



BUAP

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Posgrado en Ciencias Químicas
Centro de Química-ICUAP

Síntesis y caracterización electrónica, magnética y estructural de compuestos de coordinación con co-ligantes oxima e imina, ligantes puente e iones metálicos 3d

Tesis presentada para obtener el título de Doctorado en Ciencias
Químicas

Presenta:

M. C. Elizabeth Guadalupe Baca Solis

Directora de Tesis:

Dra. Yasmi Reyes Ortega

Co-Asesor:

Dr. Sylvain Bernes Flouriot

Índice

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas

Abreviaturas

Resumen

Capítulo 1

1.1 INTRODUCCIÓN

1.2 JUSTIFICACION

1.3 ANTECEDENTES GENERALES

1.3.1 Radicales Libres vs Antioxidantes

1.3.2 Magnetismo Molecular

1.3.3 Construcción de Magnetos Moleculares

1.3.3.1 Co-ligantes

1.3.3.2 Ligantes puente

1.3.3.3 Acarreadores de espin

1.3.4 fundamentos teóricos de las espectroscopias de absorción

1.3.4.1 Espectroscopia de UV-Vis

1.3.4.2 Espectroscopia de IR

1.3.4.3 Espectroscopia de EPR

1.3.5 Magnetismo: curvas de χ vs T y M vs T

1.3.5.1 Diamagnetismo

1.3.5.2 Paramagnetismo

1.3.6 Difracción de rayos-X

1.4 HIPOTESIS

1.5 OBJETIVO GENERAL

1.6 OBJETIVOS PARTICULARES

Capítulo 2

2.1 METODOLOGIA

2.1.1 Instrumentación

2.1.2 Reactivos

2.1.3 Prueba con DPPH

2.1.4 Síntesis

2.2 SINTESIS

Capítulo 3

3.1 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3.1.1 $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$, $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Cl})]$ **1**, $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Br})]$ **2** y $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{L})(\text{SCN})]$ **3**

Generalidades

Estudio de $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ como inhibidor de radicales libresEstructura cristalina de **1-3**Espectroscopia de IR de **1-3**

Espectroscopia de UV-Vis

Espectroscopia de EPR

Mediciones de χ vs T $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Cl})]$ **1** y $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Br})]$ **2** $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{L})(\text{SCN})]$ **3**3.1.2 $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{dca})]$ **4** y $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{dca})]$ **5**

Generalidades

Estructura cristalina

Espectroscopia de IR

Espectroscopia de UV-Vis

Espectroscopia de EPR

Mediciones de χ vs T $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{dca})]$ **4** $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{dca})]$ **5**3.1.3 $[\text{Co}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})_2]$ **6** y $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2]$ **7**

Generalidades

Estructura cristalina

 $[\text{Co}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})_2]$ **6** $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2]$ **7**

Espectroscopia de IR

Espectroscopia de UV-Vis

Espectroscopia de EPR

Mediciones de χ vs T $[\text{Co}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})_2]$ **6** $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2]$ **7**3.1.4 $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{dca})_2]$ **8** y $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{SCN})_2]$ **9**

Generalidades

Estructura cristalina

Espectroscopia de IR

Espectroscopia de EPR

Mediciones de χ vs T3.1.5 $[\text{Mn}_6(\text{sao})_6(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ **10**

Generalidades

Estructura cristalina

Espectroscopia de IR y UV-Vis

Espectroscopia de EPR y Mediciones de χ vs T

Conclusiones

Apendices

Referencias

Índice de Figuras, Esquemas y Tablas

Figuras		
Figura 1.	Desdoblamiento de los estados m_s por un campo magnético aplicado	11
Figura 2.	Diagrama de niveles de energía y transiciones para un ion o molécula con $S = 1$, (A) en la ausencia de ZFS, en el espectro de RPE se observaría una señal; (B) en presencia de un débil ZFS, en el espectro se observarían dos señales; y (C) en presencia de un fuerte ZFS, no se observaría espectro de RPE.	12
Figura 3.	(A) Dependencia de los compuestos diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos respecto a T ; (B) comportamiento de $1/\chi$ de materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos respecto a T .	14
Figura 4.	Representación bi-dimensional de la orientación de los momentos magnéticos en diferentes tipos de estructuras magnéticas.	14
Figura 5	Espectros de UV-Vis de la mezcla DPPH + $[Cu_2(thb)]$.	24
Figura 6	Unidad asimétrica de los compuestos de coordinación, (a) 1 y (b) 2 .	25
Figura 7	Diferentes modos de puenteo en los compuestos 1 y 2 .	26
Figura 8	Distancias $Cu \cdots Cu$ intraplanos.	26
Figura 9	Arreglo cristalino de los compuestos a) 1 y b) 2 , vistos a lo largo del eje b .	26
Figura 10	Unidad asimétrica de 3 y numeración atómica.	27
Figura 11	Diferentes geometrías alrededor de los iones $Cu(II)$ y distancias $Cu \cdots Cu$.	27
Figura 12	Espectros de IR del co-ligante H_3L , y de los compuestos de coordinación 1-3 .	29
Figura 13	Espectros de IR en la región de 500 a 399 cm^{-1} de: a) H_3L ; b) $[Cu_2(HL)(dca)(Cl)]$, 1 ; c) $[Cu_2(HL)(dca)(Br)]$, 2 ; d) $[Cu_3(HL)(L)(NCS)]$, 3 .	30
Figura 14	Espectros de UV-Vis del co-ligante H_3L y los compuestos de coordinación 1-3 en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm todos los espectros se llevaron a cabo en CH_3OH .	31
Figura 15	Diagrama de Orbitales Moleculares (OM) de 1-3 . Las transiciones están marcadas por diferentes colores de las flechas: i) azul, $\pi \rightarrow \pi^*$, ii) verde, $n \rightarrow \pi^*$; iii) rosa, transferencias de carga (TC); iv) café, $d \rightarrow d$.	32
Figura 16	a) Espectro de UV-Vis en la región de $500-1100\text{ nm}$, donde se observan las transiciones $d-d$, de 1-3 y b) desdoblamiento de los orbitales d en una geometría sp perfecta, comparada con el desdoblamiento de los orbitales d en 1 y 2 .	33
Figura 17	Desdoblamiento en EPR de los estados singulete ($S = 0$) y triplete ($S = 1$), que se forman cuando se acoplan antiferromagnéticamente dos iones con $m_s = 1/2$.	34
Figura 18	Espectro de EPR en polvo de 1 a 300 K , en banda-X.	34
Figura 19.	Espectros de EPR en polvo de 1 a 77 K .	35
Figura 20.	Espectros de EPR de 2 a 300 K , las flechas indican las señales correspondientes a las transiciones del estado triplete y la estrella la transición prohibida.	36
Figura 21.	Espectros de EPR de 2 a 77 K .	36
Figura 22.	Desdoblamiento de los estados en un sistema con $S_T = 3/2$.	37
Figura 23.	Espectro de EPR de 3 , de muestra en polvo en banda-X a 300 K (línea roja) y 77 K (línea azul).	37
Figura 24.	Graficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de 1 , en el intervalo de $2-300\text{ K}$.	38
Figura 25.	Graficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de 2 , en el intervalo de $2-300\text{ K}$	39
Figura 26.	Traslape de los orbitales atómicos para el compuesto 2 : a) $3d_{x^2-y^2}$ y el $2p_x$ de los átomos de oxígeno; b) $3d_{z^2}$ y $3p_z$ de los átomos de bromo.	40
Figura 27.	Graficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de 2 , en el intervalo de $2-300\text{ K}$. La gráfica de χ vs T está ajustada utilizando la ecuación reportada por Ray y colaboradores [Ray et al, 2005], $R = 2.07 \times 10^{-4}$.	41
Figura 28.	Unidad asimétrica de 4 y 5 .	44
Figura 29.	Esfera de coordinación y numeración atómica, a) 4 y b) 5 .	44

Figura 30.	Cadenas de a) $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{dca})]$, 4 y b) $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{dca})]$, 5 , vistas a través del eje cristalográfico a.	45
Figura 31.	Espectro de IR del co-ligante, y los compuestos de coordinación 4 y 5 .	46
Figura 32.	Espectro de IR en el intervalo de $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$, de los compuestos a) 4 y b) 5 .	47
Figura 33.	Espectro de UV-Vis en el intervalo de $200 - 600 \text{ nm}$ de 4 , simulado con Gaussianas.	48
Figura 34.	Diagrama de OM de 4 .	48
Figura 35.	Espectro de UV-Vis de 4 en el intervalo de $600-1200 \text{ nm}$.	49
Figura 36.	Espectro de UV-Vis de 5 , en un intervalo de 200 a 700 nm , ajustado con Gaussianas.	49
Figura 37.	Diagrama de OM de 5 .	50
Figura 38.	Espectro de EPR de 5 de muestras en polvo a 300 K (rojo) y 77 K (azul).	51
Figura 39.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 4 , de 300 a 2 K	52
Figura 40.	Grafica de $1/\chi$ vs T y ajustada a una línea recta en diferentes intervalos: a) completa de 300 a 2 K ; b) de 300 a 16 K ; c) de 16 a 2 K .	52
Figura 41.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 5 , de 300 a 2 K .	53
Figura 42.	Grafica de $1/\chi$ vs T , ajusta para una línea recta.	53
Figura 43.	Unidad asimétrica de 6 .	56
Figura 44.	Numeración atómica y esferas de coordinación de los iones $\text{Co}(\text{II})$ y (III) .	57
Figura 45.	Distancias Metal-Metal, a) distancias intramoleculares y b) distancias intermoleculares.	57
Figura 46.	Unidad asimétrica de 7 .	57
Figura 47.	Numeración atómica y esfera de coordinación.	58
Figura 48.	Distancias $\text{Ni}(\text{II})-\text{Ni}(\text{II})$, a) intramoleculares y b) intermoleculares de 7 .	58
Figura 49.	IR de 6 y 7 comparado con el co-ligante libre	59
Figura 50.	Espectros de UV-Vis de 6 y 7 de 200 a 700 nm .	60
Figura 51.	Diagrama de OM de 6 y 7 .	61
Figura 52.	Espectro de UV-Vis de 6 en CH_3OH , en el intervalo de 600 a 1000 nm .	62
Figura 53.	Espectro de UV-Vis de 7 en CH_3OH , en el intervalo de 600 a 1200 nm .	63
Figura 54.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 6 de muestras en polvo.	63
Figura 55.	Ajuste por partes de $1/\chi$ vs T , en los intervalos de temperatura donde se observan los cambios en la gráfica de μ_{eff} vs T	64
Figura 56.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 7 de muestras en polvo.	64
Figura 57.	Unidades asimétricas de: a) 8 y b) 9 .	66
Figura 58.	Esfera de coordinación de los iones $\text{Co}(\text{III})$ en 8 .	67
Figura 59.	Esfera de coordinación de los iones $\text{Co}(\text{III})$ en 9 .	67
Figura 60.	Distancias intramoleculares $\text{Co}(\text{III})\cdots\text{Co}(\text{III})$ y ángulos $\text{Co}(\text{III})-\text{O}-\text{Co}(\text{III})$ de 8 .	68
Figura 61.	Distancias intramoleculares $\text{Co}(\text{III})\cdots\text{Co}(\text{III})$ y ángulos $\text{Co}(\text{III})-\text{O}-\text{Co}(\text{III})$ de 9 .	68
Figura 62.	Espectro de IR de 8 y 9 comparado con el co-ligante libre.	69
Figura 63.	Desdoblamiento de los niveles M_s en un sistema con $S = 2$, por desdoblamiento de campo cero (ZFS).	70
Figura 64.	Espectros de EPR en polvo a 300 y 77 K de 8 .	71
Figura 65.	Espectros de EPR en polvo a 300 y 77 K de 9 .	72
Figura 66.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 8 de muestras en polvo.	72
Figura 67.	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 9 de muestras en polvo.	73
Figura 68.	Unidad asimétrica de 10	75
Figura 69.	Numeración atómica y esfera de coordinación de los seis iones $\text{Mn}(\text{III})$.	76
Figura 70.	Distancias $\text{Mn}(\text{III})\cdots\text{Mn}(\text{III})$ intramolecular e intracadena.	77
Figura 71.	Distancias intercadena, a) cadenas vistas a través del eje a, se pueden observar las distancias más cortas $\text{Mn}(\text{III})\cdots\text{Mn}(\text{III})$; b) es la vista a través del eje c, se puede observar como las cadenas crecen en la dirección del eje a; c) vista de las cadenas a través del eje b.	78
Figura 72.	Espectro de IR del compuesto 10	78
Figura 73.	Espectro de UV-Vis de 10 de 200 a 550 nm .	79
Figura 74.	Diagrama de OM de 10 .	79

Figura 75	Espectro de UV-Vis de 10 de 550 a 800 nm.	80
Figura 76	Espectros de EPR de 10 en muestras en polvo a 300 K (rojo) y 77 K (azul).	80
Figura 77	Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de 10 de muestras en polvo	81
Figura 78	Diferentes caminos de comunicación magnética de 10 .	82
Figura 79	Histéresis de 10 a 1.87 K, con un campo de 80 a -80 kG.	82
Figura 80	a) Curvas de la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la frecuencia de oscilación del campo magnético aplicado y b) ajuste a una línea recta de los máximos de la χ'' para calcular los tiempos de relajación.	83

Esquemas

Esquema 1.	Estructura general y átomos donadores de los co-ligantes tipo salen	6
Esquema 2.	Estructura general y átomos donadores de los co-ligantes tipo oxima	6
Esquema 3.	Diferentes modos de puenteo de los co-ligantes tipo oxima	7
Esquema 4.	Modos de puenteo del ligante puente dicianamida, dca	8
Esquema 5.	Modos de puenteo del ligante puente acetato.	55

Tablas

Tabla 1.	Concentraciones Molares de las muestras en las mediciones de UV-Vis	17
Tabla 2.	Peso en mg de muestra, capsula de gel, eicoseno y teflón que se usa para las mediciones de χ vs T y M vs H	17
Tabla 3.	Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm ⁻¹)	28
Tabla 4.	Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm ⁻¹)	45
Tabla 5.	Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm ⁻¹)	60
Tabla 6.	Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm ⁻¹)	69
Tabla 7.	Ángulos de torsión	77
Tabla 8	Respuesta magnética tomando en cuenta los ángulos de torsión	81

RESUMEN

En el presente trabajo de doctorado se llevó a cabo: *i*) la capacidad de atrapar radicales libres de $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ ya que los radicales libres son responsables de diversas enfermedades. Este compuesto se sintetizó y caracterizó durante el trabajo de maestría pero no fue hasta ahora que se hizo el estudio de sus propiedades inhibitoras de radicales libres, esto al llevar a cabo el espectro de UV-Vis de $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ observando una disminución de la señal característica del DPPH, y *ii*) debido a la necesidad de establecer relaciones magneto-estructurales, que ayuden en la comprensión del comportamiento magnético y contribuyan al entendimiento del diseño de nuevos magnetos moleculares, también se reporta la metodología sintética, caracterización espectroscópica y magnética de diez compuestos de coordinación, $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Cl})]$, **1**, $[\text{Cu}_2(\text{HL})(\text{dca})(\text{Br})]$, **2**, $[\text{Cu}_3(\text{HL})(\text{L})(\text{SCN})]$, **3**, $[\text{Ni}(\text{HL})(\text{dca})]$, **4**, $[\text{Mn}(\text{HL})(\text{dca})]$, **5**, $[\text{Co}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})_2]$, **6**, $[\text{Ni}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2]$, **7**, $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{dca})_2]$, **8**, $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{SCN})_2]$, **9**, $[\text{Mn}_6(\text{sao})_6(\mu_3\text{-oxo})_2(\text{dca})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$, **10**. Los compuestos **1-9** se obtienen utilizando el co-ligante tipo salen 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol, H_3L , con diferentes iones metálicos divalentes de la primera serie de transición y los ligantes puente dicianamida, *dca*, tiocianato, *SCN*⁻, y acetato, *AcO*⁻; mientras que el compuesto **10**, se obtiene con el co-ligante salicilaldoxima, *sao*, el ion metálico Mn(III) y el ligante puente *dca*. La caracterización estructural por rayos-x muestra la versatilidad que tienen los co-ligantes tipo salen de formar compuestos de coordinación con diferentes nuclearidades, números de coordinación y arquitecturas. En IR se observa cómo se afectan los enlaces al coordinarse los iones metálicos, a baja energía se observa el cambio en la forma de línea de **1-10** y en **1-3** se logran asignar las vibraciones M-L. En UV-Vis se observan las bandas *d-d* características de los compuestos de coordinación, se construyen los diagramas de Orbitales Moleculares, OM, y se asignan las transiciones de transferencia de carga. Los espectros de EPR de la mayoría de los compuestos son anchos con valores de *g* alrededor de dos y con señales en campos medio y bajo características de las interacciones de intercambio magnético. En el análisis tanto de los datos de χ vs T como de los diferentes caminos de comunicación magnética, es el puenteo de los oxígenos de los fenoxo el que más contribuye con la comunicación de los momentos magnéticos. **1** y **2** son antiferromagnetos y cumplen las correlaciones de Hadfield y Hodgson. **3** presenta espin estructuralmente frustrado. **4-7**, **9** tienen un comportamiento global antiferromagnético, **8** presenta diferentes cambios de estructura magnética como se va disminuyendo la temperatura. **10** presenta un comportamiento antiferromagnético a temperaturas por encima de 2 K pero, a 1.8 K se observa histéresis magnética y señales fuera de fase cuando se mide la susceptibilidad con corriente alterna lo que nos indica que es un magneto molecular.

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de las propiedades magnéticas que presentaba el compuesto de coordinación Mn12ac reportado por Lis en 1980 [Lis, 1980] y estudiado por Caneschi y colaboradores [Caneschi *et al*, 1991] ha continuado e incrementado el diseño y síntesis de compuestos de coordinación de altas nuclearidades de iones metálicos de la primera serie de transición, dando lugar al nacimiento de una nueva área de estudio, el Magnetismo Molecular. Los magnetos moleculares además de presentar características estructurales, topológicas y espectroscópicas interesantes, también, como su nombre lo dice, las propiedades magnéticas que presentan son de gran interés debido a sus aplicaciones en diferentes áreas de los materiales.

Uno de los mayores retos de la síntesis de magnetos moleculares es controlar la estructura que tendrá el compuesto de coordinación, es por esto que se han estudiado, diseñado y sintetizado diferentes ligantes que tengan sitios de coordinación con las características que se requieren. Uno de los ligantes que más se ha utilizado en la química de coordinación son los tipo salen, porque se puede variar la cadena que une a los dos grupos imina y así favorecer la obtención de compuestos de coordinación polinucleares. Además, la mayoría de las veces los átomos donadores, N₂O₂, del grupo salen ocupan las posiciones ecuatoriales del ion metálico, lo que permite jugar con las posiciones axiales para coordinar otros ligantes o puentes que conecten a otros iones metálicos [Dey *et al*, 2014; Kurahashi, 2015; Mal *et al*, 2015; Zhou *et al*, 2015; Bhaumik *et al*, 2013]. Otra familia ampliamente usada para obtener compuestos de coordinación con propiedades magnéticas interesantes es la de las oximas aromáticas, ya que el grupo oxima (R₂C=N-OH) funciona como una unidad de comunicación magnética entre los iones metálicos [Milios *et al*, 2007; Nguyen *et al*, 2015; Papatriantafyllopoulou *et al*, 2010].

Ya que el primer magneto molecular fue el Mn12ac, uno de primeros puentes utilizado ampliamente fue el grupo acetato [Lampropoulos *et al*, 2010; Boskovic *et al*, 2002], una de las razones es que la mayoría de los iones metálicos de la primera serie de transición se pueden encontrar como sales de acetato y también el ácido acético es una fuente económica. Otros son los ligantes puente de tres miembros, e insaturados que contribuyen a la comunicación magnética [Wang *et al*, 2007; Tsai *et al*, 2012; Mondal *et al*, 2007].

En este trabajo de investigación se utiliza el método de síntesis tradicional para obtener nueve compuestos de coordinación nuevos con el co-ligante tipo salen 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol, H₃L, los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III) y Mn(III), y los ligantes puente dicianamida, *dca*, acetato, *AcO*, y tiocianato *SCN*, y un compuesto de coordinación con el co-ligante salicilaldoxima, *sao*, el ion metálico Mn(III) y el ligante puente *dca*. De todos los compuestos de coordinación se obtienen sus estructuras espaciales por rayos-x en monocristal, son caracterizados espectroscópicamente por IR, UV-Vis y EPR y caracterizados magnéticamente mediante estudios de χ vs T y M vs H.

1.2 JUSTIFICACIÓN

Debido al rápido desarrollo de la tecnología, es cada vez mayor la necesidad de nuevos materiales. Cumpliendo con estas exigencias al final de los años setenta nació un nuevo campo de estudio conocido como Magnetismo Molecular [Gatteschi *et al*, 2004; Kahn, 1993]. Este es un área que se encarga del diseño, la síntesis y la investigación de las propiedades magnéticas y las correlaciones magneto-estructurales de los compuestos conocidos como magnetos moleculares. Los más conocidos y estudiados son los magnetos de molécula simple SMMs y los magnetos de cadena simple SCMs [Bogani *et al*, 2008]. Existen diferentes estrategias para la síntesis de los magnetos moleculares, que toman en cuenta los co-ligantes, que son moléculas orgánicas; ligantes puente, se encargan de la comunicación magnética; y acarreadores de espín, que pueden ser iones metálicos de transición, lantánidos o radicales orgánicos [Wang *et al*, 2008].

El primer SMM del que se tiene reporte es el Mn₁₂ac, sintetizado por Lis en 1980 [Lis, 1980]. A partir de este descubrimiento varios grupos de investigación se enfocaron en la modificación de los grupos carboxilato, para observar la modulación de la respuesta magnética, estableciendo así las primeras correlaciones magneto-estructurales, entonces surge la familia de compuestos Mn₁₂. Otra familia ampliamente estudiada es la Fe₈ [Wieghardt *et al*, 1984]. Otros iones metálicos que se ha reportado que presentan características de magnetos moleculares son: Co(II) [Zhang *et al*, 2006], Ni(II) [Liu *et al*, 2006] y Cu(II) [Zhang *et al*, 2005].

Los magnetos moleculares, tienen aplicación en el área de los materiales. Por ejemplo, han contribuido en el desarrollo de la spintrónica [Wolf *et al*, 2001], donde la información no se transmite por la carga del electrón sino es a través de su espín. La spintrónica contribuye al desarrollo de una nueva generación de dispositivos. Esta nueva tecnología tanto puede sumar los grados de libertad que posee el espín a un dispositivo que comunica información a través de la corriente eléctrica o puede solo usar los grados de libertad del espín electrónico [Wolf *et al*, 2001].

Pero los compuestos de coordinación no solo se pueden aplicar en el campo de los materiales, estos también tienen aplicaciones en el campo de la bioquímica como inhibidores de radicales libres [Pacher *et al*, 2007]. Los radicales libres dentro de los sistemas biológicos son en la mayoría de los casos fisiológicamente producidos por la célula [Morales *et al*, 2015]. En algunos casos la sobreproducción de radicales, así como la formación de radicales tóxicos causa daño a las moléculas resultando en enfermedades.

Es por esto que en este trabajo de investigación se propuso el diseño de nuevos compuestos de coordinación usando como acarreadores de espín a los iones metálicos Co(II), Mn(II), Ni(II) y Cu(II), coordinándolos a los co-ligantes 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol y la salicilaldoxima y probando los ligantes puente dicianamida, *dca*, y tiocianato. Para establecer correlaciones magneto-estructurales que contribuyan en la comprensión de los mecanismos de comunicación magnética, así como el estudio de las propiedades como inhibidor de radicales libres del compuesto [Cu₂(*thb*)].

1.3 ANTECEDENTES GENERALES

1.3.1 Radicales Libres vs Antioxidantes

Los radicales libres son continuamente producidos dentro de las células como un resultado de múltiples procesos bioquímicos y fisiológicos, también numerosas fuentes externas como radiación o xenobióticos pueden inducir la producción de radicales libres [Gutteridge & Halliwell, 2000 y Halliwell & Gutteridge, 1984]. Debido a su alta reactividad los radicales libres pueden dañar diversas macromoléculas y cuando la acumulación de estos radicales excede los límites que los antioxidantes celulares pueden neutralizar, numerosos efectos patológicos pueden manifestarse en la célula [Lúcio et al, 2009].

Las biomembranas están formadas por dos capas de fosfolípidos y su ataque es uno de los principales objetivos de los radicales libres induciendo una continua peroxidación de lípidos. Esta reacción genera compuestos citotóxicos e interrumpe las diferentes funciones estructurales y de protección asociadas con las biomembranas que está relacionado con la etiología de luchas enfermedades, incluyendo el cáncer, enfermedades cardiovasculares y neurológicas y otras disfunciones mediadas por el estrés oxidativo [Halliwell, 1984; Halliwell, 1989; Halliwell, 2001]. El deterioro consecuencia de la peroxidación de la membrana ha insitado a realizar diversos estudios sobre la eficacia y mecanismos de acción de antioxidantes relevantes desde el punto de vista biológico.

Entre los nutrientes que componen la dieta de las personas, la vitamina E es un importante antioxidante natural que inhibe la peroxidación de lípidos. En efecto, la vitamina E es considerada como una participante universal en reacciones antioxidantes para la defensa de la membrana ya que actúa en todos los pasos del daño oxidativo de la membrana y funciona como primera línea de defensa contra la peroxidación de ácidos grasos poliinsaturados [Evstigneeva *et al*, 1998]. Varios ensayos clínicos han demostrado el potencial de la vitamina E para prevenir el cáncer [Shklar & Dalhouse, 2000].

1.3.2. Magnetismo Molecular

El Magnetismo Molecular es una área de investigación multidisciplinaria que ha crecido rápidamente cuyo tema central es el diseño, la síntesis, la caracterización y el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales moleculares [Gatteschi *et al*, 2004; Kahn, 1993]. Las tendencias actuales en este campo de estudio giran alrededor de dos clases principales de materiales magnéticos:

- materiales magnéticos multifuncionales, que son una promesa para obtener materiales con propiedades de interés tecnológico que combinen más de dos propiedades; por ejemplo, ordenamiento magnético combinado con ferroelectricidad, conductividad o superconductividad [Gaspar *et al*, 2005; Bleuzen *et al*, 2000; Coronado *et al*, 2008 y 2000].

- magnetos moleculares, que comprenden a los magnetos de molécula simple (SMM) y los magnetos de cadena simple (SCM), estos últimos esencialmente son análogos 1D de los SMM [Bogani *et al*, 2008; Bagai *et al*, 2009].

Los magnetos moleculares son cúmulos moleculares de metales de transición que pueden retener la magnetización en la ausencia de un campo magnético, por debajo de la temperatura de bloqueo, sin la necesidad de interacciones intermoleculares de largo alcance. Los magnetos moleculares representan el dispositivo de almacenamiento de información más pequeño, el cual puede retener la información en una molécula más que en una partícula magnética o arreglo de partículas. Los magnetos moleculares están en el intervalo entre un magneto molecular y un nanomagneto y por lo tanto son diferentes de los magnetos clásicos de metales de transición, aleaciones metálicas y óxidos metálicos. Estas diferencias incluyen cristalinidad, solubilidad, monodispersión y la existencia de ligantes orgánicos en la periferia que prevén la comunicación entre los centros magnéticos de moléculas vecinas [Gatteshi *et al*, 2004; Gatteshi & Sessoli, 2003; Bogani *et al*, 2008].

1.3.3 Construcción de Magnetos Moleculares.

Este trabajo de investigación está enfocado al diseño, síntesis y estudio de nuevos magnetos moleculares, por lo que nos enfocaremos a las estrategias que existen para llevar a cabo su obtención. El diseño de nuevos magnetos moleculares requiere de la consideración de tres aspectos básicos [Wang *et al*, 2008]:

1.3.3.1 Co-ligantes

Muchos magnetos moleculares pueden ser construidos usando solo los iones metálicos y ligantes puente, pero dependiendo de la aplicación requerida, se usan los co-ligantes. Estos pueden ser terminales o puentes.

Los co-ligantes terminales [Cadiou *et al*, 2001; Zurowska *et al*, 2002] bloquean las posiciones de coordinación disponibles a los iones metálicos impidiendo así que se formen estructuras de alta dimensionalidad y poliméricas. Magnéticamente son adversos para el objetivo de obtener magnetos con temperaturas de Curie altas. Sin embargo, con este tipo de co-ligantes es fácil de obtener cúmulos magnéticos aislados, cadenas magnéticas 1D y láminas magnéticamente anisotrópicas.

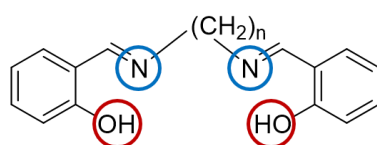
Los co-ligantes puente [Stamatatos *et al*, 2011; Serna *et al*, 2010] también son muy importantes, considerando su habilidad para comunicar los momentos magnéticos estos se dividen en: magnéticamente activos e inactivos. Los primeros no solo pueden influir en la estructura de los compuestos sino que también pueden modificar las propiedades magnéticas. Por otro lado, los inactivos solo contribuyen a la modulación estructural; si pueden modular las propiedades magnéticas de los compuestos por la modificación de los ángulos y distancias de enlace. Además pueden ser rígidos o flexibles. Al usar los co-ligantes rígidos algunas veces es posible la predicción de las estructuras resultantes. Por el contrario, la flexibilidad conformacional de los co-ligantes flexibles

ayuda a inducir una variedad de estructuras; por ejemplo, la formación de isómeros supramoleculares.

En este proyecto de investigación se utilizaron dos co-ligantes:

a) Co-ligantes tipo salen: Los co-ligantes tipo salen (Esquema 1), se obtienen de la condensación del salicilaldehído con diaminas. Estos co-ligantes son tetradentados, los átomos donadores son: dos nitrógenos de imina y dos oxígenos de fenolato. Los factores que han contribuido a la propagación y continuo interés en este tipo de moléculas son:

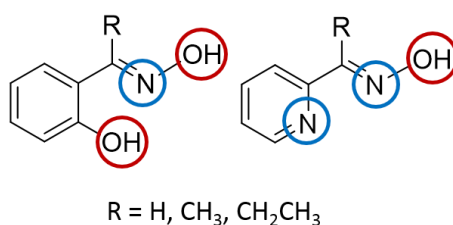
- Que pueden formar compuestos con diferentes geometrías de coordinación.
- Que pueden formar compuestos con propiedades catalíticas [Mal *et al*, 2015] y también ser modelos de sistemas biológicos [Maurya *et al*, 2015; Jiang *et al*, 2013].



Esquema 1. Estructura general y átomos donadores de los co-ligantes tipo salen.

Este tipo de co-ligantes usualmente forman compuestos mononucleares con geometrías cercanas a planos cuadrados, pero si se utilizan diaminas que tengan cadenas alifáticas con más de dos carbonos esto puede inducir varios grados de libertad y dar lugar a la formación de compuestos de coordinación mononucleares con diferentes geometrías, o a compuestos polinucleares [Pasini *et al*, 2000; Shit *et al*, 2009; Dey *et al*, 2014]. Esta última característica es la que nos llamó la atención porque pueden dar lugar a compuestos de coordinación con puentes μ -alcoxidos [Biswas *et al*, 2013] y la respuesta magnética es muy sensible al ángulo M-O-M que forman [Nishida *et al*, 1986].

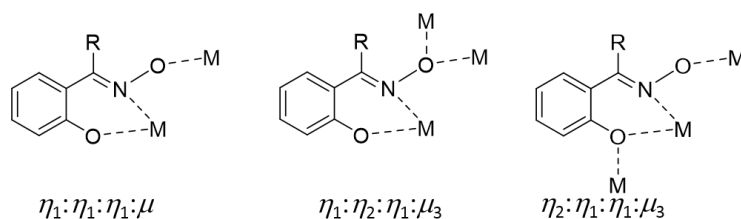
b) Co-ligantes tipo oxima: En la Esquema 2 se encuentra la estructura general de este tipo de co-ligantes. Se ha observado que este tipo de co-ligantes es activo magnéticamente, porque se puede modular el ángulo de torsión, M-N-O-M, para obtener la respuesta magnética que se desee [Milios *et al*, 2007].



Esquema 2. Estructura general y átomos donadores de los co-ligantes tipo oxima.

Entre las razones más importantes por las cuales se usan este tipo de co-ligantes están las siguientes:

- Son tres los diferentes modos de puenteo que presentan los co-ligantes tipo oxima, (Esquema 3), teniendo diferentes caminos de comunicación magnética que modulan el magnetismo.
- Se pueden modificar las diferentes posiciones del anillo aromático y así aislar los cúmulos magnéticos de los cúmulos vecinos, construyendo moléculas discretas o cadenas.
- Si se sustituye el hidrógeno del carbono (C=N) del grupo oxima se puede modificar el ángulo de torsión M-N-O-M y así modular el magnetismo.



Esquema 3. Diferentes modos de puenteo de los co-ligantes tipo oxima.

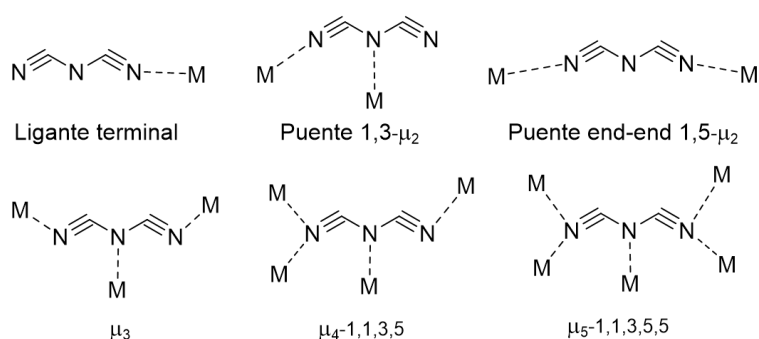
1.3.3.2 Ligantes puente

Los ligantes cortos de uno a tres átomos, tales como O^{2-} , OH^- , CN^- , N_3^- , $HCOO^-$, $C_2O_4^{2-}$, etc., tienen un rol clave en el intercambio magnético entre los iones metálicos. Generalmente los puentes cortos de tres átomos y conjugados son los más eficientes transmitiendo el acoplamiento magnético. Los más usados son, el azido N_3^- , formiato $HCOO^-$ y tiocianato SCN^- en la síntesis de magnetos moleculares. Estos puentes son particularmente adecuados por los siguientes aspectos:

- Presentan una gran variedad de modos de coordinación y modos de puenteo que los hace capaces de construir estructuras cristalinas interesantes.
- Pueden modular el acoplamiento magnético de fuerte a moderado dependiendo del modo de puenteo que presenten.
- Otra característica importante más o menos común en estos puentes es que usualmente existe un centro de inversión entre los dos iones metálicos puenteados.

Si solo se consideran los átomos que donan densidad electrónica algunos ligantes como la dicianamida, *dca*, pueden considerarse como ligantes puente de tres átomos.

En este proyecto de doctorado se utilizó principalmente el ligante puente *dca* para la síntesis de los compuestos de coordinación porque presenta diferentes modos de puenteo (Esquema 4), obteniéndose compuestos que tienen diferentes estructuras y diferentes respuestas magnéticas. Si durante la síntesis solo se emplea el *dca* e iones metálicos divalentes se pueden obtener estructuras 3D con espines cantedos y una respuesta ferro o antiferromagnética [Schlueter *et al*, 2004; Batten *et al*, 2003]. Pero si en la síntesis se utiliza un co-ligante se obtienen sistemas con diferentes dimensionalidades y por lo tanto con diferentes respuestas magnéticas [Colacio *et al*, 2005; Sun *et al*, 2005].



Esquema 4. Modos de puenteo del ligante puente dicianamida, dca.

También se usó el ligante puente tiocianato que se puede coordinar por el átomo de nitrógeno y por el átomo de azufre a un metal menos duro para modular el magnetismo resultante. En este trabajo de investigación no se pudo hacer esto pero es una línea de investigación que se seguirá explorando.

1.3.3.3 Acarreadores de espín

Pueden ser radicales libres orgánicos o iones metálicos de transición o lantánidos. En este trabajo nos enfocamos al uso de iones metálicos divalentes de la primera serie de metales de transición. El ion Cu(II) [Naiya *et al*, 2010], que generalmente da lugar a sistemas isotrópicos, los iones Co(II) [Titis and Boca, 2011] y Mn(II) [Boskovic *et al*, 2002] que son anisotrópicos y el ion Ni(II) [Bhar *et al*, 2011] que presenta desdoblamiento de campo cero, ZFS. Estos iones metálicos son interesantes por la variedad de números de coordinación, geometrías y respuestas magnéticas que exhiben.

1.3.4. Fundamentos teóricos de las espectroscopias de absorción

La radiación electromagnética puede ser descrita como la conjunción de campos eléctricos y magnéticos oscilantes e inseparables, que contienen paquetes de energía llamados cuantos o fotones. Las espectroscopias de absorción miden la energía absorbida por una muestra al pasar de un estado basal a un estado excitado. Esta energía corresponde a la de ondas electromagnéticas de diferentes naturaleza, IR, UV, visible, radiofrecuencia y microondas. Estos tipos de radiación se caracterizan por su frecuencia (ν), longitud de onda (λ) y número de onda (ν), la relación de estas con la energía es (Ecuación 1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu \quad \text{Ecuación 1}$$

donde $\nu = 1/\lambda$

1.3.3.1 Espectroscopia de UV-Vis

Es una espectroscopia de absorción electrónica que proporciona información acerca de la distribución de los orbitales moleculares, ya que la radiación electromagnética de la región del UV-Vis que se absorbe tiene exactamente la energía que corresponde a la diferencia entre el estado

basal y el estado excitado [Lever, 1997]. Como se sabe, en una molécula existen diferentes tipos de orbitales moleculares (σ , n , π y d) con diferentes energías en el estado basal, dando lugar a muchos estados excitados, (cada uno con su curva de potencial) [Drago, 1992]. Existen tres reglas de selección en esta espectroscopia:

- La regla de Laporte se aplica en moléculas con un centro de simetría, donde las transiciones permitidas son entre orbitales con diferentes simetrías $\psi_g \rightarrow \psi_u$ o $\psi_u \rightarrow \psi_g$ y las transiciones prohibidas son entre orbitales de igual simetría $\psi_g \rightarrow \psi_g$ o $\psi_u \rightarrow \psi_u$ (los subíndices g y u significan simétrico o anti simétrico al centro de inversión).
- Las transiciones entre estados de multiplicidad de espín diferentes son prohibidas, lo que quiere decir que el electrón no puede cambiar su número cuántico de momento magnético de espín durante la transición.
- Para moléculas sin centro de simetría las transiciones dependen de las simetrías del estado inicial y final, si el producto directo de las representaciones irreducibles del estado inicial y final por la del operador del momento dipolar eléctrico (M_x , M_y o M_z) es igual a A_1 la transición es permitida.

En los compuestos de coordinación con iones metálicos $3d$, la espectroscopia de UV-Vis es de gran utilidad para proponer o corroborar la geometría alrededor del ion metálico, así como establecer la estructura electrónica del ion metálico, ya que la diferencia de energía entre los orbitales d del ion metálico se encuentra en la región del visible.

Se puede obtener mucha información de un espectro de UV-Vis, de un compuesto de coordinación, debido a que los orbitales d de los iones metálicos se desdoblan de diferente manera dependiendo del tipo de ligante al que se coordinen, así como la disposición en el espacio que estos tomen alrededor del ion metálico. También las transiciones de transferencia de carga son huellas digitales de cada compuesto de coordinación, ya que dependen de los orbitales moleculares del ligante y el desdoblamiento de los orbitales d del ion metálico [Drago, 1992; Lever, 1997].

1.3.4.2 Espectroscopia de IR

La radiación en la región del infrarrojo tiene la energía comparable a aquella requerida para las transiciones vibracionales en la molécula. Para explicar esta espectroscopia consideremos la descripción clásica del movimiento vibracional en una molécula diatómica. Por lo tanto es conveniente considerar a la molécula diatómica formada por dos masas, A y B, conectadas por un resorte, si un desplazamiento de A y B se lleva a cabo, moviéndolos hasta A' y B', existirá una fuerza actuando para regresar al sistema a la posición de equilibrio. Si la fuerza que se extiende sobre todo el resorte, f , es proporcional al desplazamiento $-\Delta r$, (Ecuación 2).

$$f = -k \Delta r \quad \text{Ecuación 2}$$

el movimiento resultante cuando A' y B' se relajen será descrito por un movimiento de un oscilador armónico simple. En la ecuación 2 la constante de la ley de Hooke para el resorte es k , y se llama

constante de fuerza. Este modelo del resorte no funciona para una molécula debido a que un sistema molecular no puede ocupar estados de energía continuos, solo niveles de energía cuantizados. Un tratamiento mecánico cuántico del sistema molecular proporciona los niveles cuánticos vibracionales de los diferentes estados [Drago, 1992].

La interacción de la radiación infrarroja con una molécula involucra la interacción de la componente del campo eléctrico oscilante de la radiación con un momento dipolar eléctrico oscilante en la molécula. Por lo tanto, para que las moléculas absorban la radiación infrarroja, como energía de excitación vibracional, debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula cuando vibra, esta es la primera regla de selección en esta espectroscopia. La segunda regla de selección se deriva de la aproximación del oscilador armónico y establece que solo ocurren transiciones para $\Delta\nu = +1$, donde ν representa los estados vibracionales [Drago, 1992].

La posición de N átomos en una molécula puede ser descrita por coordenadas Cartesianas y el movimiento general de cada átomo puede ser descrito utilizando tres coordenadas de desplazamiento. Las moléculas tienen $3N$ grados de libertad. Ciertas combinaciones de estos grados de libertad corresponden a movimientos traslacionales y rotacionales sin cambios en las distancias de enlace, los cuales son sobre o alrededor de los ejes x , y , y z . En moléculas no-lineales existen $3N-6$ modos normales de vibración que resultan en el cambio de ángulos o distancias de enlace en la molécula. Los modos normales de vibración, son movimientos independientes y auto-repetitivos en la molécula. En moléculas lineales existen $3N-5$ modos normales de vibración [Drago, 1992].

1.3.4.3 Espectroscopia de EPR

La teoría de la espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica (EPR) es muy similar en concepto a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN). Ambas se ocupan de la interacción entre la radiación electromagnética con los momentos magnéticos; en el caso del EPR los momentos magnéticos surgen del movimiento de los electrones desapareados en la molécula. La diferencia de los estados de energía que surgen de la interacción de los momentos magnéticos de espín electrónico con el campo magnético se conoce como efecto Zeeman (Figura 3). El Hamiltoniano del efecto Zeeman para interacción de un electrón con el campo magnético aplicado es (Ecuación 3):

$$\hat{H} = g\beta H S_z \quad \text{Ecuación 3}$$

donde g tiene el valor correspondiente para un electrón libre que tiene un valor de 2.0023193, β es el magnetón de Bohr, S_z es el operador de espín y H es el campo magnético aplicado. Este Hamiltoniano opera con las funciones de espín electrónico, α y β que corresponden a $m_s = +1/2$ y $-1/2$ (Figura 1) La regla de selección del EPR es $\Delta m_s = \pm 1$. Si se tiene un núcleo con espín nuclear, I , diferente de cero entonces, la transición entre los estados m_I debe ser cero.

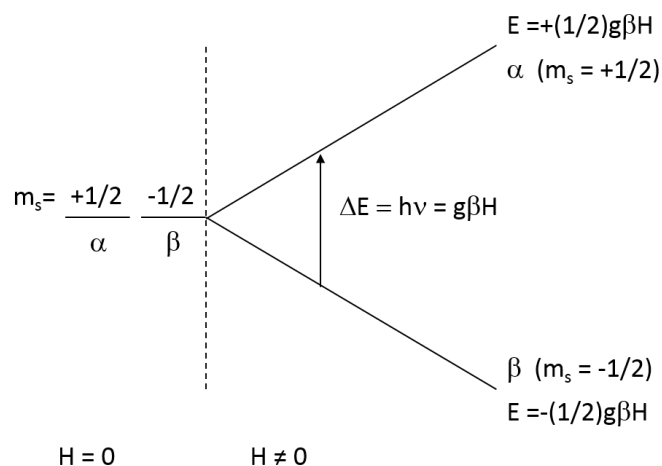


Figura 1. Desdoblamiento de los estados m_s por un campo magnético aplicado.

