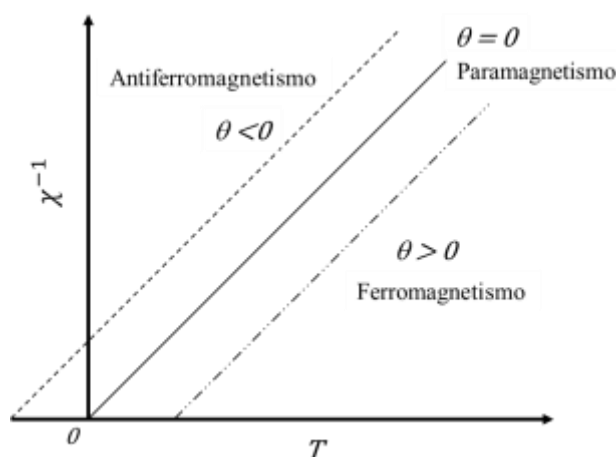


Figura 32. Comportamiento lineal entre  $\chi^{-1}$  vs  $T$  en materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos.

Con la pendiente de estas líneas obtenemos la constante de Curie con la que podemos calcular el valor de  $g$  para ese sistema y con la intersección de la línea recta con el eje de la temperatura nos da el signo y la magnitud de  $\theta$ . Cuando  $\theta > 0$  tiene un comportamiento ferromagnético, pero si  $\theta < 0$  tiene un comportamiento antiferromagnético. En la Figura 33 se muestran los gráficos de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, observando los comportamientos magnéticos: paramagnetismo, antiferromagnetismo y ferromagnetismo [37, 53].

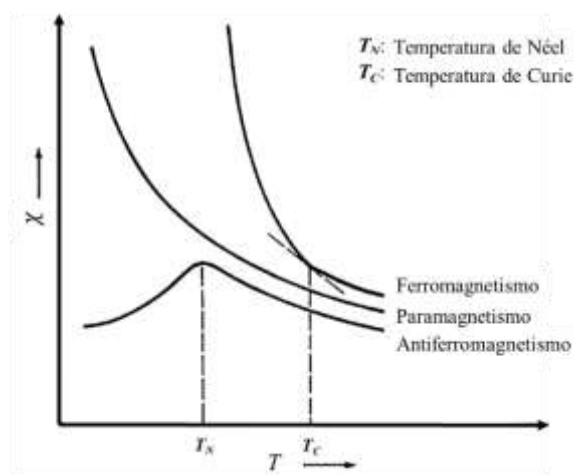


Figura 33. Gráfico de  $\chi$  vs  $T$ .

También la susceptibilidad magnética puede representarse como  $\chi T$  vs  $T$  indicándonos la dependencia del ordenamiento magnético con respecto a la temperatura [39]. Cuando un compuesto de coordinación sigue la ley de Curie-Weiss se pueden obtener los comportamientos magnéticos como en la Figura 34.

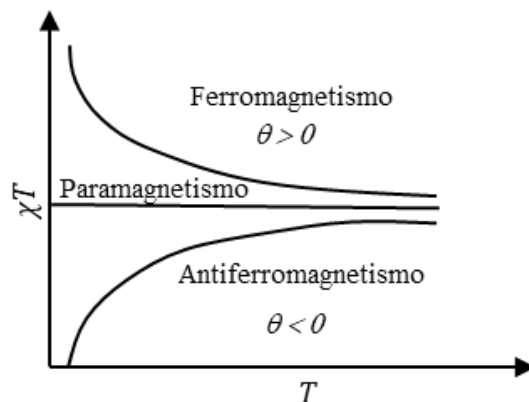


Figura 34. Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$ .

De esta gráficas podemos obtener una mayor información, ya que si tiene un comportamiento ferromagnético ( $\theta > 0$ ) el producto  $\chi T$  aumenta al bajar la temperatura; mientras que si tiene un comportamiento antiferromagnético ( $\theta < 0$ ) el valor de  $\chi T$  disminuye al bajar la temperatura.

En un comportamiento antiferromagnético los espines se ordenan antiparalelamente ( $\uparrow\downarrow$ ) cuando se aplica un campo magnético externo, de tal manera que el momento magnético total es igual a cero por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N$ ). Por lo tanto, la susceptibilidad de un antiferromagneto alcanza su valor máximo a  $T_N$  tal como se observa en la Figura 34. La interacción antiferromagnética es dependiente de la temperatura, ya que a temperaturas mayores a la de Néel el comportamiento es paramagnético [37].

El comportamiento ferromagnético se origina por la interacción de los momentos magnéticos de átomos vecinos denominada interacción de intercambio o de canje. Esta interacción tiende a alinear paralelamente ( $\uparrow\uparrow$ ) a los momentos magnéticos, generando una magnetización espontanea, con o sin la presencia de un campo magnético externo. La interacción de intercambio se verá afectada por encima de la temperatura de Curie ( $T_C$ ), esta corresponde a la temperatura a la que desaparece la magnetización espontánea, es decir, que  $T > T_C$ , la alineación de los momentos magnéticos se extingue y por lo tanto el comportamiento magnético se vuelve paramagnético [54].

Los compuestos ferromagnéticos están constituidos por regiones microscópicas llamadas dominios magnéticos. Un dominio magnético se define como el conjunto de dipolos magnéticos. Dentro de un dominio, todos los dipolos magnéticos están orientados en una dirección específica; sin embargo, la dirección de alineación varía de dominio a dominio, de

modo que el momento magnético neto de un trozo macroscópico de material es cero en su estado normal. Los límites entre diversos dominios magnéticos se denominan paredes del dominio (Figura 35) [37, 54, 55].

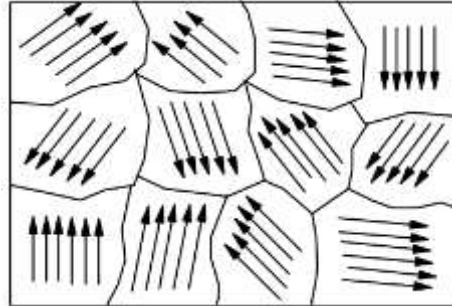


Figura 35. Representación esquemática de los dominios magnéticos en un material ferromagnético

Cuando se aplica un campo magnético externo a un ferromagneto ocurre que los límites de los dominios se desplazan y la orientación de los dipolos magnéticos cambian en sentido del campo magnético externo, generando un momento magnético total, por lo que el material presentará una gran magnetización. Cuando es retirado el campo magnético aplicado, las paredes del dominio no recobran por completo su posición inicial y el material conserva una magnetización en dirección del campo magnético aplicado. Este comportamiento se denomina histéresis magnética, refiriéndose a la inercia o retardo que presentan los materiales ferromagnéticos para disipar la magnetización retenida, de modo que los compuestos ferromagnéticos se caracterizan por poseer lazos de histéresis [56]. Los lazos de histéresis describen el cambio de la magnetización de un compuesto ferromagnético en función del campo magnético aplicado (Figura 36).

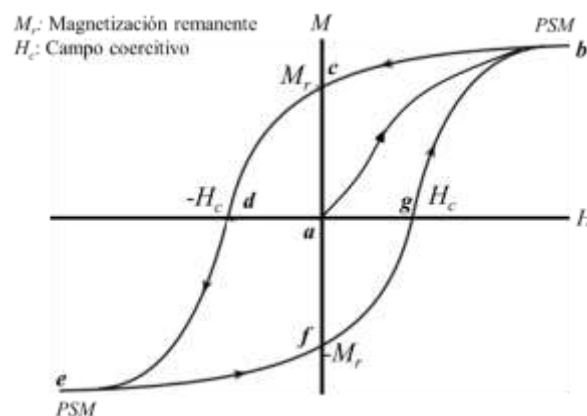


Figura 36. Lazo de histéresis característico de un material ferromagnético.

A continuación, se describe la trayectoria de la histéresis de la Figura 36. Cuando se aplica un campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) a un material ferromagnético que nunca ha sido magnetizado, los dipolos magnéticos de los dominios seguirán la trayectoria  $a \rightarrow b$ . En el punto  $b$  todos los dominios magnéticos están alineados en dirección del campo magnético aplicado por lo que se dice que en este punto alcanzó su punto de saturación magnética ( $PSM$ ). Posteriormente, cuando se reduce el campo magnético aplicado hasta cero, la magnetización disminuye (trayectoria  $b \rightarrow c$ ); pero no alcanza un valor nulo. La magnetización o imanación restante (punto  $c$ ) se denomina magnetización remanente ( $M_r$ ). Cuando se aumenta el valor del campo magnético externo en sentido contrario, la magnetización seguirá disminuyendo hasta que sea nula (trayectoria  $c \rightarrow d$ ); de tal manera que el campo necesario para anular la magnetización se denomina campo coercitivo ( $H_c$ ) (punto  $d$ ). Cuando se sigue aumentando el campo magnético aplicado ahora en sentido negativo nuevamente se alcanza el punto de saturación, pero en sentido contrario (trayectoria  $d \rightarrow e$ ), de tal manera que al hacer la variación del campo magnético externo en sentido inverso se obtiene el lazo de histéresis completo del material ferromagnético, es decir, se completa la trayectoria  $e$  ( $PSM$ )  $\rightarrow f(-M_r) \rightarrow g \rightarrow (-H_c) \rightarrow b$  ( $PSM$ ) [57, 58].

Los materiales pueden ser clasificados de acuerdo a los valores de los campos coercitivos ( $\pm H_c$ ) y de la magnetización remanente ( $-M_r$ ) así como otros parámetros relacionados con ellos. Particularmente, es común dividir a los ferromagnetos como blandos o duros. El término blando es usado para referirse a aquellos materiales que son fáciles de magnetizar y desmagnetizar [56]. Por lo tanto, estos materiales tienen un lazo de histéresis angosto y poseen valores de campos coercitivos ( $H_c$ ) menores a 10 Oe [59]. Por otra parte, los materiales duros tienen un campo coercitivo ( $H_c$ ) mayor a 100 Oe, lo que conlleva a una magnetización remanente ( $M_r$ ) grande. La característica de sus lazos de histéresis es que son anchos, lo que nos indica que estos materiales no se desmagnetizan con facilidad mediante un campo externo (Figura 37) [59].

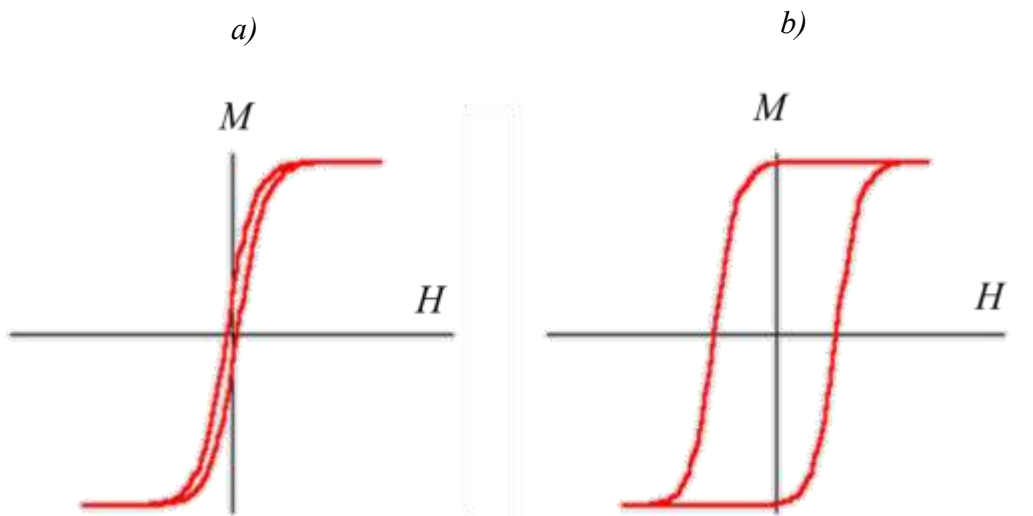


Figura 37. Lazos de histéresis para un material ferromagnético a) blando y b) duro

El área encerrada en un lazo de histéresis representa a la energía que requiere el material para el proceso de magnetización. También debemos tomar en cuenta que los lazos de histéresis dependen directamente de las diversas estructuras de los dominios magnéticos [56].

#### 1.4 Justificación

El avance de la tecnología actual requiere del diseño y la síntesis de materiales con propiedades cada vez más específicas. Desde el descubrimiento del comportamiento magnético de una sola molécula, se han involucrado a diversas disciplinas para su estudio y aplicación, como la física, la química de coordinación, la química de materiales, la nanotecnología, la espintrónica y la química computacional [4, 26].

Por todo lo anterior es que en este trabajo de investigación se propone la síntesis de compuestos polinucleares metálicos paramagnéticos, a partir del ligante 2,2,2,2'-tetrakis(hidroximetil)-3,3'-oxidipropan-1-ol, dipentaeritritol ( $H_6peol$ ), el uso de bases como NaOH y TEA e iones de la primera serie de transición ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ) que posiblemente presenten propiedades magnéticas del tipo de magnetos de molécula simple.

#### 1.5 Hipótesis

Es posible sintetizar compuestos de coordinación a partir del ligante  $H_6peol$  con  $MCl_2$  ( $M$ :  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ) que muestren propiedades de magnetos unimoleculares.

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 General

Sintetizar y caracterizar estructural, electrónica y magnéticamente a los compuestos de coordinación que se obtengan a partir del ligante H<sub>6</sub>peol e iones de metales de la primera serie de transición en presencia de bases.

### 1.6.2 Específicos

- i. Establecer las condiciones y reproducibles de reacción para la síntesis de compuestos de coordinación a partir del ligante H<sub>6</sub>peol, las bases NaOH y TEA e iones metálicos de la primera serie de transición.
- ii. Caracterizar electrónicamente por UV-Vis e IR los compuestos de coordinación obtenidos.
- iii. Caracterizar magnéticamente mediante RPE y estudios de magnetización ( $M$  vs  $T$ ,  $M$  vs  $H$ ) los compuestos de coordinación obtenidos.
- iv. Caracterizar estructuralmente por difracción de rayos X en polvo y análisis elemental (XPS) a los compuestos de coordinación obtenidos.
- v. Caracterizar morfológicamente los compuestos por SEM los compuestos de coordinación obtenidos.

## **CAPÍTULO 2**

### **2.1 Metodología**

#### **2.1.1 Equipos y reactivos**

Los reactivos se adquirieron con diferentes proveedores de productos químicos y se utilizaron sin purificación previa. Se utilizó una balanza analítica Plus Ohaus Modelo AP250E. Las temperaturas de descomposición se determinaron con un equipo Marca SEV utilizando cubreobjetos de vidrio redondos. Los espectros de UV-Vis se midieron con un equipo Hach DR 5000™ UV-Vis, utilizando una losa de cerámica como blanco y como soporte de las muestras a temperatura ambiente. Alrededor de los 800 nm todos los espectros de UV-Vis muestran una señal que está asociada a un cambio de lámpara denominado salto sistemático del equipo. Los espectros de IR se midieron en un espectrofotómetro Excalibur FTS 3000 en la región IR-medio ( $\bar{\nu} = 4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) utilizando pastillas de KBr. Los espectros de RPE se midieron a 300 K y 77 K, utilizando banda-X ( $\sim 9.5 \text{ GHz}$ ) con muestras sólidas en un espectrómetro Bruker Eleksys-500 II del Instituto Politécnico Nacional de la ESFM. Los estudios de magnetización se hicieron en un Physical Property Measurement System (PPMS®) de la compañía Quantum Design, las muestras fueron colocadas en cápsulas de gel y envueltas en una matriz diamagnética. Las mediciones de difracción de rayos X en polvo se realizaron en un Difractómetro D8 Discover Marca Bruker, con una fuente de radiación de Cu ( $K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ ) operando con 40 kV y 40 mA. Las mediciones de SEM se efectuaron en un microscopio Marca VEGA Modelo TS 5136 SB, utilizando cinta adhesiva de doble cara de grafito y utilizando porta muestras tipo pin. Las mediciones de XPS se realizaron en un equipo X-ray photoelectron spectroscopy SSI System Clark D21B UHV.

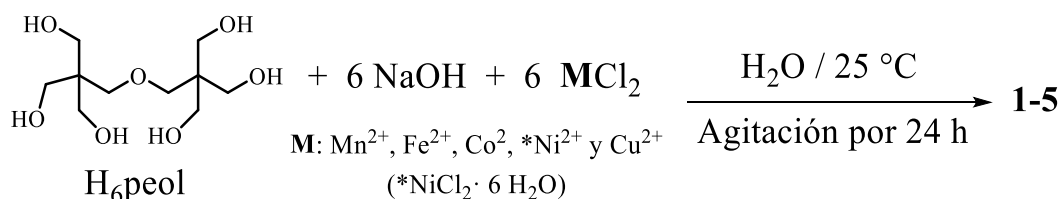
### **2.2 Síntesis de 1-10**

Con la experiencia dentro nuestro grupo de trabajo y con base en la literatura se propusieron dos metodologías para la obtención de compuestos de coordinación [35, 36].

#### **2.2.1 Procedimiento experimental para la síntesis de 1-5**

En un matraz de bola y con agitación magnética se colocaron 0.12 mmol (0.030 g) del ligante H<sub>6</sub>peol con 25 mL de H<sub>2</sub>O. Una vez disuelto el ligante se agregó una disolución de 0.72 mmol (0.028 g) de NaOH dejando en agitación por 15 minutos. Posteriormente se adicionó gota a gota una disolución acuosa con 0.72 mmol de cada sal metálica [MnCl<sub>2</sub> (0.091

g),  $\text{FeCl}_2$  (0.091 g),  $\text{CoCl}_2$  (0.093 g),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.171 g) y  $\text{CuCl}_2$  (0.097 g)] y se dejaron reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente (Esquema 1). Pasado el tiempo de reacción se filtró con vacío. Los sólidos colectados se purificaron 3 veces con 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 3 veces con 10 mL de EtOH. El rendimiento de **1-5** de las reacciones está en el intervalo del 35% al 80% (Tabla 1).



Esquema 1. Condiciones de reacción para la obtención **1-5**.

Tabla 1. Características físicas de los compuestos **1-5**.

| Producto                      | Aspecto físico              | *Solubilidad | T. de desc. |
|-------------------------------|-----------------------------|--------------|-------------|
| <b>1</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) | Sólido amorfo café oscuro   | Insolubles   | ~250 °C     |
| <b>2</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) | Sólido amorfo naranja       |              |             |
| <b>3</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) | Sólido amorfo verde militar |              |             |
| <b>4</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) | Sólido amorfo verde claro   |              |             |
| <b>5</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) | Sólido amorfo negro         |              | **ND        |

\*Disolventes:  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH, EtOH,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , THF, DMF, Benceno, Tolueno

\*\*ND: No determinado

A continuación, se resumen los resultados obtenidos mediante la caracterización de los compuestos **1-5**:

**1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ): Rendimiento de 35%. Temperatura de descomposición: ~250 °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 384(25992), 465(21460), 642(15569) y 922(10838). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3427,  $\nu(\text{C-H})$  2926 y 2854,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1624,  $\delta(\text{C-H})$  1384,  $\delta(\text{C-O})$  1165, 1114 y 1022,  $\nu(\text{O-Mn}^{3+})$  513. RPE  $g_{300 \text{ K}}$ : 1.735 y  $g_{77 \text{ K}}$ : 1.509.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3 \text{K/g}$ ): 0.019 a 300 K, 0.010 a 45 K y 0.059 a 29 K. Anal. Elem. (%): C (24.77); O (31.70) y Mn (45.53).

**2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ): Rendimiento de 70%. Temperatura de descomposición: ~250 °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 365(27361), 400(24961), 491(20364) y 838(11923). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3425,  $\nu(\text{C-H})$  2920 y 2852,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1633,  $\delta(\text{C-H})$  1537 y 1336,  $\delta(\text{C-O})$  1126 y 1051,  $\nu(\text{O-Fe}^{3+})$  796. RPE  $g_{300 \text{ K}}$ : 6.602, 2.038 y  $g_{77 \text{ K}}$ : 13.471, 2.102.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3 \text{K/g}$ ): 12.308 a 300 K, 6.748 a 150 K y 0.115 a 2.5 K. Anal. Elem. (%): C (19.20); O (55.67) y Fe (25.13).

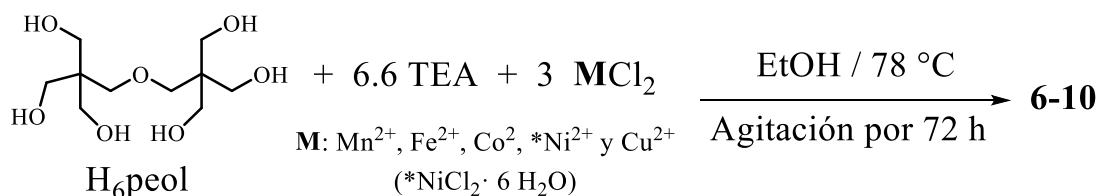
**3 (Co<sup>2+</sup>):** Rendimiento de 80%. Temperatura de descomposición: ~250 °C. UV-Vis  $\lambda_{max}$  nm(cm<sup>-1</sup>): 416(23994), 635(15738), 1256(7956) y 1537(6504). IR (cm<sup>-1</sup>):  $\nu$ (O-H) 3429,  $\nu$ (C-H) 2927 y 2864,  $\delta$ (O-H<sub>Reticular</sub>) 1627,  $\delta$ (C-H) 1458 y 1363,  $\delta$ (C-O) 1192 y 1033,  $\nu$ (O-Co<sup>2+</sup>) 522. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 4.602, 2.027 y  $g_{77\text{ K}}$ : 4.351, 2.079;  $\chi_g T$  (cm<sup>3</sup>K/g): 0.022 a 300 K, 0.028 a 27 K y 0.094 a 7 K. Anal. Elem. (%): C (18.16), O (44.49) y Co (31.71).

**4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ): Rendimiento de 70%. Temperatura de descomposición:  $\sim 250$  °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 389(25648), 659(15173), 738(13542), 1081(9249) y 1215(2829). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3442,  $\nu(\text{C-H})$  2870,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1631,  $\delta(\text{C-H})$  1465 y 1384,  $\delta(\text{C-O})$  1130, 1053 y 1006,  $\nu(\text{O-Ni}^{2+})$  513. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 2.235 y  $g_{77\text{ K}}$ : 2.335.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ): 0.011 a 300 K, 0.022 a 50 K y 0.101 a 15 K. Anal. Elem. (%): C (12.98), O (48.79) y Ni (38.24).

**5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ): Rendimiento de 54%. Temperatura de descomposición: ND. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 382(26143), 466(21446) y 659(15162). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3410,  $\nu(\text{C-H})$  2924 y 2846,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1589,  $\delta(\text{C-H})$  1462 y 1348,  $\delta(\text{C-O})$  1120 y 1037,  $\nu(\text{O-Cu}^{2+})$  486. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 2.133 y  $g_{77\text{ K}}$ : 2.301.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ):  $4.7 \times 10^{-3}$  a 300 K y  $7.4 \times 10^{-5}$  a 3 K. Anal. Elem. (%): C (13.04), O (21.85) y Cu (65.12).

### 2.2.2 Procedimiento experimental para la síntesis de 6-10

Se disolvieron 0.12 mmol (0.030 g) del ligante H<sub>6</sub>peol en 20 mL de EtOH. A continuación, se agregaron 0.792 mmol (0.110 mL) de TEA y se adaptó a reflujo durante 1.5 horas. Posteriormente se adicionó gota a gota una disolución etanólica con 0.36 mmol de cada sal metálica [MnCl<sub>2</sub> (0.045 g), FeCl<sub>2</sub> (0.046 g), CoCl<sub>2</sub> (0.047 g), NiCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O (0.086 g) y CuCl<sub>2</sub> (0.048 g)] y se dejaron reaccionar por 72 horas (Esquema 2). Pasado el tiempo de reacción se colectaron los sólidos mediante vacío. Los sólidos obtenidos se purificaron 3 veces con 10 mL de H<sub>2</sub>O y 3 veces con 10 mL de EtOH con las características físicas que se muestran en la Tabla 2. Los rendimientos porcentuales de la síntesis de **6-10** se encuentran en un intervalo de 31% al 70%.



Esquema 2. Condiciones de reacción para la obtención de **6-10**.

Tabla 2. Características físicas de los compuestos 6-10.

| Producto                       | Aspecto físico               | *Solubilidad | T. de desc. |
|--------------------------------|------------------------------|--------------|-------------|
| <b>6</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ )  | Sólido amorfo café           | Insolubles   | **ND        |
| <b>7</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ )  | Sólido amorfo café-naranja   |              | 220 °C      |
| <b>8</b> ( $\text{Co}^{2+}$ )  | Sólido amorfo amarillo-verde |              | 230 °C      |
| <b>9</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ )  | Sólido amorfo verde claro    |              | 278 °C      |
| <b>10</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) | Sólido amorfo verde pasto    |              | **ND        |

\*Disolventes:  $\text{H}_2\text{O}$ , MeOH, EtOH,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ , THF, DMF, Benceno, Tolueno

\*\*ND: No determinado

A continuación, se resumen los resultados obtenidos mediante la caracterización de los compuestos 6-10:

**6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ): Rendimiento de 35%. Temperatura de descomposición: ND. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 362(27572), 392(25506), 452(22084), 598(16696) y 825(12106). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3365,  $\nu(\text{C-H})$  2943 y 2887,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1637,  $\delta(\text{C-H})$  1463 y 1379,  $\delta(\text{C-O})$  1124, 1035 y 1008,  $\nu(\text{O-Mn}^{3+})$  536. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 2.000 y  $g_{77\text{ K}}$ : 2.003.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ): 0.017 a 300 K y 0.003 a 2 K. Anal. Elem. (%): C (25.73), O (32.52) y Mn (41.74).

**7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ): Rendimiento de 31%. Temperatura de descomposición: ~220 °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 362(27572), 387(25822), 484(20652) y 697(14339). IR( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3402,  $\nu(\text{C-H})$  2926 y 2872,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1647,  $\delta(\text{C-H})$  1460 y 1394,  $\delta(\text{C-O})$  1128 y 1041,  $\nu(\text{O-Fe}^{3+})$  518. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 2.005 y  $g_{77\text{ K}}$ : 2.028.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ): 0.020 a 300 K y 0.001 a 2 K. Anal. Elem. (%): C (49.53), O (42.12) y Fe (8.35).

**8** ( $\text{Co}^{2+}$ ): Rendimiento de 45%. Temperatura de descomposición: ~230 °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ): 362(27589), 392(25496), 471(21187), 598(16330) y 1191(8390). IR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3435,  $\nu(\text{C-H})$  2924 y 2854,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1637,  $\delta(\text{C-H})$  1460 y 1408,  $\delta(\text{C-O})$  1124 y 1031,  $\nu(\text{O-Co}^{2+})$  503. RPE: Sin señales.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ): 0.006 a 300 K, 0.007 a 35 K y 0.031 a 6 K. Anal. Elem. (%): C (25.10), O (21.72) y Co (53.19).

**9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ): Rendimiento de 31%. Temperatura de descomposición: ~278 °C. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ) 388(25714), 668(14958) y 1168(8557). IR( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3425,  $\nu(\text{C-H})$  2929 y 2870,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1629,  $\delta(\text{C-H})$  1465 y 1386,  $\delta(\text{C-O})$  1128 y 1039,  $\nu(\text{O-Ni}^{2+})$  466. RPE: Sin señales.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ) 0.009 a 300 K, 0.011 a 104 K y 0.110 a 3 K. Anal. Elem. (%): C (42.34), O (34.13) y Ni (17.76).