La diferencia de energía entre los estados m_s es de la región de las microondas. El experimento de EPR se lleva a cabo manteniendo la frecuencia fija. Las frecuencias más comunes son de la banda-X (9.5 GHz) y la de banda-Q (35 GHz). Al usar alta frecuencia se tiene mayor resolución, pero existen varias limitaciones; *i*) en banda-Q se utiliza menor cantidad de muestra, por lo que la sensibilidad es menor de lo que se predice y *ii*) mantener la homogeneidad de campo magnético es más difícil a alta frecuencia [Well and Bolton, 2007].

Ya que esta espectroscopia se basa en la interacción de electrones desapareados con un campo magnético, los espectros de compuestos de coordinación de iones metálicos de la primera serie de transición y lantánidos contienen una gran información de sus estructuras electrónicas y magnéticas. Información adicional y algunas complicaciones en la interpretación de los espectros se pueden obtener debido a: *i*) que existan orbitales d degenerados, teniendo un apreciable momento angular orbital y por lo tanto a un acoplamiento espín-orbita que da lugar a un desdoblamiento de campo cero (Z) y *ii*) que muchos compuestos de coordinación tienen más de un electrón desapareado. Por lo anterior la mayoría de los iones metálicos presentan valores de g anisotrópicos [Drago, 1992].

Un teorema que resume la interacción de sistemas multielectrónicos es la regla de Kramers. Esta establece que, si se tiene un número impar de electrones todos los niveles m_s deben de ser doblemente degenerados ($m_s = \pm 1/2$ a $\pm s$) en la ausencia de un campo magnético, por lo tanto, en un compuesto con un número impar de electrones siempre el nivel de más baja energía debe de ser un doblete, que se llama doblete de Kramers. Esta degeneración puede ser removida al aplicar un campo magnético y se observara un espectro de EPR. Por otro lado, para compuestos con un número par de electrones los valores de m_s van de 0, ± 1 a $\pm s$ y la degeneración de los niveles m_s puede ser completamente removida por una baja simetría del campo cristalino. Por lo tanto, como en este tipo de sistemas se tiene como estado de menor energía un singulete, al aplicar el campo magnético del EPR la separación de los niveles puede ser mayor a la energía de las microondas y no se observará el espectro de EPR. Para sistemas con espines enteros el hecho de que se observe o no la señal de EPR

depende de si la magnitud del desdoblamiento de campo cero es mayor o menor a la energía de las microondas (Figura 2) [Drago, 1992; Boca, 2004].

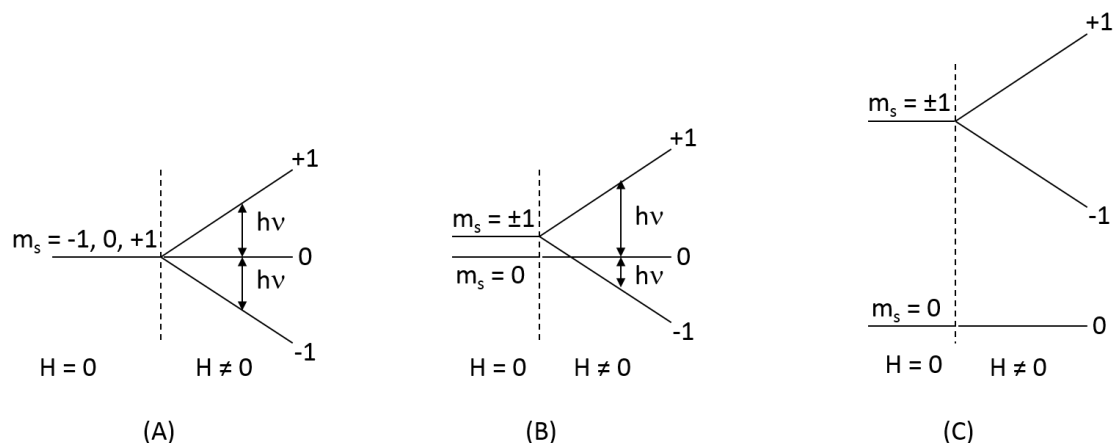


Figura 2. Diagrama de niveles de energía y transiciones para un ion o molécula con $S = 1$, (A) en la ausencia de ZFS, en el espectro de RPE se observaría una señal; (B) en presencia de un débil ZFS, en el espectro se observarían dos señales; y (C) en presencia de un fuerte ZFS, no se observaría espectro de RPE.

1.3.5. Magnetismo: curvas de χ vs T y M vs H

La respuesta magnética surge principalmente de los electrones en una molécula debido a que el momento magnético de un electrón es 10^3 veces mayor que el del protón. La circulación de electrones apareados da lugar a un efecto diamagnético, pero cuando se tienen electrones desapareados se observa un comportamiento magnético que se relaciona al número y al arreglo orbital de los electrones desapareados. El comportamiento magnético se determina cuando se mide la polarización magnética de una sustancia a través de un campo magnético aplicado. Es conveniente definir una cantidad llamada inducción magnética, B , para describir el comportamiento de un material en un campo magnético (Ecuación 4).

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

Donde H_0 es el campo magnético aplicado y M es la magnetización. Cuando se divide la Ecuación 4 por H_0 se obtienen las Ecuaciones 5 y 6:

$$\frac{B}{H_0} = 1 + 4\pi \frac{M}{H_0} = 1 + 4\pi\chi_v \quad \text{Ecuación 5}$$

$$\chi_v = \frac{M}{H_0} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde χ_v es la susceptibilidad magnética por unidad de volumen, B/H_0 es la permitividad del medio. Si se divide la χ_v por los gramos de compuesto que se usaron para la medición, se obtiene la

susceptibilidad por gramo χ_g (emu/g) y si esta última se multiplica por el peso molecular se obtiene la susceptibilidad molar χ_{mol} (emu/mol).

Se debe de tomar en cuenta que χ_{mol} es la suma algebraica de dos contribuciones asociadas con dos fenómenos diferentes (Ecuación 7):

$$\chi_{total} = \chi_D + \chi_P \quad \text{Ecuación 7}$$

donde χ_D y χ_P representan la susceptibilidad diamagnética y paramagnética, respectivamente. La primera es negativa y la segunda positiva. Cuando χ_D domina se dice que el compuesto es diamagnético, pero cuando la χ_P es la contribución dominante se dice que el compuesto es paramagnético [Kahn, 1993].

1.3.5.1 Diamagnetismo

El diamagnetismo es fundamental en todos los compuestos y su contribución es negativa, del orden de 10^{-6} a 10^{-7} emu mol⁻¹, a la susceptibilidad magnética total del compuesto. Todas las moléculas presentan este comportamiento magnético ya que se debe al movimiento de los electrones apareados en la molécula. Esta circulación genera un campo opuesto al campo magnético aplicado. A través de una extensa recopilación de datos empíricos Pascal propuso que la susceptibilidad diamagnética puede ser representada por la Ecuación 8 [O'Connor, 1982]:

$$\chi_D = \lambda + n_i \chi_i \quad \text{Ecuación 8}$$

donde λ es una corrección que depende del tipo de enlaces que están presentes en la molécula, n_i es el número de átomos de cada tipo y χ_i es la contribución a la susceptibilidad de cada uno de los átomos en la molécula, que se conocen como constantes de Pascal. Es importante recordar que aunque se conocen como constantes de Pascal estas no son en sí constantes por eso se tiene que tomar en cuenta el tipo de enlace que forman [O'Connor, 1982; Bain and Berry, 2008].

1.3.5.2 Paramagnetismo

El paramagnetismo es generado por la tendencia del momento angular magnético de orientarse a favor del campo magnético. En este tipo de comportamiento no existe una interacción de los momentos magnéticos con los momentos magnéticos vecinos. A temperatura ambiente el paramagnetismo es usualmente de 1 a 3 órdenes de magnitud mayor que el diamagnetismo y resulta en una contribución positiva a la susceptibilidad magnética. Pierre Curie propuso una ecuación empírica a través de los experimentos de susceptibilidad magnética obteniendo que la susceptibilidad para compuestos paramagnéticos es inversamente proporcional a la temperatura (Ecuación 9) [O'Connor, 1982].

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{Ecuación 9}$$

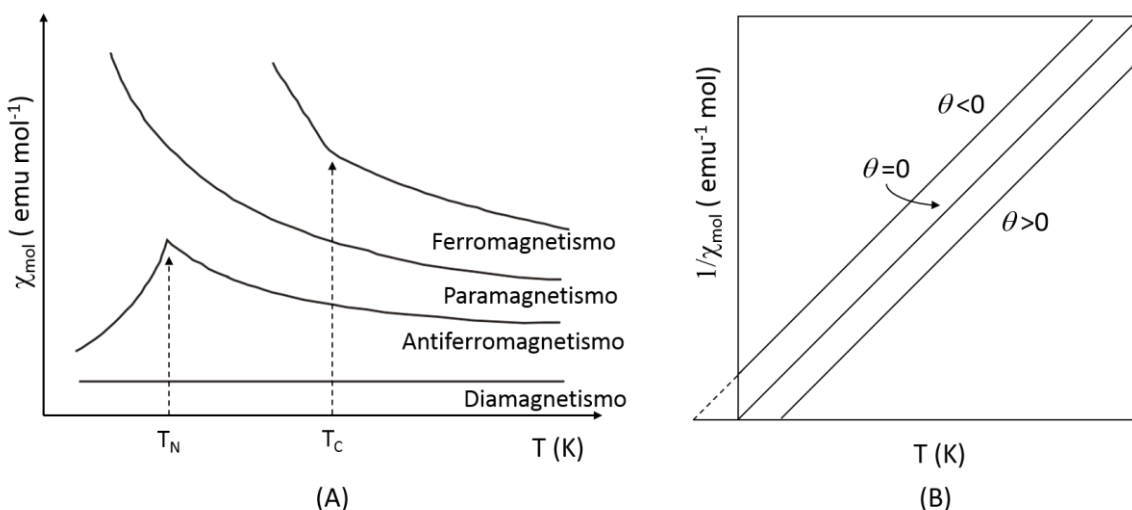


Figura 3. (A) Dependencia de los compuestos diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos respecto a T; (B) comportamiento de 1/χ de materiales paramagnéticos, antiferromagnéticos y ferromagnéticos respecto a T.

Cálculos teóricos han mostrado que la constante de Curie, C, para un ion metálico orbitalmente cuencheado es dependiente del número de electrones desapareados y el valor de g del compuesto. La mayoría de los compuestos presentan interacciones con los momentos magnéticos vecinos, cuando esta interacción es débil se puede tratar como una perturbación. Esta perturbación se puede tratar en la ecuación 9 reemplazando la temperatura por (T-θ), dando lugar a la ley de Curie-Weiss, Ecuación 10 [Drago, 1992],

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde θ es la constante de Weiss y tiene unidades de Kelvin. Cuando se tiene un compuesto paramagnético puro el valor de θ es cero. Si θ > 0 se tiene un comportamiento ferromagnético, pero si θ < 0 el comportamiento es antiferromagnético. Gráficamente se puede saber el tipo de comportamiento, si se gráfica el inverso de la susceptibilidad contra la temperatura o simplemente la susceptibilidad contra la temperatura (Figura 3).

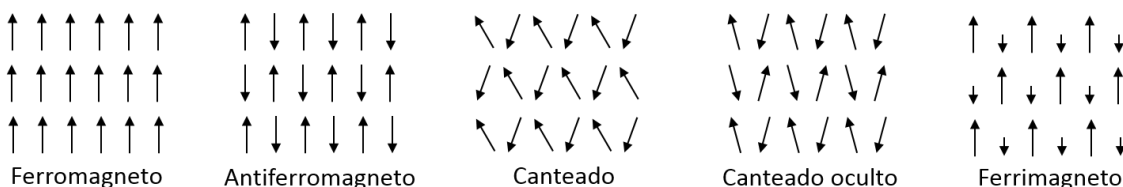


Figura 4. Representación bi-dimensional de la orientación de los momentos magnéticos en diferentes tipos de estructuras magnéticas.

Si la interacción entre los momentos magnéticos vecinos es muy grande y se tienen otras contribuciones como, ZFS, acoplamiento espin-orbita, interacciones antisimétricas, etc., se pueden tener diferentes estructuras magnéticas (Figura 4) y será necesario construir un Hamiltoniano que tome en cuenta todas las interacciones para obtener una ecuación de susceptibilidad que explique el comportamiento magnético observado [O'Connor, 1982].

1.3.5. Difracción de rayos-X

Una forma conveniente y conceptualmente fácil de describir la difracción de rayos-X de monocristales es considerar que los haces difractados son reflejados desde los planos en la red cristalina, análogo a la reflexión de un objeto por un espejo. La expresión matemática usada para describir como los rayos-X interactúan con la red cristalina para producir los patrones de difracción está dada por la ley de Bragg (Ecuación 11):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 11}$$

donde n es un número entero no nulo, λ es la longitud de onda de la radiación, d es la distancia perpendicular entre planos adyacentes, y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano difractado. Para que la difracción ocurra es necesario que las ondas generadas estén en fase cuando se reflejan desde los planos, lo que se conoce como interferencia constructiva [Drago, 1992].

Una celda unidad se designa por seis parámetros de red a, b, c, α, β y γ . Estos corresponden a las longitudes de la celda y los ángulos entre ellas, α es el ángulo entre b y c , β es el ángulo entre a y c , y γ es el ángulo entre a y b . El volumen de la celda unidad puede ser obtenido de la Ecuación 12:

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad \text{Ecuación 12}$$

Existen siete sistemas cristalinos: cúbico, hexagonal, romboédrico, tetragonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico. Debido a que existen sistemas simples, centrado en el cuerpo y centrado en las caras. Estos siete sistemas cristalinos dan lugar a catorce redes de Bravais.

Existen 230 grupos espaciales para describir la simetría de la red cristalina. A diferencia de la simetría puntual que usa cinco operaciones de simetría (rotación propia e impropia, reflexión, inversión e identidad), la simetría espacial usa dos operaciones adicionales la rotación de tornillo y la reflexión-deslizamiento [Drago, 1992].

1.4 HIPOTESIS

Es posible a partir de síntesis tradicional encontrar las condiciones óptimas y reproducibles de reacción entre los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Co(II) y Mn(II), los co-ligantes 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol y la salicilaldoxima, y los ligantes puente dicianamido y tiocianato, para obtener nuevos compuestos de coordinación que tengan propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales que puedan ser usadas para establecer correlaciones magneto-estructurales.

1.5 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar y caracterizar estructural, espectroscópica y magnéticamente los compuestos de coordinación obtenidos por síntesis tradicional de los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Co(II) y Mn(II) con co-ligantes tipo salen y oxima y los ligantes puente dicianamido y tiocianato.

1.6 OBJETIVOS PARTICULARES

- Llevar a cabo las pruebas por UV-Vis de inhibición del radical libre DPPH con el compuesto de coordinación [Cu₂(*thb*)].
- Establecer las condiciones óptimas y reproducibles de reacción para la obtención de los compuestos de coordinación utilizando los iones metálicos Cu(II), Ni(II), Co(II) y Mn(II), los co-ligantes 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol y la salicilaldoxima, y los ligantes puente dicianamido y tiocianato, por síntesis tradicional.
- Caracterizar los compuestos obtenidos por espectroscopia electrónica de UV-Vis, por el desdoblamiento de los orbitales *d* del ion metálico y el desplazamiento de los OM del co-ligante y por IR para saber si se coordina o no el ligante puente.
- Caracterizar magnéticamente los compuestos obtenidos por espectroscopia de EPR a 300 y 77 K, para conocer la estructura magnética de los espines electrónicos, y por mediciones de χ vs T y M vs H.
- Llevar a cabo las mediciones de difracción de rayos-X en monocristal de los compuestos, para conocer su estructura cristalina y el ordenamiento espacial de las moléculas.
- Integrar los datos obtenidos de todas las espectroscopias, la caracterización magnética y estructural para hacer las correlaciones magneto-estructurales.

2.1 METODOLOGIA

2.1.1 Instrumentación

Los espectros de IR se miden en un espectrofotómetro Nicolet-Magna 750 en la región del IR medio ($\nu = 400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) empleando pastillas comprimidas de KBr. Los espectros de UV-Vis se miden en disolución de CH₃OH a temperatura ambiente, en la región de $\lambda = 200$ hasta $\lambda = 1200$ nm, en un equipo Shimadzu UV-Vis 3100S, utilizando celdas de cuarzo de 1 cm de longitud. Las concentraciones de las disoluciones son (Tabla 1):

Tabla 1. Concentraciones Molares de las muestras en las mediciones de UV-Vis

Compuesto	Bandas <i>d-d</i>	Espectro completo
[Cu ₂ (HL)(dca)(Cl)], 1	1.77×10^{-3}	2.91×10^{-5}
[Cu ₂ (HL)(dca)(Br)], 2	1.55×10^{-3}	2.55×10^{-5}
[Cu ₃ (HL)(L)(NCS)], 3	8.74×10^{-4}	7.28×10^{-5}
[Ni(HL)(dca)], 4	6.76×10^{-4}	1.97×10^{-5}
[Mn(HL)(dca)], 5		5.15×10^{-6}
[Co ₃ (HL) ₂ (μ -AcO) ₂ (AcO) ₂], 6	2.03×10^{-3}	3.39×10^{-5}
[Ni ₃ (HL) ₂ (AcO) ₂], 7	1.12×10^{-3}	1.10×10^{-5}
[Mn ₆ (sao) ₆ (oxo) ₂ (dca) ₂ (H ₂ O) ₃ (CH ₃ CN)], 10	7.40×10^{-4}	1.48×10^{-5}

Tabla 2. Peso en mg de muestra, capsula de gel, eicoseno y teflón que se usa para las mediciones de χ vs T y M vs H.

Nombre de la muestra	Muestra	Capsula	Eico	Teflon	$\chi_D \times 10^{-6}$ (emu mol ⁻¹)
[Cu ₂ (HL)(dca)(Cl)], 1	8.48			5.24	
[Cu ₂ (HL)(dca)(Br)], 2	9.66			5.03	-230.91
[Cu ₃ (HL)(L)(NCS)], 3	5.52	37.07	27.49		-385.43
[Ni(HL)(dca)], 4	28.32	36.67	24.13		-190.31
[Mn(HL)(dca)], 5	8.73	36.26	19.84		-200.31
[Co ₃ (HL) ₂ (μ -AcO) ₂ (AcO) ₂], 6	9.05			7.49	-519.56
[Ni ₃ (HL) ₂ (AcO) ₂], 7	18.49	37.11	35.93		-431
[Co ₆ (L) ₄ (dca) ₂ (oxo) ₂], 8	16.93	37.37	27.62		-800.70
[Co ₆ (L) ₄ (SCN) ₂ (oxo) ₂], 9	27.70	37.86	20.76		-787.08
[Mn ₆ (sao) ₆ (oxo) ₂ (dca) ₂ (H ₂ O) ₃ (CH ₃ CN)], 10	8.62			4.88	-573.04

Los espectros de EPR se miden en muestras en polvo, usando banda-X (9 GHz) los compuestos **1-4** y **7** en un equipo Bruker ESP 300E y los compuestos **6** y **8-10** en un equipo. Las mediciones de susceptibilidad magnética se llevan a cabo en muestras en polvo en un intervalo de temperatura de

2 K a 300 K, en un magnetómetro Quantum Design MPMS-XL7 SQUID con un campo magnético de 7 T. Las muestras se muelen y se colocan en una capsula de gel fijándolas con pequeñas cantidades de eicoseno o teflon para no permitir el movimiento del polvo durante la medición. Los datos se corrigen para eliminar el diamagnetismo de la capsula, el eicoseno, teflón y la contribución diamagnética del compuesto de coordinación se calcula con las constantes de Pascal, Tabla 2.

La colección de datos de rayos-x se miden en un difractometro Agilent SUPERNOVA con radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), la reducción de datos y el refinamiento de la celda unidad se llevan a cabo con el software CrysAlisPro. Las estructuras se resuelven por métodos directos usando SHELXS-97 [Sheldrick, 2008] y se refinan por la técnica de mínimos cuadrados de matriz completa en F^2 usando Olex2 [Dolomanov et al, 2009]

2.1.2 Reactivos

El DPPH, salicilaldehido, el 1,3-diamono-2-propanol, el co-ligante salicilaldoxima, los ligantes puente $\text{NaN}(\text{CN})_2$ y KSCN , las sales metálicas de cloruro, bromuro, nitrato y acetato de los iones metálicos $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ y $\text{Mn}(\text{II})$, así como los disolventes CH_3OH , CH_3CN , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, H_2O destilada y la base $\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$ son adquiridos en fuentes comerciales y utilizados sin ningún tratamiento previo.

2.1.3 Prueba con DPPH

La habilidad de donar hidrógenos o atrapar radicales libres del $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ se evalúa usando un el radical estable 1,1-difenil-2-picrilhidracil, DPPH. La mezcla de reacción se compone de 1.5 mL de 0.2 y 0.3 μM de DPPH y 20 mL de $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ en un volumen total de 3 mL en una disolución de CH_3OH . Se preparo una disolución madre de $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ en CH_3OH a partir de la cual se prepararon disoluciones con concentraciones en un intervalo de 5-100 μM . el ensayo se llevó a cabo por triplicado utilizando las dos fases cristalinas del compuesto $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$.y una disolución de DPPH 0.2 mM. La mezcla de reacción se hizo a temperatura ambiente y se dejó reaccionar por 15 min y luego llevó a cabo el UV-Vis en un espectrofotómetro Shimadzu UV-3100S ($\lambda = 200\text{-}1100 \text{ nm}$).

2.1.4 Síntesis

Co-ligante H_3L . El co-ligante se obtiene por la condensación del salicilaldehido y el 1,3-diamono-2-propanol, con la metodología reportada en la literatura [Nishida, 1986].

La síntesis de los compuestos de coordinación se lleva a cabo usando la misma metodología. Se disuelve el co-ligante en el disolvente óptimo para cada compuesto, inmediatamente después se agregan 0.2 mmol de $\text{N}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$, esta mezcla se deja reaccionar por 30 min. Pasado este tiempo se agrega gota a gota la sal metálica disuelta en el disolvente óptimo para cada compuesto, inmediatamente que se agrega la disolución de la sal metálica se observa un cambio de color y se deja reaccionar por otros 30 min. Por último, se adiciona el ligante puente disuelto en H_2O , la mezcla de reacción se deja un par de minutos se detiene y se filtra. La mezcla de reacción se deja en un

sistema de difusión con éter en el caso de los compuestos **1-3**, **5**, **6** y **8-10** y para los compuestos **4** y **7** el sistema de difusión utilizando es agua.

En la parte siguiente se especifican los disolventes usados y las relaciones estequiométricas para cada compuesto de coordinación:

[Cu₂(HL)(Cl)(dca)], **1**. Relación estequiométrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.2 mmol (34 mg) de CuCl₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento de 60%. IR (cm⁻¹): 1637 ν(C=N), 2308, 2237, 2177 ν(dca). UV-Vis λ_{max}/nm (ε_{max}/M⁻¹cm⁻¹): 222 (43293.3), 239 (35477.9), 271 (22349.3), 298 (5690.1), 363 (8878), 630 (56.1), 841 (21.3), 972 (16.2). EPR: 300K g (Δm_s = 2) = 4.242, g₁ = 2.272, g₂ = 2.059, g₃ = 1.991, 77K g (Δm_s = 2) = 4.269, g₁ = 2.302, g₂ = 2.062, g₃ = 1.998. Susceptibilidad magnética χ^T^{300K} = 0.36 emu mol⁻¹ K. Anal. Elem. C₁₉H₁₆ClN₅O₃Cu₂: C, 43.48, H, 3.07, N, 13.34%; Encontrado: C, 43.4, H, 3.11, N, 13.28%.

[Cu₂(HL)(Br)(dca)], **2**. Relación estequiométrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.2 mmol (44.6 mg) de CuBr₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento de 65%. IR (cm⁻¹): 1620 ν(C=N), 2335, 2264, 2208 ν(dca). UV-Vis λ_{max}/nm (ε_{max}/M⁻¹cm⁻¹): 222 (36369.8), 239 (32107.1), 270 (20922.4), 297 (4927.5), 363 (8529.3), 643 (171.8), 826 (43.5). EPR: 300K g (Δm_s = 2) = 4.241, g₂ = 2.058, g₃ = 1.997, 77K g (Δm_s = 2) = 4.266, g₁ = 2.219, g₂ = 2.072, g₃ = 2.000. Susceptibilidad magnética χ^T^{300K} = 0.17 emu mol⁻¹ K. Anal. Elem. C₁₉H₁₆BrN₅O₃Cu₂: C, 40.08, H, 2.83, N, 12.30%; Encontrado: C, 40.11, H, 2.88, N, 12.40%.

[Cu₃(HL)(L)(NCS)], **3**. Relación estequiométrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.1 mmol (24.1 mg) de Cu(NO₃)₂ y 0.1 mmol (8.1 mg) de KSCN. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento de 72%. IR (cm⁻¹): 1631 ν(C=N), 2086 ν(SCN). UV-Vis λ_{max}/nm (ε_{max}/M⁻¹cm⁻¹): 222 (15021.3), 240 (13814.1), 261 (6968.7), 271 (8573.8), 362 (3521.5), 626 (420.6), 773 (130.3). EPR: 300K, g_{||} = 2.210, g_⊥ = 2.047, 77K, g_{||} = 2.210, g_⊥ = 2.043. Susceptibilidad magnética χ^T^{300K} = 1.23 emu mol⁻¹ K. Anal. Elem. C₃₅H₃₁N₅O₆SCu₃: C, 49.42, H, 3.54, N, 8.48%; Encontrado: C, 49.44, H, 3.55, N, 8.48%.

[Ni(HL)(dca)], **4**. Relación estequiométrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.2 mmol (47.5 mg) de NiCl₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento de 90%. IR (cm⁻¹): 1635 ν(C=N), 2308, 2237, 2175 ν(dca), 1635 ν(C=N). UV-Vis λ_{max}/nm (ε_{max}/M⁻¹cm⁻¹): 221(55336.1), 235(67204.7), 258(64618), 348(10600.5), 405(7912.5), 576(24.8), 976(15.7), 1023(15.7), 1100(17). Susceptibilidad magnética χ^T^{300K} = 1.17 emu mol⁻¹ K.

[Mn(HL)(dca)], **5**. Relación estequiométrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.2 mmol (57.3 mg) de MnBr₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃CN como disolvente de reacción. Rendimiento de 90%. IR (cm⁻¹): 2285, 2229, 2166 ν(dca), 1616 ν(C=N). UV-

Vis λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$): 235(128639.1), 278(76252.1), 298(51222.8), 375(22312), 494(3104).
EPR: 300K, $g = 1.992$, 77K, $g = 1.995$. Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 2.39$ emu mol⁻¹ K.

[Co₃(HL)₂(μ -AcO)₂(AcO)₂], **6**. Relación estequiometrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.3 mmol (74.7 mg) de Co(AcO)₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento de 75%. IR (cm⁻¹): 1631 ν (C=N), 1598 and 1560 ν_{as} (COO⁻), 1450 and 1404 ν_{sy} (COO⁻). UV-Vis λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$): 217 (23838), 227.5 (26369), 256 (26728), 380 (3119), 552 (184), 659 (98), 860 (22). Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 3.242$ emu mol⁻¹ K. Anal. Elem. C₄₂H₄₄N₄O₁₄Co₃: C, 50.16, H, 4.41, N, 5.57%; Encontrado: C, 50.04, H, 4.39, N, 5.56%.

[Ni₃(HL)₂(AcO)₂], **7**. Relación estequiometrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.3 mmol (74.6 mg) de Ni(AcO)₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa CH₃OH como disolvente de reacción. Rendimiento 85%. IR (cm⁻¹): 1620 ν (C=N), 1598 ν_{as} (COO⁻), 1442 ν_{sy} (COO⁻). UV-Vis λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/M^{-1}cm^{-1}$): 205 (921685), 221 (784432), 239 (960770), 260 (835334), 306 (159976), 340 (173611), 402 (106348), 570 (121), 770 (79), 808 (81), 1106 (78), 1161 (79). Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 3.300$ emu mol⁻¹ K. Anal. Elem. C₃₈H₃₈N₄O₁₀Ni₃: C, 51.47, H, 4.32, N, 6.32%; Encontrado: C, 51.50, H, 4.29, N, 6.32%.

[Co₆(L)₄(dca)₂(oxo)₂], **8**. Relación estequiometrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L₁, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.3 mmol (87.3 mg) de Co(NO₃)₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa una mezcla CH₃OH/ CH₃CN como disolvente de reacción. Rendimiento de 85%. IR (cm⁻¹): 1633 ν (C=N), 2270, 2216, 2158 ν (dca). Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 5.23$ emu mol⁻¹ K.

[Co₆(L)₄(SCN)₂(oxo)₂], **9**. Relación estequiometrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de H₃L, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.3 mmol (87.3 mg) de Co(NO₃)₂ y 0.1 mmol (8.1 mg) de KSCN. Se usa una mezcla CH₃OH/ CH₃CN como disolvente de reacción. Rendimiento de 88%. IR (cm⁻¹): 1633 ν (C=N), 2086 ν (SCN). Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 8.74$ emu mol⁻¹ K.

[Mn₆(sao)₆(oxo)₂(dca)₂(H₂O)₃(CH₃CN)], **10**. Relación estequiometrica: 0.1 mmol (29.8 mg) de sao, 0.2 mmol (20.2 mg) de N(CH₃CH₂)₃, 0.1 mmol (25.1 mg) de Mn(NO₃)₂ y 0.1 mmol (8.9 mg) de NaN(CN)₂. Se usa una mezcla CH₃OH/ CH₃CN como disolvente de reacción. Rendimiento de 89%. IR (cm⁻¹): 3417 ν (O-H), 2285, 2156 ν (dca), 1598 ν (C=N). Susceptibilidad magnética $\chi T^{300K} = 16.12$ emu mol⁻¹ K.

2.2 SINTESIS

Las reacciones al inicio se llevaron a cabo sin usar una base, ya que se sabe que los hidrógenos de los grupos OH son ácidos, pero no se obtuvieron buenos resultados, ya que se favorecía la hidrólisis del co-ligante, debido al pH ácido y la humedad del medio ambiente y en el disolvente, es por esto que se utiliza N(CH₃CH₂)₃ como receptor de los protones. Se probaron las reacciones usando otras bases orgánicas como N(CH₃)₃ y N(Bu)₄OH, pero solo se obtienen líquidos altamente viscosos y no se obtienen cristales.

En todas las reacciones se parte de los iones metálicos en estado de oxidación +2, pero en los compuestos **5** y **10** con manganeso y **6**, **8** y **9** con cobalto, el estado de oxidación de los iones metálicos cambia a +3. La oxidación de los iones metálicos se lleva a cabo por la presencia de O₂ atmosférico [Milios *et al*, 2007]. Esto explica la presencia de los ligantes oxo en los compuestos **8-10**.

3. RESULTADOS Y SU DISCUSION

Como se explica en la parte experimental, aunque se utiliza el mismo co-ligante para la síntesis de los compuestos **1-9**, se varía la relación estequiometrica y el contra ion de la sal metálica lo que da lugar a diferentes grupos de estructuras cristalinas. Por lo tanto, para facilitar la discusión de los resultados, esta se hará tomando en cuenta estos grupos.

Generalidades

El ion Cu(II) es uno de los iones metálicos que más se ha estudiado en la química de coordinación, debido a: *i*) que se encuentra en varios sistemas biológicos, como metalo-enzimas, en procesos de transporte de oxígeno, transferencia de electrones o en reacciones de oxidación, *ii*) y para el estudio y comprensión de sistemas moleculares ya que solo tiene un electrón desapareado, lo que facilita la interpretación de los diferentes estudios espectroscópicos. Por lo tanto, la investigación se ha dedicado al diseño, síntesis y estudio de compuestos de coordinación de Cu(II) con diferentes ligantes, debido a que tienen aplicaciones en magnetismo, en química de materiales y biología [Das *et al*, 2011; Sadhukhan *et al*, 2011].

La actividad antioxidante de compuestos de coordinación de cobre y cromo ha sido probada tanto en modelos *in vitro* como *in vivo* por ejemplo: análisis cinético de 1,1-difenil-2-picrilhidracil (DPPH), radiación gamma de microsomas de hígado de rata, oxidación de lipoproteína de baja densidad inducida por 2,2-azobis(2-amidinopropano)dihidroclorado (AAPH) así como la oxidación linoleica inducida por AAPH. Los radicales libres son en la mayoría de los casos fisiológicamente producidos por la célula. Un ejemplo es la formación del radical anión superóxido ($O_2^{\cdot-}$) que se forma durante la respiración y el radical monóxido de nitrógeno (NO) que se forma por la activación de la óxido nítrico sintetasa [Morales *et al*, 2015]. En algunos casos la sobre producción de radicales, así como la formación de radicales tóxicos causa daño a las moléculas resultando en enfermedades. El estrés oxidativo es generado por el incremento en la producción de radicales libres lo que va unido a un proceso inflamatorio. Por lo tanto, los compuestos de coordinación con propiedades de atrapar radicales libres son usados para inhibir la actividad de estos y por lo tanto ayudar a prevenir enfermedades [Pacher *et al*, 2007].

Los compuestos dinucleares de Cu(II) puenteados por oxígeno, nitrógeno o halogenuros, son de gran interés por las correlaciones magneto-estructurales reportadas por Hadfield y Hodgson [Crawford *et al*, 1976]. Ellos han establecido que el ángulo Cu-X-Cu, la distancia Cu...Cu y la respuesta magnética tienen una dependencia lineal. Si el ángulo es mayor a 98° el acoplamiento magnético será antiferromagnético, pero si el ángulo es menor a 98° la respuesta magnética será ferromagnética. También el uso de diferentes ligantes puente tales como dicianamido, hidroxilo, halogenuros, etc., han permitido la síntesis de una amplia variedad de compuesto polinucleares con diferentes topologías y propiedades magnéticas.

Sadhukhan y colaboradores [Sadhukhan *et al*, 2011], han reportado un compuesto de coordinación de Cu(II), utilizando como co-ligante un grupo salen y como puente *dca*. El compuesto de coordinación presenta un ordenamiento cristalino 2D, donde los iones Cu(II) están comunicados por los *dca* y los oxígenos del grupo salen. El comportamiento magnético es antiferromagnético fuerte y presenta una actividad tipo catecoloxidasa.

Con base en lo mencionado se propuso probar la actividad como inhibidor de radicales libres de $[Cu_2(thb)]$. Por la facilidad que tiene los co-ligantes tipo salen de puentear iones metálicos a través de los oxígenos de los fenoles, es que uno de los objetivos fue la síntesis de los compuestos de

coordinación con el ion Cu(II) y los ligantes puente propuestos. Para esto se utilizaron diferentes sales del ion metálico, tales como cloruro y bromuro, **1** y **2**, donde los halogenuros respectivos pueden funcionar ligantes puente y así procurar diferentes caminos de comunicación magnética. Posteriormente se utilizaron las sales de nitrato y sulfato obteniendo a **3**, con el objetivo de saber el efecto que se tendría sobre la estructura y la respuesta magnética.

Pruebas del compuesto $[Cu_2(thb)]$ como inhibidor de radicales libres

$[Cu_2(thb)]$ se sintetizó y caracterizó durante el trabajo de maestría [Baca-Solis *et al*, 2012]. Este está formado por el ligante dendrítico *thb* coordinado a dos iones Cu(II), los cuales tienen una estructura pentacoordinada.

El radical DPPH es comúnmente usado para evaluar la capacidad de atrapar o inhibidor de radicales de diferentes compuestos. El DPPH se caracteriza por tener una señal en UV-Vis a 514 nm y al aceptar un electrón o un protón se vuelve una molécula diamagnética estable. Los antioxidantes por otro lado donan fácilmente protones al DPPH, en este caso el donador de un electrón es el ion Cu(II).

En la Figura 5 se puede ver la banda característica del DPPH en 514 nm. Al llevar a cabo la reacción del DPPH y $[Cu_2(thb)]$ a diferentes concentraciones se obtienen los otros espectros de la Figura 5. En esta figura se observa como desaparece la señal del DPPH lo que nos informa que los radicales libres están siendo atrapados por el compuesto de Cu(II).

El mecanismo que se propone es que el ion Cu(II) acepta el electrón y pasa de un estado de oxidación 2+ a 1+. Esto se comprueba porque en los espectros de UV-Vis (Figura 5) se observa la desaparición de las transiciones *d-d* y las transferencias de carga ligante-metal, lo que nos informa del cambio de estado de oxidación.

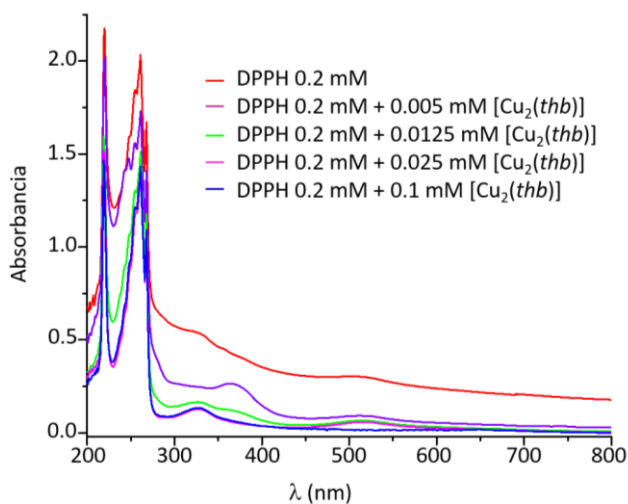


Figura 5. Espectros de UV-Vis de la mezcla DPPH + $[Cu_2(thb)]$ a diferentes concentraciones.

La prueba de DPPH informa que $[Cu_2(thb)]$ inhibe los radicales libres pero para saber la eficacia de inhibición se llevó a cabo la prueba de concentración inhibitoria media máxima IC_{50} , esta es una

medida de la eficacia de una sustancia en la inhibición de una función biológica o bioquímica específica. La IC_{50} del $[Cu_2(thb)]$ se comparó con la del Trolox, que es un análogo de la Vitamina E. Por comparación la es $IC_{50} [Cu_2(thb)] = 16.5 \mu M$ frente a la $IC_{50} Trolox = 36.9 \mu M$. Lo anterior nos informa que $[Cu_2(thb)]$ es un inhibidor tan fuerte como el Trolox.

Estructura cristalina.

$[Cu_2(HL)(dca)(Cl)]$, **1** y $[Cu_2(HL)(dca)(Br)]$, **2**

Los diagramas ORTEP de las unidades asimétricas de los compuestos de coordinación $[Cu_2(HL)(dca)(Cl)]$ **1** y $[Cu_2(HL)(dca)(Br)]$ **2** se muestran en la Figura 6. Las distancias y ángulos de enlace se encuentran en el Apéndice A, Tablas 1 y 2. Estas distancias coinciden con las reportadas en la literatura [Hopa *et al*, 2016; Sadhukhan *et al*, 2011; Zhou *et al*, 2015]. Ambos compuestos cristalizan en una celda monoclinica con un grupo espacial $P2_1/n$. La unidad asimétrica de **1** está formada por dos iones Cu(II), un co-ligante HL^{-2} , un Cl^{-1} y un dca . La de **2** es igual solo que cambia el Cl^{-1} por Br^{-1} . En **1** y **2** la geometría alrededor de los iones Cu1 y Cu2 es pentacoordinada casi perfecta como lo indica el parámetro de distorsión τ_5 [Adisson *et al*, 1984], $\tau_{Cu1}^1 = 0.09$ y $\tau_{Cu2}^1 = 0.01$ y $\tau_{Cu1}^2 = 0.06$ y $\tau_{Cu2}^2 = 0.04$, que se obtiene restando los dos ángulos más grandes alrededor del ion metálico y la diferencia se divide entre 60° . Si $\tau_5 = 0$ entonces se tiene una pirámide de base cuadrada perfecta, pero si $\tau_5 = 1$ entonces la geometría alrededor del ion metálico es de bipirámide trigonal.

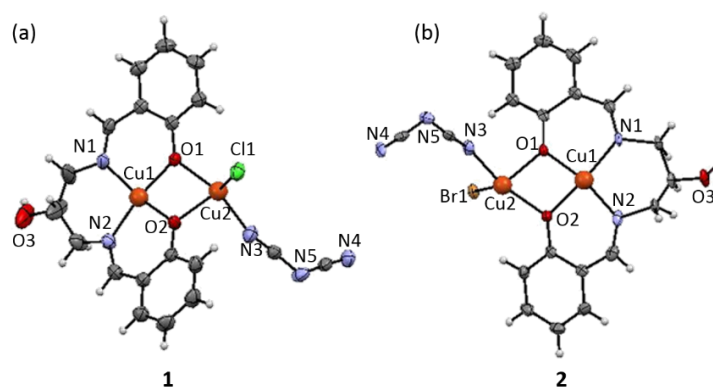


Figura 6. Unidad asimétrica de los compuestos de coordinación, (a) **1** y (b) **2**.

En **1**, el ion Cu1 está coordinado, en la base de la pirámide, a los átomos N1, N2, O1 y O2 del co-ligante HL^{-2} y en la posición apical a un ion Cl^{-1} (Figura 7a). En la base de la pirámide el ion Cu2 está coordinado al O1 y O2 del co-ligante HL^{-2} y al N3 y N4 de dos ligantes puente dca . Al igual que el Cu1 en la posición apical está coordinado el Cl^{-1} . En **2** (Figura 7b) los iones Cu(II) tiene los mismos átomos coordinados en la base de la pirámide cuadrada, la diferencia es que las posiciones apicales están ocupadas por el Br1. Como se observa en la Figura 7, los iones Cu1 y Cu2, tanto en **1** como en **2**, están puenteados por diferentes átomos:

- A través de los oxígenos, O1 y O2, de los fenolatos se están puenteados doblemente los iones Cu1 y Cu2 con ángulos Cu1-O-Cu2 para **1** de 99.7° y 100.9° y para **2** de 99.2° y 100.2° .

- En ambos compuestos de coordinación los ligantes *dca* están puenteando al Cu2 de dímeros vecinos en un modo de puenteo end-end 1,5- μ_2 .
- Además, existe otro puenteo a través de los halogenuros que conecta al Cu2 con el Cu1 de un dímero vecino. El ángulo Cu1-Cl-Cu2' en **1** es igual a 130.6° y en **2** el Cu1-Br-Cu2' es igual a 128.2°.

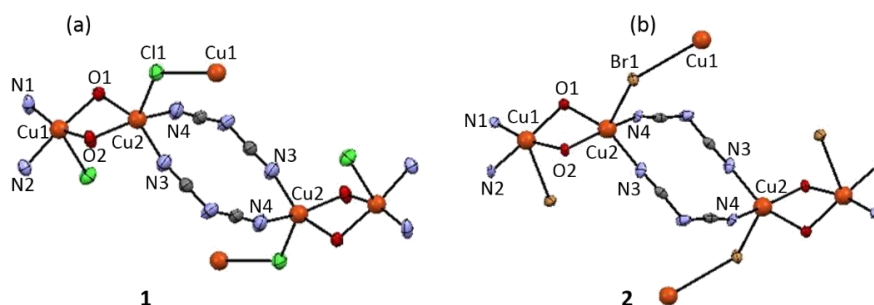


Figura 7. Diferentes modos de puenteo en los compuestos **1** y **2**.

Las distancias Cu1...Cu2 y Cu2...Cu2 se encuentran representadas en la Figura 8. La distancia más corta es entre Cu1...Cu2 puenteados por los fenolatos, para **1** y **2**. Esta distancia es mucho mayor que suma de los radios iónicos de Shannon de los iones Cu(II) (1.30 Å), lo que nos informa que no existe una interacción directa Cu(II)-Cu(II), pero si a través de los diferentes puentes.

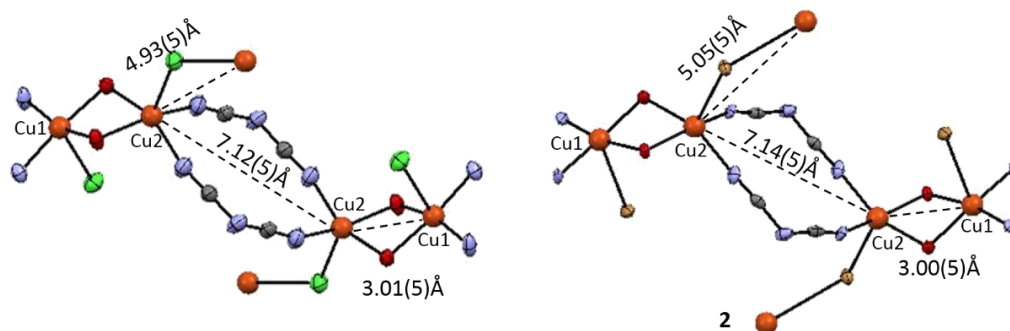


Figura 8. Distancias Cu...Cu intraplanos.

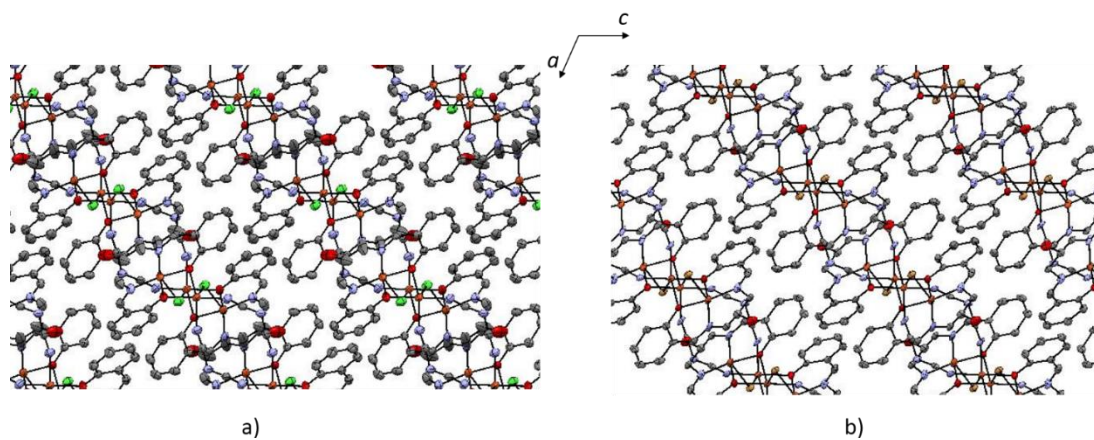


Figura 9. Arreglo cristalino de los compuestos a) **1** y b) **2**, vistos a lo largo del eje *b*.

1 y **2** forman una estructura cristalina 2D como se puede observar en la Figura 9, la distancia más corta intercadenas en **1** es de 9.96(7) Å y en **2** es de 10.99 Å.

[Cu₃(HL₁)(L₁)(NCS)], **3**

3, cristaliza en una celda ortorrómbica con un grupo espacial $Pca2_1$. La unidad asimétrica se presenta en la Figura 10. **3** es un trímero de Cu(II) con dos co-ligantes uno en la forma HL^{-2} , y el otro como L^{-3} y un ligante puente SCN^{-} , formando una estructura de pseudo-cubano donde el Cu1 es tetracoordinado y los Cu2 y Cu3 son pentacoordinados. El co-ligante L^{-3} tiene los tres OH de su estructura desprotonados y coordinados a los iones Cu2 y Cu3. En el co-ligante HL^{-2} solo se desprotonan los OH del grupo salen y están coordinados a los iones Cu1 y Cu2.

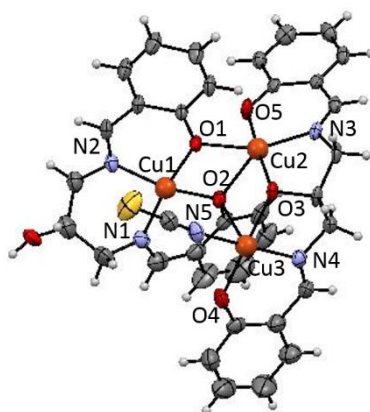


Figura 10. Unidad asimétrica de **3** y numeración atómica.

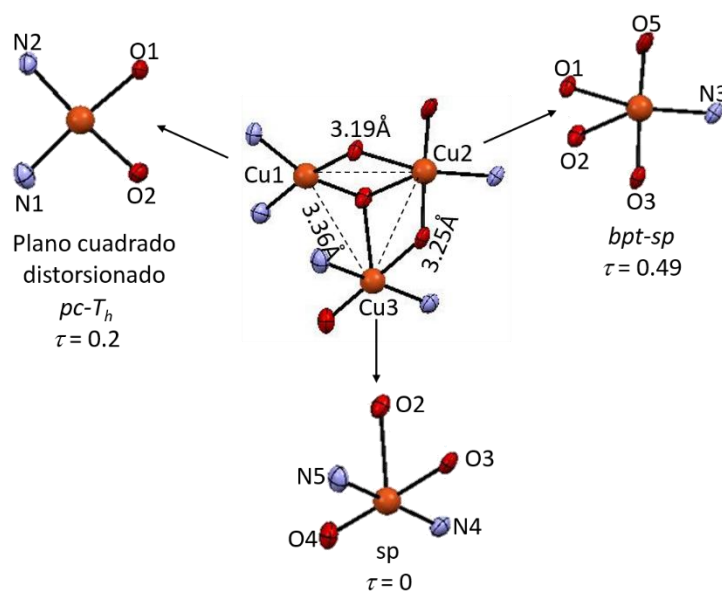


Figura 11. Diferentes geometrías alrededor de los iones Cu(II) y distancias Cu...Cu.

En la Figura 11 se pueden apreciar mejor las diferentes geometrías en **3**. La mayoría de los compuestos reportados que tiene estructuras similares a **3**, presentan un núcleo $[Cu_3O_4]$, si solo se toma en cuenta los átomos de oxígeno que puentean a los iones Cu(II) [Ray *et al*, 2005; Bian *et al*,

2003; Cai *et al*, 2013; Naiya *et al*, 2010; Sarkar *et al*, 2006; Mukherjee, *et al*, 2008], pero en **3** el core es $[\text{Cu}_3\text{O}_3]$. También en estos reportes los tres iones Cu(II) tienen una geometría cercana a la pirámide de base cuadrada, a diferencia de **3** donde los tres iones Cu(II) tienen geometrías diferentes. Yang y colaboradores [Yang *et al*, 2007] han propuesto un parámetro estructural τ_4 para saber el grado de distorsión entre una estructura plano cuadrado y tetraédrica, similar al reportado por Addison. La ecuación es $\tau_4 = [360^\circ - (\alpha - \beta)] / (360^\circ - 2\theta)$ donde, α y β son los ángulos más grandes y $\theta = 109.5^\circ$. Si τ_4 es cero la geometría es plano cuadrado, pero si es uno entonces la geometría es tetraédrica [Yang *et al*, 2007].

El ion Cu1 tiene un parámetro τ_4 igual a 0.2 entonces la geometría es de plano cuadrado distorsionado, aunque el nitrógeno del tiocianato (N5) este orientado para ocupar la posición axial de una pirámide de base cuadrada, la distancia Cu1-N5 es 2.79 Å, esta distancia es mayor a las reportadas para enlaces Cu-N [Naiya *et al*, 2010; Ray *et al*, 2005; Bian *et al*, 2003]. El Cu2 tiene la estructura más distorsiona con una estructura geometría intermedia entre bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada ($\tau = 0.46$). El Cu3 tiene una geometría de pirámide de base cuadrada ($\tau = 0$) elongada en la posición apical, ya que la distancia Cu3-O2 es 2.60 Å.

En la Figura 11 también se muestran las distancias de enlace Cu...Cu. Los ángulos de enlace Cu1-O-Cu2 son 106.2° y 100.1° , y Cu2-O-Cu3 son 84.0° y 112.2° , que como ya se mencionó son la clave para la explicación de la respuesta magnética y que nos permiten hacer correlaciones con **1** y **2**, además de otros compuestos ya reportados.

Espectroscopia de IR de **1-3**

En la Figura 12 se observan los espectros de IR del co-ligante H_3L y de **1-3**. Los espectros presentan la desaparición o el desplazamiento, tanto a mayor como a menor energía, de las bandas características del co-ligante libre, cuando se coordina a los iones Cu(II). También se observa la aparición de las vibraciones correspondientes a los ligantes puente. Las líneas rojas en la Figura 11 indican las señales más afectadas del H_3L libre respecto del coordinado. En la Tabla 3 están los valores calculados de las constantes de fuerza, k , correspondientes. Los cambios en las bandas afectadas por la coordinación son:

Enlace	H_3L	Compuesto de coordinación		
		1	2	3
$\nu\text{C}=\text{N}$	10.2	10.2	9.99	10.1
$\nu\text{C}-\text{O}$ y $\delta\text{O}-\text{H}$	6.58	6.74	6.70	6.94
$\nu\text{C}-\text{O}$	5.88	5.88	6.01	5.79
Anillo orto sustituido	2.00	2.02	2.07	2.03
ν puente		20.3	20.8	16.6
		19.0	19.5	
		18.0	18.6	

- Los espectros tienen una banda ancha en la región de 3700 a 2950 cm^{-1} correspondiente a humedad que existe en las muestras. Pero en el espectro de **2** se puede observar que se logra resolver la banda correspondiente al grupo OH de la cadena alifática, que no forma puentes de hidrógeno, con tiempos de relajación más largos por lo tanto, con un ancho de línea menor por lo que se logra resolver la banda [Drago, 1992]. En **1** debería de resolverse esta banda también; sin embargo, como la reacción se hace en metanol hay un mayor porcentaje de disolvente en el polvo que se obtiene de la reacción por lo que no se resuelve la señal.
- La vibración correspondiente al C=N se desplaza a menor energía cuando se coordina al ion metálico. **2** tiene la menor constante de fuerza y la mayor distancia de enlace de **1-3**, 1.28 Å para **1**, 1.29 Å para **2** y 1.27 para **3**, requiriendo menor energía para la transición vibracional. Esto está directamente relacionado con un porcentaje del orbital s en la hibridación sp^2 de los átomos de carbono y nitrógeno en el enlace C=N, Tablas B1-B3 del Anexo B.

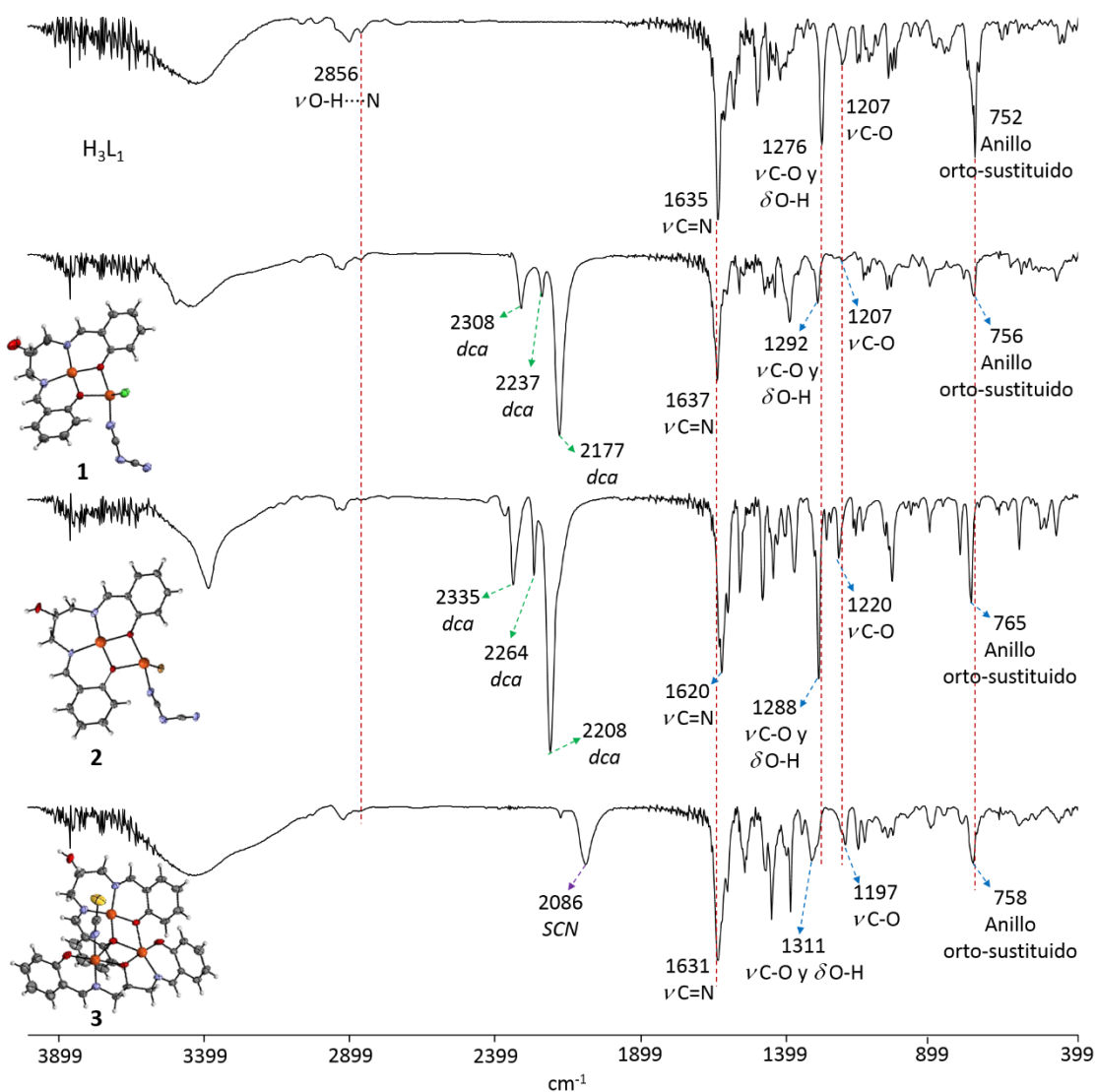


Figura 12. Espectros de IR del co-ligante H_3L , y de los compuestos de coordinación **1-3**.

- Las vibraciones correspondientes al enlace OH se ven muy afectadas ya que los OH de los grupos fenolato se desprotonan cuando se coordinan a los iones Cu(II). En **1** y **2** los grupos OH de las cadenas alifáticas no se desprotonan, pero en el caso de **3**, como ya se mencionó anteriormente, uno de los co-ligantes H₃L pierde los tres protones de los grupos OH y se coordina con los tres hidroxos al ion Cu(II). Es por lo anterior que en la Figura 12 se observa la desaparición de la vibración correspondiente al OH del grupo salen. El pico correspondiente a la combinación de las vibraciones ν C-O y δ O-H se ve desplazada a mayores energías. Los valores de *k* son mayores en **1-3** que en H₃L₁ lo que nos informa de un acortamiento del enlace C-O y de que el porcentaje de orbital *s* en la hibridación sp² de ambos átomos es mayor en los compuestos de coordinación que en el co-ligante libre. En **3** es más notorio el cambio de energía y de la forma de línea del pico, debido a que solo queda un OH en la molécula. Si se observan los valores en las Tabla B1-B3 del Anexo B, se observa que los porcentajes de *s* y *p* hibridados, para los átomos de carbono, casi no varían en los tres compuestos. Pero los porcentajes de participación de los orbitales *s* y *p* en los átomos de oxígeno en **3** si cambian aumentando la cantidad de orbital *s*, lo que nos lleva a una longitud de enlace más corta y por lo tanto a una constante de fuerza mayor. La otra vibración C-O se ve menos afectada ya que solo corresponde a este enlace.
- La *k* para vibración de todo el anillo aromático es mayor en los compuestos de coordinación lo que nos informa de un acortamiento de los enlaces C-C de los anillos aromáticos, debido a que los iones metálicos están retirando densidad electrónica por su naturaleza altamente electronegativa [Drago 1992]

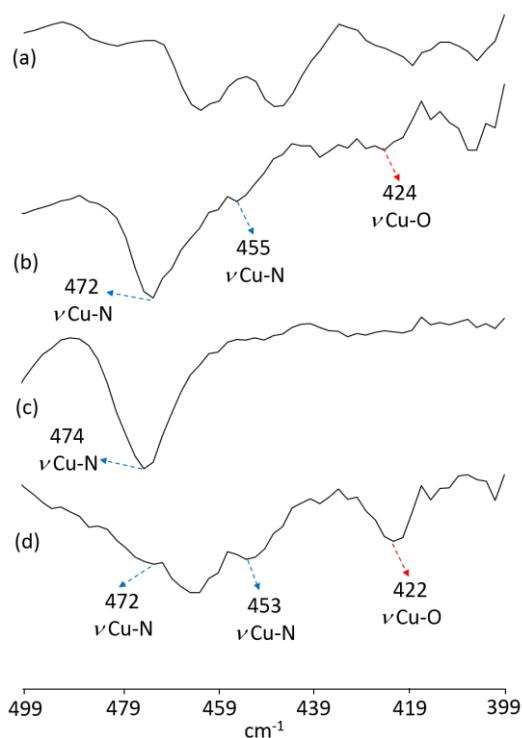


Figura 13. Espectros de IR en la región de 500 a 399 cm^{-1} de: a) H₃L; b) [Cu₂(HL)(dca)(Cl)], **1**; c) [Cu₂(HL)(dca)(Br)], **2**; d) [Cu₃(HL)(L)(NCS)], **3**.

En los espectros de **1** y **2** se observan las tres señales características para el *dca*, que corresponden a un modo vibracional de alargamiento, en un modo de puenteo $1,5-\mu_2$ [Bhaumik *et al*, 2013]. El pico correspondiente al tiocianato, en **3**, concuerda al reportado en la literatura [Nakamoto, 1963].

En la región de 500 a 400 cm^{-1} aparecen las vibraciones correspondientes a los enlaces metal-ligante. En la Figura 13 se observa un importante cambio en la forma de línea del co-ligante libre a los compuestos de coordinación, lo que nos informa acerca de la coordinación de los iones Cu(II) [Nakamoto, 1963; Alcantara-Flores *et al*, 2003 y 2004].

Espectroscopia de UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de los tres compuestos de coordinación se llevan a cabo usando CH_3OH como disolvente. En las Figuras C1 – C3 del Anexo C se muestran los espectros de 200 a 1200 nm , se hizo una deconvolución de los espectros utilizando el programa Origin 8.5 para obtener el número de transiciones que se encuentran debajo de la envolvente. Con las λ_{max} obtenidas se calculan las energías y se construyen los diagramas de Orbitales Moleculares (OM). En los espectros y los diagramas de OM se observaron tres características importantes:

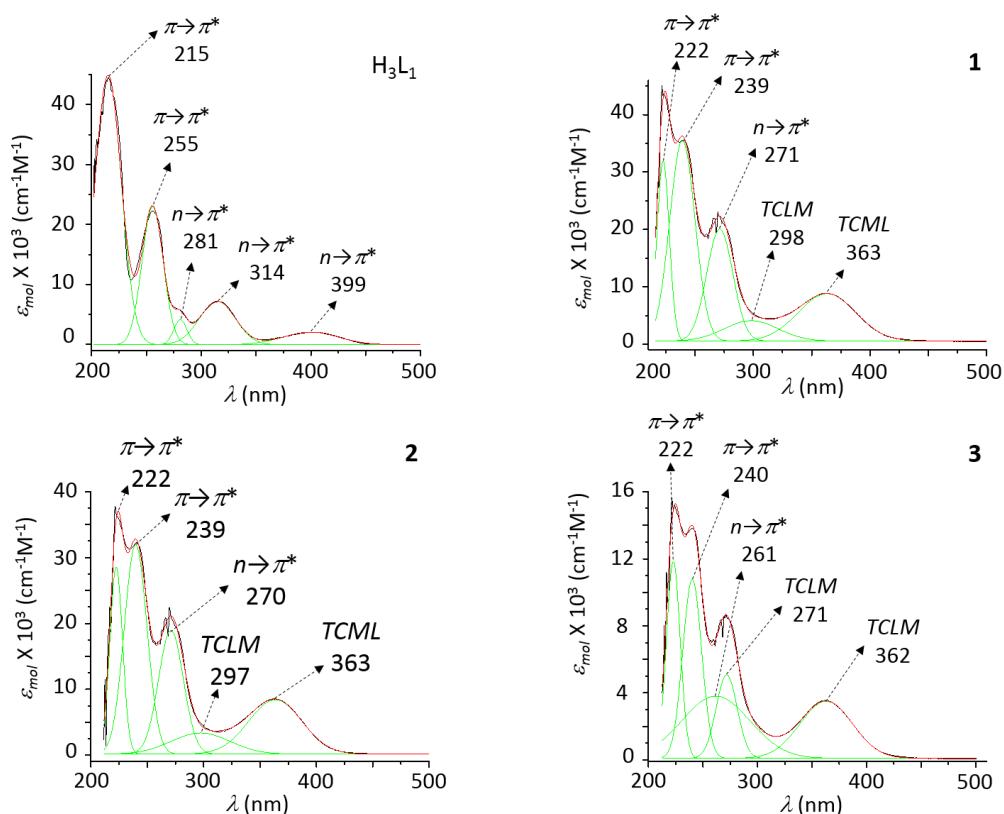


Figura 14. Espectros de UV-Vis del co-ligante H_3L y los compuestos de coordinación **1-3** en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm . Todos los espectros se llevaron a cabo en CH_3OH .

- En la región de 220 a 271 nm , Figura 14, para **1-3** se observan las mismas tres transiciones que son características del co-ligante HL^{-2} , estas se asignan a las transiciones $\pi-\pi^*$ de todo el

sistema aromático, que no solo compete al anillo si no que comprende desde el doble enlace del grupo imina hasta el oxígeno del fenol, ya que los ángulos entre el plano de anillo aromático y el plano formado por el doble enlace de la imina y el enlace C-O son 4.74° y 5.78° para **1**, 4.87° y 5.24 para **2** y 6.05°, 1.75°, 1.12° y 2.20° para **3**, lo que nos informa que el sistema es plano y existe una conjugación de los electrones π . La transición $n-\pi^*$ se asigna a la transición de los pares no compartidos del oxígeno de la cadena alifática [Sadhukhan *et al*, 2011; Thakurta *et al*, 2008].

- A menor energía se observan las transiciones de trasferencias de carga, al construir los diagramas de OM se pudo saber a qué tipo de transferencia corresponde cada una, si era ligante-metal o metal-ligante (Figura 14 y 15). Las transiciones en 298, 297 y 271 nm para **1-3**, respectivamente, se asignan a transiciones ligante-metal. Estas transiciones son características de compuestos de Cu(II) con un cromoforo CuN_2O_2 en el plano, puenteados por oxígenos y se asigna a la transferencia de carga $\text{O}\rightarrow\text{Cu(II)}$ [Massoud *et al*, 2015; Das *et al*, 2011; Bhaumik *et al*, 2013; Albada *et al*, 1995; Yamashita *et al*, 1983]. En el caso de **3** esta transición se encuentra a mayor energía. Como ya se ha explicado en la sección de rayos-x en la estructura de **3** están presentes tres geometrías diferentes y esta transferencia de carga puede ser a uno de los orbitales del ion Cu(II) plano cuadrado o del Cu(II) con geometría entre *bpt* y *sp*. La otra transferencia de carga se observa a 363, 363 y 362 nm para **1-3** respectivamente. Estas se asignan a una transferencia de carga metal-ligante para **1** y **2**, pero en **3** la transferencia es claramente ligante-metal como se ve en el diagrama de OM (Figura 15).

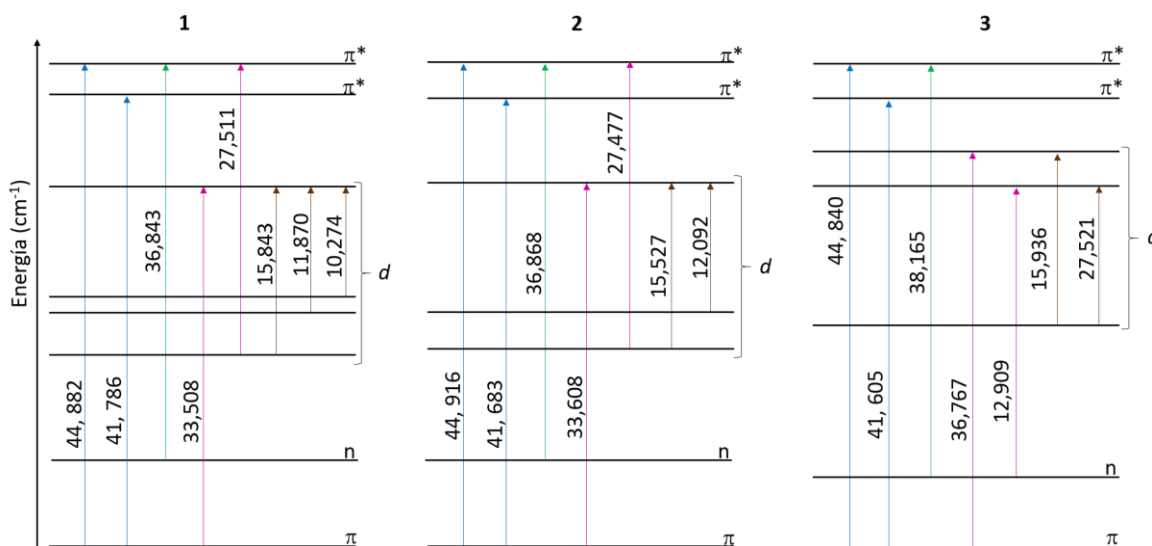


Figura 15. Diagrama de Orbitales Moleculares (OM) de **1-3**. Las transiciones están marcadas por diferentes colores de las flechas: i) azul, $\pi \rightarrow \pi^*$; ii) verde, $n \rightarrow \pi^*$; iii) rosa, transferencias de carga (TC); iv) café, $d \rightarrow d$.

- En la región del visible se observan las transiciones $d-d$ características para iones Cu(II). En **1** y **2** la forma de línea y la posición de las transiciones $d-d$ concuerdan con las reportadas para iones Cu(II) con una geometría *sp* (Figura 16). Para una geometría *sp* se reportan las

transiciones $d-d$ en el intervalo de 11,400 a 15,000 cm^{-1} , con una absorción intensa a mayor energía y una banda de menor intensidad a menor energía [Lever, 1997]. En la Figura 16 está el desdoblamiento de los orbitales d en **1** y **2** así como para una geometría sp perfecta, observándose las tres transiciones esperadas para esta geometría [Lever, 1997; Massoud *et al*, 2015].

Las transiciones $d-d$ se reportan, *i*) para una geometría plano cuadrada, en el intervalo de 13000 a 20000 cm^{-1} , como una banda ancha, *ii*) para una geometría sp se reportan de 11 400 a 15000 cm^{-1} y *iii*) para una geometría bpt se reportan en el intervalo de 10,500 a 14,600 cm^{-1} , que a diferencia de la geometría sp , en la bpt le banda de mayor intensidad se observa a menor energía [Lever, 1997]. Como se puede apreciar las transiciones en $d-d$ de los iones Cu(II) en **3** se encuentran traslapadas, en el diagrama de OM se puede ver claramente dos transiciones que corresponden a dos geometrías diferentes Figuras 15 y 16, pero no se puede especificar.

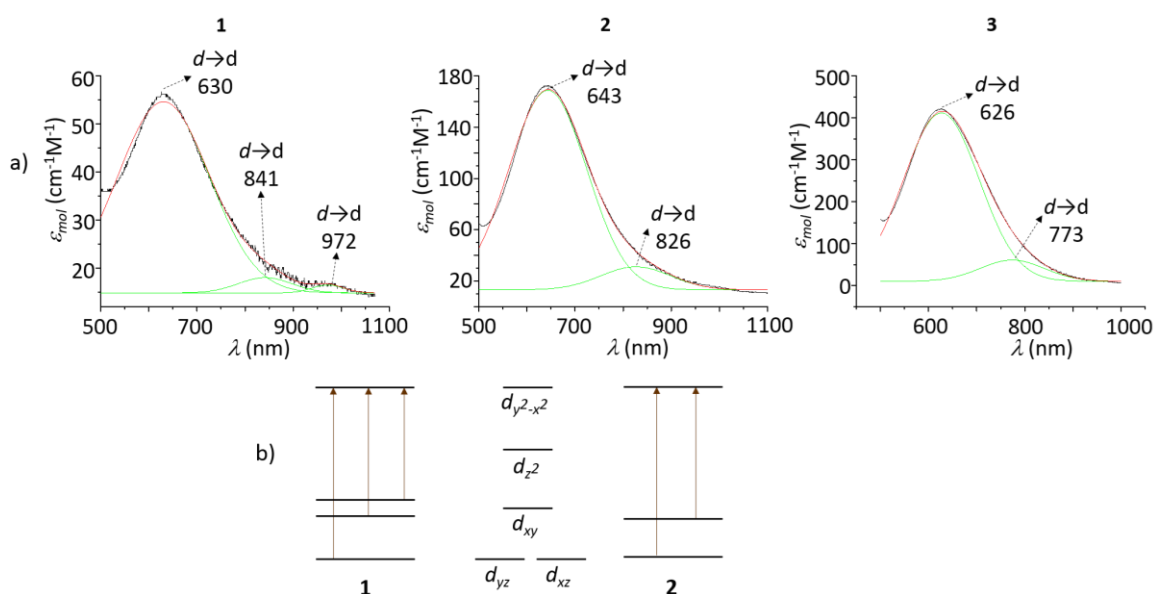


Figura 16. a) Espectro de UV-Vis en la región de 500-1100 nm, donde se observan las transiciones $d-d$, de **1-3** y b) desdoblamiento de los orbitales d en una geometría sp perfecta, comparada con el desdoblamiento de los orbitales d en **1** y **2**.

Espectroscopia de EPR de **1-3**

Los espectros de EPR de **1-3** se miden en muestras en polvo a 300 y 77 K. En las Figuras 18 y 19 se muestran los espectros para **1** a 300 y 77 K, respectivamente.

Como ya se ha discutido en la sección de rayos-x los compuestos de coordinación **1** y **2** son especies dimericas puenteadas por grupos fenoxo, por lo que se pueden observar transiciones correspondientes a el estado triplete, $S = 1$ (Figura 17). El Hamiltoniano que describe este tipo de sistemas es el siguiente:

$$\hat{H} = \beta[g_z H_z \hat{S}_z + g_x H_x \hat{S}_x + g_y H_y \hat{S}_y] + D \left[\hat{S}_z^2 - \frac{2}{3} \right] + E[\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2] + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z$$

El primer término habla sobre la interacción de los momentos magnéticos electrónicos con el campo magnético aplicado, el segundo y tercer término se refiere al desdoblamiento de campo cero y son los parámetros axial, D, y rómbico E, y por último la interacción hiperfina del momento magnético de espín electrónico con el nuclear.

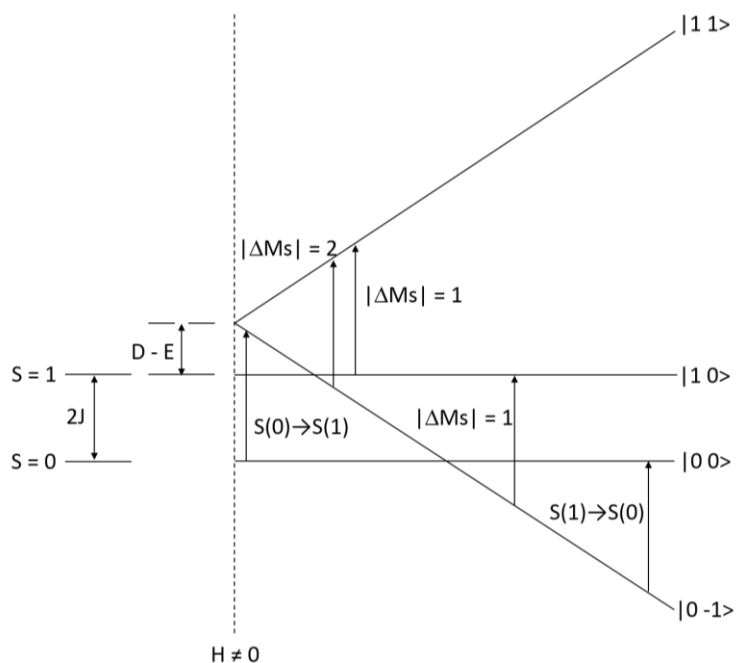


Figura 17. Desdoblamiento en EPR de los estados singlete (\$S = 0\$) y triplete (\$S = 1\$), que se forman cuando se acoplan antiferromagneticamente dos iones con \$m_s = 1/2\$.

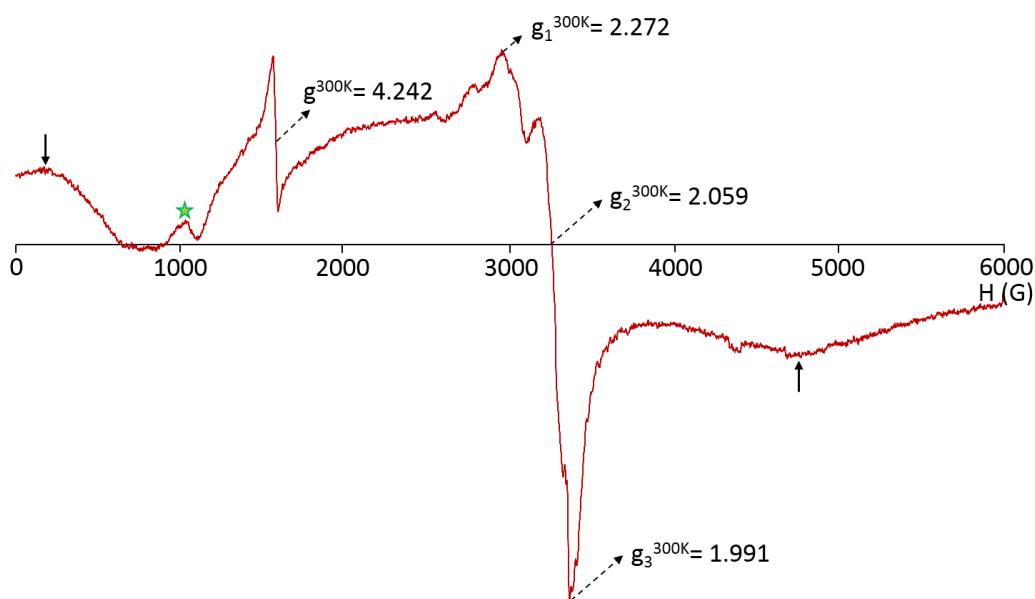


Figura 18. Espectro de EPR en polvo de **1** a 300K, en banda-X.

En la Figura 18 se observa el espectro a 300K, como se puede ver el espectro es ancho y tiene siete señales principales. Las señales que se observan en $H = 164$ y 4761 G, corresponden a transiciones $\Delta m_s = \pm 1$ del estado triplete, que como se puede observar son de baja intensidad comparadas con la transición en un $H = 1581$ G ($g = 4.242$), que corresponde a una transición prohibida $\Delta m_s = \pm 2$ (Figura 17). La señal rómbica en el intervalo de campo de 2600 G a 3700 G con valores de g , $g_1^{300K} = 2.272$, $g_2^{300K} = 2.059$ y $g_3^{300K} = 1.991$, se asigna a una impureza monomérica [Sikorov *et al*, 1984; Weder *et al*, 1999; Koolhaas *et al*, 1996; Graham *et al*, 2001; Neuman *et al*, 2010; Berti *et al*, 2003]. Esta impureza también se observa en las mediciones de susceptibilidad magnética que se discutirán adelante.

En el espectro a 77 K (Figura 19) se pueden observar el mismo número de señales, pero los valores de g cambian, lo que nos indica que existe un cambio en la estructura magnética cuando se baja la temperatura [Drago, 1992]. Las señales correspondientes al estado triplete como se observa en los espectros disminuyen en intensidad cuando se baja la temperatura, este mismo comportamiento se observa en la transición prohibida $\Delta m_s = \pm 2$. Lo anterior es un comportamiento común en compuestos acoplados antiferromagnéticamente, ya que el estado triplete ($S = 1$) se encuentra poblado térmicamente a 300 K por lo tanto se observan las señales correspondientes a este estado, pero cuando se disminuye la temperatura la población en el estado triplete empieza a disminuir. Si el espectro se hiciera a temperaturas por debajo de 77 K, se observaría la desaparición de las transiciones en $H = 164$ y 4761 G, ya que solo el estado singulete ($S = 0$) estaría poblado [Wannarit *et al*, 2011]. La señal rómbica, que corresponde a una impureza monomérica, crece cuando se disminuye la temperatura, y la interacción hiperfina se resuelve ($A = 0.019$ cm⁻¹).

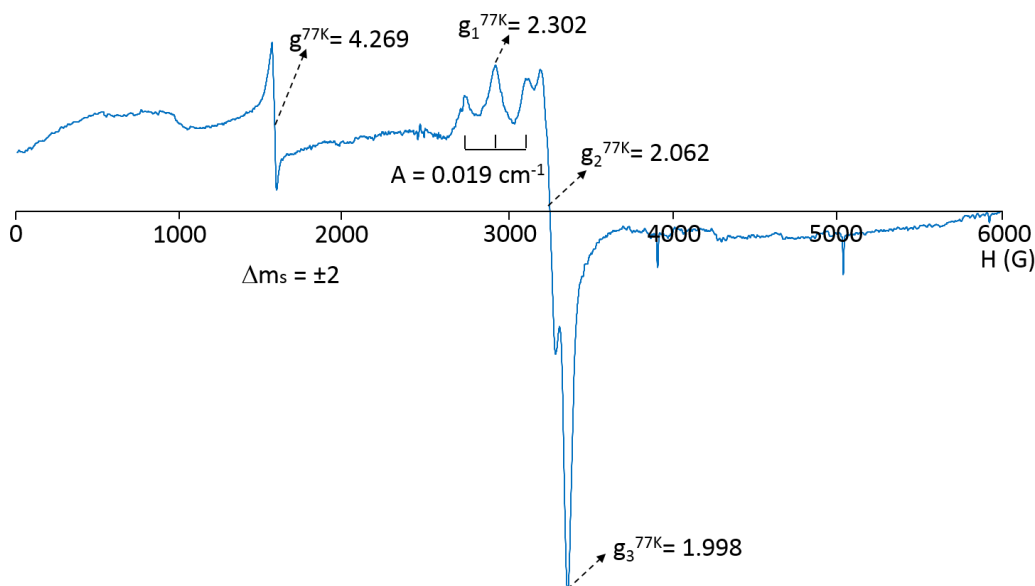


Figura 19. Espectros de EPR en polvo de **1** a 77 K.

En el caso de **2**, a diferencia de los espectros de **1**, se resuelven mejor. El espectro a 300 K está en la Figura 20, se pueden observar las transiciones debidas al estado triplete en $H = 43$ y 4680 G marcadas con flechas. También se observa la transición prohibida en $H = 1581$ G correspondiente a

$\Delta m_s = \pm 2$ del estado triplete. La señal rómbica correspondiente a la impureza monomérica no se resuelve del todo, y solo se observan dos valores de g .

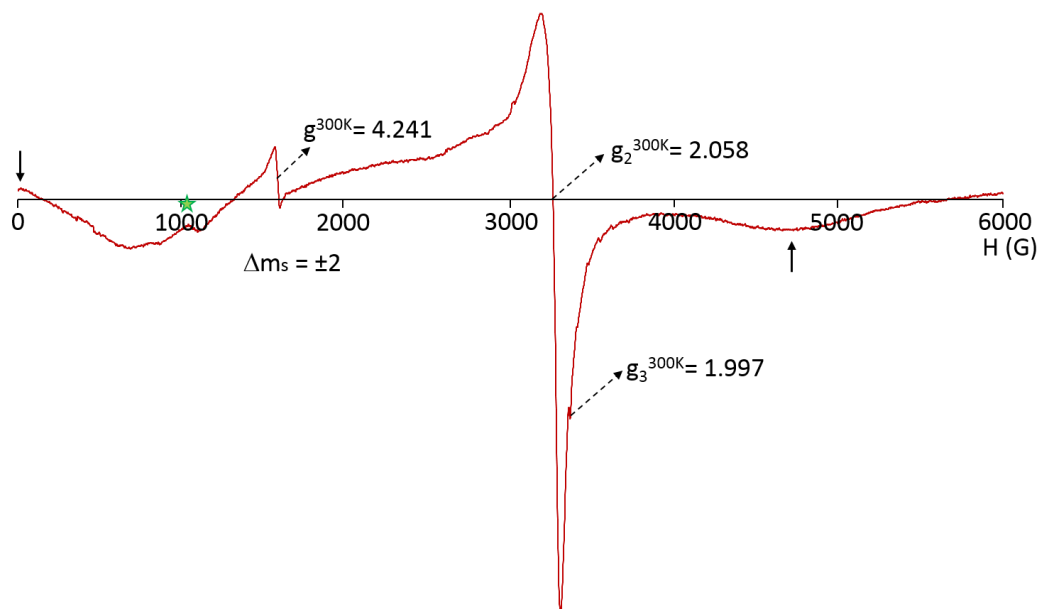


Figura 20. Espectros de EPR de **2** a 300 K, las flechas indican las señales correspondientes a las transiciones del estado triplete y la estrella la transición prohibida.

Cuando se disminuye la temperatura (Figura 21), las señales correspondientes a la transición $\Delta m_s = \pm 1$ del estado triplete desaparecen, al igual que en **1**, aunque la señal de la transición $\Delta m_s = \pm 2$, no disminuye en intensidad es más, incrementa. Lo anterior nos sugiere que la J de intercambio magnético en **2** es menor que en **1**.

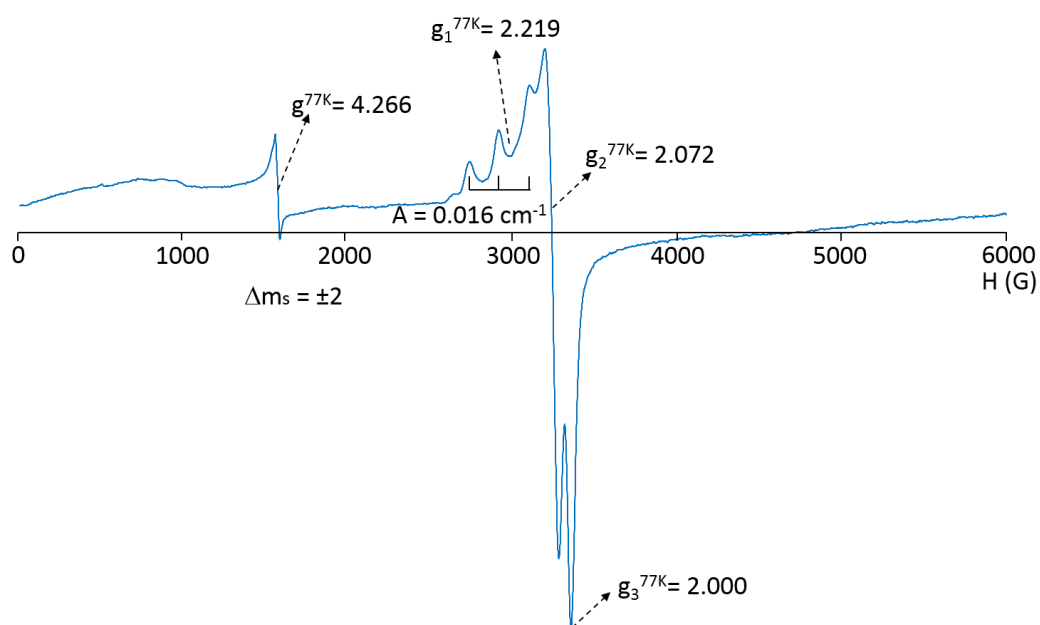


Figura 21. Espectros de EPR de **2** a 77 K.