**10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ): Rendimiento de 70%. Temperatura de descomposición: ND. UV-Vis  $\lambda_{\text{máx}}$  nm( $\text{cm}^{-1}$ ) 370(27004), 420(23790) y 687(14538). IR( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3413,  $\nu(\text{C-H})$  2920 y 2870,  $\delta(\text{O-H}_{\text{Reticular}})$  1629,  $\delta(\text{C-H})$  1462 y 1404,  $\delta(\text{C-O})$  1122 y 1026,  $\nu(\text{O-Cu}^{2+})$  526. RPE  $g_{300\text{ K}}$ : 2.063 y  $g_{77\text{ K}}$ : 2.065.  $\chi_g T$  ( $\text{cm}^3\text{K/g}$ ): 0.001 a 300 K y  $2.57 \times 10^{-4}$  a 2 K. Anal. Elem. (%): C (37.07), O (28.78) y Cu (31.45).

Debido a que el NaOH es una base fuerte ( $\text{pK}_b=0.2$ ), se propuso la estequiometría 1:6 en el primer procedimiento experimental entre el ligante y la base para desprotonar a los seis grupos  $-\text{OH}$  y generar diversos sitios de coordinación que nos permitiera la formación de compuestos de coordinación polinucleares. Sin embargo, se obtuvieron sólidos insolubles. Por ello se propuso una alternativa de síntesis, ahora utilizando una base débil como la TEA ( $\text{pK}_b=3.28$ ) de modo que se desprotonara una menor cantidad de grupos OH y al reaccionar con la sal metálica se pudieran obtener compuestos de coordinación que fueran solubles, sin embargo, esto no sucedió.

Es necesario señalar que sin el uso de las bases en ambos procedimientos de síntesis no se observan cambios significativos durante el tiempo de reacción, lo que indica que las bases utilizadas cumplen un papel fundamental durante la reacción.

En las diez reacciones se utilizan cloruros metálicos con un estado de oxidación 2+ del ion metálico, pero mediante UV-Vis se propone que en los compuestos **1**, **6** con manganeso y **2**, **7** con hierro hay un cambio del estado de oxidación, de  $2+ \rightarrow 3+$ , sin embargo, la RPE al ser una técnica más sensible nos sugiere la existencia de ambos estados de oxidación, esto se discutirá más adelante.

De acuerdo a la literatura, los cambios de estados de oxidación pueden ocurrir debido a que la reacciones están en una atmósfera oxidante y en un medio básico, permitiendo un cambio en el estado de oxidación.

## CAPÍTULO 3

### 3.1 Caracterización electrónica por UV-Vis en sólido.

Los compuestos de coordinación sintetizados y el ligante H<sub>6</sub>peol fueron caracterizados electrónicamente por UV-Vis en sólido; debido a que **1-10** son sólidos insolubles y el ligante H<sub>6</sub>peol es poco soluble en H<sub>2</sub>O y en EtOH caliente.

En general, los espectros de UV-Vis de **1-10** son espectros anchos, con formas de líneas diferentes, observando transiciones de TC y *d-d*, que de acuerdo con la posición y número de ellas se ha propuesto una geometría alrededor del centro metálico. Mediante la deconvolución con gaussianas de los espectros de UV-Vis mediante el programa OriginPro® se propusieron un cierto número de transiciones electrónicas debajo de la envolvente y con los valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  obtenidas se proponen los diagramas de OM's para cada compuesto.

#### 3.1.1 Caracterización electrónica por UV-Vis, resultados y su discusión de **1-5**.

El espectro de UV-Vis del ligante H<sub>6</sub>peol (Apéndice A) muestra dos bandas que se asignan a transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  con  $\lambda_{m\acute{a}x} = 291$  y 320 nm correspondientes a los electrones de no enlace de los átomos de oxígeno de los grupos funcionales éter (R<sub>2</sub>O) y alcohol (OH). En el Apéndice A se muestran los espectros originales de UV-Vis en el intervalo de 250 nm a 2500 nm (40000 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>) de los compuestos **1-5**. En la Tabla 3 se resumen todas las transiciones electrónicas propuestas por UV-Vis de los compuestos **1-5**.

*Tabla 3. Transiciones electrónicas obtenidas a partir de la deconvolución con gaussianas de los espectros de UV-Vis experimentales de **1-5**.*

| Transiciones electrónicas    | $n \rightarrow \sigma^*$                              | $n \rightarrow \sigma^*$ | TCML         | $d \rightarrow d$ |              |              |              |              |
|------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Compuestos                   | $\lambda_{m\acute{a}x} \text{ (nm)/(cm}^{-1}\text{)}$ |                          |              |                   |              |              |              |              |
| H <sub>6</sub> peol          | 291<br>34361                                          | 320<br>31181             | -            | -                 |              |              |              |              |
| <b>1</b> (Mn <sup>3+</sup> ) | -                                                     | 384<br>25992             | -            | 465<br>21460      | 642<br>15569 | 922<br>10838 | -            | -            |
| <b>2</b> (Fe <sup>3+</sup> ) | -                                                     | 365<br>27361             | 400<br>24961 | 491<br>20364      | -            | 838<br>11923 |              | -            |
| <b>3</b> (Co <sup>2+</sup> ) | -                                                     | -                        | 416<br>23994 | -                 | 635<br>15738 | -            | 1256<br>7956 | 1537<br>6504 |
| <b>4</b> (Ni <sup>2+</sup> ) | -                                                     | 389<br>25648             | -            | -                 | 659<br>15173 | 738<br>13542 | 1081<br>9249 | 1215<br>2829 |
| <b>5</b> (Cu <sup>2+</sup> ) | -                                                     | 382<br>26143             | -            | 466<br>21446      | 659<br>15162 | -            |              | -            |

### 3.1.1.1 Resultados y su discusión de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por UV-Vis.

El espectro de UV-Vis de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) es ancho y no definido (Figura 38), mediante la simulación con gaussianas se identificaron cuatro transiciones electrónicas: la transición con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 384 nm se asigna a una transición  $n \rightarrow \sigma^*$  correspondiente al ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ , lo que nos está informando que no todos los grupos  $-\text{OH}$  se están desprotonando con el  $\text{NaOH}$ . Para este compuesto se sugiere un cambio en el estado de oxidación de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  ya que las tres transiciones observadas en la región de 465 nm a 922 nm corresponden a las transiciones  $d-d$  que están dentro del intervalo de energías reportadas para un ion  $\text{Mn}^{3+}(d^4)$  de alto espín ( $S=2$ ) con distorsión tetragonal [60]. El estado basal para el ion  $\text{Mn}^{3+}(d^4)$  es  ${}^5D$ , al tener una distorsión axial los orbitales  ${}^5T_{2g}$  y  ${}^5E_g$  se desdoblan en  ${}^5E_g$ ,  ${}^5B_{2g}$  y  ${}^5B_{1g}$ ,  ${}^5A_{1g}$ , respectivamente [43, 60]. De acuerdo con lo anterior, se propuso el diagrama de orbitales moleculares (Figura 38), en donde podemos observar que las 3 transiciones identificadas en la zona Vis corresponden a  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5E_g$  (465 nm),  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$  (642 nm) y  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$  (922 nm) [60].

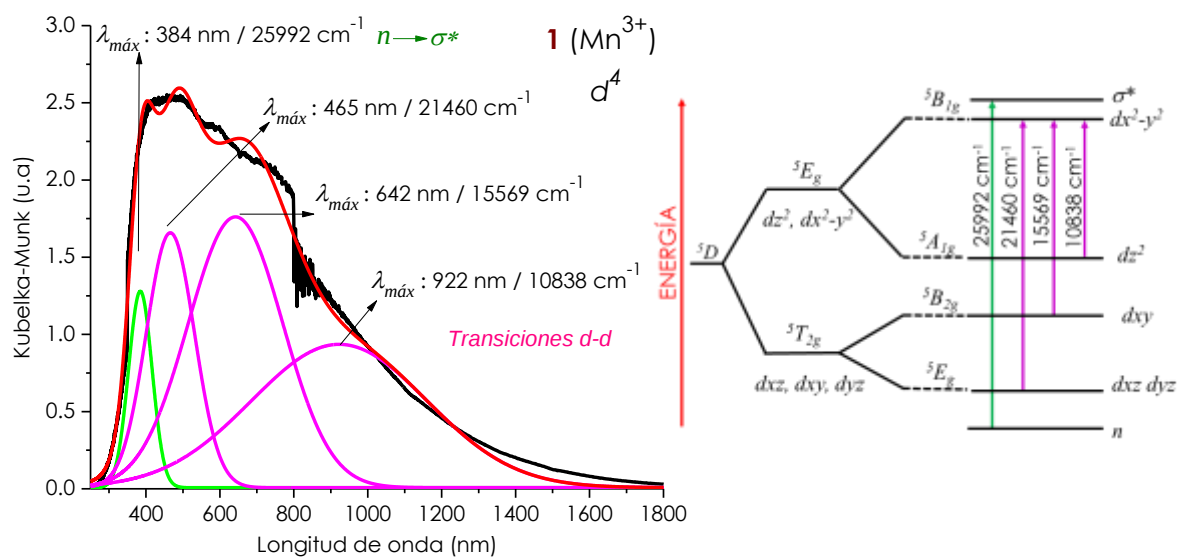


Figura 38. Espectro de UV-Vis de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares

### 3.1.1.2 Resultados y su discusión de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por UV-Vis.

El espectro de UV-Vis de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es ancho y se observan bandas de absorción en el intervalo de 250 nm a 1000 nm (Figura 39). Mediante la deconvolución con gaussianas del espectro de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se identificaron cuatro transiciones electrónicas con  $\lambda_{\text{máx}}$  entre 365 nm a 838 nm que de acuerdo con la literatura corresponden a transiciones  $d-d$  para iones  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$  de alto

espín ( $S=5/2$ ), tal como en sistemas octaédricos distorsionados en hidróxidos y óxidos de hierro [61].

La forma de línea es semejante a espectros de UV-Vis reportados para óxidos mixtos de  $\text{Fe}^{3+}$  de alto espín, tal como los espectros de Jiang *et al.* que contienen grandes cantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  en una pentacoordinación (BPT), donde las bandas del UV cercano se asignan a TCML ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-}$ ) [62].

Por todo lo anterior, se propone la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , además de que las condiciones de reacción permiten este cambio de estado de oxidación, ya que está en un medio alcalino (NaOH) y en disolución acuosa que oxida al  $\text{Fe}^{2+}$  y se reduce a  $\text{H}_2 + \text{OH}^-$ . De acuerdo con la literatura, en un sistema  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ) de alto espín ( $S=5/2$ ) bajo una simetría octaédrica perfecta no se esperarían observar transiciones  $d-d$  porque están doblemente prohibidas por las reglas de selección de Laporté y de multiplicidad de espín [37, 42]. Sin embargo, es común observar transiciones  $d-d$  en los espectros de UV-Vis de óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  a causa del acoplamiento magnético entre dos iones vecinos cercanos de  $\text{Fe}^{3+}$  denominado “procesos de doble excitación” [63].

De acuerdo a los diagramas de Tanabe-Sugano para un ion  $d^5$  en un entorno octaédrico (Figura 39, derecha), el estado basal es  ${}^6A_1({}^6S)$  para una configuración de alto espín (campo bajo) y las transiciones que se observarían serían hacia las componentes de los microestados  ${}^4G$  ( ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ ) y  ${}^4D$  ( ${}^4E_g + {}^4T_{2g}$ ); lo que concuerda con lo reportado para sistemas de  $\text{Fe}^{3+}(\text{O}/\text{OH})_6$  [61] y óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  [64]. De esta forma las transiciones observadas en **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se asignan de la siguiente manera:  ${}^4T_{2g}, {}^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  (838 nm), de acuerdo con la literatura la transición hacia el  ${}^4T_{2g}$  se esperaba observar como un hombro  $\sim 650$  nm, pero se propone que esté traslapada con la banda en 838 nm porque es muy ancha y la transición en 491 nm se sugiere que sea del  ${}^4E_g, {}^4A_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$ . La banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 400 nm se asigna a la transición  ${}^4T_{2g}(D) \leftarrow {}^6A_{1g}({}^6S)$  y la banda en 365 nm se asigna a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  del ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ , aunque también puede ser asignada a una transición  $d-d$  perteneciente a  ${}^4E_g(D) \leftarrow {}^6A_{1g}$  para óxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ .

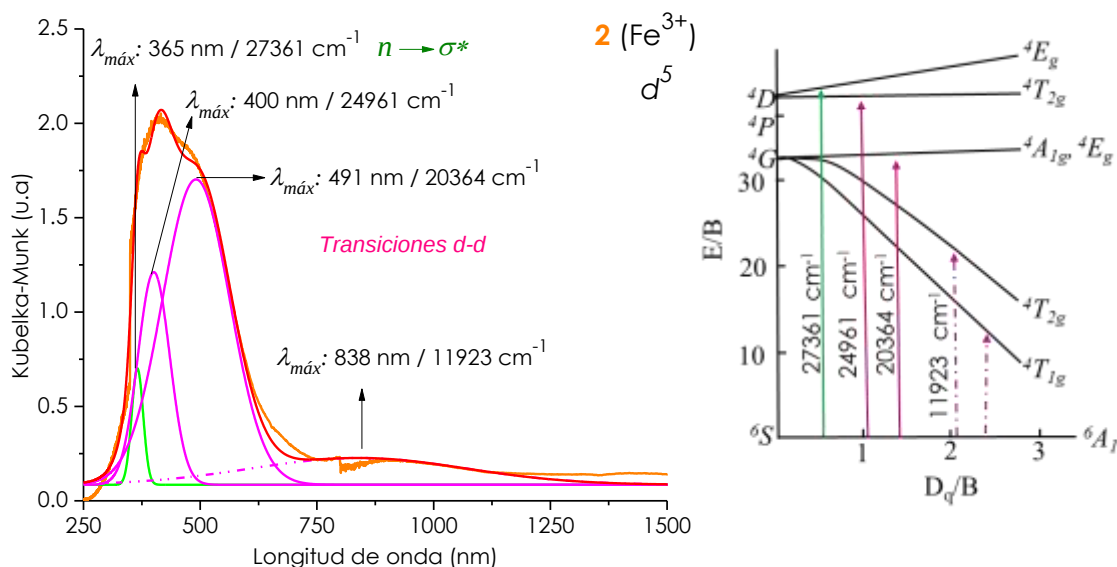


Figura 39. Espectro de UV-Vis de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y su diagrama de Tanabe-Sugano.

### 3.1.1.3 Resultados y su discusión de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) por UV-Vis.

En la Figura 40 se muestra el espectro de UV-vis del compuesto **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ), es un espectro ancho con dos zonas de absorción, con el ajuste con gaussianas se identificaron cuatro transiciones electrónicas  $d-d$  con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 416 nm, 635 nm, 1256 nm, 1537 nm. De acuerdo con la literatura estas  $\lambda_{\text{máx}}$  se encuentran en el intervalo de energías para iones  $\text{Co}^{2+}$  de alto espín ( $S=3/2$ ) con entornos octaédricos [65-67] y tetraédricos [43, 68]. En la Figura 41 se muestran los diagramas de Orgel para un entorno  $O_h$  y  $T_d$  con la asignación de cada transición encontrada en el espectro de UV-Vis del compuesto **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ).

Para un ion  $d^7$  de campo ligante octaédrico las transiciones esperadas son  $\nu_1 \equiv {}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$  ( $\sim 1250$  nm a 1000 nm),  $\nu_2 \equiv {}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(F)$  ( $\sim 833$  nm) y  $\nu_3 \equiv {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$  ( $\sim 500$  nm) por lo que las transiciones con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 1256 nm y 416 nm corresponden a las transiciones  $\nu_1$  y  $\nu_3$  respectivamente, mientras que la transición  $\nu_2$  pudiese estar traslapada con otras bandas debido a que el espectro es ancho [37, 65].

Por otro lado, los diagramas de Orgel para sistemas  $d^7$  en una geometría tetraédrica (Figura 41) de alto espín predicen tres transiciones electrónicas teniendo como estado basal al  ${}^4A_2({}^4F)$ :  $\nu_1 \equiv {}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2$ ,  $\nu_2 \equiv {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$  y  $\nu_3 \equiv {}^4T_1({}^4F) \leftarrow {}^4A_2$ ; todas ellas son permitidas por simetría y por espín. La transición  $\nu_1$  se observa cerca de la región del IR entre 4000 a 1666 nm; mientras que  $\nu_2 \sim 714$  a 556 nm y  $\nu_3 \sim 3333$  a 1111 nm [43]; a menudo

estas dos últimas transiciones se dividen en tres componentes debido a una baja de simetría o al acoplamiento espín-órbita [65].

Loiko *et al.* reportaron un espectro de absorción de vidrio cerámico dopado con  $\text{Co}^{2+}$  y las bandas corresponden a un entorno tetraédrico, las tres bandas alrededor de 559 a 648 nm pertenecen a la transición  $\nu_2$  y las tres bandas entre 1000 a 2000 nm son asignadas a la transición  $\nu_3$  [68]. La forma de línea del espectro de UV-Vis de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) es semejante al espectro reportado por Loiko *et al.* en la zona de los 1000 a 1750 nm, por todo lo anterior las  $\lambda_{\text{máx}}$  en 635 y 1537 nm se asignan a las transiciones  $\nu_2 \equiv {}^4T_1(P) \leftarrow {}^4A_2$  y  $\nu_3 \equiv {}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2$  respectivamente [68].

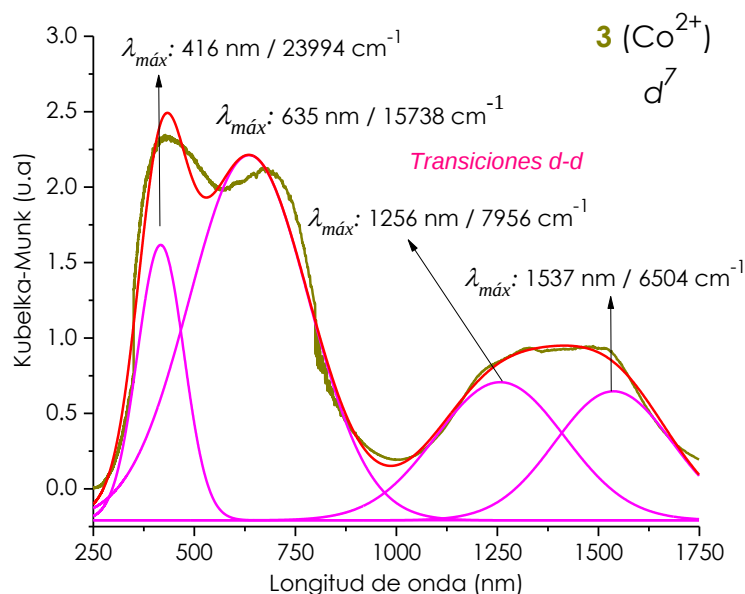


Figura 40. Espectro de UV-Vis de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ )

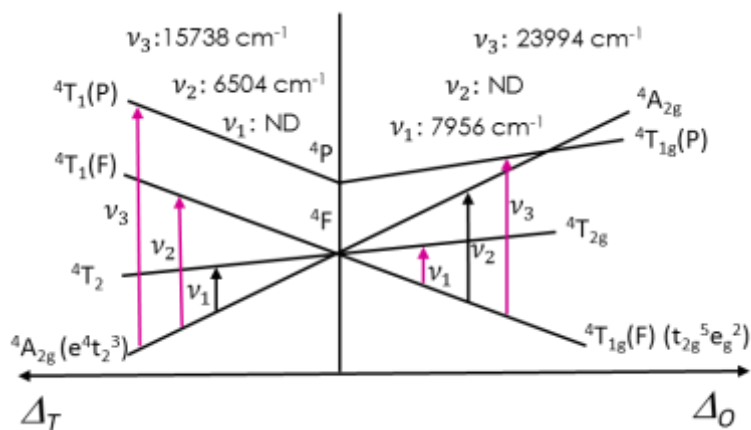


Figura 41. Diagramas de Orgel para un ion  $d^7$  en un entorno tetraédrico ( $\Delta_T$ ) y octaédrico ( $\Delta_O$ ).

### 3.1.1.4 Resultados y su discusión de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por UV-Vis.

De acuerdo con la literatura para compuestos de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ) en una geometría octaédrica presentan tres zonas de absorción en los intervalos: 370 a 526 nm, 499 a 908 nm y 768 a 1427 nm [43, 69].

El espectro de UV-Vis de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) se muestra en la Figura 42 y se observan tres bandas definidas, haciendo la deconvolución con gaussianas se encuentran cinco valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  entre 389 nm a 1215 nm con hombros en 738 nm y 1081 nm. Los valores de energía sugieren una geometría octaédrica distorsionada axialmente alrededor del  $\text{Ni}^{2+}$ , de esta forma se hizo la correlación entre los diagramas de Tanabe-Sugano para un sistema  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y las  $\lambda_{\text{máx}}$  de las transiciones electrónicas encontradas se asignan de la siguiente manera:  $\nu_1 \equiv {}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  ( ${}^3F$ ) pertenezca a la banda en 1215 nm,  $\nu_2 \equiv {}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  ( ${}^3F$ ) a la banda 659 nm y posiblemente la banda en 389 nm corresponde a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  del ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  o a  $\nu_3 \equiv {}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$  ( ${}^3P$ ).

Los hombros encontrados en 738 nm y 1081 nm se asignaron a las transiciones correspondientes a la distorsión tetragonal axial, ya que los estados tripletes del  ${}^3F$  se desdoblan al bajar la simetría tal como lo muestra el diagrama de orbitales moleculares para un  $D_{4h}$  (Figura 42, derecha) [69]. Por lo que la banda en 738 nm se asigna a la transición  ${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$  y la transición en 1081 nm corresponda al  ${}^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$ .

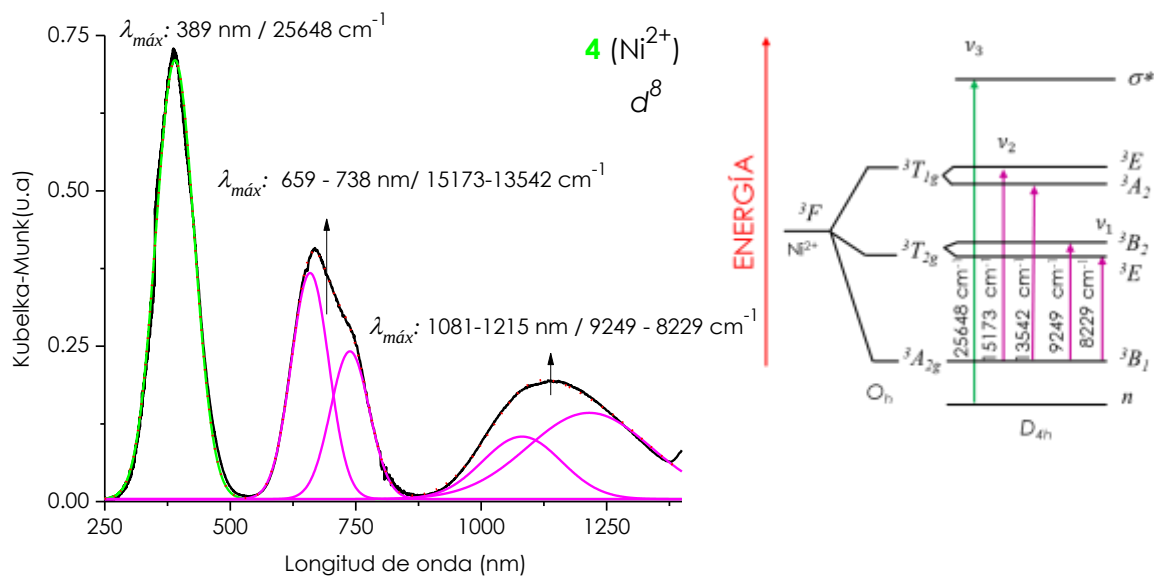


Figura 42. Espectro de UV-Vis de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.

### 3.1.1.5 Resultados y su discusión de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por UV-Vis.

La Figura 43 es el espectro de UV-Vis de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ), podemos ver que es un espectro muy ancho. Esto nos indica que los tiempos de relajación son cortos y por tanto eficientes. Esto por la relación de los anchos de línea con el principio de incertidumbre de Heisenberg. [37].

El espectro de UV-Vis de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) presenta tres bandas de absorción entre los 250 a 1000 nm.

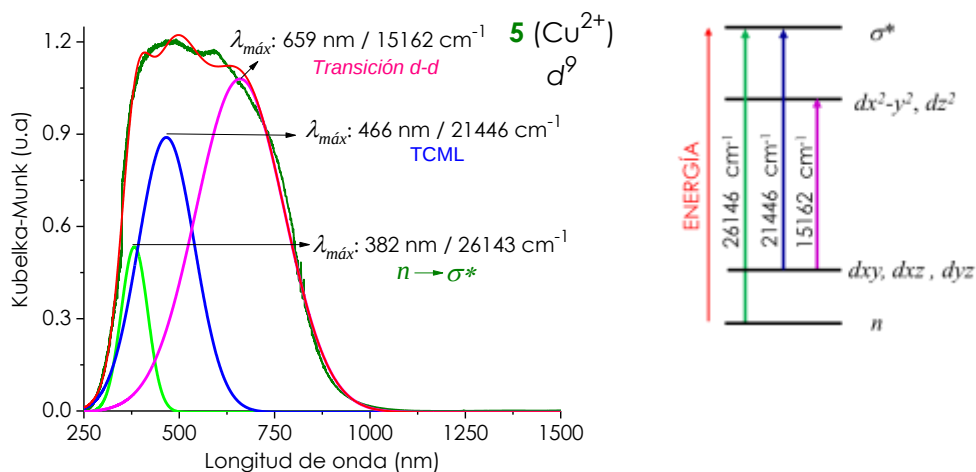


Figura 43. Espectro de UV-Vis de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares

De acuerdo con la literatura, es difícil interpretar los espectros de compuestos de coordinación de  $\text{Cu}^{2+}$  debido a que las zonas de absorción para diferentes geometrías son muy cercanas [43].

Mediante el ajuste con gaussianas se observan que debajo de la envolvente se encuentran tres transiciones con  $\lambda_{\text{máx}}$  entre 382 nm a 659 nm. Las transiciones con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 382 y 466 nm se asignan a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  perteneciente al ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  y una TCML, respectivamente. La banda ancha con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 649 nm se encuentra dentro del intervalo para transiciones de  $\text{Cu}^{2+}$  bajo una pentacoordinación (BPT, PBC) y una hexacoordinación ( $O_h$ ). De esta forma, se propone que el compuesto **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) posea diferentes modos de coordinación, por lo que también se puede explicar la anchura del espectro, ya que las transiciones debidas a los diferentes modos de coordinación pueden estar traslapadas generando un espectro ancho.

En la Figura 43 del lado derecho se propone el diagrama de orbitales moleculares de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) si los iones  $\text{Cu}^{2+}$  bajo un entorno  $O_h$  perfecto, siendo que la  $\lambda_{\text{máx}}$  en 649 nm correspondiera a la transición  ${}^2\text{T}_{2g} \leftarrow {}^2\text{E}_g$  [43].

### 3.1.2 Caracterización electrónica por UV-Vis, resultados y su discusión de **6-10**.

De manera general, los espectros de UV-Vis de **6-10** son espectros más definidos y menos anchos con respecto a de **1-5**, lo que nos está informando que los tiempos de relajación son menos eficientes para los compuestos **1-5**.

En el Apéndice B se muestran los espectros originales de UV-Vis para **6-10** en el intervalo de 250 nm a 2500 nm ( $40000\text{ cm}^{-1}$  a  $40000\text{ cm}^{-1}$ ). En la Tabla 4 se resumen todas las transiciones electrónicas propuestas por UV-Vis de los compuestos.