La señal rómbica correspondiente a la impureza monomérica se resuelve a baja temperatura y se pueden observar las señales correspondientes al acoplamiento hiperfino ($A = 0.016 \text{ cm}^{-1}$). Los valores de g y A en **1** y **2** son diferentes, lo que nos informa que el monómero que se forma no es el mismo y por lo tanto deben estar presentes los halogenuros en la esfera de coordinación.

En **3** se tienen tres iones Cu(II) acoplados magnéticamente, en un modo antiferromagnético, como se explicará en la siguiente sección. Por lo tanto se tienen los estados doblete 2E ($S = 1/2$) y cuádruplete 4A ($S = 3/2$) (Figura 22). Ya que el ordenamiento magnético es antiferromagnético, entonces el estado de menor energía es el doblete, por lo que el espectro que se espera es uno típico para $S = 1/2$ con valores de g alrededor de 2 [Drago, 1992].

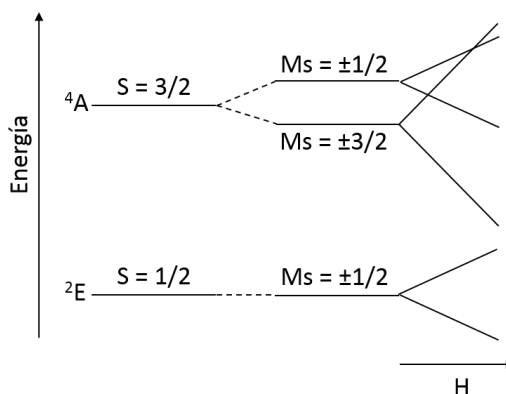


Figura 22. Desdoblamiento de los estados en un sistema con $S_T = 3/2$.

En la Figura 23 se encuentran los espectros de **3**. Los espectros son axiales con valores de $g_{\parallel}^{300K/77K} = 2.210/2.210$ y $g_{\perp}^{300K/77K} = 2.043/2.047$. El cambio en los valores de g al disminuir la temperatura se debe a un cambio en la estructura magnética.

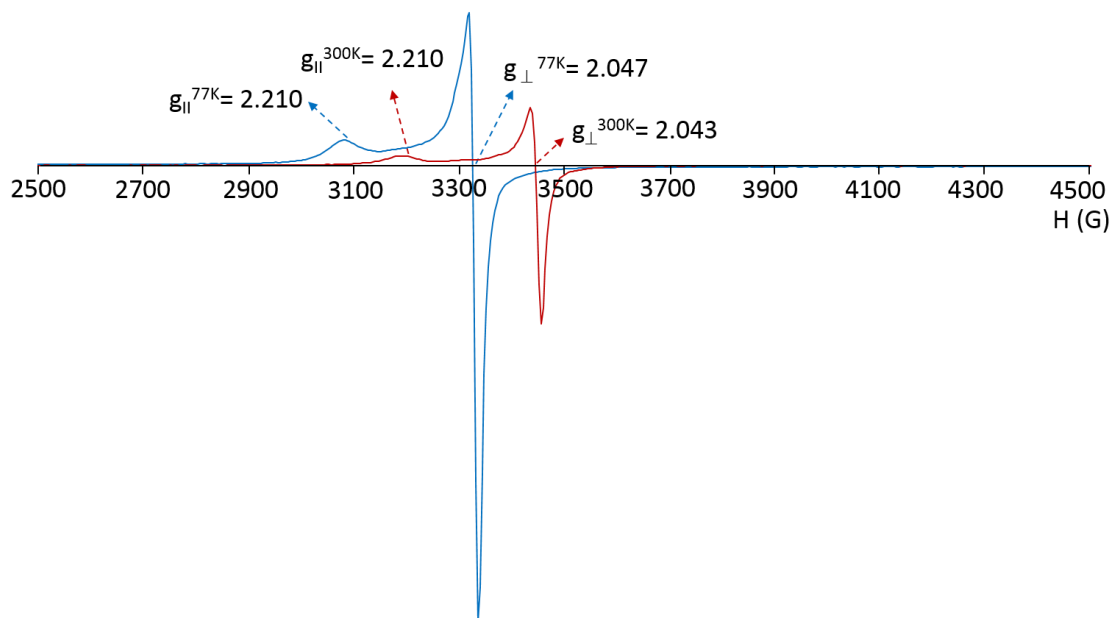


Figura 23. Espectro de EPR de **3**, de muestra en polvo en banda-X a 300 K (línea roja), $\nu = 9.862138 \text{ GHz}$ y 77 K (línea azul), $\nu = 9.516287 \text{ GHz}$.

Como se ve la variación de los valores de g en **3** es en la tercera cifra decimal después el punto, a diferencia de **1** y **2** donde la diferencia es en la primera o la segunda. Esta menor variación nos habla de una estructura cristalina más rígida en **3** que en **1** y **2**, lo que está en concordancia con lo que se observa en las estructuras de rayos-x. **1** y **2** son arreglos 2D formados por puentes *dca* y halogenuro, lo que le da mayor libertad para moverse, pero **3** está formado por moléculas discretas donde los tres iones Cu(II) están más amarrados y por lo tanto el movimiento es menor.

Los espectros en **3** son más angostos que en **1** y **2**, además de que no se resuelve la interacción hiperfina, esto podría deberse a una interacción de intercambio magnético mayor en **3**. Cuando el valor de la J es mayor a la energía de las microondas ($h\nu$) y el intercambio magnético toma lugar sobre varios centros magnéticos, se puede llegar a observar un espectro sencillo, donde se esperaría un espectro más complicado, este fenómeno se conoce como angostamiento o estrechamiento de intercambio [Mabbs, 1993]. El intercambio causa un movimiento de los momentos electrónicos de espín a través del sólido, este movimiento tiene un efecto de promediar las interacciones hiperfinas del ion metálico y las dipolares electrón-electrón, las cuales en otras circunstancias tendrían un efecto de ensanchar el espectro.

Mediciones de χ vs T

[Cu₂(HL)(*dca*)(Cl)], **1** y [Cu₂(HL)(*dca*)(Br)], **2**

La variación de χ y μ_{eff} , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K de **1** y **2** se encuentra en las Figuras 24 y 25. El valor de μ_{eff} a 300 K para **1** y **2** son de 1.71 MB y 1.19 MB, respectivamente. Estos valores son menores al valor de μ_{eff} de solo espín para dos iones Cu(II) no acoplados (3.46 MB) [Drago,1992; Sadhukhan *et al*, 2011].

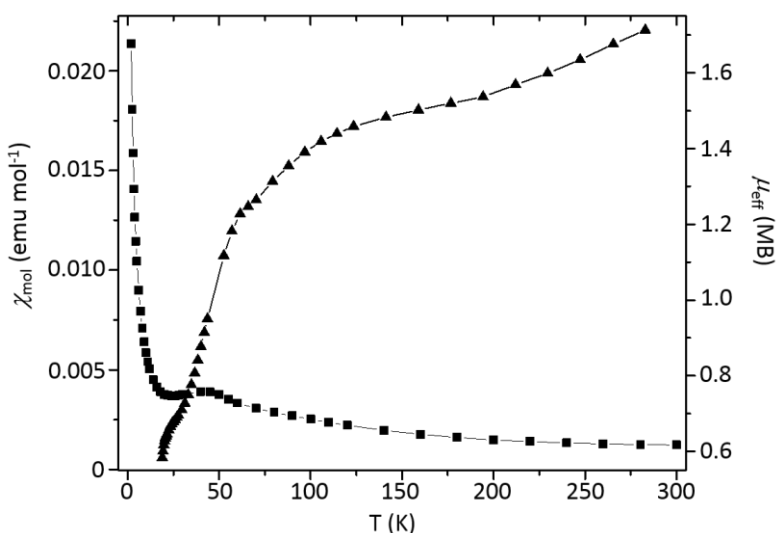


Figura 24. Graficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de **1**, en el intervalo de 2-300 K.

Cuando la muestra se enfría el momento magnético disminuye linealmente hasta 200 K en **1** $\mu_{eff}^{200K} = 1.53$ MB y 140 K en **2** $\mu_{eff}^{140K} = 0.62$ MB. En **1** el μ_{eff} continua disminuyendo pero con un

comportamiento no lineal hasta llegar a un valor de 0.58 MB a 2K. En **2** por debajo de 140 K el valor de μ_{eff} se mantiene casi constante hasta 60 K y luego disminuye a 0.39 MB a 2 K. El valor del μ_{eff} a temperatura ambiente y el comportamiento del mismo al disminuir la temperatura nos indica que existe un fuerte acoplamiento antiferromagnético.

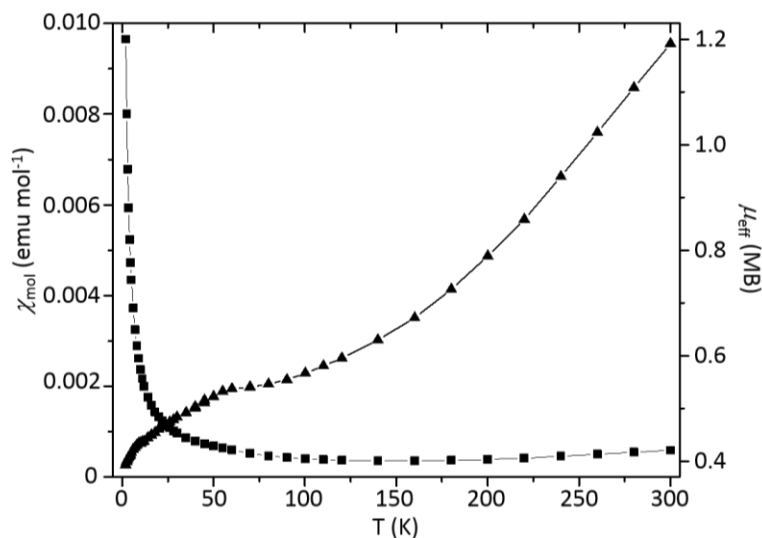


Figura 25. Gráficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de **2**, en el intervalo de 2-300 K.

En **2** el comportamiento de 140 – 60 K puede ser atribuido a impurezas monoméricas, lo que es común en varios complejos poliméricos de Cu(II) [Sadhukhan *et al*, 2011; Graham *et al*, 2001]. Las impurezas están acopladas antiferromagnéticamente, por lo cual μ_{eff} continúa disminuyendo. En **1** no es notorio el comportamiento constante de μ_{eff} , pero en la gráfica de χ vs T de 25 a 60 K se observa un máximo el cual corresponde al acoplamiento antiferromagnético de las impurezas monoméricas [Sadhukhan *et al*, 2011]. Estas impurezas también se observan en los espectros de EPR, ya que se observa una señal rómbica con valores de g alrededor de 2.

En la estructura cristalina de **1** y **2** se observa que los iones Cu(II) están conectados por dos puentes fenoxo, un puente a través de los halógenos y por dos dicianamidas, construyendo así estructuras 2D. Esto da lugar a un intercambio magnético donde están presentes por lo menos tres caminos de comunicación magnética diferentes. Uno de los tres caminos de comunicación magnética es a través del doble puenteo de los dicianamidos, pero esta reportado que el acoplamiento a través de este puente es muy débil [Sadhukhan *et al*, 2011; Shi *et al*, 2014; Khan *et al*, 2011; Massoud *et al*, 2015]. Por lo que el acoplamiento magnético se lleva a cabo fuertemente a través de los puentes fenoxo y los halógenos.

El puenteo de los fenoxo es a través del traslape de los orbitales magnéticos $d_{x^2-y^2}$ de los iones Cu(II) con los orbitales p del oxígeno (Figura 26a). Hadfield y Hodgson [Crawford *et al*, 1976] encontraron una correlación lineal la constante de intercambio, $2J$, y el ángulo Cu-O-Cu (α), esta relación es: $2J = -74.53\alpha + 7270 \text{ cm}^{-1}$. De acuerdo a sus resultados, una respuesta antiferromagnética se observa para α mayores que 97.5° y menor a este valor se observa un ferromagnetismo. Los

valores de α están en concordancia con el comportamiento de la gráfica de susceptibilidad. Usando la ecuación reportada por Hadfield y Hodgson se obtiene un valor promedio para $2J$ de -205.35 cm^{-1} para **1** y -160.63 cm^{-1} para **2**.

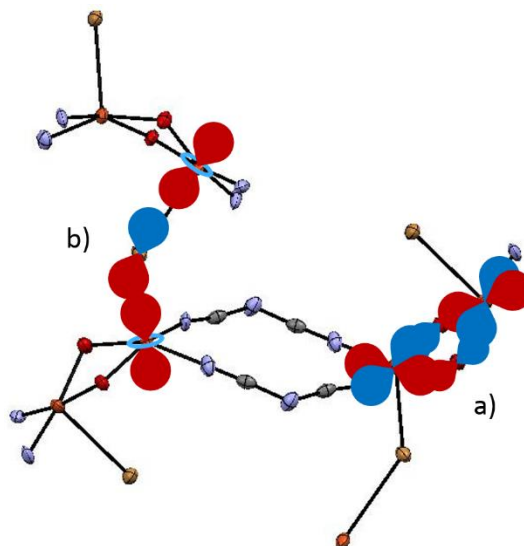
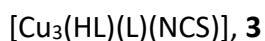


Figura 26. Traslape de los orbitales atómicos para el compuesto **2**: a) $3d_{x^2-y^2}$ y el $2p_x$ de los átomos de oxígeno; b) $3d_{z^2}$ y $3p_z$ de los átomos de bromo.

Usando la misma ecuación para estimar el valor de $2J$, con el ángulo que se forma con los halógenos (Figura 26b), se obtienen valores muy negativos (-2463.61 cm^{-1} para **1** y 2284.74 cm^{-1} para **2**). En este camino de comunicación magnética el traslape es de los orbitales p de los halogenuros y el d_{z^2} del ion metálico.



En la Figura 27 se encuentran los valores de χ vs T y μ_{eff} vs T de **3**. El valor de μ_{eff} a 300 K es 3.14 MB, este valor es menor al de solo espín ($\mu_{\text{eff}} = 5.19 \text{ MB}$) de tres iones Cu(II) no interactuantes. Al ir disminuyendo la temperatura el valor del μ_{eff} disminuye hasta llegar a un valor de 1.81 MB, este valor es cercano al valor de solo espín para un electrón desapareado ($\mu_{\text{eff}} = 1.73 \text{ MB}$). Este comportamiento indica una interacción antiferromagnética entre los iones Cu(II), pero queda un electrón desapareado en el estado basal por cada unidad Cu₃ (Figura 11) [Ray *et al*, 2005; Bian *et al*, 2003].

Aunque en **3** los iones metálicos no tienen la misma geometría, para el ajuste de la susceptibilidad magnética, se considera que los iones Cu(II) son estructuralmente casi equivalentes y por lo tanto $J_{12}=J_{13}=J_{23}=J$, tomando en cuenta esto utilizamos el Hamiltoniano Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDVV), Ecuación 13, para describir las interacciones de los espines. Ya se ha reportado anteriormente la ecuación de la susceptibilidad a partir de este Hamiltoniano (Ecuación 14) [Ray *et al*, 2005]. Los mejores parámetros que se obtienen del ajuste son $J = -53.24 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.20$ y $\theta = -0.23 \text{ K}$ ($R = 2.07 \times 10^{-4}$).

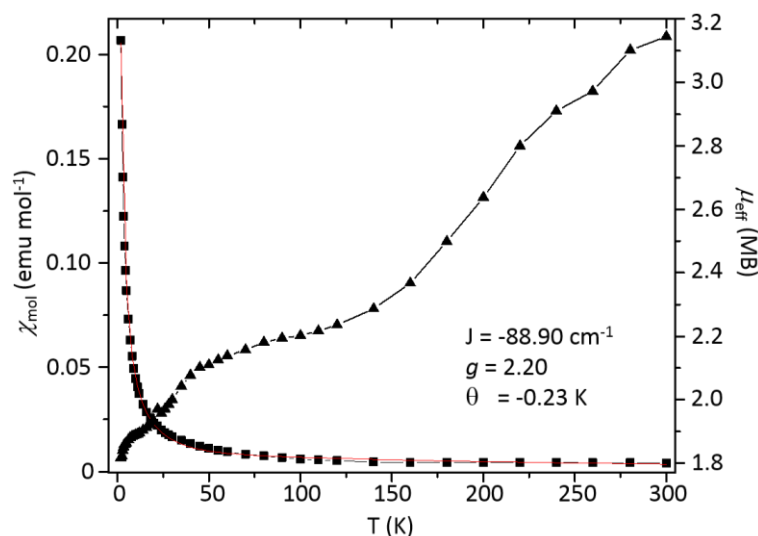


Figura 27. Gráficas de χ vs T (lado izquierdo) y μ_{eff} vs T (lado derecho) de **3**, en el intervalo de 2-300 K. La gráfica de χ vs T está ajustada utilizando la ecuación reportada por Ray y colaboradores [Ray et al, 2005], $R = 2.07 \times 10^{-4}$.

$$\hat{H}_{HDVV} = -J_{12}S_1S_2 - J_{13}S_1S_3 - J_{23}S_2S_3 \quad \text{Ecuación 13}$$

$$\chi_M = \frac{N\beta^2 g^2}{4k(T-\theta)} \frac{1 + 5\exp(3J/2kT)}{1 + \exp(3J/2kT)} \quad \text{Ecuación 14}$$

Las distancias Cu...Cu y los ángulos de enlace Cu-O-Cu corresponden para un comportamiento antiferromagnético, tomando la fórmula reportada por Hadfield y Hodgson [Crawford et al, 1976], $2J = -74.53\alpha + 7270 \text{ cm}^{-1}$, se obtiene las siguientes J (cm^{-1}): -95.22, -322.54, -548.74, +503.99 y 97.80. Se puede ver que en **3** existen diferentes caminos de comunicación magnética que dan lugar a diferentes intensidades del acoplamiento magnético, calculando la J_T ($J_T = J_F + J_{AF}$) se obtiene de -364.70 cm^{-1} .

Ambas aproximaciones concuerdan con un antiferromagnetismo, pero no coinciden en las magnitudes, aunque **3** tiene puenteo doble a través de oxígenos, también están triplemente puenteados por el oxígeno del fenoxo de uno de los co-ligantes, dándole características magnéticas diferentes. Lo más interesante de este tipo de compuestos es la posibilidad de que muestren una frustración de espín, cuando el arreglo de los iones Cu(II) es casi un triángulo equilátero. Tomando en cuenta un Hamiltoniano de espín isotrópico $H = -E_{ij}J_{ij}S_i \cdot S_j$, si la J_{ij} es negativa, con lo cual se tiene un arreglo de espines antiparalelos, y la J_{ij} es igual para todos los pares de iones Cu(II) vecinos, por el principio de exclusión de Pauli solo dos de los espines pueden satisfacer el estar antiparalelos, por lo tanto el sistema es geoméricamente frustrado [Ferrer et al, 2002; Ray et al, 2005; Bian et al, 2003]

En la literatura esta reportado que para comprobar la existencia de la frustración de espín, existen varias técnicas, por ejemplo: *i*) el grupo de Solomon [Ion et al, 2004] ha reportado el uso de dicroísmo circular magnético variando el campo y temperatura con EPR, en muestras de polvo y monocristal; y *ii*) el grupo de Diaz y Gosh [Ray et al, 2005] han reportado que, el uso de EPR a 4 K, donde la señal del espín frustrado se observa con un valor de $g < 2$. En este trabajo de investigación

como ya se ha mencionado solo se hicieron las mediciones de EPR a 300 y 77 K, pero en un futuro se llevarán a cabo el estudio a baja temperatura en muestras en polvo y en disolución para poder corroborar la existencia de esto.

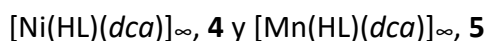
Generalidades

El diseño y síntesis de compuestos de coordinación con iones diferentes a Cu(II), contribuye a entender el comportamiento de los co-ligantes y ligantes puente, frente a diferentes iones metálicos. Se hicieron reacciones del co-ligante H₃L con los iones Ni(II) y Mn(II) y el ligante puente *dca*, buscando obtener estructuras semejantes. Se eligieron estos iones metálicos porque:

- El níquel ha jugado un importante papel en el desarrollo de la química de coordinación moderna, ya que la química de este ion metálico se ha estudiado desde 1980 [Meyer *et al*, 2004]. Zerner descubrió que la ureasa es una enzima de níquel, en el año de 1975, a partir de este descubrimiento se inició la investigación de compuestos del ion Ni(II) en biología y bioinorgánica [Kolodziej, 1994; Maroney *et al*, 1998]. El ion Ni(II) también tiene una aportación importante en varias áreas de la química de materiales, por ejemplo: en procesos sol-gel [Mehrotra *et al*, 1993], en la preparación de partículas nanoscópicas de níquel usando dendrimeros [Bosman *et al*, 1997; Jarzebinska *et al*, 2001], y en la fabricación de catalizadores de níquel [Reddy *et al*, 2008]. En Magnetismo Molecular se ha prestado especial atención a los compuestos de Ni(II) [Tandon *et al*, 2012; Stamatatos *et al*, 2011] ya que pueden presentar ferromagnetismo y un desdoblamiento de campo cero (ZFS) grande [Boča, 2004]. El grupo del Prof. Winpenny fue el primero en reportar un magneto molecular con iones Ni(II) mostrando el espin más alto, hasta entonces reportado, que muestra tunelación cuántica de la magnetización [Cardiou *et al*, 2001].
- Con respecto al manganeso, ha jugado un papel muy importante en la síntesis de compuestos de coordinación que presenten características de magnetos moleculares, ya que el primer magneto molecular fue el Mn₁₂ac sintetizado por Lis en 1980 [Lis, 1980]. A partir de este descubrimiento varios grupos de investigación se enfocaron en la modificación de los grupos carboxilato para modular de la respuesta magnética, estableciendo así las primeras correlaciones magneto-estructurales, con lo que surgió la familia de compuestos Mn₁₂. Otra característica importante es la diversidad de números de oxidación que puede presentar el manganeso, aunque en magnetismo son más comunes los estados de oxidación de +2 a +4 [Koumoussi *et al*, 2010; Alexandropoulos *et al*, 2010; Stamatatos *et al*, 2008].

Las primeras pruebas con estos iones metálicos se hicieron usando las sales de cloruro, con la intención de obtener estructuras semejantes a las de **1** y **2**. Pero en vez de obtener arreglos 2D, se obtuvieron estructuras 1D, como se ve a continuación.

Estructura cristalina



En la Figura 28 se encuentra la unidad asimétrica de **4** y **5**. Ambos cristalizan en un sistema monoclínico en un grupo espacial P2₁/c para **4** y P2₁/n para **5**. Las estructuras están formadas por dos bloques de ensamble. Uno es el formado por el co-ligante coordinado al ion metálico, Ni(II) en **4**

y Mn(III) en **5**. Estos bloques están conectados en las posiciones axiales por los ligantes puente *dca*, que es el otro bloque de ensamble.

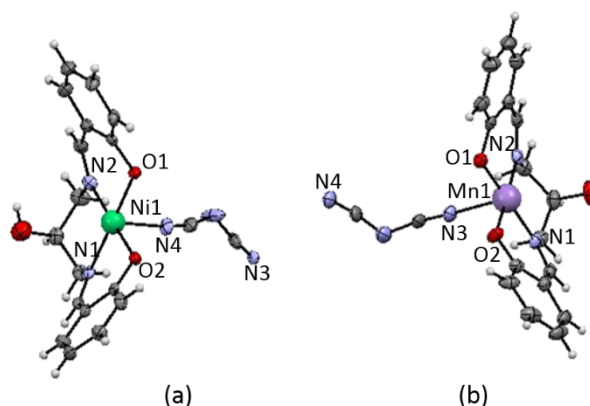


Figura 28. Unidad asimétrica de **4** y **5**.

La geometría alrededor de los iones metálicos es casi octaédrica, las distancias y ángulos principales de enlace se encuentran en la Tabla A2 del Anexo A. Las distancias de enlace metal ligante coinciden con las reportadas en la literatura [Bhar *et al*, 2011; Vicente *et al*, 1996; Aono *et al*, 2015; Kopotkov *et al*, 2013]. La esfera de coordinación de los iones metálicos en **4** y **5** es la misma, formada por los átomos de nitrógeno y oxígeno del co-ligante HL²⁻, que ocupan las posiciones ecuatoriales y en las posiciones axiales se encuentran los nitrógenos del ligante puente *dca* Figura 29.

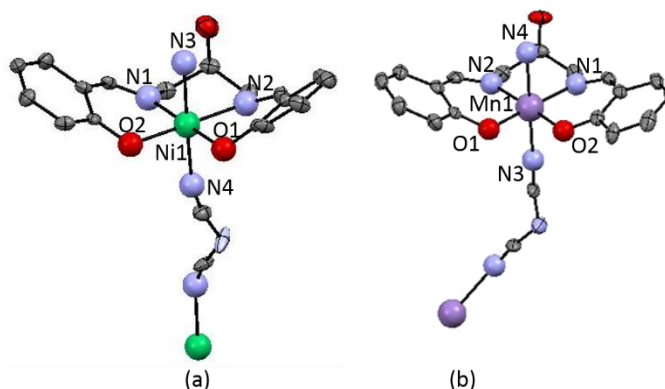


Figura 29. Esfera de coordinación y numeración atómica, a) **4** y b) **5**.

Las distancias de enlace de las posiciones axiales son mayores en ambos compuestos, lo que nos informa de una elongación tetragonal del octaedro.

Espacialmente **4** y **5** forman cadenas zigzag infinitas a lo largo del eje cristalográfico *c*, y se apilan en los ejes *a* y *b*, como se puede apreciar en la Figura 30. La distancia intracadena M...M es; 8.60 Å para **4** y 8.63 Å, para **5**. La distancia intercadena más corta es 5.15 en **4** y 7.52 Å en **5**.

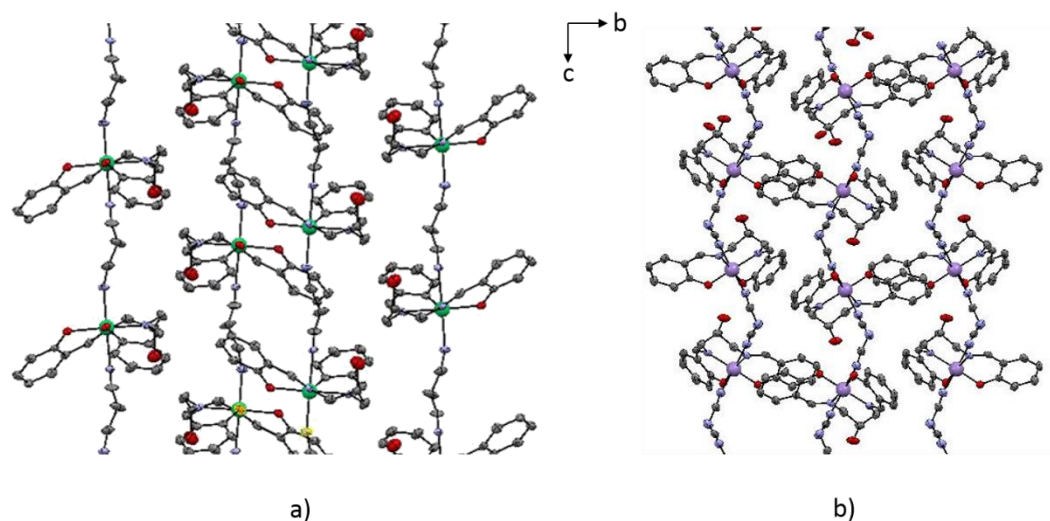


Figura 30. Cadenas de a) $[Ni(HL)(dca)]$, **4** y b) $[Mn(HL)(dca)]$, **5**, vistas perpendiculares al eje cristalográfico *a*.

Espectroscopia de IR

En la Figura 31 se encuentran los espectros de IR de **4** y **5** comparados con H_3L . Las líneas rojas en los espectros señalan las bandas características y más afectadas del co-ligante por la presencia del ion metálico ya que contienen a los átomos que están coordinados directamente. Estas desaparecen, se desplazan y se ensanchan. [Drago, 1992].

Tabla 4. Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm^{-1})			
Enlace	H_3L	Compuesto de coordinación	
		4	5
$\nu C=N$	10.2	10.2	9.94
$\nu C-O$ y $\delta O-H$	6.58	6.74	6.80
$\nu C-O$	5.88	5.75	5.86
Anillo orto sustituido	2.00	2.01	1.99
νdca		20.3	19.9
		19.0	18.9
		18.0	17.9

Las vibraciones más afectadas son:

- La vibración correspondiente al doble enlace $C=N$, que en el caso de **4** se mantiene en la misma energía. En **5**, que tiene al ion metálico en estado de oxidación +3, la vibración se desplaza a menor energía; por lo tanto, tiene una menor constante de fuerza, k . Lo que concuerda con la mayor distancia promedio $C=N$ de los dos compuestos de coordinación (1.28 Å para **4** y 1.29 Å para **5**) y el menor porcentaje de carácter s en la hibridación sp^2 , Tablas B4 y B5 del Anexo B.

- Las vibraciones $\nu\text{C-O}$ y $\delta\text{O-H}$ tienen una mayor k (Tabla 4), esto debido a la desprotonación de los OH de los grupos salen y por lo tanto el enlace se acorta. **5** es el que tiene el valor mayor de k , esto concuerda con lo anterior ya que el manganeso tiene un estado de oxidación +3 lo que lo vuelve más duro (menos polarizable), por lo tanto retira densidad electrónica de los átomos directamente unidos a él. Pero al ser el oxígeno más electronegativo que el nitrógeno retira densidad electrónica del anillo aromático a través de un mecanismo de resonancia que se prolonga hasta el doble enlace del grupo imina, provocando que disminuya el porcentaje de s en el nitrógeno pero aumente en el oxígeno.
- La k para la vibración de todo el anillo aromático es mayor en **4**. En **5** esa misma k (Tabla 4) disminuye lo que concuerda con la propuesta anterior, de un desplazamiento de densidad electrónica desde nitrógeno de la imina, pasando por el anillo aromático hasta el oxígeno del fenolato [Drago, 1992].

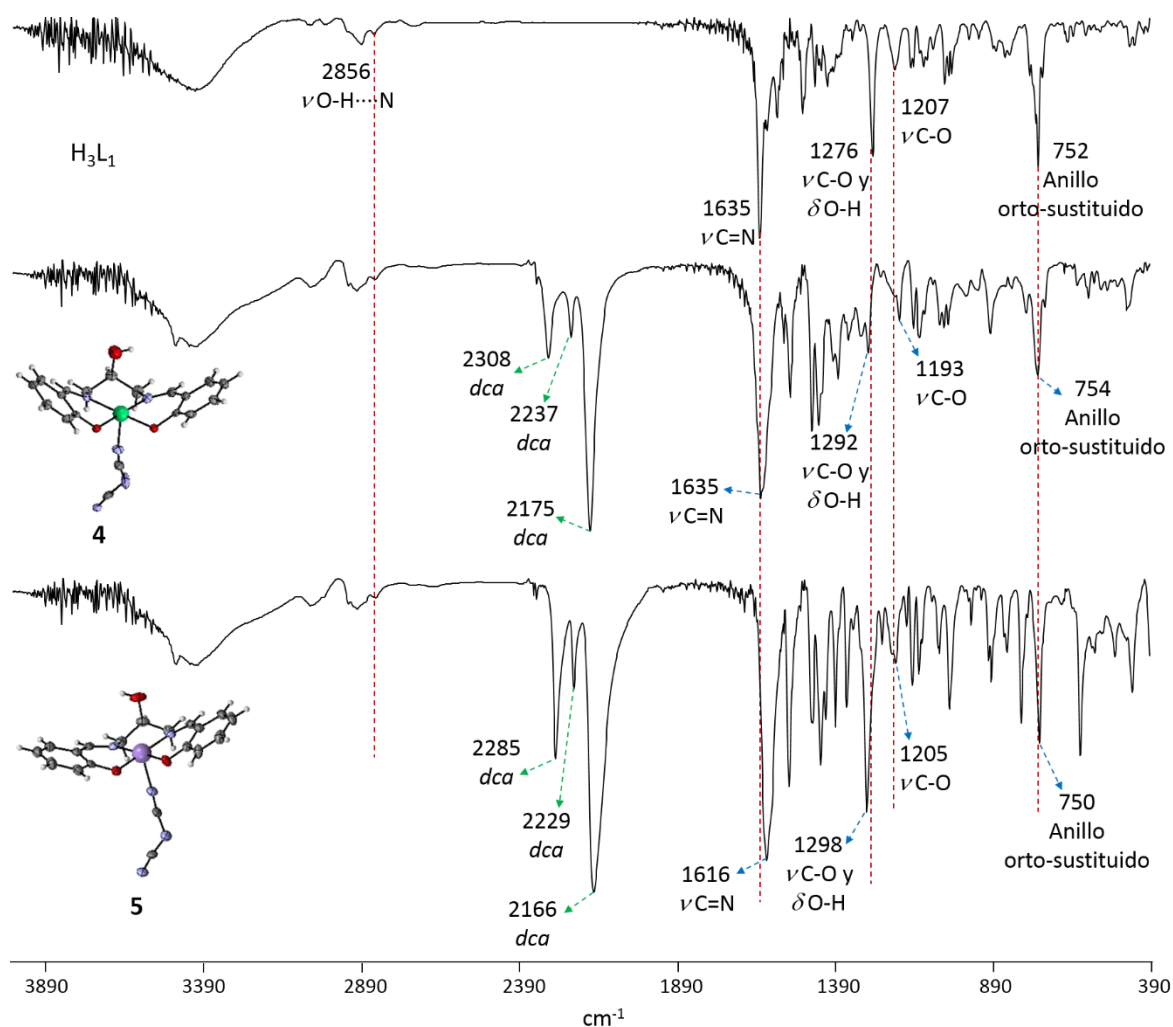


Figura 31. Espectro de IR del co-ligante, y los compuestos de coordinación **4** y **5**.

- El efecto de la diferencia en los estados de oxidación, aunque no sea el mismo ion metálico, se ve claramente en los valores de k del ligante puente dca . La k (Tabla 4) es mucho menor en **5** que en los compuestos **1-4**, que tienen estados de oxidación +2.

En los espectros de **4** y **5** se observan las tres señales características para el dca , que corresponden a un modo vibracional de alargamiento, en un modo de puenteo $1,5-\mu_2$ [Bhaumik *et al*, 2013].

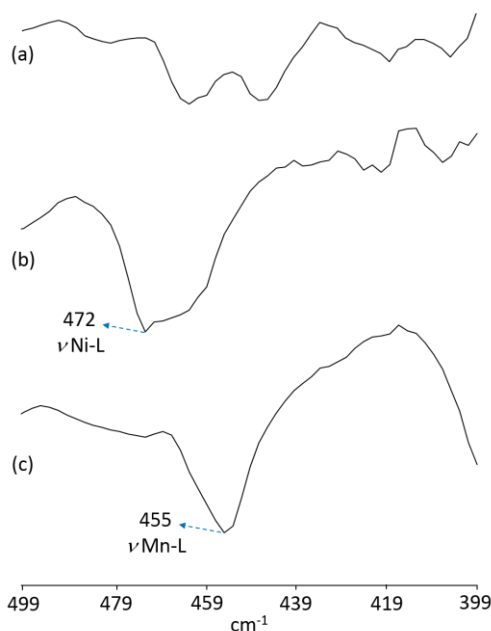


Figura 32. Espectro de IR en el intervalo de $500 - 400 \text{ cm}^{-1}$, de los compuestos a) **4** y b) **5**.

En la Figura 32 se muestra un zoom de la región de 500 a 400 cm^{-1} , donde aparecen las vibraciones correspondientes a los enlaces metal-ligante. No se pueden asignar bandas vibracionales de los enlaces metal-nitrógeno o al metal-oxígeno, pero el cambio en la forma de línea en esa región nos indica su coordinación a los iones metálicos [Nakamoto, 1963].

Espectroscopia de UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de **4** y **5** se llevan a cabo usando CH_3OH como disolvente. En la Figura C5 y C6 del Anexo C se muestran los espectros de 200 a 1200 nm . Estos se simularon utilizando el programa Origin 8.5 para obtener el número de transiciones que se encuentran dentro de la envolvente. Con las λ_{max} obtenidas se calculan las energías y se construyen los diagramas de OM. En los espectros y los diagramas de OM se observa lo siguiente:

- $[\text{Ni}(\text{HL})(dca)]$, **4**: Al igual que en los compuestos anteriores se observan las transiciones del co-ligante, en el intervalo de $200 - 300 \text{ nm}$. En la Figura 33 se encuentra el espectro de UV-Vis del intervalo de $200 - 600 \text{ nm}$, usando la deconvolución con Gaussianas se puede observar que las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$, aparecen casi en las mismas energías que los compuestos **1-3**.

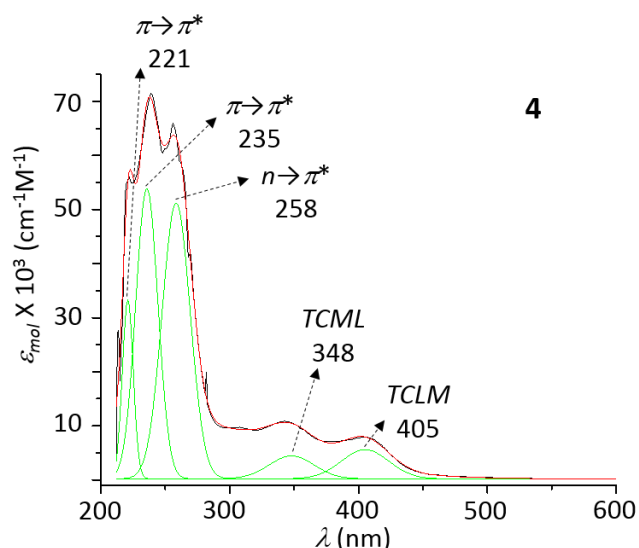


Figura 33. Espectro de UV-Vis en el intervalo de 200 – 600 nm de **4**, simulado con Gaussinas.

El diagrama de OM revela cual es la transición de transferencia de carga (TC). Como se ve en diagrama (Figura 33 y 34) se tiene una TCML y una TCLM.

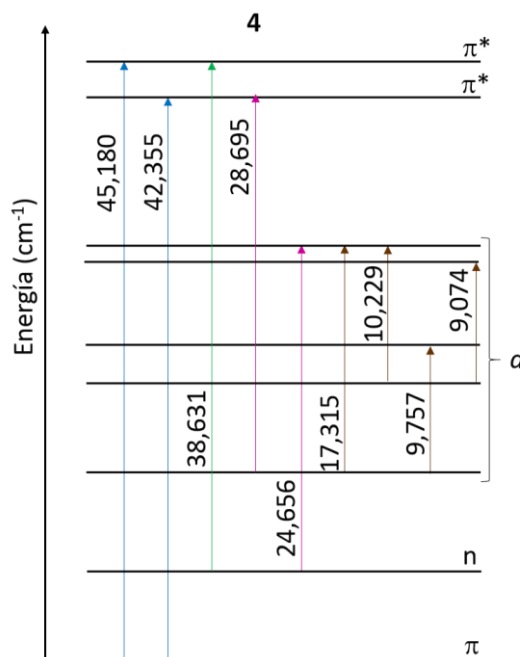


Figura 34. Diagrama de OM de **4**, código de colores para las transiciones: azul $\pi \rightarrow \pi^*$, verde $n \rightarrow \pi^*$, fusia TC, café $d \rightarrow d$.

Para los iones Ni(II) con geometrías octaédricas se observan tres transiciones $d-d$ permitidas ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P), las que se observan en los intervalos de energía 7000-13000, 11000-20000 y 19000-27000 cm^{-1} , respectivamente [Lever, 1997]. Adicionalmente, se pueden observar dos transiciones $d-d$ prohibidas por espín. La transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ aparece cerca de la segunda transición permitida y la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ aparece entre la segunda y tercera transición permitida. El hecho de que las transiciones prohibidas aparezcan

cercanas a transiciones permitidas hace que tengan mayor absorptividad y se traslapen con transiciones permitidas.

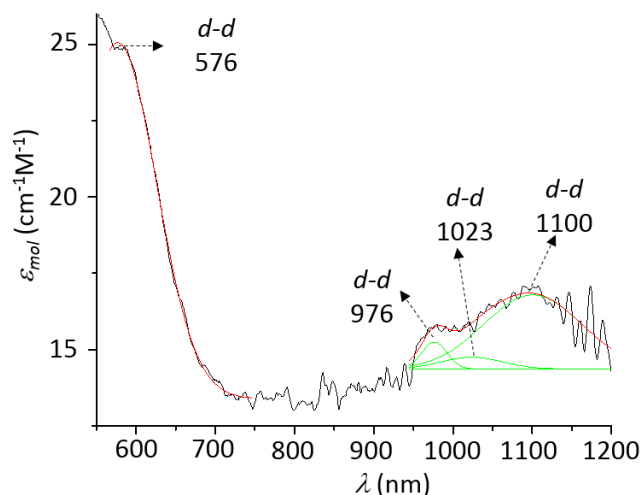


Figura 35. Espectro de UV-Vis de **4** en el intervalo de 600-1200 nm.

En la Figura 35 están las transiciones *d-d* para **4**. Se ven claramente cuatro transiciones *d-d* que concuerdan con lo reportado en la literatura. El octaedro en **4** está elongado axialmente, esto hace que las transiciones sean vibracionalmente permitida por espín [Lever, 1997]. En la Figura 33 se encuentra el desdoblamiento de los orbitales *d*, en **4**.

- [Mn(HL)(dca)], **5**: En la Figura 36 se muestra el espectro de **5** en el intervalo de 200 a 700 nm. Para compuestos de Mn(III) de alto espín se reporta una transición ancha permitida, ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$, que ocurre a altas energías, pero también se reporta que pueden observarse transiciones prohibidas por espín a bajas energías. Además como el ion Mn(III) es oxidante por naturaleza, transiciones de TCLM ocurren a bajas energías y pueden oscurecer las transiciones *d-d*.

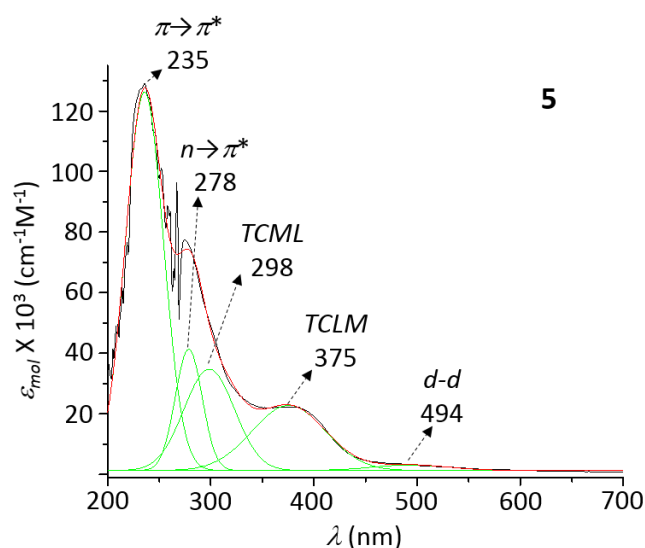


Figura 36. Espectro de UV-Vis de **5**, en un intervalo de 200 a 700 nm, ajustado con Gaussinas.

En el diagrama de Orbitales Moleculares (Figura 37) de **5** solo se observa una transición $\pi-\pi^*$ a diferencia de los compuestos discutidos hasta ahora donde se observan dos transiciones $\pi-\pi^*$. El que se observe una sola transición nos indica que existe una mayor estabilización del sistema π y una mayor covalencia, ya que como se mencionó en IR el Mn^{3+} es un ácido de Lewis más duro y es más afín a los átomos de oxígeno que es una base de Lewis dura, dando lugar a una mayor covalencia. La transición $n\rightarrow\pi^*$ se observa casi en la misma energía que para los compuestos **1-4** sugiriendo que esta transición pertenece a los pares no compartidos del oxígeno del grupo OH de la cadena alifática que no participan en la coordinación y se ven poco afectados.

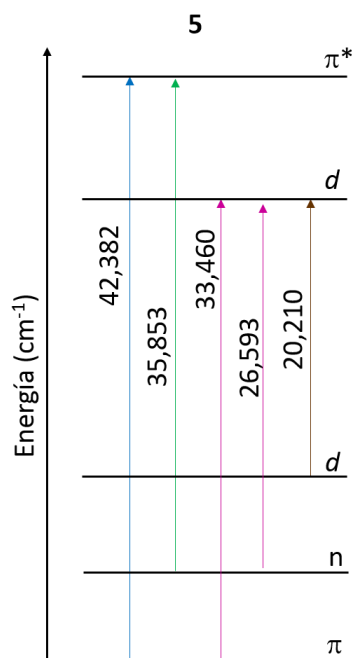


Figura 37. Diagrama de OM de **5**.

Se observan dos transiciones de TCLM que en la literatura se reportan del ion metálico grupo imina [Lever, 1997]. Para compuestos de Mn(III) octaédricos las transiciones $d-d$ pueden ser oscurecidas por las transiciones de TC observándose en **5** solo una que está en energías mayores respecto a los otros iones discutidos, y que coincide con lo reportado en la literatura [Dragro, 1992; Lever, 1997].

Espectroscopia de EPR

En la literatura es sabido que los espectros de EPR para compuestos de coordinación que tengan iones metálicos con espín total entero es difícil de verlos o no se observan debido al desdoblamiento de campo cero. Si el valor de D es mayor a la energía de las microondas no se observará el espectro de EPR. **4** es silencioso en EPR a temperatura ambiente y a 77 K, lo que sugiere que tiene un valor de $D > h\nu$ de las microondas (Figura 2).

En el caso de **5** a pesar de que también tiene un número entero de espín total si se observan los espectros de EPR a 300 y 77 K. Se miden en muestras en polvo y se presentan en la Figura 38.

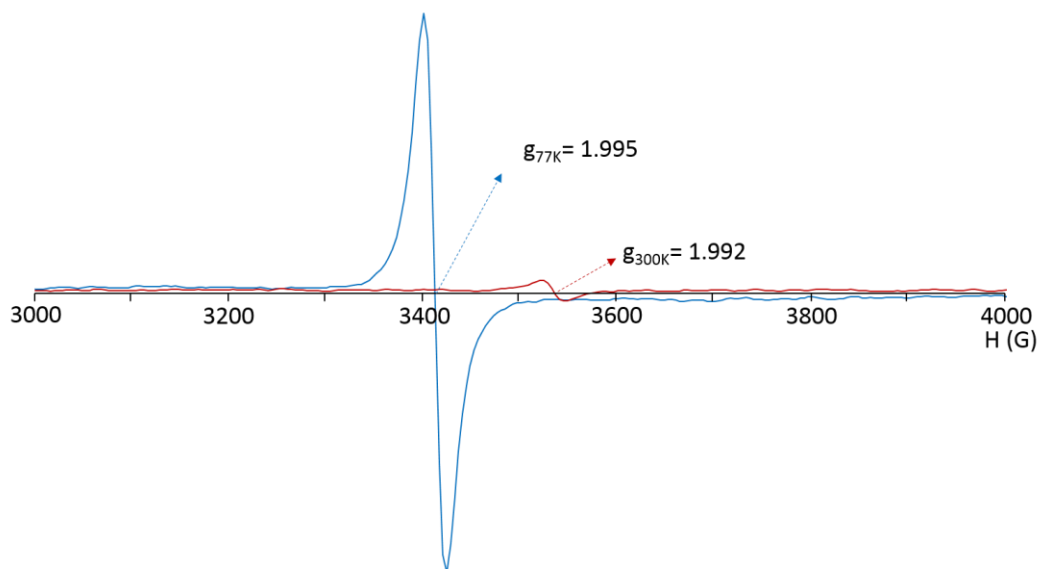


Figura 38. Espectro de EPR de **5** de muestras en polvo a 300 K (rojo) y 77 K (azul).

Se observa que el tamaño de la señal a 300 K es muy pequeña en comparación con la señal a 77 K porque a temperatura ambiente los estados están poblados y pocos electrones llevan a cabo la transición. Cuando se disminuye la temperatura se le retira energía térmica al sistema y la población del estado excitado decae al estado basal permitiendo que más electrones lleven a cabo la transición y la señal crezca [Drago, 1992].

Los valores de g son $g_{300K}/g_{77K} = 1.992/1.995$ y son menores a dos porque la capa d está medio vacía. No se observa señales de campo medio ni interacciones hiperfinas.

Mediciones de χ vs T

[Ni(HL)(dca)], **4**

La variación de χ y μ_{eff} , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K de **4** se encuentra en la Figura 39. El valor de μ_{eff} a 300 K es de 3.06 MB, que es ligeramente mayor al valor de solo espín de 2.83. El incremento puede deberse al acoplamiento espín-orbita. Cuando se disminuye la temperatura el valor del μ_{eff} alcanza un valor máximo de 3.68 MB a 18 K y después cae rápidamente hasta alcanzar el valor de 2.22 MB < 2.38 MB. [Drago, 1992].

El comportamiento de μ_{eff} nos informa de un comportamiento ferromagnético en el intervalo de temperatura de 300 a 18 K y después un arreglo de espines fuertemente antiferromagnético. Con base en lo anterior se hizo el ajuste del inverso de la susceptibilidad para calcular la constante de Weiss, θ , en estos dos intervalos de temperatura (Figura 40).

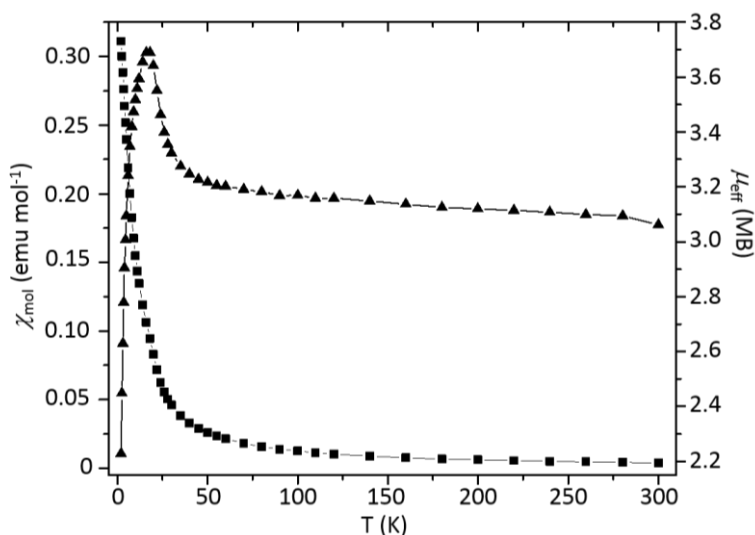


Figura 39. Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **4**, de 300 a 2 K.

En el ajuste de 300 a 16 K se obtiene una $\theta > 0$ con una magnitud de 4.99 K. De 16 a 2 K se obtiene una $\theta = -4.55$ K. Cuando se hace el ajuste de $1/\chi$ vs T ($T = 2 - 300$ K) también se obtiene un valor de $\theta > 0$ ($\theta = 2.86$ K) sugiriendo que el acoplamiento en **4** es ferromagnético. También se probaron diferentes ecuaciones para cadenas 1D pero no se obtuvieron buenos ajustes.

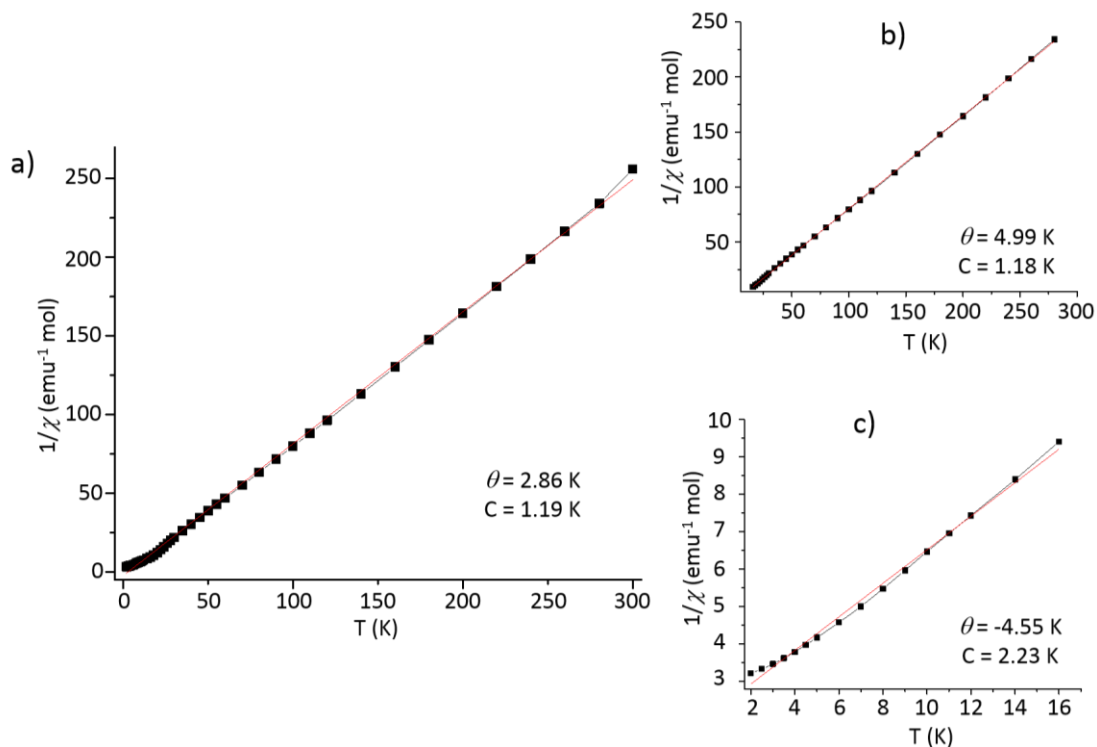


Figura 40. Grafica de $1/\chi$ vs T of **4** y ajustada a una línea recta en diferentes intervalos: a) completa de 300 a 2 K, $R = 0.999$; b) de 300 a 16 K, $R = 0.999$; c) de 16 a 2 K, $R = 0.994$.

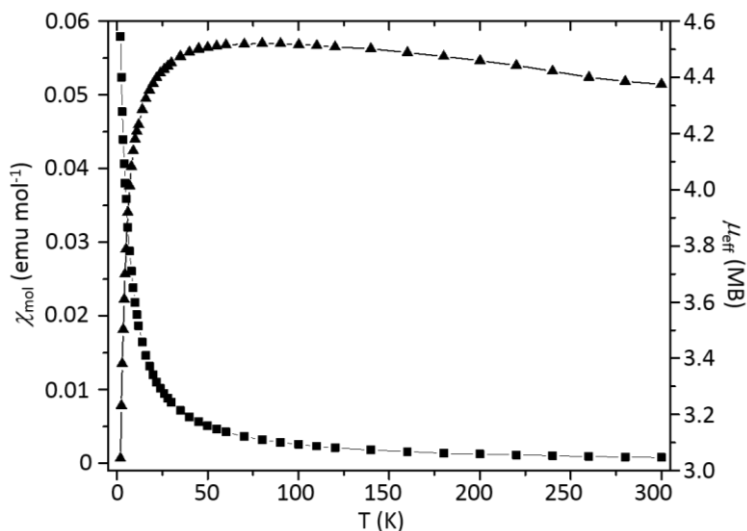
[Mn(HL)(dca)], **5**

Figura 41. Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **5**, de 300 a 2 K.

Las gráficas de χ vs T y μ_{eff} vs T se encuentran en la Figura 41. El valor del μ_{eff} a 300 K es de 4.37 MB < 4.90 MB para el valor de solo espín del Mn(III) de alto espín aislado ($S = 2$, $\mu_{\text{eff}} = 4.90$ MB). Esto nos informa que existe un acoplamiento antiferromagnético a lo largo de la cadena. Como se va disminuyendo la temperatura en valor de μ_{eff} aumenta ligeramente hasta alcanzar un valor máximo de 4.52 MB a 80 K. Este valor sigue siendo menor al valor de solo espín pero permite establecer la posible existencia de los dos acoplamientos, ferromagnético y antiferromagnético. Cuando se llega a 2 K el valor de μ_{eff} es de 3.04 MB esto nos indica que **5** tiene un comportamiento antiferromagnético pero no logran cancelarse totalmente los momentos magnéticos en las cadenas.

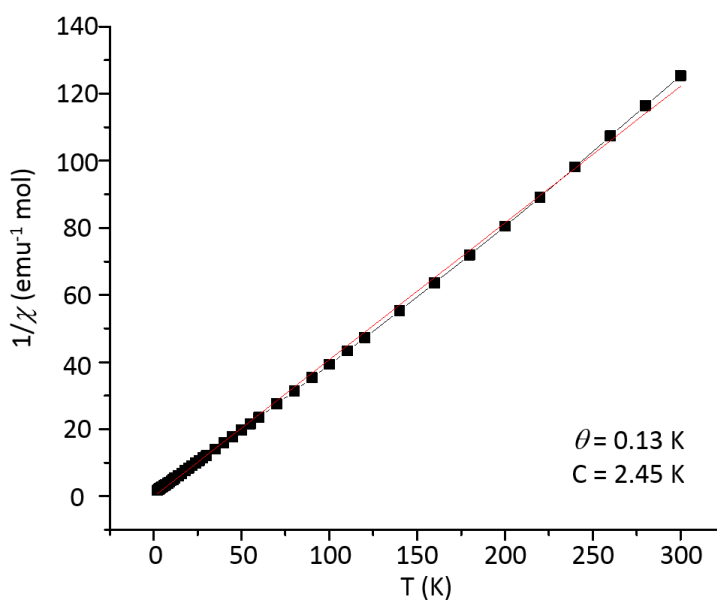
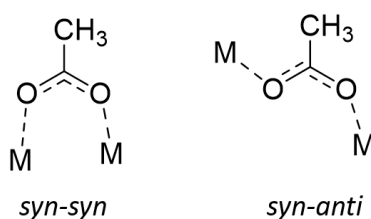


Figura 42. Grafica de $1/\chi$ vs T of **5**, ajusta para una línea recta, $R = 0.999$.

Al igual que en 4 se hizo el ajuste de la curva de susceptibilidad usando la ecuación de Ising el cual no fue bueno. Se ajustó el inverso de la susceptibilidad para saber el valor de la constante de Weiss. En la Figura 42, se encuentra el ajuste dando un valor de $\theta > 0$ sugiriendo que existen interacciones del tipo ferromagnéticas.

Generalidades

Siendo el ligante puente acetato es uno de los más frecuentemente usados en química, porque las fuentes son económicas ya que las sales de acetatos son muy comunes y otra fuente de acetato puede ser el ácido acético usado como disolvente, además desde la publicación de Tadeusz Lis del emblemático cúmulo Mn₁₂Ac [Lis, 1980] ha aumentado la popularidad de este puente. Por lo tanto, nuestro grupo de investigación está interesado en sintetizar compuestos con grupo carboxilato, como puente. Además de lo anterior el grupo carboxilato es de particular interés debido a sus modos de puenteo (Esquema 5) y como modulan la respuesta magnética [Assey *et al*, 2011; Welby *et al*, 2009]. Los modos más comunes son los *syn-syn* y *syn-anti*. El modo de puenteo *syn-syn* es particularmente importante en la síntesis de compuestos de coordinación trinucleares [Mukherjee *et al*, 2009].



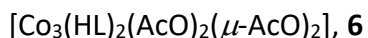
Esquema 5. Modos de puenteo del ligante puente acetato.

Los complejos trinucleares homo o heteronucleares sintetizados usando bases de Schiff como co-ligantes son de interés debido a los mecanismos de superintercambio a través de los puentes fenoxo que se forman [Fukuhara *et al*, 1990; Atakol *et al*, 2006].

Compuestos de coordinación mono, di y polinuclear con estados de oxidación variable tienen muchas aplicaciones en diferentes áreas tales como la catálisis [Jayasseli *et al*, 2015]. Sacconi y colaboradores fueron los primeros en sintetizar compuestos de coordinación de Co(II) usando bases de Schiff N₂O compuestos de coordinación catiónicos de Co(III) derivados de una o-hidroxiarilcetona y una diamina usando el método plantilla [Sacconi *et al*, 1965]. El cobalto da lugar a compuestos con valencia mixta y en el año de 1907 Werner reportó una serie de compuestos de coordinación trinucleares lineales de valencia mixta del tipo Co(III)-Co(II)-Co(III).

Los compuestos de coordinación con valencia mixta pueden agruparse en tres clases: *i*) clase uno, son aquellos compuestos de coordinación donde los estados de oxidación están localizados en los iones metálicos, se dice que están atrapados; *ii*) clase tres, en la que no se pudo asignar un estado de oxidación a los iones metálicos, lo que quiere decir que los iones metálicos tienen un estado de oxidación intermedio; y *iii*) clase dos, los sitios son distinguibles pero no son muy diferentes, es una clasificación intermedia entre las dos anteriores [Day *et al*, 2008].

Estructura cristalina



El compuesto de coordinación **6** cristaliza en una celda triclinica, con un grupo espacial P-1 con dos moléculas independientes en posiciones generales en la unidad asimétrica, a pesar de esto **6** presenta un centro de inversión no cristalográfico en los iones Co(II) centrales. La unidad asimétrica de **6** se muestra en la Figura 43. Cada especie trinuclear neutra consiste de tres iones de cobalto, dos coligantes HL⁻² y cuatro acetatos, dando lugar a una geometría pseudo octaédrica alrededor de cada ion metálico. Las longitudes de enlace y ángulos se encuentran en la Tabla A2 del Anexo A.

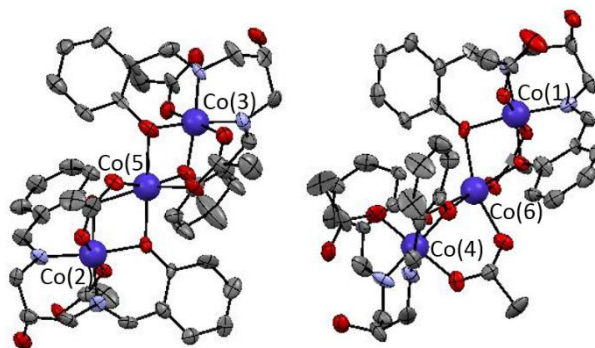


Figura 43. Unidad asimétrica de **6**.

Las longitudes de enlace alrededor de los iones terminales son significativamente más cortos que aquellos alrededor de los iones cobalto centrales, esto indica diferentes estados de oxidación. Los estados de oxidación se establecieron a través de tres vías: *i*) primero, al hacer la comparación de las longitudes de enlace de **6** con las reportadas en la literatura [Chattopadhyay, *et al*, 2006; Assey, *et al*, 2011; Welby, *et al*, 2009], *ii*) segundo, por cálculos BVS [Brown & Altermatt, 1985; Brown, 1996], obteniéndose los valores de 3.52, 3.56, 3.49 y 3.50 para los iones Co1, Co2, Co3 y Co4 respectivamente y para los iones Co5 y Co6 los valores de 1.84 y 1.82 y *iii*) tercero, haciendo un balance de cargas. Lo anterior nos confirma que los iones terminales tienen un estado de oxidación +3 y los centrales +2. Según la clasificación de Robin-Day **6** pertenece a la clase uno de compuestos de valencia mixta ya que los Co(II) tienen localizado un $s = 3/2$ y los Co(III) de los extremos tienen un $S = 0$. Cabe mencionar que esta clase de compuestos de coordinación es menos común que los compuestos de coordinación trinucleares del tipo $\text{Co}^{\text{II}}(s = 1/2)\text{-Co}^{\text{II}}(s = 3/2)\text{-Co}^{\text{II}}(s = 1/2)$. Se llevó a cabo un cálculo de densidad de spin y la gráfica se encuentra en la Figura 44, donde se muestra que toda la densidad de espín está sobre el ion Co(II). Esto nos indica que los electrones desapareados se mantienen en el ion central y no se deslocalizan sobre los iones Co(III) de los extremos [He *et al*, 2006; Chattopadhyay *et al*, 2006], lo que confirma que **6** pertenece a la clase c.

Los cuatro iones Co(III) terminales, Co1, Co2, Co3 y Co4, tienen una geometría octaédrica. La esfera de coordinación está formada en el plano ecuatorial por los átomos donadores nitrógeno y oxígeno del co-ligante HL⁻², las posiciones axiales están ocupadas por los dos grupos acetato uno es terminal y el otro funciona como puente entre los iones metálicos, Figura 45.

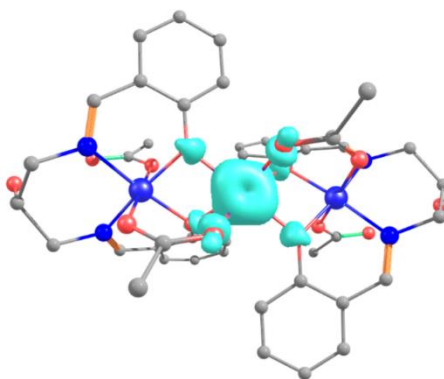


Figura 44. Gráfico de densidad de espín de 6.

La geometría de los iones Co(II) es pseudo octaédrica. La esfera de coordinación está compuesta por cuatro oxígenos de μ -fenolatos de los grupos salen del co-ligante y dos oxígenos de los grupos μ -acetato-puente (Figura 43 y 45).

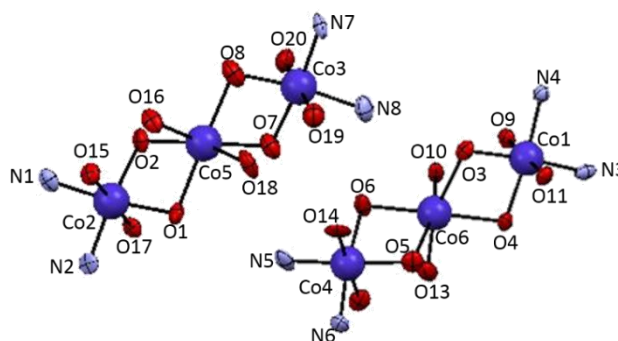


Figura 45. Numeración atómica y esferas de coordinación de los iones Co(II) y (III).

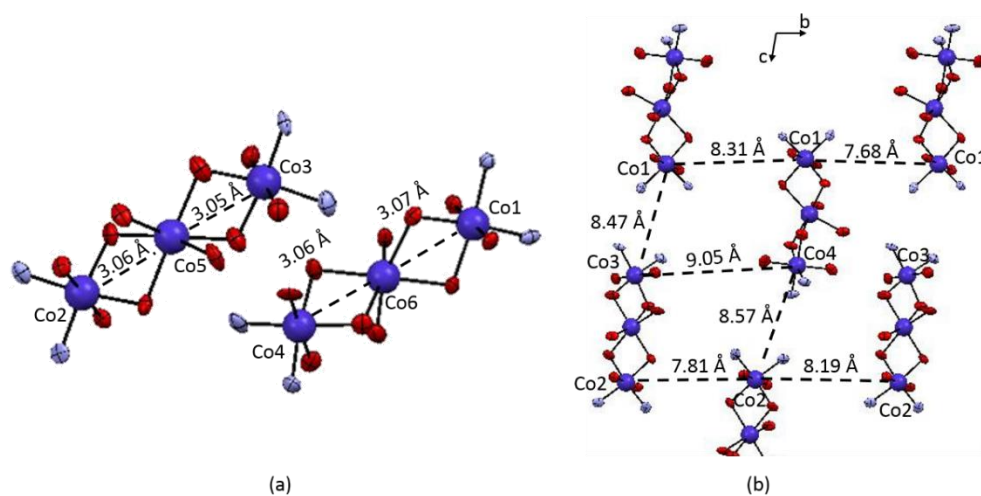
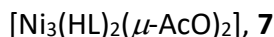


Figura 46. Distancias Metal-Metal, a) distancias intramoleculares y b) distancias intermoleculares.

Las distancias intramoleculares, Figura 46a, Co1...Co6, Co4...Co6, Co3...Co5, y Co2...Co5 son 3.07, 3.06, 3.05 y 3.06 Å, respectivamente. Estas distancias son mayores a la distancia de la suma de los radios iónicos Co(III)-Co(II), lo que nos indica que no existe una interacción directa metal-metal que

será importante en la explicación del comportamiento magnético más adelante [Chattopadhyay, *et al*, 2006; Welby, *et al*, 2009].

Los ángulos Co(III)-O-Co(II) están en el intervalo de 96.38° a 101.42° lo que nos indica que estos fragmentos son no-colineales [Banerjee, *et al*, 2007]. Las distancias inter-moleculares se muestran en la Figura 46b. La distancia más corta es entre los iones Co1...Co1 en el plano cristalográfico *bc*.



Este compuesto de coordinación fue reportado por Pal y colaboradores [Pal *et al*, 2016] mientras se llevaba a cabo la escritura de la tesis, pero los estudios cristalográficos de **7** se llevaron a cabo a 150 K mientras que Pal y colaboradores lo midieron a 296 K. **7** cristaliza en un sistema cristalino ortorrómbico, con un grupo espacial *Pbca*. La Figura 47, muestra la unidad asimétrica de **7**, así como su estructura trinuclear. En la Tabla A2 se encuentran las distancias y ángulos de enlace de este compuesto.

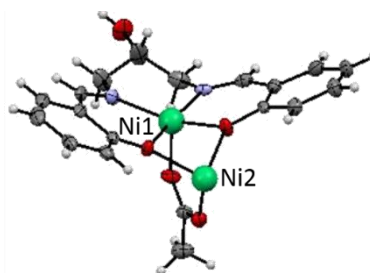


Figura 47. Unidad asimétrica de **7**.

Los dos iones Ni(II) de los extremos, Ni1 y Ni1a, son pentacoordinados, estos están conectados a través del ion Ni2, que es hexacoordinado y está ubicado en un centro de inversión cristalográfico. Hasta ahora solo se conocen dos reportes en la literatura de compuestos trimericos de Ni(II) con hexa y penta coordinación [Mukherjee, *et al*, 2009; Shi, *et al*, 2007].

La geometría alrededor de los iones Ni1 y Ni1a, que son cristalográficamente equivalentes, es una pirámide de base cuadrada, *sp*, distorsionada, como lo indica el parámetro τ , que es igual a 0.23 [Adisson, *et al*, 1984]. La esfera de coordinación está formada en la base de la pirámide por los átomos nitrógeno y oxígeno de los co-ligandos HL⁻² y la posición apical está ocupada por el puente μ -acetato. La mayor desviación es de 24° de los ángulos ideales para una geometría *sp*, Figura 48.

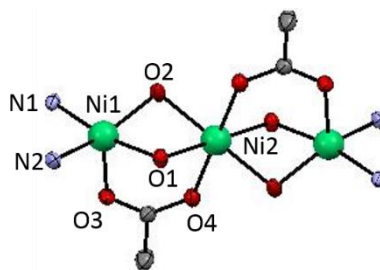


Figura 48. Numeración atómica y esfera de coordinación.

El Ni2 tiene una geometría octaédrica. En las posiciones ecuatoriales se encuentran cuatro oxígenos de μ -fenolato de cada co-ligante HL₁⁻² y dos oxígenos de los grupos μ -acetato que ocupan las posiciones axiales. La distancia Ni1-Ni2 es de 2.96 Å, Figura 49a, esta distancia es más corta que las reportadas anteriormente [Mukherjee, *et al*, 2009; Shi, *et al*, 2007; Lu, *et al*, 2009]. En la Figura 49b se encuentran las distancias Ni(II)⋯Ni(II) intertrimero.

Cabe mencionar que **7** presenta un desorden en el grupo OH de la cadena alifática que es el único grupo funcional disponible para formar puentes de hidrógeno. Cuando el ion metálico se coordina al co-ligante se forma un ciclo de seis miembros que contiene a la cadena alifática que contiene al grupo OH, y a los nitrógenos de los grupos imina. En **6**, este anillo tiene una conformación de silla, con el grupo OH en posición axial. Esta conformación permite la formación de fuertes puentes de hidrógeno intramoleculares con el grupo carbonilo del ligante monodentado AcO⁻, como consecuencia las moléculas en el cristal no están amarradas por contactos intermoleculares y son ensambladas por fuerzas de van der Waals. Pero en **7** no hay grupos acetatos monodentados; por lo tanto, no se forman los puentes de hidrógeno intramoleculares. Esto provoca que exista un desorden entre la posición axial y la ecuatorial del grupo OH, Pal *et al*, colectaron los datos a 296 K y reportan este desorden en 0.5 para cada posición, nosotros llevamos a cabo la colección de los datos a 150 K y se refina este desorden con una relación ecuatorial:axial de 0.572(7):0.428(7).

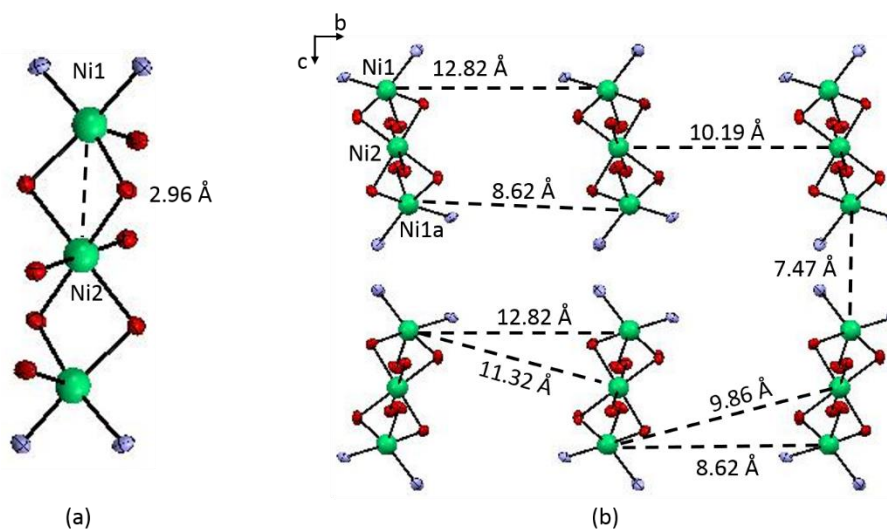


Figura 49. Distancias Ni(II)-Ni(II), a) intramoleculares y b) intermoleculares de **7**.

Una diferencia importante entre las estructuras cristalográficas de **6** y **7** es que: *i*) en el trímero de Co(III)-Co(II)-Co(III) los grupos acetato de los iones Co(III) forman un puente de hidrógeno intramolecular con el grupo OH de la cadena alifática de HL⁻². El metalociclo contiene al grupo OH en una conformación de silla, forma un puente de hidrógeno O-H⋯H con el oxígeno del grupo acetato monodentado para formar el anillo intramolecular; *ii*) pero en la estructura cristalina de **7**, como ya se mencionó no forma el puente de hidrógeno intramolecular.

Espectroscopia de IR

Enlace	H ₃ L	Compuesto de coordinación	
		6	7
ν C=N	10.2	10.1	10.2
ν C-O y δ O-H	6.58	6.68	6.86
ν C-O	5.88	6.03	5.81
Anillo orto sustituido	2.00	2.00	2.06
ν μ -COO		9.83	9.95
		8.49	8.40
ν COO		10.3	
		7.96	

En la Figura 50 se encuentran los espectros de IR de **6** y **7**. Al igual que los espectros de los compuestos anteriores también muestran las bandas características del co-ligante H₃L desplazadas en energía debido a la coordinación de los iones metálicos.

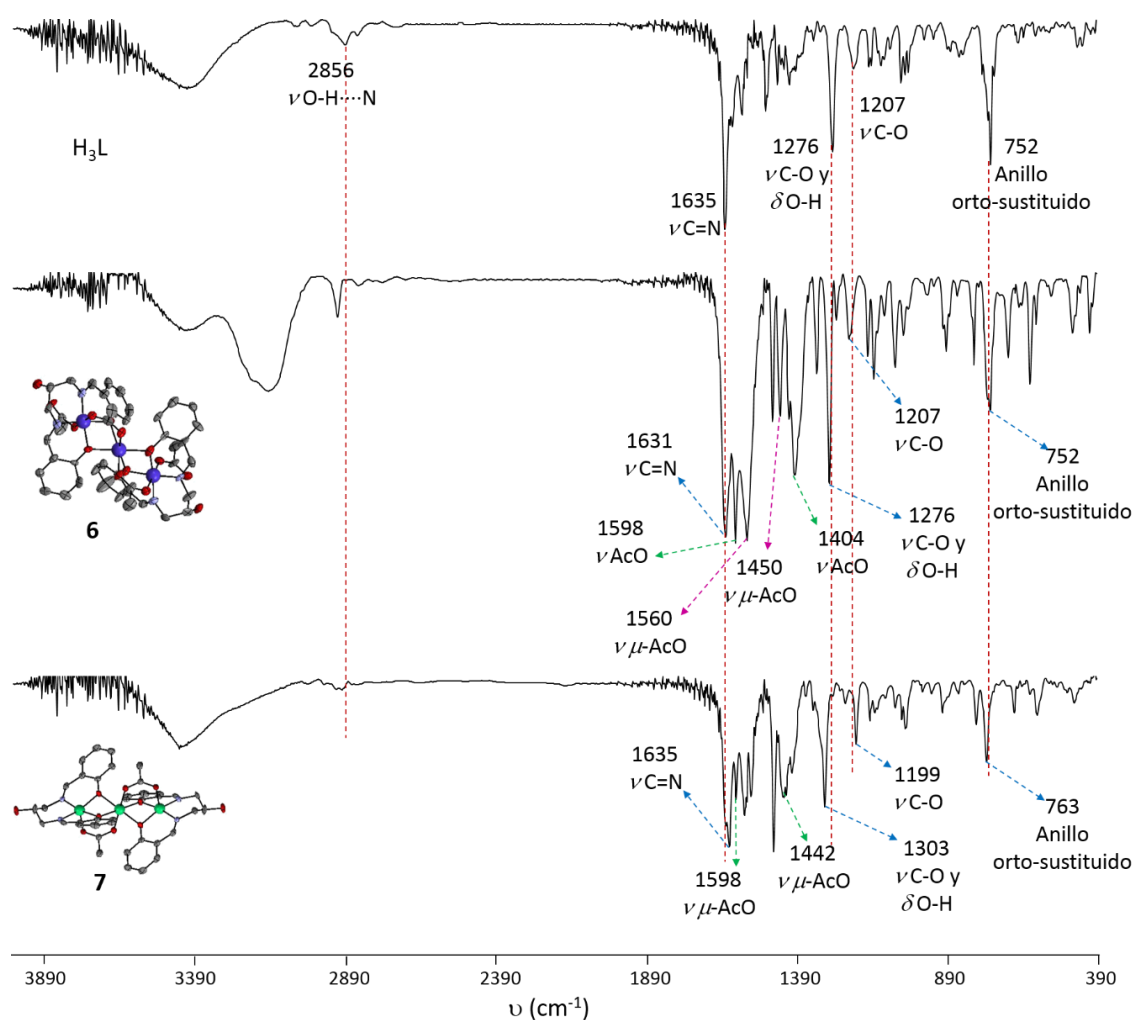


Figura 50. IR de **6** y **7** comparado con el co-ligante libre.

En la Figura 50 se encuentran marcadas las bandas características y en la Tabla 5 se resumen las constantes de fuerza para estas vibraciones. En **6** y **7** la banda más afectada es la correspondiente a la combinación de las vibraciones del enlace O-H y C-O. Como ya se mencionó anteriormente esto se debe a que los grupos fenoles del H₃L se desprotonan. Pero ahora tenemos la contribución de los ligantes puente acetato, los acetatos tienen una mayor contribución de orbital atómico s en su hibridación lo que contribuye a que la vibración C-O se desplace a mayores energías.

La diferencia de energía entre las vibraciones correspondientes a los grupos acetato nos indica si corresponde a un acetato funcionando como puente o como ligante terminal. En **6** las vibraciones en 1598 y 1450 cm⁻¹ se asignan a un acetato puente ya que $\Delta[\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_{sy}(\text{COO}^-)]$ es 148 cm⁻¹ y esto nos indica que esta en un modo bidentado. Las vibraciones en 1560 y 1404 cm⁻¹ se asignan a las vibraciones de los acetatos en un modo monodentado [Chattopadhyay *et al*, 2006; DiBella *et al*, 1997].

Espectroscopia de UV-Vis

Los espectros de UV-Vis de **6** y **7** se llevan a cabo usando CH₃OH como disolvente. En la Figura C7 y C8 del Anexo C se muestran los espectros de 200 a 1200 nm, estos se simularon utilizando el programa Origin 8.5 para obtener el número de transiciones que se encuentran debajo de la envolvente. Con las λ_{max} obtenidas, se calculan las energías y se construyen los diagramas de OM. En los espectros y los diagramas de OM se observa lo siguiente:

- En el intervalo de 200 a 700 nm, la forma de línea de los espectros es muy diferente, en el caso de **7** se observa un mayor número de transiciones, pero la forma de línea es característica de compuestos de coordinación con iones Ni(II) (Figura 33, compuesto **4**). En ambos compuestos presentan las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ característica del co-ligante (Figura 51).

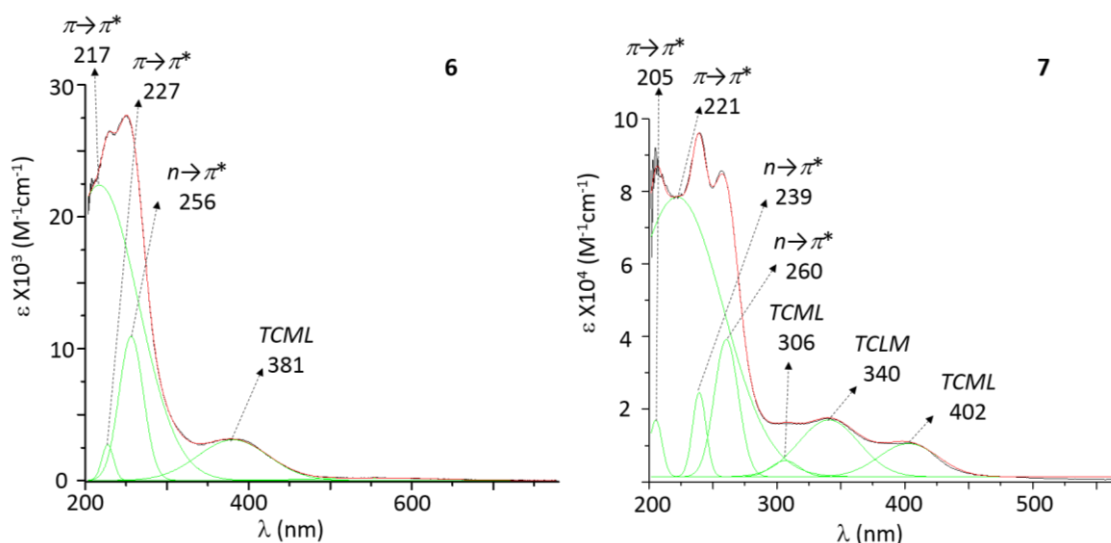


Figura 51. Espectros de UV-Vis de **6** y **7** de 200 a 700 nm.

Como se ve en el diagrama de OM se puede observar que la transición $n \rightarrow \pi^*$ aparece casi en la misma energía en todos los compuestos de coordinación sintetizados, lo que conforma la asignación anteriormente hecha, que esta transición corresponde a los pares no compartidos del oxígeno del grupo OH de la cadena alifática (Figura 52). También cuando se construye el diagrama de OM se pueden asignar las transiciones de TC. En **6** se observa una transición de TCML y en **7** se observan dos transiciones de TCML y una TCLM.

- En la Figura 53 se muestran las transiciones $d-d$ para **6** en el intervalo de 550 nm a 1000 nm. Las bandas en λ_{max} en 552 nm ($18,094 \text{ cm}^{-1}$) y el hombro a λ_{max} a 659 nm ($15,157 \text{ cm}^{-1}$) indica la presencia de ambos iones octaédricos Co(II) y Co(III) en el compuesto de coordinación [Lever, 1986; Ray *et al*, 2009; Tangoulis *et al*, 2013; Menelaou *et al*, 2009]. La banda de alta energía se debe a las transiciones ${}^4T_{1g} (F) \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$ y ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ y el hombro es debido a la transición ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. La forma de línea y las posiciones de las transiciones $d-d$ nos indican que existencia de iones Co(III) de bajo espín, $s = 0$, e iones Co(II) de alto espín. $S = 3/2$ [Chattopadhyay *et al*, 2006; Lever, 1997].

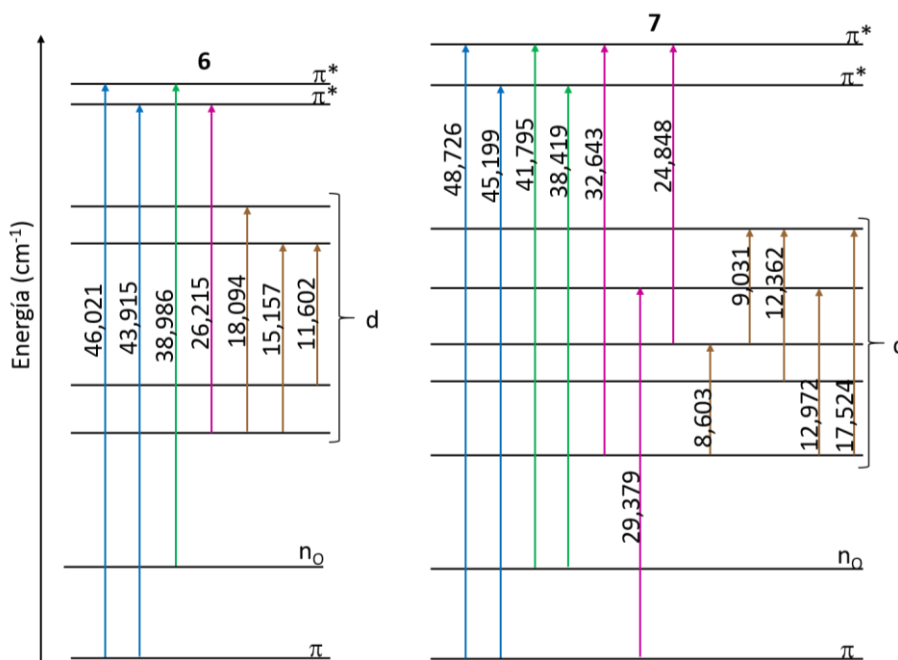


Figura 52. Diagrama de OM de **6** y **7**, el código de colores para las transiciones es: azul para $\pi \rightarrow \pi^*$, verde $n \rightarrow \pi^*$, fushia TC y café $d \rightarrow d$.

En compuestos de coordinación con iones Ni(II) con geometrías octaédricas se observan tres transiciones $d-d$ permitidas ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ y ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g} (P)$, las que se observan en los intervalos de energía 7000-13000, 11000-20000 y 19000-27000 cm^{-1} , respectivamente [Lever, 1986]. Adicionalmente, se pueden observar dos transiciones $d-d$ prohibidas por espín, la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ aparece cerca de la segunda transición permitida y la transición ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ aparece entre la segunda y tercera transición permitida. Ya que las transiciones

prohibidas aparecen cercanas a transiciones permitidas, hace que tengan mayor absorptividad y se confundan con transiciones permitidas.

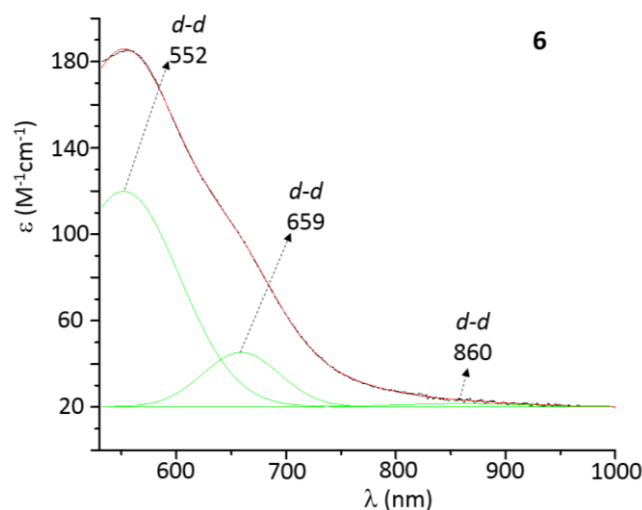


Figura 53. Espectro de UV-Vis de **6** en CH_3OH , en el intervalo de 600 a 1000 nm.