Tabla 4. Transiciones electrónicas obtenidas a partir de la deconvolución con gaussianas de los espectros de UV-Vis experimentales de **6-10**.

| Transiciones electrónicas     | $n \rightarrow \sigma^*$                                  | $n \rightarrow \sigma^*$ | TCLM         | $d \rightarrow d$ |              |              |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|
| Compuestos                    | $\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})$ / E (cm <sup>-1</sup> ) |                          |              |                   |              |              |
| H <sub>6</sub> peol           | 291<br>34361                                              | 320<br>31181             | -            | -                 |              |              |
| <b>6</b> (Mn <sup>3+</sup> )  | -                                                         | 362<br>27572             | 392<br>25506 | 452<br>22084      | 598<br>16696 | 825<br>12106 |
| <b>7</b> (Fe <sup>3+</sup> )  | -                                                         | 362<br>27572             | 387<br>25822 | 484<br>20652      | 697<br>14339 | -            |
| <b>8</b> (Co <sup>2+</sup> )  | -                                                         | 362<br>27589             | 392<br>25496 | 471<br>21187      | 598<br>16330 | 1191<br>8390 |
| <b>9</b> (Ni <sup>2+</sup> )  | -                                                         | 388<br>25714             | -            | -                 | 668<br>14958 | 1168<br>8557 |
| <b>10</b> (Cu <sup>2+</sup> ) | -                                                         | 370<br>27004             | 420<br>23790 | -                 | 687<br>14538 | -            |

#### 3.1.2.1 Resultados y su discusión de **6** (Mn<sup>3+</sup>) por UV-Vis.

En la Figura 44 se muestra el espectro de UV-Vis de **6** (Mn<sup>3+</sup>). Mediante el ajuste con gaussianas se encontraron cinco bandas con  $\lambda_{\text{máx}}$  entre 362 nm a 825 nm. La banda en 362 nm se asignó a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  del ligante H<sub>6</sub>peol correspondiente a los electrones de no enlace de los grupos -OH, indicando que no se lleva a cabo totalmente la desprotonación, que se confirmará en la discusión de IR.

La banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 392 nm asigna a una TCML, Bartyzel [70] asigna una TCLM a una banda ~400 nm del O → Mn para compuestos octaédricos de Mn<sup>3+</sup> ( $d^4$ ) de alto espín ( $S=2$ ). Se propone un cambio de estado de oxidación del Mn<sup>2+</sup> a Mn<sup>3+</sup>, debido a que las  $\lambda_{\text{máx}}$  en 452 nm, 598 nm y 825 nm se encuentran dentro de los intervalos reportados en la literatura para un ion Mn<sup>3+</sup> en un entorno octaédrico distorsionado axialmente [43, 60].

Con base en todo lo anterior se propone el diagrama de orbitales moleculares y las transiciones observadas se asignan de la siguiente forma:  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5E_g$  (452 nm),  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5B_{2g}$  (598 nm) y  ${}^5B_{1g} \leftarrow {}^5A_{1g}$  (825 nm) debido a la distorsión axial en un octaedro. Cabe señalar que los compuestos **1** y **6** de ( $\text{Mn}^{3+}$ ) tienen espectros de UV-Vis muy semejantes, al igual que sus  $\lambda_{\text{máx}}$  encontradas; sin embargo, sus propiedades físicas, la caracterización electrónica y magnética mediante las diferentes técnicas confirman que son compuestos diferentes.

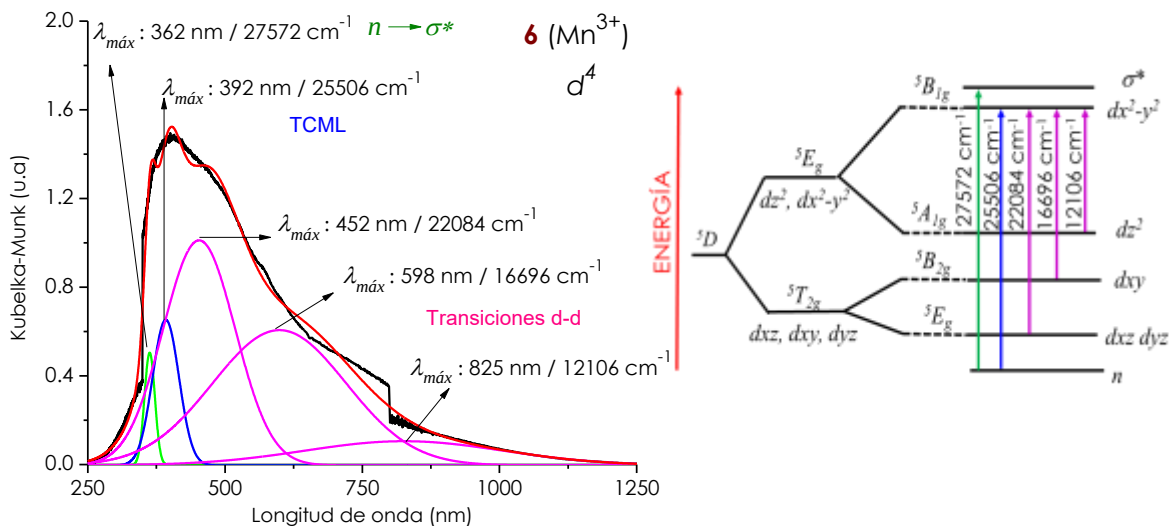


Figura 44. Espectro de UV-Vis de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.

### 3.1.2.2 Resultados y su discusión de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por UV-Vis.

El espectro de UV-Vis **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se muestra en la Figura 45. Mediante el ajuste con gaussianas se calcularon cuatro transiciones electrónicas con  $\lambda_{\text{máx}}$  entre los 362 nm a 697 nm que corresponden a transiciones  $d-d$  para iones  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$  de alto espín ( $S=5/2$ ) en una geometría octaédrica distorsionada, por lo anterior se propone un cambio de estado de oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

De acuerdo con la literatura las transiciones electrónicas en sistemas  $d^5$  ( $S=5/2$ ) están prohibidas por reglas de selección de Laporté y multiplicidad de espín, sin embargo, el espectro de UV-Vis de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tiene la forma de línea semejante a la de los óxidos mixtos de  $\text{Fe}^{3+}$  y de los compuestos de  $\text{Fe}^{3+}$  reportados por Caballero en 2014 [36, 62].

Haciendo uso de los diagramas de Tanabe-Sugano para un ion  $d^5$ , el estado basal es  ${}^6A_1({}^6S)$  para una configuración de alto espín y las transiciones que se observarían serían hacia las componentes de los microestados  ${}^4G$  ( ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^4E_g + {}^4A_{1g}$ ) y  ${}^4D$  ( ${}^4E_g + {}^4T_{2g}$ ). Con el

diagrama de Tanabe-Sugano de la Figura 45 se asignan las transiciones electrónicas de la siguiente manera:  ${}^4T_{2g}, {}^4T_{1g} (G) \leftarrow {}^6A_{1g} ({}^6S)$  corresponde a la absorción en 697 nm, la transición en 484 nm a la transición  ${}^4E_g, {}^4A_{1g} (G) \leftarrow {}^6A_{1g} ({}^6S)$ , la banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 387 nm se asigna a la transición  ${}^4T_{2g} (D) \leftarrow {}^6A_{1g} ({}^6S)$  y la banda con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 362 nm se asigna a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  del ligante H<sub>6</sub>peol aunque también puede ser asignada a una transición  $d-d$  perteneciente a  ${}^4E_g (D) \leftarrow {}^6A_{1g}$  que es característica para compuestos del tipo óxido de Fe<sup>3+</sup>.

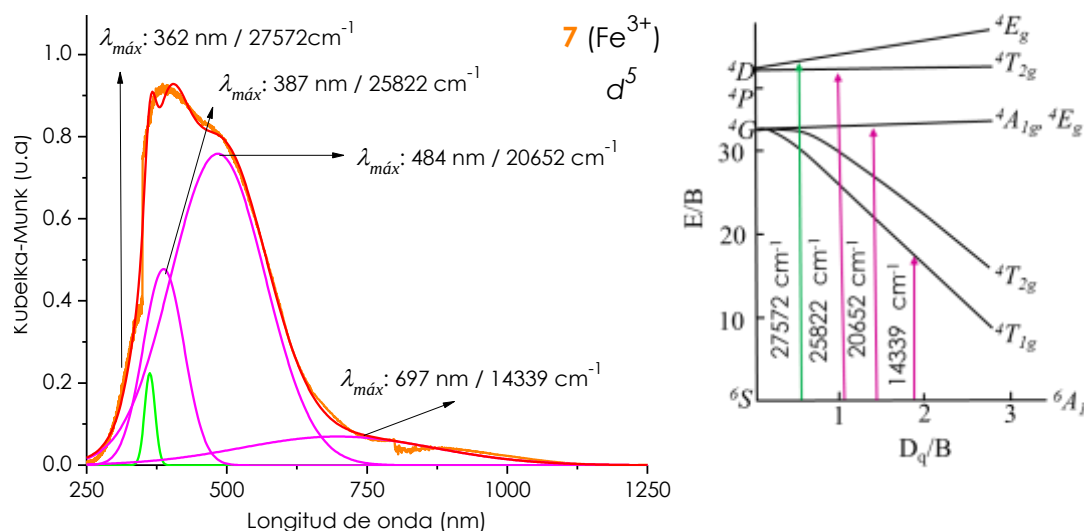


Figura 45. Espectro de UV-Vis de **7** (Fe<sup>3+</sup>) y su diagrama de Tanabe-Sugano.

### 3.1.2.3 Resultados y su discusión de **8** (Co<sup>2+</sup>) por UV-Vis.

En la Figura 46 se muestra el espectro de UV-Vis de **8** (Co<sup>2+</sup>) que es ancho, sin embargo, las bandas son definidas. Mediante la simulación con gaussianas se observaron cinco transiciones con  $\lambda_{\text{máx}}$  entre 362 nm y 1200 nm. La  $\lambda_{\text{máx}}$  en 362 nm corresponde a la transición  $n \rightarrow \sigma^*$  del H<sub>6</sub>peol y en 392 nm se asigna a una transición de TCLM (Co<sup>2+</sup>  $\leftarrow$  O). Las transiciones en la zona del visible con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 471 nm, 598 nm y 1191 nm son características para compuestos de Co<sup>2+</sup> octaédricos de alto espín ( $S=3/2$ ) [37, 43, 67].

Mediante la correlación entre las  $\lambda_{\text{máx}}$  y los diagramas de Tanabe-Sugano se propone que las transiciones que observamos correspondan a  ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g} (F)$  (1191 nm),  ${}^4T_{1g} (P) \leftarrow {}^4T_{1g}$  (598nm) y  ${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g} (F)$  (471 nm) tal como se observa en el diagrama de orbitales moleculares propuesto (Figura 46).

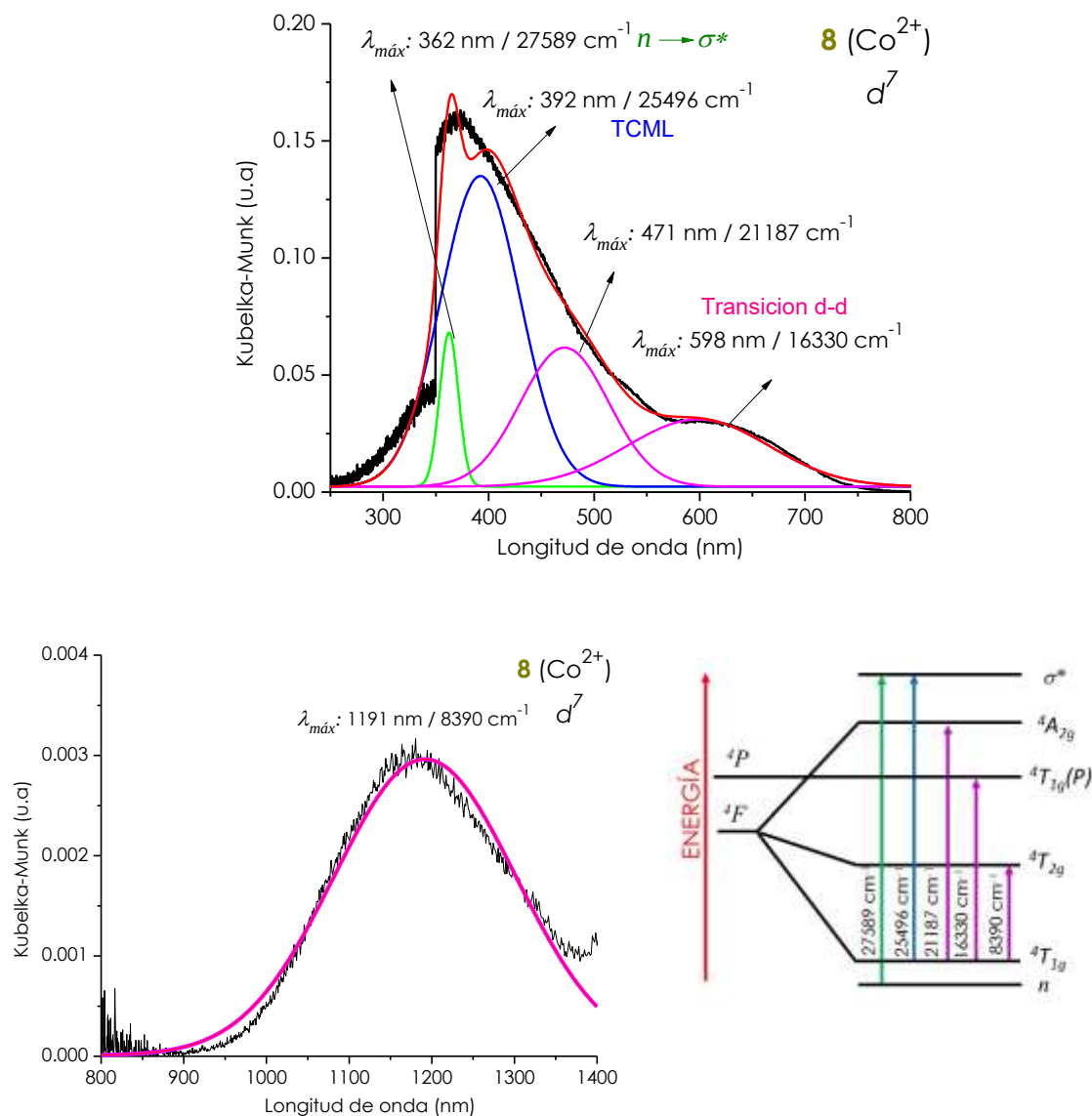


Figura 46. Espectro de UV-Vis de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.

### 3.1.2.4 Resultados y su discusión de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por UV-Vis.

El espectro de UV-Vis **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) tiene tres bandas de absorción con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 388 nm, 668 nm y 1168 nm (Figura 47) y están dentro de los intervalos de energía para transiciones electrónicas  $d-d$  características para compuestos de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $S=1$ ) en una geometría octaédrica [43]. La forma del espectro **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) es semejante a la del compuesto **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Ambos compuestos son totalmente diferentes, esto se comprobó mediante las diferentes técnicas espectroscópicas y sus propiedades físicas.

De acuerdo con la literatura [66, 67, 69] y a los diagramas de Tanabe-Sugano se pudieron asignar las transiciones observadas mediante la deconvolución con gaussianas como  ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$  (1168 nm),  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3F)$  (668 nm) y  ${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}({}^3P)$  (388 nm) y se construyó el diagrama de orbitales moleculares (Figura 47).

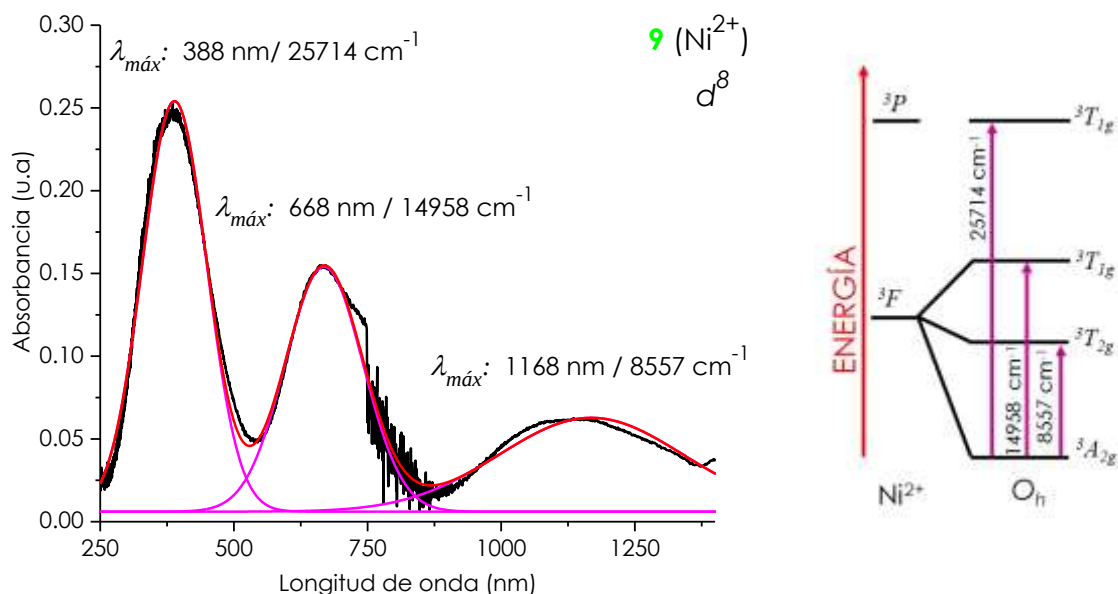


Figura 47. Espectros de UV-Vis de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.

### 3.1.2.5 Resultados y su discusión de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por UV-Vis.

El espectro de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (Figura 48) es definido y con el ajuste con gaussianas se observan tres transiciones debajo de la envolvente con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 370 nm, 420 nm y 687 nm. Las bandas de más alta energía pertenecen a una transición  $n \rightarrow \sigma^*$  perteneciente al ligante y a una TCML. La única banda  $d-d$  con  $\lambda_{\text{máx}}$  en 687 nm corresponde a la transición  ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$  sugiriendo que **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) tenga una geometría de un octaedro casi perfecto [43].

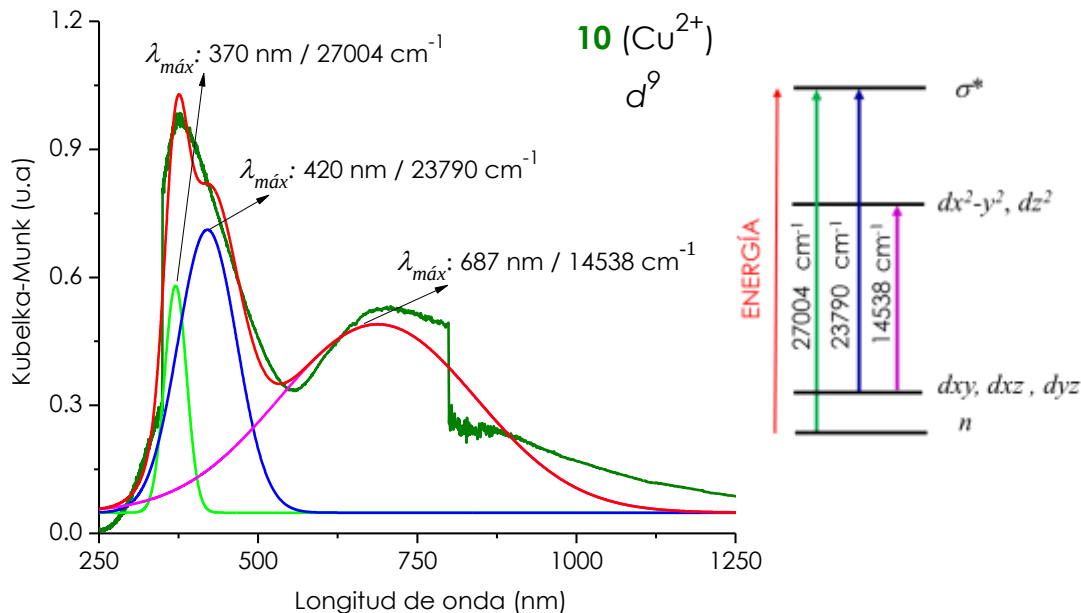


Figura 48. Espectros de UV-Vis de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y su diagrama de orbitales moleculares.

Comparando los resultados mediante la caracterización por UV-Vis de los compuestos obtenidos por las síntesis de **1-5** y **6-10** se concluye que:

Los espectros UV-Vis de **1-5** son más anchos que los de **6-10**. El ancho de los espectros se puede atribuir a que existan diferentes esferas de coordinación, esto conlleva a que las transiciones de los diferentes modos de coordinación estén traslapadas y formen esas bandas tan anchas tal como los compuestos **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ), **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ), **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ). El ancho de línea también puede estar relacionado con la cantidad de centros metálicos en los compuestos, por lo que para los compuestos **1-5** se propone que haya una mayor cantidad de centros metálicos debido a que se utilizó una base fuerte ( $\text{NaOH}$ ) para desprotonar a los grupos  $-\text{OH}$  y posiblemente se hayan generado más puntos de coordinación de lo que se hayan generado mediante el uso de la TEA para los compuestos **6-10**. Sin embargo, en nueve de los diez compuestos se puede observar la transición  $n \rightarrow \sigma^*$ , lo que nos sugiere que tanto el  $\text{NaOH}$  y la TEA no están desprotonando de manera eficiente a todos los grupos  $-\text{OH}$  perteneciente al ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ .

Dado que los espectros **1-5** son más anchos, nos informa que poseen mecanismos de relajación eficientes en comparación con **6-10**, recordemos que cuando una molécula es excitada mediante la absorción de energía, los mecanismos de relajación determinan la vida del estado excitado a medida que el sistema retorna al equilibrio de Boltzmann [37].

### 3.2 Caracterización electrónica por IR.

De forma general, las bandas de los espectros de IR de los compuestos **1-10** muestran cambios significativos con respecto al espectro del ligante H<sub>6</sub>peol sin coordinar. Se puede notar el ensanchamiento de las bandas, el traslape de algunas otras y/o la aparición de nuevas bandas. Todos estos cambios se deben a que se llevó a cabo la coordinación de los diferentes centros metálicos con el ligante. De acuerdo con la literatura, estos cambios dependen directamente de la naturaleza, el tamaño y/o la carga del ion metálico [71].

#### 3.2.1 Caracterización electrónica por IR, resultados y su discusión de **1-5**.

En la Figura 49 se muestra la comparación de los espectros de IR entre el ligante H<sub>6</sub>peol y **1-5**. Los espectros de IR de **1-5** tienen bandas de vibración anchas y no definidas con respecto a la del ligante. Sin embargo, en todos los espectros de IR de **1-5** se detectaron bandas de vibración características del ligante H<sub>6</sub>peol. Algunas de estas bandas están recorridas a menores o mayores números de onda (cm<sup>-1</sup>) debido al efecto que ejerce la presencia de los iones metálicos al coordinarse con el ligante.

La banda ancha localizada entre los 3442-3410 cm<sup>-1</sup> en los espectros de IR (Figura 49) corresponde a la vibración de estiramiento del enlace νO-H [71-73]. Se esperaba que esta banda no se observara en espectros de **1-5**, ya que al utilizar una base (NaOH) para abstraer los protones de los alcoholes ya no deberían estar presentes los enlaces de vibración νO-H. Sin embargo, hay un ensanchamiento y un cambio en la forma de línea de esta banda, indicándonos dos cosas: i) que el NaOH no desprotonó completamente a los grupos hidroxilo (-OH) lo que concuerda con lo visto mediante UV-Vis y ii) que hay una gran cantidad de puentes de hidrógeno en los compuestos **1-5**.

De acuerdo con la literatura [74], cuando hay presencia de agua reticular, se detectan dos bandas, una de ellas entre los 3550-3200 cm<sup>-1</sup> para la vibración de estiramiento del enlace νO-H y otra en el intervalo de los 1630-1600 cm<sup>-1</sup> perteneciente al enlace δO-H-O. Podemos ver que los compuestos **1-5** presentan ambas bandas, por lo que todos los compuestos poseen agua reticular, de esta forma se confirma la presencia de los puentes de hidrógeno anteriormente mencionados.

Las dos señales entre los 2940-2850 cm<sup>-1</sup> tanto en el H<sub>6</sub>peol como en **1-5** corresponden a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de los enlaces νC-H, respectivamente [39,71-73]. Estas señales se desplazan máximo cuarenta unidades de números de onda menos

en **1-5** respecto al ligante  $H_6peol$ , lo que indica un alargamiento del enlace, una disminución en la energía de enlace y en la fuerza del enlace debido a la coordinación, ya que cuando el átomo de oxígeno que está unido al enlace  $\nu C-H$  dona su par electrónico al centro metálico provocando que el enlace  $C-O$  se alargue y que el carbono atraiga la densidad electrónica de los átomos unidos a él, esto se comprueba más adelante con el cálculo de las constantes de fuerza.

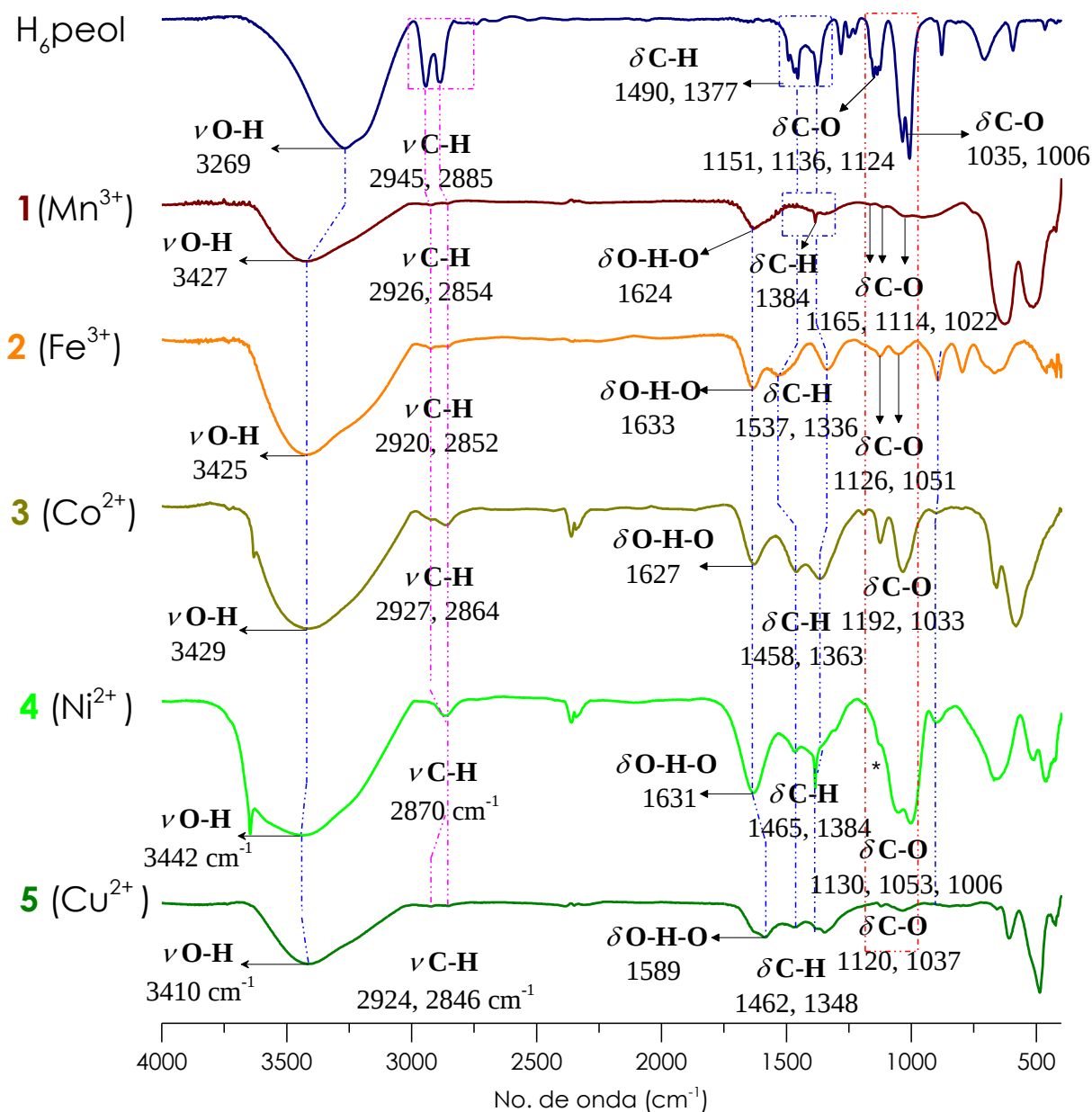


Figura 49. Espectros de IR de **1-5** (compuestos obtenidos con NaOH como base).