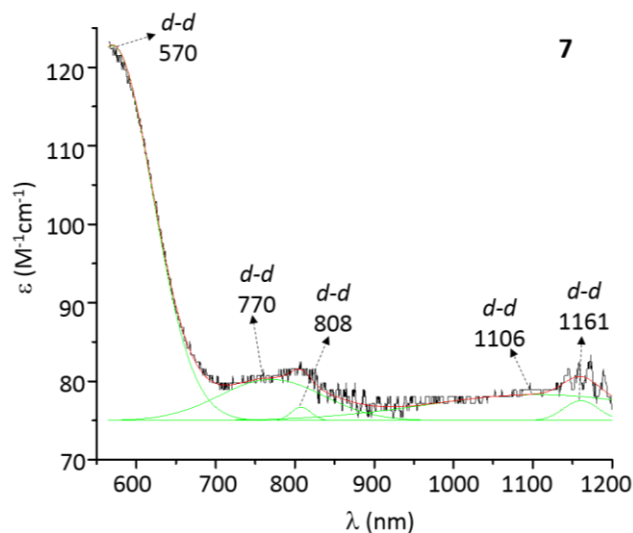


Figura 54. Espectro de UV-Vis de **7** en CH_3OH , en el intervalo de 600 a 1200 nm.

En **7** se observan las cinco transiciones que se predicen teóricamente (Figura 54), desplazadas a menores energías por la combinación de geometrías, ya que se espera que las transiciones de los iones Ni(II) aparezcan en las mismas energías. La pirámide de base cuadrada puede ser tratada como un octaedro, pero sin un ligante y se reportan las mismas transiciones en energías cercanas [Lever, 1986].

Mediciones de χ vs T

$[\text{Co}_3(\text{HL})_2(\text{AcO})_2(\mu\text{-AcO})_2]$, **6**

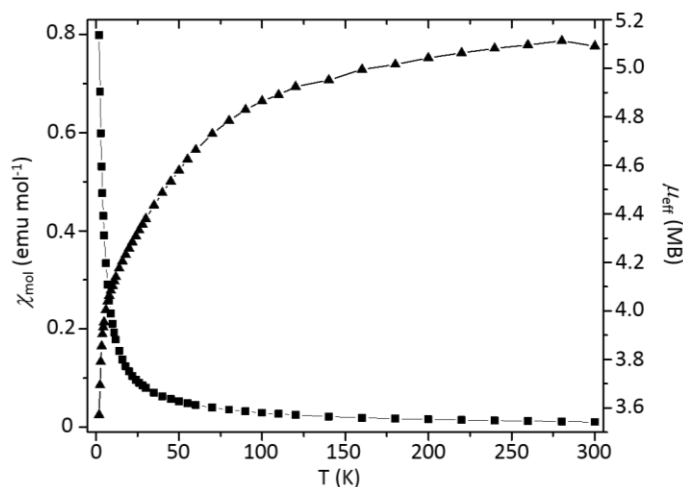


Figura 55. Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **6** de muestras en polvo.

La variación de χ y μ_{eff} , en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K de **6** se encuentra en la Figura 55. El valor de μ_{eff} a 300 K es de 5.09 MB, concuerda con los valores reportados en la literatura para compuestos triméricos de valencia mixta clase 1, por ejemplo: Banerjee y colaboradores μ_{eff} = 5.06 MB [Banerjee *et al.*, 2007] a 300 K.

Al ir disminuyendo la temperatura el momento magnético disminuye hasta alcanzar un valor de 3.57 MB a 2 K. Este valor es cercano al reportado en la literatura para iones Co(II) con un valor negativo del parámetro de desdoblamiento de campo cero, D, debido a que el doblete de Kramers de menor energía $M_s = \pm 1/2$ se puebla. [Rat *et al.*, 2003; Griffith, 1958].

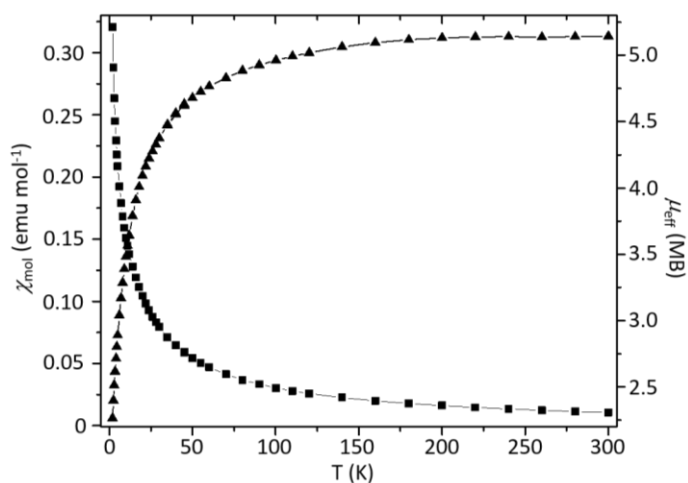
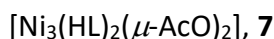


Figura 56. Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **7** de muestras en polvo.

El comportamiento magnético de **7** es igual al que reportan Pal y colaboradores [Pal *et al.*, 2016]. En la Figura 56 se presenta la variación de χ y μ_{eff} en un intervalo de temperatura de 2 a 300 K. El valor de μ_{eff} a 300 K es de 5.14 MB. Este valor es menor al de solo espin esperado para tres iones Ni(II) no interactuantes (μ_{eff} = 8.49 MB), lo que indica que existen interacciones de intercambio

antiferromagnético a temperatura ambiente. Cuando se disminuye la temperatura el valor del momento efectivo disminuye lentamente hasta 70 K. Abajo de esta temperatura el momento magnético disminuye rápidamente hasta el valor de 2.26 MB a 2 K, que está por debajo del valor de solo espín para un ion Ni(II) ($\mu_{eff} = 2.83$ MB). Este comportamiento del momento magnético nos indica que existe un fuerte antiferromagnetismo en **7**.

El camino de comunicación magnética principal es a través del doble puenteo de los fenolatos, por un mecanismo de super intercambio. Está reportado que para ángulos mayores a 93.5° se espera un comportamiento antiferromagnético y en **7** los ángulos son de 94.12° y 94.85. Además de que el modo de puenteo del acetato es *syn-syn*, que contribuye a acoplamientos antiferromagnéticos.

Generalidades

La síntesis de compuestos de coordinación multinucleares es una estrategia de síntesis para la obtención de magnetos moleculares ya que las características que debe de cumplir un magneto molecular son: que tengan un estado de espín total, S_T , grande y que presenten una anisotropía tipo Ising que se refleja en un valor negativo de D [Lampropoulos et al, 2010]. En este sentido, se incrementaron los números de moles de la sal metálica utilizada en la síntesis de los compuestos de coordinación, obteniéndose dos compuestos nuevos $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{dca})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **8** y $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{SCN})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **9**. Se utilizó en la síntesis el cobalto porque se sabe que tiene anisotropía magnética. Debido a las características del co-ligante el estado de oxidación de los iones Co(II) cambiaron a Co(III) . La mayoría de los compuestos de coordinación con iones Co(III) octaédricos son de bajo espín y diamagnéticos.

Los compuestos de coordinación de ligantes tipo salen y Co(III) han sido usados como catalizadores para reacciones de oxigenación, acarreadores de oxígeno y activadores de oxígeno [Niederhoffer et al, 1984; Yamada et al, 1999; Henson et al, 1999; Martell et al, 1988; Bianchini et al, 1997] en catálisis enantioselectiva y en catálisis asimétrica [Nagata et al, 1995]. También en el área de la bioinorgánica han sido ampliamente estudiados los compuestos de coordinación de cobalto para modelar sitios de metaloproteínas y metaloenzimas [Mascharak, 2002] y especialmente para mimetizar el comportamiento de la coenzima B_{12} . Otras aplicaciones que tienen los compuestos de coordinación de co-ligantes salen y Co(III) son como agentes antivirales, antitumorales [Bottcher et al, 1997].

Estructura cristalina

$[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{dca})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **8** y $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{SCN})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **9**

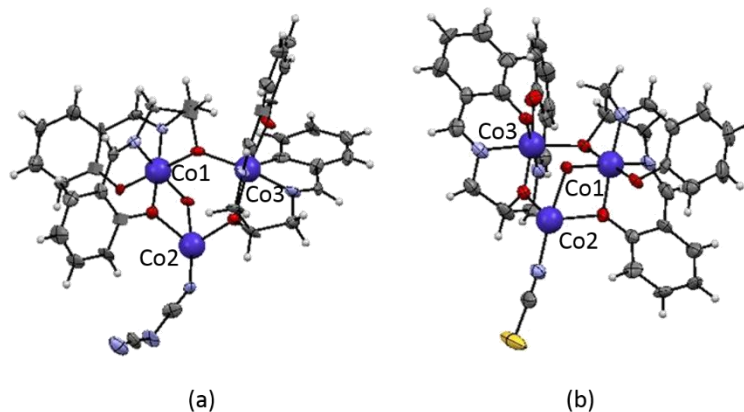


Figura 57. Unidades asimétricas de: a) **8** y b) **9**.

Los compuestos de coordinación **8** y **9** son análogos, la diferencia es que en **8** está presente el ligante *dca* y en **9** el ligante *SCN*. Ambos cristalizan en un sistema triclínico con un grupo espacial $P-1$. Las unidades asimétricas se encuentran en la Figura 57. Las unidades asimétricas están formadas por tres iones cobalto, pero se unen dos unidades relacionadas por un centro de inversión, que se

encuentra entre los puentes μ_3 -oxo y los Co2, formando así un hexámero. **8** y **9** están formados por seis iones cobalto, cuatro co-ligantes L^{-3} , los cuales se desprotonan completamente para formar el compuesto de coordinación, dos ligantes *dca* en **8** y *SCN* en **9** que son terminales y dos μ_3 -oxo.

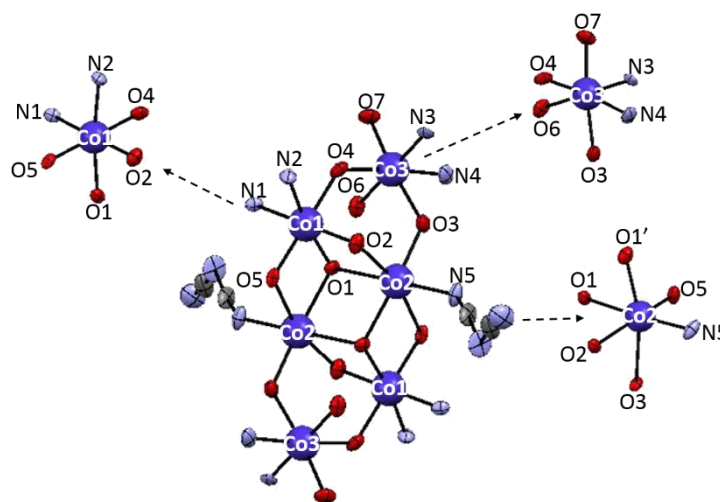


Figura 58. Esfera de coordinación de los iones Co(III) en **8**.

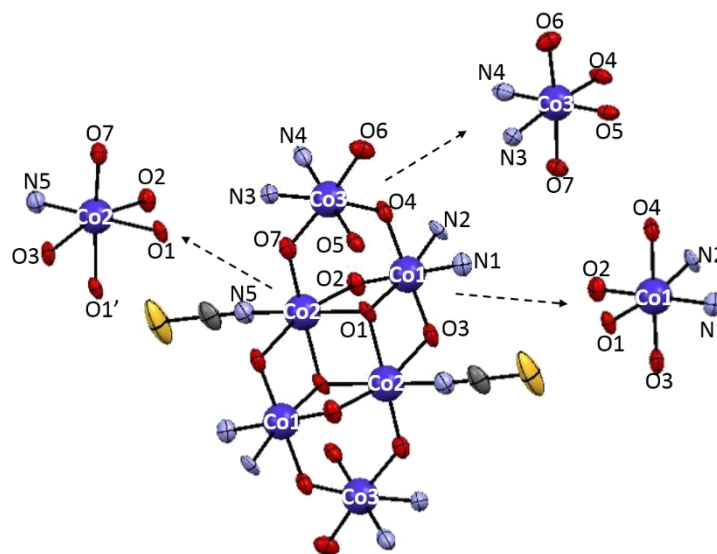


Figura 59. Esfera de coordinación de los iones Co(III) en **9**.

Se hicieron cálculos BVS [Brese, *et al*, 1991; Brown, *et al*, 1985; O'Keeffe, *et al*, 1991] y un balance de cargas, para establecer el estado de oxidación de los iones cobalto y se obtiene que los cobaltos tienen un estado de oxidación de +3. Los iones cobalto son hexacoordinados con estructuras octaédricas distorsionadas. En las Figuras 58 y 59 se puede apreciar las esferas de coordinación para los iones Co(III) de **8** y **9**. En el Co1 las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los nitrógenos y un oxígeno del grupo salen del co-ligante L^{-3} y el μ_3 -oxo, y en las posiciones axiales se encuentran un oxígeno del salen y el del alcoxo del co-ligante L^{-3} . El Co2 es el más distorsionado de los tres ya que está coordinado a átomos de los dos co-ligantes L^{-3} , a los dos μ_3 -oxo y a un *dca*, por lo tanto este está restringido a la geometría de ellos. En las posiciones ecuatoriales el Co3 se coordina a los

nitrógenos y el oxígeno del grupo salen la otra posición ecuatorial la ocupa el oxígeno de alcoxo del co-ligante vecino, las posiciones axiales las ocupan el oxígeno de salen y de alcoxo.

Las distancias metal-metal intramoleculares se encuentran en la Figura 60. Los ángulos Co(III)-O-Co(III) se encuentran en la Figura 61. Estos como ya se ha visto son importantes para la explicación del comportamiento magnético.

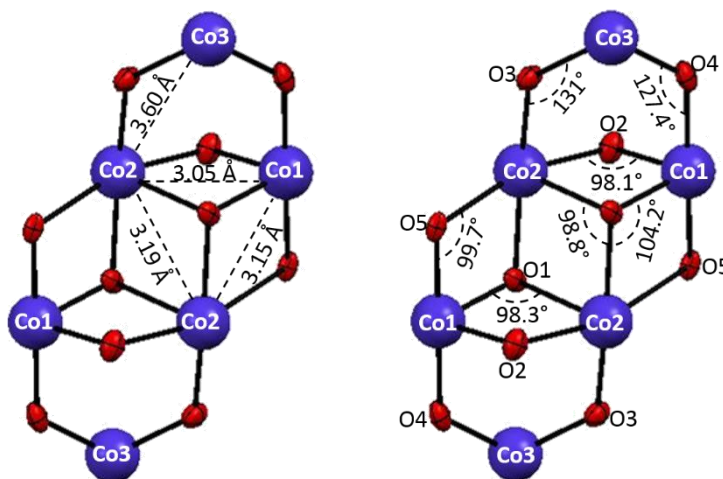


Figura 60. Distancias intramoleculares Co(III)...Co(III) y ángulos Co(III)-O-Co(III) de **8**.

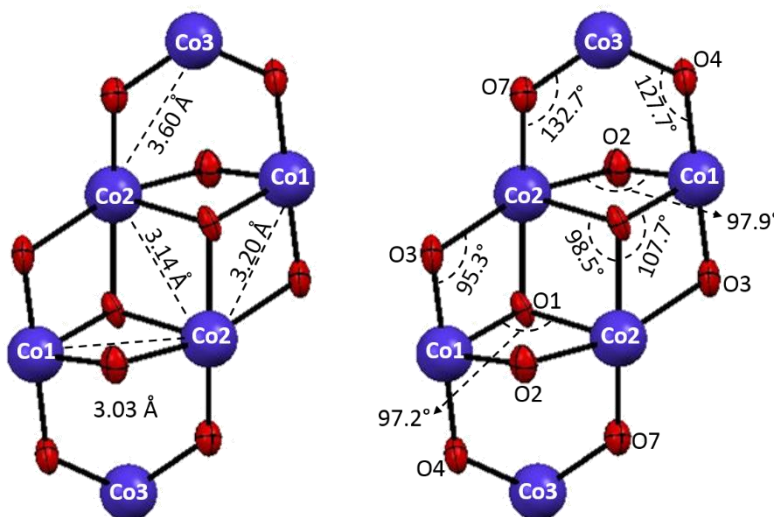


Figura 61. Distancias intramoleculares Co(III)...Co(III) y ángulos Co(III)-O-Co(III) de **9**.

Espectroscopia de IR

En la Figura 62 se encuentran los espectros de IR de **8** y **9**. Los espectros son muy semejantes en algunas zonas, ya que solo varían en las vibraciones del ligante terminal *dca* y *SCN* que están presentes. La vibración que experimenta mayor variación en el valor de k respecto al del co-ligante libre es la que le pertenece a la mezcla de C-O y O-H, ya que a diferencia de los otros compuestos en **8** y **9** se desprotonan todos los grupos OH.

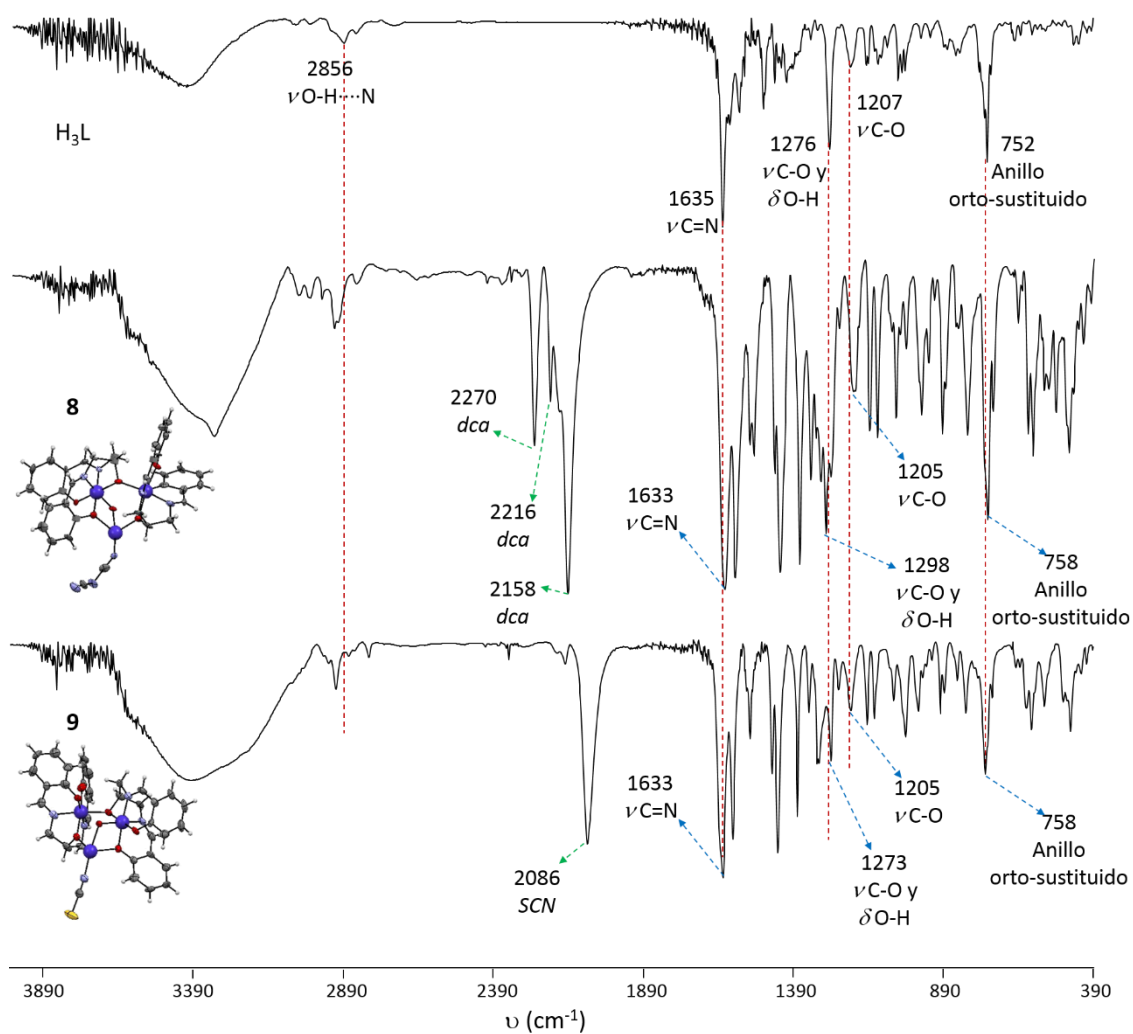


Figura 62. Espectro de IR de **8** y **9** comparado con el co-ligante libre.

Tabla 6. Constantes de fuerza, $k \times 10^5$ (dyn cm^{-1})			
Enlace	H ₃ L	Compuesto de coordinación	
		8	9
ν C=N	10.2	10.2	10.2
ν C-O y δ O-H	6.58	6.8	6.54
ν C-O	5.88	5.86	5.86
Anillo orto sustituido	2.00	2.03	2.03
ν dca		19.6	
		18.7	
		17.7	
ν SCN			16.6

Se observa a aparición de las bandas correspondientes a las vibraciones de los ligantes terminales. Si se comparan los valores de las k (Tabla 6) del dca en **1**, **2**, **4** y **5** donde se encuentran en un modo de puenteo end-end $1,5-\mu_2$ los valores son mayores que en **8**, que es lo que se esperaba, ya que se necesita menos energía para hacer vibrar al dca cuando esta terminal que cuando está puenteando dos iones metálicos. En **9** se observa la vibración del grupo tiocianato en la misma energía que en **3**, lo que nos informa que no se ve afectado por el cambio de ion metálico.

Espectroscopia de EPR

Observar espectros de EPR de compuestos que tengan espines pares es complicado debido al desdoblamiento de campo cero. En la Figura 63 se muestra el desdoblamiento de los niveles M_s para un $S = 2$. Si la separación del $M_s = 0$ y el $M_s = 1$ es muy pequeña, todos los niveles M_s estarían poblados y no se observaría la señal de EPR a temperatura ambiente, lo que se mejoraría al hacer el espectro a temperatura de nitrógeno líquido o helio. Pero si la separación de estos niveles M_s es muy grande, mayor a la de las microondas, no se observaría el espectro a ninguna temperatura.

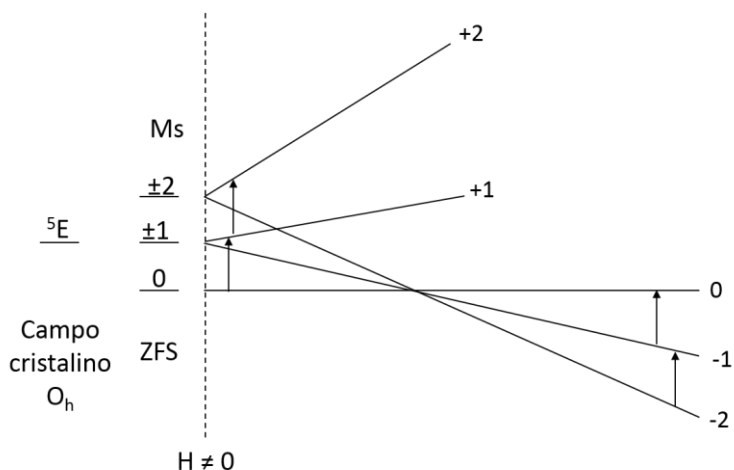


Figura 63. Desdoblamiento de los niveles M_s en un sistema con $S = 2$, por desdoblamiento de campo cero (ZFS).

Para **8** y **9** se lograron ver las señales de EPR y en la Figura 64 se muestran los espectros de **8** a 300 y 77 K.

Como se puede observar las señales son anchas, este ensanchamiento se debe principalmente a tres interacciones intramoleculares: *i*) las dipolares, *ii*) las electrón-electrón y *iii*) las electrón-núcleo. Se observa la señal característica del desdoblamiento de campo cero a un $H = 264$ G. En el espectro a 300 K (Figura 59a) se observan cinco señales en H de 1872, 2432, 2820, 3068 y 3528 G. Boca [Boca, 2004] reporta la simulación de un espectro de EPR para sistemas con las siguientes características $S = 2$, $4D < h\nu$, $D/hc = 0.05 \text{ cm}^{-1}$, y se observan ocho transiciones en campos similares a los que se obtienen para **8**.

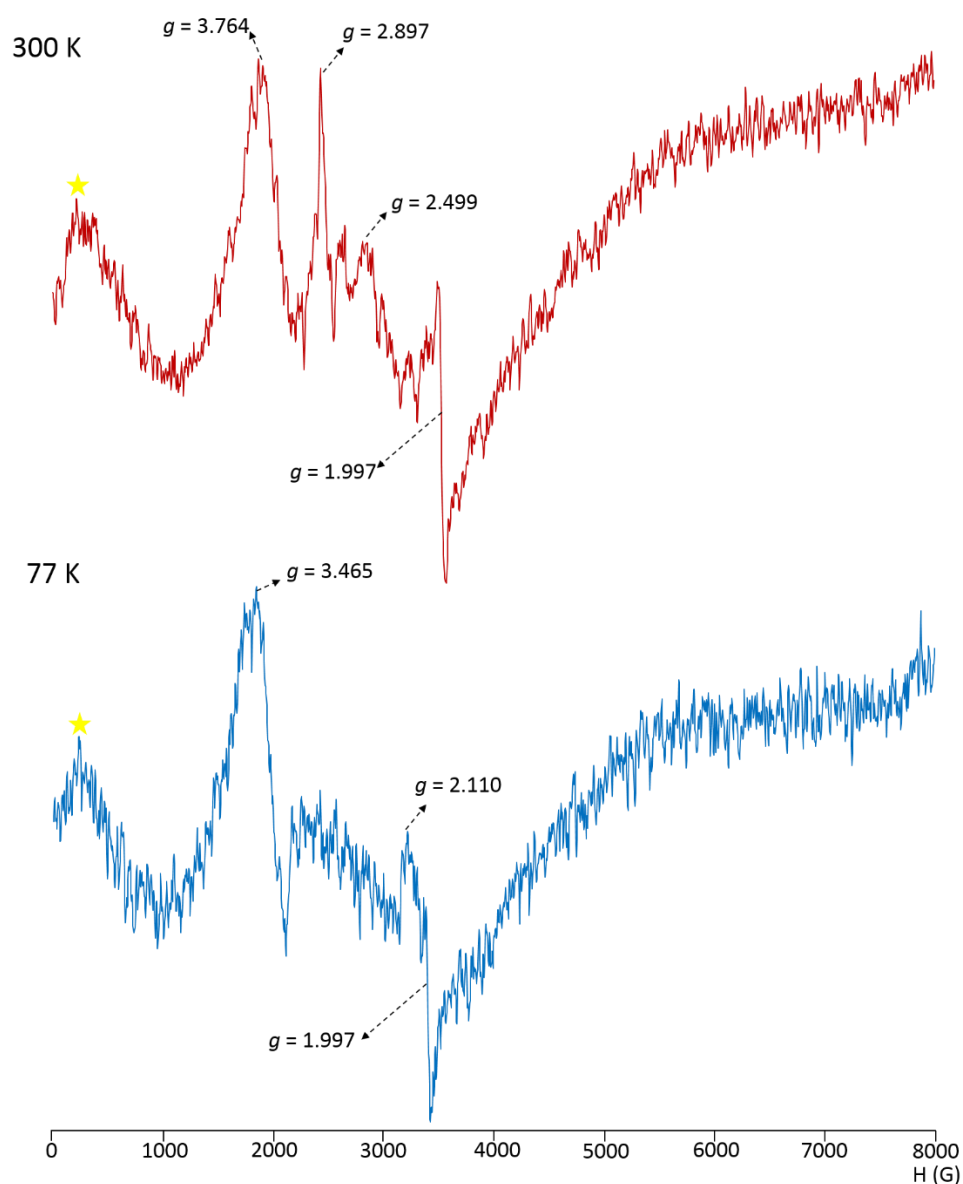


Figura 64. Espectros de EPR en polvo a 300 y 77 K de **8**.

El espectro de EPR de **8** a 77 K se encuentra en la Figura 64. Se observa que es muy diferente al espectro a temperatura ambiente. Este comportamiento es porque al bajar la temperatura los niveles de más alta energía se despueblan y ya no se observan las transiciones de los niveles de más alta energía. Según la simulación de Boca, las señales que se mantienen son las correspondientes a las transiciones $|-1\rangle \rightarrow |0\rangle$ y $|-2\rangle \rightarrow |-1\rangle$ (Figura 63).

Los espectros de **9** son anchos (Figura 65) y no se resuelven las transiciones como en el espectro de **8**, lo que nos informa que las interacciones dipolares son mayores en **9** que en **8**. Tanto a 300 K como a 77 K se observan dos señales en campos 3526 y 3132 G y en 3424 y 3008 G, respectivamente.

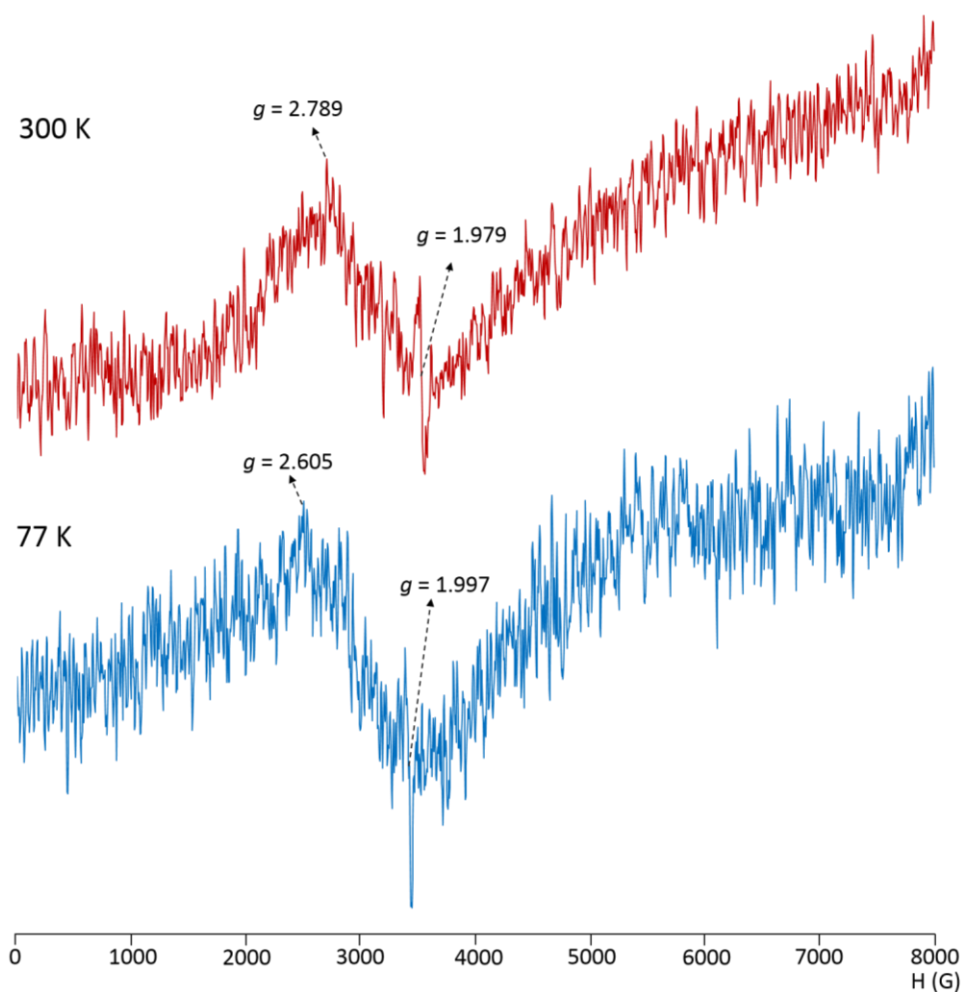


Figura 65. Espectros de EPR en polvo a 300 y 77 K de **9**.

Mediciones de χ vs T

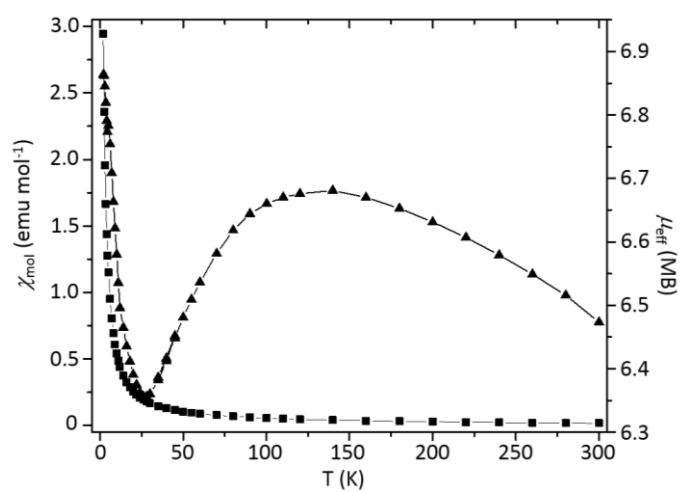


Figura 66. Graficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **8** de muestras en polvo.

Aunque las estructuras de **8** y **9** son casi idénticas, lo único en lo que varían es en el ligante puente, presentan comportamientos magnéticos diferentes, como ya se ha explicado en el EPR. Es lo mismo para las mediciones de magnetización:

- $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{dca})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **8**: En la Figura 66 se encuentran las gráficas de χ vs T y μ_{eff} vs T. El valor de μ_{eff} a 300 K es 6.47 MB, que es menor al valor de solo espin esperado para seis iones Co(III) de alto espin no interactuantes ($\mu_{\text{eff}} = 24.39$ MB), por lo que están presentes interacciones antiferromagnéticas intramoleculares fuertes.

Cuando se disminuye la temperatura la magnitud del momento magnético va aumentando hasta alcanzar un valor de 6.68 MB a 140 K. Después de esta temperatura el momento magnético disminuye y llega a un valor mínimo de 6.35 MB a 26 K. Al disminuir más la temperatura el momento magnético aumenta rápidamente y alcanza el valor máximo de 6.86 MB a 2 K. Este comportamiento del momento magnético efectivo nos indica que los espines se encuentran cantedos. La interacción de intercambio que domina es la antiferromagnética porque la magnitud del momento magnético nunca iguala al valor de solo espin, pero al disminuir la temperatura los momentos magnéticos empiezan a arreglarse de forma paralela hasta 140 K, luego fliepan a un arreglo más antiparalelo que el inicial, pero la fuerza del campo magnético y la disminución de la temperatura hacen que se alineen paralelamente por debajo de 26 K a una mayor velocidad, por el comportamiento del momento magnético efectivo. Se concluye que **8** sea un ferromagneto a bajas temperaturas.

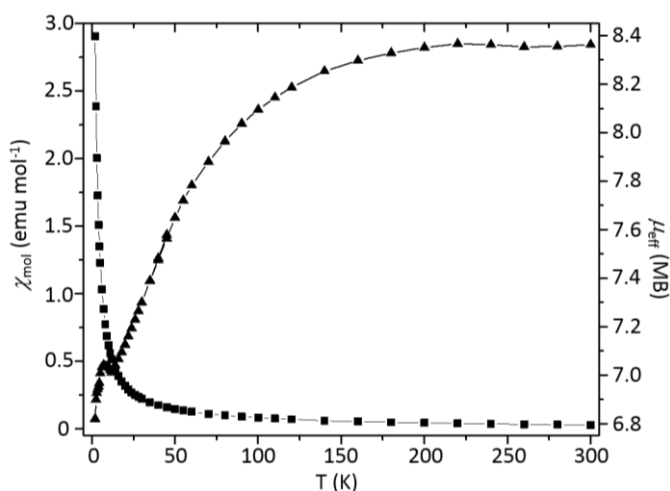


Figura 67. Gráficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **9** de muestras en polvo.

- $[\text{Co}_6(\text{L})_4(\text{SCN})_2(\mu_3\text{-oxo})_2]$, **9**: En la Figura 67 se muestran las gráficas del comportamiento magnético de **9**. La magnitud del μ_{eff} a 300 K es de 8.36 MB, que es mayor al valor que presenta el compuesto **8**, y por lo tanto a temperatura ambiente el acoplamiento antiferromagnético es menor en **9**. Cuando se disminuye la temperatura la magnitud del momento magnético se mantiene constante hasta 200 K, luego el momento magnético disminuye a 7.01 MB a 11 K. Por debajo de esta temperatura el momento magnético se mantiene constante hasta 6 K con una magnitud de 7.03 MB. Y luego disminuye rápidamente

hasta alcanzar el valor de 6.81 MB. **9** A diferencia de **8**, tiene un acoplamiento antiferromagnético, a lo largo de todas las temperaturas.

En ambos compuestos el mecanismo de comunicación magnética dominante es el super-intercambio con diferentes caminos de comunicación magnética: *i*) a través de los puentes alcoxido y fenoxido, en las Figuras 62 y 63 se encuentran los ángulos que forman y las distancias metal-metal, si se toman las correlaciones de Hadfield y Hogdson, casi todos estos caminos de comunicación magnética dan como resultado acoplamiento antiferromagnético fuerte, ya que los ángulos formados son mayores a 95.7° ; *ii*) a través del triple puenteo de los grupos μ_3 -oxo cada uno forma una pirámide trigonal, cuya base está formada por los iones Co(III). Como existen dos grupos oxo, hay dos pirámides compartiendo un par de iones Co(III). Esto anula la frustración de espín que existiría si las pirámides estuvieran aisladas dando un antiferromagnetismo fuerte, pero quedan los iones Co(III) de los extremos que son los que pueden estar dando la respuesta magnética y que se comunican a través de esta doble pirámide con el Co(III) del otro extremo.

Generalidades

El grupo de investigación de Christou y Brechin [Miliios et al, 2007] ha trabajado con diferentes oximas e iones metálicos de la primera serie de transición y de la familia de los lantánidos también. Ellos han reportado 12 cúmulos magnéticos conocidos como la familia Mn₆, Este grupo de compuestos presentan características generales:

- Presentan una estructura formada por dos triángulos compartiendo un par de iones manganeso, los triángulos en el centro tiene un puente μ_3 -oxo. Los lados de los triángulos están formados por un grupo oxima Mn-N=O-Mn.
- El acoplamiento entre los triángulos Mn₃ es ferromagnético.
- El intercambio entre los triángulos depende del ángulo de torsión Mn-N=O-Mn, entre mayor sea este ángulo mayor será el acoplamiento ferromagnético entre los pares de iones; si es pequeño el ángulo entonces dominara el antiferromagnetismo entre los pares de iones.
- Existe un “área mágica” donde no se puede saber el tipo de comportamiento magnético, es decir, si $\alpha > 31.3^\circ$ entonces $J > 0$; si $\alpha < 30.4^\circ$ entonces $J < 0$.
- La contribución al comportamiento magnético por el modo de puenteo de los grupos carboxilato es menor que la del grupo oxima.

La mayoría de los miembros de esta familia de compuestos presentan características de magnetos moleculares, mostrando barreras de la relajación de la magnetización grandes. Tomando en cuenta esto, se decidió utilizar el co-ligante salicilaldoxima, con diferentes iones metálicos, pero en vez de utilizar carboxilatos, se utilizó el ligante puente dicianamida.

Estructura cristalina

El compuesto **10** cristaliza en un sistema monoclinico con un grupo espacial P2₁/c. En la Figura 68 se encuentra la unidad asimétrica de **10**, las distancias de enlace y los ángulos se encuentran en la Tabla A2 del Anexo A. **10** está formado de seis iones Manganeso, el estado de oxidación se establece haciendo, al igual que con los compuestos de Cobalto, un balance de cargas. La comparación de las distancias de enlace con las reportadas en la literagtura [Miliios, et al, 2007; Escuer, et al, 2011] y los cálculos BVS [Brese, et al, 1991; Brown, et al, 1985; O’Keeffe, et al, 1991] arrojaron que los seis iones Manganeso tienen un estado de oxidación +3.

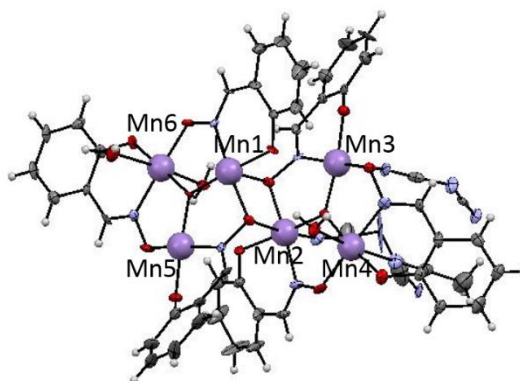


Figura 68. Unidad asimétrica de **10**.

Como se ve en la Figura 68, los seis iones Mn(III) están coordinados a seis co-ligantes sao^{-2} , dos ligantes puente dca^{-1} , dos μ_3 - oxo , tres moléculas de agua y una molécula de acetonitrilo. Cuatro iones Mn(III), Mn1, Mn2, Mn4 y Mn6 son hexacoordinados, las posiciones ecuatoriales están ocupadas por el co-ligante sao^{-2} y el μ_3 - oxo y las posiciones apicales están ocupadas ya sea por moléculas de agua, dca^{-1} o acetonitrilo (Figura 68 y 69). Los iones Mn3 y Mn5 son pentacoordinados con geometrías de pirámide de base cuadrada, ya que los valores de τ son 0.01 y 0.07, respectivamente. En la base de la pirámide también están coordinados los átomos donadores del co-ligante sao^{-2} y el μ_3 - oxo y en la posición apical está coordinado un ligante puente dca^{-1} , Figura 69.

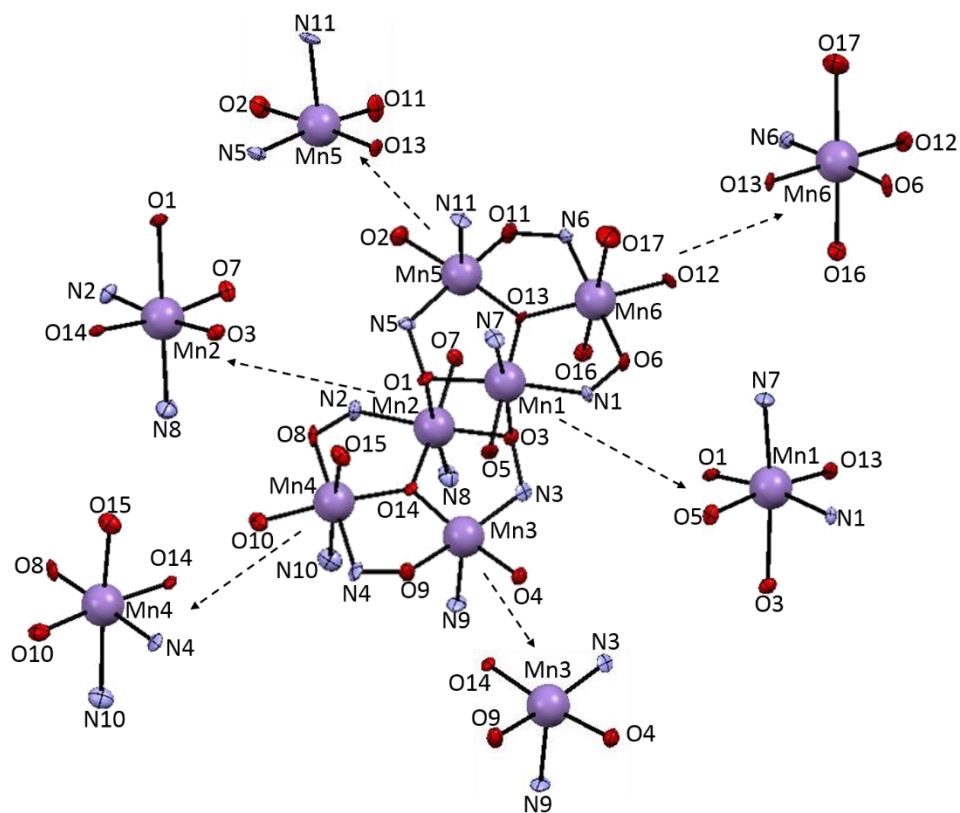


Figura 69. Numeración atómica y esfera de coordinación de los seis iones Mn(III).