Las bandas en el intervalo de 1490-1377  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de flexión para enlaces simétricos y asimétricos de los grupos metileno ( $\delta\text{C-H}$ ), en esta zona las señales de **1-5** se vuelven anchas, poco definidas recorriéndose a menores energías con respecto a las señales del ligante, esto nos indica que los enlaces se alargan por la coordinación de los iones metálicos [72, 73].

De acuerdo a la literatura [39, 72, 73] en el intervalo de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  se localizan las vibraciones de flexión para los enlaces  $\delta\text{C-O}$  correspondientes a éteres y alcoholes, se caracteriza tener múltiples bandas tal como se ve en el espectro del ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  (véase Figura 49). En los espectros de **1-5** se observa que los enlaces  $\delta\text{C-O}$  (1150-1020  $\text{cm}^{-1}$ ) tienen cambios significativos con respecto al ligante, por la coordinación de los átomos de oxígeno a los centros metálicos. Podemos notar que en **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) las vibraciones de enlaces  $\delta\text{C-O}$  son casi imperceptibles, observando solo hombros [**1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ): 1165, 1114 y 1022  $\text{cm}^{-1}$ ; **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ): 1120 y 1037  $\text{cm}^{-1}$ ] sugiriendo mecanismos de relajación eficientes. Mientras que en los espectros de IR de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) [1126 y 1051  $\text{cm}^{-1}$ ], **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) [1192 y 1033  $\text{cm}^{-1}$ ] y **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) [1130, 1053 y 1006  $\text{cm}^{-1}$ ] tienen de dos a tres bandas anchas y definidas.

La señal en 1022-1035  $\text{cm}^{-1}$  tanto en el  $\text{H}_6\text{peol}$  y en **1-5** son signadas a la vibración  $\nu\text{C-O}$  correspondiente para alcohol primario [73], lo que nos indica nuevamente la presencia de grupos  $-\text{OH}$  del ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ , corroborando nuevamente que el  $\text{NaOH}$  no desprotona completamente al ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ .

Por otro lado, en el acercamiento de la zona de 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 50) se observa que las bandas son anchas en **1-5** respecto a la del ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ . El ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  presenta tres bandas de vibración correspondientes a los enlaces  $\nu\text{C-OH}$  y  $\delta\text{O-H}$  en 879, 707 y 596  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [71-73].

En los compuestos **1**( $\text{Mn}^{3+}$ ) y **5**( $\text{Cu}^{2+}$ ) está ausente la banda del enlace  $\nu\text{C-OH}$  alrededor de los 890  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 50, marcada como **a**) debido a que posiblemente mayor cantidad de centros metálicos, lo que conlleva a que este enlace se alargue y necesite menor energía para vibrar. Haciendo una conexión con los resultados obtenidos por UV-Vis, los espectros de estos dos compuestos son anchos, por ello se propone la existencia de una mayor cantidad de centros metálicos y a que haya diversos modos de coordinación para el caso de **5**( $\text{Cu}^{2+}$ ). Por otra parte, en los compuestos **2**( $\text{Fe}^{3+}$ ), **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) y **4**( $\text{Ni}^{2+}$ ) se observa la banda de vibración  $\nu\text{C-O}$  a mayores números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) indicándonos que este enlace se acorta y por lo

tanto necesita mayor energía para vibrar, teniendo una fuerza de enlace mayor.

En el intervalo de  $710\text{--}570\text{ cm}^{-1}$  en **1-5** se observa una vibración correspondiente al enlace  $\delta\text{O-H}$  y se observa un traslape de bandas lo que con lleva a un ensanchamiento de las señales, debido a la presencia de moléculas de agua en la red [74], lo que corrobora lo discutido anteriormente.

Las bandas de vibración  $\nu\text{M-O}$  correspondientes a los enlaces de coordinación se encuentran por debajo de los  $600\text{ cm}^{-1}$  [71, 74]. En la Figura 50 se muestra la asignación las nuevas bandas de IR pertenecientes a los enlaces  $\nu\text{Mn-O}$ :  $513\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Fe-O}$ :  $460\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Co-O}$ :  $580\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Ni-O}$ :  $513$  y  $460\text{ cm}^{-1}$  y  $\nu\text{Cu-O}$ :  $486\text{ cm}^{-1}$ , esta asignación se realizó conforme a lo reportado en la literatura para diferentes compuestos de coordinación que poseen enlaces  $\nu\text{M-O}$  [75-86]. De esta forma se corrobora la obtención de los compuestos de coordinación.

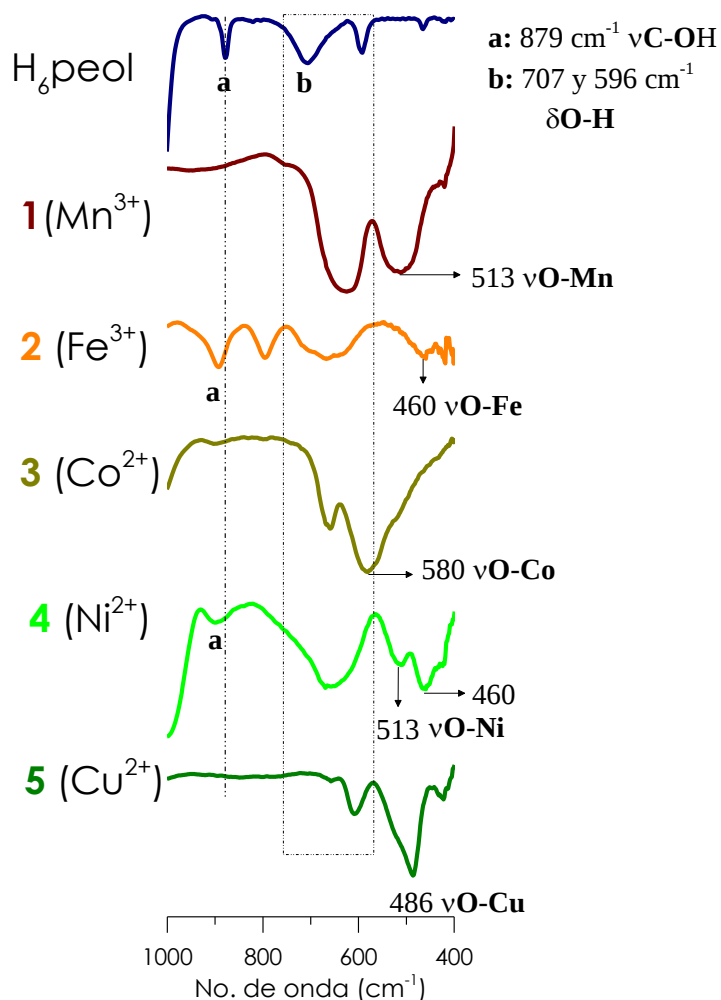


Figura 50. Acercamiento del IR de **1-5** de  $1000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  (compuestos obtenidos con NaOH como base).

Con los datos obtenidos por los espectros de IR, se calcularon las constantes de fuerza,  $k$ , para las vibraciones de enlace características para el ligante  $H_6peol$  y las encontradas en **1-5**. Las constantes de fuerza se calcularon mediante el despeje de  $k$  de la Ec. 9 y la información está en la Tabla 5.

Tabla 5. Constantes de fuerza,  $k \times 10^5 (dina\ cm^{-1})$  para **1-5**.

| Enlace         | $H_6peol$ | 1 ( $Mn^{3+}$ ) | 2 ( $Fe^{3+}$ ) | 3 ( $Co^{2+}$ ) | 4 ( $Ni^{2+}$ ) | 5 ( $Cu^{2+}$ ) |
|----------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\nu O-H$      | 5.97      | 6.56            | 6.55            | 6.57            | 6.62            | 6.50            |
| $\nu C-H$      | 4.75      | 4.69            | 4.67            | 4.69            | 4.51            | 4.68            |
|                | 4.56      | 4.46            | 4.46            | 4.49            |                 | 4.44            |
| $\delta H-O-H$ | -         | 1.47            | 1.49            | 1.48            | 1.49            | 1.41            |
| $\delta C-H$   | 1.22      | 1.05            | 1.29            | 1.16            | 1.18            | 1.17            |
|                | 1.04      |                 | 0.98            | 1.02            | 1.05            | 1.00            |
| $\delta C-O$   | 5.36      | -               | 5.12            | 5.74            | 5.16            | -               |
|                | 5.22      |                 |                 |                 |                 |                 |
|                | 5.11      |                 |                 |                 |                 |                 |
| $\delta C-O$   | 4.33      | 4.22            | 4.46            | 4.31            | 4.48            | -               |
|                | 4.09      |                 |                 |                 | 4.09            |                 |
| $\nu M-O$      | -         | 1.92            | 1.55            | 2.49            | 1.95            | 1.78            |

Como se observa en los datos calculados, existe una variación de las constantes  $k$  del ligante  $H_6peol$  libre respecto de las constantes  $k$  de los compuestos **1-5**, provocado por la coordinación de los centros metálicos con el ligante. Al ser más electronegativos los iones  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , estos atraen la densidad electrónica de los átomos de oxígeno y los grupos enlazados a éste, generando así el alargamiento de algunos de los enlaces.

Las vibraciones de los enlaces  $\nu C-H$ ,  $\delta C-H$  y  $\delta C-O$  en **1-5** tienen valores de  $k$  menores respecto a del ligante, esto conlleva a aumento de la longitud de enlace, es por esto que se hayan recorrido a menores números de onda, ya que necesitan menor energía para vibrar ya que hay una disminución de la fuerza del enlace.

### 3.2.2 Caracterización electrónica por IR, resultados y su discusión de **6-10**.

En la Figura 51 se encuentra la comparación entre los espectros de IR del ligante  $H_6peol$  y los compuestos **6-10**. Se puede notar que en los IR's de **6-10** poseen bandas características de los enlaces del ligante  $H_6peol$ .

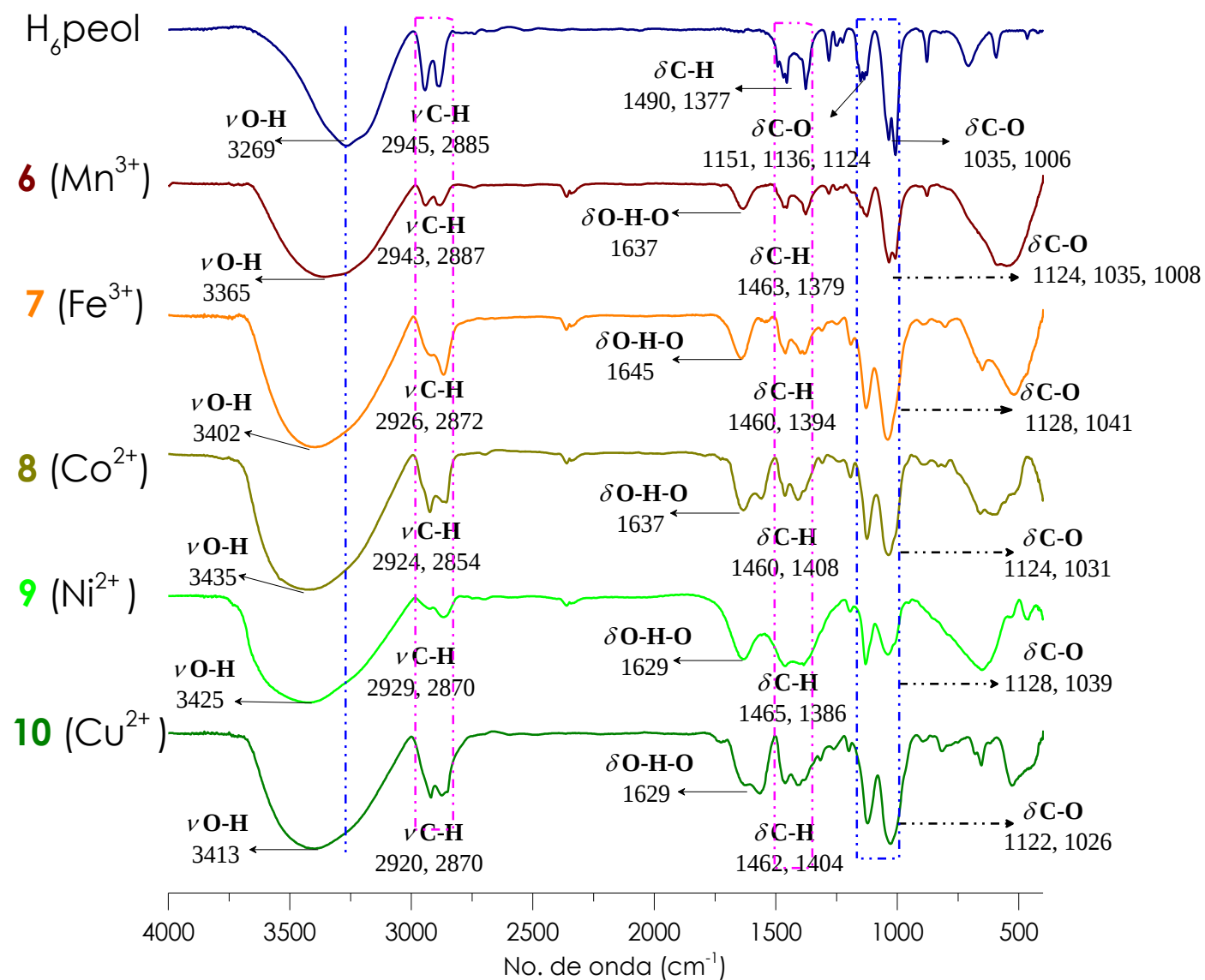


Figura 51. Espectros de IR de 6-10 (compuestos obtenidos con TEA como base).

Los compuestos **6-10** presentan una banda de absorción ancha alrededor de los 3365-3435  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces  $\nu\text{O-H}$  del ligante y del agua reticular presente en los cinco compuestos. Se confirma la presencia del agua reticular en **6-10** porque encontramos una banda ancha entre 1645-1629  $\text{cm}^{-1}$  perteneciente al enlace  $\delta\text{O-H-O}$ . Así mismo la banda ancha asignada al enlace  $\nu\text{O-H}$  nos indica que la TEA no desprotona por completo a los seis grupos hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) y se confirma por la presencia de una banda ancha definida  $\sim 1051 \text{ cm}^{-1}$  asignada para alcoholes primarios [71-73].

La señal ancha entre los 2943-2850  $\text{cm}^{-1}$  en **6-10** es asignada a los enlaces  $\nu\text{C-H}$  [71]. Estas señales se desplazan alrededor de quince unidades de número de onda menos en **6-10** respecto al ligante  $\text{H}_6\text{peol}$ , lo que indica un ligero alargamiento del enlace  $\nu\text{C-H}$ , por lo tanto, una disminución en la energía y fuerza del enlace debido a la coordinación.

Las dos bandas de vibración de los enlaces  $\delta\text{C-H}$  entre los 1490-1370  $\text{cm}^{-1}$  en **6-10** son anchas y no definidas comparadas con las del  $\text{H}_6\text{peol}$ , además de que se recorrieron a menores números de onda, lo que nos indica un aumento en la longitud de enlace provocado por la coordinación [74].

Las bandas entre los 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  (véase Figura 51) son asignadas a los enlaces  $\delta\text{C-O}$  para los grupos funcionales éter y alcohol [73]. En el ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  se pueden notar múltiples bandas en comparación con los compuestos **6-10**, en donde se pueden notar solo dos bandas anchas desplazadas a números de onda menores por la coordinación.

Los valores para los enlaces  $\delta\text{C-O}$  son: **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ): 1124 y 1035  $\text{cm}^{-1}$ , **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ): 1128 y 1041  $\text{cm}^{-1}$ , **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ): 1124 y 1031  $\text{cm}^{-1}$ , **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ): 1128 y 1039  $\text{cm}^{-1}$  y **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ): 1122 y 1026  $\text{cm}^{-1}$ .

Se realizó el acercamiento de la zona espectral de 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 52) observándose bandas de vibración anchas y no resueltas. En todos los compuestos de **6-10** exceptuando a **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) se observa una pequeña banda correspondiente al enlace  $\nu\text{C-OH}$  por la presencia de grupos hidroxilo que no desprotonó la TEA.

La formación de los compuestos de coordinación se corrobora por la aparición de las bandas  $\nu\text{M-O}$  en **6-10**:  $\nu\text{Mn-O}$ : 536  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Fe-O}$ : 518  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Co-O}$ : 596  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{Ni-O}$ : 466  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu\text{Cu-O}$ : 526  $\text{cm}^{-1}$  [75-86].

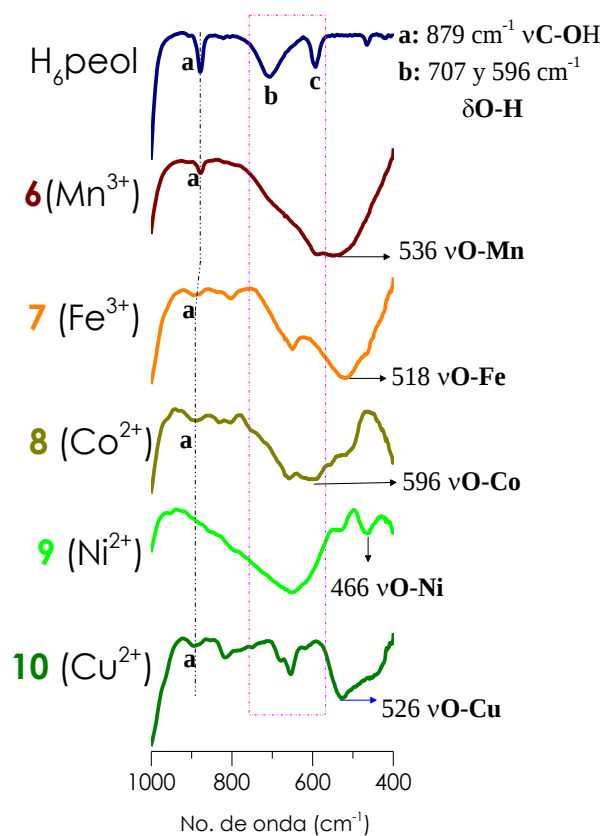


Figura 52. Acercamiento del IR de **6-10** de 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (compuestos obtenidos con TEA como base).

Se calcularon las constantes de fuerza,  $k$ , mediante la Ec. 9, para las vibraciones de enlace características para el ligante  $\text{H}_6\text{peol}$  y las encontradas en **6-10**. En la Tabla 6 se encuentran los valores de las constante de fuerza,  $k$ .

Tabla 6. Constantes de fuerza,  $k \times 10^5$  ( $\text{dina cm}^{-1}$ ) para **6-10**.

| Enlace              | $\text{H}_6\text{peol}$ | <b>6</b> ( $\text{Mn}^{3+}$ ) | <b>7</b> ( $\text{Fe}^{3+}$ ) | <b>8</b> ( $\text{Co}^{2+}$ ) | <b>9</b> ( $\text{Ni}^{2+}$ ) | <b>10</b> ( $\text{Cu}^{2+}$ ) |
|---------------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $\nu \text{O-H}$    | 5.97                    | 6.33                          | 6.47                          | 6.59                          | 6.55                          | 6.51                           |
| $\nu \text{C-H}$    | 4.75                    | 4.75                          | 4.69                          | 4.68                          | 4.70                          | 4.67                           |
|                     | 4.56                    | 4.57                          | 4.52                          | 4.46                          | 4.51                          | 4.51                           |
| $\nu \text{H-O-H}$  | -                       | 1.47                          | 1.49                          | 1.48                          | 1.49                          | 1.41                           |
| $\delta \text{C-H}$ | 1.22                    | 1.17                          | 1.17                          | 1.17                          | 1.18                          | 1.17                           |
|                     | 1.04                    | 1.04                          | 1.06                          | 1.09                          | 1.05                          | 1.08                           |
| $\delta \text{C-O}$ | 5.35                    | 5.11                          | 5.14                          | 5.11                          | 5.14                          | 5.09                           |
|                     | 5.22                    |                               |                               |                               |                               |                                |
|                     | 5.11                    |                               |                               |                               |                               |                                |
| $\delta \text{C-O}$ | 4.33                    | 4.33                          | 4.38                          | 4.30                          | 4.36                          | 4.26                           |
|                     | 4.09                    | 4.11                          |                               |                               |                               |                                |
| $\nu \text{M-O}$    | -                       | 2.10                          | 1.97                          | 2.63                          | 1.61                          | 2.08                           |

Los valores de las constantes de fuerza de los enlaces  $\nu$  C-H,  $\delta$  C-H y  $\delta$  C-O de **6-10** son menores con respecto a los valores de  $k$  del ligante, esto sugiere un aumento de la longitud de enlace y en el desplazamiento de las bandas a menores números de onda [37], ya que necesitan menor energía para vibrar, todo es provocado por la presencia de los centros metálicos ya que atraen hacia si la densidad electrónica.

Haciendo una comparación entre los espectros de IR de **1-5** con **6-10** podemos decir que: los espectros de IR **6-10** son más definidos y menos anchos que los de **1-5**; lo que nos está indicando que los tiempos de relajación son más eficientes en **1-5** que en **6-10**. Esta mejor eficiencia, puede ser debida a la mayor cantidad de centros metálicos coordinados en **1-5** que en **6-10**. Lo anterior se sustenta también por los datos obtenidos por UV-Vis, ya que los espectros de **1-5** son anchos y poco definidos también.

Las dos bases usadas, NaOH y la TEA, no efectúan la desprotonación total del H<sub>6</sub>peol; ya que en todos los espectros de IR se ve la vibración característica para el enlace  $\nu$ O-H que esta traslapada con la señal perteneciente al agua reticular en los 3400 cm<sup>-1</sup>.

En la zona de los 600-400 cm<sup>-1</sup> de **1-10** se observan la aparición de bandas de vibración que se asignaron a los enlaces  $\nu$ M-O de acuerdo con lo reportado para compuestos de óxidos metálicos, de tal forma estos compuestos por IR se puede sugerir que **1-10** son compuestos tipo óxido.

### 3.3 Caracterización magnética por resonancia paramagnética electrónica (RPE).

#### 3.3.1 Caracterización magnética por RPE, resultados y su discusión de **1-5**.

En general los espectros de **1-5** muestran señales anchas que envuelven las interacciones magnéticas y las transiciones RPE, informándonos que los mecanismos de relajación electrónica espín-espín y espín-red son eficientes. Esto se confirma mediante el cálculo de los anchos de línea, que a 77 K son mayores en comparación a 300 K. Se calculó la relación de áreas a 77 K y 300 K, obteniendo valores entre 2.51 a 0.28 que son menores a 3.89 que es característico para compuestos paramagnéticos; lo que sugiere la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas. Sin embargo, las interacciones magnéticas predominantes son las dipolares sobre las de intercambio debido al ensanchamiento de los espectros a 77 K con respecto a los espectros medidos a 300 K [37].

##### 3.3.1.1 Resultados y su discusión de **1** (Mn<sup>3+</sup>) por RPE.

En la Figura 53 se muestran los espectros de RPE de **1** (Mn<sup>3+</sup>) a 300 K y 77 K. Se observa

en ambos un singlete ancho tanto al inicio como al final de la línea base, ya que no interceptan en cero por lo menos en la ventana de campo del experimento (0 -8000 G).

En los espectros de RPE a 300 K y 77 K de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) poseen valores de  $g = 1.735$  y 1.509, respectivamente. Estos valores no se encuentran dentro del intervalo de 1.95-2.09, que corresponden a valores de  $g$  para compuestos de  $\text{Mn}^{3+}$  de alto espín ( $S = 2$ ) [87, 88]. Sin embargo, el cambio en los valores de  $g$  en **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) nos indica que el sistema cambia de estructura magnética al disminuir la temperatura.

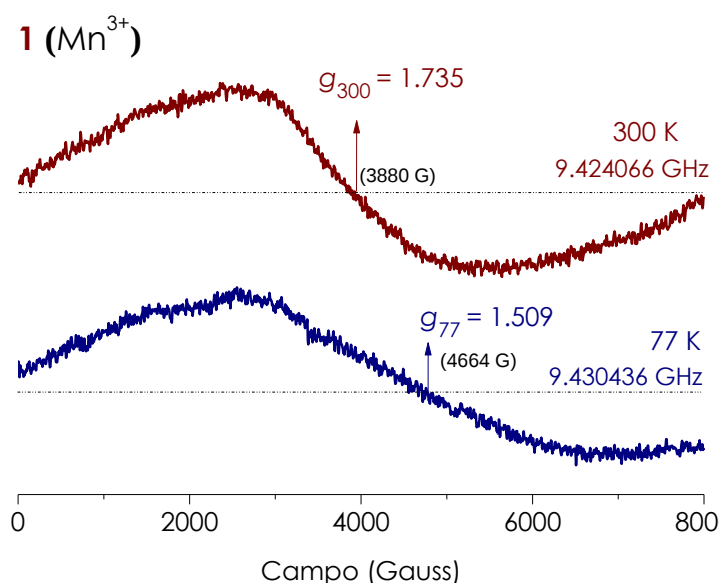


Figura 53. Espectro de RPE en polvo de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

De acuerdo con la literatura, la forma del espectro de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) es semejante al espectro del trioxomanganato (IV) de calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ) (Figura 54).

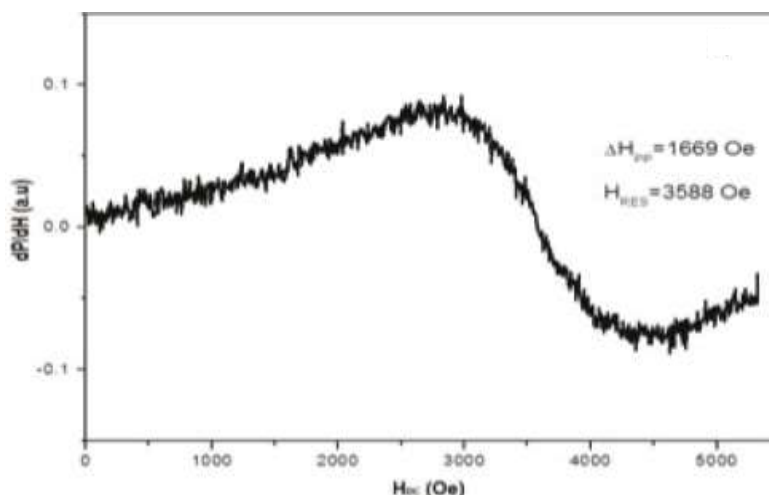


Figura 54. Espectro de RPE a 300 K del trioxomanganato (IV) de calcio ( $\text{CaMnO}_3$ ) en banda-X.