Los iones Mn4 y Mn6 están puenteando (Mn4...Mn2, Mn4...Mn3, Mn6...Mn1 y Mn6...Mn5) a través de un $\eta_1:\eta_1:\eta_1:\mu$ - sao^{-2} (Esquema 3). Pero el puenteo Mn1...Mn5, Mn1...Mn2, Mn1...Mn3, Mn2...Mn5 y Mn3...Mn2, es a través de un $\eta_1:\eta_2:\eta_1:\mu_3$ - sao^{-2} . Los iones Mn(III) de cada triángulo están puenteados por un μ_3 - oxo y a su vez cada hexámero está conectado con el hexamero vecino a través dos $\mu_{1,5}$ - dca formando así un arreglo 1D.

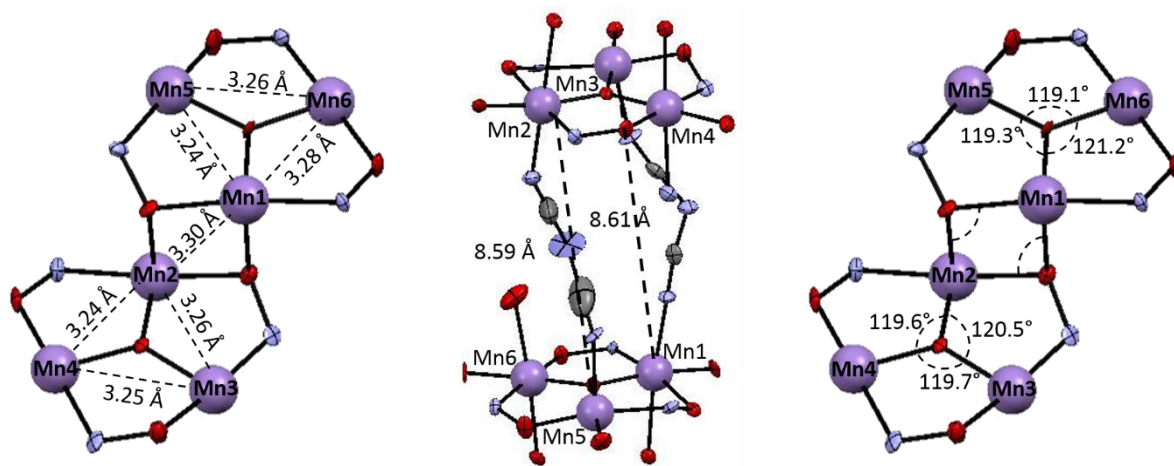


Figura 70. Distancias Mn(III)···Mn(III) intramolecular e intracadena.

La estructura de **10** tiene un núcleo $[\text{Mn}_6(\mu_3\text{-oxo})_2(\mu\text{-OR})_2]^{+12}$, formado por dos subunidades triangulares $[\text{Mn}_3(\mu_3\text{-oxo})_2]^{+7}$ unidas por uno de sus vértices a través de dos átomos de oxígeno de oximato (O1 y O3), Figura 70. Si se considera a los átomos de nitrógeno de los oximatos como parte del núcleo, entonces se describiría como $[\text{Mn}_6(\mu_3\text{-oxo})_2(\mu_3\text{-ONR})_2(\mu\text{-ONR})_4]^{+8}$. Las distancias Mn(III)···Mn(III) intra-hexamero e intra-cadena están en la Figura 70, así como los ángulos Mn(III)-O_{oxo}-Mn(III).

Los ángulos de torsión Mn(III)-N-O-Mn(III), se encuentran en la Tabla 6. Estos ángulos, como veremos en la discusión de las propiedades magnéticas, junto con los ángulos M(III)-O-Mn(III) son importantes para explicar el comportamiento magnético.

Tabla 7. Ángulos de torsión	
	Ángulo (°)
Mn5-O11-N6-Mn6	16.08
Mn6-O6-N1-Mn1	10.33
Mn1-O1-N5-Mn5	38.85
Mn5-N5-O1-Mn2	67.51
Mn2-N2-O8-Mn4	19.77
Mn4-N4-O9-Mn3	40.46
Mn3-N3-O3-Mn1	69.69
Mn2-O3-N3-Mn3	37.47

Como ya se ha mencionado anteriormente, los hexámeros se encuentran puenteados entre ellos por dos ligantes puente *dca*, formando cadenas que crecen a lo largo del eje cristalográfico *a*. Las distancias Mn(III)-Mn(III) más cortas e intercadena se encuentran en la Figura 71.

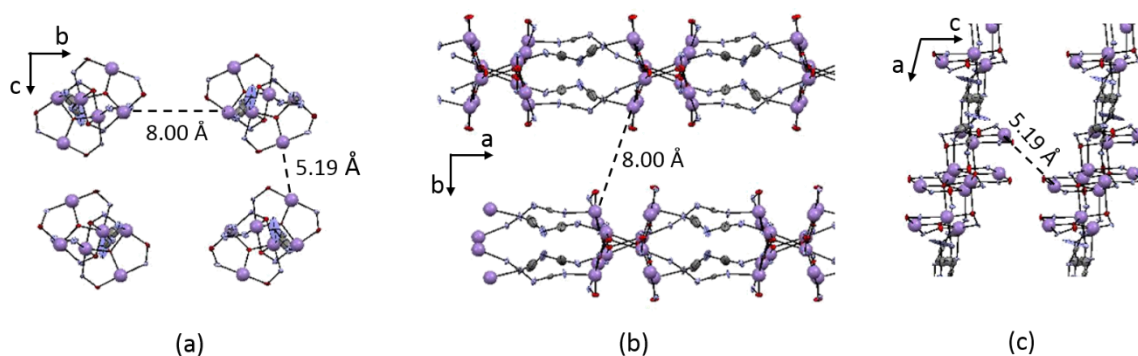


Figura 71. Distancias intercadena, a) cadenas vistas a través del eje *a*, se pueden observar las distancias más cortas Mn(III)···Mn(III); b) es la vista a lo largo del eje *c*, se puede observar como las cadenas crecen en la dirección del eje *a*; c) vista de las cadenas a través del eje *b*.

Anteriormente se han reportado [Milios *et al*, 2007] compuestos de coordinación hexanucleares con el co-ligante *sao*²⁻, pero todas forman moléculas discretas.

Espectroscopia de IR y UV-Vis

En la Figura 72 se puede ver el espectro de IR de **10**. Se observa la vibración correspondiente al doble enlace C=N de la oxima, la posición corresponde a la reportada en la literatura para este tipo de compuestos. También aparece la vibración correspondiente al ligante puente *dca* y la forma de línea corresponde con el modo de puenteo.

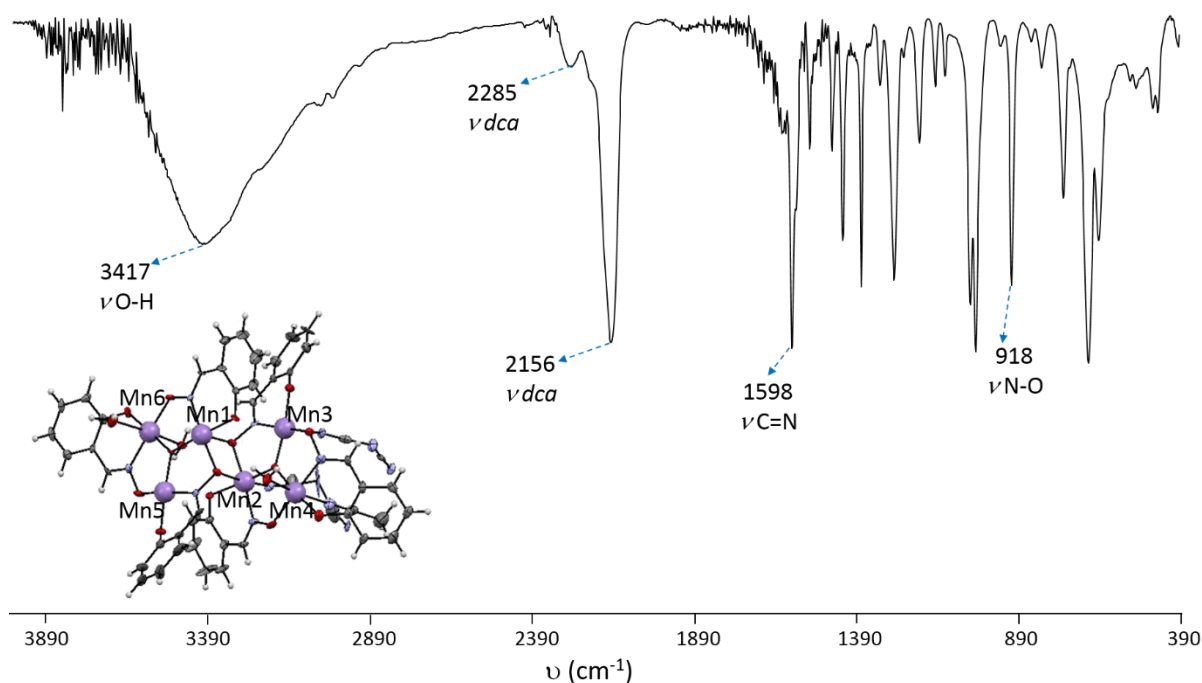


Figura 72. Espectro de IR del compuesto **10**.

El espectro de UV-Vis se muestra en la Figura 73. Se ven las bandas de $\pi \rightarrow \pi^*$ del co-ligante saliciladoxima. Al construir el diagrama de OM (Figura 74) se observa que existen dos transiciones de transferencia de carga, una Metal-Ligante y la otra Ligante-Metal.

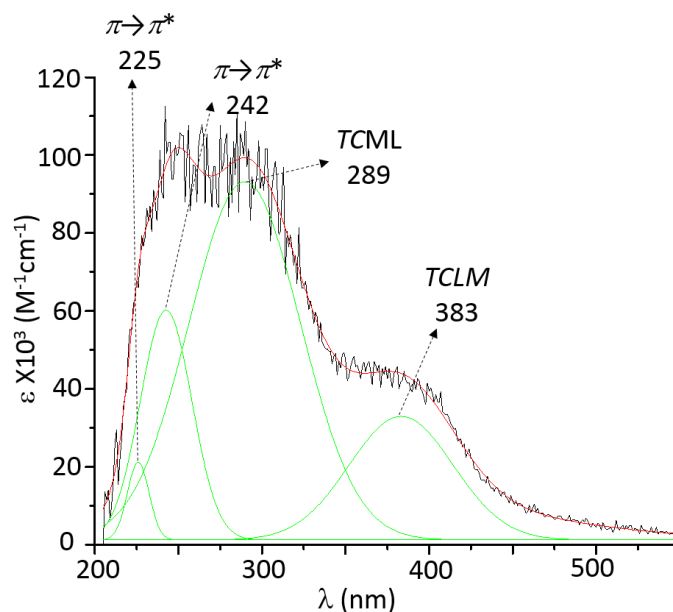


Figura 73. Espectro de UV-Vis de **10** de 200 a 550 nm.

El ion Mn(III) es un agente oxidante moderado, por lo tanto transferencias de carga Ligante-Metal ocurren a bajas energías. Frecuentemente los compuestos de coordinación de iones Mn(III) con ligantes tipo salen presentan fuertes absorciones de transferencias de carga Mn(III) al orbital de antienlace de la imina, debido a que es un ligante aceptor, tanto para hexa como pentacoordinados alrededor de $25,000\text{ cm}^{-1}$ [Lever, 1997].

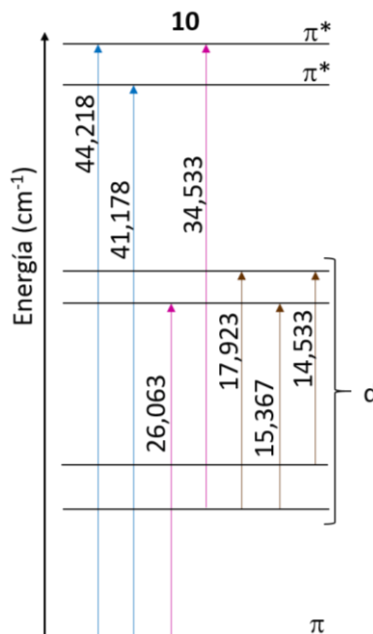


Figura 74. Diagrama de OM de **10**.

En la zona de 500 a 800 nm se observan las transiciones $d-d$, las cuales se observan en la Figura 75. Aparecen tres transiciones $d-d$ para iones Mn(III) octaédricos de bajo espín la primera transición permitida es la ${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3E_g$ en $\sim 20,500\text{ cm}^{-1}$. Esta transición puede obscurecerse por las transiciones de

transferencia de carga, como es el caso de **10**. Sin embargo, para compuestos pentacoordinados de los iones Mn(III), las transiciones $d-d$ se reportan dos o tres bandas en la región de 13,000 a 19,000 cm^{-1} . La transición en 16,000 cm^{-1} es independiente a la naturaleza del ligante axial y se asigna a la transición en el plano $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ [Lever, 1997].

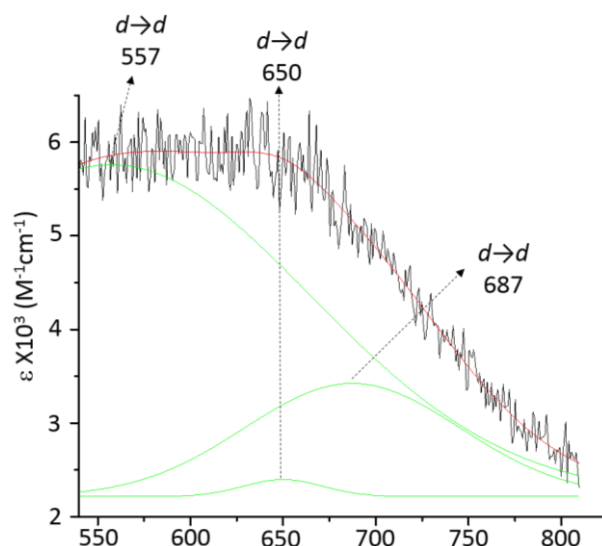


Figura 75. Espectro de UV-Vis de **10** de 550 a 800 nm.

Espectroscopia de EPR y Mediciones de χ vs T

El espectro de EPR en muestras en polvo a 300 y 77 K se encuentran en la Figura 76. Los valores de g son menores de dos lo que concuerda con lo reportado para compuestos Mn(III) que son d^4 [Mondal *et al*, 2007]. Los espectros son anchos debido a la existencia de interacciones dipolares electrón-electrón y electrón-núcleo [Mabbs, 1993]. No se observan señales adicionales a campo medio, o la señal correspondiente al desdoblamiento de campo cero.

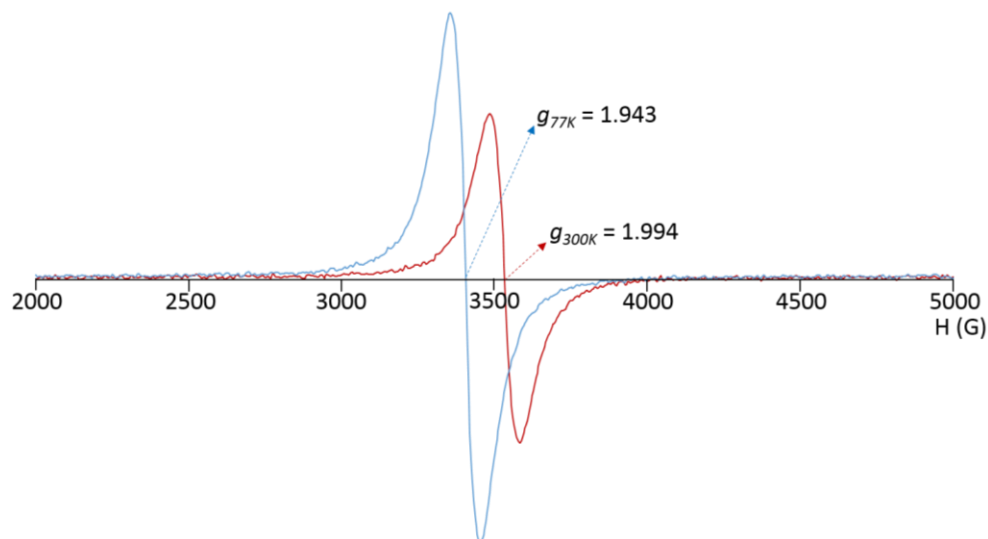


Figura 76. Espectros de EPR de **10** en muestras en polvo a 300 K (rojo) y 77 K (azul).

En la Figura 77 se encuentran las gráficas de χ vs T y μ_{eff} vs T. El valor de μ_{eff} a 300 K es 11.35 MB, este valor es menor al valor de solo-espin ($\mu_{\text{eff}} = 12.96$ MB) esperado para seis iones Mn(III) de bajo espin no interactuantes. Este valor nos indica que existe un acoplamiento antiferromagnético a temperatura ambiente. Existen reportados en la literatura compuestos parecidos a **10** y reportan momentos magnéticos alrededor de 11.37 MB [Milios et al, 2007]

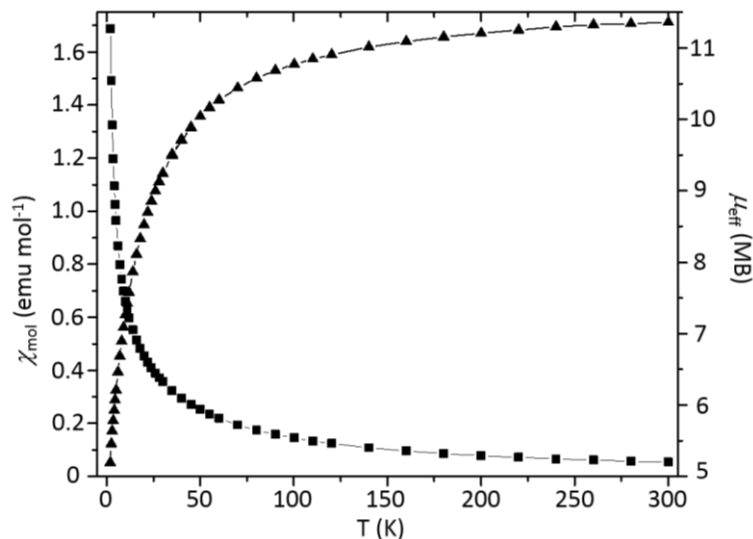


Figura 77. Gráficas de χ vs T y μ_{eff} vs T de **10** de muestras en polvo.

Como se va bajando la temperatura el valor del momento magnético va disminuyendo hasta alcanzar un valor de 5.19 MB, el comportamiento del momento magnético nos habla de la presencia de interacciones ferro y antiferromagnéticas entre los centros metálicos con un $S_T = 2$.

Está reportado que los ángulos de torsión Mn...N-O...Mn modulan la respuesta magnética. Como ya se ha mencionado si el ángulo de torsión es mayor que 31.3° entonces se tendrá un acoplamiento ferromagnético, *F*, pero si el ángulo es menor a 30.4° entonces se tendrá un acoplamiento antiferromagnético, *AF*. Tomando en cuenta lo anterior para **10** se proponen los comportamientos magnéticos como en la Tabla 7:

Tabla 8. Respuesta magnética tomando en cuenta los ángulos de torsión

	Ángulo ($^\circ$)	Acoplamiento Magnético
Mn5-O11-N6-Mn6	16.08	AF
Mn6-O6-N1-Mn1	10.33	AF
Mn1-O1-N5-Mn5	38.85	F
Mn5-N5-O1-Mn2	67.51	F
Mn2-N2-O8-Mn4	19.77	AF
Mn4-N4-O9-Mn3	40.46	F
Mn3-N3-O3-Mn1	69.69	F
Mn2-O3-N3-Mn3	37.47	F

Como podemos ver existe una competencia entre las interacciones ferromagnéticas y las antiferromagnéticas, por lo que se espera que la respuesta global, $J=J_F+J_{AF}$, no sea grande. En **10** a diferencia de los compuestos reportados anteriormente no existen ligantes puente carboxilato que contribuyan acoplamiento antiferromagnético entre los iones Mn(III), pero si hay ligantes puente *dca* que conectan a los hexámeros formando cadenas infinitas. Esta reportado que el modo de puenteo $\mu_{1,5}$ -*dca* favorece un acoplamiento antiferromagnético, por lo que se espera que a lo largo de la cadena el acoplamiento sea antiferromagnético entre los hexámeros.

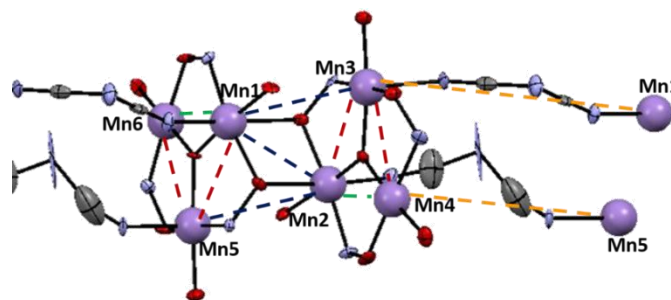


Figura 78. Diferentes caminos de comunicación magnética de **10**.

Los diferentes caminos de comunicación magnética que se proponen están en la Figura 78. Se propone un sistema 4J, ya que se tiene dos Mn(III) que son pentacoordinados entonces el acoplamiento de estos se propone sean diferentes (líneas rojas) a las interacciones entre los hexacoordinados (líneas verdes). Brechin y colaboradores [Milios et al, 2007] proponen que el acoplamiento entre los triángulos Mn3 (líneas azules) sea diferente al que sucede dentro de cada triángulo, ya que los iones Mn(III) de cada triángulo están puenteados por un μ_3 -oxo y se tiene el mismo fenómeno de frustración de espín que en **3** por último, se tiene el camino a través de los *dca* (líneas amarillas).

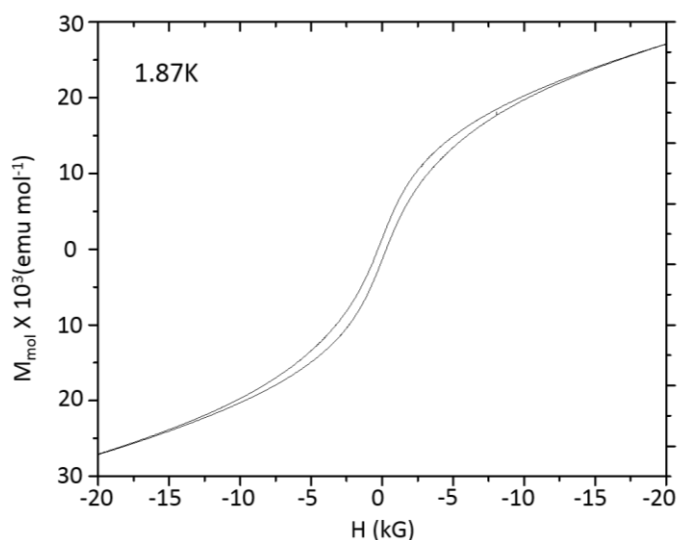


Figura 79. Histéresis de **10** a 1.87 K, con un campo de 80 a -80 kG.

Se hizo la medición de M vs H a una temperatura de 1.87 K y se observó una histéresis (Figura 79) lo que nos informa que a esta temperatura las interacciones ferromagnéticas predominan en **10**.

La Magnetización remanente es de 1385 y -1400 G. El que la histéresis sea delgada y no alcance saturación, nos informa que **10** es un magneto suave con espines cantedos a esta temperatura.

Se hicieron las mediciones de susceptibilidad magnética usando corriente alterna. En la Figura 80a se presentan las curvas obtenidas a diferentes frecuencias.

Se observa una dependencia de la susceptibilidad respecto a la frecuencia del campo magnético aplicado. La dependencia de la susceptibilidad respecto a la frecuencia del campo magnético y la presencia de histéresis nos informan que **10** es un magneto molecular. En un experimento de susceptibilidad magnética con corriente alterna, el máximo en la curva de susceptibilidad es el punto en el que la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$) del campo oscilatorio iguala la velocidad de relajación de la magnetización ($1/\tau$, τ es la velocidad de relajación) [Stamatatos *et al*, 2007]. En la Figura 80b se reporta la gráfica del $\ln(1/\tau)$ vs $1/T$. La relajación de la magnetización de los magnetos moleculares obedece la relación de Arrhenius (Ecuación 15 y 16).

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{1}{\tau_0} \right) \exp\left(-\frac{U_{eff}}{kT} \right) \quad \text{Ecuación 15}$$

$$\ln\left(\frac{1}{\tau} \right) = \ln\left(\frac{1}{\tau_0} \right) - \frac{U_{eff}}{kT} \quad \text{Ecuación 16}$$

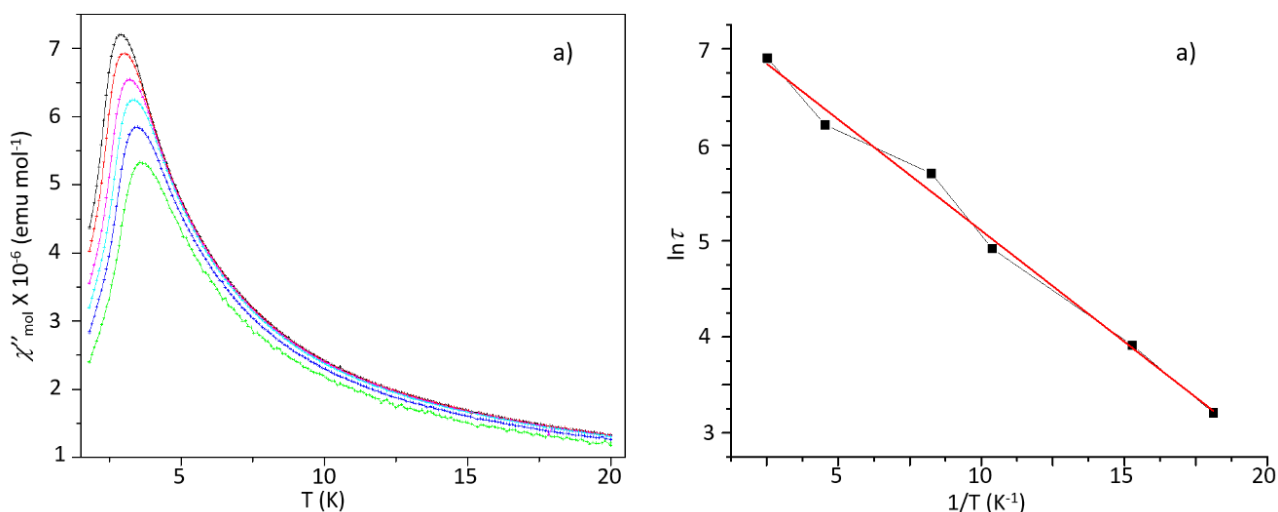


Figura 80. a) Curvas de la dependencia de la susceptibilidad magnética respecto a la frecuencia de oscilación del campo magnético aplicado y b) ajuste a una línea recta de los máximos de la χ'' para calcular los tiempos de relajación.

Del ajuste con la relación de Arrhenius se obtiene la una $\tau_0 = 9.664 \times 10^{-11}$ s y $U_{eff} = 57.909$ K. **10** se relaja más rápido que otros compuestos reportados y la barrera de energía para la desmagnetización concuerda con las reportadas para la familia Mn6 [Milios *et al*, 2007; Boskovic *et al*, 2002; Milios *et al*, 2007].

Conclusiones

- El $[\text{Cu}_2(\text{thb})]$ es un inhibidor de radicales libres y el valor de IC_{50} nos informa que es mejor que el Trolox ya que se necesita casi la mitad de la concentración del compuesto de coordinación.
- Se sintetizaron diez nuevos compuestos, nueve a partir del co-ligante 1,3-bis(salicilidenamino)-2-propanol H_3L y uno con el co-ligante salicilaldoxima por síntesis tradicional.
- En los diagramas de OM de **1-7** se observa una transición $n \rightarrow \pi^*$ que corresponde a la transición de los pares no compartidos del oxígeno del grupo OH de la cadena alifática. En **1** y **2** se observa la transición de transferencia de carga ligante-metal característica del puenteo Cu-O-Cu. El desdoblamiento de los orbitales d de todos los compuestos corresponde con las geometrías observadas en las estructuras de rayos-X.
- Las constantes de fuerza, k , calculadas mediante el modelo de oscilador armónico cuántico, indican que el movimiento de la densidad electrónica en los compuestos de coordinación va del doble enlace de la imina hasta el oxígeno del fenolato pasando a través del anillo aromático.
- En los espectros de EPR de **1** y **2** se observan las transiciones esperadas para un sistema singulete-triplete y la presencia de una señal rómbica que pertenece a una impureza monomérica. La forma de línea de las señales rómbicas es diferente en **1** y **2** por lo que se propone que los ligantes cloro y bromo estén presentes en la esfera de coordinación.
- Los diferentes caminos de comunicación magnética en **1** y **2**, favorecen el antiferromagnetismo a través de un mecanismo de superintercambio. En las gráficas de μ_{eff} vs T el comportamiento constante a 200 K para **1** y 140 para **2** es consecuencia de la presencia de la impureza monomérica.
- Aunque en la estructura de **3** están presentes tres geometrías diferentes, el triple puenteo del oxígeno del fenolato que comunica a los iones Cu(II) provoca que se tenga un sistema de espin frustrado estructuralmente.
- A una $T = 2$ K el μ_{eff} de **3** es ligeramente mayor al valor de solo spin para un espin, lo que nos corrobora la presencia del espin frustrado estructuralmente.
- En **4** se observa un comportamiento ferromagnético a alta temperatura y a una temperatura menor a 17 K presenta un comportamiento antiferromagnético, esto se comprueba con el ajuste del inverso de la susceptibilidad.
- En el ajuste de $1/\chi$ vs T y el comportamiento de μ_{eff} vs T de **5** nos informa que la magnitud del acoplamiento antiferromagnético es casi igual al ferromagnético, por lo que se espera que el valor de la J sea cercano a cero.
- En **6**, la posición axial del grupo OH de la cadena alifática permite la formación de un puente de hidrógeno intramolecular con el grupo carbonilo del ligante monodentado AcO^- , como consecuencia las moléculas en el cristal no están amarradas por contactos intermoleculares y son ensambladas por fuerzas de van der Waals.

- El valor del μ_{eff} a 2 K en **6** es menor al que se espera para un sistema con un doblete de Kramers $S = \pm 1/2$ basal por lo que se proponen interacciones intertrímero, proponiendo que cada trímero sea una unidad magnética que se comunica a través del espacio con sus vecinos.
- **8** y **9** son antiferromagnetos ya que el valor del μ_{eff} a temperatura ambiente es menor al valor de solo spin. En **8** el comportamiento del momento magnético efectivo nos informa de la presencia de spines cantedos y se propone que sea un ferromagneto por debajo de 26 K.
- En **10** el camino de el acoplamiento magnético dentro del triángulo formado por Mn1, Mn6, Mn5 y O13 es antiferromagnético y en el triángulo formado por los manganesos Mn2, Mn3, Mn4 y O14 es ferromagnético. El acoplamiento entre los triángulos es ferromagnético pero a través del puente *dca* en acoplamiento es antiferromagnético.
- A 1.87 K se observa histéresis magnética en **10** concluyendo que a baja temperatura las interacciones ferromagnéticas son mayores que las antiferromagnéticas.
- **10** presenta histéresis magnética y dependencia de la curva de la susceptibilidad respecto a la frecuencia de oscilación del campo magnético, que son características de un superparamagneto, lo que nos permite concluir que **10** es una cadena de magnetos moleculares.

Anexo A. Tablas de datos cristalográficos, distancias y ángulos de enlace.

Tabla A1. Datos cristalográficos de 1-10.

	1	2	3	4	5
Formula	[Cu ₂ (HL)(dca)(Cl)]	[Cu ₂ (HL)(dca)(Br)]	[Cu ₃ (HL)(L)(SCN)]	[Ni(HL)(dca)]	[Mn(HL)(dca)]
P.M.	524.85	569.30	864.24	421.03	417.26
Sistema	Monoclínico	Monoclínico	Ortorrómico	Monoclínico	Monoclínico
Cristalino					
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	Pca2 ₁	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a/Å	11.89(4)	11.86(5)	12.14(5)	10.27(6)	9.19(11)
a/Å	12.54(4)	12.63(5)	15.25(7)	20.87(1)	14.70(2)
c/Å	13.33(4)	13.39(6)	18.34(7)	8.60(5)	13.32(16)
α/°	90	90	90	90	90
β/°	104.89(3)	104.49(5)	90	100.64(6)	98.46(12)
γ/°	90	90	90	90	90
Volumen/Å ³	1923.62	1943.48	3620.12	1813.38	1782.26
	6	7	8	9	10
Formula	[Co ₃ (HL) ₂ (AcO) ₂ (μ-AcO) ₂]	[Ni ₃ (HL) ₂ (AcO) ₂]	[Co ₆ (L) ₄ (μ ₃ -oxo) ₂ (dca) ₂]	[Co ₆ (L) ₄ (μ ₃ -oxo) ₂ (SCN) ₂]	[Mn ₆ (sao) ₆ (μ ₃ -oxo) ₂ (dca) ₂ (H ₂ O) ₃ (CH ₃ CN)]
P.M.	1005.53	886.79	1729.83	1682.89	1399.44
Sistema	Triclínico	Ortorrómico	Triclínico	Triclínico	Monoclínica
Cristalino					
Grupo Espacial	P-1	Pbca	P-1	P-1	P2 ₁ /c
a/Å	11.45(11)	11.42(4)	12.02(17)	10.51(17)	11.86(11)
b/Å	15.96(13)	16.87(8)	12.08(16)	12.79(2)	24.46(2)
c/Å	24.73(14)	18.37(8)	13.72(17)	14.86(2)	19.22(19)
α/°	99.71(6)	90	113.50(12)	110.74(16)	90
β/°	93.47(6)	90	106.96(12)	101.34(15)	99.44
γ/°	109.74(8)	90	94.94(11)	105.37(15)	90
Volumen/Å ³	4162.10	3543.37	1701.47	1706.77	5503.7

Tabla A2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace principales de 1-10 .							
[Cu₂(HL)(dca)(Cl)], 1				[Cu₂(HL)(dca)(Br)], 2			
Distancia		Distancia		Distancia		Distancia	
C11-N1	1.28	Cu2-O1	1.99	C7-N1	1.29	Cu2-O1	1.99
C13-O1	1.32	Cu2-O2	1.97	C1-O1	1.34	Cu2-O2	1.96
C9-N2	1.28	Cu2-N3	1.97	C11-N2	1.29	Cu2-N3	1.98
C1-O2	1.33	Cu2-N4	1.98	C13-O2	1.33	Cu2-N4	1.99
Cu1-N1	1.95	Cu2-Cl	2.56	Cu1-N1	1.95	Cu2-Br	2.72
Cu1-N2	1.96		Angulo	Cu1-N2	1.95		Angulo
Cu1-O1	1.95	Cu1-O1-Cu2	99.68	Cu1-O1	1.96	Cu1-O1-Cu2	99.20
Cu1-O2	1.94	Cu1-O2-Cu2	100.86	Cu1-O2	1.95	Cu1-O2-Cu2	100.15
Cu1-Cl	2.87	Cu1-Cl-Cu2	130.59	Cu1-Br	2.90	Cu1-Br-Cu2	128.17
Cu1...Cu2	3.01	Cu1...Cu2	4.93	Cu1...Cu2	3.01	Cu1...Cu2	5.06
Cu2...Cu2	7.12			Cu2...Cu2	7.14		
[Cu₃(HL)(L)(SCN)], 3							
Distancia		Distancia		Distancia		Distancia	
C7-N1	1.28	Cu1-N1	1.94	Cu2-N3	1.94	Cu1...Cu3	3.36
C13-O1	1.32	Cu1-N2	1.94	Cu3-O2	2.60		Angulo
C11-N2	1.28	Cu1-O1	1.91	Cu3-O3	1.96	Cu2-O2-Cu3	84.02
C1-O2	1.34	Cu1-O2	1.92	Cu3-O4	1.93	Cu1-O1-Cu2	106.20
C24-N3	1.27	Cu2-O1	2.09	Cu3-N4	1.96	Cu2-O3-Cu3	112.27
C30-O4	1.30	Cu2-O2	2.24	Cu3-N5	1.95	Cu1-O2-Cu2	100.10
C18-O5	1.31	Cu2-O3	1.96	Cu1...Cu2	3.20	Cu1-O2-Cu3	94.92
C28-N4	1.27	Cu2-O5	1.90	Cu2...Cu3	3.25		
[Ni(HL)(dca)], 4							
Distancia		Distancia		Distancia			
C11-N1	1.29	N1-Ni	2.04	N3-Ni	2.15		
C7-N2	1.28	N2-Ni	2.06	N4-Ni	2.08		
C1-O1	1.35	O1-Ni	2.05	Ni...Ni	8.61		
C14-O2	1.35	O2-Ni	2.04				
[Mn(HL)(dca)], 5							
Distancia		Distancia		Distancia			
C1-O1	1.33	O1-Mn	1.88	N3-Mn	2.28		
C7-N2	1.29	N2-Mn	2.03	N4-Mn	2.30		
C11-N1	1.29	N1-Mn	2.03	Mn...Mn	8.63		
C17-O2	1.32	O2-Mn	1.89				
[Co₃(HL)₂(AcO)₂(μ-AcO)₂], 6							
Distancia		Distancia		Distancia		Distancia	
C28-N7	1.30	O3-Co1	1.91	O5-Co4	1.91	N3-Co1	1.90
C24-N8	1.21	O4-Co1	1.92	O6-Co4	1.91	N5-Co4	1.88
C34-O8	1.43	O9-Co1	1.90	O12-Co4	1.96	N6-Co4	1.94
C18-O7	1.36	O11-Co1	1.90	O18-Co4	1.86	Co1...Co6	3.07

C11-N1	1.29	N1-Co2	1.91	O1-Co5	2.06	Co4...Co6	3.07
C7-N2	1.28	N2-Co2	1.91	O2-Co5	2.16	Co3...Co5	3.06
C1-O1	1.34	O1-Co2	1.91	O7-Co5	2.18	Co2...Co5	3.06
C17-O2	1.34	O2-Co2	1.90	O8-Co5	2.06		Angulo
C41-N4	1.31	O17-Co2	1.88	O16-Co5	2.08	Co1-O3-Co6	96.65
C45-N3	1.30	O15-Co2	1.90	O18-Co5	2.08	Co1-O4-Co6	101.42
C51-O4	1.37	N7-Co3	1.91	O3-Co6	2.19	Co6-O5-Co4	95.89
C35-O3	1.30	N8-Co3	1.95	O4-Co6	2.05	Co6-O6-Co4	100.72
C62-N5	1.33	O7-Co3	1.92	O5-Co6	2.18	Co3-O7-Co5	96.38
C58-N6	1.24	O8-Co3	1.89	O6-Co6	2.07	Co3-O8-Co5	101.42
C68-O6	1.39	O20-Co3	1.85	O10-Co6	2.05	Co2-O1-Co5	100.94
C52-O5	1.35	O19-Co3	1.94	O13-Co6	2.09	Co2-O2-Co5	97.72
N4-Co1	1.91						

[Ni₃(HL)₂(AcO)₂], 7

	Distancia		Distancia		Distancia		Distancia
C11-N1	1.27	N1-Ni1	2.00	O3-Ni1	2.01	Ni1...Ni2	2.97
C7-N2	1.29	N2-Ni1	2.01	O1-Ni2	2.04		Angulo
C1-O1	1.30	O1-Ni1	2.01	O2-Ni2	2.05	Ni1-O1-Ni2	94.21
C17-O2	1.31	O2-Ni1	1.98	O4-Ni2	2.07	Ni1-O2-Ni2	94.85

[Co₆(L)₄(μ₃-oxo)₂(dca)₂], 8

	Distancia		Distancia		Distancia		Distancia
C1-O2	1.33	C26-O3	1.44	O3-Co2	2.03	Co2...Co3	3.61
C17-O5	1.33	O1-Co1	1.92	N5-Co2	2.09		Angulo
C7-N2	1.30	O2-Co1	1.93	O3-Co3	1.94	Co1-O1-Co2	38.38
C11-N1	1.29	O4-Co1	1.94	O4-Co3	1.97	Co1-O2-Co2	98.14
C9-O4	1.45	O5-Co1	1.89	O6-Co3	1.90	Co1-O4-Co3	127.42
C18-O6	1.30	N1-Co1	1.91	O7-Co3	1.88	Co2-O3-Co3	131.03
C34-O7	1.29	N2-Co1	1.88	N4-Co3	1.88		
C24-N4	1.29	O1-Co2	2.12	Co1...Co2	3.05		
C28-N3	1.25	O2-Co2	2.11	Co1...Co3	3.50		

[Co₆(L)₄(μ₃-oxo)₂(SCN)₂], 9

	Distancia		Distancia		Distancia		Distancia
C1-O2	1.33	C18-O5	1.30	O7-Co2	2.00	Co1...Co3	3.47
C7-N2	1.26	O1-Co1	1.93	N5-Co2	2.04	Co2...Co3	3.60
C9-O4	1.44	O2-Co1	1.90	O4-Co3	1.94		Angulo
C11-N1	1.28	O3-Co1	1.88	O5-Co3	1.88	Co1-O1-Co2	97.26
C17-O3	1.31	O4-Co1	1.93	O6-Co3	1.89	Co1-O2-Co2	97.94
C26-O7	1.43	N1-Co1	1.90	O7-Co3	1.94	Co1-O4-Co3	127.73
C28-N4	1.30	N2-Co1	1.90	N3-Co3	1.92	Co2-O7-Co3	132.75
C24-N3	1.28	O1-Co2	2.12	N4-Co3	1.87		
C34-O6	1.31	O2-Co2	2.12	Co1...Co2	3.04		

[Mn₆(sao)₆(μ₃-oxo)₂(dca)₂(H₂O)₃(CH₃CN)], 10

	Distancia		Distancia		Distancia		Distancia
--	-----------	--	-----------	--	-----------	--	-----------

C1-O5	1.35	O13-Mn1	1.87	O11-Mn5	1.88	Mn5...Mn1	3.24
C7-N1	1.28	O1-Mn1	1.97	O13-Mn5	1.89	Mn6...Mn1	3.28
C8-O12	1.32	O3-Mn1	2.43	O10-Mn4	1.89	Mn1...Mn2	3.30
C14-N6	1.27	O5-Mn1	1.88	O14-Mn4	1.88	Mn2...Mn3	3.26
C15-O2	1.35	N1-Mn1	1.99	O15-Mn4	2.18	Mn3...Mn4	3.25
C21-N5	1.29	N7-Mn1	2.20	N4-Mn4	2.00	Mn2...Mn4	3.24
C22-O7	1.35	O3-Mn2	1.95	N10-Mn4	2.41	Mn2...Mn5	8.59
C28-N2	1.29	O7-Mn2	1.89	O2-Mn5	1.87	Mn3...Mn1	8.61
C29-O10	1.37	O14-Mn2	1.87	N5-Mn5	2.00		Angulo
C35-N4	1.30	N2-Mn2	2.01	N11-Mn5	2.21	Mn5-O13-Mn1	119.32
C36-O4	1.34	N8-Mn2	2.18	O6-Mn6	1.90	Mn1-O13-Mn6	121.28
C42-N3	1.28	O4-Mn3	1.87	O12-Mn6	1.91	Mn6-O13-Mn5	119.14
N1-O6	1.38	O9-Mn3	1.91	O13-Mn6	1.89	Mn2-O14-Mn3	120.53
N6-O11	1.37	O14-Mn3	1.89	O16-Mn6	2.22	Mn3-O14-Mn4	119.75
N5-O1	1.39	N3-Mn3	2.00	O17-Mn6	2.32	Mn4-O14-Mn2	119.69
N2-O8	1.37	N9-Mn3	2.20	N6-Mn6	2.01	Mn2-O1-Mn1	96.84
N4-O9	1.39	O8-Mn4	1.92	Mn5...Mn6	3.26	Mn2-O3-Mn1	97.65
N3-O3	1.39						
O1-Mn2	2.43						

Anexos B. Tablas de porcentajes de orbitales *s* y *p* de las hibridaciones de **1-10**.