Zagorac *et al.* [89] y Santiago *et al.* [90] reportaron el espectro de RPE a 300K del  $\text{CaMnO}_3$ , es una señal ancha con una  $g = 1.982$ . El ancho del espectro se adjudica a una gran cantidad de iones  $\text{Mn}^{4+}$  y a las fuertes interacciones dipolares entre ellos.

De acuerdo con lo anterior, para **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) se propone que una gran cantidad de centros metálicos y por ende una fuerte interacción dipolar. Se puede observar que el espectro de RPE de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) a 77 K es más ancho que a 300 K, este aumento en el ancho del espectro se debe a mecanismos de relajación eficientes, espín-espín y espín-red, que están directamente relacionados con el principio de incertidumbre de Heisenberg ( $\Delta E \Delta t \sim \hbar$ ). El espectro a 77 K tiene un ancho de línea de  $\Gamma_{77\text{K}} = 3147$  G y a  $\Gamma_{300\text{K}} = 2649$  G que sugiere que las interacciones dipolares predominan sobre las de intercambio; ya que a medida que la temperatura disminuye el ancho de línea aumenta hasta en un 18%. El ordenamiento magnético restringe al sistema de tal manera que las transiciones magnéticas son menos frecuentes porque los espines están “amarrados” a través de las interacciones dipolares [37].

Mediante el cálculo de la relación de áreas a  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$  se obtiene un valor de 2.52 que es menor a 3.89 el cual es el valor ideal para compuestos paramagnéticos, indicando que existen interacciones de intercambio antiferromagnético dominantes; es decir, que los espines se están apareando al bajar la temperatura y de esta forma disminuye la población de estos que responden al campo magnético aplicado.

Por todo lo anterior, el Hamiltoniano que describe al compuesto **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) es:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 18}$$

donde  $g\beta H \hat{S}_z$  es el desdoblamiento Zeeman electrónico, el segundo término corresponde a la interacción dipolar y  $J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$  es la interacción de intercambio.

### 3.3.1.2 Resultados y su discusión de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por RPE.

De acuerdo a UV-Vis se propuso que **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tuviese una configuración  $d^5$  de alto espín ( $S=5/2$ ), de tal modo que este sistema al tener cinco electrones desapareados posee tres dobletes de Kramers,  $\pm 1/2$ ,  $\pm 3/2$  y  $\pm 5/2$  [91, 92]. Los valores de  $g$  van depender principalmente de la relación  $E/D$ , donde  $D$  y  $E$  son los parámetros de desdoblamiento axial y rómbico a campo cero. Cuando presentan valores de  $g \approx 6$  y  $g \approx 2$  son esperados en un extremo axial con una relación  $E/D \approx 0$  que corresponden a la transición del doblete de Kramers  $\pm 1/2$  [88, 93]. Tang *et al.* [94] y Domracheva *et al.* [95] reportan que valores de  $g_{\perp} \approx 2.14$  y  $g_{\parallel} \approx 1.94$  correspondientes a  $\text{Fe}^{3+}$  de bajo espín ( $S = 1/2$ ).

Los espectros de RPE **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Figura 55) a 300 y 77 K son axiales, con valores de  $g_{\parallel} = 6.602$  y  $g_{\perp} = 2.038$  a 300 K (2.102 a 77 K) que de acuerdo con la literatura corresponden a un  $\text{Fe}^{3+}$  de espín alto ( $S = 5/2$ ) [88, 91] y corresponden a la transición del doblete de Kramers  $\pm 1/2$ . Con base en lo anterior, se confirma por RPE, la oxidación de  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  propuesta por UV-Vis. Sin embargo, a 77 K el valor de  $g_{\parallel} = 13.471$  a 500 G, demuestra la presencia de especies  $\text{Fe}^{2+}$ , por lo que en la estructura de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) hay  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . También el cambio de los valores de  $g$  al disminuir la temperatura indica un cambio en la estructura magnética.

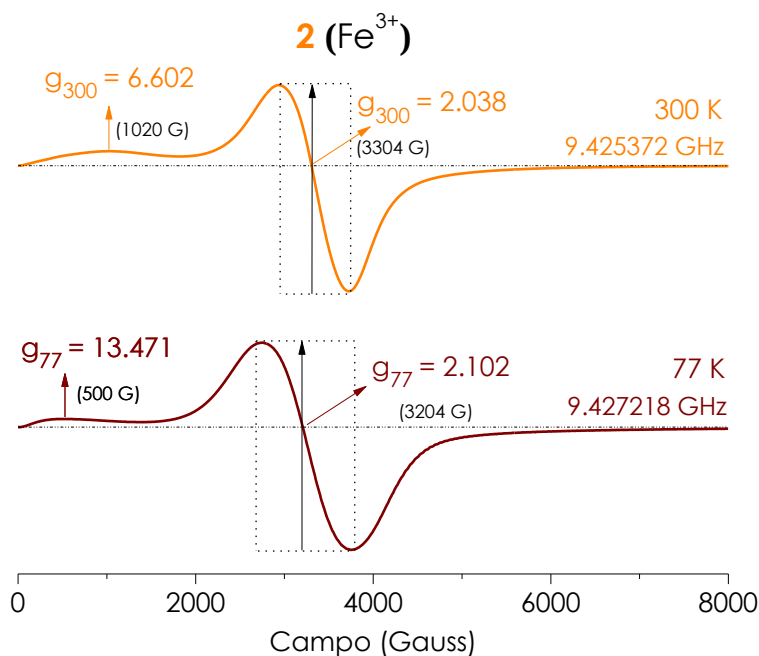


Figura 55. Espectro de RPE en polvo de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Se observa un ensanchamiento del espectro **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a 77 K con un ancho de línea de  $\Gamma_{77\text{K}} = 867$  G que es mayor en comparación a 300 K ( $\Gamma_{300\text{K}} = 614$  G) informando de la existencia de mecanismos de interacción dipolo-dipolo eficientes sobre los mecanismos de interacción de intercambio. Mediante el cálculo de la relación de áreas a 77 K y 300 K ( $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}}$ ) se obtuvo un valor de  $1.63 < 3.89$ , valor típico para compuestos paramagnéticos, lo que nos sugiere la existencia de interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético. Todas las contribuciones energéticas para **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) están en el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 19}$$

donde  $g\beta H \hat{S}_z$  es el desdoblamiento Zeeman electrónico, seguido de la interacción dipolar y

el último término corresponde a las interacciones de intercambio.

### 3.3.1.3 Resultados y su discusión de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) por RPE.

En la Figura 56 se muestran los espectros de RPE a 300 K y 77 K de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ), de acuerdo con la literatura las mediciones de RPE para compuestos de  $\text{Co}^{2+}$  solo es posible observarlos a bajas temperaturas ya que los tiempos de relajación por mecanismos de relajación espín-red a temperatura ambiente dan espectros anchos [37, 65, 96]. Sin embargo, para **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) tanto a 77 K y 300 K se obtienen espectros anchos. Los dos espectros muestran desdoblamiento a campo cero ya que las señales aparecen aun cuando no se ha comenzado con el barrido del campo magnético. En ambos espectros se observa un hombro en 1464 G y 1548 G con valores de  $g_{300\text{ K}} = 4.602$  y  $g_{77\text{ K}} = 4.351$ . También se ve un singulete ancho y poco definido con valores de  $g_{300\text{ K}} = 2.027$  y  $g_{77\text{ K}} = 2.079$ .

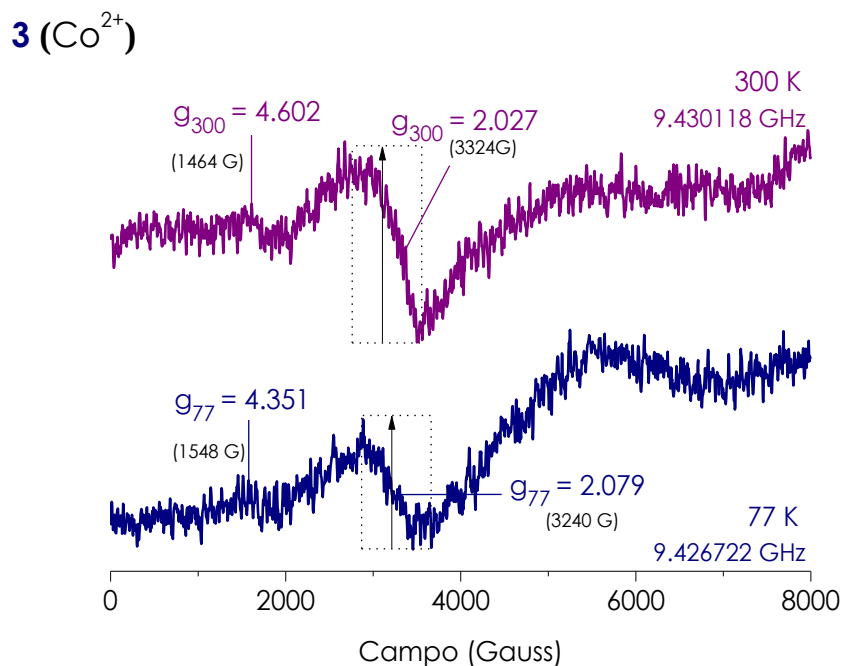


Figura 56. Espectro de RPE en polvo de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Para compuestos de  $\text{Co}^{2+}$  de alto espín ( $S = 3/2$ ) en un entorno  $O_h$  ideal se espera un valor en  $g = 4.33$  y para una geometría  $T_d$  valores de  $g$  alrededor de 2.2-2.4. En la Figura 57 se muestra el desdoblamiento del estado basal del  $\text{Co}^{2+}$  ( $S = 3/2$ ) tanto en una simetría  $T_d$  como  $O_h$  con distorsión axial y el desdoblamiento Zeeman final [97].

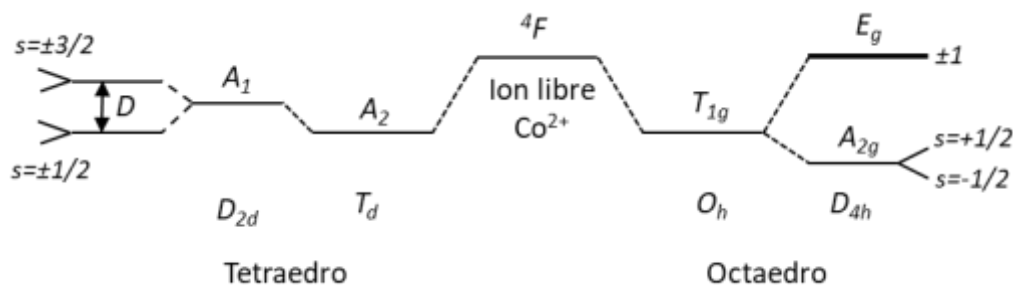


Figura 57. Desdoblamiento del estado basal de un compuesto de coordinación de  $\text{Co}^{2+}$  ( $S=3/2$ ) en un octaedro y tetraedro con deformación axial para las simetrías  $D_{2d}$  y  $D_{4h}$ .

Con base en lo anterior, de acuerdo a los valores de  $g$  en **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) la RPE nos sugiere de la existencia de iones  $\text{Co}^{2+}$  de alto espín ( $S=3/2$ ), tanto en geometrías  $O_h$  como  $T_d$  [48], confirmando lo propuesto por el espectro de UV-Vis en el que se observa el traslape de bandas  $d-d$  características para estas dos geometrías. Además, Weckhuysen *et al.* reportaron valores semejantes para  $\text{Co}^{2+}$  de alto espín con una tetracoordinación en cristales microporosos de aluminofosfatos [51]; así como Banci *et al.* reportan valores de  $g_{eff}$  entre 2 y 4, que no pueden correlacionar entre hexa, penta o tetra coordinación distorsionada [57].

Se calcularon los anchos de línea a las dos temperaturas, teniendo valores de  $\Gamma_{77\text{ K}} = 680\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}} = 840\text{ G}$  disminuyendo el ancho de línea en  $\sim 23\%$  a  $77\text{ K}$ , indicando que las interacciones de intercambio predominan sobre las interacciones dipolares. El cálculo de la relación  $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 1.45$  sugiere la presencia de interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético. La Ec. 20 muestra el Hamiltoniano de este sistema con cada una de las contribuciones de energía

$$\hat{H} = D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} \hat{S} \cdot \hat{S} \right) + g\beta H \hat{S}_z - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] \quad \text{Ec.20}$$

### 3.3.1.4 Resultados y su discusión de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por RPE.

El  $\text{Ni}^{2+}$  es un  $d^8$  y de acuerdo con la regla de Kramers al poseer un número par de electrones los valores de  $m_s$  son 0,  $\pm 1$  con un estado singulete y uno triplete. La degeneración de los niveles  $m_s$  puede ser removida por una baja de simetría por el campo cristalino. De este modo un singulete es el estado de más baja energía separado de un estado triplete, al aplicar un campo magnético la diferencia energética entre los estados magnéticos puede ser mayor que la energía de las microondas y por lo tanto no se va a observar ninguna señal de RPE [37, 87].

En los espectros de RPE de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) (Figura 58) se observan singletes anchos con valores de  $g_{300\text{ K}} = 2.235$  y  $g_{77\text{ K}} = 2.335$  que corresponden a  $S = 1$ .

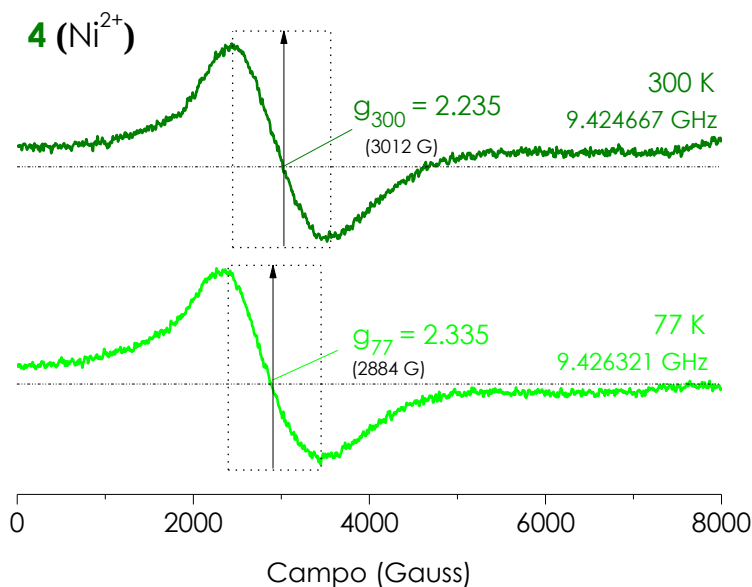


Figura 58. Espectro de RPE en polvo de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Para el  $\text{Ni}^{2+}$  se muestran las posibilidades de estados singlete y triplete (Figura 59). Este comportamiento de estados triplete “anómalo” permite entender el comportamiento de compuestos de  $\text{Ni}^{2+}$  en RPE y en RMN- $^1\text{H}$ , en donde responde como un paramagneto y un diamagneto, respectivamente [37].

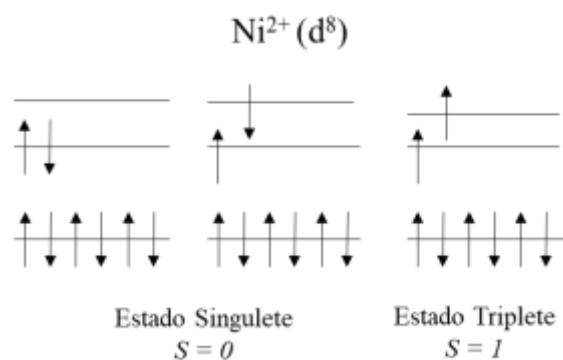


Figura 59. Posibles estados singlete y triplete para  $\text{Ni}^{2+}$ .

En la ausencia del desdoblamiento a campo cero (DAC) (Figura 52a) dos transiciones ( $-1 \rightarrow 0$  y  $0 \rightarrow +1$ ) con la misma energía son esperadas, por lo que se presenta una sola señal RPE con  $g \sim 2$ . En la Figura 52b se muestra el desdoblamiento a campo cero para un sistema triplete  $S=1$ , cuando el desdoblamiento a campo cero es débil se esperan dos señales

RPE y cuando el desdoblamiento a campo cero es grande no se espera ninguna señal (Figura 52c).

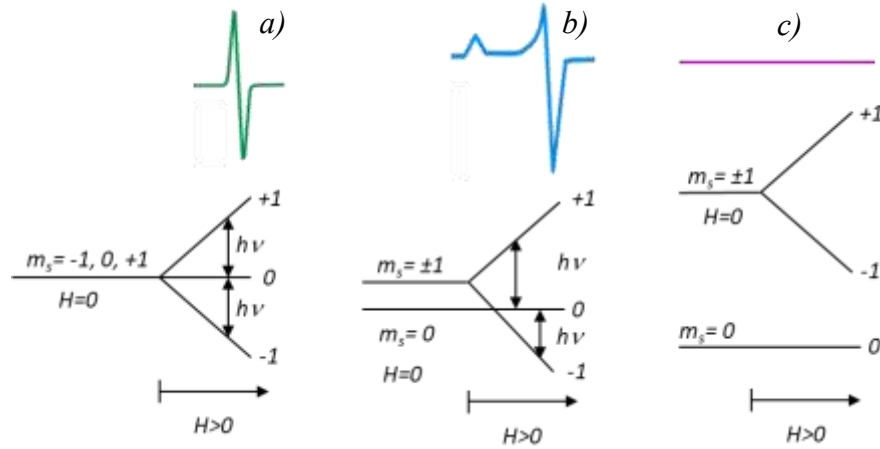


Figura 60. Diagrama de niveles de energía y transiciones para un ion o molécula con  $S = 1$ . a) no hay DAC, b) DAC débil y c) DAC fuerte.

En el caso de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) al presentar un singlete RPE nos está informando que hay ausencia del desdoblamiento a campo cero de acuerdo a la Figura 60a. Es notable que el valor de  $g$  a 300 K y 77 K no tiene un cambio significativo, informándonos que la estructura magnética no se ve afectada al quitar energía al sistema. Así mismo, el cálculo de los anchos de línea ( $\Gamma_{77\text{ K}} = 867\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}} = 930\text{ G}$ ) y la relación de áreas ( $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 0.28$ ) de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) no cambian de forma significativa, pero nos indican la presencia de interacciones dipolares y de intercambio antiferromagnético. Por ello el Hamiltoniano que describe a este sistema es (Ec.21)

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 21}$$

### 3.3.1.5 Resultados y su discusión de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por RPE.

Los espectros de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a 300 y 77 K (Figura 61) son espectros con anchura de señal amplia no son típicos para  $\text{Cu}^{2+}$  [37, 98, 99]. Los valores de  $g$  a 300 y 77 K son 2.133 y 2.301, correspondientes a la transición  $S = \pm 1/2$ .

Con base en el ensanchamiento de las señales se propone que los mecanismos de relajación a través de las interacciones dipolo-dipolo y espín-espín son más eficientes conforme se va disminuyendo la temperatura. Las interacciones dipolares son las que predominan tanto a 300 y 77 K sobre las de intercambio ya que los anchos de línea así lo

demuestran ( $\Gamma_{77\text{ K}} = 1200\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}} = 920\text{ G}$ ). Esto también nos indica, la presencia de una gran cantidad de centros metálicos, tal como se propuso por UV-Vis, en este compuesto se propone que hay diversos modos de coordinación y por lo tanto existan diversas interacciones entre los centros metálicos que se ven reflejados en el espectro de RPE.

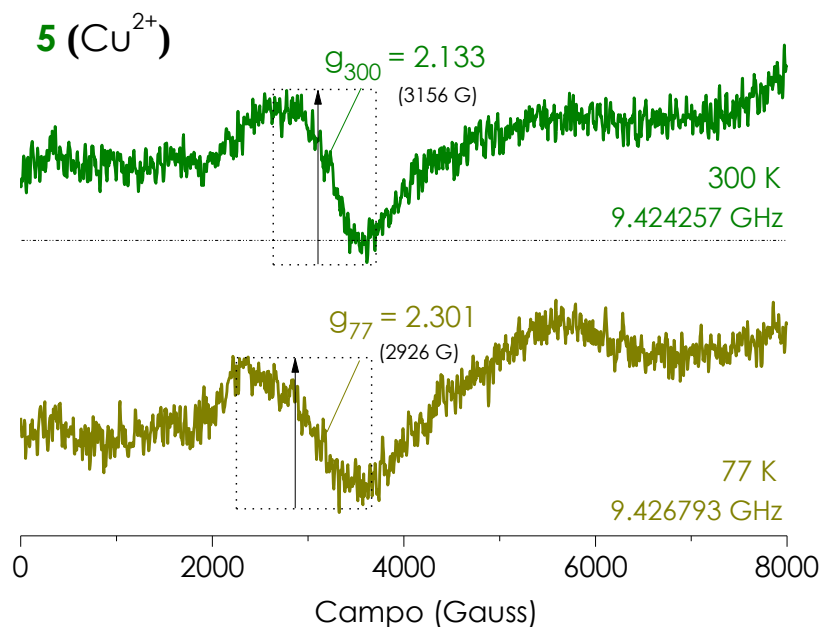


Figura 61. Espectro de RPE en polvo de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

El valor de la relación de áreas a las dos temperaturas ( $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.041$ ) de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) es menor a 3.89 que es característico para compuestos paramagnéticos, lo que nos está indicando la existencia de interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético.

El Hamiltoniano que describe a este sistema es (Ec. 22):

$$\hat{H} = g\beta H\hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 22}$$

### 3.3.2 Caracterización magnética por RPE, resultados y su discusión de **6-10**.

De manera general, los espectros de RPE de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) son definidos, en comparación con los espectros de RPE de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ), **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) y **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ), sugiriendo que en este último grupo los mecanismos de relajación son eficientes. Tienen la misma tendencia que los compuestos **1-5**, se vuelven más anchos a 77 K sugiriendo que las interacciones dipolares predominan sobre las interacciones magnéticas de intercambio. Sin embargo, para **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) y **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) los espectros de RPE son singuletes definidos que al disminuir la temperatura

tienen una mejor resolución, lo que nos indica que al disminuir la temperatura del sistema los estados excitados se están despoblando pasando al estado basal provocando que las transiciones se lleven a cabo en un mayor número de veces haciendo que el espectro se haga más angosto. Se calculó la relación de áreas a 77 K y 300 K, obteniendo valores entre 2.19 a 0.21 que son menores al 3.89, característico para compuestos paramagnéticos, lo que nos informa de interacciones de intercambio antiferromagnético. Sin embargo, las interacciones predominantes son las dipolares sobre las de intercambio debido al ensanchamiento de los espectros a 77 K.

### 3.3.2.1 Resultados y su discusión de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) por RPE.

La Figura 62 muestra los espectros de RPE de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) a 77 K y 300 K, son singuletes definidos con un valores de  $g_{300\text{ K}} = 2.000$  y  $g_{77\text{ K}} = 2.003$  que son corresponden para sistemas  $\text{Mn}^{3+}$  de alto espín ( $S=2$ ) en un entorno  $O_h$  distorsionado [87, 88].

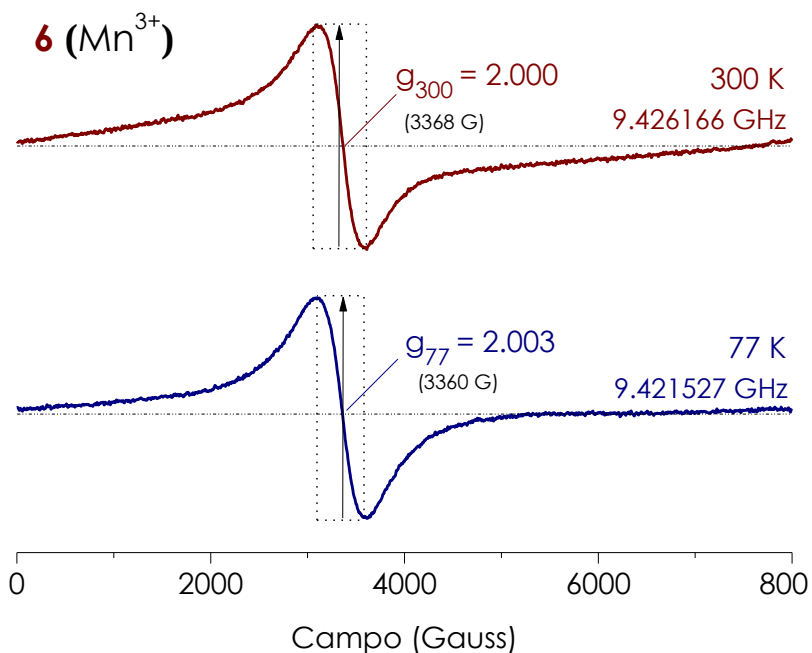


Figura 62. Espectro de RPE en polvo de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Los anchos de línea se calcularon y se obtuvieron los valores  $\Gamma_{77\text{ K}} = 657\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}} = 129\text{ G}$ , lo que sugiere interacciones dipolares dominantes, ya que aumenta el ancho de línea al disminuir la temperatura. Mediante el cálculo de la relación de áreas a 300 K y 77 K ( $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}}$ ) se obtiene un valor de 2.19 que es menor a 3.89 que es el valor ideal para compuestos paramagnéticos, indicando que existen interacciones de intercambio

antiferromagnético, ya que los espines se están apareando al bajar la temperatura y de esta forma disminuye la población de estos que responden al campo magnético aplicado. El Hamiltoniano que se propone para describir a este sistema es el de la Ec. 23

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 23}$$

### 3.3.2.2 Resultados y su discusión de 7 (Fe<sup>3+</sup>) por RPE.

De acuerdo con los estudios de UV-Vis de 7 se propuso una oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, debido a que transiciones electrónicas *d-d* corresponden para un Fe<sup>3+</sup> con  $S = 5/2$ . Sin embargo, los espectros de RPE de 7 (Fe<sup>3+</sup>) (Figura 63) tienen valores de  $g_{300\text{ K}} = 2.005$  y  $g_{77\text{ K}} = 2.028$  correspondientes a Fe<sup>3+</sup> de bajo espín ( $S=1/2$ ) [93, 95]. Por lo que la señal observada en 7 (Fe<sup>3+</sup>) se asigna a la transición del doblete de Kramers  $\pm 1/2$ . No obstante, no se descarta la posibilidad de que haya también especies de Fe<sup>3+</sup> de alto espín, debido a que el espectro es muy ancho y las señales correspondientes a estas especies pudiesen estar debajo de la señal tan ancha. El cambio en el valor de  $g$  nos indica un cambio en la estructura magnética al disminuir la temperatura.

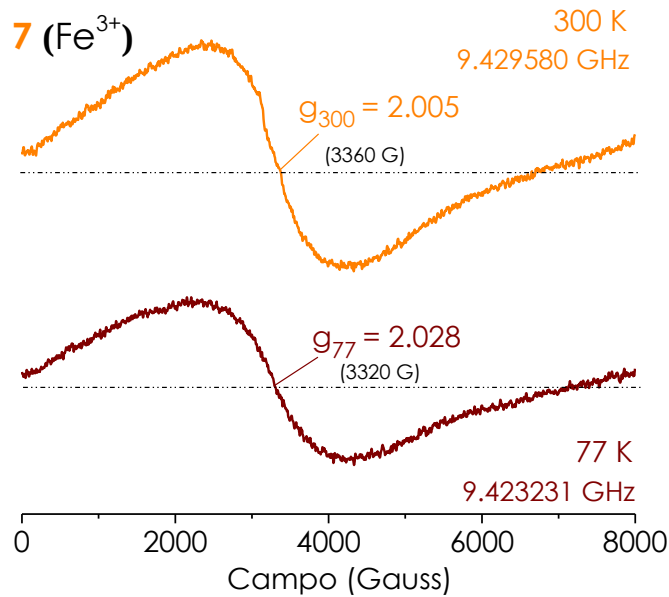


Figura 63. Espectro de RPE en polvo de 7 (Fe<sup>3+</sup>) a 300 K y 77 K en banda-X.

Como se puede observar, ambos espectros son anchos, esto nos informa de que los tiempos de relajación son eficientes aun cuando se disminuya energía al sistema. Se calcularon los anchos de línea a las dos temperaturas, obteniendo los siguientes valores  $\Gamma_{77\text{ K}} = 2421\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}}$

= 2288 G informándonos de interacciones de dipolares dominantes. También en este sistema están presentes las interacciones antiferromagnéticas en función de la relación de áreas ( $A_{77K}/A_{300K}$ ) que tiene un valor de  $0.2 \ll 3.89$  para compuestos paramagnéticos, este comportamiento se confirmará mediante los estudios de magnetización.

El Hamiltoniano que describe a este sistema es la Ec. 18

$$\hat{H} = g\beta H \hat{S}_z - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2 \beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] - J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad \text{Ec. 24}$$

### 3.3.2.3 Resultados y su discusión de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) por RPE.

En la Figura 64 se muestran los espectros de RPE obtenidos para **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) a 300 K y 77K. Las señales marcadas con un asterisco en el espectro de RPE pudieran ser señales, pero son tan débiles y están a nivel de ruido que no pueden considerarse señales RPE.

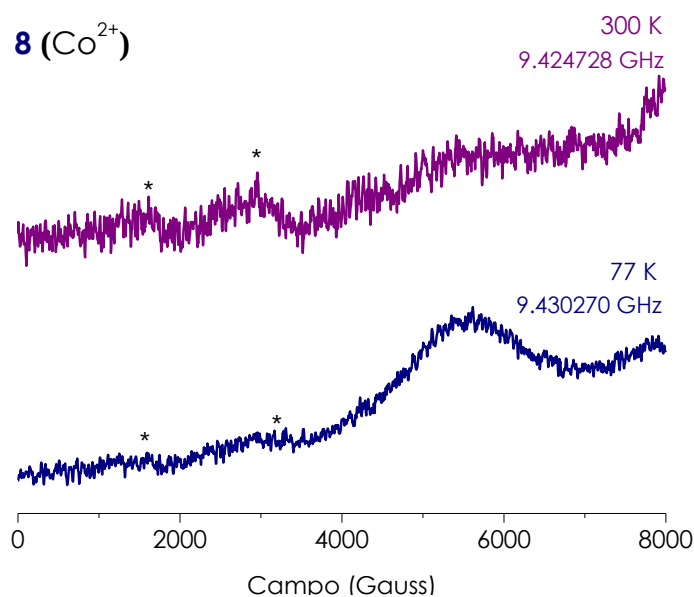


Figura 64. Espectro de RPE en polvo de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

De acuerdo con la literatura, para compuestos de  $\text{Co}^{2+}$  bajo una geometría  $O_h$  perfecta se esperaría observar un espectro de RPE isotrópico con un valor de  $g = 4.33$ . Los valores  $g$  para un  $\text{Co}^{2+}$  con  $S=3/2$  con una gran distorsión se encuentra en el intervalo de 2-9 [97].

### 3.3.2.4 Resultados y su discusión de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) por RPE.

En la Figura 65 muestran los espectros de RPE a 300 y 77 K de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Las líneas de los espectros muestran indicios de “señales” con intensidades muy bajas, que no realmente no pueden considerarse señales RPE.

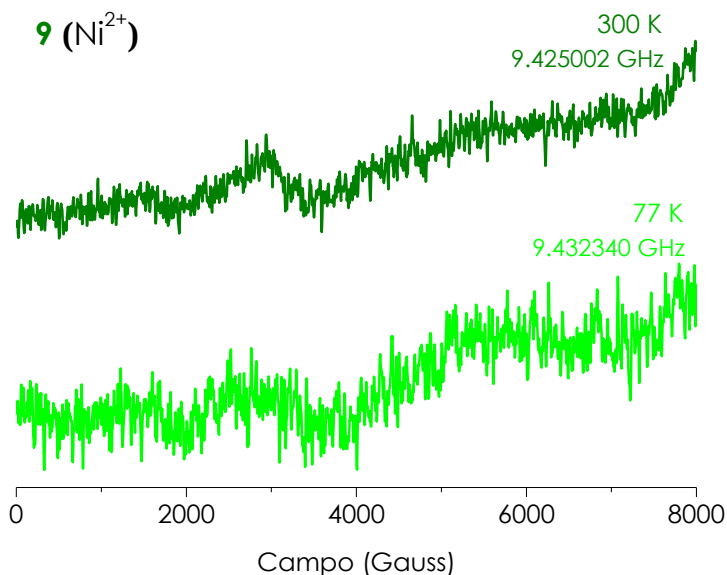


Figura 65. Espectro de RPE en polvo de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Como ya se discutió anteriormente, en sistemas con un número par de electrones, tal como  $S=1$  ( $d^8$ ) es difícil que se observen señales en RPE debido a que estos sistemas presentan desdoblamientos a campo cero grandes, en donde la energía de las microondas no es suficiente para que se lleve a cabo la transición, por lo que no habrá señal RPE (véase Figura 60) [37, 97].

### 3.3.2.5 Resultados y su discusión de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) por RPE.

El ion  $\text{Cu}^{2+}$  es un  $d^9$ , por lo que tiene un solo electrón desapareado, tiene un solo doblete Kramers,  $\pm 1/2$  y por lo tanto el valor de  $g$  debe ser muy cercano al valor del electrón libre en el vacío ( $g = 2.0023193$ ).

En la Figura 66 se encuentran los espectros de RPE de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a 77 y 300 K. Se observa un singlete definido con valores de  $g_{300\text{ K}} = 2.063$  y  $g_{77\text{ K}} = 2.065$  correspondiente a la transición de  $S = \pm 1/2$ .

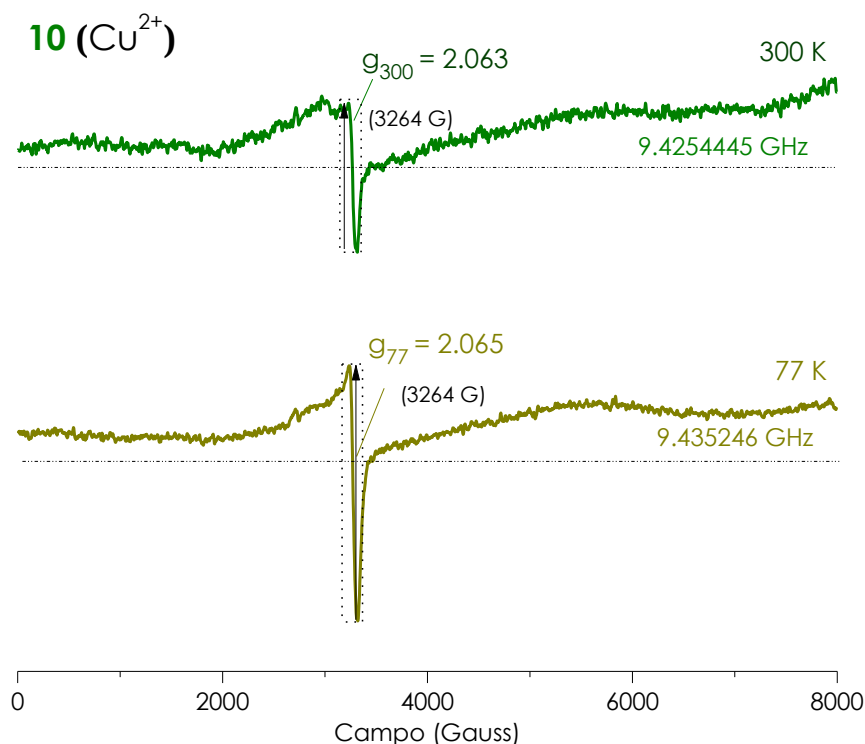


Figura 66. Espectro de RPE en polvo de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) a 300 K y 77 K en banda-X.

Sin embargo, en el intervalo entre los 2600-3000 G se observan pequeñas señales que no se definen, por ello se realizó la medición de RPE con variación de potencia, con la finalidad de encontrar diferentes especies magnéticas de  $\text{Cu}^{2+}$ . En este experimento se observa cómo crece, aparece o desaparecen las señales de RPE. Conforme aumenta la potencia de las microondas, a medida que las señales se “saturan” desaparecen o crecen es porque las poblaciones  $N_{-1/2}/N_{1/2}$  se acercan a debido a que los tiempos de relajación espín-red ya no pueden mantener la diferencia de población entre los estados de espín [100].

En la Figura 61 se muestran las mediciones con variación de potencia a 300 K y 77 K de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Al realizar la variación de potencia se confirma la existencia de dos especies de  $\text{Cu}^{2+}$ , se puede observar que se saturó la segunda especie ya que aumento de intensidad. Así mismos se puede observar el desdoblamiento hiperfino en el intervalo de campo magnético de 2600-3150 G, mostrando 4 señales (Figura 68). Este desdoblamiento hiperfino es característico para iones  $\text{Cu}^{2+}$  cuando el electrón desapareado interacciona con su núcleo ( $I = 3/2$ ) [98, 99]. Se calculó la constante de acoplamiento hiperfino,  $A$ , y tiene un valor de  $0.019 \text{ cm}^{-1}$  ( $A = 156 \text{ G} = 580 \text{ MHz}$ ). También se calcularon los valores de  $g_{\parallel} = 2.306$  y  $g_{\perp} = 2.061$ .

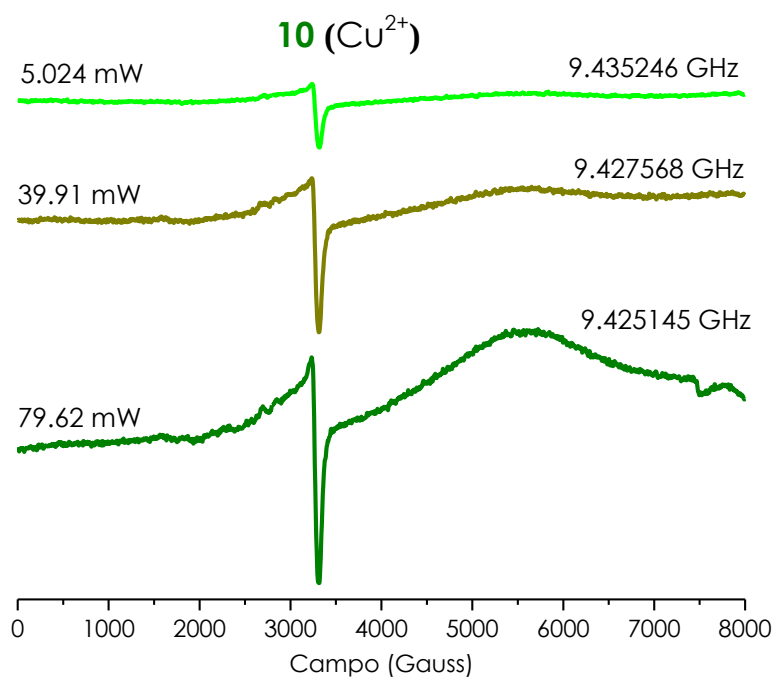


Figura 67. Espectro de RPE en polvo de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) con variación de potencia en banda-X a 77 K.

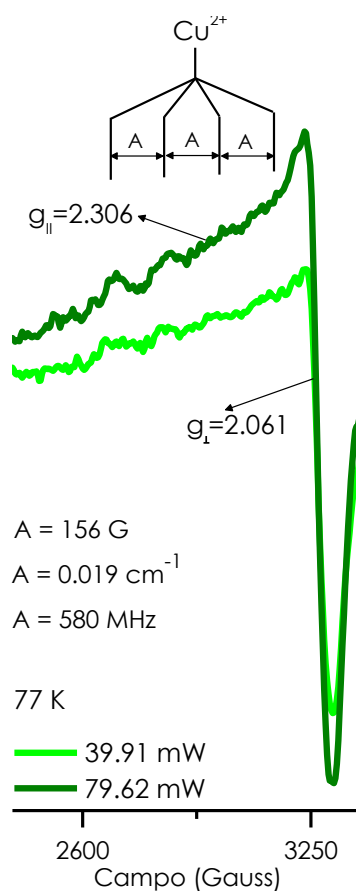


Figura 68. Acercamiento de desdoblamiento hiperfino de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) con variación de potencia en banda-X.

Nagy *et al.* reportaron valores de  $g_{\parallel}$  y  $g_{\perp}$  para compuestos de  $\text{Cu}^{2+}$  muy cercanas a las que se calcularon para **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ), y estos valores los atribuyen a que los centros de  $\text{Cu}^{2+}$  están situados de una forma aislada aun teniendo dos iones de cobre, lo que sugiere que los cobres estén separados por los ligantes [98].

Se calcularon los anchos de línea a 300 K y 77 K, teniendo valores de  $\Gamma_{77\text{ K}} = 5513\text{ G}$  y  $\Gamma_{300\text{ K}} = 5206\text{ G}$ , siendo este el único compuesto en el que las interacciones dipolares disminuyen al bajar la temperatura y el espectro se angosta indicándonos que las interacciones de intercambio magnético son más fuertes que las dipolares. Además de que los tiempos de relajación son menos eficientes provocando que la señal RPE se defina mejor. La relación de áreas ( $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}}$ ) es igual a 1.05 indicando que existen interacciones de intercambio del tipo antiferromagnético que predominan sobre las dipolares. La Ec. 25 es el Hamiltoniano de este sistema con cada una de las contribuciones de energía

$$\hat{H} = g\beta H\hat{S}_z - J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - \left[ g\beta H \cdot (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + g^2\beta^2 \left\{ \frac{\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2}{r^3} - \frac{3(\hat{S}_1 \cdot \vec{r})(\hat{S}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \right] + a\hat{I} \cdot \hat{S} \quad \text{Ec. 25}$$

donde  $g\beta H\hat{S}_z$  es el desdoblamiento Zeeman electrónico, seguido de la interacción de intercambio, el tercer término es la interacción dipolar y el último término corresponde al desdoblamiento hiperfino.

Mediante las mediciones de RPE de los compuestos **1-10** también se puede ver la existencia de tiempos de relajación eficientes en todos los compuestos, exceptuando a **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ), debido a que los espectros se ensanchan indicándonos que el tiempo de vida del estado excitado es corto y que la probabilidad de la transición es menor [37]. La RPE al ser una técnica más sensible que UV-Vis e IR, nos indica que hay existen diferentes estados de oxidación, ya que se observan señales anchas en donde pueden estar traslapadas diversas señales debidas a diferentes estados de oxidación de los iones metálicos, por lo que conlleva a proponer que en los compuestos existe una gran anisotropía. Esto es congruente con lo visto con UV-Vis e IR, ya que también son espectros anchos y muy poco definidos. También se puede concluir que todos los compuestos presentan interacciones de intercambio antiferromagnético, ya que los valores de  $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}}$  son menores al valor de 3.89 para compuestos paramagnético y que es congruente con los datos obtenidos mediante los estudios de magnetización.

### 3.4. Caracterización magnética por estudios de magnetización de **1-10**.

Se realizaron las mediciones de magnetización con respecto a la temperatura ( $M$  vs  $T$ ) de los compuestos **1-10**, con estos datos se obtuvieron las susceptibilidades magnéticas gramo ( $\chi_g$ ). La susceptibilidad magnética gramo de todos los compuestos se graficó como  $\chi_g T$  vs  $T$ , debido a que no se cuenta con el peso molecular de los compuestos **1-10**, las gráficas de se analizan cualitativamente sin incluir correcciones diamagnéticas.

#### 3.4.1 Caracterización magnética por estudios de magnetización de **1-5**.

##### 3.4.1.1 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

En la Figura 69 se muestran las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ). La gráfica de  $M$  vs  $T$  muestra a que a 300 K el momento magnético de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) es pequeño (del orden de  $10^{-4}$ ), este se mantiene constante a medida que la temperatura disminuye. Sin embargo, el comportamiento de  $M$  incrementa de forma brusca a temperaturas por debajo de los 50 K teniendo un cambio de fase magnética, observando un máximo de  $M = 0.007 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  cerca de los 2 K. A pesar de observar ese cambio abrupto en el comportamiento de  $M$  se propone la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnético.

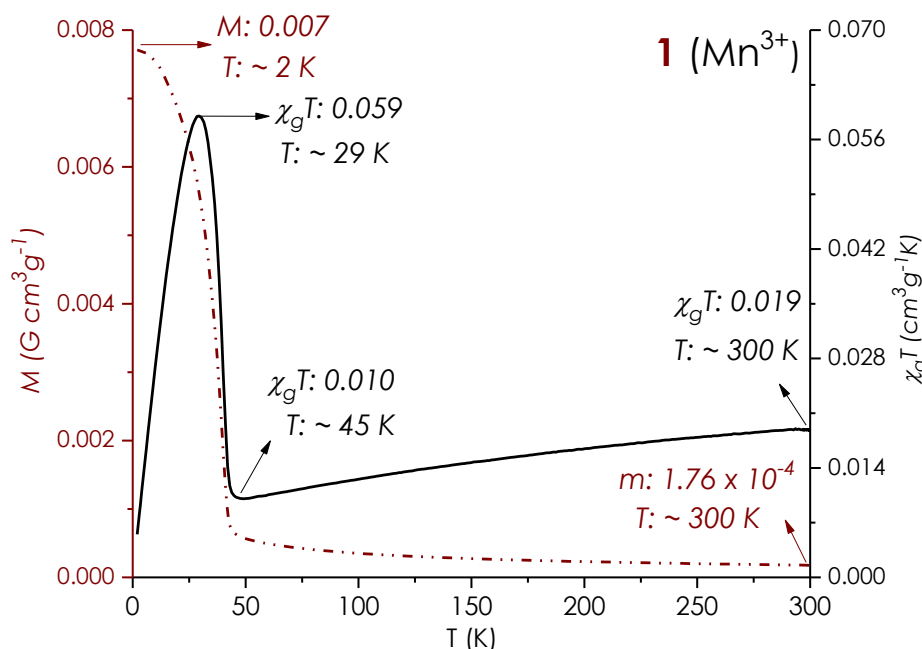


Figura 69. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

En la gráfica  $\chi_g T$  vs  $T$  podemos observar que a 300 K el producto de  $\chi_g T$  tiene un bajo valor de  $0.019 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{K}$  que corresponde al valor de  $\chi T$  para menos de un electrón desapareado. A medida que el sistema se va enfriando este valor disminuye, alcanzando un mínimo cerca de los 45 K ( $\chi_g T = 0.010 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{K}$ ) mostrando la existencia de interacciones antiferromagnéticas. Sin embargo, a temperaturas menores de los 45 K hay un aumento en el producto  $\chi_g T$  teniendo como máximo un valor de  $\chi_g T = 0.059 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{K}$  a  $\sim 29$  K, siendo esta última la Temperatura de Neel, debido a que debajo de esta temperatura los espines se están acoplando antiferromagnéticamente.

La gráfica  $\chi_g T$  vs  $T$  se trató de ajustar con diferentes funciones como Curie, Curie-Weiss, Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada, Ising y Bonner-Fisher; sin embargo, ningún ajuste fue adecuado, esto nos puede indicar hay diferentes estructuras dentro del compuesto, es decir, que **1** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) no es un compuesto discreto.

#### 3.4.1.2 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ , $\chi_g T$ vs $T$ y $M$ vs $H$ de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se encuentran en la Figura 70 en un intervalo de 2 K a 300 K. La gráfica de  $M$  vs  $T$  tiene un comportamiento típico de una magnetización espontánea para un compuesto ferromagnético.

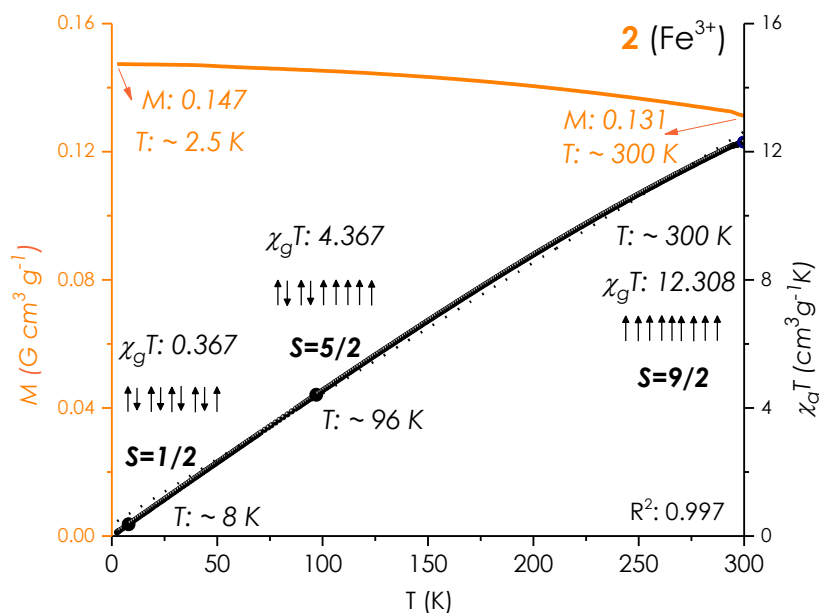


Figura 70. Gráficas de  $M$  vs  $T$ ,  $\chi_g T$  vs  $T$  de **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y su ajuste por la función Curie-Weiss.

El valor del momento magnético a 300 K es de  $0.131 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , esto nos está indicando que a temperatura ambiente ya existe una población de momentos magnéticos en **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) que ya están alineados a favor del campo magnético externo. También se observa que el valor de  $M$  aumenta ligeramente conforme el sistema se va enfriando, teniendo un valor máximo de  $M = 0.147 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a 2.5 K, que corresponden a interacciones de intercambio ferromagnéticas.

El comportamiento de la gráfica del producto  $\chi_g T$  vs  $T$  es lineal, a 300 K el valor de  $\chi_g T$  es de  $12.308 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  que es ligeramente menor al valor de  $\chi T$  (12.375 MB) para un  $S = 9/2$ . Sin embargo, los valores de  $\chi_g T$  disminuyen conforme el sistema se enfría; a 96 K y 8 K los valores de  $\chi_g T$  son  $4.367 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y  $0.367 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ , que son ligeramente menores a valores de  $\chi T$  para  $S = 5/2$  (4.375 MB) y  $S = 1/2$  (0.375 MB), respectivamente. Esto nos está indicando que los momentos magnéticos se van cancelando, informándonos de un cambio de interacciones de intercambio ferromagnéticas a antiferromagnéticas. Sin embargo, los espines no se apagan totalmente manteniéndose algunos alineados a favor del campo, de acuerdo a los valores de  $\chi_g T$  a  $T < 8 \text{ K}$ . La gráfica de  $\chi_g T$  vs  $T$  se ajustó con la función de Curie-Weiss (línea punteada) y corresponde a interacciones antiferromagnéticas ya que los valores de  $\chi_g T$  disminuyen al bajar la temperatura. Esto lleva a concluir que hay dominios ferromagnéticos y dominios antiferromagnéticos; pero los ferromagnéticos permanecerán aún a  $T$  menores a 8 K.

Se efectuó la medición de  $M$  vs  $H$  a 3 K y 10 K al compuesto **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) observándose lazos de histéresis distintos del compuesto **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (Figura 71). El barrido del campo magnético fue de -4000 a +4000 Oe. A 10 K posee valores de  $H_c = -228.96 \text{ Oe}$  y  $224.62 \text{ Oe}$ , mientras que a 3 K valores de  $H_c = -262.26 \text{ Oe}$  y  $227.29 \text{ Oe}$  con valores de  $M_r = \pm 0.067 \text{ emu}$  a ambas temperaturas. De acuerdo a la literatura [56, 59] al poseer un campo coercitivo mayor a los 100 Oe, **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se clasifica como un material magnético duro. La saturación magnética se inicia con un campo magnético  $\pm 4000 \text{ Oe}$  y es más clara cuando se hace el experimento a una temperatura de 3 K.

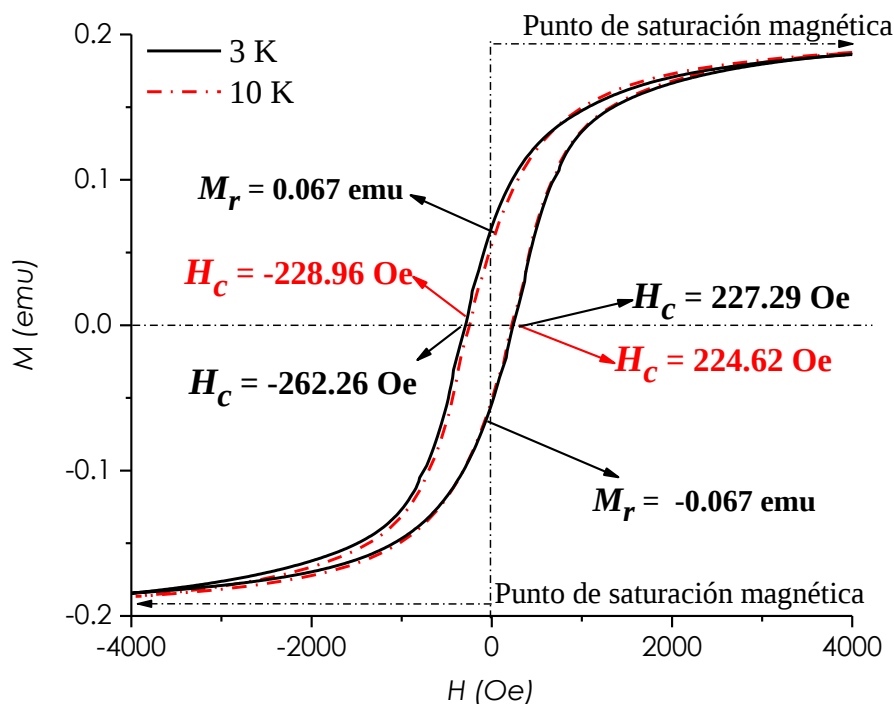


Figura 71. Lazos de histéresis ( $M$  vs  $H$ ) a 3 K y 10 K de  $2(\text{Fe}^{3+})$ .

### 3.4.1.3 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de $3(\text{Co}^{2+})$ .

En la Figura 72 se muestran las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de  $3(\text{Co}^{2+})$ . Se observa que la respuesta magnética entre 300 K a 50 K es del orden de  $10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , por debajo de los 25 K el comportamiento magnético tiene un cambio abrupto, sin embargo, el valor de momento magnético es pequeño lo que nos sugiere que este compuesto presenta interacciones antiferromagnéticas. Así mismo los valores del producto  $\chi_g T$  se mantienen casi constante entre los 300 K y 27 K con valores entre  $0.022$ - $0.028 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ , respectivamente. Al llegar a 7 K  $\chi_g T$  alcanza un máximo de  $0.094 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ . Estos valores corresponden a menos de un electrón desapareado; lo que confirma que  $3(\text{Co}^{2+})$  es un compuesto con interacciones de intercambio antiferromagnético. Esto ya se había sugerido por el valor de la relación de áreas ( $A_{300 \text{ K}}/A_{77 \text{ K}}$ ) de los espectros de RPE.