Los cálculos de los porcentajes de participación de los orbitales *s* y *p* en las hibridaciones de los enlaces C=N y C-O de **1-10** se hace con la siguiente formula:

$$\cos \theta = \frac{s}{s-1} = \frac{p-1}{p}$$

Tabla B1. Porcentajes de orbitales <i>s</i> y <i>p</i> en 1 .			
	% s	% p	Hibridación
C11=N1			
C11	32.98	67.02	sp ²
N1	33.13	66.87	sp ²
C7=N2			
C7	33.01	66.99	sp ²
N2	33.20	66.80	sp ²
C13-O1			
C13	33.13	66.69	sp ²
O1	30.87	69.13	sp ²
C1-O2			
C1	33.33	66.67	sp ²
O2	31.07	68.93	sp ²
C9-O3H			
C9	28.61	71.39	sp ³
O3	25.05	74.95	sp ³

Tabla B2. Porcentajes de orbitales <i>s</i> y <i>p</i> en 2 .			
	% s	% p	Hibridación
C7=N1			
C7	32.98	67.02	sp ²
N1	32.70	67.30	sp ²
C11=N2			
C11	33.11	66.89	sp ²
N2	33.16	66.84	sp ²
C1-O1			
C1	33.32	66.68	sp ²
O1	31	69	sp ²
C13-O2			
C13	33.32	66.68	sp ²
O2	30.61	69.39	sp ²
C9-O3H			
C9	26.84	73.16	sp ³
O3	25	75	sp ³

Tabla B3. Porcentajes de orbitales <i>s</i> y <i>p</i> en 3 .							
	% s	% p	Hibridación		% s	% p	Hibridación
C7=N1				C11=N2			
C7	33.14	66.84	sp ²	C11	33.08	66.92	sp ²
N1	33.16	66.84	sp ²	N2	33.19	66.81	sp ²
C13-O1				C1-O2			
C13	33.31	66.69	sp ²	C1	33.31	66.69	sp ²
O1	32.20	67.80	sp ²	O2	30.36	69.64	sp ²
C18-O5				C26-O3			
C18	33.23	66.77	sp ²	C26	24.98	75.02	sp ³
O5	38.07	61.93	sp ²	O3	25.76	74.24	sp ³
C28=N4				C30-O4			
C28	33.17	66.83	sp ²	C30	33.22	66.78	sp ²
N4	32.87	67.13	sp ²	O4	37.86	62.14	sp ²
C24=N3							
C24	33.15	66.85	sp ²				
N3	32.92	67.08	sp ²				

	% s	% p	Hibridación
C1-O1			
C1	33.31	66.67	sp ²
O1	33.81	66.18	sp ²
C7=N2			
C7	33.14	66.84	sp ²
N2	28.95	71.03	sp ²
C13-O2			
C13	33.31	66.68	sp ²
O2	35.18	64.81	sp ²
C11-N1			
C11	33.04	66.94	sp ²
N1	33.23	66.75	sp ²
C9-O3H			
C9	25.12	74.81	sp ³
O3	24.99	75	sp ³

	% s	% p	Hibridación
C1-O1			
C1	33.30	66.69	sp ²
O1	36.97	63.02	sp ²
C7=N2			
C7	33.07	66.91	sp ²
N2	33.27	66.72	sp ²
C17-O2			
C17	33.26	66.73	sp ²
O2	38.03	61.96	sp ²
C11-N1			
C11	33.03	66.95	sp ²
N1	33.27	66.71	sp ²
C9-O3H			
C9	24.80	75.18	sp ³
O3	25.02	74.97	sp ³

	% s	% p	Hibridación		% s	% p	Hibridación
C1-O1				C7=N2			
C1	33.16	66.83	sp ²	C7	32.97	67.02	sp ²
O1	30.04	69.95	sp ²	N2	33.30	66.69	sp ²
C11=N1				C17-O2			
C11	33.17	66.81	sp ²	C17	33.24	66.75	sp ²
N1	32.18	66.81	sp ²	O2	28.47	71.51	sp ²
C9-O21H				C18-O7			
C9	25.34	74.65	sp ²	C18	33.28	66.71	sp ³
O21	24.99	75	sp ²	O7	29.08	70.87	sp ³
C34-O8				C24=N8			
C34	33.12	66.89	sp ²	C24	32.95	66.03	sp ²
O8	29.76	70.22	sp ²	N8	33.26	66.72	sp ²
C28=N7				C26-O22H			
C28	33.32	66.66	sp ²	C26	24.68	75.30	sp ³
N7	33.19	66.80	sp ²	O22	24.99	75	sp ³
C35-O3				C41=N4			
C35	33.30	66.69		C41	33.09	66.90	
O3	28.35	71.64		N4	33.15	66.83	
C51-O4				C45=N3			
C51	33.20	66.78		C45	33.00	66.98	
O4	30.13	69.86		N3	33.26	66.72	
C43-O23H				C52-O5			
C43	24.5	75.49		C52	33.30	66.68	

O23	24.99	75.00	O5	28.79	71.20
C58=N6			C68-O6		
C58	33.07	66.92	C68	33.04	66.94
N6	33.15	66.84	O6	29.80	70.18
C62=N5			C60-O24H		
C62	33.27	66.71	C60	24.78	75.20
N5	33.10	66.88	O24	24.99	75.00

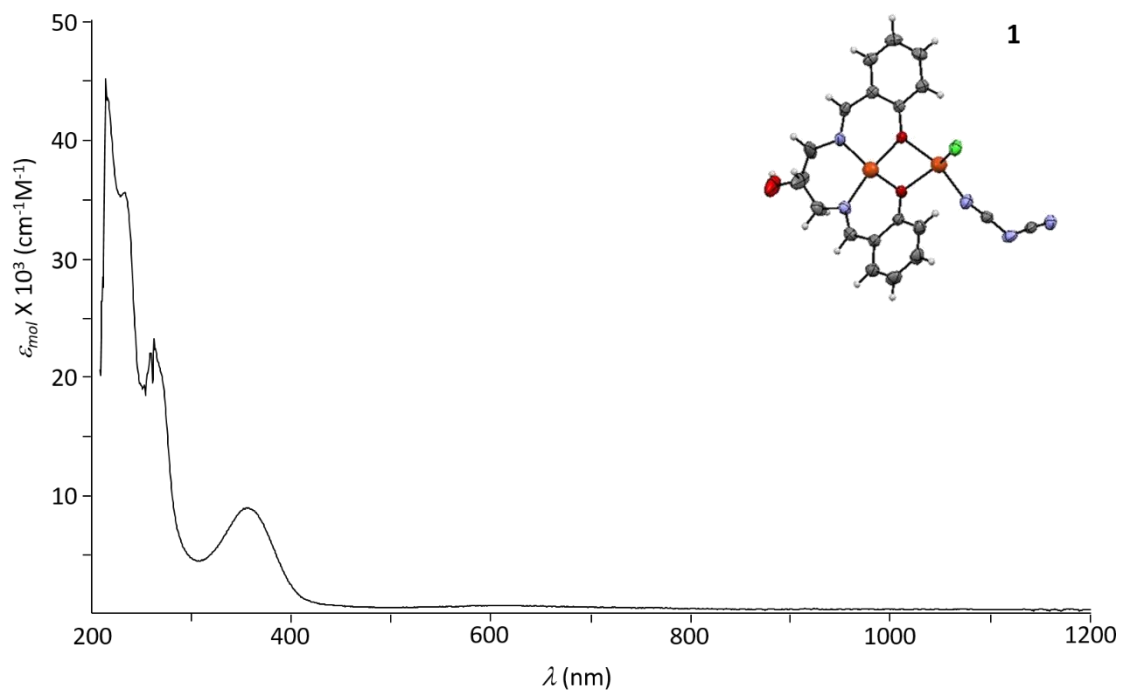
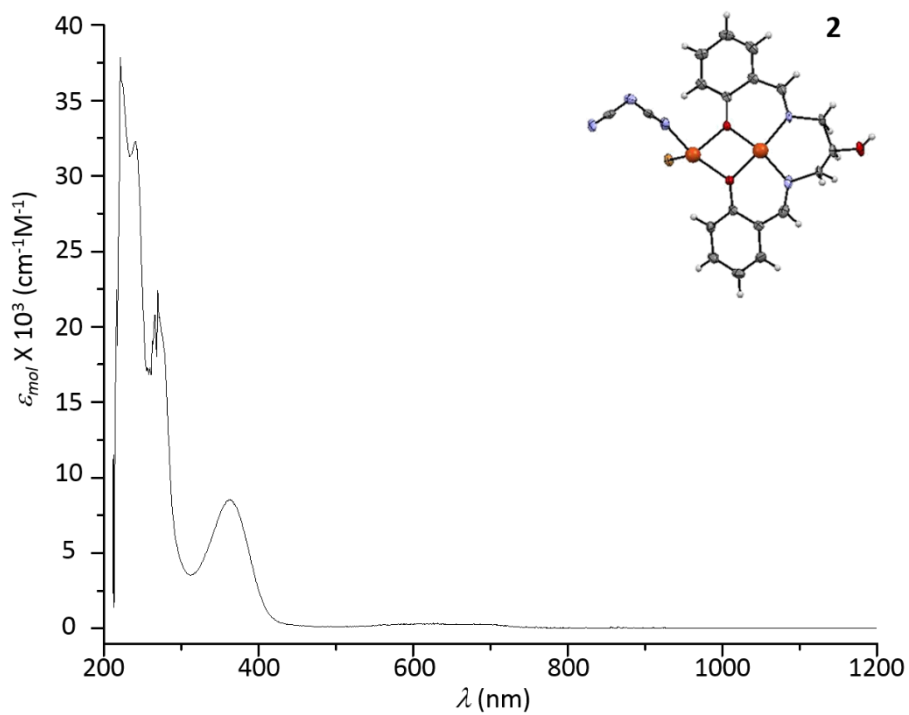
Tabla B7. Porcentajes de orbitales *s* y *p* en **7**.

	% s	% p	Hibridación		% s	% p	Hibridación
C1-O1				C7=N2			
C1	33.27	66.71	sp ²	C7	33.05	67.30	sp ²
O1	28.74	71.24	sp ²	N2	33.18	66.80	sp ²
C17-O2				C11=N1			
C17	33.30	66.68	sp ²	C11	33.06	66.93	sp ²
O2	29.40	70.58	sp ²	O2	33.09	66.89	sp ²
C9-O5H							
C9	23.46	76.54	sp ²				
O21	24.99	75	sp ²				

Tabla B8. Porcentajes de orbitales *s* y *p* en **8**.

	% s	% p	Hibridación		% s	% p	Hibridación
C1-O1				C7=N2			
C1	33.25	66.73	sp ²	C7	33.22	66.76	sp ²
O1	28.88	71.11	sp ²	N2	31.98	68.01	sp ²
C9-O4				C11=N1			
C9	24.68	75.29	sp ²	C11	33.13	66.85	sp ²
O4	29.01	70.97	sp ²	N1	31.67	68.29	sp ²
C17-O5				C18-O6			
C17	33.23	66.76	sp ²	C18	33.07	66.92	sp ³
O5	35.07	64.92	sp ²	O6	32.85	67.14	sp ³
C24=N4				C26-O3			
C24	33.22	66.76	sp ²	C26	24.82	75.16	sp ²
N4	32.50	67.48	sp ²	O3	30.24	69.74	sp ²
C28=N3				C34-O7			
C28	33.08	66.90	sp ²	C34	33.12	66.87	sp ³
N3	32.66	67.32	sp ²	O7	37.28	62.71	sp ³

Tabla B9. Porcentajes de orbitales <i>s</i> y <i>p</i> en 9 .							
	% s	% p	Hibridación		% s	% p	Hibridación
C1-O1				C7=N2			
C1	33.22	66.76	sp ²	C7	33.25	66.74	sp ²
O1	27.94	72.05	sp ²	N2	32	67.98	sp ²
C9-O4				C11=N1			
C9	24.75	75.23	sp ²	C11	32.98	67	sp ²
O4	29.12	70.87	sp ²	N1	32.14	67.85	sp ²
C17-O3				C18-O5			
C17	33.28	66.71	sp ²	C18	33.19	66.79	sp ³
O3	36.29	63.70	sp ²	O5	32.63	67.36	sp ³
C24=N3				C26-O7			
C24	33.26	66.72	sp ²	C26	24.76	75.22	sp ²
N4	32.22	67.76	sp ²	O7	30.32	69.67	sp ²
C28=N4				C34-O6			
C28	33.24	66.74	sp ²	C34	33.21	66.77	sp ³
N4	32.88	67.10	sp ²	O6	37.61	62.38	sp ³

Anexo C. Espectros de UV-Vis de **1-10** en CH₃OH.Figura C1. Espectro de **1** en CH₃OH.Figura C2. Espectro de **2** en CH₃OH.

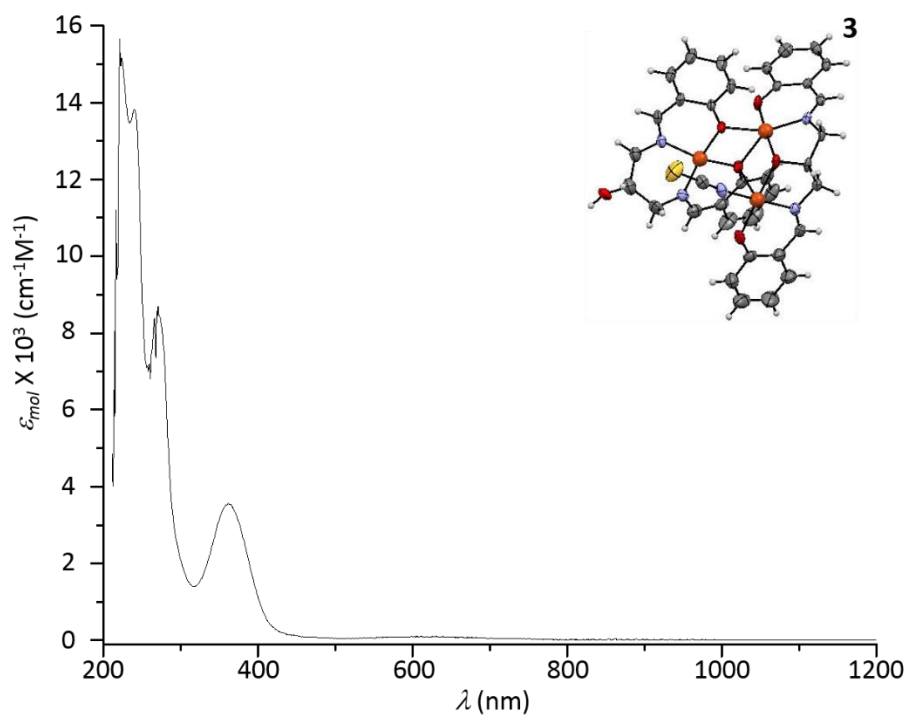


Figura C3. Espectro de **3** en CH_3OH .

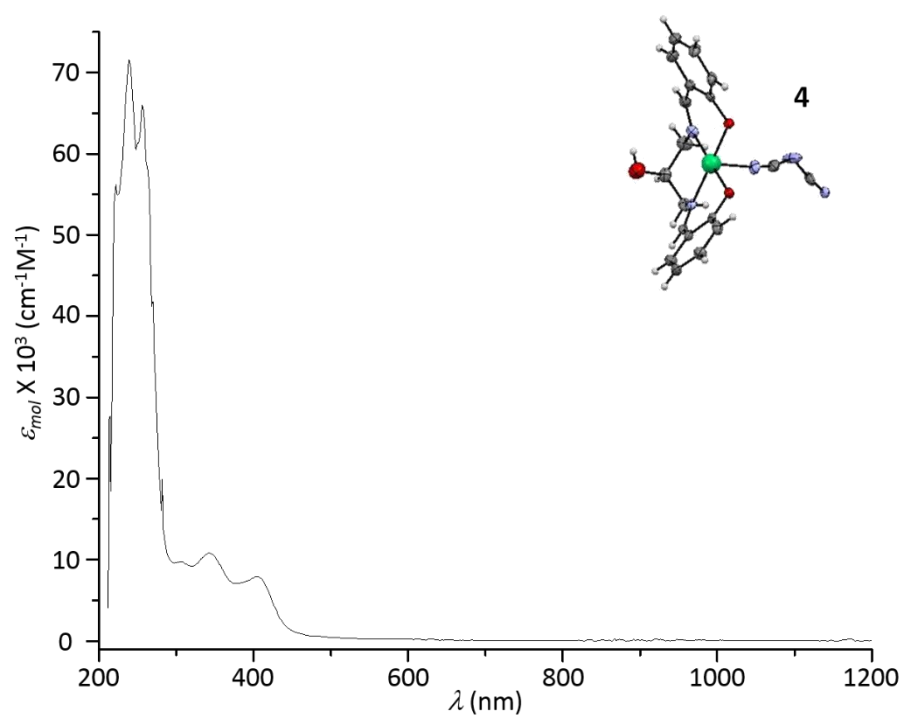


Figura C4. Espectro de **4** en CH_3OH .

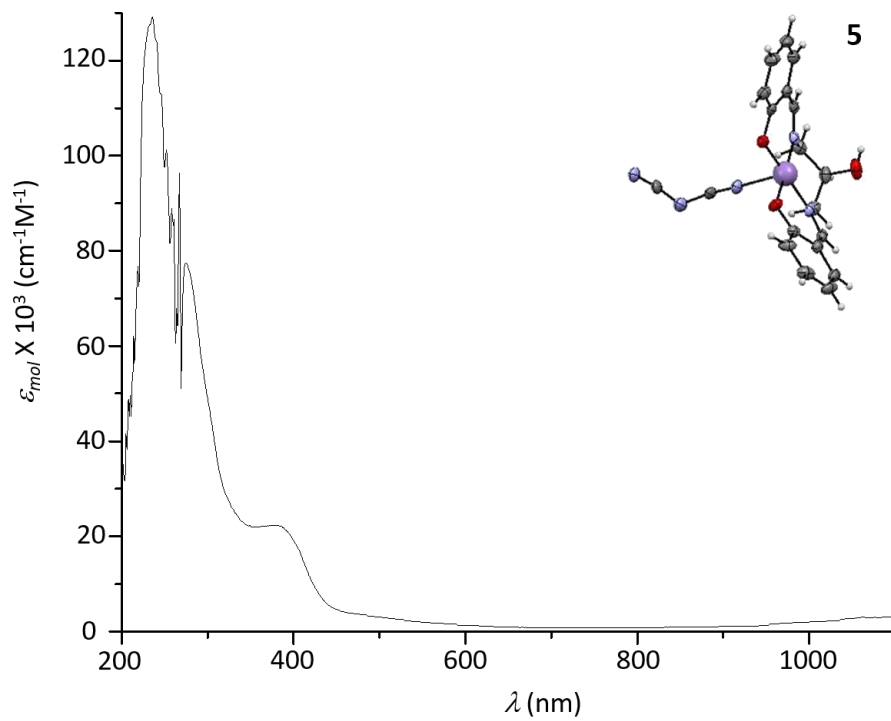


Figura C5. Espectro de **5** en CH_3OH .

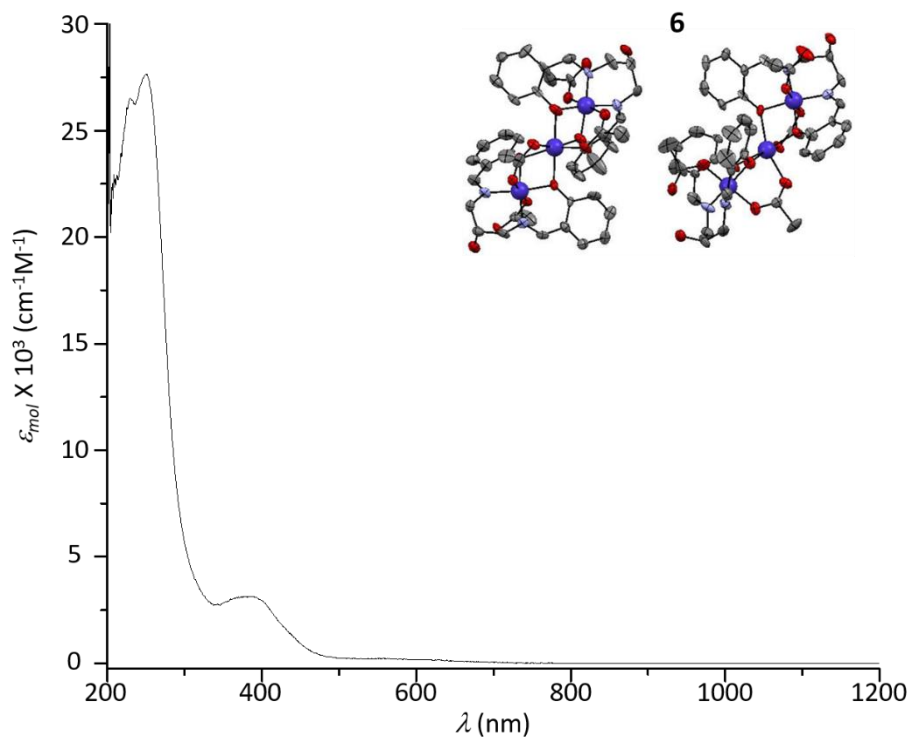


Figura C6. Espectro de **6** en CH_3OH .

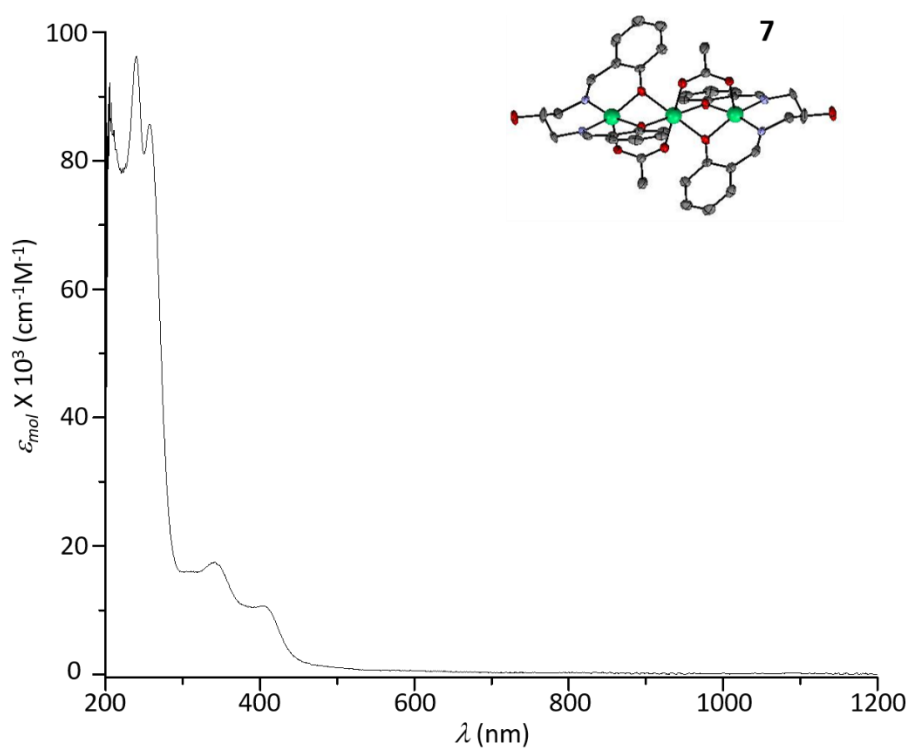


Figura C7. Espectro de **7** en CH_3OH .

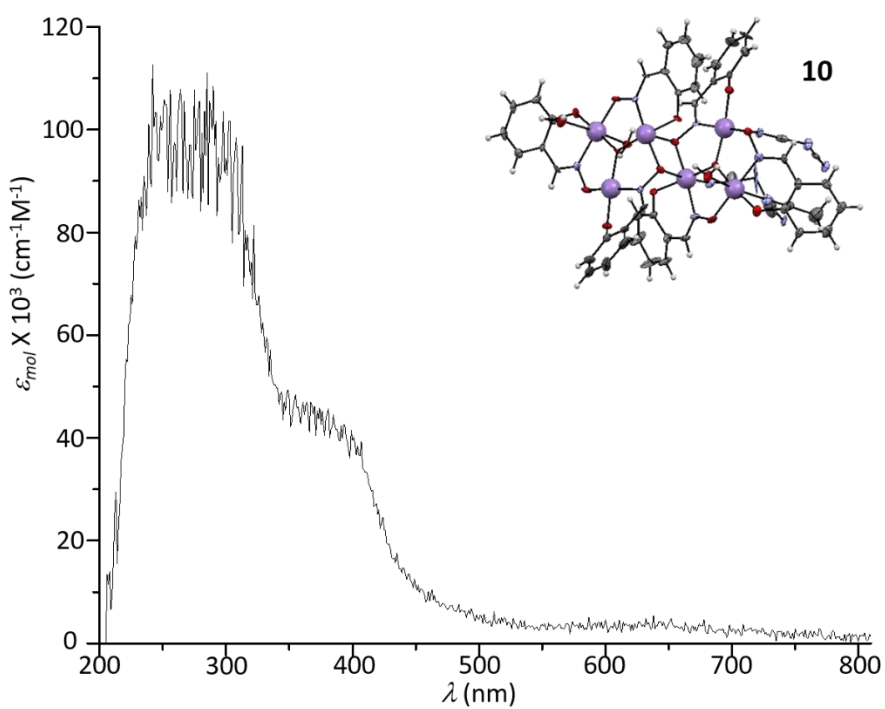


Figura C10. Espectro de **10** en CH_3OH .

Referencias

- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., Van Rijn, J., Verschoor, G. C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 7, 1349.
- Albada, G. A., Lakin, M. T., Veldman, N., Spek, A. L., Reedoijk, J. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4910-4917.
- Alcantara-Flores, J. L., Ramírez-Rosales, D., Bernes, S., Pérez-Ramírez, J. G., Durán-Hernández, A., Gutiérrez, R., Zamorano-Ulloa, R., Reyes-Ortega, Y., *J. Mol. Strut.* **2004**, 693, 125-131.
- Alcantara-Flores, J. L., Vázquez-Bravo, J. J., Gutiérrez-Pérez, R., Ramírez-Rosales, D., Bernes, S., Pérez-Ramírez, J. G., Zamorano-Ulloa, R., Reyes-Ortega, Y., *J. Mol. Strut.* **2003**, 657, 137-143.
- Alexandropoulos, D. I., Papatriantafyllopoulou, C., Aromí, G., Roubeau, O., Teat, S. J., Perlepes, S. P., Christou, G., Stamatatos, T. C. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3962-3964.
- Aono, Y., Yoshida, H., Katoh, K., Breedlove, B. K., Kagesawa, K., Yamashita, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 7096-7102.
- Aromí, G., Parsons, S., Wernsdorfer, W., Brechin, E. K., McInnes, E. J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 5038-5040.
- Assey, G. E., Butcher, R. J., Gultneh, Y. *Acta Cryst.* **2011**, E67, 303-304.
- Atakol, O., Boca, R., Ercan, I., Ercan, F., Fuess, H., Haase, W., Herchel, R. *Chem. Phys. Let.* **2006**, 423, 192-196.
- Bagai, R., Christou, G. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1011-1026.
- Bain, G. A., Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532-536.
- Banerjee, S., Chen, J. T., Lu, C. Z. *Polyhedron*, **2007**, 26, 686-694.
- Batten, S. R., Murray, K. S. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 103-.
- Bella, D. S., Fragala, I., Ledoux, I., Diaz-Garcia, M., Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9550-9557.
- Berti, E., Caneshi, A., Daiguebonne, C., Dapporto, P., Formica, M., Fusi, V., Giorgi, L., Guerri, A., Micheloni, M., Paoli, P., Pontellini, R., Rossi, P. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 348-357.
- Bhar, K., Chattopadhyay, S., Khan, S., Kumar, R. K., Maji, T. K., Ribas, J., Ghosh, B. K., *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 379, 492-498.
- Bhaumik, P. K., Harms, K., Chattopadhyay, S. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, 405, 400-409.
- Bian, H.-D., Xu, J.-Y., Gu, W., Yan, S.-P., Cheng, P., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H. *2003*, 22, 2927-2932.
- Bianchini, C., Zoeliner, R. W., *Adv. Inorg. Chem.* **1997**, 44, 263.
- Biswas, R., Diaz, C., Bauzá, A., Frontera, A., Ghosh, A., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 12274-12283.
- Bleuzen, A., Lomenech, A., Escax, V., Villain, F., Varret, F., Moulin, C. C., Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6648-6652.
- Boča, R. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 757-815.
- Bogani, L., Vindigni, A., Sessoli, R., Gatteschi, Dante. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 4750-4758.
- Boskovic, C., Wernsdorfer, W., Folting, K., Huffman, J. C., Hendrickson, D. N., Christou, G. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5107-5118.
- Bosman, A. W., Schenning, A. P. H. J., Janssen, R. A. J., Meijer E. W. *Chem. Ber. Recl.* **1997**, 130, 725-728.
- Bottcher, A., Takeuchi, T., Hardcastle, K. I., Meade, T. J., Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2498.
- Brese, N. E., O'Keeffe, M. *Acta Crystallogr.* **1991**, B47, 192-197.
- Brown, I. D. J. *Appl. Cryst.* **1996**, 29, 479-480.
- Brown, I. D., Altermatt, D. *Acta. Cryst.* **1985**, B41, 244-247.
- Cadiou, C., Murrie, M., Paulsen, C., Villar, V., Wernsdorfer, W., Winpenny, R. E. P. *Chem. Commun.* **2001**, 2666-2667.
- Cai, Y.-B., Liang, L., Zhang, J., Sun, H.-L., Zhang, J.-L., *Dalton Trans.* **2013**, 42, 5390-5400.
- Caneshi, A., Gatteschi, D., Sessoli, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 113, 5874-5876.
- Chattopadhyay, S., Bocelli, Musatti, A., Ghosh, A. *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9, 1053-1057.

- Colacio, E. Maimoun, I. B., Lloret, F., Suárez-Varela, J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3771-3773.
- Coronado, E., Galán-Mascarós, J. R., Gómez-García, C. J., Laukhin, V. *Nature*, **2000**, *408*, 447-449.
- Coronado, E., Giménez-López, M. C., Korzeniak, T., Levchenko, G., Romero, F. M., Segura, A., García-Baonza, V., Cezar, J. C., Groot, F. M. F., Milner, A., Paz-Pasternak, M. *J. Am. Soc.* **2008**, *130*, 15519-15532.
- Crawford, W. H., Richardson, H. W., Wasson, J. R., Hodgson, D. J., Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2107-2110.
- Das, K., Mandal, T. N., Roy, S., Jana, A., Konar, S., Liu, C. M., Barik, A. K., Kar, S. K. *Polyhedron*, **2011**, *30*, 715-724.
- Day, P., Hush, N. S., Clark, R. J. H. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2008**, *366*, 5-14.
- Dey, D., Kaur, G., Patra, M., Choudhury, A. R., Kole, N., Biswas, B., *Inorg. Chim. Acta*, **2014**, *421*, 335-341.
- Dolomanov, O. V., Bourthis, L. J., Gildea, R. L., Howard, J. A. K., Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339-.
- Drago, R. S. *Physical Methods for Chemists*, 2 Ed. Saunders College Publishing, USA, **1992**.
- Escuer, A., Vlahopoulou, G., Mautner, F. A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2717-2719.
- Evstigneeva, R. P., Volkov, I. M., Chudinova, V. V. *Membr. Cell Biol.* **1998**, *12*, 151-172.
- Ferrer, S., Lloret, F., Bertomeu, I., Alzuet, G., Borrás, J., Garcia-Granada, S., Liu-González, M., Haasnoot, J. G., *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5821.
- G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect A: Fundam. Crystallogr.*, **2008**, *64*, 112-.
- Gaspar, A. B., Ksenofontov, V., Seredyuk, M., Gütlich, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661-2676.
- Gatteschi, D., Bogani, L., Cornia, A., Mannini, M., Sorace, L., Sessoli, R. *Solid State Sci.* **2008**, *10*, 1701-1709.
- Gatteschi, D., Sessoli, R. *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 268-297.
- Gatteschi, D., Sessoli, R., *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272-276*, 1030-1036.
- Graham, B., Hearn, M. T. W., Junk, P. C., Kepert, C. M., Mabbs, F. E., Moubaraki, B., Murray, K. S., Spiccia, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1536-1543.
- Griffith, J. S. **1958**, *6*, 1109-1116.
- Gutteridge, J. M., Halliwell, B., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2000**, *899*, 136-147.
- Halliwell, B. *Br. J. Exp. Pathol.* **1989**, *70*, 737-757.
- Halliwell, B. *Drugs Aging* **2001**, *18*, 685-716.
- Halliwell, B., Gutteridge, J. M., *Lancet*, **1984**, *2*, 1095.
- He, X., Lu, C. Z., Wu, C. D. *J. Coord. Chem.* **2006**, *59*, 977-984.
- Henson, N. J., Hay, P. J., Redondo, A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1618.
- Hopa, C., Cokay, I., *Acta Cryst.* **2016**, *C72*, 149-154.
- Ion, J., Mirica, L. M., Stack, D. P., Solomon, E. I., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12586.
- Jarzebinska, A., Pietraszkiwicz, M., Renata, B. *Mater. Sci. Eng. C* **2001**, *C18*, 61-64.
- Jayaseeli, A. M. I., Ramdass, A., Rajagopal, S. *Polyhedron*, **2015**, *100*, 59-66.
- Jiang, W., Xu, B., Xiang, Z., Huang, S., Liu, F., Wang, Y., *J. Chem. Sci.* **2013**, *125*, 1145-1149.
- Kahn, O., *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, Inc. **1993**, USA.
- Khan, S., Bhar, K., Adarsh, N. N., Mitra, P., Ribas, J., Ghosh, B. K. *J. Mol. Struct.* **2011**, *1004*, 138-145.
- Kolodziej, A. F. *The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes, Progress in Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. USA, **1994**, 493-597.
- Koolhaas, G. J. A. A., Driessen, W. L., Reedijk, J., van der Plas, J. L., Graaff, R. A. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1509-1517.
- Kopotkov, V. A., Simonov, S. V., Sadakov, A. V., Yagubskii, E. B. *Russ. J. Coord. Chem.* **2013**, *39*, 201-208.
- Koumoussi, E. S., Manos, M. J., Lampropoulos, C., Tasiopoulos, A. J., Wernsdorfer, W., Christou, G., Stamatatos, T. C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3077-3079.

- Kurahashi, T. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 8356-8366.
- Lampropoulous, C., Redler, G., Data, S., Abboud, K. A., Hill, S., Christou, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1325-1336.
- Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2 Ed. Elsevier, Amsterdam, **1997**.
- Lis, T. *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042-2046.
- Liu, X. T., Wang, X. Y., Zhang, W. X., Cui, P., Gao, S. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2852-.
- Lu, J. W., Chen, C. Y., Kao, M. C., Cheng, C. M., Wei, H. H. *J. Mol. Struct.* **2009**, *936*, 228-233.
- Lúcio, M., Nunes, C., Gaspar, D., Ferreira, H., Lima, J. L. F. C., Reis, S. *Food Biophysics* **2009**, *4*, 312-320.
- Mabbs, F. E., *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 313-324.
- Mal, S. K., Mitra, M., Purohit, C. S., Ghosh, R., *Polyhedron*, **2015**, *101*, 191-195.
- Maroney, M. J., Davidson, G., Allan C. B., Figlar, J. *Struct. Bonding* **1998**, *91*, 1-65.
- Martell, A. E., Sawyer, D. T., *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Press, New York, **1988**.
- Mascharak, P. K. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *225*, 201.
- Massoud, S. S., Junk. T., Louka, F. R., Herchel, R., Travnicek, Z., Fischer, R. C., Mautner, F. A. *RCS Adv.* **2015**, *5*, 87139-87150.
- Maurya, M. R., Chaudhary, N. Avecilla, F. Correrá, I., *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *147*, 181-192.
- Mehrotra, R. C., Singh, a., *J. Indian Chem. Soc.* **1993**, *70*, 885-892.
- Menelaou, M., Konstantopai, A., Mateescu, C., Shao, H., Drouza, C., Lalioti, N., Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8092-8105.
- Meyer, F., Kozłowski, H., *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2° Ed. Elsevier, Amsterdam, **2004**, 247-554.
- Miliós, C. J., Inglis, R., Vinslava, A., Bogani, R., Wernsdorfer, W., Parsons, S., Perlepes, S. P., Christou, G., Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12505-12511.
- Miliós, C. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Prescimone, A., Wood, P. A., Parsons, S., Perlepes, S. P., Christou, G., Brechin, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6547-6561.
- Mondal, K. C., Drew, M. G. B., Mukherjee, P. S., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5625-5629.
- Morales, N. P., Sirijaroonwong, S., Yamanont, P., *Phisalaphong*, **2015**, *38*, 1478-1483.
- Mukherjee, P., Drew, M. G. B., Estrader, M., Diaz, C., Ghosh, A., *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 161-172.
- Mukherjee, P., Drew, M. G. B., Tangoulis, V., Estrader, M., Diaz, C., Ghosh, A. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 2989-2996.
- Nagata, T., Yorozu, K., Yamada, T., Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2145.
- Naiya, S.; Sarkar, B., Song, Y., Ianelli, S., Drew, M. G. b., Ghosh, A. *Inorg. Chim. Acta*, **2010**, *363*, 2488-2495.
- Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, USA, **1963**.
- Neuman, N. I., Percec, M., González, P. J., Passeggi, M. C. G., Rizzi, A. C., Brondino, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13069-13075.
- Nguyen, T. N., Shiddiq, M., Ghosh, T., Abboud, K. A., Hill, S., Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7160-7168.
- Niederhoffer, E. C., Timmons, J. H., Martell, A. E. *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 137.
- Nishida, Y., Kida, S., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1986**, 2633-2640.
- O'Connor, C. J., *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-283.
- O'Keeffe, M., Brese, N. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3226- 3229.
- Pacher, P., Beckman, J. S., Liaudet, L. *Physiol. Rev.* **2007**, *87*, 315-424.
- Pal, A., Kumar, S. C., Ghosh, A. K., Lin, C. H., Riviere, E., Mallah, T., Ghosh, R. *Polyhedron*, **2016**, *110*, 221-226.

- Papatriantafyllopoulou, C., Stamatatos, T. C., Efthymiou, C. G., Cunha-Silva, L., Paz, F. A. A., Perlepes, S. P., Christou, G. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9743-9745.
- Pasini, A., Demartin, F., Provesana, O., Chiari, B., Cinti, B., Crispu, O., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3467-3472.
- Rat, M., Sousa, R. A., Tomas, A., Frapart, Y., Tuchagues, J. P., Artaud, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *4*, 759-765.
- Ray, A., Rosair, G. M., Kadam, R., Mitra, S. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 796-806.
- Ray, M. S., Chattopadhyay, S., Drew, M. G. B., Figuerola, A., Ribas, J., Diaz, C., Ghosh, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4562-4571.
- Reddy, P. M., Prasad, A. V. S. S., Rohini, R., Ravinder, V. *Spectrochim. Acta A*, **2008**, *70*, 704-712.
- Sadhukhan, D., Ray, A., Butcher, R. J., Gomez, C. j., Dede, B., Mitra, S. *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *376*, 245-254.
- Sarkar, B., Ray, M. S., Drew, M. G. B., Figuerola, A., Diaz, C., Ghosh, A., *Polyhedron*, 2006, *25*, 3084-3094.
- Schlueter, J. A., Manson, J. L., Hyzer, K. A., Geiser, U. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4100-4102.
- Serna, Z., Pinta, N., Urtiaga, M. K., Lezama, L., Madriaga, G., Clemente-Juan, J. M., Coronado, E., Cortés, R. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11541-11549.
- Shi, D. H., You, Z. L., Xu, C., Zhang, Q., Zhu, H. L. *Inorg. Chem. Comm.* **2007**, *10*, 404-406.
- Shi, W. B., Cui, A. L., Kou, H. Z. *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 8027-8034.
- Shit, S., Chakraborty, J., Samanta, B., Rosair, G. M., Mitra, S., *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 403-408.
- Shklar, G., Dalhouse, A. D. *Life Sci.* **2000**, *67*, 1881-1889.
- Sikorav, S., Bkouche-Waksman, I., Khan, O. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 490-495.
- Stamatatos, T. C., Foguet-Albiol, D., Lee, S. C., Stoumpos, C. C., Raptopoulou, C. P., Terzis, A., Wernsdorfer, W., Hill, S. O., Perlepes, S. P., Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9484-9499.
- Stamatatos, T. C., Luisi, B. S., Moulton, B., Christou, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1134-1144.
- Stamatatos, T. C., Raptopoulou, C. P., Perlepes, S. P., Boudalis, A. K. *Polyhedron*, **2011**, *30*, 3026-3033.
- Sun, H. L., Wang, Z. M., Gao, S. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2169-2176.
- Tandon, S. S., Bunge, S. D., Sanchiz, J., Thompson, L. K. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3270-3282.
- Tangoulis, V., Lalia-Kantouri, M., Gdaniec, M., Papadopoulos, Ch., Miletic, V., Czapik, A. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6559-6569.
- Thakurta, S., Chakraborty, J., Rosair, G., Tercero, J., Fallah, M. S. E., Garribba, E., Mitra, S. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6227-6235.
- Titis, J., Boca, R., *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11838-11845.
- Tsai, H-L., Yang, C-l., Wernsdorfer, W., Huang, S-H., Jhan, S-y., Liu, M-H., Lee, G-H., *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13171-13180.
- Vicente, R., Escuer, A., Solans, X., Font-Bardía, M. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *248*, 59-65.
- Wang, X. Y., Wang, Z. M., Gao, S. *Chem. Commun.* **2008**, 281-294.
- Wannarit, N., Siriwong, K., Chaicit, N., Yougme, S., Costa, R., Moreira, I. P. R., Illas, F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10648-10659.
- Weder, J. E., Hambley, T. W., Kennedy, B. J., Lay, P. A., MacLachlan, D., Bramley, R., Delfs, C. D., Murray, K. S., Moubaraki, B., Warwick, B., Biffin, J. R., Regtop, H. L. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1736-1744.
- Welby, J., Rusere, L. N., Tanski, J. M., Tyler, L. A. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1405-1411.
- Well, J. A., Bolton, J. R., *Electron Paramagnetic Resonance*, 2 Ed. John Wiley & Sons, USA, **2007**.
- Wiegardt, K., Pohl, K., Jibril, I., Huttner, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 77-78.
- Wolf, S. A., Awschalom, D. D., Buhrman, R. A., Daughton, J. M., Molnár, S., Roukes, M. L., Chtchelkanova, A. Y., Treger, D. M. *Science*, **2001**, *294*, 1488-1495.
- Yamada, S. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *191*, 537.

- Yamashita, M., Ito, H., Ito, T. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2101-2102.
- Yang, L., Powell, D. R., Houser, R. P. *Dalton Trans.* **2007**, 955-964.
- Zhang, Y. Z., Wei, H. Y., Pan, F., Wang, Z. M., Chen, Z. D., Gao, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5841-.
- Zhang, Y. Z., Wernsdorfer, w., Pan, F., Wang, Z. M., Gao, S. *Chem. Commun.* **2006**, 3302-.
- Zhou, Z., Hou, X. K., Xue, C. C., Wang, Z. X. *Russ. J. Coord. Chem.* **2015**, *41*, 267-273.
- Zurowska, B., Mrozinski, J., Julve, M., Lloret, F., Maslejova, a., Sawka-Dobrowolska, W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1771-1777.