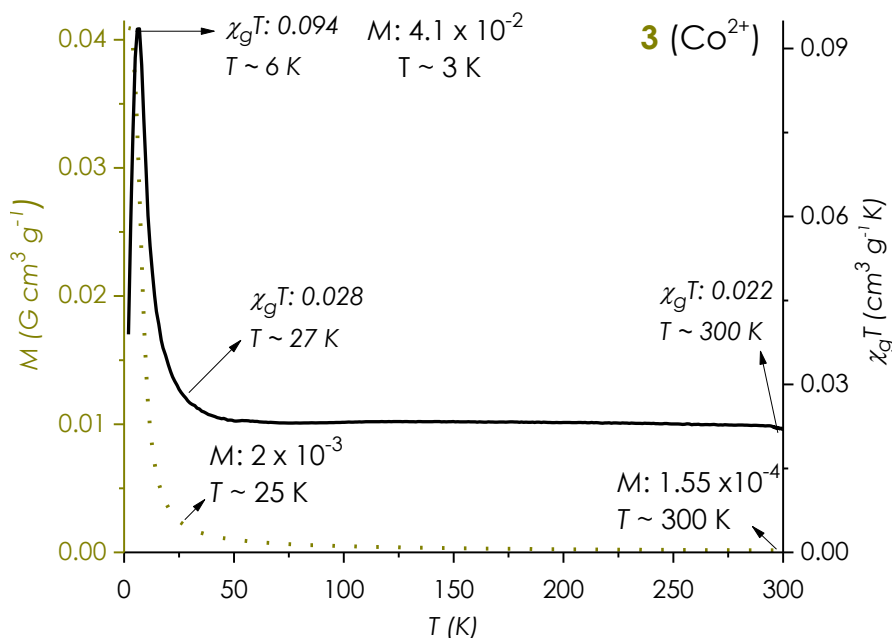


Figura 72. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ).

Las gráficas se trataron de ajustar con diferentes funciones como Curie, Curie-Weiss, Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada, Ising y Bonner-Fisher, sin embargo, ningún ajuste es adecuado. Esto posiblemente nos informa que **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) no posee una estructura definida.

En la Figura 73 se muestra la gráfica de  $\chi_g^{-1}$  vs  $T$ . En ella podemos observar que  $\chi_g^{-1}$  tiene una tendencia lineal. Se hizo el ajuste con la función de Curie-Weiss y se encontró el valor de la constante de Curie ( $C$ ) de  $45.141 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y la constante de Weiss ( $\theta$ ) de  $-261.128 \text{ K}$ . De acuerdo con la literatura, una  $\theta$  negativa indica interacciones de intercambio antiferromagnético.

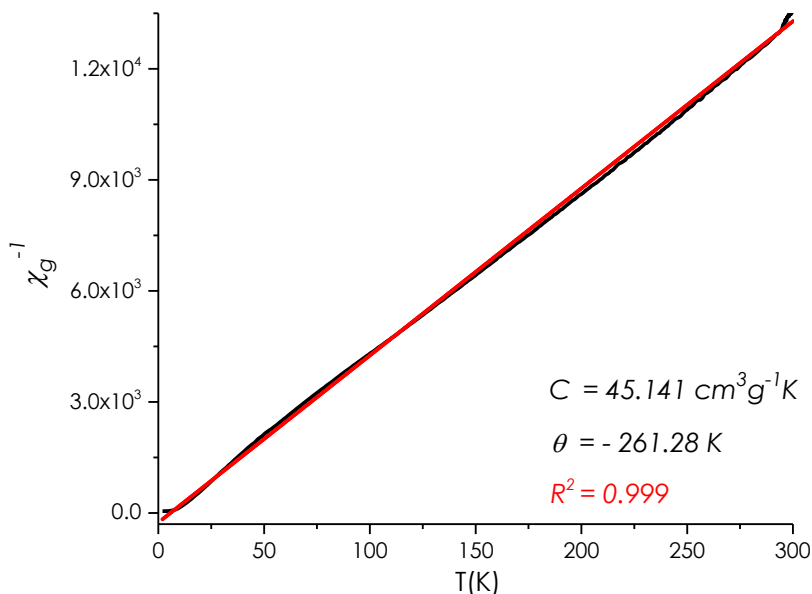


Figura 73. Gráfica de  $\chi_g^{-1}$  vs  $T$  de **3** ( $\text{Co}^{2+}$ ) y su ajuste con la función de Curie-Weiss.

#### 3.4.1.4 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

En la Figura 74 se muestran las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en los que el valor del momento magnético es del orden de  $10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  en el intervalo de 100 a 300 K. A 25 K hay un punto crítico con valor de  $M$  de  $0.002 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  hasta un máximo en  $0.041 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1} \sim 2 \text{ K}$ . Estos valores indican que la muestra posee interacciones de intercambio del tipo antiferromagnéticas. El producto  $\chi_g T$  a 300 K es  $0.011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y conforme disminuye la temperatura el valor de este producto va aumentando teniendo un máximo a una temperatura de 15 K ( $\chi_g T = 0.101 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ ) a partir del cual el producto  $\chi_g T$  disminuye. Todos los productos  $\chi_g T$  son menores al valor para un electrón desapareado y aislado; lo que es indicativo de interacciones de intercambio antiferromagnético, tal y como se había predicho por RPE, ya que de acuerdo al valor de la relación de áreas  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}} = 0.28 \ll 3.89$  valor característico de compuestos paramagnéticos. Estas gráficas se trataron de ajustar con las diferentes funciones ya mencionadas, pero no se obtuvieron ajustes adecuados, debido a que este compuesto no posee una estructura discreta.

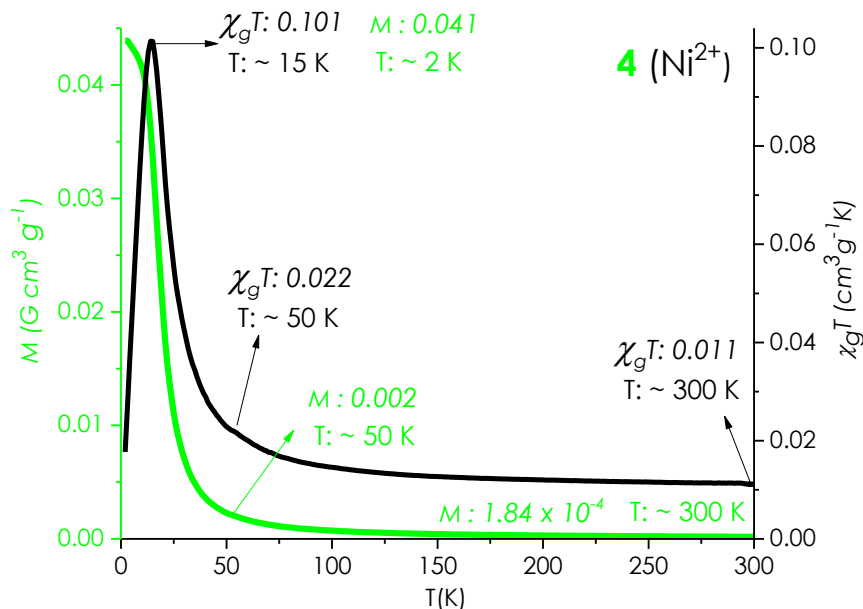


Figura 74. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **4** ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

#### 3.4.1.5 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) se presentan en la Figura 75, en la que se observa que el valor de la magnetización a 300 K es de  $5.23 \times 10^{-5} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  indicándonos que ya a temperatura ambiente los momentos magnéticos están ordenados antiferromagnéticamente. También se observa el incremento del valor del momento magnético a medida que el sistema se va enfriando; cerca de los 3 K tiene una magnetización de  $8.37 \times 10^{-5} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . La gráfica  $\chi_g T$  vs  $T$  tiene una tendencia lineal, partiendo de 300 K con un producto de  $\chi_g T = 4.7 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ , valor que va disminuyendo conforme el sistema se enfría. Aproximadamente a 3 K el valor de  $\chi_g T$  es  $7.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ , cuantificando interacciones de intercambio antiferromagnéticas. Estos datos no se pudieron ajustar con ninguna función como Curie-Weiss, Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada, Ising y Bonner-Fisher.

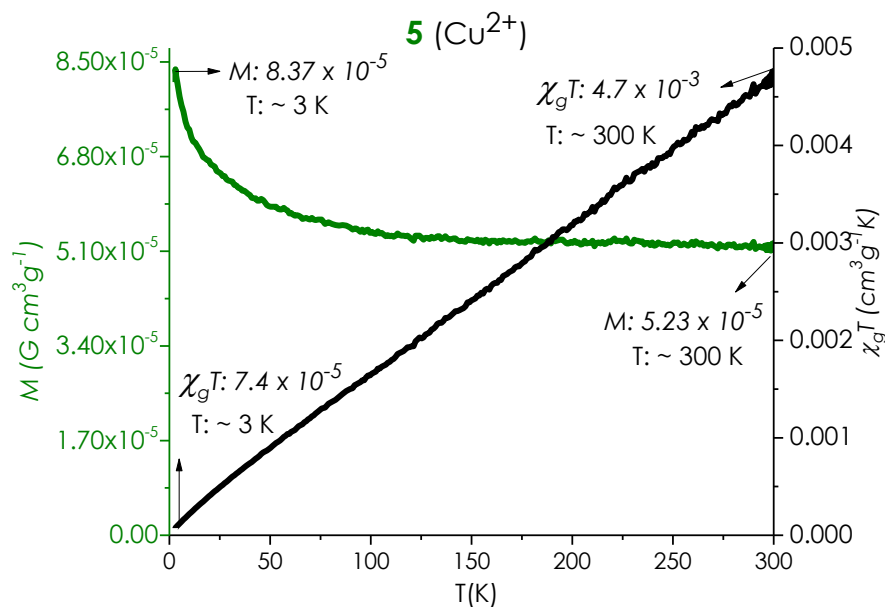


Figura 75. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **5** ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

### 3.4.2 Caracterización magnética por estudios de magnetización de **6-10**.

De forma general los gráficos de  $\chi_g T$  vs  $T$  de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ), **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) y **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) presentan gráficas con comportamientos clásicos para compuestos con interacciones antiferromagnéticas. Para **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) y **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) los acoplamientos intramoleculares son ferromagnéticos y los acoplamientos intermoleculares son antiferromagnéticos.

#### 3.4.2.1 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

La variación de la  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) se encuentra en la Figura 76. Podemos observar que el valor de la magnetización a 300 K es  $1.16 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y este valor aumenta lentamente conforme la temperatura va disminuyendo hasta un máximo de 0.003 gauss  $\text{cm}^3$ . Estos datos se ajustaron (línea roja en la Figura 76) con la función de Curie-Weiss obteniendo una  $R^2 = 0.990$  con un valor de  $g = 2$ , encontrando un valor de  $C = 0.00674 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y para la corrección de Weiss de  $\theta = -6.508 \text{ K}$ , que nos informa que el compuesto **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ) posee interacciones de intercambio antiferromagnéticas [37, 53]. Esto se confirma cuando se gráfica el producto  $\chi_g T$  vs  $T$ , observando un comportamiento típico para un compuesto antiferromagnético, ya que 300 K tiene un valor de  $\chi_g T = 0.017 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y este valor va disminuyendo conforme se va enfriando el sistema con un valor a 2 K de  $\chi_g T = 0.003 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ , lo que nos está indicando

un ordenamiento antiferromagnético de espines. Esto concuerda con las mediciones de RPE ya el valor de la relación de áreas  $A_{77\text{ K}}/A_{300\text{ K}} = 2.19$  es menor a 3.89 para un paramagneto.

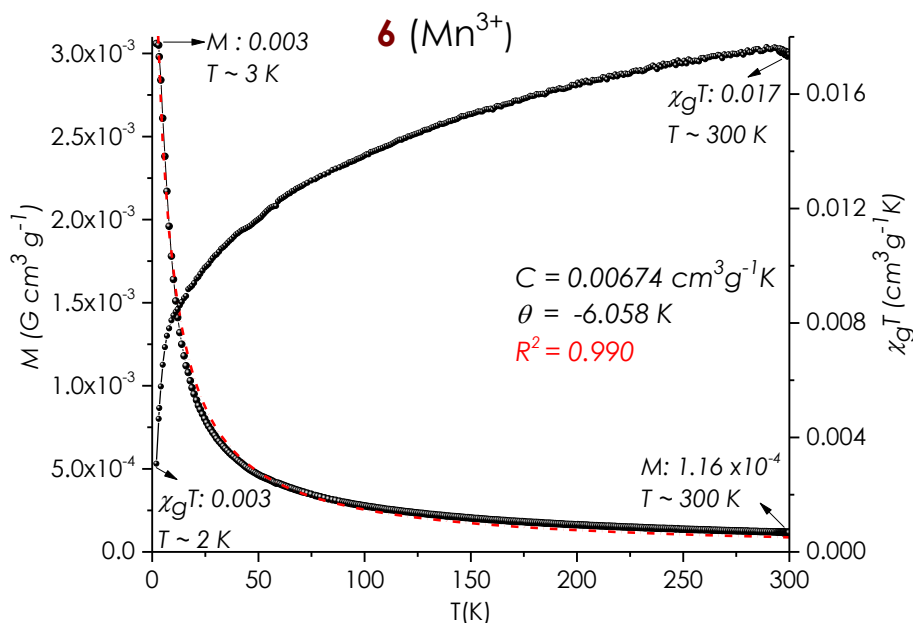


Figura 76. Gráficas de  $M$  vs  $T$  con su ajuste con Curie-Weiss y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **6** ( $\text{Mn}^{3+}$ ).

### 3.4.2.2 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

La variación de la  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  en un intervalo de temperatura de 2 K a 300 K de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) de alto espín ( $S = 5/2$ ) se encuentra en la Figura 77. Podemos observar que el valor de la magnetización a 300 K es  $1.37 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y este valor aumenta ligeramente conforme la temperatura va disminuyendo hasta un máximo de  $0.001 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a 2 K. Estos datos se ajustaron con la función de Curie-Weiss obteniendo una  $R^2 = 0.998$  con un valor de  $g = 2$ , encontrando un valor de  $C = 0.011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y una constante Weiss de  $\theta = -34.907 \text{ K}$ , lo que nos está indicando interacciones antiferromagnéticas [37, 53].

La gráfica de  $\chi_g T$  vs  $T$  tiene un comportamiento típico para compuestos antiferromagnéticos, ya que los valores de  $\chi_g T$  disminuyen conforme disminuye la temperatura del sistema, a 300 K el producto  $\chi_g T = 0.020 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y un valor de  $\chi_g T = 0.001 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  a 2 K, lo que nos está indicando un ordenamiento fuertemente antiferromagnético entre los espines desapareados existentes en **7** ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Se ajustaron las gráficas con funciones como Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada, Ising y Bonner-Fisher, sin embargo, ningún ajuste fue adecuado.

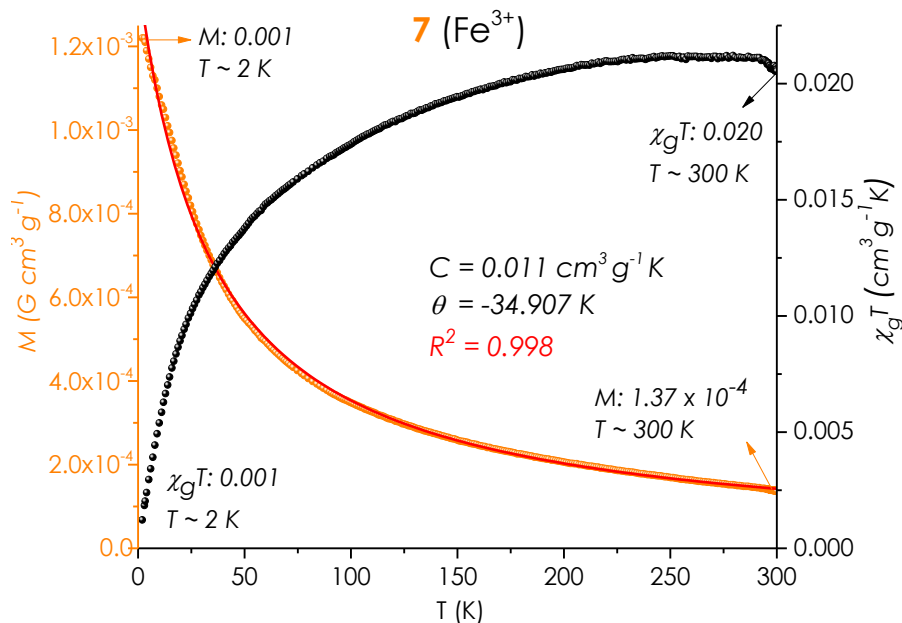


Figura 77. Gráficas de  $M$  vs  $T$  con su ajuste por Curie-Weiss y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **7** ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

### 3.4.2.3 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ).

La variación de la  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  en el intervalo de temperatura de 2 a 300 K de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ) Figura 78. A 300 K el valor del momento magnético es de  $3.91 \times 10^{-5} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , a 50 K es de  $2.73 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y teniendo un valor máximo de  $0.013 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a 3 K, como podemos observar a medida que el sistema se enfría este a su vez se ordena. Los valores de  $\chi_g T$  se mantienen prácticamente constantes ( $0.006 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ ) hasta los 35 K ya que aumenta, teniendo un máximo de  $0.031 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  a 6 K. Este comportamiento es característico cuando hay un acoplamiento intramolecular ferromagnético donde hay un acoplamiento intermolecular antiferromagnético [39]. Cabe señalar que el acoplamiento antiferromagnético es mayor que los ferromagnéticos. Esto se corrobora por los valores de obtenidos de  $\chi_g T$  tanto a 300 K como a 6 K. Las gráficas se trataron de ajustar con otras funciones como Bleaney-Bowers, Bleaney-Bowers modificada, Ising y Bonner-Fisher, sin embargo, ningún ajuste fue adecuado.

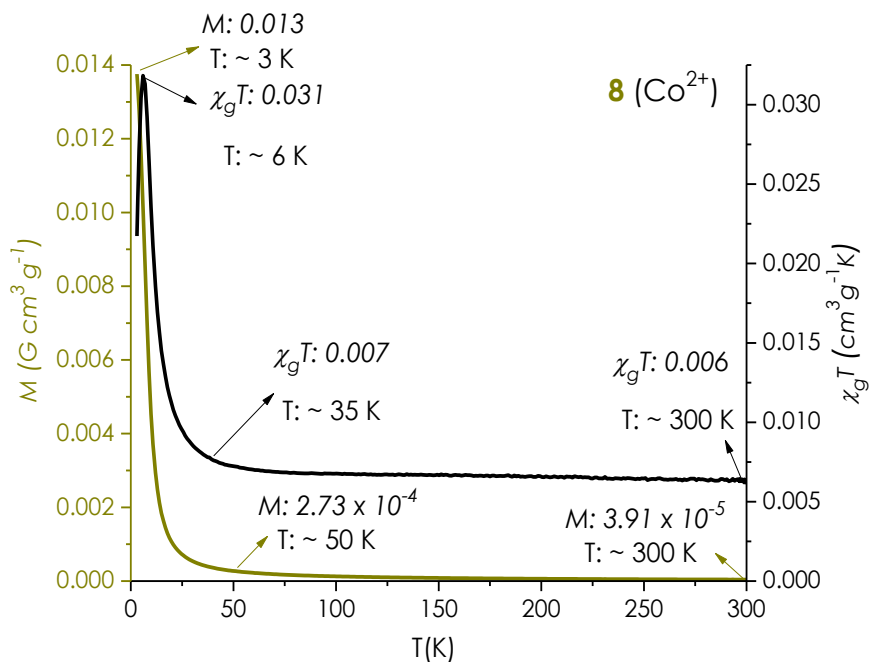


Figura 78. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **8** ( $\text{Co}^{2+}$ ).

#### 3.4.2.4 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

En la Figura 79 se encuentran las gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en el intervalo de 2 K a 300 K. Podemos observar que la magnetización a 300 K tiene un valor de  $1.23 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y al disminuir la temperatura va aumentando ligeramente con un valor de  $0.064 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$  a 3 K. El producto  $\chi_g T$  a 300 K es  $0.009 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$  y conforme disminuye la temperatura el valor aumenta alrededor de los 104 K ( $0.011 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ ), tiene un máximo a 10 K ( $\chi_g T = 0.110 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ K}$ ), debajo de esta temperatura el valor del producto  $\chi_g T$  disminuye, indicándonos la existencia de acoplamiento antiferromagnético con presencia de un acoplamiento intramolecular ferromagnético [39]. Los productos  $\chi_g T$  son menores al valor para un electrón desapareado y sin interacciones, lo que confirma que existen interacciones del tipo antiferromagnético. El comportamiento antiferromagnético ya se había propuesto mediante RPE ya que de acuerdo a la relación de áreas  $A_{77\text{K}}/A_{300\text{K}} = 0.84 \ll 3.89$ , para un compuesto paramagnético.

Se intentó ajustar la gráfica de  $\chi_g T$  vs  $T$  con las funciones Curie, Curie-Weiss, Bleanny-Bowers, Bleanny-Bowers modificada, Bonney-Fisher y Meyer, pero ninguna de estas funciones se adecuó a los sistemas obtenidos.

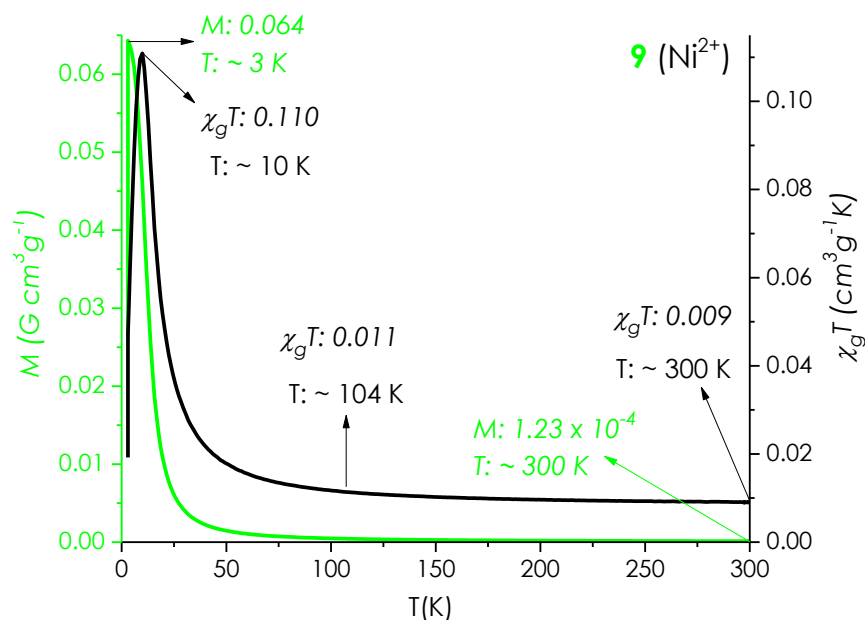


Figura 79. Gráficas de  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ )

#### 3.4.2.5 Resultados y discusión de las gráficas $M$ vs $T$ y $\chi_g T$ vs $T$ de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

La variación de la  $M$  vs  $T$  y  $\chi_g T$  vs  $T$  en un intervalo de temperatura de 2 K a 300 K de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ) se encuentra en la Figura 80. Podemos observar que el valor del momento magnético a 300 K es  $2.60 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{g}^{-1}$  y este valor aumenta ligeramente conforme la temperatura va disminuyendo hasta un máximo de  $6.45 \times 10^{-4} \text{ G cm}^3 \text{g}^{-1}$  a 2 K, estos datos se ajustaron con la función de Curie-Weiss obteniendo una  $R^2 = 0.985$  con un valor de  $g = 2$ , encontrando un valor de  $C = 0.0015 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{K}$  y una constante Weiss de  $\theta = -7.576 \text{ K}$ , que nos indica la presencia de intercambio interacciones antiferromagnéticas [69]. La gráfica del producto  $\chi_g T$  vs  $T$  tiene un comportamiento típico para compuestos antiferromagnéticos, ya que los valores de  $\chi_g T$  son muy pequeños y disminuyen conforme se va enfriando el sistema, a 300 K el producto  $\chi_g T = 0.001 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{K}$  y un valor de  $\chi_g T = 2.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1} \text{K}$  a 2 K lo que nos está indicando un ordenamiento antiferromagnético entre los espines desapareados existentes en **10** ( $\text{Cu}^{3+}$ ).

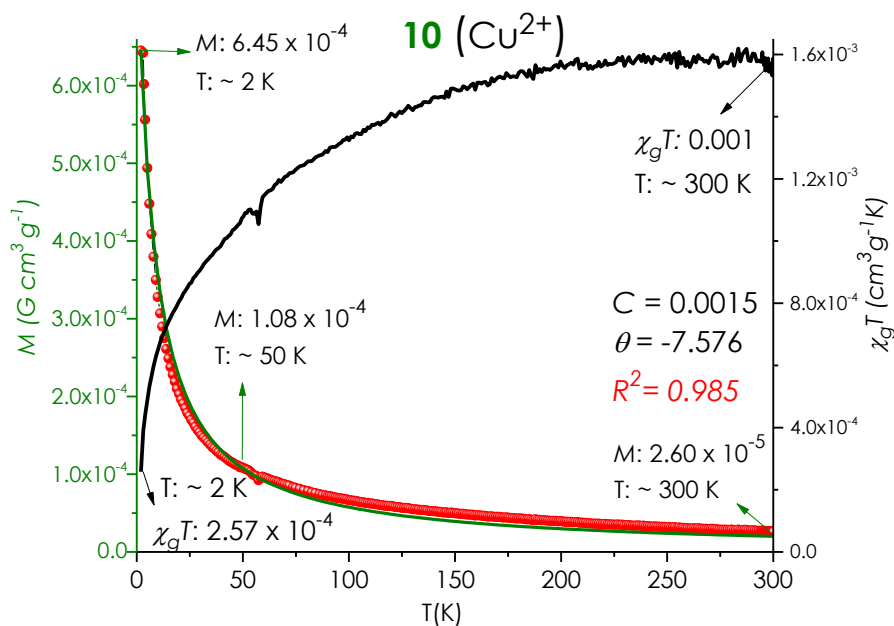


Figura 80. Gráficas de  $M$  vs  $T$  con su ajuste por Curie-Weiss y  $\chi_g T$  vs  $T$  de **10** ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

### 3.5 Caracterización por difracción de rayos X en polvos y SEM de **1-10**.

Los compuestos **1-10** fueron también fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvos. Los difractogramas obtenidos poseen picos de gran anchura, tal como se muestra en la Figura 81 para el compuesto **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en representación de los otros nueve compuestos.

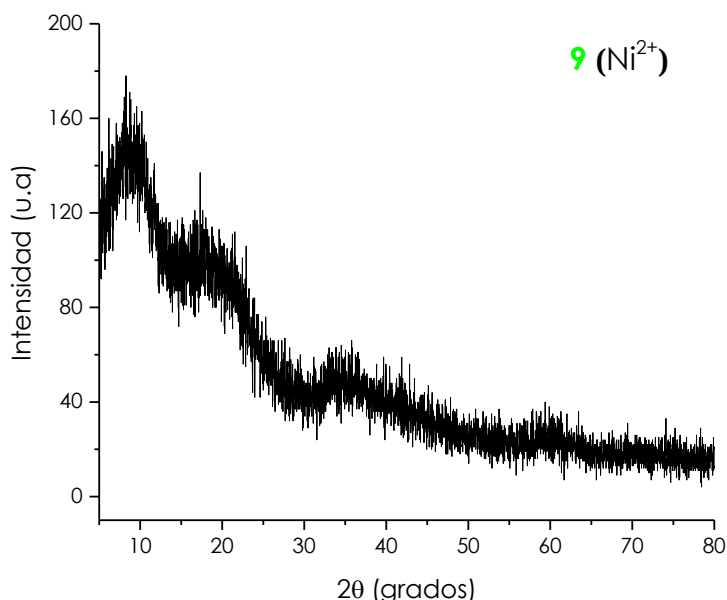
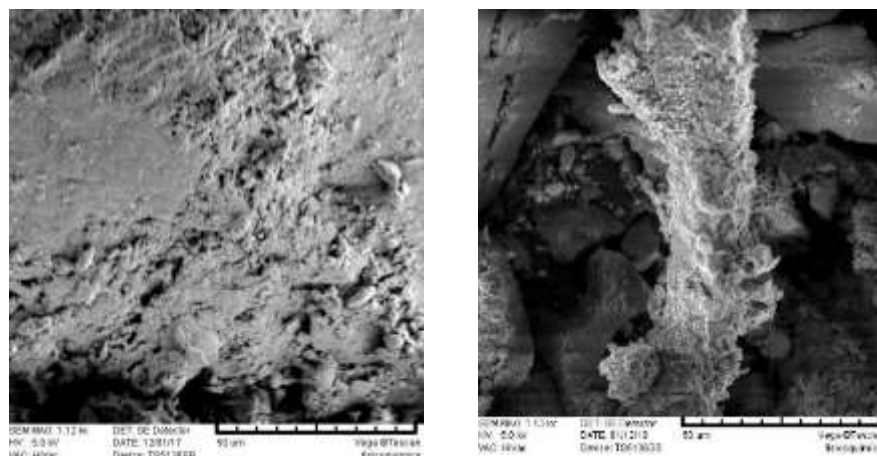


Figura 81. Difractograma de rayos X en polvo del compuesto **9** ( $\text{Ni}^{2+}$ ).

Sin embargo, la anchura de los picos en los difractogramas de **1-10** nos informa que estos compuestos son sólidos amorfos, ya que tienen no poseen una estructura ordenada de largo alcance [101].

También se obtuvieron las imágenes por SEM de **1-10** en tres escalas: 50, 10 y 5  $\mu\text{m}$ . Las micrografías de los diez compuestos no muestran una morfología [102] característica. En la Figura 82 se muestran micrografías representativas para todos los compuestos.



*Figura 82. Micrografías por SEM de  $1(\text{Mn}^{3+})$  y  $6(\text{Mn}^{3+})$  a 50  $\mu\text{m}$ .*

Sin embargo, SEM nos indica que **1-10** son compuestos amorfos, además de que se propone que **1-5** son compuestos con una mejor conductividad de la electricidad en comparación con los compuestos **6-10**, debido a que la mayoría de las micrografías de estos últimos se ven blancas y esto es asociado con la acumulación de carga en las muestras, por lo que en los primeros cinco compuestos hay una mayor circulación de la carga al realizar el estudio por SEM.

## CONCLUSIONES

❖ Se sintetizaron diez compuestos de coordinación con el ligante H<sub>6</sub>peol mediante dos metodologías; en la primera se usó una base fuerte (NaOH) y en la segunda una base débil (TEA) con cloruros de metales en estado de oxidación 2+ (Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> y Cu<sup>2+</sup>). **1-10** son sólidos insolubles, con temperaturas de descomposición mayores a 220 °C, por ello se propone que sean compuestos tipo óxido.

❖ Mediante UV-Vis se obtienen espectros anchos que son característicos para este tipo de estudios. Se confirmó la obtención de compuestos de coordinación porque se observan las transiciones electrónicas *d-d* en la zona de baja energía y que son características para este tipo de compuestos. De acuerdo con este estudio, se propone que todos los compuestos presentan una esfera de coordinación octaédrica distorsionada a excepción de **3** (Co<sup>2+</sup>), ya que posee geometrías locales tanto tetraédricas y octaédricas. Para los compuestos tipo óxido, es sabido que los iones metálicos prefieren una geometría local octaédrica, de esta forma **1-10** podrían ser compuestos tipo óxido.

❖ Por espectroscopia de IR se confirma la obtención de compuestos de coordinación debido a los nuevos enlaces νM-O en la zona de baja energía (< 600 cm<sup>-1</sup>). Además de que los compuestos **1-5** hay un mayor número de centros metálicos en comparación con **6-10**, debido a que en **1-5** las bandas son mucho muy anchas, lo que nos está indicando que los enlaces son más perturbados por la coordinación.

❖ De forma general, mediante RPE se obtuvieron espectros anchos tanto a 300 K y 77 K. Las interacciones predominantes son las dipolares con respecto a las de intercambio, ya que al disminuir la temperatura los espectros se vuelven más anchos, de tal forma que también los tiempos de relajación espín-espín y espín-red se vuelven eficientes. También, mediante la relación de áreas a 300 K y 77 K se obtienen valores menores a 3.89 para compuestos paramagnéticos, esto sugiere la existencia de interacciones de intercambio antiferromagnéticas. Las gráficas de  $\chi_g T$  vs  $T$  informan que, de diez compuestos obtenidos, nueve de ellos presentan un comportamiento antiferromagnético y solamente el compuesto **2**

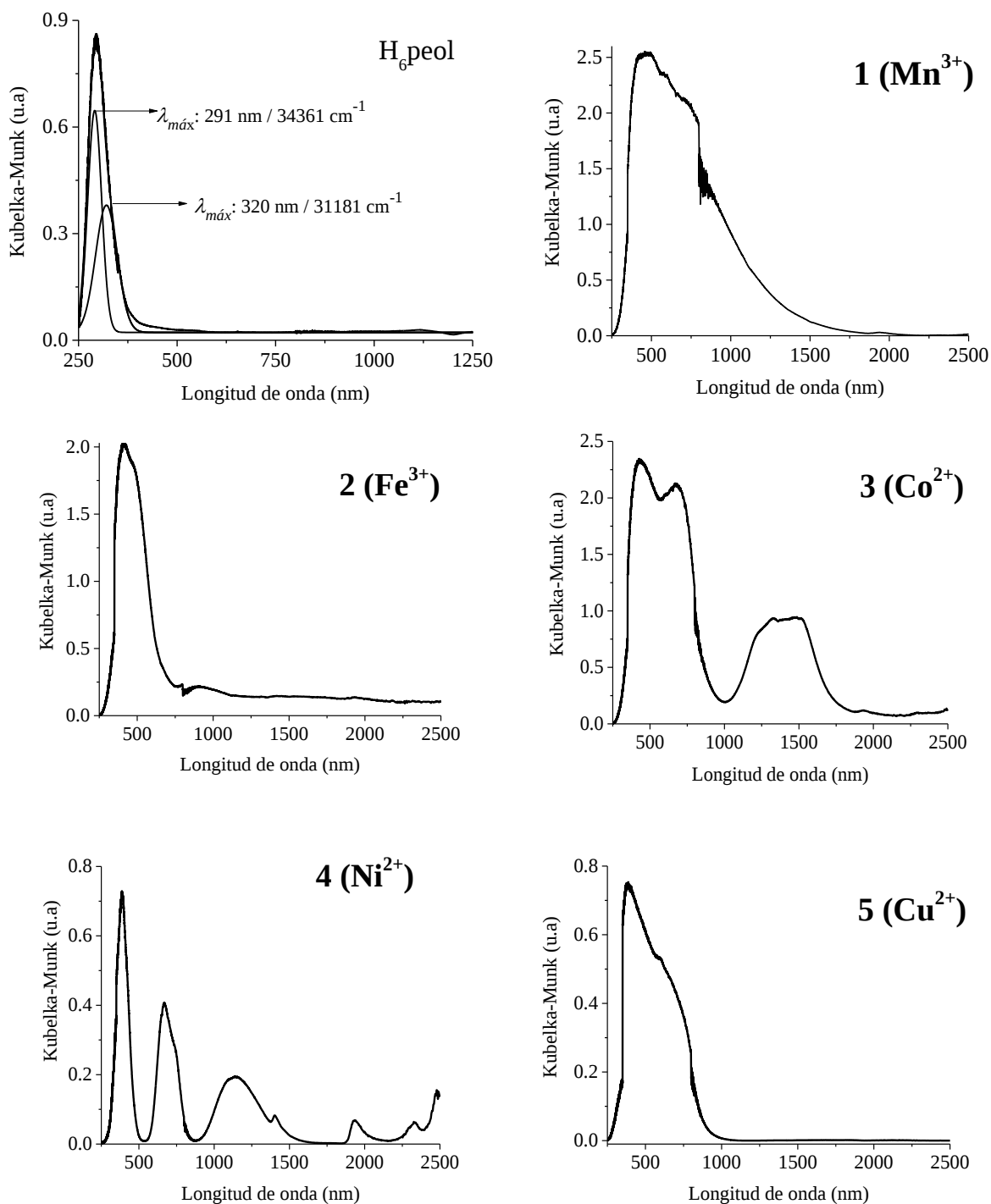
( $\text{Fe}^{3+}$ ) muestra un ferromagnetismo. Algunos de estos comportamientos magnéticos no pudieron ser ajustados con ninguna de las funciones propuestas para compuestos típicos de coordinación con iones de transición *d* ya que muestran características de materiales que se estudian con métodos en volumen (“bulk”).

❖ Se realizaron las mediciones de Rx. en polvo de **1-10**; sin embargo, los picos de los difractogramas son anchos y no definidos, esto nos sugiere que todos los compuestos son amorfos. También se realizó su análisis cualitativo por XPS, donde se calcularon los porcentajes de los elementos que están presentes en las muestras. En los compuestos **1-10** solo están presentes los elementos C, O y M donde M son los centros metálicos, lo que corrobora la coordinación entre el H<sub>6</sub>peol y los diferentes iones metálicos.

❖ También se realizaron los estudios de SEM, mediante esta técnica se corrobora que **1-10** no poseen una morfología característica. De estas mediciones se concluye que los compuestos **1-5** son mejores conductoras de la electricidad que **6-10**, debido a que las micrografías obtenidas son blancas y menos nítidas, lo que nos indica que los compuestos **6-10** retienen la carga eléctrica.

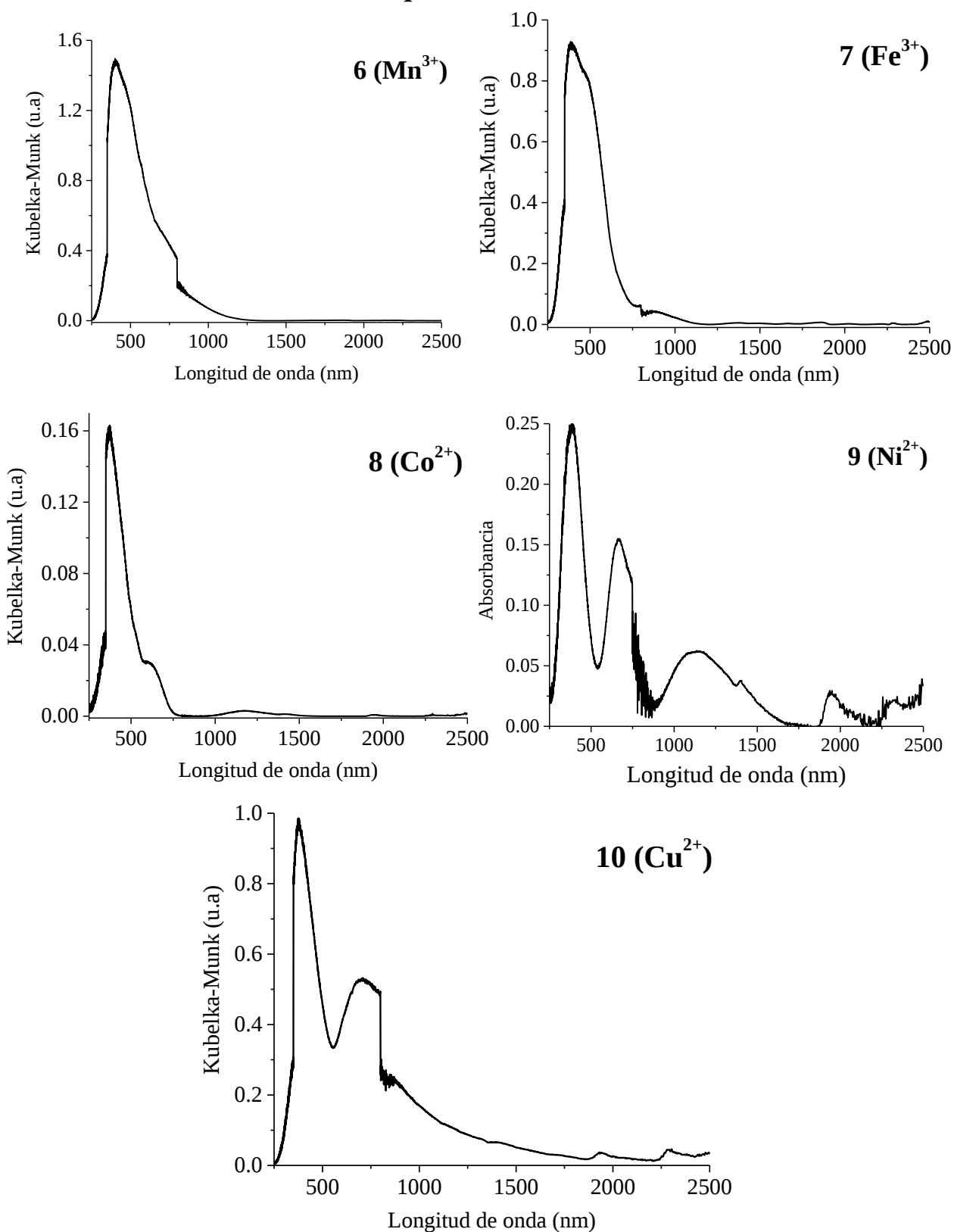
❖ Finalmente, con base en los estudios de magnetización se concluyó **1-10** no presentan características de magnetos unimoleculares. Ya que nueve de ellos no presentan un comportamiento ferromagnético, siendo una de estas una de las características de los magnetos unimoleculares, entre otras. El compuesto **2** ( $\text{Fe}^{3+}$ ) es el único compuesto que presenta una histéresis magnética, sin embargo, no es un magneto unimolecular ya que su comportamiento de la *M* vs *T* es característico para compuestos en “bulk”.

## Apéndice A



*Espectros originales de UV-Vis en sólido de 1-5 de 250 nm a 2500 nm.*

### Apéndice B



*Espectros originales de UV-Vis en sólido de 6-10 de 250 nm a 2500 nm.*

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Murrie, M. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 1986-1995.
- [2] Gu, Z. -G; Xu, Y. -Fan; Kang, L. -C; Li, Y. -Z; Zuo, J. -L; You, X. -Z. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 5073-5080.
- [3] Pedersen, K. S.; Bendix, J.; Clérac, R. *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 4396.
- [4] Friedman, J. R.; Sarachik, M. P. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2010**, 1, 109–28.
- [5] Christou, G.; Gatteschi, D.; Hendrickson, D. N.; Sessoli, R. *Mater. Res. Soc. Bull.*, **2000**, 25, 66–71.
- [6] Lis, T. *Acta Cryst.*, **1980**, B36, 2042-2046.
- [7] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5874-5876.
- [8] Brechin, E. K. *Chem. Commun.*, **2005**, 5141-5153.
- [9] Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4766-4767.
- [10] Ledezma, G. M.; Grangel, L.; Aromí, G.; Fujisawa, T.; Yamaguchi, A.; Sumiyama, A.; Sañudo, E.C. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 5878-5880.
- [11] Chakov, N. E.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4555-4567.
- [12] Ullmann's Fine Chemical, **2014**.
- [13] Klages, F. (2007). *Tratado de Química Orgánica*, México, Reverté.
- [14] Cornia, A.; Gatteschi, D.; Hegetscheweiler, K.; Hausherr, P. L.; Gramlich, V. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4414-4419.
- [15] Al-Mugahid, H.; Grindley, T.B.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S. *Can. J. Chem.*, **2003**, 81, 505-516.
- [16] Nättinen, K.I.; Rissanen, K. *Cryst. Growth Des.*, **2003**, 3, 339-353.
- [17] Nättinen, K.I.; Linnanto, J. K.; Rissanen, K. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 4078-4086.
- [18] Yi, F.Y.; Sun, Z.M. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, 12, 5693-5700.
- [19] Predvoditelev, D.A.; Strebkova, E.V.; Malenkovskaya, M.A.; Nifant'ev, E.E. *Russ. J. Org. Chem.*, **2007**, 43(4), 637-638.
- [20] Nifant'ev, E.E.; Predvoditelev, D.A.; Strebkova, E.V.; Malenkovskaya, M.A. *Doklady Chemistry.*, **2007**, 1, 220-222.
- [21] Predvoditelev, D.A.; Malenkovskaya, M.A.; Strebkova, E.V.; Lysenko, K.A.; Nifant'ev, E.E. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2009**, 79, 49-56.
- [22] Pike, R.D.; Reinecke, B.A.; Dellinger, M.E.; Wiles, A.B.; Harper, J.D.; Cole, J.R.; Dendramis, K.A.; Borne, B.D.; Harris, J.L.; Pennington, W.T. *Organometallics.*, **2004**, 23, 1986 - 1990.
- [23] Pal, A.; Sevonkaev, I.; Barting, B.; Rijssenbeek, J.; Goia, D.V. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 20909-20914.
- [24] Xu, Q.; Yuan, S.; Zhu, L.; Hao, J.; Wei, Y. *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5283-5286.
- [25] Gumerova, N.I.; Roller, A.; Rompel, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 937-943.

- [26] Bader, S.D.; Parkin, S. S. P. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, **2010**, 1, 71–88.
- [27] Milios, C.J.; Manoli, M.; Rajaraman, G.; Mishra, A.; Budd, L.E.; White, F.; Parsons, S.; Wernsdorfer, W.; Christow.; Brechin, E.K. *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 6782-6793.
- [28] Saalfrank, R.W.; Maid, H.; Scheurer, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 8794-8824.
- [29] Glaser, T. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 116-130.
- [30] Winpenny, R.E.P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1-10.
- [31] Mondal, K.C.; Drew, M.G.; Mukherjee, P.S. *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5625-5629.
- [32] Hegetschweileir, K.; Schmalle, H.; Streit, M.H.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3625-3627.
- [33] Hegetschweileir, K.; Hausherr, P.L.; Koppenol, W.H.; Gramlich, V.; Odier, L.; Meyer, W.; Winkler, H.; Trautwein, A. X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 20.
- [34] Klüfers, P.; Schuhmacher, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 19
- [35] Hernández, A. S. *Tesis de Maestría.*, **2009**, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [36] Caballero, J. D. J. *Tesis de Doctorado.*, **2014**, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [37] Drago, R. S. (1992). *Physical Methods for Chemists*, USA. Saunders College Publishing.
- [38] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G. S. (2001). *Introduction to spectroscopy*. Thomson Learning.
- [39] Ribas, G.J. (2002). *Química de coordinación*, Universidad de Barcelona.
- [40] Shriver D.; Atkins P. (1999). *Inorganic Chemistry*, New York, USA, W. H., Freeman Company.
- [41] Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt. *Catal. Today.*, **1999**, 49, 441-451.
- [42] Torrent, J., Barrón, V. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.*, **2002**, 1438-1446.
- [43] Lever, A. B. P. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Amsterdam, Elsevier.
- [44] Kubelka, P.; Munk, F. Z. *Tech. Phys.*, **1931**, 12, 593.
- [45] Simmons, E.L. *Appl. Opt.*, **1976**, 15, 951-954.
- [46] Solano, P. A.; Sosa, T. M. E. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **2002**, 44, 2.
- [47] Purcell, K. F.; Kotz, J. C. (1979). *Química Inorgánica.*, España, Reverté.
- [48] Mabbs, F. E. *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 313-324.
- [49] Solomon, I. E.; Lever, A. B. P. (1999). *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy. Volume II: Applications and Case Studies*, New York, USA, John Wiley and Sons, Inc.
- [50] Weckhuysen, M. B.; Heidler, R.; Shoonheydt, R.A. *Mol. Sieves.*, **2004**, 4, 295-335.

- [51] Weckhuysen, B. M.; Verberckmoes, A. A.; Uytterhoeven, M. G.; Mabbs, F. E.; Collison, D.; Boer, E.; Schoonheydt, R. A. *J. Phys. Chem. B.*, **2000**, 104, 37-42.
- [52] Kahn, O. (1993). *Molecular Magnetism*, USA, VCH Publishers, Inc.
- [53] O'Connor, C. J., *Prog. Inorg. Chem.*, **1982**, 29, 203-283.
- [54] Tipler, P.A.; Mosca, G. (2005). *Física para la ciencia y la tecnología: Electricidad y magnetismo, luz, física moderna*, Vol. 2, Barcelona, Bogotá, Buenos Aires, Caracas, México, Reverté.
- [55] Resnick, R.; Halliday, D.; Krane, K. S. (2002) *Física*, México, Grupo Editorial Patria.
- [56] Bertotti, G. (1998). *Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers.*, San Diego, London, Boston, New York, Sydney, Tokyo, Toronto, Academic Press.
- [57] Banci, L.; Bencini, A.; Gatteschi, D. *Struct. Bond.*, **1982**, 52, 37.
- [58] Hirsh, D. J.; Brudvig, G. W. *Nature Protocols.*, **2007**, 7, 1770-1781.
- [59] Miller, J.S.; Epstein, A. J.; Editors, G. *MRS Bulletin.*, **2002**, 21-30.
- [60] Davis, T. S.; Fackler, J.P.; Weeks, M. J. *Inorg. Chem.*, **1968**, 10, 1994-2002.
- [61] Palmer, J. S.; Jagannadha, B. R.; Frost, R. L. *Spectrochim. Acta, Part A.*, **2009**, 1814-1818.
- [62] Jiang, P.; Li, J.; Sleight, A.W.; Subramanian, M.A. *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5858-5860.
- [63] Lenglet, M.; Hochu, F.; Šimša, Z. *Mater. Res. Bull.*, **1998**, 33 (12), 1821-1833.
- [64] Sherman, M. D. *Phys. Chem. Miner.*, **1985**, 12, 161-175.
- [65] Verberckmoes, A. A.; Weckhuysen, B. M.; Shoonheydt, R. A. *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 22, 165-178.
- [66] Chandra, S.; Sharma, S. *Transition Met. Chem.*, **2007**, 32, 150-154.
- [67] Barquín, M.; González, G. M. J. *Transition Met. Chem.*, **1986**, 11, 183-186.
- [68] Loiko, P. A.; Dymshits, O. S.; Vitkin, V.V.; Skoptsov, N. A.; Kharitonov, A. A.; Zhilin, A. A.; Alekseeva, I. P.; Zapalova, S. S.; Malyarevich, A. M.; Glazunov, I.V., Yumashev.; K.V. *Laser Phys. Lett.*, **2015**, 12, 35803.
- [69] Suleimanov, K.; Porai-Koshits, M. A.; Petukhov, V. A.; Sulaimankulov, K. S. *J. Struct. Chem.*, **1997**, 18, 888-894.
- [70] Bartyzel; A. *J. Coord. Chem.* **2013**, 66 (24), 4292-4303.
- [71] Socrates, G. (2001). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies.*, England, John Wiley & Sons Ltd.
- [72] Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C. (2000). *Structure determination of Organic Compounds Tables of Spectra Data*, Alemania, Springer.
- [73] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. (1995). *Métodos espectroscópicos en química orgánica*, Editorial Síntesis.
- [74] Nakamoto, K. (1986). *Coordination Compounds in Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York, USA, John Wiley and Sons, Inc.

- [75] Chu, H.; Hillier, W.; Law, N. A.; Babcock., G. T. *Biochim. Biophys. Acta.*, **2001**, 69-82.
- [76] Parikh, S. J.; Chorover, J., *Geomicrobiol. J.*, **2005**, 22, 207-218.
- [77] Kurtz, D. M. *Chem. Rev.* **1990**, 90, 585-606.
- [78] Singh, J.; Tripathi. J.; Kaurav, N.; *DAE Solid State Physics Symposium.*, **2016**.
- [79] Kumar, H.; Sangwan, P.; Manisha. *Advances in Applied Physical and Chemical Sciences-A Sustainable Approach*, ISBN: 978-93-83083-72-5.
- [80] Rahdar, A.; Aliahmad, M.; Azizi, Y., *JNS.*, **2015**, 5, 145-151.
- [81] Radhakrishnan, A. A.; Baskaran, B. B.; *Indian J. Adv. Chem. Sci.*, **2012**, 2, 158-161.
- [82] Borgohain, K.; Singh, J.B.; Rama, R. M. V.; Shripathi, T.; Mahamuni, S. *Phy. Rev. B*, **2000**, 61, 11093- 11096.
- [83] Xu, J. F.; Ji, W.; Shen, Z. X.; Tang, S.H.; Ye, X. R.; Jia, D. Z.; Xin, X. Q. *J. Solid State Chem.*, **1999**, 147, 516-519.
- [84] Varughese, G.; Rini, V.; Suraj, S. P.; Usha, K. T. *Advances in materials Science.*, **2014**, 14, 49-60.
- [85] Carpinteyro, L.G.; Alcántara, F. J. L.; Ramírez, R. D.; Escudero, R.; Cabrera, V. B.M.; Bernès, S.; Zamorano, U. R.; Reyes, O.Y., *Archive for Organic Chemistry* **2008**, 31-42.
- [86] Coronado, E.; Martí, G. C.; Galán, M. J. R.; Cavallini, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5456-5468.
- [87] Boča, R. *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 757-815.
- [88] Krzystek, J.; Ozarowski, A.; Tesler, J. *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 2308–2324.
- [89] Zagorac, J.; Bošković, Matović, Babić, S. B. *Science of Sintering.*, **2010**, 42, 221-232.
- [90] Santiago, T. M.; Hernández, C. L.; Montiel, S. H.; Álvarez, Lu. G.; Flores, G. M.; Legorreta, G.; F. J. *Mex. Chem. Soc.*, **2011**, 55, 204-207.
- [91] Muralidhara, R. S.; Kesavulu, C. R.; Rao, J. L.; Anavekar, R.V.; Chakradhar, R. P. *S. J. Phys. Chem. Solids.*, **2010**, 71, 1651-1655.
- [92] Abragam, A., Bleaney, B., (1970), *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Clarendon, Oxford.
- [93] Pongány, L.; Brachňáková, B.; Moncol, J.; Pavlik, J.; Nemec, I.; Trávníček, Z.; Mazúr, M.; Bučinský, L.; Suchánek, L.; Šalitros, I. *Chem. Eur. J.*, **2018**, 24, 5191-5203.
- [94] Tang, J.; Costa, S. J.; Smulders, S.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Teat, S. J.; Li, Y.; Albada, V. G. A.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 2128-2135.
- [95] Domracheva, N. E.; Pyataev, A. V.; Vorobeva, V. E.; Zueva, E, M. *J. Phys. Chem, B.*, **2013**, 117, 7833-7842.
- [96] Chandra, S.; Kumar, U. *Spectrochim. Acta, Part.*, **2005**, 219-224.
- [97] Hoffman, S. K.; Goslar, J.; Lijewski, S. *Appl. Magn. Reson.*, **2013**, 44, 817-826.

- [98] Nagy, L.; Zsikla, L.; Burger, K. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **1989**, 5, 911-918
- [99] Taiwo, F. A., *Spectroscopy.*, **2003**, 17, 53-63.
- [100] Hirsh, D. J., Brudving, G. W., *Nature Protocols.* **2007**, 7, 1770-1781.
- [101] Stachurski, Z. H. *Materials.*, **2011**, 4, 1564-1598.
- [102] Egerton, R. F. (2007). *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer.